

Dechlorination/Solidification of LiCl Waste by Using a Synthetic Inorganic Composite with Different Compositions

합성무기복합체 조성변화에 따른 모의 LiCl 염폐기물의 탈염소화/고형화

Na-Young Kim*, In Hak Cho, Hwan-Seo Park, and Do-Hee Ahn

Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

김나영*, 조인학, 박환서, 안도희

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

(Received May 16, 2016 / Revised July 13, 2016 / Approved July 26, 2016)

Waste salt generated from a pyro-processing for the recovery of uranium and transuranic elements has high volatility at vitrification temperature and low compatibility in conventional waste glasses. For this reason, KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) suggested a new method to de-chlorinate waste salt by using an inorganic composite named SAP ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$). In this study, the de-chlorination behavior of waste salt and the microstructure of consolidated form were examined by adding B_2O_3 and Fe_2O_3 to the original SAP composition. De-chlorination behavior of metal chloride waste was slightly changed with given compositions, compared with that of original SAP. In the consolidated forms, the phase separation between Si-rich phase and P-rich phase decreases with the amount of Al_2O_3 or B_2O_3 as a connecting agent between Si and P-rich phase. The results of PCT (Product Consistency Test) indicated that the leach-resistance of consolidated forms out of reference composition was lowered, even though the leach-resistance was higher than that of EA (Environmental Assessment) glass. From these results, it could be inferred that the change in the content of Al or B in U-SAP affected the microstructure and leach-resistance of consolidated form. Further studies related with correlation between composition and characteristics of wasteform are required for a better understanding.

Keywords: Dechlorination, Solidification, Waste salt, Synthetic inorganic composite, Wasteform, Leach resistance

* Corresponding Author.

Na-Young Kim, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: kny@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-868-2712

ORCID

Na-Young Kim <http://orcid.org/0000-0002-1002-7966>

Hwan-Seo Park <http://orcid.org/0000-0002-0048-2690>

In Hak Cho <http://orcid.org/0000-0002-8708-7289>

Do-Hee Ahn <http://orcid.org/0000-0002-2661-9413>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

파이로 공정에서 발생하는 염폐기물은 휘발성이 높아 고온공정에 적용하기 어려우며, 폐기물내에 존재하는 염소로 인해, 전통적인 유리매질에 대한 상용성이 낮은 특성을 가지고 있어, 새로운 고화방법이 필요하다. KAERI에서는 탈염소화법을 이용하여 염소를 탈리하고, 일반적인 유리매질에 고화하는 연구방법을 제안하였다. 본 연구에서는 기존의 탈염소화법에 사용된 합성무기복합체(SAP, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$)에 첨가물로서, Fe_2O_3 및 B_2O_3 를 부가하여 5성분계의 복합체를 제조하고, 조성에 따른 탈염소화반응 및 고화체의 특성을 조사하였다. 탈염소화 반응은 조성에 따른 생성물의 변화 경향은 크지 않았으며, 유사한 반응메커니즘으로 주어진 시간 내에 반응이 진행되는 것으로 나타났다. Si-rich phase와 P-rich phase를 화학적으로 연결시켜주는 Al_2O_3 와 B_2O_3 의 함량이 높은 경우에는 고화체내 상분리의 정도는 상대적으로 낮게 나타나며, 구성원소의 분포가 보다 균일한 형태를 보였다. PCT-A 침출시험법을 통한 조성에 따른 내구성의 평가결과, 기준조성을 벗어나는 경우에는 내침출성이 낮게 나타났으나, EA glass(Environmental Assessment glass)의 값보다는 우수한 것으로 확인되었다. 이상의 결과로부터, 주어진 적정 Si와 P의 조성분율하에서, Al과 B의 함량변화는 고화체의 미세구조와 내침출성에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었으며, 미세구조와 내침출성의 연관관계에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

중심단어: 탈염소화, 고화, 염폐기물, 합성무기복합체, 고화체, 침출 안정성

1. 서론

전기화학적 방법을 이용하여 사용후핵연료에서 재사용이 가능한 U 및 TRU 금속을 회수하는 파이로프로세싱(Pyroprocessing)에서는 전해질로서 알칼리 금속염화물을 사용하며, 이 과정에서 방사성 폐기물로서 염화물 형태의 핵분열생성물이 함유된 염폐기물이 발생된다[1]. PWR 사용후핵연료 파이로프로세싱에서 발생하는 염폐기물은 두 가지로 전해환원공정에서 발생하는 I/II족 핵종을 함유한 LiCl 염폐기물과 전해제련공정에서 발생하는 희토류 핵종을 함유한 LiCl-KCl 공용염폐기물이 있다[1]. 희토류를 함유한 LiCl-KCl 공용염폐기물은 반응증류(reactive distillation)공정을 통해 정제된 공용염과 산화물 형태의 희토류로 분리가 가능하며[2], 이 때 분리된 희토류 산화물은 비교적 용이하게 유리고화체의 형태로 제조할 수 있다. 그러나 I/II족 핵종을 함유한 LiCl 염폐기물에서 핵종만을 분리하는 것은 쉽지 않으며, 경막결정화공정을 통해 정제된 LiCl 염과 I/II족 핵종이 농축된 LiCl 염으로 분리될 수 있다[1]. 이 때 배출되는 I/II족 핵종 농축 LiCl 염은 모두 염화물 형태의 혼합물로서 휘발성이 크고 물에 대한 용해도가 높기 때문에 반드시 안정한 형태로 고화하여 처분하는 것이 필요하다[3].

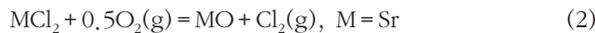
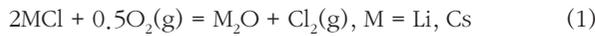
금속염화물을 고화하는 방법으로 염소(chlorine)를 고정화하는 광물 또는 염소와 상용성이 있는 유리매질을 이용하여

직접 고화하는 방법이 있다[4-7]. 미국 ANL(Argonne National Laboratory)에서는 LiCl-KCl계 폐기물에 대한 고화매질로 sodalite를 이용하는 방법을 개발하였으며[8-12], 러시아 RIAR(Research Institute of Atomic Reactors)의 경우에는 NaCl-KCl계에 대하여 상용성이 있는 인산계 유리매질을 개발하였다[13]. 그러나 광물을 사용할 경우에는 염소를 고정화 할 수 있는 양이 낮으며, 염소와 상용성이 있는 유리의 경우에는 상대적으로 내구성이 낮은 단점을 가진다.

이와 달리 고화체 제조에 있어 문제점을 야기하는 염소를 금속염화물에서 제거(탈염소화)한 후 고화체를 제조하는 방법은 금속염화물을 열적으로 안정한 형태로 전환한 후 고온에서 고화체를 제조할 수 있기 때문에 다양한 매질을 적용하여 안정한 형태로 고화/처분하는 것이 가능하다[4,13]. 금속염화물을 탈염소화한 후 고화체를 제조하는 방법은 탈염소화 과정에서 금속염화물이 산화물로 전환되며, 이 때 금속염화물의 종류에 따라, 약 35~50wt% 정도 무게감량이 발생되고, 탈염소화 후 생성된 산화물들은 일반적인 유리고화 또는 세라믹고화에 쉽게 적용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서 금속염화물 내에 존재하는 염소를 탈염소화 후 고화하는 방법은 처분대상 폐기물의 감량, 고화체 제조의 용이성, 고화체의 안정성 등의 측면에서 우수한 효과를 얻을 수 있다.

본 연구팀에서는 붕규산 유리와 인산유리의 주성분인 SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 로 구성된 합성무기복합체(SAP)를 이용하여

금속염화물 형태의 염폐기물을 탈염소화 반응을 거쳐 열적으로 안정한 생성물로 전환한 후, 유리매질을 첨가하여 소결함으로써 안정한 고화체를 제조하는 기술을 개발하였다. 제조한 무기합성복합체를 이용한 염폐기물의 탈염소화 반응은 산화조건하에서 SAP무기매질내에 존재하는 무기산화물과 반응하여 알칼리 금속 인산화물, 알루미늄-규소산화물, 알루미늄-인 산화물들로 얻을 수 있다[14,15]. 탈염소화 반응은 간단히 아래의 반응식으로 표현할 수 있으며, 금속염화물의 산화물 형태로 전환과 휘발되는 염소의 양으로부터 정확하게 무게감량을 예측할 수 있다. 본 논문에서 사용된 반응비를 고려하면, 약 40wt%의 무게 감량을 예측할 수 있다.



최근에는 상기 SAP의 기본 물질계에 염과의 반응성을 향상시키는 Fe₂O₃와 유리매질의 가교역할을 수행하는 B₂O₃ 등을 부가한 5종의 산화물로 구성된 합성무기복합체(U-SAP)을 개발하여 탈염소화 반응 후 바로 고화체를 제조할 수 있는 단순화된 고화공정을 도출하였다[14-17].

본 연구에서는 합성무기복합체(U-SAP)을 이용하여 염폐기물의 탈염소화 및 고화체시험을 통해 U-SAP조성에 따른 반응속도, 생성물 및 고화체의 구조적 특성과 침출특성을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

합성무기복합체(U-SAP)는 솔젤법을 이용하여 제조하였으며, TEOS(Tetraethyl orthosilicate, Aldrich, 98%), 염화알루미늄(AlCl₃ · 6H₂O, Junsei, 98%) 및 인산(H₃PO₄, Junsei, 85%), 염화철(FeCl₃, Aldrich, 97%)과 붕산(H₃BO₃, Yakuri Pure Chemical) 등을 Si, Al, P, Fe, B의 원료로 사용하였다. 각각의 원료물질들은 U-SAP의 조성을 고려하여 일정한 물비의 양만큼 취하여 에탄올(EtOH) 또는 증류수에 녹인 후 혼합하였고, 이를 70°C에서 3일 간 숙성한 후 90°C 및 110°C에서 약 3일 간 서서히 건조시켰으며, 650°C의 전기로에서 약 12 시간 동안 열처리하여 제조하였다. 이 과정을 통해 얻어진

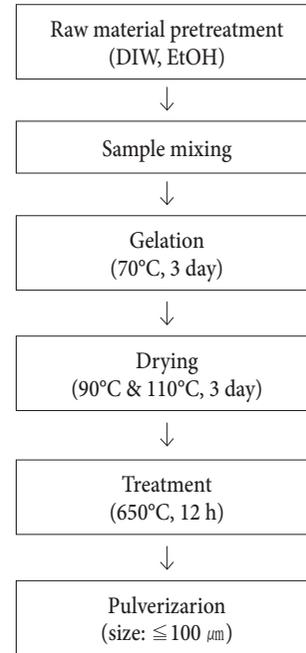


Fig. 1. Synthetic procedure of inorganic composites in this study.

Table 1. Composition of Inorganic composites used in this test (unit: wt%)

Sample Name	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Standard REF (U-SAP)	45	17	25	11	2	
A1	A-I Al increase	42	23	23	10	2
	A-D Al decrease	48	11	27	12	2
B	B-D B decrease	47	18	27	5	2
	B-I B increase	42	16	23	17	2

시료는 100 μm 이하로 분쇄하였으며, 이상의 sol-gel을 이용한 U-SAP 제조과정을 Fig. 1에 나타내었다.

U-SAP의 기준조성(Table 1의 U-SAP)은 이전의 시험 결과를 통해 설정된 것으로, U-SAP을 이용하여 제조한 고화체는 규산계 유리와 인산계 유리를 포함하고 있으며, 내구성의 측면에서는 인산계 유리가 상대적으로 낮은 안정성을

가진다[14-17]. 일반적으로 2성분계 인산유리($M_2O-P_2O_5$, M= alkali or alkali earth metal)는 제 3의 성분을 부가함으로써, 내구성을 높이며, 주요한 첨가성분으로는 B, Al, Fe 등이 있다 [18]. 또한 봉산은 규산계 유리에서 공정온도(융점)를 낮추면서, 내구성을 유지하거나 증진시키는 효과를 가지는 물질로 잘 알려져 있다. 본 연구에서는 이러한 점을 고려하여 기준 조성인 U-SAP 대비 Al_2O_3 와 B_2O_3 의 조성을 변화시켜 합성 무기복합체를 제조하였으며, 그 조성을 Table 1에 나타내었다.

실험에 사용된 모의 염폐기물은 LiCl, CsCl, $SrCl_2$ (Alfa Aesar, 99%) 등의 시약을 이용하여 각각 90wt%, 6.8wt%, 3.2wt% 등의 조성을 가지도록 제조하였다. 모의 염폐기물을 제조하기에 앞서 위의 시약들은 200°C에서 약 4시간 동안 가열하여 수분을 완전히 제거한 후 사용하였으며, 수분의 존재 유무를 열적무게감량 분석(TGA)을 통해 확인하였다.

모의 염폐기물의 탈염소화 반응에서 U-SAP과 모의 염폐기물의 혼합비는 기존의 연구결과를 활용하여 2:1(무게기준)로 설정하였고, 반응온도는 650°C로 고정하였으며, 이 때 탈염소화 반응이 원활하게 진행하기 위해 1 L/min의 속도로 산소를 주입하였다[17]. 이러한 탈염소화 반응을 위해 U-SAP과 모의 염폐기물의 혼합은 Ar 분위기의 글러브 박스 내에서 수행되었다. 시간에 따른 모의 염폐기물의 탈염소화 진행상황을 확인하기 위해 일정시간 간격으로 반응물의 무게를 측정하였으며, 탈염소화 반응을 완료한 후 열적무게감량(TG)를 측정하여 산출된 탈염소화 반응율과 비교하였다. 탈염소화 반응생성물의 고화체 제조를 위해 탈염소화 생성물을 100 μm 이하로 분쇄하여 graphite에 담고, Ar 분위기하 1150°C의 운전온도에서 4시간 동안 열처리하여 고형화시료를 제조하였다. 이상의 탈염소화 반응 및 고화체 제조를 위한 조건은 Table 2에 나타내었다.

이상의 실험에서 얻어진 탈염소화 생성물과 고화체의 구조적 형태를 살펴보기 위해 X-선 회절분석(X-ray powder diffraction, XRD, Rikaku, Cu K α radiation)을 수행하였고, 고화체의 미세구조 및 구성 성분들의 분포특성을 살펴보기 위해서 전계방출 주사전기현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, FEI Company, Magellan 400)을 이용하여 표면분석을 수행하였다. PCT-A 정적침출시험법(ASTM Standard C 1285-02)을 이용하여 고화체의 내침출성을 평가하기 위해서 고화체 시료를 75~150 μm 크기로 분쇄한 후, 시료 1 g을 취하여 테프론(Teflon) 용기(용량: 30 ml)에

Table 2. Conditions for dechlorination & consolidation for surrogates waste

Dechlorination conditions		Solidification conditions	
Inorganic composite/Salt Ratio in mass	2:1	Temp(°C)	1150
Temp(°C)	650	Time(h)	4
Time(h)	24	Atmosphere	Ar
Atmosphere	O ₂		

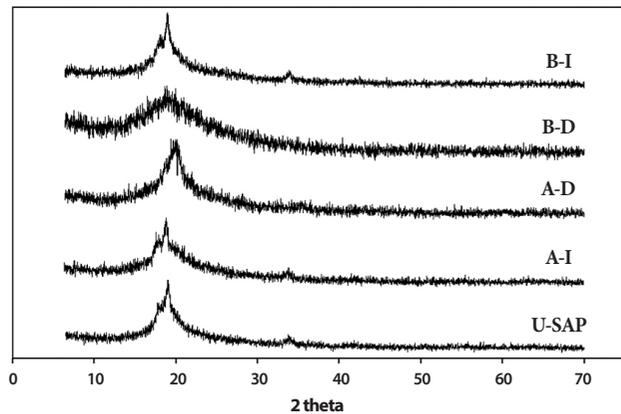


Fig. 2. XRD-patterns of prepared inorganic composites with different batch compositions.

담고, 시료 1 g에 대하여 증류수 10 ml의 비로 90°C에서 7일 간 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성무기복합체 구조적 특성

조성변화에 따른 U-SAP의 구조적 변화를 살펴보기 위해 합성/제조된 U-SAP의 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보여지는 것처럼, 대부분의 무기복합체는 대체로 비정질상을 나타내었으며, 2 theta 20° 전후의 특성피크는 SiO₂ 또는 AlPO₄에 의한 것으로 보여진다. U-SAP 대비 Al₂O₃를 증가시킨 A-I와 B₂O₃를 증가시킨 B-I는 U-SAP과 구조적 형태가 매우 유사한 것으로 확인되었다.

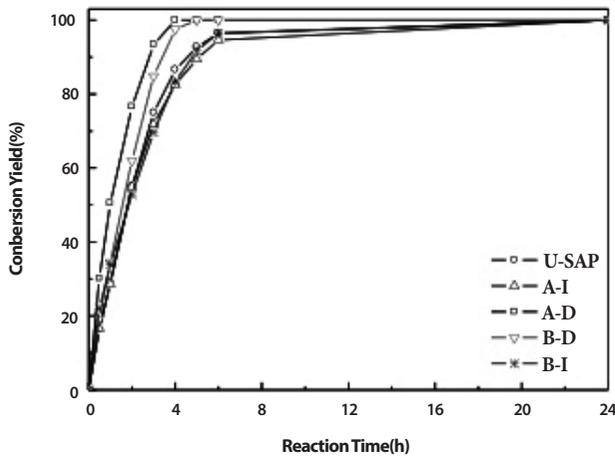


Fig. 3. Reaction behavior with time at 650°C (U-SAP/Salt = 2:1 in mass).

U-SAP 대비 Al_2O_3 를 감소시킨 A-D 또한 유사한 결정상을 가지고 있는 것으로 판단되나, 타 복합체와는 다른 위치의 특성 피크를 확인할 수 있었다. U-SAP 대비 B_2O_3 를 감소시킨 B-D는 다른 복합체들이 가지는 결정상의 특성피크가 사라진 비정질특성을 보였다.

3.2 탈염소화 반응특성

U-SAP의 조성변화에 따른 염폐기물의 탈염소화 반응특성을 살펴보기 위해 Table 1에 나타난 조성을 갖는 매질을 이용하여 모의 염폐기물의 탈염소화 반응을 실시하였다. 이러한 탈염소화 반응과정에서 염소함량을 고려한 이론적인 무게감량 대비 일정시간 간격에서의 무게감량을 비로 산출하여 탈염소화 반응율을 도출하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 것처럼, U-SAP을 비롯하여 조성을 달리한 모든 매질에 대해 반응시간이 4시간이 경과하는 동안 탈염소화 반응이 급격히 진행되고 있음을 알 수 있고, 반응시간이 6시간 경과하였을 때 90% 이상의 탈염소화 반응율을 보였으며, 그 이후부터는 반응이 서서히 진행되어서 24시간이 경과하였을 때 탈염소화 반응이 종료되었다. U-SAP을 이용하여 모의 염폐기물의 탈염소화를 진행할 경우 반응시간이 6시간 내외에서 약 95% 이상의 탈염소화 반응율을 보였으며, 이후 탈염소화 반응이 서서히 진행되어 24시간 경과 시 반응이 완료됨을 확인하였다. A-I와 B-I의 경우 또한 U-SAP을 이용한 탈염소화 반응에서와 같은 반응율

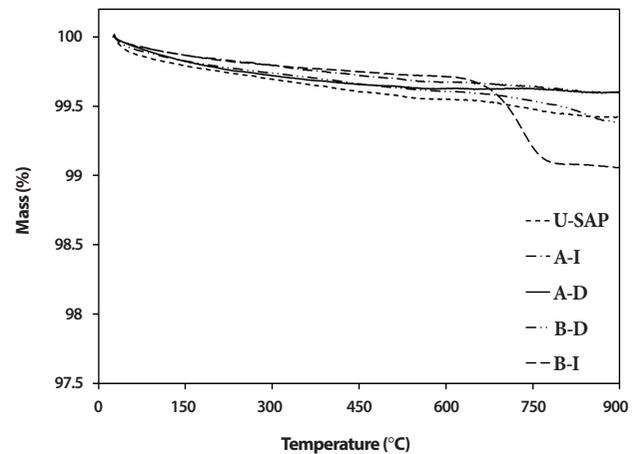


Fig. 4. Thermogravimetric analysis of reaction products after the dechlorination(TGA condition: 200 ml- air/min, heating rate = 10°C/min).

변화를 보였다. Fig. 2에서 확인되었듯이 U-SAP과 A-I 및 B-I는 복합체의 구조적 형태가 유사하였으며, 이 특징이 탈염소화 반응율 변화의 유사성과 관련성이 있을 것으로 판단된다. A-D와 B-D의 경우에는 반응시간이 6시간 경과하였을 때 탈염소화 반응율이 100% 도달하였으며, 이는 U-SAP의 경우보다 반응효율이 높은 것임을 알 수 있다. 이전의 연구에 따르면, 염폐기물의 탈염소화에 관여하는 물질은 SiO_2 와 P_2O_5 인 것으로 알 수 있다. Table 1에서 볼 수 있듯이 A-D와 B-D의 조성에서 SiO_2 와 P_2O_5 의 함량은 U-SAP을 포함한 다른 합성 무기복합체에 비해 상대적으로 높음을 알 수 있으며, 이 함량의 차이가 모의 염폐기물의 탈염소화 반응거동에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

이상의 일정시간 간격에서의 무게감량을 이용하여 산출된 탈염소화 반응율은 고온에서 상온으로 냉각하여 무게를 측정 후 다시 고온에서 반응시키는 과정을 반복하여 얻은 결과이기 때문에 최종 반응율의 산출에 오차가 발생할 수 있다. 이러한 오차를 고려하여 Fig. 3에 나타낸 모의 염폐기물의 탈염소화 반응율을 검증하고자 상온에서 900°C까지 10°C/min의 속도로 승온시키면서 상기의 실험에서 얻어진 탈염소화 반응생성물의 열적무게감량(TG)을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 열적무게감량 측정은 대기 중에서 시료를 취급하면서 진행되었으며, 이 과정에서 수분이 시료에 혼입되어 Fig. 4에서와 같이 300°C 이하에서 무게감량이 나타난 것으로 판단된다. Fig. 4에서 보는 것처럼,

합성무기복합체 B-I를 이용하여 수행한 탈염소화 생성물을 제외한 모든 탈염소화 생성물에서 수분에 의한 감량 외의 무게감량은 거의 없었으며, 이는 Fig. 3의 결과와 거의 유사함을 알 수 있다. 그러나 합성무기복합체 B-I를 이용한 경우에는 Fig. 3에 나타낸 탈염소화 반응율과 달리 탈염소화 반응온도인 650°C와 700°C 사이의 온도에서 수분에 의한 감량을 제외하고 약 0.5%의 무게감량을 보였으며, 이는 탈염소화 반응과정에서 일정시간 간격으로 무게를 측정하는 과정에서의 오차에서 기인한 것으로 판단된다.

탈염소화 생성물의 구조적 차이를 살펴보기 위해 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 U-SAP을 이용하여 얻은 탈염소화 반응 생성물에서는 SAP을 이용한 모의 염폐기물의 탈염소화 반응을 수행하였던 이전 연구결과에서와 같이 $Li_xAl_xSi_{3-x}O_6$ 과 Li_3PO_4 이 존재하는 것으로 확인되었으며[14-15], 이러한 반응 생성물은 본 연구에서 얻어진 모든 탈염소화 반응 생성물에서도 동일하게 형성함을 알 수 있었다. Fig. 5에 따르면 탈염소화 생성물로서 모의 염폐기물 내 존재하는 Sr 및 Cs과 관련된 결정성 화합물은 확인되지 않았는데, 이는 U-SAP을 이용한 모의 염폐기물의 탈염소화 반응 후 반응 생성물 내 존재하는 Sr 및 Cs 화합물의 함량이 XRD 검출한계 미만으로 존재하기 때문으로 판단되며, 이들의 화합물은 염소화 반응특성을 고려할 때, 이전 연구결과에서와 같이 유사한 형태의 화합물로 존재할 것으로 판단된다[15].

이상의 결과들을 통해 조성을 변화시켜 제조한 U-SAP 이용 모의 염폐기물의 탈염소화 반응은 반응속도 측면에서의 미소한 차이는 있으나 거의 유사한 형태의 반응거동을 가지는 것으로 판단되며, 이는 염폐기물의 탈염소화 반응 메커니즘에 관여하는 물질인 SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 등이 다른 조성비를 보이고는 있으나 모든 합성무기복합체에서 충분히 존재하기 때문으로 판단된다.

3.3 고화체 제조특성

모의 염폐기물 탈염소화 반응 생성물을 소결하여 고화체를 제조하였으며, 이 때 얻은 고화체의 단면의 형태를 Fig. 6과 같이 나타내어 U-SAP 조성변화에 따른 고화체의 외형적 특성을 살펴보았다. U-SAP의 경우에는 상분리(phase separation)와 기공(pore)이 없는 외형적으로 균질한 형태의

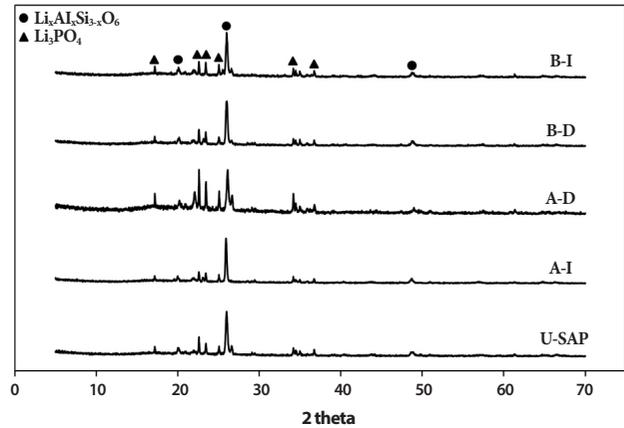


Fig. 5. XRD-patterns of reaction products after the dechlorination (at 650°C for 24 h).

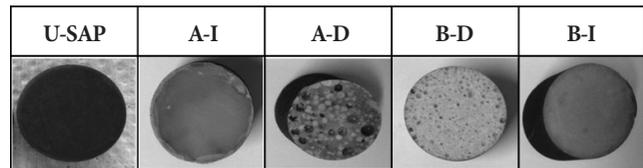


Fig. 6. Photographs of consolidated forms (test condition: 1150°C for 4 hrs).

고화체를 형성하였다. B-I의 경우 또한 U-SAP 고화체와 같이 상분리와 기공이 존재하지 않는 외형적으로 균질한 고화체의 형태를 보였고, 합성무기복합체 A-I를 이용한 고화체는 상분리가 존재하였으나 기공이 없는 비교적 균질한 형상을 나타내었다. 이들과 달리 A-D의 경우에는 고화체의 단면에서 다양한 크기의 기공과 상분리가 확인되었고, B-D를 이용하여 제조한 고화체의 단면에는 미세한 크기의 기공과 상분리가 많이 존재하는 것으로 확인되어 A-D와 B-D를 이용하여 제조한 고화체는 불안정한 구조를 형성함을 알 수 있었다. 이러한 외형적 형상에 대한 결과를 볼 때 고화체를 구성하는 조성에서 U-SAP 대비 Al_2O_3 또는 B_2O_3 의 함량이 높을 때 상분리 및 기공이 존재하지 않고, 비교적 균질한 형태의 고화체를 제조할 수 있음을 확인하였다. 이는 SiO_2 와 P_2O_5 의 가교역할을 하는 Al_2O_3 및 B_2O_3 가 충분히 존재한 것에서 기인한 것으로 판단되며, 이러한 이유에서 Al_2O_3 및 B_2O_3 의 함량이 낮고 SiO_2 및 P_2O_5 의 함량이 높은 A-D와 B-D의 경우에는 상분리와 기공이 다량 생성된 것으로 판단된다.

상기 고화체의 미세구조를 관찰하고자 FE-SEM을 이용한

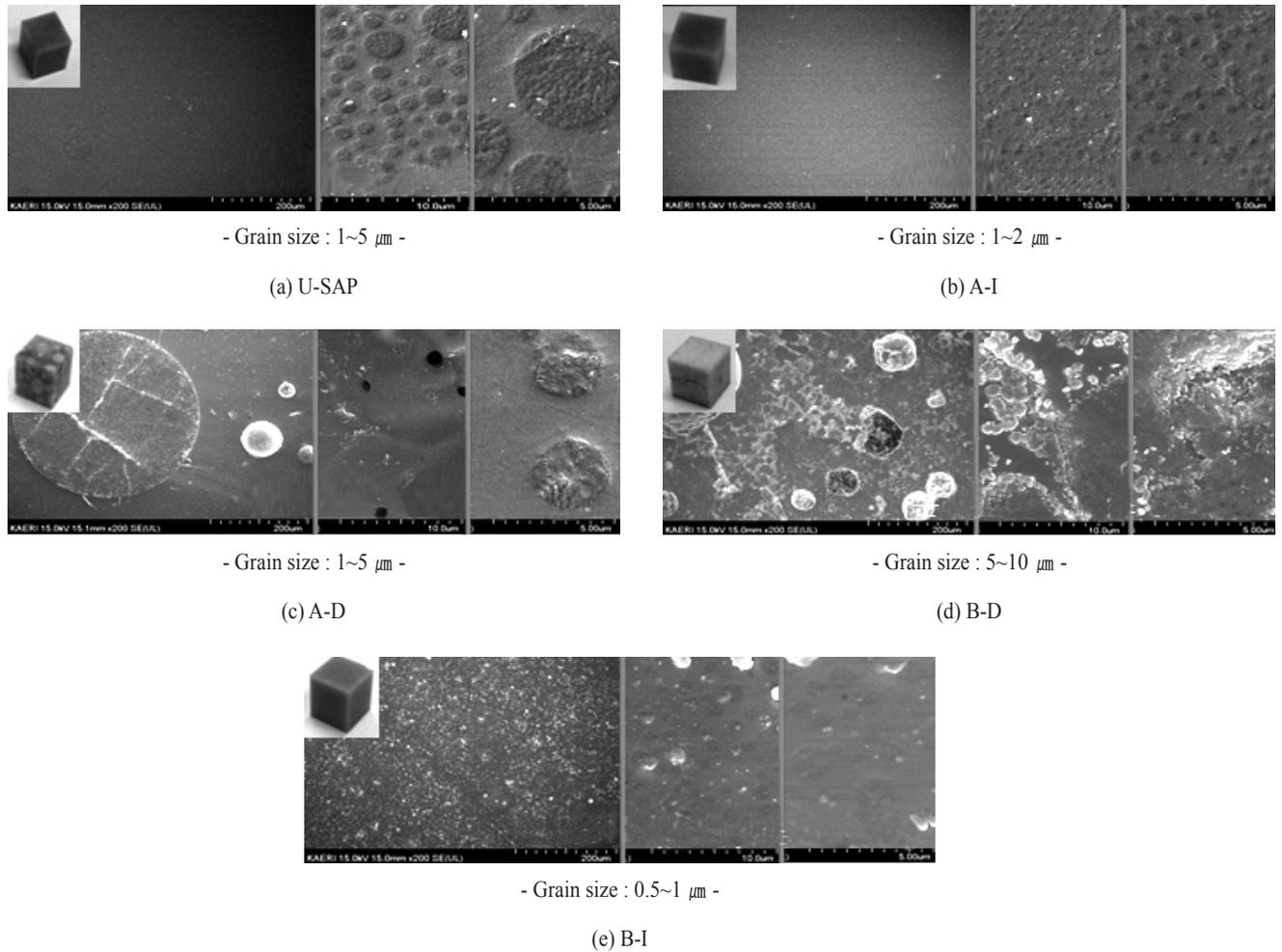


Fig. 7. FE-SEM-image of consolidated form with different compositions.

표면분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 600 μm 의 영역 내에서 U-SAP을 이용하여 제조한 고화체의 미세구조는 육안으로 관찰한 거시적인 형상에서와 같이 균질한 형태를 보였으나 10~30 μm 영역 내에서는 상분리가 존재함이 확인되었으며, 분리된 상의 사이즈는 1~5 μm 내외의 입자들로 구성되어 있었다. U-SAP을 이용한 고화체와 같이 거시적으로 균질한 형태를 띠었던 합성무기복합체 A-I를 이용하여 제조한 고화체 또한 600 μm 영역 내에서는 비교적 균질 하였고, 10~30 μm 범위에서는 상분리가 확인되었으나 U-SAP의 경우에 비교해 분리된 상의 크기가 작고 크기범위가 좁은 형태를 보여 U-SAP의 경우보다 미세적인 균질성이 높은 것으로 판단되었다. 합성무기복합체 B-I를

이용하여 제조한 고화체는 600 μm 영역 내에서도 미세한 크기의 상분리가 존재함이 확인되었으며, 10~30 μm 범위에서 관찰한 결과 분리된 상이 균일하게 분포하지 않았으며, 분리된 상의 크기는 A-I의 경우보다 작고 입경범위가 더 좁았다. 이들과 달리 거시적으로 많은 기공과 상분리가 나타났던 합성무기복합체 A-D와 B-D 고화체들은 600 μm 영역 내에서도 상분리가 존재하였고, 10~30 μm 범위에서 U-SAP의 경우보다 크고 입경범위가 넓은 상분리 입자가 다량 확인되었다. 이러한 미세구조 결과들은 거시적(외형적) 형상과 비슷한 경향을 보임을 알 수 있으나 U-SAP의 경우에는 외형과 달리 다양한 입경범위의 상분리가 존재하여 미세적 균질성은 합성무기복합체 A-I와 B-I를 이용하여 제조한 고화체가

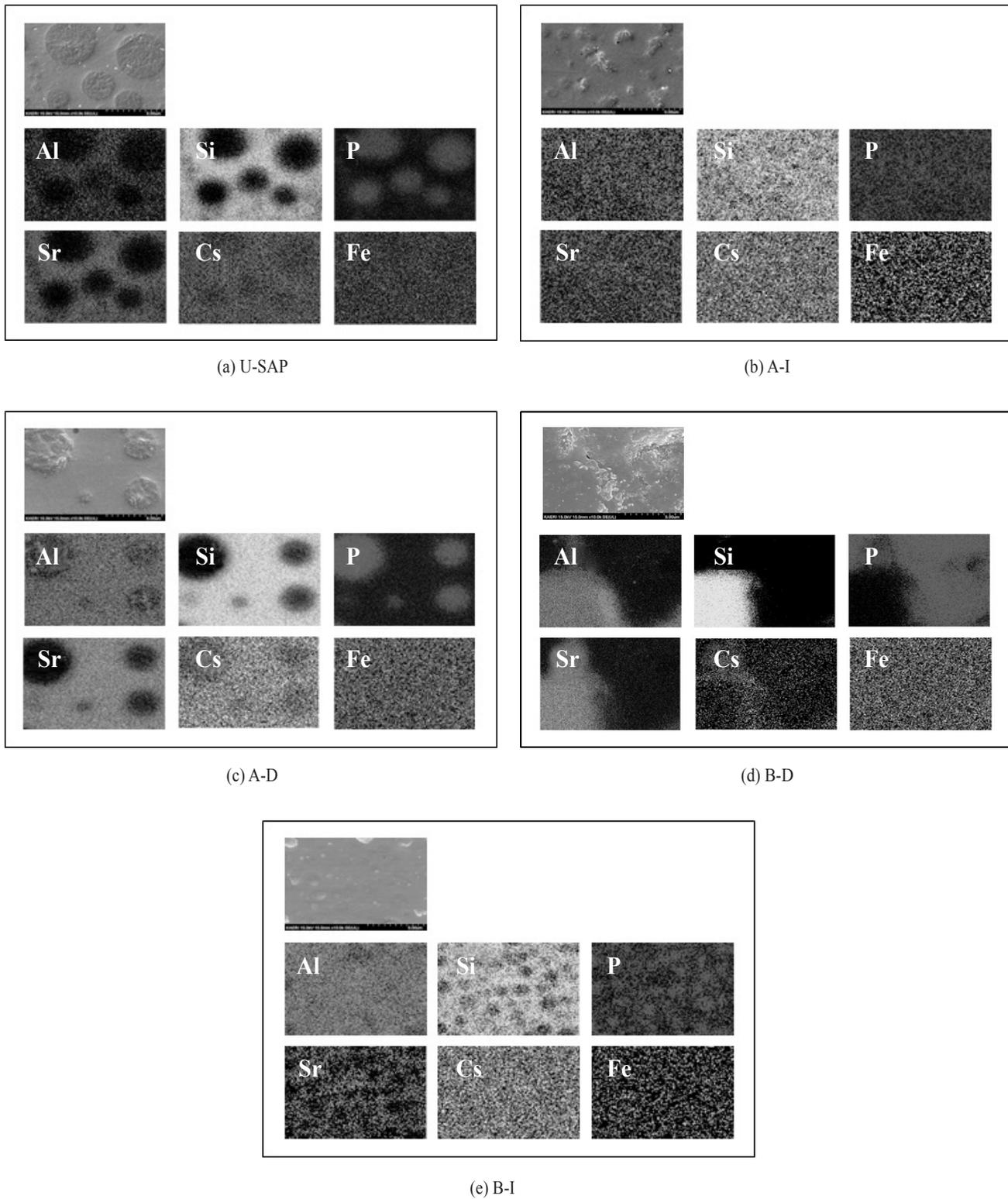


Fig. 8. Micro-structure of consolidated forms by SEM analysis.

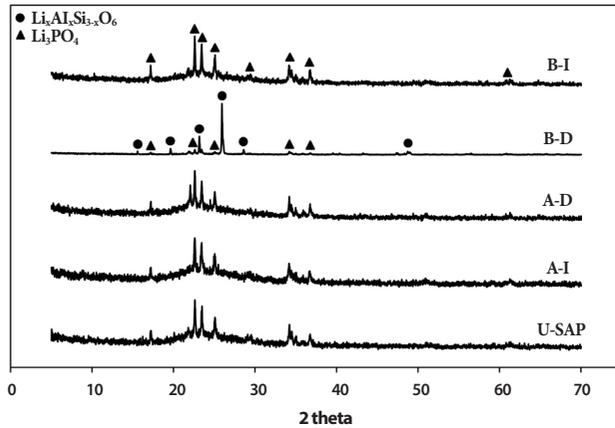


Fig. 9. XRD patterns of consolidated forms.

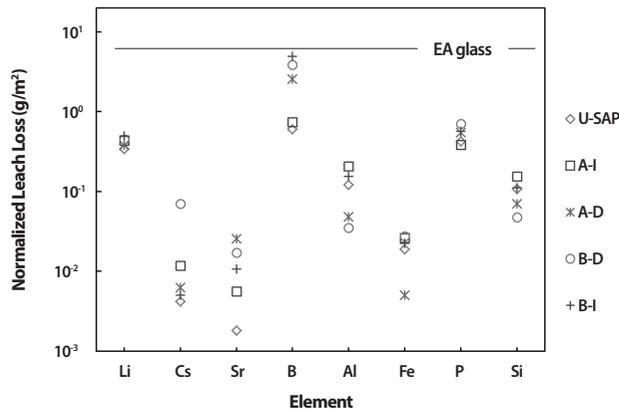


Fig. 10. Normalized mass loss (g/m^2) of consolidated forms (PCT-A test at 90°C for 7 days).

우수할 것으로 예상되었으며, 이에 대한 경향을 고려하여 제조한 고화체 내 주요 성분들의 분포특성을 관찰하기 위해 상분리 입경을 관찰한 $15 \mu\text{m}$ 영역 내에서 SEM-mapping을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 U-SAP을 이용하여 제조한 고화체에서 관측된 분리된 상은 P-rich phase임을 확인하였고, 분리된 상을 Si-rich phase가 둘러싸고 있는 것으로 나타났다. Al은 주로 Si-rich phase에 분포하였고, Sr은 Si의 분포경향과 거의 동일하였으며, Cs과 Fe는 고화체 내 균일하게 분포하고 있음이 확인되었다.

이러한 U-SAP 고화체의 X-ray-Mapping 결과는 Fig. 7에서 크고 넓은 입경의 상분리가 확인된 합성무기복합체 A-D와

B-D를 이용하여 제조한 고화체에서도 거의 유사하게 확인되었다. 합성무기복합체 A-D와 B-D의 경우 기준조성으로 제조한 고화체와 같이 Si-rich phase와 P-rich phase의 분리가 두드러지고 P-rich phase의 크기와 입경이 비교적 크고 넓은 것으로 나타났다. 이와 달리 합성무기복합체 A-I와 B-I를 이용하여 제조한 고화체의 경우에는 상분리에 의한 영향 없이 고화체 구성성분들의 분포가 균일하게 형성되어 있었으며, 이는 SiO_2 와 P_2O_5 에 대한 Al_2O_3 와 B_2O_3 의 가교역할이 잘 구현되어 상분리가 미세한 크기 및 범위에서 생성된 것과 깊은 관계가 있을 것으로 추정된다.

고화체의 구조적 형태를 살펴보기 위해 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에 따르면 U-SAP을 이용하여 제조한 고화체는 유리질과 결정상 화합물이 공존하는 형태로서 결정성 화합물은 탈염소화 반응 생성물에서 확인된 Li_3PO_4 였으며, 이 물질은 고화체 제조조건에서도 화학적 형태를 유지하는 것으로 판단된다. 이러한 구조적 형태는 합성무기복합체 A-I, A-D, B-I 등을 이용하여 제조한 고화체들에서도 확인되었다. 이들과 달리 합성무기복합체 B-D를 이용하여 제조한 고화체 결정성 화합물을 구성하고 있었으며, 주요 결정성 화합물은 $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ 였고, 이 화합물과 함께 Li_3PO_4 가 결정성 화합물로 존재하는 것으로 확인되었다.

고화체의 내침출특성을 평가하기 위해 제조된 고화체들을 분말화하여 침출시험(PCT-A)을 실시함으로써 각 고화체의 침출율(normalized leach loss)을 산출하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼, U-SAP을 이용하여 제조한 고화체가 비교적 내침출성이 높은 것으로 확인되었다. 고화체 내 구성원소들의 침출율에서 붕소의 침출율이 가장 높은 것으로 나타났고, 특히 거시적 형상과 미시적 형상이 비교적 균질하였던 합성무기복합체 B-I를 이용하여 제조한 고화체에서의 붕소의 침출율이 가장 높게 나타났으며, 이는 고화체 내 B_2O_3 함량이 가장 높은 것과 관련이 있을 것으로 판단된다. 거시적 및 미시적 관찰에서 가장 비균질한 형상을 보였던 A-D 고화체는 불안정한 형상과 달리 내침출성이 비교적 우수한 것으로 확인되었다. 이 결과는 물리적으로 불안정한 형상이 화학적 안정성과 반드시 연관성을 가지는 것이 아님을 보여주는 예시가 되리라 판단된다. Fig. 10에서와 같이 고화체 내 각 구성원소들의 침출율은 U-SAP의 조성 변화에 따라 두드러진 경향을 보이지 않았으며, 모든

고화체의 내침출성이 EA glass에 비해 우수한 것으로 확인되었다.

이상과 같은 U-SAP의 조성을 달리하여 탈염소화 반응 후 제조한 고화체의 물리화학적 특성에 대한 결과들을 종합해 볼 때 주요 구성원소(Si, P, Al)들의 화학적 안정성은 큰 차이가 없는 것으로 보이며, U-SAP 대비 Al_2O_3 또는 B_2O_3 의 함량을 일정수준으로 증가시킬 경우 기공이 없고, 비교적 균질한 형태의 고화체를 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

U-SAP 고화체는 Si-rich phase와 P-rich phase로 구성되어 있고, 이 두 가지 상들에 대해 가교역할을 수행하는 성분들(Al_2O_3 , B_2O_3)의 함량에 따라 고화체의 형상이 달라질 수 있다. 본 연구에서는 합성무기복합체 내 Al_2O_3 또는 B_2O_3 의 함량을 변화시켜 모의 염폐기물의 탈염소화 및 고화체 특성을 평가하였으며, 합성무기복합체 내 상기 성분들의 함량변화가 탈염소화반응 특성에 미치는 영향은 낮고 고화체의 균질성과 화학적 내구성에는 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다. 이상의 결과를 통해, Al_2O_3 또는 B_2O_3 의 함량이 일정수준(17wt% 또는 11wt%) 높은 조성 범위 내에서 복합체를 합성할 경우 비교적 내침출성이 높고 균질한 형태의 고화체를 제조할 수 있을 것으로 판단되며, 이에 대한 세부조성 설정을 위해 추가적인 연구수행이 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 정부(미래과학창조부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(원자력기술개발사업, 2012M2A8A5025801).

REFERENCES

[1] H.S. Lee, G.I. Park, K.H. Kang, J.M. Hur, J.G. Kim, D.H. Ahn, Y.Z. Cho, and E.H. Kim, "Pyroprocessing Technology Development at KAERI", Nucl. Eng. Tech-

nol., 43(4), 317-328 (2011).
 [2] H.C. Eun, J.H. Choi, T.K. Lee, I.H. Cho, N.Y. Kim, J.U. Yu, H.S. Park, and D.H. Ahn, "Separation Characteristics of $NdCl_3$ from LiCl-KCl Eutectic Salt in a Reactive Distillation Process using Li_2CO_3 or K_2CO_3 ", J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol., 13(3), 181-186 (2015).
 [3] Y.Z. Cho, T.K. Lee, H.C. Eun, J.H. Choi, I.T. Kim, and G.I. Park, "Purification of used Eutectic (LiCl-KCl) Salt Electrolyte from Pyroprocessing", J. Nucl. Mater., 437(1-3), 47-54 (2013)
 [4] G. Leturcq, A. Grandjean, D. Rigaud, P. Perouty, and M. Charlot, "Immobilization of Fission Products Arising from Pyrometallurgical Reprocessing in Chloride Media", J. Nucl. Mater., 347(1-2), 1-11 (2005).
 [5] B.L. Meltcalfe and I.W. Donald, "Candidate Waste-forms for the Immobilization of Chloride-Containing Radioactive Waste", J. Non-Cryst. Solids, 348, 225-229 (2004).
 [6] Y.G. Lavrinovich, M.V. Kormilitsyn, V.I. Konovalov, I.V. Tselishchev, S.V. Tomilin, and V.M. Chistyakov, "Vitrification of Chloride Waste in the Pyroelectrochemical Method of Reprocessing Irradiated Nuclear Fuel", At. Energy, 95(5), 781-785 (2003).
 [7] Y.G. Lavrinovich, M.A. Kuzin, M.V. Kormilitsyn, S.V. Tomilin, E.Y. Gribakin, and L.V. Zakharova, "Combined Vitrification of Chloride and Phosphate Wastes by Pyroelectrochemical Reprocessing of Nuclear Fuel", At. Energy, 101(6), 894-896 (2006).
 [8] D. Lexa, L. Leibowitz, and J. Kropf, "On the Reactive Occlusion of the (uranium trichloride + lithium chloride + potassium chloride) Eutectic Salt in Zeolite 4A", J. Nucl. Mater., 279(1), 57-64 (2000).
 [9] M. Lambregts and S.M. Frank, "Characterization of Cesium containing Glass-bonded Ceramic Waste Forms", Micropor. Mesopor. Mater., 64(1-3), 1-9 (2003).
 [10] W.L. Ebert, M.A. Lewis, and S.G. Johnson, "The Precision of Product Consistency Tests Conducted with a Glass-bonded Ceramic Waste Form", J. Nucl. Mater., 305(1), 37-51 (2002).

- [11] L.R. Morss, M.A. Lewis, M. K. Lichmann, and D. Lexa, "Cerium, Uranium, and Plutonium Behavior in Glass-bonded Sodalite, a Ceramic Nuclear Waste Form", *J. Alloys Compd.*, 303-304, 42-48 (2000).
- [12] M.K. Richmann, D.T. Reed, A.J. Kropf, S.B. Aase, and M.A. Lewis, "EXAFS/XANES Studies of Plutonium-loaded Sodalite/Glass Waste Forms", *J. Nucl. Mater.*, 297(3), 303-312 (2001).
- [13] S. Donze, L. Montagne, and G. Palavit, "Thermal Conversion of Heavy Metal Chlorides (PbCl_2 , CdCl_2) and Alkaline Chlorides (NaCl , KCl) into Phosphate Glasses", *Chem. of Mater.*, 12(7), 1921-1925 (2000).
- [14] H.S. Park, I.T. Kim, H.Y. Kim, S.K. Ryu, and J.H. Kim, "Stabilization/Solidification of Radioactive Molten Salt Waste via Gel-Route Pretreatment", *Environ. Sci. Technol.*, 41(4), 1345-1351 (2007).
- [15] H.S. Park, I.T. Kim, Y.J. Cho, H.C. Eun, and H.S. Lee, "Stabilization/Solidification of Radioactive Salt Waste by Using $x\text{SiO}_2$ - $y\text{Al}_2\text{O}_3$ - $z\text{P}_2\text{O}_5$ (SAP) Material at Molten Salt State", *Environ. Sci. Technol.*, 42(24), 9357-9362 (2008).
- [16] H.S. Park, I.T. Kim, Y.J. Cho, H.C. Eun, and J.H. Kim, "Characteristics of Solidified Products containing Radioactive Molten Salt Waste", *Environ. Sci. Technol.*, 41(21), 7536-7542 (2007).
- [17] H.S. Park, I.H. Cho, H.C. Eun, I.T. Kim, Y.J. Cho, and H.S. Lee, "Characteristics of Wasteform Composing of Phosphate and Silicate To Immobilize Radioactive Waste Salts", *Environ. Sci. Technol.*, 45(5), 1932-1939 (2011).
- [18] I.W. Donald, B.L. Metcalfe, S.K. Fong, and L.A. Gerard, "The Influence of Fe_2O_3 and B_2O_3 Additions on the Thermal Properties, Crystallization Kinetics and Durability of a Sodium Aluminum Phosphate Glass", *J. Non-Cryst. Solids.*, 352(28-29), 2993-3001 (2006).