

알루미늄보레이트에 의한 염화리튬의 탈염소반응

김환영, 안병길, 조용준, 김인태, 박환서
한국원자력연구원
nhykim@kaeri.re.kr

1. 서론

파이로공정에서 발생하는 폐염(LiCl, KCl)은 자신은 물론 여기에 포함된 핵종도 염화물상태로 있어 물에 대한 용해도가 커 그대로 고화하게 되면, 스머든 물에 의해 손쉽게 용해되어 고화체에서 누설될 수 있어 건전한 고화체가 얻어지지 않는다. 따라서 핵종은 물론 전해질로 쓰인 염의 염소를 떼어내어 물에 용해도가 낮은 산화물이나 반응성이 높은 화합종으로 바꾸어 주어야한다. 이와 같은 목적으로 인산화물, 붕산화물 및 산소를 용융된 염에 첨가하는 방법들이 이용되고 있다. 특히 염에 붕산 또는 산화붕소 그리고 알루미늄이나 규사를 혼합하고 염의 용융온도에 가깝게 가온하여 탈염소반응을 시킨 바, 탈염소반응이 일어나 얻어진 반응물이 덩어리 형태여서 이를 이송하거나 유리매질과 균일하게 혼합하는 공정이 원활하지 않았다. 즉 붕산이나 산화붕소를 이용하여 염의 탈염소반응을 할 경우는 반응물을 용기에서 떼어내 이를 분쇄하는 공정이 필요하여 원격공정에 적합하지 못하다.[1] 그러므로 탈염소된 반응물은 탈염소반응이 완결되어 염소의 함량이 매우 적어야할 뿐만 아니라 분말형태로 얻어져야 한다. 이를 위해 염을 붕산과 알루미늄 등을 첨가하여 탈염소반응을 시키지 않고, 산화붕소를 수산화알루미늄과 반응시켜 얻어진 알루미늄보레이트($Al_2O_3 \cdot B_2O_3$)를 규사와 함께 넣어 염(LiCl)의 탈염소반응을 일으켜 쉽게 분말상이 되는 반응의 조건을 찾자하였다. 염화리튬의 탈염소반응에서 붕산화물뿐만 아니라 유사한 탈염소반응성을 나타내는 인산화물과의[2, 3] 반응성도 살펴기 위하여 알루미늄포스페이트($Al_2O_3 \cdot P_2O_5$)를 제조하여 비교실험도 실시하였다.

2. 본론

2.1 $Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ 및 $Al_2O_3 \cdot P_2O_5$ 의 제조

$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ 는 수산화알루미늄에 산화붕소를 잘

혼합하고 450°C로 5시간, 그리고 650°C로 12시간 반응시켜 완전한 탈수반응이 이루어지게 하여 알루미늄보레이트를 얻었다. 반응식은 다음과 같았다.



그리고 $Al_2O_3 \cdot P_2O_5$ 는 200°C로 4시간 반응시켜 1차 탈수를 하고, 그리고 450°C로 24시간 반응시켜 2차 탈수 및 반응을 완결시켰다. 이때의 반응은 다음과 같았다.



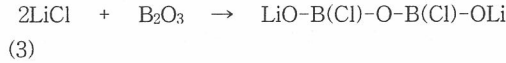
2.2 탈염소 반응

Li/Al/Si/B(또는 P)의 반응물비는 모두 같으며(알루미늄보레이트와 알루미늄포스페이트를 함께 넣은 경우에는 Al의 몰수는 Li의 몰비와 같으나, 붕소와 인은 반반씩 하여 합계의 몰수는 Li의 몰수와 같게 함), 반응성분은 셋 또는 네 성분으로 하여 650°C에서 24시간 동안 반응시켰다.

2.3 탈염소반응물의 특성

탈염소반응을 시키고, 시약수저나 손으로 반응물의 응결특성을 살펴보고 또 반응물에 남아있는 염소의 양을 측정하여 표 1에 나타냈다. 표 1에서 탈염소반응을 이루기 위하여 염과 알루미늄보레이트나 알루미늄포스페이트를 반응시키게 되면 반응물이 잘 부스러져, 특별히 얻어진 생성물을 분쇄를 하여야하는 공정이 필요가 없음을 알 수 있었다. 그리고 규사를 함께 넣어 반응을 하게 되면 분말화가 더 잘 일어나며, 반응 초기부터 규사를 넣어 반응시키므로 탈염소화 반응과 함께 불용성의 리튬알루미늄노실리케이트를 더 많이 만들어지게 될 것이므로[1] 이 반응이 보다 바람직함을 알 수 있었다. 한편으로 같은 몰수와 같은 반응조건으로 하고 단지 알루미늄보레이트와 알루미늄포스페이트를 달리 하여 반응시킬 때, 알루미늄

늄포스페이트로 반응시키는 것이 알루미늄보레이트로 반응시키는 것보다 탈염소반응이 잘 일어남을 알 수 있다. 이는 염화리튬이 붕산과 반응할 때, 아래의 (3)식과 같이 중간생성물로 염소가 붕소와 공유결합을 하고 있는 구조를 가지다가 이것이 600°C 이상의 높은 온도에서 붕소에서 염소가 떨어져 탈염소반응을 할 것이라는 가정을 증명하는 것이 아닌가 한다.



왜냐면 붕소는 $1s^2 2s^2 2p^1$ 의 전자궤도를 가지나 인은 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 의 전자궤도를 가지므로 염소가 탈염소반응에서 1차적으로 붕소나 인과 공유결합을 하였다가 여기서 다시 떨어져 염소기체로 분리가 된다면 $2p^1$ 의 전자궤도에서 공유결합한 염소보다는 $3p^3$ 의 전자궤도에서 공유결합한 염소보다 적은 에너지로도 분리될 수가 있다고 볼 수 있기 때문이다.

그리고 표 1에서 AlPO_4 (수용성의 황산알루미늄과 인산소다를 수용액상에서 반응시키고 여과하여 얻은 것)로 표시되는 알루미늄포스페이트(I)는 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 로 표시되는 알루미늄포스페이트보다 탈염소반응이 잘 일어나지 않음을 보인다. 이는 PO_4 의 산소-산소결합이 P_2O_5 의 산소-산소결합보다 잘 분리가 되지 못해 개환에 이어서 탈염소반응에 참여하는 순차적인 반응이 어렵기 때문으로 생각된다.

Table 1. 알루미늄보레이트나 알루미늄포스페이트로 탈염소한 경우 생성물의 특성

반응물과 다른 성분	생성물 중의 염소량(%)	생성물의 분말화 특성
$\text{AB}^* + \text{Li}$	1.60	멍어리, 시약수저로 깨짐 그리고 부스러짐
$\text{AB} + \text{Si} + \text{Li}$	0.67	흩어지지 않음, 수저로 손쉽게 부스러짐
$\text{AP}^{**} + \text{Li}$	0.05	잘 부스러짐
$\text{AP} + \text{Si} + \text{Li}$	0.06	아주 잘 부스러짐
$\text{AB} + \text{AP} + \text{Li}$	0.16	부스러짐, AP보다는 표면이 단단
$\text{AB} + \text{AP} + \text{Si} + \text{Li}$	0.32	잘 부스러짐
$\text{AP(I)}^{***} + \text{Li}$	9.60	아주 잘 부스러짐, 반응 후 부피가 2배 증가
$\text{AP(I)} + \text{Si} + \text{Li}$	6.70	표면도 멍어리 지지 않음, 반응 후 부피가 큼

* : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, ** : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, *** : AlPO_4

3. 결론

염화리튬에 붕산이나 산화붕소 그리고 알루미늄이나 규사를 함께 넣어 650°C 이상에서 반응을 하게 되면 염화리튬에서 높은 효율로 탈염소를 시키는 반응은 가능하였으나, 반응물이 덩어리짐을 없앨 수는 없었다. 물론 알루미늄이나 규사의 양을 증가하게 되면 단단하게 덩어리짐을 어느 정도 줄일 수는 있었으나 이는 감용성을 낮추는 단점을 나타낸다. 그런데 수산화알루미늄과 산화붕소를 반응시켜 얻어진 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 는 반응물의 분말화와 반응물의 최소화할 이를 수 있는 반응의 특성을 나타냈다. 그리고 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 도 반응물의 분말화도가 좋게 나타내는 특성을 보였고 또 탈염소반응의 반응성도 높아 염화리튬에서 탈염소반응을 시킬 때 쓰일 수 있는 좋은 화합물임을 알 수 있었다. 즉 줄-겔법의 단단계의 반응에 의하여 얻어지는 SAP을 대체하여 탈염소반응의 첨가물로 쓸 수가 있겠다.

4. 참고문헌

[1] 김환영 외. 한국방사성폐기물학회, 2008년 추계학술발표회 논문요약집, pp.124-125, 2008
 [2] 박환서 외. Journal of Korean Radioactive Waste Society, Vol.3 No.1 pp. 349-357. 2005
 [3] 박환서 외. Journal of Korean Radioactive Waste Society, Vol.5 No.3 pp. 171-177. 2007