

Cone-type 반응기의 표면온도 변화에 따른 LiCl 염폐기물의 탈염화 특성

조인학, 박환서*, 안수나*, 은희철*, 김인태*, 조용준*, 김동표

충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 79

*한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

choinhak@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료 건식처리공정(pyroprocessing)은 LiCl 또는 LiCl-KCl 용융염을 이용하여 전기화학적 방법으로 U 및 TRU 금속을 회수하는 공정으로서 LiCl 또는 LiCl-KCl로 구성된 염화물계 방사성폐기물이 발생된다. 이러한 염화물계 방사성폐기물은 900°C 이하에서 대부분이 휘발되는 물리적 특성을 가지고 있기 때문에, 이를 고려한 고화방법이 필요하다. 이에 대응하여 미국의 ANL(Argonne National Laboratory)에서는 제올라이트 구조의 용융염내 안정성을 고려하여 금속염화물을 sodalite ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$)로 전환하는 방법을 제안하였으며, 금속염화물을 고정화시키는 방법으로 붕규산 유리보다 낮은 용융점을 가지는 인산염유리를 이용하는 고화방법도 고려되고 있다. 제올라이트를 이용하는 경우에는 상대적으로 높은 내구성을 가지는 반면에, 최종처분부피가 크게 증가하는 단점을 가지고 있으며, 인산염 유리의 경우에는 최종 처분되는 부피는 상대적으로 낮으나 낮은 수화학적 안정성과 아울러 용융장치의 부식에 대한 문제가 발생된다. 이들과 달리 금속염화물이 가지는 열적·화학적 불안정성을 제거하는 사전에 제거하는 방법으로서 무기합성복합체를 이용하여 탈염화를 수행하여 열적으로 안정한 형태로 전환한 후 고화하는 방법은 염화물계 폐기물을 고화처리하는데 발생하는 문제점들을 크게 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 염화물계 폐기물인 LiCl 염폐기물의 탈염화를 효과적으로 수행하기 위해 무기합성매질을 이용하여 cone-type 반응기의 표면온도 변화에 따른 모의 LiCl 염폐기물의 탈염화 특성을 관찰하였다.

2. 본론

무기합성복합체인 SAP($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$)는 줄겔법에 의해 제조되었다. 무기합성복합체 제조를 위

해 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 98%), H_3PO_4 (Junsei, 85%), FeCl_3 (Aldrich, 97%) 및 TEOS(tetraethyl orthosilicate, Aldrich, Germany) 등을 원료물질로 사용하였으며, Table 1과 같이 물비를 변화시켜 SAP을 제조하였다. 사용된 모의 LiCl 염폐기물은 90wt%의 LiCl, 6.8wt% CsCl 그리고 3.2wt%의 SrCl_2 로 이루어져 있으며, 무기합성매질과 LiCl의 혼합비는 기초실험결과를 바탕으로 무게비를 2:1로 수행하였다. 반응시간은 40~80 h, 반응온도는 표면온도를 기준으로 550°C ~ 700°C까지 단계적으로 증가시켰다.

Fig. 1은 SAP(Fe) 1.2kg과 LiCl을 0.6kg 혼합한 시료의 온도에 따른 탈염화반응의 결과를 나타낸 것이다. 반응온도는 초기에 550°C부터 시작해서 50°C간격으로 단계적으로 700°C까지 수행하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 반응온도에 따라 변곡점이 나타났다. 초기 550°C에서 반응속도는 급격하게 증가되었으며, 이 때 LiCl의 탈염화 반응율은 약 10%였고, 반응속도는 $20\text{g}/\text{min} \cdot \text{m}^2$ 이었다. 600°C에서도 반응속도와 반응율은 큰 폭으로 증가되지는 않았다. 반응온도가 650°C 이상일 때는 반응율이 크게 증가되었으며, LiCl의 용융온도인 605°C 이상인 반응온도 650°C에서는 반응속도와 반응율이 증가폭이 훨씬 크게 나타났다. 700°C에서는 반응속도와 반응율이 현저하게 낮게 나타나 650°C에서 반응이 대부분 진행되었을 것으로 판단된다. 따라서 금속염화물의 탈염화를 위해서는 용융온도 이상으로 설정할 때 반응속도와 반응율이 효과적으로 진행됨을 알 수 있었다. Fig. 2는 SAP(Fe) 1.8kg과 LiCl을 0.9kg 혼합한 시료의 온도에 따른 탈염화반응의 결과를 나타낸 것이다. 반응온도는 초기에 600°C부터 시작해서 25°C간격으로 단계적으로 700°C까지 수행하였다. 반응온도에 따라 변곡점이 나타난 것을 확인할 수 있었다. 초기 600°C에서 반응속도는 급격하게 증가되었으며, 이 때 LiCl의 탈염화 속도는 $41\text{g}/\text{min} \cdot \text{m}^2$ 였고, 반응율은 약 17%였다. 625°C에서도 반응속도와 반응율은 큰 폭으로 증가되지는

않았다. 650°C에서는 반응율과 반응속도가 낮았고, 700°C에서는 반응속도와 반응율이 현저하게 낮게 나타났다. 전체 반응에 소요된 시간은 64 h으로 550°C~700°C에서 수행된 결과보다 길었다. 이는, 초기 600°C에서 반응이 대부분 진행되었기 때문이라 판단된다. 위 결과로 금속염화물의 탈염화를 위해서는 용융온도 이상으로 설정해야 높은 탈염화 반응속도와 반응율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 하지만, 반응 초기부터 금속염화물의 용융온도 근처의 온도로 설정할 시 초기에만 극심한 탈염화 반응이 진행되고, 반응에 소요되는 시간이 늘어가는 경향이 확인되었다. 또한, 550°C~700°C에서 수행한 결과 평균 탈염화 반응속도는 20.87g/min·m²로 600°C~700°C에서 수행된 탈염화 반응보다 더 높았다. 따라서, 초기에는 금속염화물의 용융온도보다 낮은 온도에서 탈염화 반응을 시작하여 단계적으로 온도를 올리는 것이 보다 더 효과적이라 판단된다.

Table 1. Composition of source materials for an inorganic agent(SAP) synthesis.

	SAP125	SAP(Fe)
H ₃ PO ₄	1.25	1.25
TEOS	1	1
AlCl ₃ ·6H ₂ O	1	0.9
FeCl ₃	-	0.1

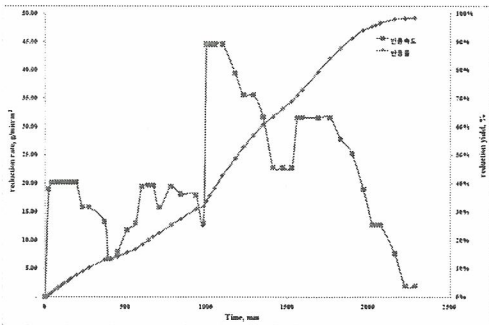


Fig. 1. Results of LiCl dechlorination by using SAP(Fe) at 550°C~700°C.

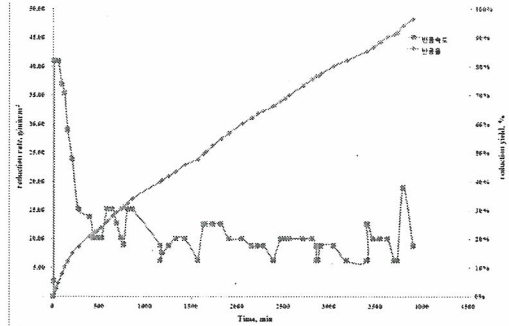


Fig. 2. Results of LiCl dechlorination by using SAP(Fe) at 600°C~700°C.

3. 결론

금속염화물을 열적 및 화학적으로 안정한 형태로 전환하기 위해 무기합성매질(SAP) 이용 cone-type반응기에서 표면온도를 제어함으로써 모의 LiCl 염폐기물의 탈염화 특성을 관찰하였다. 그 결과 초기에는 표면온도를 금속염화물의 용융점 보다 낮은 온도로 탈염화 반응을 수행해서 단계적으로 온도를 올리는 것이 반응율과 반응속도가 효과적임을 확인하였으며, 이 때 배출된 생성물의 열적 안정성이 크게 개선되었다. 따라서 이상의 탈염화방법은 고화처리의 용이성에 크게 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 참고문헌

- [1] Journal of Material Science, The immobilization of high level radioactive waste using ceramic and glasses, 32, 5851, 1997.
- [2] Environmental Science & Technology, "Stabilizationsolidification of radioactive molten salt waste via gel-route pretreatment", 41, 1345, 2007.
- [3] Environmental Science & Technology, "Stabilization/Solidification of Radioactive Salt Waste by Using xSiO₂-yAl₂O₃-zP₂O₅ (SAP) Material at Molten Salt State", 42, 9357, 2008.