

Stabilization of Radioactive Molten Salt Waste by Using Silica-Based Inorganic Material

실리카 함유 무기매질에 의한 폐용융염의 안정화

Hwan Seo Park, In Tae Kim, Hwan Young Kim and Joon Hyung Kim
Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon

hsopark72@kaeri.re.kr

박환서, 김인태, 김환영, 김준형

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

(Received May 25, 2007/Approved July 11, 2007)

Abstract

This study suggested a new method to stabilize molten salt wastes generated from the pyro-process for the spent fuel treatment. Using conventional sol-gel process, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (SAP) inorganic material that is reactive to metal chlorides were prepared. In this paper, the reactivity of SAP with the metal chlorides at 650~850, the thermal stability of reaction products and their leach-resistance under the PCT-A test method were investigated. Alkali metal chlorides were converted into metal aluminosilicate($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_{2-x}$) and metal phosphate(Li_3PO_4 and $\text{Cs}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10}$) while alkali earth and rare earth chlorides were changed into only metal phosphates ($\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ and CePO_4). The conversion rate was about 96~99% at a salt waste/SAP weight ratio of 0.5 and a weight loss up to 1100°C measured by thermogravimetric analysis were below 1wt%. The leach rates of Cs and Sr under the PCT-A test condition were about $10^{-2}\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ and $10^{-4}\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$. From these results, it could be concluded that SAP can be considered as an effective stabilizer for metal chlorides and the method using SAP will give a chance to reduce the volume of salt wasteform for the final disposal through further researches.

Keywords : Stabilization, Volatile radionulide, Sol-gel method, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, Metal chloride, Wasteform

요 약

본 연구는 사용후 핵연료의 금속전환 공정에서 발생하는 폐용융염을 고형화하는 방법으로

실리카 함유 무기물을 이용하여 폐용융염을 열적, 수화학적 안정한 화합물로 전환하는 방법을 제안하였다. 실리카 함유 무기물(SAP)은 일반적인 sol-gel process로 합성되었으며, SiO_2 , Al_2O_3 및 P_2O_5 로 구성된다. 제조된 SAP을 650~850℃에서 폐용융염과 반응시켜 각 금속염화물에 대한 반응특성 및 열안정성을 조사하고, PCT 침출시험법을 이용하여 수화학적 안정성을 평가하였다. LiCl은 $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ 와 Li_3PO_4 로, CsCl은 Cs-aluminosilicate와 $\text{Cs}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10}$ 로, SrCl_2 는 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 로, CeCl_3 는 CePO_4 로 전환되었다. 9시간 동안 반응시킨 후, 금속염화물의 전환율은 96~99%였으며, 1100℃까지 열감량은 1wt%이하로 TGA(Thermo Gravimetric Analysis)로 확인하였다. Cs 및 Sr의 침출속도는 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 로 매우 높은 내침출특성을 나타내었다. 이상의 결과로부터, SAP으로 명명된 안정화제(stabilizer)는 금속염화물로 구성된 폐용융염에 대해 매우 효과적인 것으로 판단된다. SAP을 이용한 폐용융염의 고화처리방법은 후속적인 안정성의 검증과정을 통하여 폐용융염의 최종처분부피를 최소화할 수 있는 대안적인 고화방법으로 고려될 수 있을 것으로 기대된다.

중심단어 : 안정화, 폐용융염, 졸겔법, SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , pyroprocess

I. 서론

사용후 핵연료내 우라늄 및 초우란 원소를 회수하는 pyroprocess공정에서 발생하는 폐용융염은 대부분이 금속염화물(LiCl 또는 LiCl-KCl)로 구성되어 있으며, 소량의 핵분열생성물이 염화물상태로 존재한다. 알칼리 금속염화물은 900℃이내에서 대부분이 휘발되며, 고화매질인 붕규산 유리매질과의 상용성(compatibility)이 낮아 고온공정에 직접적용하여 고화시키기 어려워 간접적인 화학적 경로를 이용하여 고화에 용이한 물질로 전환시키는 것이 바람직하다. 이러한 점에서, 미국의 ANL(Argonne National Laboratory)에서는 제올라이트를 이용하여 금속염화물을 sodalite($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$)로 전환하는 방법을 제안하였다¹⁻³⁾. 수화학적 안정성이 우수한 반면에, 최종처분되어지는 부피가 10배이상 증가하는 단점을 가진다. 일본의 경우, 1000℃수준에서 붕산과 용융염을 고온반응시켜 붕산유리질로 변환시키는 방법을 고려하였다⁴⁾. 붕산을 이용한 방법도 전체적으로 유리질을 형성하는 장점을 가지나 Cs의 전환이 완전하지 않으며 Cs의 휘발에 대한 2차폐기물의 처리에 대한 고화법을 필요로 한다.

본 연구팀에서는 겔을 경유한 폐용융염의 안정화/

고형화(GRSS: Gel-Route Stabilization/ Solidification) 방법을 제안하였으며 고화체의 안정성 평가를 수행하였다⁵⁻⁶⁾. 110℃이하에서 겔 형성물질과 반응시켜 열적, 수화학적으로 안정한 화합물을 얻을 수 있었으며, monolithic wasteform의 제조가 가능하였다. ANL의 방법에 비해 처리효율은 약 2배를 가지며 수화학적 안정성도 매우 높아 제올라이트를 이용한 고화법에 대한 대안적 방법으로 고려될 수 있다. 그러나, GRSS법이 습식공정이라는 점에서 처리량에 상응하는 수준의 용매의 사용과 아울러 반응시스템의 원료에 기인하는 산개스(HNO_3)의 발생이 존재한다. 또한 sodium silicate내 Na의 존재는 처리할 수 있는 알칼리 금속원소의 양을 저하시키는 문제점을 가진다. 이러한 점에서, 보다 높은 처리효율, 건식공정의 일관성 유지 및 원료에 의한 문제를 해결할 수 있는 새로운 고화방법이 필요하다.

본 연구는 상기의 문제점을 극복하는 방법으로, GRSS법에서 사용된 물질계의 반응특성을 유지하면서 건식으로 처리할 수 있는 방법으로, SiO_2 와 Al_2O_3 및 P_2O_5 로 구성된 무기매질을 합성하여 폐용융염과 반응시켜 그 반응특성과 안정화특성을 조사하였으며, 이로부터 새로운 폐용융염의 고화처리방법(SAP method)을 제안하고자 하였다.

II. 실험 및 실험방법

GRSS법에서 사용된 Si-Al-P system을 고려하여, TEOS(tetraethyl orthosilicate, Aldrich, Germany), $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 및 H_3PO_4 를 원료로 하여, $SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5$ 로 구성된 무기물질을 합성하였다. Ethanol 및 H_2O 에 상기의 원료를 Si/Al/P의 몰비가 2/1/1 (SAP211)과 1/1/1(SAP111)이 되도록 녹여 상온에서 10분간 강하게 혼합한 후, 플라스틱 용기에 넣어 밀봉하여 55°C에서 3일간, 70°C에서 4일간 반응시킨 후, 70°C 및 110°C에서 각각 2일간 건조시켰다. 얻어진 생성물은 600°C에서 2시간동안 열처리하여 잔존용매 및 유기물을 제거하였으며 이 물질을 SAP이라 명명하였다. 폐용융염의 모의 폐기물은 $LiCl$, $CsCl$ 및 $SrCl_2$ 시약을 각각 90wt%, 6.8wt%, 3.2wt%로 혼합하여 제조하였다. 제조된 SAP을 150 μm 이하로 분쇄하여 모의폐기물과 상온에서 혼합한 후, 650°C~850°C에서 3~9시간 동안 반응시켜 XRD, TG/DTA 및 PCT 침출시험법 (ASTM Standard C 1208-02)을 이용하여 반응특성, 열적, 수화학적 안정성을 조사하였다. 이때, 폐용융염/SAP의 무게비를 0.3~0.7로 변화시켜 적정 반응비를 확인하고자 하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 제조된 SAP과 각 금속염화물간의 650°C에서 6시간 반응시켜 얻은 반응생성물의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다. 이때 반응조건은 금속염화물과 SAP의 무게비는 0.7로 하였으며, $LiCl$ 과 각 금속염화물의 몰비는 4:1로 하였다. 제조된 SAP은 비정질상의 특성을 나타내며 Si의 비가 상대적으로 높은 SAP211에 대해 SiO_2 결정상(cristobalite)의 main peak를 확인할 수 있으나 여전히 비정질상의 특성을 가지고 있음을 확인할 수 있다. SAP은 $LiCl$ 과 반응하여 Li_3PO_4 와 $Li_xAl_xSi_{1-x}O_{2-x}$ 로 전환되었으며, Cs의 경우에는 $Cs_2AlP_3O_{10}$ 과 미확인 생성물이 존재하였다. $LiCl$ 만으로 반응시켰을 때 얻어진 $Li_xAl_xSi_{1-x}O_{2-2x}$ 는 확인되지 않았으며, 이 미확인 결정상은 Cs나 Li를 포함하는 aluminosilicate화합

물로 추정된다. $SrCl_2$ 의 경우는 $LiCl$ 과 반응하여 얻어진 생성물과 아울러 $Sr_5(PO_4)_3Cl$ (apatite)가 형성되었으며, $CeCl_3$ 는 $CePO_4$ 로 전환되었다. SAP의 비율에 따른 각 금속염화물간 반응생성물은 거의 동일하였으며, 다른 결정상은 확인되지 않았다. 알칼리 원소의 경우, aluminosilicate와 아울러 phosphate화합물이 동시에 형성되는 반면에, 알칼리토 원소나 희토류 원소인 Sr 및 Ce의 경우, phosphate화합물만 형성되었다. 이러한 반응특성으로부터 SAP의 화학적 구조를 유추할 수 있다. 습식법을 이용한 GRSS법에서 적용된 반응시스템은 Si의 원료가 sodium silicate라는 점을 제외하고 거의 동일한 반응조건을 가진다. 매우 강한 산 조건하에서, AlO_4^{4-} 와 SiO_4^{4-} monomer는 동시에 결합하지 않고, SiO_4^{4-} 가 동종축합반응을 하여 Si-O-Si가 형성된 뒤에 side chain으로 존재하는 $\equiv Si-OH$ 와 결합하여 Si-O-Al의 chemical bond를 형성한다. 또한 P는 Si와 결합할 가능성이 매우 낮으며, 주로 Al이나 P와 결합하여 Al-O-P 나 P-O-P의 chemical bond를 형성한다. SAP의 제조과정에서

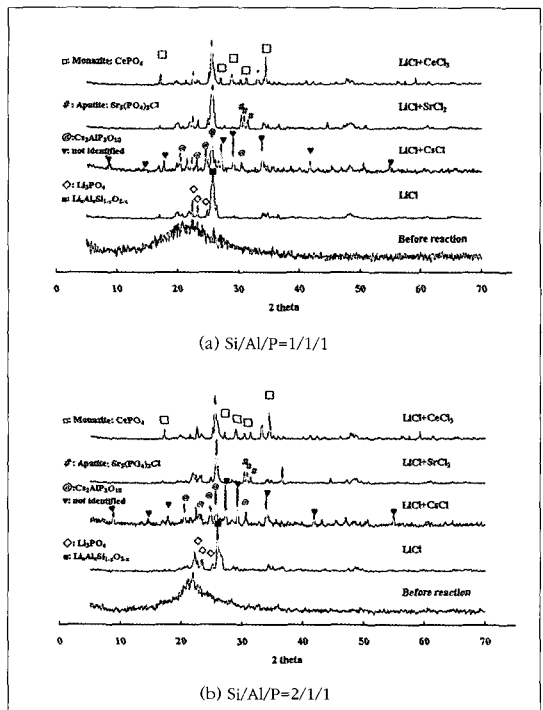


Figure 1. XRD patterns of reaction products between metal chlorides and SAPs

사용된 H₃PO₄의 양을 고려할 때, SAP도 이러한 경향을 가지는 것으로 유추할 수 있다. 이로부터, SAP의 화학적 구조를 모식화하여 그림 2에 나타내었다. main chain으로 Si-O-Si가 존재하며, side chain으로 Si-O-Al이, 그리고 reactive chain으로 Al-O-P나 P-O-P로 이루어진 SAP은 비정질상의 형태로 존재한다. Al은 Si와 P를 연결하는 중간적 역할을 수행한다. 그림 1의 결과로부터, reactive chain인 P를 포함하는 chemical bond에 의해 반응이 진행되며, 이때, LiCl의 용융상에서 생성물의 안정성에 의존하여 반응이 진행된다. 즉, 650℃에서 용융상태로 존재하는 LiCl에 의해 Al-O-P나 P-O-P의 파괴가 일어나며, Li₃PO₄로 전환됨과 동시에 Li-aluminosilicate도 형성된다. Sr이나 Ce의 경우는 LiCl에 의해 파괴되어 반응활성이 된 Si-O-Al보다는 P-O-P와 결합하여 인산염으로 전환되는 것으로 판단된다. 상기의 반응결과를 다음과 같이 간단히 나타낼 수 있다.

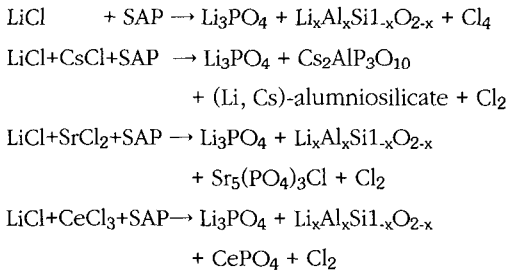


그림 3은 LiCl/SPA의 무게비를 달리하여 동일한 온도 및 반응시간에서 얻어진 생성물의 XRD pattern

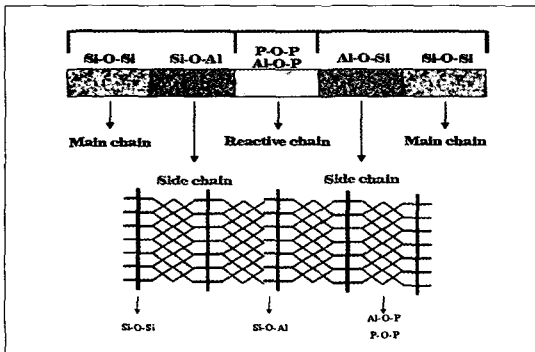


Figure 2. Schematic chemical model of SAP

을 나타낸 것이다. 반응무게비에 따른 생성물의 차이는 없었으나, 반응비가 증가할수록 결정상으로 존재하는 AlPO₄의 특성피크가 사라지는 것을 볼 수 있다. 또한 LiCl/SAP의 비가 0.9에서도 미반응 LiCl의 특성피크는 확인되지 않았다. 이는 앞서 언급된 것처럼, LiCl이 Al-O-P의 화학적 결합을 파괴하여 비정질상 또는 인산염으로 전환시키는 것을 보여주는 하나의 증거라 할 수 있다. 그림 4는 반응온도에 따른 반응생성물을 나타낸 것으로 생성물의 변화는 나타나지 않았다. 그러나, SAP211의 경우, 존재하는 AlPO₄의 특성피크는 온도가 증가함에 따라 점진적으로 줄어드는 것을 볼 수 있으며, 이는 온도의 증가에 따라, XRD상에는 확인되지 않았으나, 미반응 LiCl이 AlPO₄와 반응하여 비정질상으로 전환되어지는 과정을 유추할 수 있다.

SAP과 금속염화물의 전환율을 확인하기 위해 반응무게비의 변화와 아울러 반응시간에 따라 얻어진 생성물을 PCT-3day의 조건하에서 침출시험을 수행하여 침출되어 나오는 Cl을 분석하여 그림5에 Cl의

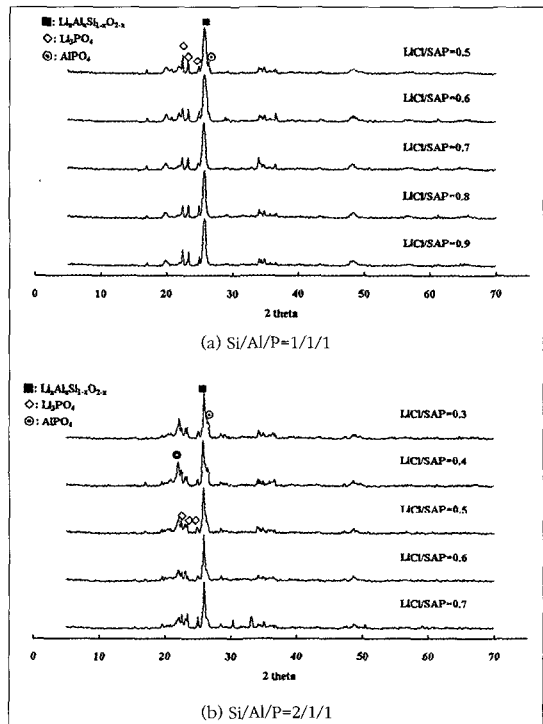


Figure 3. XRD patterns of reaction products at different LiCl/SAP weight ratios.

잔존율을 나타내었다. 사용된 금속염화물은 모의 폐용융염의 조성으로 하였으며, 초기 부가된 Cl의 양을 계산하여 측정된 Cl의 농도와 환산하여 잔존율을 계산하였다. 그림에서 보는 것처럼, SAP111의 경우, 반응무게비 0.5, 반응시간 9시간에서 초기 Cl양 대비 약 4%의 잔존율을 보였으며, SAP211의 경우는 동일한 조건에서 약 1%이하의 잔존율을 나타내었다. SAP111의 경우, 탈염소화반응을 할 수 있는 P의 양이 상대적으로 많기 때문에, 보다 높은 반응비에서도 약 96%의 전환율을 나타내는 반면에, 동일한 반응무게비의 SAP211의 경우는 약 93%의 전환율을 보였다.

그림 6은 9시간의 반응시간에서 얻어진 생성물을 열감량분석을 한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼, 약 400~750℃와 750~900℃의 온도구간에서 열감량을 확인할 수 있으며, 전환율이 가장 낮은 반응무게비의 조건에서는 1100℃까지 SAP111의 경우, 1.5wt%이하, SAP211의 경우 0.4wt%이하로 나타났다. 이는 확인된 반응비에 따

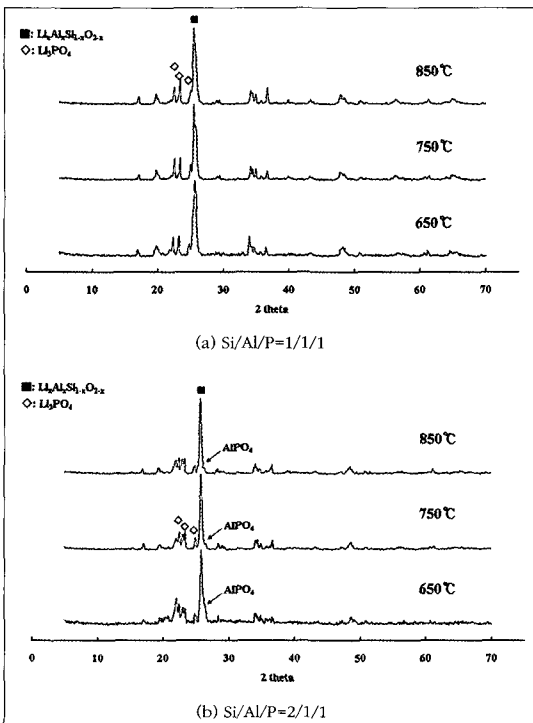


Figure 4. XRD patterns of reaction products at different reaction temperature

른 잔존율과 거의 동일한 경향을 나타내며, 생성물이 1100℃까지 열적으로 안정함을 말해준다. 본 논문에는 나타내지 않았으나, 폐용융염과 SAP의 반응생성물은 LiCl의 반응생성물과 일치하였다. 폐용융염내 Cs 및 Sr의 조성이 낮기 때문에, XRD상으로 그 생성물을 확인할 수 없으나, 적정반응비에서 Cs 및 Sr은 그림 1의 결과와 동일한 생성물로 전환되었을 것으로 판단되며, 열감량분석결과를 통하여 각 생성물은 열적으로 매우 안정한 것으로 판단

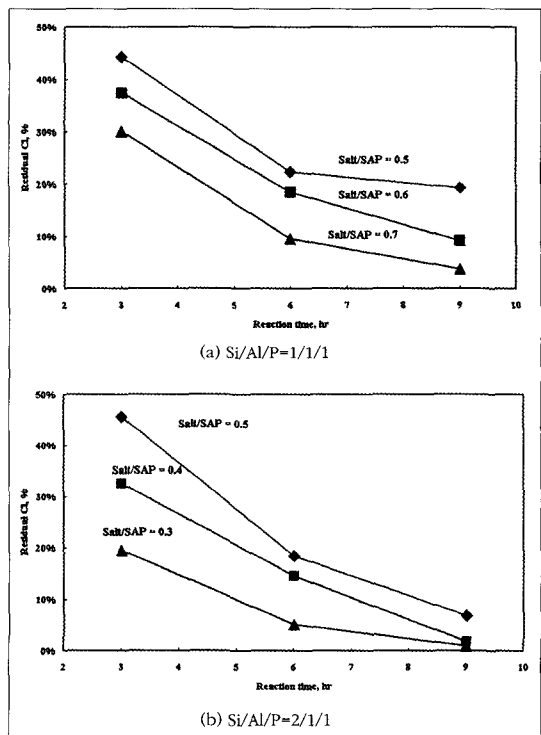


Figure 5. Residual Cl % of reaction products

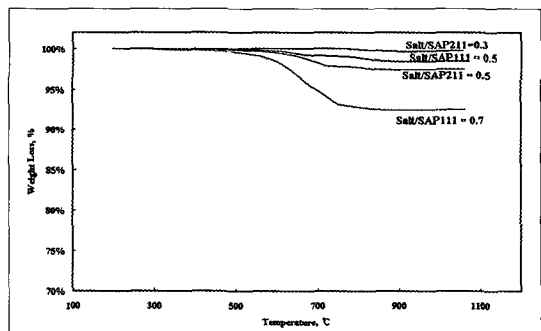


Figure 6. Thermogravimetric analysis of reaction products (heating rate=10°.../mi, 200ml air/min)

Table 1. Leached fraction under PCT-A leaching test method

Weight Ratio	SAP111			SAP211		
	Salt/SAP			Salt/SAP		
	0.7	0.6	0.5	0.5	0.4	0.3
Li, %	2.15	2.6	2.95	1.89	2.06	2.68
Cs, %	1.29	0.65	0.42	0.35	0.25	0.49
Sr, %	0.0046	0.0033	0.0022	0.026	0.024	0.013

된다.

표 1은 650℃에서 9시간동안 반응시킨 후, 다시 850℃에서 2시간동안 열처리한 생성물을 PCT-A 침출시험법을 이용하여 수화학적 안정성을 평가한 결과를 침출분율로 나타낸 것이다. Li, Cs 및 Sr의 침출분율은 각각 3%, 1.3%, 및 0.026%로 매우 낮은 값을 나타내었다. 침출속도로 환산하면, Cs 및 Sr에 대해, 약 10⁻²g/m²·day, 10⁻⁴g/m²·day의 값을 가진다. 그림 1의 생성물을 고려할 경우, 각각의 생성물들이 수화학적으로도 매우 안정한 물질임을 유추할 수 있다.

SAP을 이용한 폐용융염을 처리함에 있어 최종적으로는 monolithic wasteform의 제조에 있다. 생성물은 그림1에서 보는 것처럼, 알루미늄규산염과 인산염을 동시에 가지고 있으며, 이는 GRSS법의 생성물의 특성과 유사하다. 따라서, 사용되는 화학적 결합제(chemical binder)로 고려되는 붕규산 유리와 생성물간의 상용성(compatibility)은 monolithic wasteform의 제조에 매우 중요한 인자이다. 본 연구에서는 동일한 생성물의 특성을 가지는 GRSS법에서 사용된 붕규산 유리를 이용하여 monolithic wasteform의 제조가능성을 확인하고자 하였다. 상기의 실험들로부터, 열적 안정성과 수화학적 안정성이 확보된 생성물을 붕규산 유리 50wt%로 반응생성물과 혼합하여 열감량분석결과를 그림 7에 나타내었다. 이는 고화체제조동안의 휘발특성을 평가하기 위한 것으로, 그림에서 보는 것처럼, SAP111과 SAP211의 반응무게비 0.5 및 0.3에서 측정오차범위 내에서 1100℃까지 열감량은 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다. 그림 8은 유리혼합물을 1100℃에서 2시간동안 열처리하여 제조한 고화체의 사진을 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼, 거시적으로 상분리

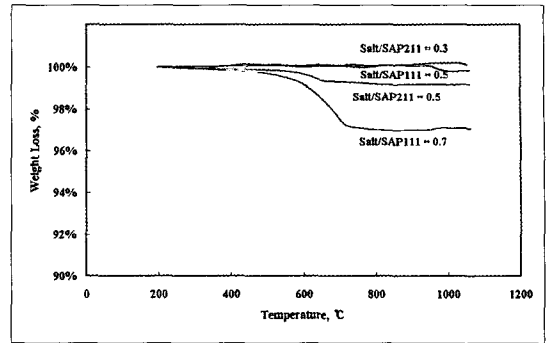
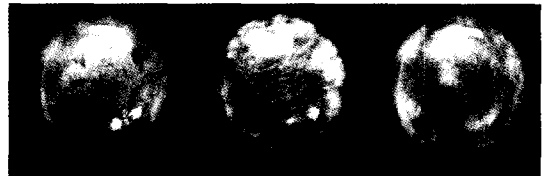
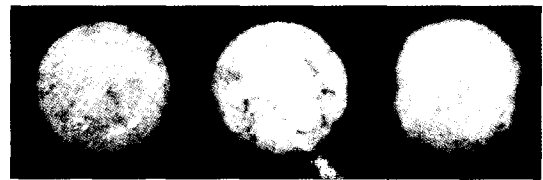


Figure 7. Thermogravimetric analysis of mixtures of reaction products and glass powder.



(a) Si/Al/P=1/1/1



(b) Si/Al/P=2/1/1

Figure 8. Photograph of wasteforms

가 없는 monolithic wasteform이 형성됨을 확인할 수 있다.

IV. 결론

폐용융염은 휘발특성이 높아 고온공정에 직접적 용하여 고화하기 어려운 방사성 폐기물이며, 90wt% 이상의 LiCl내에 소량의 핵종이 금속염화물형태로 존재하고 있어, 현존하는 기술로는 높은 처리효율로 고화하기 어렵다. 본 연구팀에서는 Cl의 존재에 의한 온도 및 반응제한성을 극복하여 처리효율을 높이고 최종처분부피를 감소시키기 습식의 GRSS법을 제안한 것과 대안적인 건식법의 폐용융염의 처리방안을 제안하였다. GRSS법은 Si-P-Al로 이루어진 “전환반응시스템”을 이용하는 것인 반면에, 본 연구는 동일한 물질로 구성된 무기매질을 “안정화제(stabilizer)”

로 이용하고자 한 것으로, 무기매질을 먼저 합성하여 폐용융염을 처리하고자 하였다. 제조된 무기매질은 각 금속염화물과 반응하여 열적, 수화학적으로 안정한 화합물로 전환되었으며 매우 균일한 고화체를 제조할 수 있었다. SAP을 이용한 건식처리법은 폐용융염 1g에 대해 약 2g의 안정화제를 필요로 하며, 이는 ANL에서 제안된 제올라이트를 이용한 고화법(폐용융염 1g에 대해 9~10g의 제올라이트)에 비해 약 5배정도의 높은 처리효율을 가진다고 할 수 있다. 이상의 결과로부터, SAP을 이용한 건식처리는 습식법의 GRSS법과 아울러 폐용융염의 고화처리에 유효한 방법으로 고려될 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구는 SAP의 기초적 반응특성과 열적, 수화학적 안정성을 평가한 것으로, 현재, SAP의 화학적 특성에 관련된 제조조건과 반응성평가에 대한 연구가 진행중이며, 이로부터, 명확한 반응메커니즘이 규명되어 질 것이다.

사 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] D. Lexa, L. Leibowitz, J. Kropf, "On the Reactive Occlusion of the (Uranium Trichloride + Lithium Chloride + Potassium Chloride) Eutectic Salt in Zeolite 4A", *Journal of Nuclear Materials*, 279, 57-64, (2000)
- [2] M. Lambregts, S.M. Frank, "Characterization of Cesium Containing Glass-Bonded Ceramic Waste Form, Microporous and Mesoporous Materials, 64, 1-9, (2003)
- [3] S. Y. Jeong, L.R. Morss, W.L. Ebert, "Corrosion of Glass-Bonded Sodalite and its Components as a Function of pH and Temperature", *Material Research Society. Symp. Proc.*, 713, 413-420, (2002)
- [4] Y. Ikeda, Y. Takasima, "Conversion Reactions of Metal Chlorides into Oxide with Boric Acid", *Journal of nuclear science and technology*, 32, 11, 1138-1145, (1995)
- [5] H.S. Park, I.T. Kim, H.Y. Kim, S.K. Ryu, J.H. Kim, "Stabilization/Solidification of Radioactive Molten Salt Waste, Part1", *Journal of Korean Solid State Waste Engineering Society*, 23, 2, 117-124, (2006)
- [6] H.S. Park, I.T. Kim, H.Y. Kim, S.K. Ryu, J.H. Kim, "Stabilization/Solidification of Radioactive Molten Salt Waste via Gel-Route Pretreatment, *Environmental Science & Technology*, 41, 1345-1351, (2007).