

LiCl-KCl 공용융염 금속염화물계 방사성폐기물의 고화 및 반응특성

안수나, 박환서 조인학, 김인태, 조용준
 한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111
 snahn@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후 핵연료내 U 및 TRU의 회수공정으로 연구되고 있는 Pyrochemical process는 일련의 전기화학적 공정으로 이루어져 있다. 각각의 공정에 따라 LiCl 또는 LiCl-KCl의 전해질을 사용하며 이 과정에서 방사성 핵종을 함유한 방사성 염화물계 폐기물이 발생된다. Cs과 Sr 및 희토류 방사성 핵종들이 포함된 염화폐기물들은 휘발성이 크고 silicate 유리와 호환성이 낮기 때문에 고화하여 안정화시키기 어렵다. 특히 Cs, Sr과 같은 고준위 폐기물이 포함되어 있어 제조된 고화체는 충분한 내침출성과 안정성을 가져야 한다.

본 연구실에서는 염화폐기물의 Cl로부터 발생되는 고화체 부피증가 및 공정제한의 문제점을 해결하기 위한 방법으로, 탈염화반응을 유도할 수 있는 무기합성복합체인 SAP ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$)을 기본 탈염화물질로 고려하였다. 금속 염화폐기물과 SAP복합체를 반응시키고 안정화하여 핵종의 휘발특성을 제어한 후에 유리매질과 추가 혼합함으로써 최종 고화체를 만든다.

본 연구에서는 SAP을 이용한 염화폐기물의 고화체 제조 공정을 개선시키고자 기본 탈염화물질인 SAP의 조성에 유리매질의 원소를 포함시킨 Upgrade-SAP(이하 U-SAP)을 고안하였다. 기존 SAP의 기능에 염화폐기물의 안정화와 더불어 고형화 기능을 부가하여, 기존의 두 단계 공정을 거치지 않고 유리매질의 추가 혼합 없이 최종 유리 고화체를 제조하였다. U-SAP 내 유리 조성의 비율을 조절하며 그에 따른 염화폐기물의 탈할로젠화 반응특성과 고화체 특성을 평가하고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

복합체 U-SAP ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$)은 Aluminium(III) chloride (AlCl_3), Tetraethyl orthosilicate (TEOS), Phosphoric acid (H_3PO_4)를 기본으로 하여, 유리 성분으로 Boric acid FeCl_3

를 더하였다. 유리조성에 따른 반응특성을 비교하고자 유리 함유율에 따라 U-SAP 25%, 30%, 35%, 40%의 복합체를 각각 제조하였다.

각 조성별로 시약을 에탄올/중류수에 녹인 혼합물을 $50^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 의 oven에서 3일 동안 겔화시켰다. U-SAP 겔의 용매를 건조하기 위하여 110°C 에서 2일 동안 건조한 후, 650°C 에서 약 3시간 열처리하여 건조된 U-SAP 복합체를 얻었다. 방사성 폐기물의 모의 시약은 LiCl 40.5%, KCl 49.5%, CsCl 5%, SrCl_2 5% 조성으로 혼합하여 사용하였다. U-SAP을 모의 염화폐기물과 글러브 박스내에서 혼합한 후, 혼합물을 650°C 산소분위기하에서 반응시켜 탈염화한다. 얻어진 반응물을 질소분위기에서 1150°C 4시간 동안 고화하였다. 최종 고화체의 안정성은 PCT-A 시험법으로 평가되었다.

2.2 실험결과

U-SAP과 모의 염화폐기물의 탈염화반응에 대한 전환율 결과를 Fig 1에 나타내었다. 전환율은 이론적 감량 대비 반응시간에 따른 혼합물의 무게 감량을 측정하여 계산되었다.

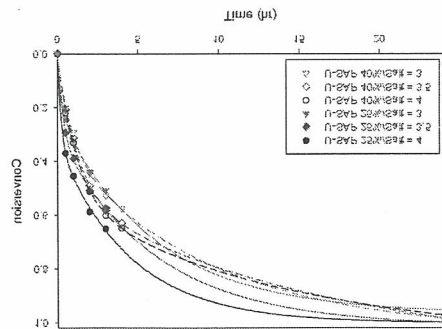


Fig. 1. The conversion of dechlorination with U-SAP/Salt.

Fig 1에 보이는 바와 같이, U-SAP 25%와 염화물의 초기반응 속도가 U-SAP 40%의 경우 보다 상대적으로 빠르게 나타났다. 반면 U-SAP

25%/ Salt의 3:1 비율 반응을 제외한 나머지 반응에서 전환율이 거의 100%에 도달하였다. 이는 탈염화반응 후 결과물의 TGA 측정에서도 확인할 수 있다. Fig 2에 보이는 바와 같이 U-SAP25%/ Salt의 비율이 3인 반응에서 약 1%의 미반응된 물질의 무게 감량이 일어나는 것을 제외하고, 나머지 반응 결과물들은 약 1200°C까지 열안정성을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

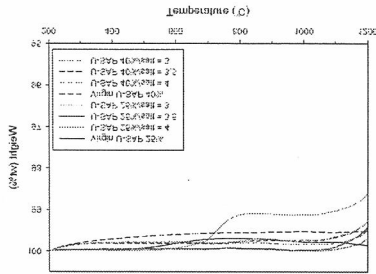


Fig. 2. Thermo gravimetric analysis of reaction product.

U-SAP과 염화폐기물의 탈염화반응 후 결과물의 XRD 패턴을 Fig 3에 나타내었다. 탈염화반응 후에 metal phosphate, metal-aluminophosphate, metal-aluminosilicate계 복합물이 생성되는 것을 확인할 수 있다. U-SAP 25%/ Salt의 3:1 비율의 반응결과물에서는 미반응된 KCl이 확인되었다.

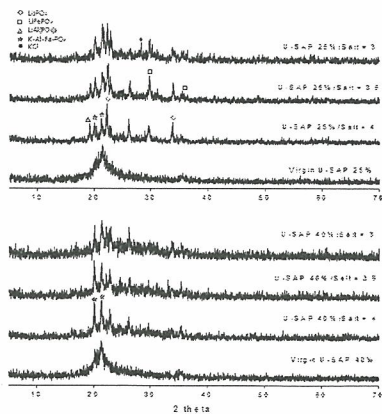


Fig. 3. XRD pattern of products by a series of SAPs at 650°C 24hrs.

U-SAP의 유리조성과 및 염화폐기물 비율에 따른 고화체 사진을 Fig 4에 나타내었다. 고화체의 외형은 U-SAP 내 유리조성이 늘어날수록, 그리

고 SAP과 염화폐기물의 비율이 작아질수록 좋게 나타났다.

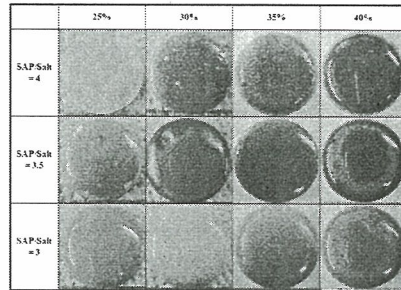


Fig. 4. Photographs of consolidated forms.

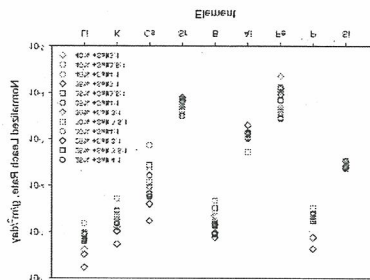


Fig. 5. Result of PCT-A test for consolidated forms.

Fig 5는 형성된 고화체의 PCT-A 테스트 결과이다. 주요 핵종 중 Sr의 침출률은 모든 반응에서 비슷한 결과가 나타났으나, Cs의 경우 U-SAP 40%와 염화폐기물을 3.5:1로 반응시킨 고화체가 단연 낮은 침출률을 보였다. Al의 경우를 제외하고, 다른 원소들의 침출률에서도 유사한 결과가 나타남으로써, U-SAP 40%와 염화폐기물을 3.5:1로 반응시킨 고화체가 알칼리 및 알칼리 토금속 원소들의 침출 저항성이 가장 높음을 확인하였다.

3. 결론

금속 염화폐기물의 탈염화 반응매질인 SAP 복합체에 유리 성분을 추가함으로써, 최종 고화체 제조공정을 단순화하였으며, 탈염화 반응에서도 추가성분이 반응을 방해하지 않을 뿐 아니라 오히려 반응율을 증대시킬 수 있음을 확인하였다. 그에 따라 최종 고화체의 부피를 줄이고 또한 금속염화폐기물의 처리량을 증대시킬 수 있을 것이라 사료된다.