

합성제올라이트의 금속용융염내 구조안정성평가

조인학, 박환서*, 안수나, 김인태*, 이영석

충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 79

*한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

choinhak@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후 핵연료내 우라늄 및 초우란 회수하여 재활용하는 기술로 개발되고 있는 건식처리(pyroprocessing)는 일련의 전해공정구성되어 있으며, 사용되는 전해질인 LiCl 또는 LiCl-KCl내 Fission product들이 잔존하여 방사성 폐기물로 배출된다. 금속염화물은 높은 휘발특성과 높은 용해 특성으로 인하여 유리고화 공정이나 시멘트 고화 공정과 같은 기존의 고화방법에 적용하기 어렵다. 미국의 ANL에서는 제올라이트를 이용하여 염화물을 sodalite ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$)로 전환하는 방법을 제안하였는데, 수화학적 안정성은 우수한 반면 최종처분부피가 10배 이상 증가하는 단점을 가지고 있다. 이러한 직접고화방법과 아울러 최종처분부피의 감소를 위해 공용융염내 핵종분리를 통하여 배출되는 폐기물을 최소화하는 방법이 연구되고 있다. zeolite-4A를 분리매질로 사용하여 핵종을 제거하거나, 염에 불용성 화합물로 핵종을 변화시키는 방법과 아울러, 본 연구소에서는 결정화방법을 이용하여 핵종을 농축하는 연구가 진행중이다.

금속용융염내 존재하는 핵종의 종류가 다양해질수록 한 가지의 물질로는 낮은 선택성의 특정 핵종은 분리되지 않거나, 농도가 높아질수록 핵종의 분리성능이 떨어지는 단점을 가진다. 특히, 수용액상에서 사용되는 상용분리매질들은 고온의 용융염내에서 구조가 파괴되어 제거능력을 상실한다. 따라서, 다양한 핵종들이 포함된 용융염내에서 핵종을 제거하기 위해서는 구조적 안정성을 가져야하며, 각각의 핵종에 대한 선택적 제거특성과 높은 제거능을 가져야 한다. 또한, 분리후 제거물질은 고화처리가 용이하여, 2차 방사성 폐기물의 발생이 없도록 하여야 한다.

지난 수십여년동안 제올라이트계 물질은 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 물질계를 기본으로 하여 다양한 구조의 synthetic zeolite를 합성하는 연구가 진행되어 왔다. 본 연구에서는 기존에 합성된 여러 가지

제올라이트계 물질 중 구조는 다르나, window size가 4~5 Å내의인 cage를 가진 세 가지 종류의 제올라이트계 물질에 대한 열적 안정성, 용융염내 안정성 및 핵종의 제거능력에 대한 기초특성을 조사하여, Cs를 제거할 수 있는 제올라이트계 물질의 구조적 특성 및 조성에 대한 평가를 수행하고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

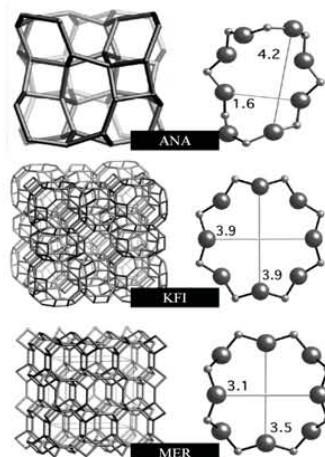


Fig. 1. Zeolite structure of ANA, KFI & MER.

Fig. 1은 window size가 4~5 Å내의인 cage를 가진 세 가지 종류의 제올라이트계 물질의 구조를 나타낸 것이다. 본 실험에서 사용된 제올라이트계 물질은 IZA(international zeolite association)의 합성방법을 이용하여 수열합성법으로 제조하였다. 원료물질명과 수열합성 시 시간 및 온도 조건은 table 1에 나타내었다. 수열합성을 통해서 제조한 각각의 분리매질을 filtering, 건조, 열처리를 통해서 얻어진 최종 생성물의 XRD 분석을 Fig. 2에 나타내었다. LiCl-KCl 공용염 내 Cs의 농도를 0.5%로 고정해서 450 °C에서 완전히 녹인 후, 각각의 제올라이트계 물질 1g씩 투입시켜서 24시간

동안 반응시켰다.

Table 1. synthesis condition for each zeolite.

	source materials	hydrothermal	
		temp.	time
ANA	demineralized water aluminum sulfate sodium metasilicate triethanolamine	200℃	24 hr
KFI	demineralized water potassium hydroxide aluminum hydroxide strontium nitrate silica sol(40%, SiO ₂) 18-C-6	150℃	120 hr
LTW	demineralized water potassium hydroxide aluminum hydroxide silica sol(40%, SiO ₂)	150℃	48 hr

반응 후 세 가지 종류의 제올라이트계 물질에 대한 열적 안정성, 용융염내 안정성 및 핵종의 제거능력을 XRD 분석을 통해 살펴보았다.

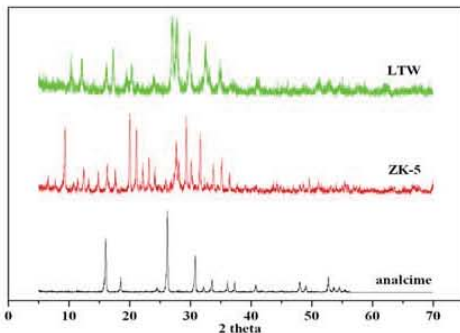


Fig. 2. XRD pattern of each zeolite.

2.2 실험결과

상기의 제올라이트계 물질은 charge compensator ion으로 K를 가질 수 있어 일반적인 Na를 가지는 제올라이트계 물질과 달리 이온교환에 의한 공용염내(LiCl-KCl)로 Na를 배출하지 않는 장점을 가진다. ANA의 경우는 기본골격구조는 Na₁₆Al₁₆Si₃₂O₉₆이지만, K와 완전히 교환되어 LEU 형태의 화합물로 얻을 수 있다. KFI와 MER은 K형 aluminosilicate를 기본 골격으로하며, 이온교환 동안 용융염을 오염시키지 않는 동일한 효과를 가진다.

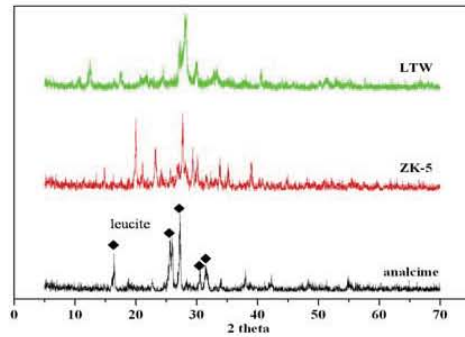
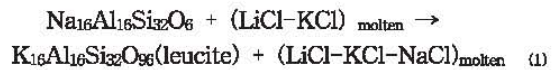


Fig. 3. XRD pattern of each zeolite after reaction.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이, ANA는 골격내 Na가 K로 치환되어 leucite로 전환되었으며, 그 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



ZK-5와 LTW는 peak intensity가 감소되었지만, main peak가 존재하는 것으로 보아 골격 자체가 붕괴되지 않는 것으로 보아, 핵종을 포함하는 수화학적으로 안정한 화합물로 전환될 수 있다고 판단된다.

3. 결론

본 연구에서는 LiCl-KCl 공용염내 핵종을 제거하고자 분리매질로 analcime, high-silica ZK-5, Linde type W를 제조하였고, 각각의 제올라이트가 핵종이 포함된 공용염내에서 적용가능한지를 살펴보았다. 핵종이 포함된 공용염내에서도 각각의 분리매질이 핵종을 포함하는 수화학적으로 안정한 화합물로 전환될 수 있다고 판단된다. 기초실험 단계라서 핵종의 제거용량은 정확히 알 수 없었지만, 추가적인 실험을 수행중이며, 이를 보완할 것이다.

4. 참고문헌

[1] Lewis, Michele A. and Pereira, Candido, "Method of preparing sodalite from chloride salt occluded zeolite", US patent No. 5,613,240, 1997.
 [2] M. K. Lichmann, D. T. Reed, A. J. Kropf, S. B. Aase, M.A. Lewis, "EXAFS/XANES Studies of Plutonium-loaded Sodalite/Glass Waste Forms", J. Nucl. Mater., 297, pp. 303-312, 2001.