

제올라이트에 의한 용융LiCl 폐기물의 염내포 특성

Salt-Occlusion of Molten LiCl Waste by Zeolite

김정국, 이재희, 이재광, 박근일, 이성호, 김준형

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

현재 원자력연구소에서 개발 중인 사용후핵연료(Spent fuel; SF) 차세대관리기술에서 발생될 폐LiCl 용융염을 안정하게 처리하는 기술을 개발하기 위해 서로 다른 3가지 입자형태를 가진 상용 제올라이트 4A와 5A를 이용하여 920K에서 용융LiCl과 회분식 혼합하여 이온교환시키면서 시료를 채취하여 분석하고, 반응 후 회수한 제올라이트를 EPMA로 분석하였다. 실험결과 고온의 용융LiCl 중에서 제올라이트 A는 Li-이온 및 Cs-과 Cr-이온과 3시간 내에 이온교환 평형상태에 이르며, 단위셀당 최대 약 4개(평균 2.2개)의 Cl-이온을 제올라이트 새공 내에 내포하고 있었다.

Abstract

An advanced spent fuel management process, under development at Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), will generate a molten LiCl waste. To develop an immobilization process, zeolite 4A and 5A, with three different types (powder, pellet and bead) have been used as ion exchangers at 920 K. A sample analysis of molten LiCl and an EPMA analysis of an immobilization product, salt-occluded zeolite(SOZ) showed that an ion exchange between zeolite and molten-LiCl or Cs- and Sr-ions was reached an equilibrium state within 3 hr, and a number of occluded Cl-ion within zeolite pore or cage was maximum 4 (average 2.2) per unit cell.

1. 서 론

현재 원자력연구소에서 개발 중인 사용후핵연료(Spent fuel; SF) 차세대관리기술은 원

자로에서 사용된 SF를 Li-환원법으로 금속전환하여 우라늄 금속으로 저장,관리하는 개념으로, 그 주요 단위공정은 그림 1과 같이 구성되어 있다¹⁾. 금속전환 공정에서는 알칼리, 알칼리 토금속 및 일부 희토류 원소를 제외한 모든 핵분열생성물과 우라늄(U), 플루토늄(Pu)은 모두 금속으로 전환된다. 이 기술을 통해 SF는 1/4로 부피가 감용되며, 세슘(Cs)과 스트론튬(Sr) 같은 알칼리 및 알칼리 토금속 핵종은 염화물 전환특성으로 인해 방사능도 1/2이하로 줄이게 된다²⁾.

금속전환공정에서 사용되는 LiCl 용융염 중에 존재하는 Cs 및 Sr 등의 염화물은 LiCl에 비해 표준생성 자유에너지와 환원전위가 크기 때문에 화학적으로 또는 전기분해 등으로 분리가 불가능하므로 용융염과 동반되어 재순환된다. 그러나 Cs이나 Sr과 같은 핵종은 고방열 특성을 가지고 있어 재순환이 진행됨에 따라 방사능 준위가 크게 증가하므로 그 일부를 배출하는 대신 새로운 용융염을 보충하는 방법으로 Cs와 Sr의 농도를 조절하고 있다. 이렇게 배출된 LiCl 용융염을 “폐용융염 (Waste salt)”이라고 부르는데, 물에 잘 녹으며, 방사선에 잘 분해되어 할로겐과 콜로이드 형태의 금속을 형성하므로 방사성폐기물 처분 수용기준에 맞도록 안정성을 높이고, 고화체로 만들어 고건전성을 갖도록 처리해야 한다³⁾.

약 890K 정도에서 용융되는 폐LiCl 용융염 중에 함유된 방사성 핵종(주로 Cs, Sr)을 고정화시키는 매질로는 열안정성 및 방사선 안정성을 고려하여 제올라이트가 가장 적합한 것으로 알려져 있다^{4,5)}. 제올라이트는 고온에서도 Cs⁺, Sr²⁺-이온과 잘 교환할 뿐만 아니라 결정구조 내의 세공에 Cl⁻-이온을 내포(Occlusion)하는 특성을 지니고 있으며, 이렇게 하여 폐용융염이 내포된 제올라이트(Salt-occluded zeolite; SOZ)는 내침출특성이 매우 우수한 것으로 보고 되고 있다^{6,7)}. 본 연구에서는 폐용융염 고정화 매질로 상용 제올라이트 A형 2종(4A, 5A)을 대상으로 서로 다른 3가지 입자크기(Bead형, Pellet형, 입자형)에 대해 920K에서 회분식으로 이온교환하였을 때 용융 LiCl염이 제올라이트 결정내 세공에 내포되는 특성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

다량의 용융 LiCl에 제올라이트를 회분식으로 혼합하여 제올라이트 매질 내에 LiCl염이 내포되는 특성을 고찰하기 위해 사용한 실험장치는 그림 2와 같다. 반응기는 스테인리스(SUS 316)로 제조하였으며, 반응기 상부의 플랜지에는 입자형 고정화 매질을 담은 Screen basket을 끝에 매단채 용기 내에서 그 높이가 조절되면서 밀봉을 유지하도록 Knob으로 고정되는 봉, 비활성 분위기 유지용 아르곤(Ar)가스 공급 및 배출관, 시료채취관, 열전대, 세라믹 재질의 교반기가 설치되어 있다. 반응기 내부에는 Cs 및 Sr가 세라믹

반응에 흡착되어 농도가 변하는 것을 막기 위해 SUS 316 (두께 1.5 mm)으로 만들어진 1회용 반응기를 두어 이 용기 안에서 반응이 진행되도록 하였다. 반응기의 온도는 열전대와 연결된 저항식 가열로를 이용해 $650\pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 조절하였다. 반응기 상단 플랜지 바로 아래에 증발된 용융염의 응축과 반응관의 냉각을 위해 수냉각 재킷이 설치되었다.

2.2 실험방법

실험에 사용된 폐LiCl용융염은 고발열성 핵종인 Cs과 Sr 외에는 불순물을 거의 함유하지 않는 것을 보고 상업적으로 구입한 LiCl(Aldrich, 99+%)만을 모의 폐LiCl염으로 사용하였으며, Ar분위기의 글로브박스 내에서 용기의 개봉을 포함한 모든 취급이 이루어지도록 하였다. 고정화 매질로 사용된 제올라이트(Aldrich, Molecular Sieves)는 4A[NaA형]과 5A[CaA형]는 Powder-, Pellet-, Bead-type을 구입하여 사용하였으며, 실험 전에 연속되는 4가지 온도 즉, 420, 470, 620, 820K에서 고순도 질소(N_2 , 99.999+%)를 각각 15시간씩 총 60시간동안 통과시키면서 탈수시킨 후 Ar 분위기의 글로브 박스 내에 보관하여 두고 필요량을 꺼내어 사용하였다.

글로브 박스 내에서 LiCl을 취하여 이를 1회용 반응기에 담아 고무마개로 밀봉한 후 후드 내에 설치된 반응기로 가져가 Ar가스가 충분히 Perge되는 상태에서 반응장치 내에 넣는다. 용융LiCl염 중에 포함된 Cs 및 Sr은 CsCl(Aldrich, 99.9%)결정과 SrCl_2 (Aldrich, 99.9%)결정을 글로브 박스 내에서 미리 LiCl결정과 혼합하여 준비하였다. Bead- 및 Pellet-type 제올라이트는 봉에 연결된 Screen Basket에 담아 실험장치 상부에 위치시킨 후 용기 내의 LiCl이 충분히 용융된 이후에 Knob을 조절하여 용융LiCl염내로 담그며, Powder-type은 실험 초기상태에 LiCl 결정과 함께 혼합된 상태에서 온도를 올려 준다.

실험장치의 온도를 올리기 바로 전에 Ar가스 유입/유출관을 차단시키고 반응기의 온도를 923K까지 올린 후 이 온도에서 30분을 유지하며 교반기를 작동시켜 LiCl(용융온도 613°C)이 충분히 용융되도록 한다. LiCl의 용융상태 및 용융염 중의 초기농도를 확인하기 위해 반응개시 전 시료채취를 한 후, Screen basket 봉을 아래로 내려 제올라이트가 용융염 중에 완전히 잠기도록 한다. 계속 반응을 진행되는 동안 처음 2시간 동안은 매 30분마다, 그 이후는 1시간 마다 시료를 채취한다. 용융LiCl염 시료채취는 Ar가스 유입/유출관을 열어 상압이상으로 Ar가스가 흐르도록 유지한 상태에서 시료채취용 Port를 열고 여기에 알루미늄 튜브를 넣고 약간 잔공 흡입한 상태로 튜브를 빼내면 약 0.5 g 정도의 용융염이 튜브로 빨려 들어온 채로 냉각되어 굳어진다. 약간의 진동을 가해 냉각되어 굳어진 염을 제거하고 무게를 잰 후 25 ml 용기에 담아 물을 채운다. 반응이 끝나면 Screen basket 봉을 위로 올려 제올라이트를 용융염에서 분리한 후 냉각시킨 다음 실험장치를 분리하여 Basket에 담긴 고정화 생성물(Salt-Occluded Zeolite; SOZ)을 회수하고 표면에 묻은 채로 굳어진 용융염은 증류수로 씻어준 후 383K로 유지되는 건조기에서 건조시킨다.

용융염 시료는 Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer(ICP-AES, Perkin-Elmer, Optima 4300) 분석하여 용융염 중에 존재하는 Na, Ca, Li, Cs, Sr, Cl 등을 분석하였으며, 회수된 SOZ는 Electron Probe X-ray Micro-Analyzer (EPMA, CAMECA, SX-50)으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 이온교환 및 내포 특성

고정화 매질인 제올라이트에 존재하는 Na-이온(4A형)이나 Ca-이온(5A형)과 용융 LiCl염 중 Li-이온과의 교환은 약 2시간 만에 평형에 도달하였다(그림 3 참조). 폐용융염 중에 함유된 고발열성 핵종인 Cs- 및 Sr-이온은 약 3시간 이내에 평형에 도달하였다. 이러한 결과는 LiCl-KCl 공용염계에서 발생된 폐용융염을 대상으로 제올라이트를 고정화 매질로 사용하여 약 670K정도에서 이온교환 반응을 수행한 ANL의 결과⁴⁾와 매우 유사하였다. 제올라이트 입자별 이온교환 정도는 Powder-type이 가장 많이 이온교환되었으며, Bead-type에 비해 거의 3배 이상에 이르는 것으로 나타났다. 이 결과는 제올라이트 Powder-type을 제외하고는 입자형으로 만들기 위해 최대 약 25%에 이르는 Binder가 포함되어 있는 것을 감안하더라도 매우 큰 차이이다. 이러한 이유는 Powder-type의 경우 다른 2가지 제올라이트와는 달리 실험하는 과정상 LiCl 결정과 미리 혼합하여 온도를 올렸을 뿐 아니라 용융염 중에 미립자로 존재하는 제올라이트가 매우 잘 교반됨으로 충분한 혼합 및 이온교환 조건이 유지되었기 때문으로 보인다. 이에 반해 Screen basket을 사용하여 용융염과 혼합한 경우에도 중앙에 위치한 알루미늄 교반기로 혼합시켰으나 용융염이 basket 내부의 제올라이트 전체에 까지 충분히 이온교환되지 않았기 때문으로 보인다.

제올라이트에 존재하는 양이온(4A의 경우 Na-이온과 5A의 경우 Na- 및 Ca-이온)과 용융염 중에 존재하는 양이온(Li-이온과 고발열성 핵종인 Cs- 및 Sr-이온)간의 교환이 약 2,3시간만에 평형에 도달한 후 회수된 고정화 생성물인 SOZ를 충분한 증류수로 씻은 후 이를 EPMA로 분석한 결과 음이온인 Cl-성분이 SOZ에 존재함을 확인 할 수 있었다. 이 결과는 시료채취한 용융염을 ICP나 EPMA로 분석하여 제올라이트에 존재하는 핵종의 양 이온가만의 합을 구해보면 반응하기 전 순수한 제올라이트에만 존재하는 양 이온가 즉, Na-이온가의 합보다 더 많은 것을 통해서도 알 수 있다. 즉, 양이온가가 더 많음은 곧 이를 보충해주는 음이온이 실제로 SOZ에 존재하여 평형을 이루어야 하기 때문이다.

제올라이트 5A[CaA 형]를 고정화 매질로 사용한 경우 Bead-type은 제올라이트 단위 셀(Unit cell)당 평균 2.2개(최소 0.3개에서 3.9개)의 Cl-이온을 내포하고 있었으며,

Pellet-type은 평균 0.8개(최소 0.3개에서 2.5개)의 Cl⁻이온을 내포하고 있었다. 이러한 결과는 미국 ANL에서 LiCl-KCl 용융염에 대해 Zeolite 4A를 이용하여 고정화할 경우 최대 12개의 Cl⁻이온이 내포된다고 보고한 것^{4,5)}과는 큰 차이를 보이고 있는데 이러한 이유는 고정화 반응온도가 ANL의 경우 670K 정도에서 이루어지나 본 실험의 경우 920K의 상당히 높은 온도에서 이루어져 다음의 3가지 현상에서 기인한 것으로 볼 수 있다.

- i) 고온에서 제올라이트의 이온교환 능력의 일부가 상실한다.
- ii) 다량의 Cl⁻이온이 내포되었으나 고온의 반응조건에서 제올라이트 A형이 제올라이트 Li-A형으로의 전이⁸⁾됨에 따라 제올라이트 4A의 결정내 세공에 내포된 Cl⁻이온의 일부가 다시 배출된다.
- iii) Cl⁻이온이 내포되기 전에 결정전이가 이루어져 결정구조 내 세공이 작아짐으로 소량의 Cl⁻이온만 내포된다.

용융염 중에 제올라이트를 첨가하여 회분식 혼합함으로 고정화 매질과 용융염간에 이루어지는 반응으로는 이온교환, 흡착, 결정전이, 내포의 4가지 반응이 동시 또는 순차적으로 이루어지고 있는데, 핵종 및 이온간에 이루어지는 보다 자세한 메카니즘은 계속 규명하고 있다.

3.2 열 안정성

고정화 생성물인 SOZ를 회수하여 증류수로 충분히 씻은 후 383K의 건조기에서 건조시킨 후 공기 중에서 보관한 시료를 TG로 분석한 결과를 그림 4에 나타내었다. 순수한 용융LiCl염에서 제조된 SOZ는 920K까지 무게감량이 2wt% 정도로 안정하였다. 특히, 저온에서의 무게감량이 1%미만인 것은 일단 SOZ로 만들어지면 공기 중의 수분을 거의 흡수하지 않음을 보여준다. 용융LiCl염에 Cs⁻, Sr⁻이온이 포함된 경우 이러한 수분흡수량이 거의 2%까지 이르고 있는데 이는 SOZ를 구성하는 제올라이트나 염화물 성분에 의하기 보다는 고발열성 핵종인 Cs⁻과 Sr⁻이온이 수분과 친화력을 보이며 물분자를 가지고 있는 것으로도 보인다. 그러나 전체적으로 이러한 수분으로 초기 감량을 포함하더라도 무게감량이 5%정도로 열안정성이 우수하였다. 세부적으로는 Cs⁻이온이 교환된 SOZ가 Sr⁻이온으로 교환된 SOZ보다 더 무게감량이 컸었다. 이러한 결과는 Cs⁻이온의 반휘발 특성과도 연관이 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

LiCl계 폐용융염을 고정화 매질로 핵종을 고정화한 후, 안정하게 처리하는 기술을 개발하기 위해 서로 다른 3가지 입자형태를 가진 상용 제올라이트 4A와 5A를 이용하여

920K에서 용융LiCl과 회분식 혼합하여 이온교환시키면서 시료를 채취하여 성분분석을 실시하고, 반응 후 회수한 제올라이트를 EPMA로 분석하였다. 고온의 용융LiCl 중에서 제올라이트 A는 Li-이온과 3 시간내에 이온교환 평형상태에 이르며, 단위셀당 최대 약 4개(평균 2.2개)의 Cl-이온을 내포하고 있었다. 이렇게 제조된 고정화 생성물은 공기 중에서 흡수된 수분 2%를 포함하여 920K까지 무게감량은 전체무게의 5%정도를 보였다.

참고문헌

1. Jin-Mok Hur, Chung-Seok Seo, Ik-Soo Kim, Sun-Seok Hong, Dae-Seung Kang, and Seong-Won Park, "Development of Electrochemical Reduction Technology for Spent Oxide Fuels," WM'03 Conference, February 23-27, 2003, Tucson, AZ.
2. 신영준 등, "사용후핵연료 차세대관리 공정개발", 한국원자력연구소 기술보고서, KAERI/TR-1509/2000.
3. Nuclear Regulatory Commission. 10 CFR Part 60, "Disposal of High-Level Radioactive Waste in Geological Repositories Procedural Requirements." Federal Register February 25, 1981.
4. M. A. Lewis, D. F. Fisher, and L. J. Smith, "Salt-Occluded Zeolites as an Immobilization Matrix for Chloride Waste Salt," *J. Am. Ceramic Soc.*, **76**(11), 2826-2832(1993).
5. M. A. Lewis, D. F. Fisher, and J. J. Laidler, "Leach Resistance Properties and Release Processes for Salt-Occluded Zeolite A," Argonne National Laboratory, ANL/CMT/CP-77755 (1993).
6. M. A. Lewis, M. Hash, and D. Glandorf, "Effect of Glass and Zeolite-A Compositions on the Leach Resistance of Ceramic Waste Forms," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 465*, Materials Research Society, pp.433-440, 1997.
7. M. A. Lewis, D. F. Fisher, and C. D. Murphy, "Densification of Salt-Occluded Zeolite A Powder to a Leach Resistance Monolith," *Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 333*, p.277-284(1994).
8. 김정국 등, "폐LiCl용융염중 제올라이트A의 결정전이 특성," 2003년 화학공학회 춘계 학술회의, 2003. 4. 25-26, 순천대학교(2003).

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

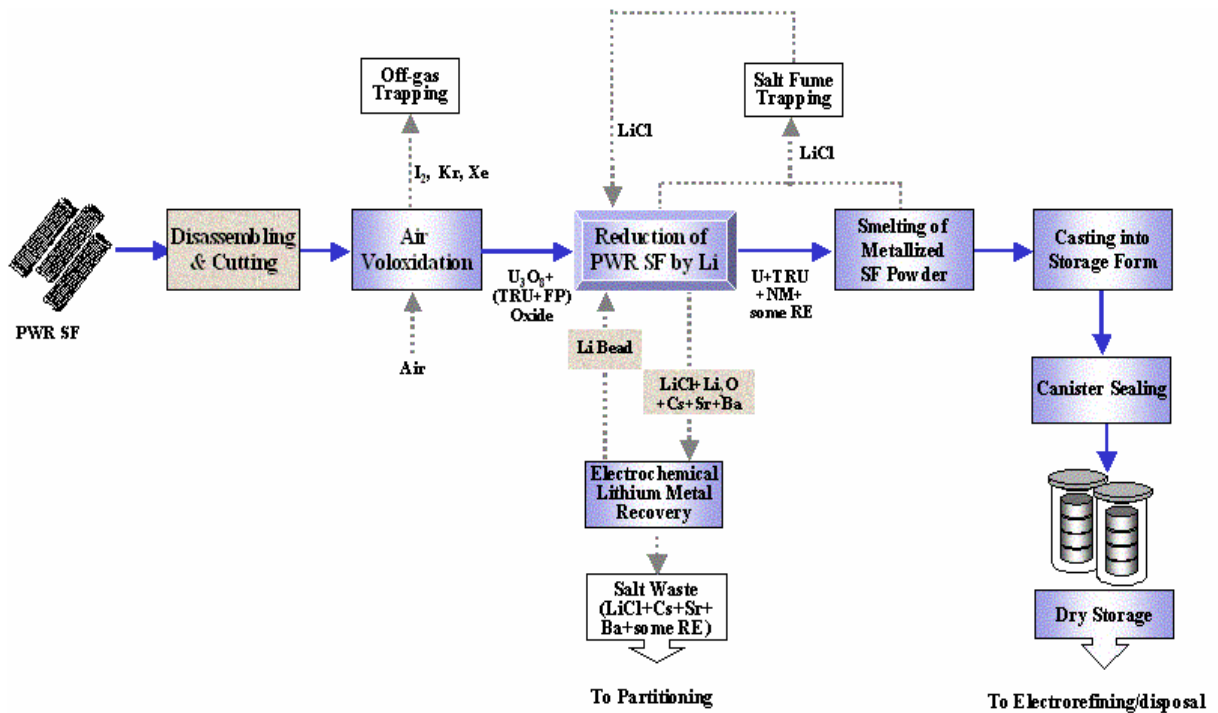


Fig. 1. Flow Sheet of the Advanced Spent Fuel Conditioning Process.

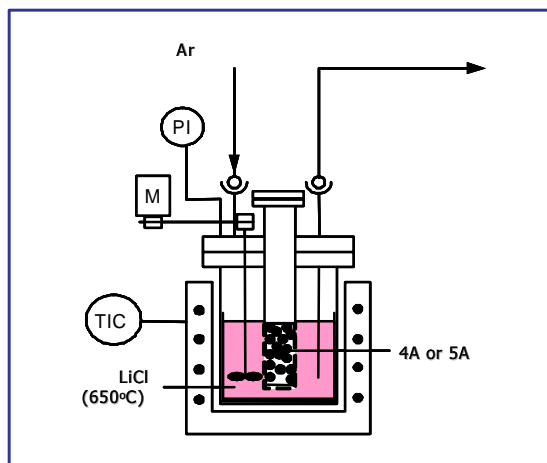


Fig 2. Experimental apparatus

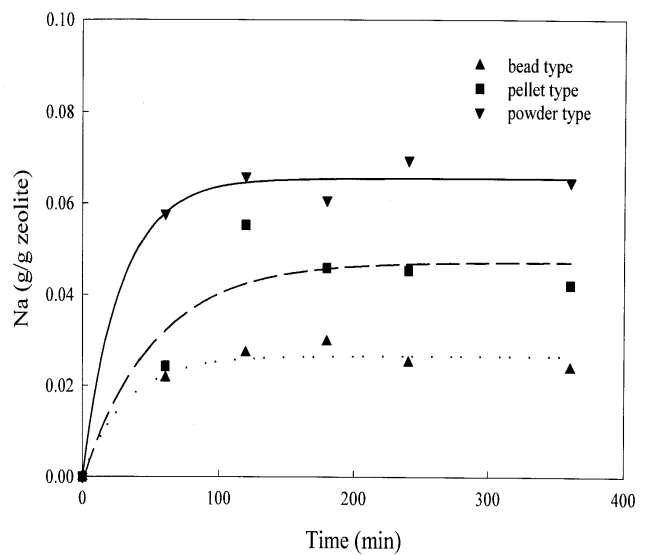


Fig 3. Ion-exchange between molten LiCl and zeolite (920K, Zeolite 4A +)

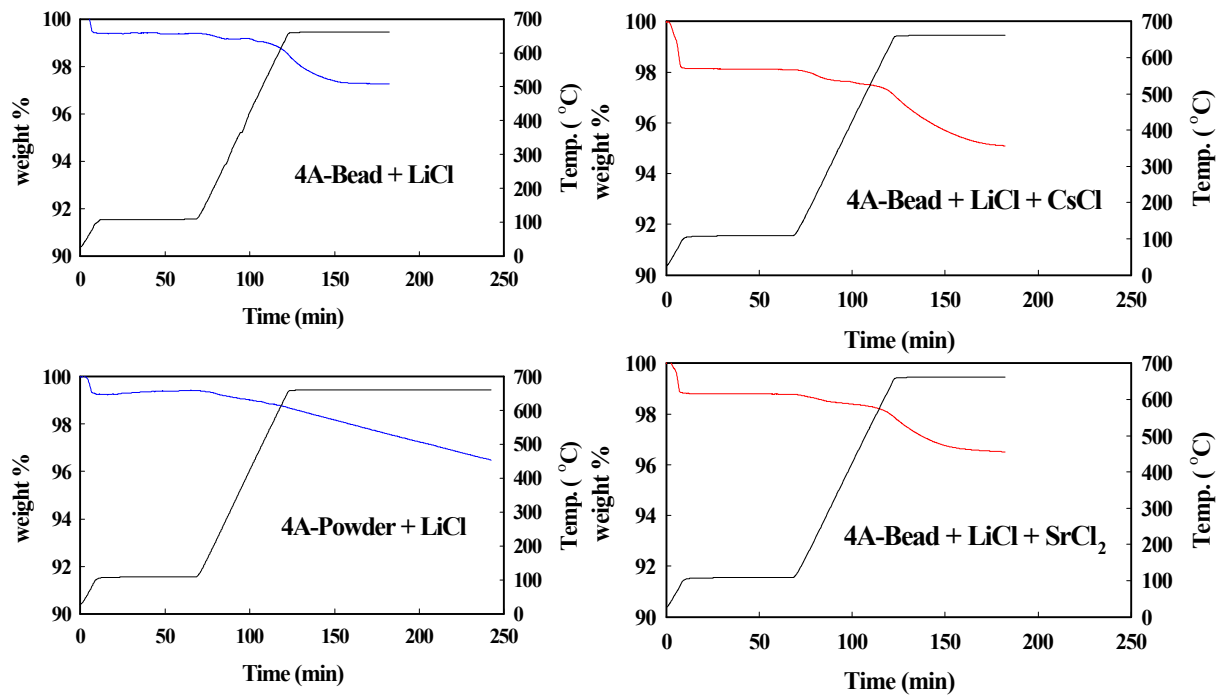


Fig. 4. TG results of SOZ 4A Group