

U-SAP 내 Si, Al 및 P 분율에 따른 LiCl 염폐기물과의 반응특성

안수나, 박환서, 조인학, 김환영, 안병길, 김인태
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 전해질로서 금속염화물인 LiCl 또는 LiCl-KCl 공용염을 사용하며, U 및 TRU를 회수하는 과정에서 방사성 핵종들이 전해질 내에 남아 방사성 염화물계 폐기물로 발생된다. 금속염화물들은 고온에서 쉽게 휘발하는 특성을 가지며, 금속염화물이 가지는 물리화학적 특성으로 인해, 기존의 유리고화와 같은 매질에 적용하여 고화하기 어려워 새로운 처리방법이 필요하다. 금속염화물을 고화처리하는 방법으로는, Cl을 고정화하는 광물 등을 이용하거나 상용성이 있는 유리매질로 직접고화하는 방법이 존재한다. 미국의 ANL (Argonne National Laboratory)에서는 LiCl-KCl계 폐기물에 대한 고정화매질로 sodalite ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$)를 이용하는 방법을 개발하여 왔으며, 러시아의 RIAR (Research Institute of Atomic Reactors)의 경우에는 NaCl-KCl계에 대하여 상용성이 있는 특정의 인산계 유리매질을 개발하였다. 그러나 광물을 사용할 경우에는 Cl을 고정화 할 수 있는 양이 낮으며, 인산계 유리의 경우에는 상대적으로 내구성이 낮고 장치의 부식문제 또한 발생된다. 이와 같이 염화폐기물의 Cl로부터 발생되는 고화체 부피증가 및 공정제한의 문제점을 해결하기 위한 방법으로, 본 연구팀에서는 무기합성복합체를 이용하여 금속염화물의 탈염화 반응을 유도하고 열적으로 안정한 생성물로 전환한 후 고화하는 방법을 개발하였다.

본 연구팀에서 개발한 SAP($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$) 무기복합체는 붕규산 유리 또는 인산유리의 주성분인 aluminosilicate와 aluminophosphate가 연결되어 있는 구조를 가진다. 본 연구에서는 SAP내 aluminosilicate 또는 aluminophosphate의 성분비에 따른 반응특성을 조사하고, 처분 대상 핵종의 안정화와 생성물의 고형화에 대한 영향 평가를 통하여 적정 고형화 조건을 확인하고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

기본물질인 SAP의 조성에 유리매질의 원소를 포함시킨 Universal-SAP (U-SAP, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$)은 졸겔법에 의해 제조되었으며 원료물질로서 tetraethyl orthosilicate (TEOS), aluminium(III) chloride (AlCl_3), phosphoric acid (H_3PO_4), FeCl_3 그리고 boric acid가 사용되었다.

각각의 물질들을 에탄올/증류수에 녹이고 혼합하여 70°C의 전기오븐에서 3일 동안 겔화시켰다. 이후 110°C에서 2일 동안 U-SAP 겔의 용매를 건조시키고, 650°C에서 약 3시간 열처리한다. 모의 염화폐기물은 LiCl 90wt%, CsCl 6.8wt%, SrCl₂ 3.2wt% 조성으로 혼합하여 사용하였다. 제조된 U-SAP과 모의 염화폐기물을 글러브 박스에서 완전하게 혼합한 후, 혼합물을 650°C 산소분위기하에서 반응시켜 탈염소화 시켰다. 탈염소화 반응 후, 반응생성물을 질소분위기에서 1150°C 4시간 동안 열처리하여 고화체로 제조하였다.

2.2 실험결과

U-SAP의 조성은 각 원소 산화물의 비로 조정하였으며 Table 1에 나타내었다. U-SAP과 모의 염화폐기물의 혼합비를 2로 설정하여 650°C 산소분위기에서 탈염소화 하였다.

Table 1. Composition of oxides for U-SAPs.

Test No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	
Si-rich	1	50	15	25	3	7
	2	45	20	25		
	3	45	25	20		
P-rich	4	20	25	45		
	5	25	20	45		
	6	25	15	50		
Half	7	35	35	20		

탈염화반응의 진행을 파악하기 위하여, 반응시간별로 화합물의 무게 감량을 체크하였다. 이론적으로 100% 탈염화반응이 진행되었을 때 감량되는

무게를 기준으로 하여 각 시간별 감량된 무게의 비율로 반응율을 계산하였으며, 반응시간에 따른 반응율의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 시험된 U-SAP/salt의 탈염화가 잘 진행되었으며, 유사한 반응속도로 약 5시간 만에 전환율이 100% 도달되었음을 확인할 수 있다.

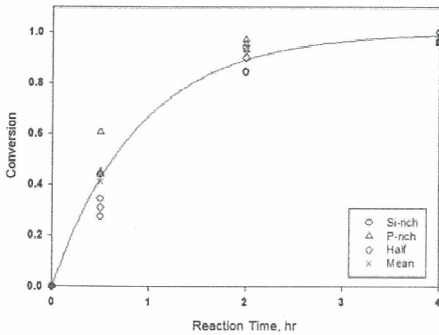


Fig. 1. The conversion of dechlorination with U-SAP/Salt at 650°C.

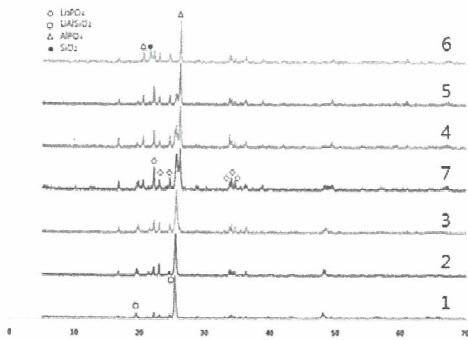


Fig. 2. XRD pattern of products by U-SAP/Salt.

U-SAP과 salt의 탈염화반응 후 생성물의 XRD 패턴을 Fig 2에 나타내었으며, 그림에 나타낸 바와 같이, 주 결정상은 Li_3PO_4 , $AlPO_4$, lithium aluminosilicate로서 조성비에 따라 intensity의 차이가 있음을 확인할 수 있다. $AlPO_4$ 는 SAP과 salt와의 반응에서 reaction indicator로서 작용하므로, 그 XRD 피크를 확인함으로써 salt에 대한 해당 SAP의 탈염화 처리능력을 추측할 수 있다. Fig. 3에서 Si-rich인 test 1~3의 경우에는 주결정상은 lithium aluminosilicate이며 $AlPO_4$ 는 salt와의 반응에 대부분 소비되어 피크가 거의 나타나지 않았다. 반면에 P-rich인 test 4~6와 test 7의 경우에는 탈염화반응 후에도 주 피크가 $AlPO_4$

로 나타남으로써 주어진 salt의 탈염화가 충분히 이루어졌음을 짐작할 수 있다.

기존과 동일한 조건에서 제조된 U-SAP과 염화물의 반응생성물의 고화체 사진을 Fig 4.에 나타내었다. Silicate가 많이 함유된 고화체는 내부에 미세기공이 분포하는 반면, Phosphate가 많은 고화체의 경우에는 육안으로 기공이 확인되지 않는다. Silicate 또는 Phosphate가 가장 많은 함유된 고화체의 경우에는 미세한 상분리가 나타났다. 금속염화물에 대한 U-SAP의 처리능력은 각 고화체의 침출을 평가에 의하여 이루어질 것이다.

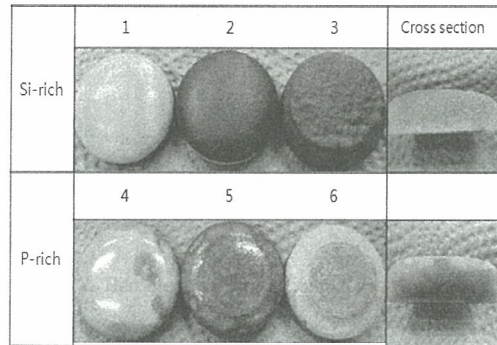


Fig. 3. Photographs of consolidated forms.

3. 결론

본 연구에 사용된 U-SAP과 염화폐기물의 반응결과, 효과적인 탈염화반응을 유도할 수 있었으며 그 양상은 유사하게 나타났다. 그러나 U-SAP의 조성비에 따라 반응생성물의 주결정상이 다르게 나왔으며, 제조된 고화체의 외형에도 그 차이를 확인할 수 있다. 이들 U-SAP의 금속염화물과의 반응양상과 처리능력의 평가를 위하여 추가적인 분석이 진행 중에 있으며, 보다 균질하고 적합성이 높은 고화체 제조를 위한 조건을 조정하는 연구가 진행 중에 있다.

4. 참고문헌

[1] D. Lexa, L. Leibowitz, and J. Kropf, *J. Nucl. Mater.*, 279(1), 57-64 (2000).
 [2] S. Donze, L. Montagne and G. Palavit, *Chemistry of Materials*, 12(7), pp. 1921-1925 (2000).
 [3] H. -S. Park, I. -T. Kim, Y. -J. Cho, H. -C. Eun and H. -S. Lee, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 9357 (2008).