

## 공용염(LiCl-KCl)내 희토류 염화물과 Li-SAP의 반응 및 고화특성

조인학, 박환서\*, 은희철\*, 안수나\*, 김인태\*, 이영석

충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 79

\*한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

choinhak@kaeri.re.kr

### 1. 서론

사용 후 핵연료의 부피감소와 처분 전처리 대안공정으로 개발되고 있는 건식처리(pyroprocess) 중 전해제련공정은 LiCl-KCl 공용염내에서 전기화학적 방법을 이용하여 잔류하는 U과 TRU 금속을 회수하며, 이때 희토류 핵종 염화물을 함유한 공용염폐기물이 발생한다. 이 희토류 핵종은 고방열성 또는 고방사성을 띠어 공용염폐기물을 고준위폐기물로 분류되며, 이 공용염폐기물의 감량 및 안정적 처리를 위해서는 희토류 염화물을 공용염내 불용성 화합물로 전환 및 침전시킴으로서 희토류 핵종을 공용염으로부터 분리하는 것이 가장 효과적이다. 이를 위해 화학적 첨가제를 이용하여 희토류 염화물을 공용염내 불용성 화합물로 전환 및 침전시킴으로서 희토류 핵종을 공용염으로부터 분리하려는 연구가 많이 수행되었으나 공용염의 조성변화 및 불순물 증가 등의 문제점이 발생되어 폐기물 부피가 증가되는 문제점을 보였다. 현재 한국원자력연구원에서는 공용염 폐기물내에 염화물 형태로 용해되어 있는 희토류핵종을 인산화물을 사용하여 공용염내 희토류를 인산화물 형태로 침전시키고, 잔여의 희토류를 산소분산법을 이용하여 산화물 또는 산염화물(oxychloride) 형태로 침전시켜 침전층과 순수염층으로 분리하고, 침전층만 세라믹 고화매질을 이용하여 고화하는 연구를 수행하고 있다. 이 공정은 부산물 발생없이 재활용이 가능한 공용염을 대부분 회수할 수 있으며, 또한 최종적으로 배출되는 폐기물의 부피를 크게 감량시킬 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 분말상의 희토류 산화물로만 구성된 방사성 폐기물에 대한 고화체 제조에 대한 연구는 많이 이루어지지 않고 있으며, 상업적으로 적용되는 유리화 방법은 봉산계 유리를 유도로서 고화 대상 폐기물과 약 1400~1500℃로 용융/분해 후 용융물을 고화 드럼에 부운 후 균열을 방지하기 위한 열 처리 단계를 거쳐 고화체를 제조하게 된다.

본 연구에서는 Li이 포함된 무기합성매질(Li-SAP)을 제조하여 LiCl-KCl 공용염내에 존재하는 희토류 염화물을 인산화물로 전환시켜서 monolithic form으로 고화시키는 방법을 수행하였다. 이 방법은 희토류 염화물 분리공정과 같이 LiCl-KCl 공용염내에서 희토류 염화물을 희토류 산화물로 전환시킨 층과 순수염층으로 분리할 수 있으며, 전환된 희토류 인산화물을 고화매질의 첨가 없이 바로 고화시킬 수 있는 장점이 있다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험방법

무기합성매질인 Li-SAP은 TEOS (tetraethyl orthosilicate, Aldrich, 98%), 염화알루미늄( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ , Junsei, 98%) 및 인산( $H_3PO_4$ , Junsei, 85%), 염화리튬(LiCl)을 Si, Al, P 및 Li의 원료로 사용하였다. 각각의 원료에 대해 Si/Al/P의 몰비 1/1/1.25에 따라 일정량을 알코올(EtOH)과 물에 녹인 후 Li 1mol을 첨가하여 상온에서 강하게 5분간 혼합 후, 70℃의 전기오븐에서 겔화시켰다. 70℃에서 약 3일간 숙성, 다시 90℃ 및 110℃에서 약 3일간 서서히 건조시킨 후, 650℃의 전기로에서 약 12시간동안 열처리하여 잔류유기물과 용매를 제거하였다.

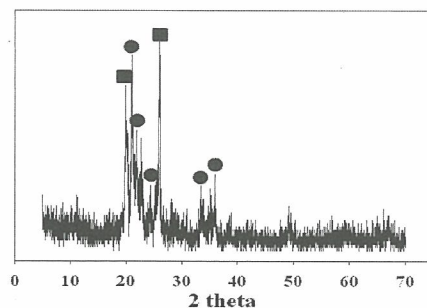


Fig. 1. XRD pattern of Li-SAP (■ :  $Li_xAl_xSi_{1-x}O_2$  ● :  $AlPO_4$ ).

열처리 후 분쇄하여  $850\mu\text{m}\sim 2.80\text{mm}$  정도되는 입자만 수집하였으며, 제조한 무기합성매질을 건조, 열처리를 통해서 얻어진 최종 생성물의 XRD 분석을 Fig. 1에 나타내었다. LiCl-KCl 공용염 내 각각의 희토류 염화물(La, Nd, Ce)의 양을 5%로 고정해서  $500^\circ\text{C}$ 에서 완전히 녹인 후, 무기합성매질 1.5g을 투입시켜서 24시간 동안 반응시킨 후, 무기합성매질에 대한 용융염내 안정성 및 희토류 인산화물로 전환되는지를 XRD 분석을 통해 살펴보았다. 또한, 이렇게 전환된 희토류 인산화물을 고화매질의 첨가 없이 바로 고화시키기 위해서  $1400^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 하였고, 고화체의 XRD 분석을 통해 살펴보았다.

## 2.2 실험결과

Fig. 1의 XRD 결과에서 알 수 있듯이, 무기합성매질(Li-SAP)내에 존재하는 인산화물은 LiCl-KCl 공용염내에 존재하는 희토류 염화물을 희토류 인산화물( $\text{REPO}_4$ )로 전환시킬 수 있다. 또한, Li이 포함되어 있어서 희토류 염화물이 희토류 인산화물로 전환되고 남게되는 Cl와 반응하여 LiCl로 재생성된다. Fig. 2는 LiCl-KCl 공용염 내 각각의 희토류 염화물(La, Nd, Ce)의 농도를 5%로 고정해서  $500^\circ\text{C}$ 에서 완전히 녹인 후, 무기합성매질 1.5g을 투입시켜서 24시간 동안 반응시킨 후의 XRD 결과이다.

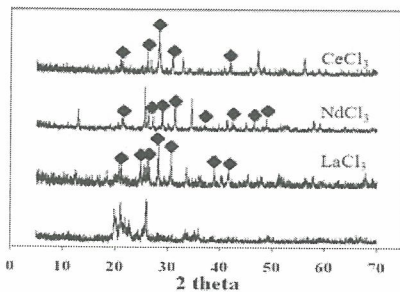


Fig. 2. XRD pattern of Li-SAP after reaction (◆ :  $\text{REPO}_4$ ).

Fig. 2에서, 무기합성매질의 골격내 인산화물이 공용염내에 희토류 염화물과 반응하여 희토류 인산화물( $\text{REPO}_4$ )로 전환되었음을 알 수 있다.

고화매질의 첨가 없이 바로 고화되는지를 확인하기 위해 전환된 희토류 인산화물을  $1400^\circ\text{C}$  정도에서 열처리를 하였고, 생성물의 XRD 결과를

Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이, 생성물이 어떠한, 고화매질 없이 열처리를 통해서 완전한 monazite로 전환된 것을 알 수 있다.

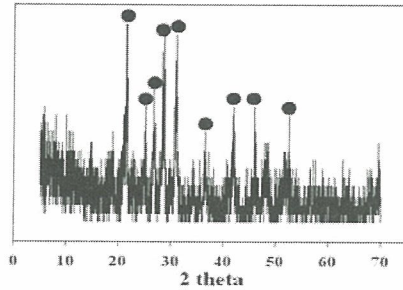


Fig. 3. XRD pattern of waste form (● : Monazite).

## 3. 결론

본 연구에서는 LiCl-KCl 공용염내 존재하는 희토류 염화물을 희토류 인산화물로 전환시키고자 무기합성매질인 Li-SAP을 제조하였다. 무기합성매질의 골격내 인산화물이 공용염내에 희토류 염화물과 반응하여 희토류 인산화물( $\text{REPO}_4$ )로 전환되었음을 알 수 있다. 전환된 희토류 인산화물을  $1400^\circ\text{C}$  정도에서 열처리를 통해서 고화매질의 첨가 없이 바로 고화되는 것도 확인하였다. 추가적인 실험이 필요하지만, 희토류 염화물이 존재하는 공용염내에 무기합성매질(Li-SAP)이 적용 가능성이 충분히 있다고 판단된다.

## 4. 참고문헌

- [1] 이태교, 조용준, 은희철, 손성모, 김인태, 이한수, 황택성 “사용후핵연료 파이로프로세스 발생 공용염폐기물내 순수 공용염 회수기술에 관한 연구”, 한국방사성폐기물학회 추계학술대회, 2011.
- [2] B.G Ahn, H.S. Park, I.T. Kim, and H.S. Lee, "Solidification of Ln Oxides Containing Volatile Chlorides form Pyrochemical Process" Nuclear Technology, vol 173, pp 300-309, 2011.