

장수명핵종 소멸처리 기술 개발

**Development of Transmutation Technology for
Long-Lived Radionuclides**

염폐기물 처리기술 개발

Development of Waste Salt Treatment Technology

연 구 기 관
한 국 원 자 력 연 구 원

과 학 기 술 부

제 출 문

과 학 기 술 부 장관 귀하

본 보고서를 “ 장수명핵종 소멸처리기술개발”과제 (세부과제 “염폐기물 처리기술개발”) 의 보고서로 제출합니다.

2007. 6.

주관연구기관명 : 한국원자력연구원

주관연구책임자 : 김 인 태

연 구 원 : 김 준 형

: 김 환 영

: 김 정 국

: 양 희 철

: 조 용 준

: 박 근 일

: 이 성 호

: 강 영 호

: 황 성 찬

: 김 응 호

: 송 태 영

: 장 홍 태

: 이 재 희

: 박 환 서

: 은 희 철

: 양 태 훈

최종연구보고서 초록

과제관리번호	2006-00315 (D-2-3)	해당단계 연구기간	2004.03.01~ 2007.02.28	단계 구분	(3단계) / (3단계)
연구사업명	중 사업명	원자력연구개발사업			
	세부사업명	원자력연구개발 중·장기계획사업			
연구과제명	대 과제명	장수명 핵종 소멸처리 기술개발			
	세부과제명	염폐기물 처리기술개발			
연구책임자	김인태	해당단계 참여연구원 수	총 : 31.82명 내부 : 18.65명 외부 : 13.17명	해당단계 연구비	정부: 3,003,000천원 기업: 0천원 계: 3,003,000천원
연구기관명 및 소속부서명	한국원자력연구원 염폐기물 처리기술개발		참여기업명	-	
국제공동연구	상대국명 :	-	상대국연구기관명 :	-	
위탁연구	연구기관명 :	-	연구책임자 :	-	
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)				보고서 면수	487
<ul style="list-style-type: none"> • 사용후핵연료 전해환원 공정에서 발생하는 LiCl 염폐기물을 제올라이트로 고정화한 후, 이를 세라믹 고화체로 만드는 공정기술을 개발하였으며, 공정변수에 따른 생성물의 주결정상 전이 특성을 규명하여 세라믹고화체를 만드는 적정 혼합조건 (LiCl염/제올라이트 < 0.1, 915°C에서 72시간 열처리)을 도출함. • 제온겔화에 의한 LiCl 염폐기물의 안정화 고화기술을 개발하고 외국의 제올라이트 기술 대비 감용특성 3배, 내침출특성 약 10배 정도 우수한 성능을 확보하였으며, 본 기술을 바탕으로 고온용융염의 직접고화에 적용 가능한 Si-P-Al계 무기 전구물질의 제조 및 적용에 성공함으로써 염폐기물의 제올라이트 고화 시에 부피가 상당히 증가하는 문제를 해결함. • 염폐기물 내에 포함되어 있는 고방열성 알칼리핵종(Cs)의 제올라이트에 의한 핵종제거 메커니즘을 규명하고 Cs 제거용량(약 0.2meq/g 제올라이트) 자료를 확보함. • 공융염폐기물의 재생/재활용 연구를 통해 희토류 핵종의 99.9% 이상을 산화/침전법으로 제거하고, 전체 발생 공융염폐기물 중 95% 이상의 순수 공융염을 재생하며, 최종적으로 발생된 핵종 잔류물은 고화처리가 용이한 산화물로 전환시키는 일련의 공정기술을 개발하고 각각의 단위공정에 대한 운전특성을 파악함. • 사용후핵연료에서 방출된 방사성 요오드 포집용 흡착제(AgX)로부터 회수된 요오드의 NaI, CaI₂ 형태 표적물질 제조용 고순도(> 98%) 분말 제조 및 제조공정도를 제시하고 아울러 NaI 형태를 포함한 적정 표적물질로의 화학적 전환을 위한 반응 특성 기본자료 확보함. 					
색인어 (각 5개 이상)	한글	염화물계 염폐기물, 제올라이트, 고화, 졸겔공정, 재생/재사용, 요오드분말			
	영문	waste chloride salt, zeolite, solidification, sol-gel process, recycle/reuse, CaI ₂ powder			

요 약 문

I. 제 목

염폐기물 처리 기술개발

II. 연구의 목적 및 필요성

사용후 핵연료의 건식처리과정중 전해환원 및 전해정련공정에서 발생하는 염폐기물은 90wt%이상의 비방사성 전해질과 수wt%미만의 핵분열 생성물을 포함하고 있다. 이러한 염폐기물은 물에 대한 용해도가 크고, 고온처리시 핵종의 휘발가능성이 높아, 직접고화하기가 어려운 방사성 폐기물이기 때문에, 간접적인 화학적 경로를 이용하여 안정한 화합물로 전환시켜 처리하는 것이 바람직하다. 특히, 염폐기물내 방사성 핵종은 소량이므로, 핵종을 선택적으로 제거하는 것이 최종처분부피를 낮추는데 매우 필요하다. 따라서 본 연구는 제올라이트를 이용하여 염폐기물을 고화시켜 그 물리화학적 특성과 아울러 고화체의 특성을 평가하였다. 또한 새로운 고화방법으로, 저온에서 염폐기물을 겔화반응에 의해 열적, 수화학적 안정성을 가지는 화합물로 전환시키는 반응시스템을 적용하여, 그 생성물의 안정화특성과 고형화특성을 규명하는 연구를 수행하였다. 이러한 새로운 고효율 고화처리방법에 대한 연구는 사용후 핵연료의 건식처리공정의 경제성과 안정성을 제고시키는데 크게 기여할 것으로 기대된다.

산화물 사용후 핵연료의 전해정련 공정에서는 희토류핵종을 포함하고 있는 많은 양의 공용염폐기물이 발생하는데 전해정련 공정에서 발생하는 공용염폐기물(LiCl+KCl)의 감용을 위하여 공용염폐기물내 포함되어 있는 희토류핵종을 분리한 후 순수한 공용염을 전해정련 공정에 재활용하는 기술을 개발하는 것은 전해정련 공정의 운전성 및 경제성을 위해 매우 중요한 요소가 된다. 발생하는 공

용염폐기물을 전해정련 공정에 재사용하기 위해서는 공용조성이 변하지 않아야 하고 다른 화합물이 존재하여서는 안 되기 때문에 기존의 침전물이나 산화제 첨가방법에 의한 희토류핵종의 제거기술을 사용이 어렵다. 따라서 본 연구에서는 산소분산 방법을 이용하여 공용염내 존재하는 희토류핵종을 산화/침전시켜 1차적으로 순수염을 회수한 후 침전층내 남아있는 순수공용염을 감압증류 공정을 사용하여 휘발/응축시킴으로 2차로 공용염을 회수하는 공용염폐기물 재활용 공정에 대한 연구를 수행하였으며 또한 최종 처분되는 희토류핵종의 처분용이성을 위해 모든 희토류핵종을 산화물로 전환시키는 연구를 수행하였다. 이러한 일련의 공용염 재활용공정에 대한 연구는 폐기물의 감용을 극대화 할 수 있고 전해정련 공정의 운전비용등 경제성을 증대시키는데 크게 기여할 수 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

제 1 부 : S/F 전해완원 공정발생 폐용염의 처리

- S/F 전해완원공정 발생 염폐기물의 고화 처리
 - 제올라이트를 이용한 염폐기물의 고정화 반응특성평가
 - 제올라이트의 결정전이 특성자료 확보
 - 최적 반응비 및 고화체의 특성자료 확보
- S/F 전해완원공정 발생 염폐기물의 핵종제거
 - 제올라이트를 이용한 핵종제거특성 자료

제 2 부 : 저온겔화법(GRSS법)을 이용한 염폐기물의 고화처리기술개발

- 염폐기물의 화학적 반응시스템의 설계
 - 겔화 반응시스템의 겔화물질계의 설계
 - 겔화/안정화/고형화에 의한 고화체 제조개념 설정
- 겔화 반응시스템의 물질계 최적화 연구
 - Si, P, Al, B, Zr, Fe등을 이용한 삼성분 물질계의 특성평가
 - 반응시스템의 화학적, 구조적 특성 규명
- 겔화반응생성물의 안정화 조건 자료 확보

- Li, Cs, Sr 핵종에 대한 화학적 거동 규명
- 생성물의 열적, 수화학적 안정성평가 및 반응조건의 최적화
- 겔화반응생성물의 고형화 조건 자료 확보
 - 유리매질의 종류, 혼합비, waste loading에 따른 수화학적 안정성 평가
 - 최적 고형화 조건 도출 및 고화체의 물리화학적 특성자료 확보
 - 고화체의 증장기 침출거동 평가 및 관련자료 도출
- 세라믹 무기매질(NZP)을 이용한 핵종의 고정화특성자료도출
 - 핵종의 선택적 제거특성자료도출
 - NZP제조방법에 따른 내침출특성자료 확보

제 3 부 : 전해정련 발생 공용염폐기물의 산화/침전 및 증류/응축에 의한 재활용기술 개발

- 전해정련 발생 공용염폐기물 재생/재활용 개념설정
 - 공용염폐기물의 특성분석
 - 공용염내 희토류핵종의 산화/침전 및 공용염 증류/응축공정에 의한 공용염 재생/재활용 공정의 개념설정
- 단일 희토류핵종의 산소분산에 의한 산화/침전 특성자료 확보
 - 6종의 희토류염화물(Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd)에 대한 산소분산 방법에 의한 침전효율을 특성자료 파악 실험
 - 희토류 침전물의 열적안전성과 산화물전환 반응성 규명연구
- 다중 희토류핵종의 산화/침전 특성자료 확보
 - 4종의 희토류핵종 공침전 효율 및 특성자료 도출
 - 희토류핵종 침전물의 물리적 특성 및 침전특성 파악
 - 산소분산 형태가 침전전환율에 미치는 영향 규명
- 증류/응축에 의한 희토류침전물 함유 공용염 분리특성자료 도출
 - 순수공용염(LiCl-KCl)의 휘발특성 파악
 - 희토류침전물 함유 공용염의 휘발/응축 특성자료 도출
 - 희토류침전물의 탈염화/산화반응의 속도론적 해석

제 4 부 : 분리된 요오드의 CaI_2 화학적 전환 및 분말 제조 특성

사용후핵연료 산화공정으로부터 방출된 방사성 요오드 제거용 흡착제 (AgX)에 포함된 요오드를 분리하고, 분리된 요오드를 장수명핵종 소멸처리용 표적물질의 화학적 형태인 CaI_2 형태로 전환시켜 분말을 제조하는 특성 분석 연구의 주요 수행 내용은 다음과 같다.

- AgX 흡착제로부터 분리된 요오드의 CaI_2 로의 화학 전환 반응 특성 규명
- CaI_2 화학적 전환 및 분말 제조 조건 설정
- 제조된 CaI_2 분말의 화학적 특성 분석

IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

제 1 부 : S/F 전해환원 공정발생 폐용융염의 처리

- 제올라이트의 결정전이 특성 규명
 - LiCl 염폐기물을 제올라이트로 고정하는 기술을 개선하는 실험을 통해 기존의 Flat-형 혼합기에 비해 V-혼합기가 더 균일한 고정화생성물 (Salt-Loaded Zeolite; SLZ)를 제조할 수 있었다. 처분용 고화체 제조를 위한 적정 혼합조건은 LiCl 염폐기물을 $650^{\circ}C$ 에서 Bead 형 제올라이트 A와 혼합할 경우, V-혼합기의 축회전수가 17 rpm 이상, 혼합시간은 20 hr 이다.
 - V-혼합기로 LiCl 염폐기물을 $650^{\circ}C$ 에서 혼합하여 SLZ를 제조할 경우, LiCl 염폐기물/제올라이트의 비를 1.0이하로 유지하여야 SLZ의 자유염 함량기준 1wt% 이하를 맞출 수 있다.
 - V-혼합기로 LiCl 염폐기물을 제올라이트에 고정화하는 단계에서 LiCl/제올라이트 혼합비, r이 0.25이상에서는 제올라이트 Li-A형의 결정이 주결정상이었으며, r=0.25에서는 제올라이트에서 교환되어 나오는 Na-이온과 Cl-이온이 결합하여 생성된 Halite[NaCl]과 제올라이트 Li-A의 결정이 거의 같은 양으로 생성되어 있음을 알 수 있다. r=0.1에서는 Na-계 소달라이트가 주결정상이었으며 부결정상은 제올라이트 Li-A, Nehpeline

[NaAlSiO₄], Halite 순으로 존재하고 있었다.

- SLZ에 유리조성물질을 첨가하여 비압축 열처리 방식으로 세라믹 고화체를 제조하는 단계에서는 기존의 SLZ가 가진 결정상이 변하여 LiCl/제올라이트 혼합비, r이 1.0 이상에서는 제올라이트 Li-A 결정만 존재하고, $1.0 \leq r < 0.25$ 에서는 Li-A가 주결정상, Halite가 부결정상으로 존재하였으며, $r \leq 0.25$ 에서는 Na-계 소달라이트가 주결정상이었다. 혼합비가 0.25이하에서는 r이 작아지면 주결정상인 Na-계 소달라이트 함량이 증가함과 동시에 Nahpeline의 함량도 증가하였다.
- 두 종류의 유리매질을 사용하여 SLZ와 혼합하여 915°C에서 48시간이상 열처리하여 glass-bonded sodalite 고화체를 제조하였다. 얻어진 고화체내 Cs, Sr 및 Ba의 침출속도는 각각 10^{-1} , 10^{-4} and 10^{-4} g/m²·day였다. 동적침출시험법인 ISO법을 이용하여 각 원소들의 침출거동을 평가하고 반경험식을 이용하여 900day에서 침출분율을 예측하였다. 제조된 고화체내에 존재하는 주요원소들은 Diffusion에 의해 침출되어 나오며, Cs와 Sr의 예측된 침출분율은 각각 5.13% 와 0.245였다. ,

● 제올라이트에 의한 핵종제거특성

- 제올라이트 4A은 650°C의 LiCl 용융염상에서 결정구조가 파괴되어 LiAlSiO₄ and Li₈Al₆Si₆O₂₄Cl₂로 전환되어진다. 이렇게 전환된 물질은 용융염상에서 핵종에 대한 선택적 제거능력이 없는 물질이다. 이러한 상변화는 20~30분내에 일어나며, 변화하는 동안 구조가 파괴되지 않고 존재하는 제올라이트는 Cs를 제거할 수 있는 능력이 있음을 보였다.

제 2 부 : 저온겔화법(GRSS법)을 이용한 염폐기물의 고화처리기술개발

● 염폐기물의 화학적 반응시스템

- 염폐기물내에 존재하는 핵종인 Li, Cs 및 Sr의 염화물이 가지는 물리화학적 특성을 제거하는 방법으로 화학적 전환을 고려하여 반응시스템으로 비 유기성 물질을 이용한 겔화반응시스템을 설계하였다. 겔화물질로 sodium silicate를, 산촉매/안정화제로 P를, 특성향상제로 M(=Al, B, Fe, Zr)등을 이용하여 적정 조성영역하에서 10초~1일 이내 겔화반응이 일어

남을 확인하였다.

- 설정된 겔화물질계는 반응모듈로서 Si-O-Si 또는 Si-O-M등의 화학적 결합특성을 가지는 네트워크와 M-O-P 또는 P-O-P로 이루어지는 반응 생성물을 가지고 있으며, 그 미세구조는 RPRM(Reaction Product in Reaction Module)의 독특한 구조적 특성을 가지는 것으로 확인되었다. 이러한 반응시스템은 반응과정에서 잔존 2차 폐기물의 발생없이 원하는 화학적 전환반응을 달성할 수 있게 하고, 간단한 반응공정으로도 고온 고화 공정에서 다루기 쉬운 생성물을 얻을 수 있는 유효한 방법으로 판단된다.
- 설정된 겔화반응시스템으로 얻어진 생성물은 열적 수화학적 안정성을 가지므로, 고온에서 신뢰할 수 있는 고화매질을 이용하여 고형화 할 수 있다. 염폐기물을 고화시키기 위해서 1 단계로, 겔화/숙성/건조단계와 2단계로 유리매질과의 혼합, 3단계로 ~1100℃에서 2시간동안 열처리하는 고화공정개념을 수립하였다.

● 겔화 반응시스템의 물질계 최적화

- Si-O-M에서 M을 Al, B, Fe로 하여 설정된 제조공정에 따라 동일조건에서 고화체를 제조하여 그 수화학적 안정성을 평가함으로써 최적 물질계를 수립하고자 하였다. Si-P의 기본 물질계에 대해 안정화제로 첨가된 M에 따라 Si-P에 비해 Cs 및 Sr의 안정성이 크게 향상되었으며, Al이 첨가된 물질계가 가장 높은 안정화 효과를 나타내었다. 적절한 반응시간을 가지는 Si-O-Al의 겔화조성영역은 Si/P의 비가 1이고 Al의 몰분율이 0.1~0.5의 범위에 있었으며, 겔화시간은 70℃에서 4시간에서 1일로 나타났다.
- Si-P-Al계는 산강도가 매우 높아 초기 반응에서는 Si-O-Si의 동종축합반응이 일어나며, 이러한 반응이 종료된 후에, AlO_4^{4-} 가 Si-OH와 축합반응이 일어나며, 반응용액이 겔화되기 시작하며, 이 과정에서 잔존 Al이나 Si에 결합된 Al이 P와 반응하여 비정질상 또는 결정상의 $Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 또는 $M_2O-P_2O_5$ 의 인산염을 형성시킨다. 특성향상제로 첨가되는 Al은 이러한 점에서 단순 알칼리 인산염보다 수화학적 안정성이 높은 알칼리 알루미늄 인산염을 형성시켜 보다 높은 수화학적 안정성을 가지는 것으로 판단된다.

● 겔화반응생성물의 안정화 특성

- 겔화물질계인 Si-P-Al계에서 Al의 몰비를 0.1~0.5로 변화시켜 얻어진 각각의 생성물의 XRD 분석결과, Li, Cs의 경우는 인산염보다는 규산 알루미늄화합물로 전환되어지며, Sr의 경우는 Al이 0.3이하에서는 인산염으로 그 이상의 조건에는 규산알루미늄화합물로 전환되었다. 그 결정상은 Li은 $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$, Cs의 경우, $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (pollucite), Sr의 경우, $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ (apatite)였으며, 이러한 물질들은 수화학적, 열적으로 매우 안정한 물질들이다.
- 모의 방사성 폐기물의 조성하에서는 Li는 Li_3PO_4 가 주결정상으로 존재하며, 이는 화학반응의 경로가 매우 다양하며, 순차적임을 말해준다. Si-P-Al계에 존재하는 Si-O-Al, Al-O-P 또는 P-O-P는 알칼리 금속원소들과 반응하여 여러 가지 결정상 또는 비정질상으로 전환될 수 있다. 그러나, Si-O-Al>Al-O-P>P-O-P의 순서로 반응의 순차성이 존재한다. 겔네트워크내에 존재하는 Si-O-Al가 반응할 수 있는 양만큼 알칼리 원소와 결합되며, 과잉의 알칼리 원소는 그다음의 단계반응을 통해 화학적으로 전환되어진다.
- 최적 물질계인 Si-P-Al은 반응모듈로 작용하는 겔 네트워크인 Si-O-Al이 핵종을 고정화시킬 수 있는 능력을 가지고 있으며, 이러한 반응모듈내에서 화학적으로 안정한 인산염인 반응생성물이 얻어진다. 이러한 순차적 반응들은 화학적 전환의 완전성을 높여주며, 선택되는 물질계의 종류에 의존하여 수화학적 안정성에 영향을 미친다. 폐기물의 화학적 전환을 위한 상기 물질계의 높은 안정성은 규산알루미늄 화합물의 안정성과 아울러 그 물질내에서 증발결정화를 통해 얻어지는 안정한 비정질 또는 결정상의 반응생성물의 안정성을 통해 얻어지는 것으로 판단된다.

● 겔화반응생성물의 고형화 특성

- Si-P-Al계를 이용하여 폐기물 처리량을 W15~W35로 변화시켰을 때, W20~25의 조건에서는 1200°C이하에서 1wt%이하의 열감량특성을 확인할 수 있었다. 열처리 생성물 및 TG/DTA 분석결과로부터, 주어진 waste loading에서는 휘발성 핵종인 Cs의 휘발가능성은 매우 낮은 것으로 판단된다. W20 또는 W25조건은 제올라이트에 비해 처리효율이 2배

이상인 16~19% 를 나타내는 것으로 기존의 고화법보다 높은 처리효율을 얻을 수 있음을 의미한다.

- 겔화 생성물내 존재하는 규산알루미늄 화합물과 인산화합물은 물리화학적 결합체로서 부가되는 유리매질과 상호작용하여 독특한 고형화 특성을 나타낸다. 전자의 경우는 붕규산 유리매질과 반응하여 하나의 비정질상을 형성하는 반면에, 후자는 형성된 비정질상에 의해 차폐되어 존재한다. 그러나, 규산알루미늄 유리매질은 겔화생성물내 인산염과 반응하여 비정질상을 형성하며 붕규산 유리매질에 비해 보다 우수한 화학적 결합특성을 나타내었다. 이러한 결과로 고화체 자체의 수화학적 안정성은 붕규산 유리매질을 이용하여 제조한 고화체보다 높지만, 상대적으로 높은 열적 특성으로 인해 동일한 고화체 제조온도에서, 겔화생성물내 불안전상을 안정화시키는 효과는 붕규산 유리에 비해 낮은 것으로 나타났다.
- 최적 waste loading, 최적 유리매질 및 최적 혼합비에 의해 제조된 고화체의 침출속도는 PCT법의 침출조건하에서, Li는 $10^{-2}\sim 10^{-1}\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$, Cs는 $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$, Sr은 $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 로 확인되었다. 이는 ANL에서 제안한 제올라이트법을 이용하여 LiCl용융염을 고화처리한 시료에 비해 10배이상 높은 안정성을 보이는 값이다.

● 고화체의 물리화학적 특성자료 도출

- 도출된 반응조건 및 고화조건에 의해 제조된 고화체는 밀도 $2.3\sim 2.4\text{g/cm}^3$, 미세경도 $4.69\sim 4.77\text{GPa}$, 열팽창계수 $10^{-7}\sim 10^{-5}/\text{C}$ 유리전이온도 약 530C 의 물리적 특성값을 가진다.
- 동적 침출거동평가를 위해 수행된 ISO침출시험법을 수행하여, Cs는 비정질상의 성분인 Si와 Al과 동일한 침출거동을 보이며, "Dissolution"에 의해 침출에 영향을 받는다. 반면에, Sr은 비정질상에 자폐되어 존재하며, 초기 표면노출에 의한 wash-off에 의한 영향이 매우 크며, 주로 "Diffusion"이 주요한 침출기전으로 나타났다. 침출자료를 이용하여 시간에 따른 침출분율을 나타내는 반경험식으로부터, 예측된 900day에서 침출분율은 Cs 및 Sr이 각각 0.88% 및 0.40%였다.

● 세라믹 무기매질(NZP)을 이용한 핵종의 고정화특성자료도출

- 핵종제거물질로 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 를 합성하여 Li, Na, Cs, Sr의 단일성분의 평

형이온교환특성과 다성분계의 제거특성을 조사하였다. 상기의 물질은 Cs>Sr>Na>Li의 순서로 선택성을 나타내었다. 다성분계에서는 최대이온 교환용량이상의 핵종이 존재할 경우, Li의 이온교환없이 핵종만을 제거하는 특성을 나타내었다.

- 수화학적 안정성이 높은 NZP를 이온교환법, 침전법 및 GRSS법으로 합성하였다. 이온교환법이나 침전법에 의해 합성된 물질에는 반응불완전성에 의해 부생성물로 ZrP_2O_7 이 형성되었으나, GRSS법을 이용하였을 경우, XRD분석결과 부생성물이 없는 NZP구조를 얻을 수 있었다. 이러한 구조적 완전성의 정도에 의해 PCT법을 이용한 침출시험결과, GRSS법이 가장 높은 수화학적 안정성을 보였다.

제 3 부 : 전해정련 발생 공용염폐기물의 산화/침전 및 증류/응축에 의한 재활용기술 개발

• 단일 희토류핵종의 산소분산에 의한 산화/침전 특성

- 희토류가 포함되어 있는 공용염 상에 산소를 분산시키면 산소이온과 희토류 이온 간의 반응으로 침전물이 형성되어 최종적으로 염상과 침전물상으로 분리된다. 침전물상을 분리한 후 이를 XRD를 이용하여 분석한 결과 Ce의 경우에 침전물은 산화물 (CeO_2) 형태로, 나머지 희토류염화물 ($Y/La/Pr/Nd/GdCl_3$)은 모두 옥시염화물($REOCl$) 형태로 산화되어 침전되는 것을 알 수 있었다.
- 산화/침전반응을 보다 정량적으로 표현하고자 전환율(conversion ratio) 개념을 도입하였다. 분산시간이 증가함에 따라서 전환율은 지수적으로 증가하였으며 일정 시간후에 거의 일정한 점근값(asymptotic value)을 보임을 알 수 있고 일정한 온도에서 $CeCl_3$ 가 가장 큰 전환율 값을 가짐을 알 수 있다. 온도의 증가에 따라 전환율은 또한 일반적으로 증가하였는데 이는 반응 자체의 활성화 에너지특성 이외에 공용염 온도가 증가함에 따라서 산소의 용해도가 증가하기 때문인 것으로 판단된다.
- 실험결과 가장 낮은 전환율을 가지는 $LaCl_3$ 에 대해서 전환율을 예측하고자 reaction kinetics 연구를 수행하였다. $LaCl_3$ 과 O_2 간의 반응을 1차 반

용으로 가정하고 전환율 개념을 도입하면 반응속도식을 세울 수 있고 실험결과로부터 상수, k 를 구할 수 있으며, 이로부터 활성화에너지 (activation energy), E_a 와 pre-exponential Arrhenius parameter, A 를 유도할 수 있다. 유도된 값들을 반응속도식에 대입하여 시간에 따른 용융염 내 LaCl_3 농도를 예측하는 반응속도식을 구하였다(식(4-3)). 유도된 반응식을 이용하여 온도 및 산소분산 시간에 따른 전환율을 예측하였는데 온도가 750°C 일 약 800min 정도의 분산시간 경과 후 99.9%의 전환율에도 달한다는 것을 예측할 수 있다.

- 생성된 침전물에 대한 열적특성을 TGA를 이용하여 분석한 결과 CeO_2 의 경우에는 전 온도범위에서 질량변화가 발생하지 않았는데 이는 세륨산화물이 열에 대해 매우 안정한 물질로 직접적인 최종처분이 가능한 화합물이라는 것을 의미한다. GdOCl 의 경우에는 870°C , NdOCl 과 PrOCl 은 1000°C 그리고 LaOCl 의 경우에는 1200°C 부근에서 질량감소가 시작되었으며 모두 11-13% 정도의 질량감소가 발생한 후 더 이상의 질량감소는 발생하지 않았다. 이러한 현상은 희토류염화물의 침전물인 희토류 옥시염화물(REOCl)이 고온에서 산소와 반응하여 열적으로 매우 안정된 화합물로 전환된다는 것을 의미한다. TGA 실험 후 최종적으로 남아있는 물질들에 대한 XRD 분석결과 모두 희토류산화물 즉, La_2O_3 , Y_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 그리고 Gd_2O_3 로 전환되었다는 것을 알 수 있었으며 이를 통하여 희토류 옥시염화물이 고온 및 산소분위기에서 탈염소화 및 산화반응에 의해 산화물로 전환된다는 것을 예측할 수 있다

● 다중 희토류핵종의 산소분산에 의한 산화/침전 특성

- 산소분산 시험이 종료된 후 전체 공용염층은 완전한 층분리가 발생하였다. 상부의 순수염층에는 침전물이 존재하지 않았으며 침전물층은 희토류 침전물과 일부공용염의 혼합물로 존재하였다. 얻어진 침전물들의 XRD 분석 결과 온도에 의한 영향은 작았으나 Pr의 경우에는 PrOCl 과 PrO_2 가 혼합되어 형성된다는 것을 알 수 있다.
- 분산시간이 420min이고 산소가 1 L/min일 경우 온도에 따른 최종 침전율은 650°C 조건에서 공용염내 존재하는 희토류염화물의 농도가 아주 적어 ICP-AES의 분석하한치 이하였으며 모두 99.9% 이상의 침전효율을

나타내었다. 이러한 결과는 단일 성분으로 수행한 실험결과와 일치하는 것으로 공용염내 회토류가 단일성분으로 존재하는 것과 다성분이 존재할 경우의 침전특성은 변하지 않는다는 것을 알 수 있다.

- 산소분산형태가 침전특성에 미치는 영향에 대한 연구를 수행결과 2mm와 1mm hole을 가지고 있는 분산관을 사용하였을 경우 침전효율 변화양상은 거의 일정하지만 2mm와 원형 분산관을 사용하였을 경우에는 차이가 발생하는 것을 알 수 있다. 2mm의 hole을 가지고 있는 분산관을 사용하면 더 낮은 온도에서 더 빠른 시간에 99.9% 이상의 침전효율을 가진다는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 회토류염화물의 산소에 의한 침전반응에서 공정의 효율성을 증대시키기 위해서는 산소-공용염 이상흐름에 대한 정확한 제어가 필요하다는 것을 의미한다..
 - 본 연구에서는 공용염내 회토류염화물을 옥시염화물 혹은 산화물 등의 침전물로 전환시킨 후 침전물과 순수공용염을 분리하는 것을 목표로 하고 있기 때문에 반응종결 후 완전한 층분리(순수염층, 침전물층)가 이루어지도록 하는 것은 매우 중요하다. 이를 위해서는 생성된 입자가 공용염 조건에서 완전 침전하는데 소요되는 시간에 대한 정보를 파악하는 것이 매우 중요하다. 일반적으로 유체 내 존재하는 입자의 자유침강속도(free settling velocity)는 Stock 법칙을 사용하여 계산할 수 있는데 이 식을 사용하여 생성된 침전입자의 침강속도를 계산하기 위해서는 침전입자의 크기에 대한 정보가 필요하다. 침전물의 크기는 $4\mu\text{m}$ 에서 $180\mu\text{m}$ 까지의 입도범위를 나타내었으나 99%의 침전물이 $90\mu\text{m}$ 이하의 크기를 나타내었으며 평균입도는 $25\mu\text{m}$ 이었다. $2\mu\text{m}$ 의 입도를 가지는 회토류침전물이 공용염 내에서 10cm 침강하는데 소요되는 시간은 약 260분 정도인 것으로 계산되었으나 이는 입자의 자유침강을 가정한 것으로 실제 침강조건과는 다르기 때문에 실제 필요한 시간은 이보다는 더 많이 소요될 것으로 판단된다.
- 공용염 재생을 위한 회토류 침전물 함유 공용염 휘발 및 응축 특성
 - 순수 공용염의 휘발은 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 활발하게 이루어지며 감압을 통해 휘발되는 증기를 즉시 흡인함으로써 공용염의 휘발율을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

- 같은 실험조건에서 희토류 침전물 함유 공용염의 휘발은 순수 공용염 휘발에 비해 낮아 공용염을 휘발하는데 훨씬 더 많은 시간이 소요되는 것으로 나타났다. 이는 희토류 침전물과 함께 존재하는 공용염이 미세한 희토류 침전물 입자에 부착되어 휘발이 쉽게 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다. 하지만 휘발단면적을 증가시키고 이로 인해 증가되는 공용염의 휘발량을 감안하여 감압의 크기를 증가시킴으로써 휘발하는데 소요되는 시간을 단축시킬 수 있었다.
- 휘발된 공용염은 응축기 입구의 응축기 관벽에서 관성충들에 의한 침적으로 상당량이 회수되고, 기체 흐름에 따라 응축기 관벽에의 접촉에 의한 침적으로 일부가 회수되며, 나머지 미세한 공용염 입자들은 대부분 고성능여과장치에서 포집되고 일부는 여과장치 이전의 관벽에 침적되는 것으로 확인되었다.
- 회수된 순수 공용염은 조성을 분석한 결과 44.1 wt%의 LiCl과 55.9 wt%의 KCl로 구성되어 있는 것으로 확인되었으며, 이는 전해정련공정에서 사용되는 공용염의 혼합비 (LiCl:KCl=44.2:55.8; 무게분율)와 유사함을 알 수 있다. 따라서 희토류 침전물 함유 공용염의 휘발을 통해 회수된 공용염은 재사용이 가능할 것으로 판단된다
- 희토류 산염화물의 탈염화/산화 특성
 - 단일종의 희토류 산염화물의 온도에 따른 열적감량은 탈염화에 의한 산화물로의 전환과정에서 발생하는 것으로 각 희토류 산염화물에 따라 각기 다른 결과를 보였으나 1300 °C에서 탈염화가 모두 이루어짐을 확인할 수 있었고, 탈염화속도는 각각의 원소에 따라 다양하게 나타났으나 약 12-13%의 비슷한 무게감량을 보였으며, REO₂ 또는 RE₂O₃ 등과 같은 안정한 산화물 형태로 전환되었다
 - GdOCl과 NdOC의 탈염화/산화에 대한 반응을 해석한 결과 두 산염화물의 탈염화/산화반응은 단단계의 발열반응으로 온도상승속도의 감소와 산소농도의 증가에 따라 탈염화/산화반응 속도가 증가하는 것으로 확인되었다
 - 공용염 휘발 후 희토류 잔류물과 공용염내 희토류 염화물 산화침전으로 얻어진 희토류 침전물의 열적감량특성을 살펴본 결과 비슷한 무게감

량을 보이는 것으로 확인되었고, 이를 통해 공융염 휘발에 따른 회토류 침전물의 성상변화는 발생되지 않는 것으로 판단된다.

제 4 부 : 분리된 요오드의 CaI_2 화학적 전환 및 분말 제조 특성

- 분리된 요오드의 CaI_2 화학전환 반응 특성 규명
 - 건식법에 의한 고체매질로부터 요오드 회수율이 95%이상 가능한 실험 조건을 설정하였으며, 회수된 요오드의 NaI 로 전환율은 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액을 사용할 경우 최대 98%이었다. CaI_2 분말제조를 위한 요오드 이온과 후보 반응매질과의 화학반응 특성을 규명한 결과, 분리된 요오드의 CaI_2 로의 전환율은 약 30%로 낮게 나타나 전환율 증대를 위한 용매 선정연구를 수행하였다.
- CaI_2 화학적 전환 및 분말 제조 조건 설정
 - 요오드 흡착제(AgX)로부터 분리된 요오드의 CaI_2 형태 분말로의 화학적 전환을 위한 용매종류별 전환 반응 특성을 분석하였다. 요오드 흡착제(AgX)로부터 분리된 요오드 이온의 NaI 로의 화학전환 및 용액 증발에 의한 분말제조후 특성 분석 결과 순도 98%이상 NaI 분말제조가 가능함을 재확인하였고, 분리된 요오드 이온을 Ca 무기물 계열 반응용매(CaCl_2 , CaBr_2)를 이용하여 농도변화(최대 3 mol/L)에 따른 CaI_2 로의 전환율은 최대 30%로서 낮게 나타났다.
 - Calcium Acetate Precursor (CAP)를 이용하여 CaI_2 로의 전환율을 증대시켰는데, 분리된 요오드와 CAP 반응용매(총 요오드 양의 3배 농도)와 직접 화학전환 반응을 시킨 후, 180℃에서 용액 및 유기물 증발·제거 후 얻어진 분말 특성 분석결과 CaI_2 로의 전환율은 약 80%로 증대되었으며, 반응 생성물은 $\text{CaI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 형태로 수화물 제거공정이 추가로 필요함을 확인하였다.
- 제조된 CaI_2 분말의 화학적 특성 분석
 - Calcium Acetate Precursor를 이용하여 제조된 CaI_2 분말의 순도를 향상시키기 위한 열적 처리 조건 도출을 위하여 여러 형태 분말의 열중량 분석을 수행하였다. 수화물을 완전 제거하기 위해서는 400~ 500℃ 범위에

서 1시간 후속처리가 필요한 것으로 나타났으며, 열적 처리 후 제조된 분말의 XRD 분석 결과 대부분 CaI_2 피크만 확인되어 분말 순도는 98% 이상으로 크게 증가하였다.

- Na^{131}I 방사성 요오드를 이용하여 상기에 설정된 공정조건을 적용하여 요오드 핵종의 화학전환 특성을 분석하였으며 초기 요오드의 거의 전량이 분말로 전환됨을 확인하였다. 아울러 실제 요오드 장수명핵종의 소멸 처리에 사용 가능하도록 최종 제조된 분말을 이용하여 펠렛형 압분체 제조 특성을 분석한 결과, 수화물을 제거시킨 분말의 압분성이 더 우수함을 나타내었는바, 방사성 요오드 소멸처리용 표적물질 제조 공정도를 제시하였다.
- 흡착제로부터 요오드를 분리/회수하여 표적물질용 분말로 활용함으로써 은 교환 제올라이트의 재활용이 가능하며 이에 따른 폐기물 관리비용 절감효과가 기대된다. 아울러 방사성 요오드 장수명핵종의 단수명핵종으로의 소멸처리를 위한 요오드 회수 및 표적물질 제조 원천기술을 확보함으로써 고준위 폐기물에 대한 사회적 불안감을 해소할 수 있는 관리기술로 활용 가능하다.

SUMMARY

I. Project Title

Development of Salt Waste Treatment Technology

II. Objectives and Importance of the Project

The salt wastes generated from a pyroprocess consist of 90wt% electrolyte and a few wt % of fission products. These wastes are very soluble and contain high amounts of volatile radionuclides, which means they can be applied directly to a conventional high process for a solidification. In order to immobilize them into a durable matrix, it is necessary to develop a new indirect chemical route for their conversion into thermal stable compounds. Also, a selective removal of radionuclides from molten salt wastes can make a recycling of electrolyte possible and provide a chance to lower the final waste volume. For this purpose, a unique reaction system to remove the high solubility and high volatility of metal chlorides was used. A gel-forming pre-treatment method using non-organic reagents shows a desirable chemical conversion without the generation of secondary radioactive wastes such as residual solutions and its products are manageable in a high temperature process since they are thermally stable compounds. This technology required a lesser amount of additives when compared with the zeolite method, thus enhancing the volume reduction effect and physicochemical properties of the wasteform.

During the electrorefining of a spent oxide fuel, amounts of waste

salts(LiCl-KCl eutectic) containing some fission products such as rare earths and a trace amount of TRE elements are generated, which significantly modify the physical and chemical characteristics of a salt, e.g. by increasing the salt melting temperature and increasing the heat generation rate of a salt. Thus, this salt must be regenerated or replaced to continue an operation. It has been generally believed that the decontamination of the waste salt from fission products and the recycling of this salt to the main process is very crucial from the standpoint of an economical as well as an environmental aspect because such a recycling of a salt can minimize the quantity and toxicity of a waste requiring a final geological disposal. In order to reuse the waste salts from the electrorefining process, contained fission products must be removed from the waste salts. For the reuse of the waste salt generated from an electrorefining, the eutectic composition of the recovered salts must be the same as that of the original salt and there should be no impurities except for pure LiCl-KCl in the recovered salt. In the case of using an oxidizing agent for an oxidation(or precipitation) of the metal chloride species, the eutectic composition of the salt can be changed and a by product can be formed due to a reaction of an oxidizing agent. Furthermore, the addition of an excess oxidizing agent increases the difficulty in terms of a recycling of the waste salt to the electrorefining step. To solve the above mentioned problems, as a new attempt, the addition of chemical reactants or a precipitation agent method and a precipitation/salt distillation method could be used, sequentially. In case of rare earth FPs, pure oxygen is sparged into the molten salt containing rare earth FPs to react with the them and then the oxides or oxychlorides which are insoluble in the molten salt are precipitated. When these precipitates are fully settled in the bottom, the upper pure salt phase is separated from the precipitate phase which includes the precipitates(i.e. oxychlorides or oxides) and salt residue. After that, the remaining salt residue is distilled away from the precipitate by a vacuum distillation method.

III. Scope and Contents of the Project

Part I. Treatment of a molten salt waste generated from a S/F electro-reduction process

- Solidification of a molten salt waste
 - Evaluation of the occlusion characteristics of a salt waste to zeolite 4A
 - Examination of a phase change of zeolite 4A
 - Optimum mixing ratio for a fabrication of a monolithic wasteform
 - Evaluation on the physio-chemical properties of a wasteform
- Removal of radionuclides from salt waste
 - Evaluation of the sorption behavior of zeolite 4A for radionuclides

Part II. Development of the solidification technology for molten salt waste by the GRSS method

- Establishment of a chemical reaction system for a molten salt waste
 - Design of a gel-forming material system for a chemical conversion
 - Conceptual design of a solidification process for the fabrication of a wasteform
- Optimization of the gel-forming material system
 - Reaction characteristics of the gel-forming materials containing Si, P, Al, B, Zr, Fe
 - Characteristics of the chemical/geometric properties of a gel-forming system
- Establishment of the optimum reaction condition for a gel-forming material system
 - Chemical behavior of Li, Cs and Sr in the reaction system

- Evaluation on the hydrothermal and thermal stability of gelation products
- Optimization of a reaction system
- Establishment of optimum solidification condition for the fabrication of a monolithic wasteform
 - Evaluation of the hydrothermal stability for solidified products with different glasses, mixing ratios, and waste loadings
 - Optimization of the solidification conditions
 - Evaluation of the physio-chemical properties of a wasteform.
 - Leaching behavior of a wasteform under dynamic leaching test conditions
- Immobilization of the radionuclides into a ceramic material (NZP)
 - Removal characteristics of $Zr(HPO_4)_2$ for radionuclides
 - Evaluation of the leach resistance of NZP prepared by different synthesis method.

Part III. Development of recycling technology for a waste molten salt by an oxidation/precipitation and distillation/condensation process

- Establishment of a conceptual design for a reuse/recycling of the waste LiCl-KCl eutectic salt generated from the electrorefining process
 - Characteristics of a waste LiCl-KCl molten salt
 - Conceptual design for a reuse/recycling of the waste LiCl-KCl eutectic salt by an oxidative precipitation and distillation/condensation process
- Precipitation characteristics of individual rare earth chlorides by using oxygen sparing method
 - Effects of the operation conditions on the precipitation rate of some rare earth chlorides
 - Thermal stability of rare earth precipitates and the characteristics of an oxidation reaction of rare earth oxychloride

- Co-precipitation characteristics of the rare earth chlorides by a reaction with oxygen
 - Evaluation of the co-precipitation characteristics of rare earth chlorides in an eutectic molten salt
 - Precipitation characteristics of the rare earth precipitates in a molten salt condition
 - Effects of the oxygen sparging mode on the precipitation rate of the rare earth chlorides
- Vaporization and condensation characteristics of a LiCl-KCl eutectic salt containing the rare-earth precipitates for a LiCl-KCl eutectic salt recycling.
 - Vaporization characteristics of a pure LiCl-KCl molten salt
 - Distillation/condensation characteristics of the precipitates phases containing pure salt and rare earth precipitates
 - Reaction kinetics of a dechlorination and oxidation reaction of rare earth oxychlorides

Part IV : Characteristics of the conversion characteristics of separated iodine to CaI_2 and its powder fabrication

- Radioiodine, which was evolved from a spent fuel oxidation process and trapped on AgX filter media, are separated. This study includes the characteristics analysis of the conversion of this separated iodine to CaI_2 chemical form as one of the target material candidates for a long-lived fission product transmutation and its powder fabrication as the following items.
 - Identification of the conversion characteristics of the separated iodine from AgX adsorbent media to CaI_2 .
 - Establishment of the operating parameters for the CaI_2 conversion and its powder fabrication.

- Analysis of the chemical characteristics of the as-fabricated CaI_2 powder.

IV. Results and Proposal for Application

Part I. Treatment of a molten salt waste generated from a S/F electro-reduction process

- Solidification of a molten salt waste
 - A uniform SLZ was fabricated by using a V-type mixer at 17rpm for 20hr. Its free salt was below about 1wt% when the mixing ratio of the salt waste/zeolite(r) was 1.
 - When zeolite 4A was mixed with molten LiCl salt, a crystal phase of zeolite A was transformed to LiAlSiO_4 and $\text{Li}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$, where the fraction of each phase was changed with the mixing ratio of the zeolite. Above $r=0.25$, LiAlSiO_4 is a major crystalline phase while $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ is a major compound at $r=0.1$
 - By using two different glass powders, glass-bonded sodalite wasteforms were fabricated at 915°C for 48hr. The leach rates of Cs, Sr and Ba were 10^{-1} , 10^{-4} and $10^{-4}\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$, respectively. The predicted leached fraction of Cs and Sr were about 5.13% and 0.24%, respectively. The leaching behaviors of all the elements in this wasteform are controlled by a "Diffusion" mechanism.
- Removal of the radionuclides from a molten salt waste
 - In molten salt at 650°C , zeolite structure was transformed into LiAlSiO_4 and $\text{Li}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$, with time, which have no ability to selectively remove radionuclides. The structure change of zeolite 4A occurred in 20~30min, where Cs was selectively removed by a survived zeolite 4A structure.

Part II. Development of the solidification technology for a molten salt waste by the GRSS method

- Reaction system for the treatment of a molten salt waste
 - As a reaction system to remove the high solubility and high volatility of metal chlorides, a gel-forming reaction system using non-organic reagents was established, which consisted of sodium silicate as a gelling agent, phosphoric acid as a acid catalyst/stabilizer and aluminum nitrate as a property promotor and goes gelation in 1 day.
 - The gel-forming material system with Si-O-Si or Si-O-M as a reaction module and M-O-P or P-O-P as a reaction products, which makes a specific structure, is named RPRM. These material system can achieve a desirable chemical conversion without the generation of secondary radioactive wastes such as residual solutions and its products are manageable in a high temperature process since they are thermally stable compounds. Solidification process has three steps; gelation/aging/drying at $\sim 110^{\circ}\text{C}$, mixing with glass powder at an atmospheric condition and the heat-treatment of a mixture at 1100°C for 2 hrs
- Optimization of a gel-forming material system
 - In order to find the desirable material system, a series of wastefoms prepared by using material systems containing Si-O-M(M=Al, B, and Fe) was evaluated for their leach-resistance. All the elements in the material system had a higher leach-resistance than those in the Si-P system, except one case, Li in a Si-P-Fe system. The order the of stabilization effect was Sr>Cs>Na>Li for the metal cations and Si-P-Al>Si-P-B>Si-P-Fe for the material systems.
 - Due to the high acidity in a gel-forming system, homo-linkage of SiO_4^{4-} was processed at an initial step and AlO_4^{4-} was coupled with

Si-OH on fully developed silicate chains at a final step. Phosphate in a gel system was reacted with residual Al to produce an amorphous phase or crystalline AlPO_4 . These results showed that Al as a property promotor changed the reaction module of Si-O-Si and the reaction products of P-O-P to produce more stable products.

- Characteristics of a chemical stabilization in the gel-forming reaction system
 - Metal chlorides were converted into metal aluminosilicates at an Al mol fraction of above 0.3 $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ for Li, $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ for Cs and $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ for Sr. Below this mol fraction, the Li or Cs - containing crystalline phase was not detected while Sr existed as $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ and $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. All these products are hydro-thermally stable compounds.
 - Si-P-Al system preferentially converts metal chlorides into metal aluminosilicate, depending on the content of Si-O-Al generated in a gel state, and then, excess metal cations over required charge compensators for Si-O-Al are changed into metal phosphate by reacting with the free phosphate anions during the gelation/drying step. The order of the reaction preference for the alkali elements was Si-O-Al > Al-O-P > P-O-P.
 - Al as an additive interacts with the Si-O-Si reaction module to produce a fraction of Si-O-Al in a gel-network and also changes the reaction products into aluminum phosphates or a $\text{M}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glassy phase. At a low Al fraction, the change of the reaction product is dominant but a gel-network is greatly changed at a high Al fraction. The existence of Si-O-Al and P-O-Al phases means the incorporation of metal cations of a gel-network and a increase in the durability of the reaction products, respectively. On the basis of the RPRM model, the chemical properties of the reaction module and the reaction product can be enhanced by using additives. The Si-P-Al

system can have an effective reaction module and reaction products for the chemical conversion of Cs and Sr and it guarantees radionuclides will change into hydro-thermally and thermally stable compounds, regardless of chemical forms.

- Characteristics of a solidification for the gel-products

- In the Si-P-Al system, W25 for Al=0.2 and W20 for 0.3 is an optimum waste loading, where the weight loss is below 1% up to 1200°C from TG/DTA analysis. At the waste loading, the disposal efficiency was about 16~9%, which is more than two times that of the zeolite method suggested by ANL.
- The back-scattered and element-mapping images of the solidified products with different glass compositions indicated two distinctive phases: Si-rich phase and P-rich phase. There would be three kinds of chemical forms in gel-products: Si-rich phase, Al-containing intermediate phase and P-rich phase. Si-rich phases are dissolved in borosilicate glass to produce one phase while P-rich phases are encapsulated by it, where a fraction of the P-rich phase might be dissolved into a glass phase. By these phenomena, a monolithic wastefrom could be obtained.
- At optimum solidification conditions, the leach rates under the PCT-A leaching test condition are about $10^{-2}\sim 10^{-1}\text{g/m}^2\cdot\text{day}$ for Li, $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{g/m}^2\cdot\text{day}$ for Cs and $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{g/m}^2\cdot\text{day}$ for Sr. The leach rates of the radionuclide are more than ten times those of the glass-bonded zeolite

- Physio-chemical properties of monolithic wastefrom containing molten salt waste

- The solidified products had reasonable values with $2.3\sim 2.35\text{g/cm}^3$ of a bulk density, $4.69\sim 4.72\text{GPa}$ of a micro-hardness, $528\sim 537^\circ\text{C}$ a glass transition temperature and about 10^{-7} (low temperature) $\sim 10^{-5}$ (high temperature)/ $^\circ\text{C}$ of the thermal expansion

coefficient.

- Leaching mechanism of the major components in the wasteform was evaluated by the ISO leaching test method and the semi-empirical model equation. The leaching behavior of Cs was similar to the glass components and affected by a "dissolution" mechanism because silicate compounds containing Cs in the gel products were dissolved well into a given glass powder. However, Sr is preferentially situated in the phosphate phase and encapsulated by the glass matrix, and the "wash-off" mechanism greatly affects the leaching behavior. For a long-term leaching process, a "diffusion" would be a dominant mechanism. The leached fractions of Cs and Sr were predicted to be 0.89% and 0.39% at 900 days, respectively.
- Immobilization characteristics of the radionuclides into a ceramic matrix (NZP)
 - The amorphous ZrP can selectively remove Cs or Sr in the presence of a competitive ion at a high concentration. The metal-loaded ZrP after a heat-treatment was not perfectly converted into a NZP structure and contained a high content of unstable phases ($LF_{\infty}=0.265$ for Cs). The GRSS method for the stabilization of a unstable phase makes the product close to the NZP ones and the LF_{∞} lower by ten times.

Part III. Development of recycling technology for a waste molten salt by an oxidation/precipitation and distillation/ condensation process

- Precipitation of rare earth chlorides by a reaction with oxygen
 - Regardless of the sparging time and the molten salt temperature, oxychlorides ($REOCl$) for $LaCl_3$, $NdCl_3$ and $GdCl_3$, and an oxide (REO_2) for $CeCl_3$ are formed as precipitates which are nearly insoluble in the molten salt. It has been generally accepted that oxides or oxychlorides

are stable chemical forms of a product by the reaction of a rare-earth ion(RE^{3+}) and an oxygen ion(O^{2-}) in a molten salt, where the form of a precipitate is affected by the oxygen concentration and its formation enthalpies.

- The weight of the rare-earth chlorides in the molten salt was exponentially decreased with the sparging time. This indicates that the rare-earth chlorides in the molten salt are converted into insoluble precipitates, e.g. oxychlorides or oxides, by a reaction with oxygen.
- The conversion ratio increased exponentially with the sparging time and, except for LaCl_3 , finally showed an asymptotic value, over 0.999 at 1023 K of the molten salt temperature condition. The sparging time showing an asymptotic value varies according to the element and molten salt temperature. At 823 of the molten salt temperature condition, only CeCl_3 showed an asymptotic value when the sparging time reached 120min. However, at 1023 K of the molten salt temperature condition, the conversion ratios of CeCl_3 , NdCl_3 and GdCl_3 reached an asymptotic value, at 60 min, 120 min and 300 min of a sparging time, respectively.
- It is not unreasonable to postulate that the extent of the precipitation reaction of the rare-earth chlorides in the molten salt depends on two factors: the oxygens' solubility in the molten salt and a diffusion of the oxygen ions(O^{2-}) towards the free rare-earth ions(RE^{3+}). In this experimental condition, the diffusion factor can be eliminated(or minimized) due to an oxygen sparging thus the oxygens' solubility dominated by the molten salt temperature is the key parameter of the precipitation reaction of the rare-earth chlorides in the molten salt. It is well known that the solubilities of gases in a molten salt are usually relatively high for the reactive gases and become less with the inert and noble gases. In the cases of the inert gases, their solubility increases with an increasing molten salt temperature. Since

oxygen is inertly dissolved in a LiCl-KCl molten salt, the oxygens' solubility in a molten salt is increasing with an increasing molten salt temperature. For that reason, it is highly probable that, as shown in Fig. 5, the conversion ratios of LaCl₃, NdCl₃ and GdCl₃ were increased with the molten salt temperature in constant sparging time conditions. However, even though the conversion ratio was increased from 0.660 to 0.995 with an increasing molten salt temperature from 823 K to 923 K at 60 min of a sparging time, the values of the conversion ratio of CeCl₃ were nearly constant (over 0.999) with the molten salt temperature, which suggests that CeCl₃ is easily and quickly converted to a precipitate in a low temperature condition when compared to the others.

- Co-precipitation characteristics of rare earth chlorides

- When oxygen is sparged into the molten salt bed containing rare-earth chlorides, precipitates which are nearly insoluble molten salts are formed and settled down. It has been generally accepted that an oxide or oxychloride are stable chemical forms of the product by the reaction of a rare-earth ion (RE³⁺) and an oxygen ion (O²⁻) in the molten salt, where the form of the precipitates is affected by the oxygen concentration and their formation enthalpies. It has been reported that the stable species by a reaction between RE³⁺ and O²⁻ in the LiCl-KCl molten salt are REOCl (RE=La, Ce, Pr, Nd). The precipitates are mixtures of oxychlorides, i.e. NdOCl, PrOCl and oxides, i.e. CeO₂, Eu₂O₃, PrO₂. Except of Eu and Pr, XRD results shows similar results to the thermodynamic calculation results. From the XRD analysis of precipitates, Eu is precipitates as a form of oxide (Eu₂O₃) but oxides (EuOCl) from thermodynamic calculation results. And at 400°C of the molten salt temperature Pr is precipitates as a PrOCl and PrO₂. The precipitate forms of the rare earth chlorides are independent to the molten salt temperature and

sparging time.

- The precipitates are classified as two shapes : small cubic crystal and large plate crystal. Where the cubic crystal of 1-2 μ m is scattered on the surface of the plate crystal. From the EDS result it is analyzed that the cubic shape precipitates are oxides(i.e. Eu_2O_3 , PrO_2 and CeO_2) and the plate shape precipitates are oxychlorides(i.e. NdOCl and PrOCl).
- The conversion ratios increased exponentially with the sparging time. For CeCl_3 , when the sparging time reached about 120min, the value of the conversion ratio showed an asymptotic value, over 99.9%, at 550 $^\circ\text{C}$ of the molten salt temperature condition. The temperature of the molten salt is the key parameter for the precipitation of the rare-earth chlorides. The conversion ratio was increased with the molten salt temperature for the constant sparging time of 120 min. However, the conversion ratio of the cerium chloride was nearly constant with the molten salt temperature, which indicate that CeCl_3 is converted easily to a precipitate in a low temperature condition when compared to the others.
- The precipitation of rare-earth chlorides in the molten salt by a reaction between RE^{3+} and O^{2-} is governed by the oxygens' solubility to the molten salt. It is well known that gases are soluble in a molten salt at a high temperature. Solubilities are usually relatively high for the reactive gases and become less with the inert and noble gases. It is also possible to distinguish between a reactive and inert gases solubility by their temperature dependency. For the former, solubilities decreases with an increasing temperature, while for the latter the solubilities increase. Oxygen is inert to the molten salt. Therefore, it is postulated that the increasing trend of conversion ratio with the temperature is due to the increase of oxygen solubility to the molten salt with the temperature. In the condition of 650 $^\circ\text{C}$ of the molten salt

temperature and 420 min of the oxygen sparging time, the conversion of rare-earth elements used in this experiments exceeded 99.9% by the oxygen sparging method in the LiCl-KCl eutectic molten salt

- Vaporization and condensation characteristics of a LiCl-KCl eutectic salt containing the rare-earth precipitates for a LiCl-KCl eutectic salt recycling
 - A pure LiCl-KCl eutectic salt is actively vaporized at 1100 °C, and a vaporization of the eutectic salt can be facilitated when an eutectic salt is immediately aspirated by a reduction in the pressure
 - Vaporization of a LiCl-KCl eutectic salt containing the rare-earth precipitates was required much more time than a pure LiCl-KCl eutectic salt. It is considered that the salt vaporization is interrupted because the salt is adhered to the fine particles of the rare-earth precipitates. However, it was found that the required time for a vaporization of a LiCl-KCl eutectic salt could be reduced by increasing the surface area for a vaporization and further reducing the pressure.
 - The vaporized LiCl-KCl eutectic salt was almost recovered by allowing the vapor to strike a cold plate of a condenser entrance and was partially deposited on the condenser wall by contacting with the cold condenser, minor salt was resided in the connection of condenser and HEPA filter, and the rest formed to the fine particles was collected at HEPA filter.
 - It was shown that recovered LiCl-KCl eutectic salt consisted of 43.7 wt% of LiCl and 56.3 wt% of KCl. LiCl-KCl eutectic salt used in an electrorefining process has a mixed ratio of LiCl 44.2 wt% and KCl 55.8 wt%, and it was similar to the content of LiCl and KCl in the recovered salt. Thus, it was thought that the recovered LiCl-KCl eutectic salt can be reused.
- Dechlorination and oxidation characteristics of rare-earth oxychlorides
 - It appeared that thermal mass reduction of rare-earth oxychlorides

(GdOCl, NdOCl, PrOCl and LaOCl) results from dechlorination and oxidation of them, and they seemed different, respectively. However, all their dechlorinations and oxidations were finished at 1300 °C. Mass reduction of the rare-earth oxychlorides are about 12% to 13%. The rare-earth oxychlorides were transformed to a stable oxide such as REO₂ or RE₂O₃.

- It is found that the conversion of GdOCl and NdOCl into Gd₂O₃ and Nd₂O₃ was an oxygen-dependent endothermic reaction and followed a single step reaction. It was shown that the dechlorination and oxidation rates were increased with reduction of the heating rate and an increment of partial oxygen pressure.
- Thermal mass reduction of residues from vaporization of LiCl-KCl eutectic salt containing multiple rare-earth precipitates was similar to that of the insoluble rare-earth precipitates from oxidation of multiple rare-earth chlorides in LiCl-KCl eutectic salt. This means that the transformation of the multiple rare-earth precipitates didn't occur after a vaporization of the LiCl-KCl eutectic salt.

Part IV : Characteristics of the conversion characteristics of separated iodine to CaI₂ and its powder fabrication

- Analysis of the chemical conversion characteristics of separated iodine to CaI₂ Experimental condition for the over 95% recovery percent of iodine from a solid adsorbent by a dry process was established, and the maximum conversion percent of the recovered iodine to NaI was over 98% when using Na₂S₂O₃ solution. Based on the analytical results for a chemical reaction to fabricate CaI₂ powder between an iodide ion and candidate reaction solutions, conversion percent of the separated iodine to CaI₂ resulted in about 30%. Therefore, a solution selection study was performed for improvement of conversion efficiency.

- Establishment of the experimental conditions for the chemical conversion to CaI_2 and powder fabrication
 - Conversion reaction characteristics of the iodine separated from an AgX adsorbent to a CaI_2 powder type were analyzed with different reaction solutions. It was reconfirmed that a NaI powder with an over 98% purity could be fabricated by the chemical conversion of an elemental iodine separated from an AgX adsorbent and the evaporation of the solution. But the conversion efficiency of the separated iodine to CaI_2 using inorganic Ca-type reaction solutions such as CaCl_2 , CaBr_2 of 3 mol/L was found to be lowered up to maximum of 30%.
 - Therefore, conversion efficiency to CaI_2 was improved by using a chemical reaction of separated iodine with a Calcium Acetate Precursor (CAP) where the molar concentration of CAP corresponds to three times that of the total iodine molar concentration. After an evaporation of reaction solution for removing an organic component at 180°C , CaI_2 powder was obtained. XRD analysis of this powder showed that the conversion efficiency had increased by about 80% and the reaction product was identified as $\text{CaI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Thus removal process of hydrate is needed.
- Chemical characteristics analysis of the fabricated CaI_2 powder
 - Thermo-gravimetric analysis of various hydrated-type CaI_2 powders fabricated from the CAP process showed that the thermal treatment conditions for a complete dehydration of the powder was in a temperature range of $400\sim 500^\circ\text{C}$ for 1 hr duration. It was identified from the XRD analysis results of the thermally treated powder that the powder purity had increased to over 98%, showing only CaI_2 peak.
- Chemical conversion characteristics of radioiodine using the Na^{131}I isotope were evaluated by applying the established process condition, and it was confirmed that total initial iodine was completely converted to a powder. Also, fabrication characteristics of the pellet-type target materials using

as-fabricated powders were analyzed to apply the transmutation of long-lived fission product, and this result showed that more compressibility was observed in dehydrated powder. Therefore, a fabrication procedure for a target material for an iodine transmutation was proposed.

CONTENTS

Part I	Part I. Treatment of a molten salt waste generated from a S/F electro-reduction process	
Chapter 1.	Introduction	1-1
Section 1.	Overview	1-1
Section 2.	Treatment technology in other countries	1-1
1.	Immobilization/solidification technology	1-2
2.	Separation technology	1-4
Chapter 2.	Immobilization/solidification technology	1-5
Section 1.	Immobilization of salt wastes	1-5
1.	Conceptual design on the recycle of salt waste	1-5
2.	Occlusion of salt waste to zeolite	1-8
3.	Phase transformation of SLZ	1-22
Section 2.	Fabrication of wasteform and its characteristics	1-26
1.	Phase change in ceramic wasteform	1-26
2.	Evaluation of wasteform	1-33
Chapter 3.	Separation technology of radionuclides	1-44
Section 1.	Batch experimental for removal of radionuclides	1-44
1.	Removal of radionuclides in single component system	1-44
Section 2.	Column experimental for removal of radionuclides	1-63
1.	Design of column apparatus	1-63
2.	Removal experimental	1-67

Section 3. Removal mechanism of zeolite 4A	1-75
1. Introduction	1-75
2. Chemical model of molten salt	1-75
3. Zeolite 4A	1-76
4. Interaction between molten salt and zeolite 4A	1-79
5. Optimum condition for removal of Cs	1-81
Chapter 4. Conclusion	1-87
Reference	1-71

Part II Development of the solidification technology for a molten salt waste by using GRSS method

Chapter 1. Introduction	2-1
Chapter 2. Stabilization characteristic of GRSS method	2-3
Section 1. Design of conversion reaction system of salt waste	2-3
Section 2. Characteristics of gel-forming material system	2-9
1. Introduction	2-12
2. Experimental	2-12
3. Structural characteristics of gel-forming material system ..	2-12
4. Characteristics of S-P-Al material system	2-28
5. Conclusion	2-44
Chapter 3. Solidification characteristic of GRSS method	2-46
Section 1. Stabilization effect of physico-chemical binder	2-50
1. Introduction	2-50
2. Experimental	2-50
3. Thermal stability of gelation products	2-51

4. Effect of glass matrix on the hydrothermal stability of solidified products	2-56
5. Conclusion	2-61
Section 2. Effect of waste loadings on the solidification characteristics	2-62
1. Introduction	2-62
2. Experimental	2-62
3. Bulk shape of solidified products	2-66
4. Characteristics of phases in wasteform	2-66
5. Thermal stability	2-68
6. Hydrothermal stability	2-76
7. Microstructure	2-81
8. Conclusion	2-85
Section 3. Effect of glass matrices on the solidification characteristics	2-86
1. Introduction	2-86
2. Experimental	2-86
3. Bulk shape of solidified products	2-87
4. Characteristics of phases in wasteform	2-90
5. Hydrothermal stability	2-94
6. Conclusion	2-99
Section 4. Physico-chemical characteristics of wasteform	2-100
1. Introduction	2-100
2. Experimental	2-100
3. Bulk shape of solidified products	2-101
4. Morphology of wasteform	2-104
5. Dynamic leaching behaviors	2-109
Chapter 4. Ceramization(NZP) by GRSS method	2-118
Section 1. Introduction	2-118

Section 2. Selective removal from salt waste	2-119
1. Introduction	2-119
2. Experimental	2-119
3. Ion exchanging behavior of $Zr(HPO_4)_2$	2-119
Section 3. Synthesis of NZP	2-126
1. Introduction	2-126
2. Experimental	2-126
3. Preparation of NZP by different methods	2-126
Section 4. Hydrothermal stability of NZP	2-137
Chapter 5. Conclusion	2-142
References	2-147

Part III Development of recycling technology for a waste molten salt by an oxidation/precipitation and distillation/condensation process

Chapter 1. Introduction	3-1
Chapter 2. Recycling concept of waste salt from the electrorefining process ·	3-5
Chapter 3. Oxidation/precipitation of rare earth chlorides in LiCl-KCl melt by sparging oxygen gas	3-11
Section 1. Oxidation/precipitation characteristics of single rare earth chlorides in LiCl-KCl melts	3-11
1. Experimental apparatus and methods	3-11
2. Precipitates properties of rare earth chlorides by sparging oxygen gas	3-15

3.	Precipitation efficiency according to the temperature and time	3-24
4.	Reaction kinetics study	3-31
Section 2.	Oxidation/precipitation characteristics of multiple rare earth chlorides in LiCl-KCl melts	3-41
1.	Thermodynamic equilibrium model of oxidation/precipitation reaction	3-41
2.	Experimental apparatus and methods	3-44
3.	Properties of the precipitates	3-45
4.	Precipitation efficiency	3-50
5.	Characteristics of phase separation	3-60
Chapter 4.	Fundamental separation of a LiCl-KCl eutectic salt containing the rare-earth precipitates (RE oxychlorides and oxides) by vacuum distillation and condensation	3-70
Section 1.	Vaporization characteristics of a pure LiCl-KCl eutectic salt	3-70
1.	Basic experiment for vaporization of a LiCl-KCl eutectic salt	3-70
2.	Vacuum distillation of a pure LiCl-KCl eutectic salt	3-77
Section 2.	Vaporization characteristics of a LiCl-KCl eutectic salt containing the rare-earth precipitates	3-83
1.	Vaporization characteristics of a LiCl-KCl eutectic salt containing the rare-earth precipitates by TGA (thermogravimetric analyzer)	3-83
2.	Vaporization and condensation characteristics of a LiCl-KCl eutectic salt containing the rare-earth precipitates by using the lab-scale experimental for vacuum distillation of the salt	3-87
3.	Property analysis of the rare-earth residues after a vacuum distillation of a LiCl-KCl eutectic salt	3-95

Section 3. Dechlorination and oxidation characteristics of the rare-earth oxychlorides	3-98
1. Dechlorination and oxidation characteristics of the single rare-earth oxychloride	3-99
2. Dechlorination and oxidation characteristics of the multiple rare-earth oxychloride	3-124
Chapter 5. Properties of LiCl-KCl waste melts from the electrorefining process	3-128
Section 1. Properties of TRU and RE nuclides in LiCl-KCl waste melts	3-128
Section 2. Oxidative characteristics of RE/TRU nuclides	3-133
Section 3. Characteristics of waste forms	3-134
Section 4. Prediction of equilibrium temperatures of vitrified waste forms	3-140
Chapter 6. Conclusion	3-143
References	3-144

Part IV Characteristics of the conversion characteristics of separated iodine to CaI₂ and its powder fabrication

Chapter 1. Overview of this study	4-1
Section 1. Characteristics of radioactive Iodine transmutation	4-1
Section 2. The latest tendencies of the research on the transmutation of ¹²⁹ I long-lived radionuclide	4-6
Chapter 2. Chemical conversion to CaI ₂ and establishment of powder fabrication condition	4-10
Section 1. Analysis of chemical conversion characteristics of separated iodine to CaI ₂	4-12

1. Establishment of an optimum condition for separation and recovery of Iodine by dry classification	4-12
2. Characteristics of chemical reaction between Iodine ion and absorption aqueous solution of Na, Ca series	4-13
3. Characteristics of manufacture of compact for target substance	4-16
Section 2. Establishment of experimental conditions for the chemical conversion to CaI_2 and powder fabrication	4-19
1. Chemical conversion and manufacture of powder by the reaction with CAP after the first absorption of Na series solvent	4-19
2. Chemical conversion and manufacture of powder by the reaction directly with Iodine gas separated from CAP ...	4-21
Section 3. Chemical characteristics analysis of fabricated CaI_2 powder ·	4-24
1. Deduction of processing condition for improvement of purity of powder in CaI_2 form	4-24
2. Characteristics on manufacture of compact in pellet form	4-27
3. Flowchart of manufacturing target substance for the transmutation of radioactive Iodine	4-28
Chapter 3. Conclusion	4-30
References	4-31

목 차

제 1 부 S/F 전해환원공정 발생 폐용융염의 처리

제 1 장	서 론	1-1
제 1 절	연구개발의 필요성 및 배경	1-1
제 2 절	외국의 염폐기물 처리기구 현황	1-2
1.	염폐기물 고정화/고화처리 기술	1-2
2.	염폐기물 중 핵종 제거기술	1-4
제 2 장	염폐기물 고정화/고화처리 기술	1-5
제 1 절	염폐기물 고정화	1-5
1.	금속전환/전해 정련 발생 염폐기물 재생 및 연계처리개념 도출 · 1-5	
2.	전해환원공정 발생 LiCl 염폐기물의 고정화성능 개선	1-8
3.	혼합비에 따른 SLZ의 결정전이 특성	1-22
제 2 절	세라믹 고화체의 제조 및 특성평가	1-26
1.	세라믹 고화체 제조단계의 결정전이 특성	1-26
2.	LiCl 염폐기물 함유 세라믹 고화체 제조 및 특성평가	1-33
제 3 장	LiCl 염폐기물 중 핵종 제거 기술	1-44
제 1 절	제올라이트를 이용한 회분식 핵종제거 실험	1-44
1.	단일 핵종 제거실험	1-44
제 2 절	제올라이트를 이용한 컬럼식 핵종제거 실험	1-63
1.	소형 및 실험규모 제올라이트 컬럼식 핵종제거장치 설계, 제작 · 1-63	
2.	제올라이트를 이용한 컬럼식 핵종제거실험	1-67
제 3 절	제올라이트의 핵종제거 메커니즘	1-75
1.	개요	1-75
2.	LiCl 용융염의 특성	1-75
3.	제올라이트의 특성	1-76
4.	용융염과 제올라이트의 상호작용	1-79
5.	제올라이트를 이용한 Cs 핵종제거 최적조건	1-81

제 4 장	결론	1-87
참고 문헌		1-89
제 2 부	저온 겔화법(GRSS법)을 이용한 염폐기물의 고화기술개발	
제 1 장	서론	2-1
제 2 장	GRSS법에 의한 염폐기물의 안정화특성	2-3
제 1 절	염폐기물의 전환반응시스템의 설계	2-3
제 2 절	염폐기물의 겔화물질계의 특성	2-9
1.	개요	2-9
2.	실험방법	2-9
3.	물질계의 구조적 특성	2-12
4.	S-P-Al 물질계의 특성	2-28
5.	결론	2-44
제 3 장	GRSS법에 의한 염폐기물의 고형화특성	2-46
제 1 절	물리화학적 결합제의 안정화효과	2-50
1.	개요	2-50
2.	실험내용	2-50
3.	겔화생성물의 열적 안정성	2-51
4.	유리매질에 의한 수화학적 안정성	2-56
5.	결론	2-61
제 2 절	Waste loading에 따른 고형화 특성	2-62
1.	개요	2-62
2.	실험내용	2-62
3.	고화조건에 따른 고화체의 성상특성	2-66
4.	고화조건에 따른 고화체의 상변화	2-66
5.	고화조건에 따른 열적안정성	2-68
6.	고화체의 수화학적 안정성	2-76
7.	고화체의 미세구조	2-81

8. 결 론	2-85
제 3 절 유리종류에 따른 고형화특성	2-86
1. 개 요	2-86
2. 실험내용	2-86
3. 유리매질에 따른 고화체의 성상	2-87
4. 유리매질에 따른 고화체의 결정상의 변화	2-90
5. 유리매질에 따른 고화체의 수화학적 안정성	2-94
6. 결 론	2-99
제 4 절 고화체의 물리화학적 특성	2-100
1. 개 요	2-100
2. 실험내용	2-100
3. 고화체의 물리적 특성	2-101
4. 고화체의 미세구조	2-104
5. 고화체의 동적침출거동	2-109
제 4 장 GRSS법에 의한 세라믹 고화	2-118
제 1 절 개 요	2-118
제 2 절 염폐기물내 핵종의 선택적 제거	2-119
1. 개 요	2-119
2. 실험방법	2-119
3. $Zr(HPO_4)_2$ 의 이온교환 특성	2-119
제 3 절 NZP의 합성	2-126
1. 개 요	2-126
2. 실험방법	2-126
3. 제조방법에 따른 NZP의 합성	2-126
제 4 절 NZP의 수화학적 안정성	2-137
제 5 장 결 론	2-142
참고 문헌	2-147

제 3 부 전해정련 발생 공융염폐기물의 산화/침전 및 증류/응축을 통한 재

활용 기술개발

제 1 장	서론	3-1
제 2 장	전해정련 발생 공용염폐기물 재활용 개념설정	3-5
제 3 장	산소분산에 의한 회토류염화물 산화/침전특성	3-11
제 1 절	단일 회토류염화물 산화/침전특성	3-11
1.	실험장치 및 방법	3-11
2.	산소분산에 의한 회토류염화물의 침전물 특성	315
3.	온도,시간에 따른 침전율 효율특성	3-24
4.	Reaction kinetics study	3-31
제 2 절	복합 회토류염화물 산화/침전특성	3-41
1.	산화/침전 반응의 모델링	3-41
2.	실험장치 및 방법	3-44
3.	침전물 특성	3-45
4.	침전효율 특성	3-50
5.	상분리 (phase separation) 특성	3-60
제 4 장	분별중류/응축에 의한 회토류 침전물 함유 공용염 분리 기초실험	3-70
제 1 절	순수 공용염 휘발특성	3-70
1.	공용염 휘발을 위한 기초실험	3-70
2.	순수 공용염 휘발특성	3-77
제 2 절	회토류 침전물 함유 공용염 휘발특성	3-83
1.	열중량분석기 (TGA)를 이용한 회토류 침전물 함유 공용염의 휘발·특성	3-83
2.	Lab-scale 장치를 이용한 회토류 침전물 함유 공용염 휘발 및 응축특성	3-87
3.	공용염 휘발 후 잔류하는 회토류 잔류물의 성분분석	3-95
제 3 절	회토류 산염화물 (REOCI)의 탈염화/산화 특성	3-98
1.	단일종 회토류 산염화물의 탈염화/산화 특성	3-99
2.	TGA를 이용한 다종의 회토류 산염화물의 탈염화/산화 특성 ..	3-124

제 5 장	전해정련발생 LiCl-KCl 공융염 특성	3-128
제 1 절	공융염 폐기물내 TRU 및 RE핵종 특성	3-128
제 2 절	RE/TRU핵종의 산화특성	3-133
제 3 절	고화체 특성	3-134
제 4 절	유리고화체의 평형온도 예측	3-140
제 6 장	결론	3-143
참고 문헌	3-144

제 4 부 분리된 요오드의 CaI₂ 화학적 전환 및 분말 제조 특성

제 1 장	연구 개요	4-1
제 1 절	방사성 요오드 소멸처리 특성	4-1
제 2 절	¹²⁹ I 장수명핵종 소멸처리 최근 연구 동향	4-6
제 2 장	CaI ₂ 화학적 전환 및 분말제조 조건 설정	4-10
제 1 절	분리된 요오드의 CaI ₂ 화학전환 반응 특성 규명	4-12
1.	건식법에 의한 요오드 분리/회수 최적조건 설정	4-12
2.	요오드 이온과 Na, Ca 계열 흡수용액과의 화학적 반응특성	4-13
3.	표적물질용 압분체 제조 특성	4-16
제 2 절	CaI ₂ 화학적 전환 및 분말제조 조건 설정	4-19
1.	Na계열 반응용매 일차 흡수후 CAP와 반응에 의한 화학적 전환 및 분말제조	4-19
2.	CAP와 분리된 요오드 기체와의 직접반응에 의한 화학적 전환 및 분말제조	4-21
제 3 절	제조된 CaI ₂ 분말의 화학적 특성 분석	4-24
1.	CaI ₂ 형태 분말의 순도 향상을 위한 제조 조건 도출	4-24
2.	펠렛형 압분체 제조 특성	4-27
3.	방사성 요오드 소멸처리를 표적물질 제조 공정도	4-28
제 3 장	결론	4-30
참고 문헌	4-31

표 목 차

제 1 부	S/F 전해환원공정 발생 폐용융염의 처리	
표 2-1	LiCl염 폐기물 및 LiCl-KCl 공융염 폐기물 비교	1-7
표 2-2.	Free chloride contents of SLZ prepared at different conditions	1-20
표 2-3.	Crystalline phase change during immobilization and pressureless consolidation	1-31
표 2-4.	인산 4.168g에서 소량씩 증량할 때의 Cs의 침출량	1-34
표 2-5.	인산 4.168g에서 소량씩 증량할 때의 Sr의 침출량	1-34
표 2-6.	고화매질로 이용된 유리의 조성	1-35
표 2-7.	SLZ(r=0.1)을 고화한 유리의 조성	1-36
표 2-8.	고화체 내의 결정화물을 XRD로 분석한 결과	1-37
표 2-9.	유리의 조성과 양을 변화하여 고화한 고화체의 침출을	1-31
표 3-1.	Raw data sheet of radionuclide removal experiments by using zeolite ..	1-45
표 3-2.	Cs concentration of zeolite after column ion-exchnage	1-73
제 2 부	저온 겔화법(GRSS)에 의한 염폐기물의 안정화/고형화	
표 2-1.	Batch composition of each material system. (gram)	2-11
표 2-2.	Results of XRD analysis on the dried products in Si-P-Al system	2-30
표 3-1.	Comparison on the composition (oxide base) of product prepared	

	by GRSS method before and after the heat-treatment at 1000°C for 2 hrs	2-55
표 3-2.	Comparison on the durability of products by ANL and GRSS method	2-60
표 3-3.	Amounts of materials and Disposal efficiency for GRSS method	2-64
표 3-4.	Batch composition of borosilicate glass(wt%)	2-65
표 3-5.	Composition of solidified products before and after heat-treatment. (unit: wt%)	2-80
표 3-6.	Batch compositions of three glasses as a binder (wt%)	2-88
표 4-1.	Comparison on the K_{∞} , n & LF_{∞} for each method	2-141

제 3 부 전해정련 발생 공융염폐기물의 산화/침전 및 증류/응축을 통한 재 활용 기술개발

표 2-1	The vapor pressure(torr) of pyrochemical salt components at selected temperature	3-9
표 2-2	Deposition rate(g/hr) from 100cm ² surface area	3-10
표 3-1	Detailed experimental condition	3-14
표 3-2	온도에 따른 LiCl-KCl 공융염의 물성특성	3-15
표 3-3	The Gibbs free energy of reaction, ΔG_r , for possible precipitation reactions between rare-earth chlorides and oxygen at 873 K	3-21
표 3-4	EPMA result of precipitates	3-23
표 3-5	Conversion ratio of $RECl_3$	3-30

표 3-6	Reaction rate constant(k) obtained from the slope of 그림 5	3-36
표 3-7	Activation energy(E_a) and pre-exponential Arrhenius parameter(A) for the oxychlorination of LaCl_3	3-37
표 3-8	산소분산에 의한 희토류핵종 공침전 실험조건	3-45
표 3-9	온도가 희토류핵종의 침전율에 미치는 영향(분산시간:420min)	3-52
표 3-10	온도 및 분산형태에 따른 기포특성	3-59
표 3-11	공용염 상태에서 입자의 자유침강속도	3-68
표 4-1	Vaporization coefficient	3-75
표 4-2	산출된 vaporization flux equation (1 atm)	3-75
표 4-3	LiCl-KCl 순수 공용염 휘발/응축 실험조건	3-81
표 4-4	순수 공용염 휘발/응축회수 실험결과	3-82
표 4-5	희토류 침전물 함유 공용염 휘발/응축 실험조건	3-92
표 4-6	희토류 침전물 함유 공용염의 고온휘발 및 응축회수 실험결과	3-92
표 4-7	응축공정의 통해 회수된 염의 성분분석 결과	3-96
표 5-1	공용염 폐기물내 TRU특성	3-129
표 5-2	공용염폐기물내 RE특성(ORIGEN2 code 결과)	3-130
표 5-3	공용염폐기물내 RE특성(JAERI 결과)	3-132
표 5-4	산화/침전 및 고온산화에 의한 RE/TRU 핵종 형태	3-133
표 5-5	TRU/RE함량에 따른 고화체의 물리적 특성	3-135
표 5-6	고화체(0.2m×0.4m) 1개의 최대 평형온도	3-142

제 4 부	분리된 요오드의 CaI_2 화학적 전환 및 분말 제조 특성	
표 4-1	소멸처리 대상 장수명핵종의 주요 특성	4-1
표 4-2	Properties of metal iodides compounds as candidate target materials	4-7
표 4-3	압분압력별 NaI 압분체 펠렛의 이론밀도 % 비교 상세 데이터 ·	4-18
표 4-4	압분압력별 CaI_2 압분체 펠렛의 이론밀도 % 비교 상세 데이터	4-18
표 4-5	XRD 분석 시료의 특성	4-22

그림 목 차

제 1 부 제올라이트이용기술

그림 1-1.	미국의 염폐기물함유 세라믹고화체 제조 공정	1-3
그림 2-1.	Flat-type direct blender.	1-9
그림 2-2.	V-blender.	1-10
그림 2-3.	Comparison of XRD patterns of the Salt-Loaded Zeolite on two different mixer (LiCl+CsCl+SrCl ₂ , r=1.0, 5 rpm, 650 °C, 20hr).	1-12
그림 2-4.	Comparison of XRD patterns of the Salt-Loaded Zeolite on the different rpm (V-blender, LiCl+CsCl+SrCl ₂ , r=1.0, 650 °C, 20hr). ...	1-14
그림 2-5.	Photographs of Salt-Loaded Zeolite in V-type blender according to rpm.	1-15
그림 2-6.	Comparison of XRD patterns of the Salt-Loaded Zeolite on the different mixing time (V-blender, LiCl+CsCl+SrCl ₂ , r=1.0, 650 °C, 17 rpm).	1-17
그림 2-7.	Comparison of XRD patterns of the Salt-Loaded Zeolite on the different mixing temperature (V-blender, LiCl+CsCl+SrCl ₂ , r=1.0, 17 rpm, 20 hr). 1-18	
그림 2-8.	Photographs of Salt-Loaded Zeolite in V-type blender according to mixing temperature	1-21
그림 2-9.	XRD patterns of the salt-loaded zeolite (SLZ) prepared by a mixing of zeolite A and LiCl salt only	1-24
그림 2-10.	The crystal phase compositions of SLZ sample after blending at 650 °C	1-25

그림 2-11.	XRD patterns of ceramic waste form prepared by a pressureless consolidation after mixing of SLZ and glass frit	1-27
그림 2-12.	The crystal phase compositions of ceramic waste form prepared by pressureless consolidation at 915 °C	1-28
그림 2-13.	Crystalline phase change during immobilization and consolidation ·	1-31
그림 2-14.	A proposed procedure for the fabrication of a glass-bonded zeolite waste form	1-32
그림 2-15.	유리혼합비에 따라 제조된 고화체의 정상사진	1-38
그림 2-16.	SIN-25 고화체의 SEM 및 원소 mapping 사진	1-40
그림 2-17.	ISO법에 의해 얻어진 각 원소들의 침출분율	1-42
그림 2-17.	ISO법에 의한 실험결과로부터 반경험식을 이용하여 얻은 침출거동 예측결과	1-43
그림 3-1.	Batch zeolite ion-exchange for different LiCl salt/zeolite ratio ...	1-46
그림 3-2.	Batch zeolite ion-exchange for different Cs concentration	1-48
그림 3-3.	Batch ion-exchange for low Cs concentration	1-50
그림 3-4.	Sr-ion exchange for different LiCl salt/zeolite ratio	1-52
그림 3-5.	Sr-ion exchange for different Sr concentration	1-53
그림 3-6.	Ba-ion exchange for different LiCl salt/zeolite ratio	1-54
그림 3-7.	Ba-ion exchange for different Ba concentration	1-55
그림 3-8.	Multi ion-exchange in LiCl salt-zeolite system	1-57
그림 3-9.	Multi ion exchange in LiCl-KCl eutectic salt at 500°C	1-59
그림 3-10.	Cs-ion exchange in LiCl-KCl eutectic salt at two different	

temperature, 500 and 650°C	1-60
그림 3-11. Comparison of removal capacity at different temperature of molten LiCl-KCl eutectic salt system	1-62
그림 3-12. Design of zeolite column ion-exchanger	1-64
그림 3-13. Photograph of zeolite column ion-exchanger	1-65
그림 3-14. Photograph of small zeolite column ion-exchanger	1-66
그림 3-15. Molten LiCl waste salt and column zeolite after Cs removal experiment	1-68
그림 3-16. column ion-exchange at face velocity of 1.25 cm/min	1-69
그림 3-17. column ion-exchange at face velocity of 1.54 cm/min	1-70
그림 3-18. column ion-exchange at face velocity of 4.0 cm/min	1-71
그림 3-19. 용융염상에서 반응생성물	1-76
그림 3-20. 반응온도에 따른 LiCl 염상에서 생성물의 XRD 분석결과	1-77
그림 3-21. LiCl-KCl계에서 반응시킨 생성물의 시간에 따른 변화	1-78
그림 3-22. 용융염내 화학종과 제올라이트의 반응특성에 대한 개념도	1-80
그림 3-23. Cs제거에 대한 회분식실험결과 (5g)	1-82
그림 3-24. Cs제거에 대한 회분식실험결과 (10g)	1-83
그림 3-25. Cs제거에 대한 회분식실험결과 (20g)	1-85
제 2 부 저온 겔화법(GRSS)에 의한 염폐기물의 안정화/고형화	
그림 2-1. Schematic structural model by combined reaction (reaction 1 + reaction 2). A: named as RPRM (Reaction Product in Reaction Module)	2-8

그림 2-2. SEM images of xerogel aged at different conditions at Si:P=5:5. (a) 70°C, 1 day, (b) 70°C, 5 day, (c) 90°C, 1 day, (d) 90°C, 5 day	2-14
그림 2-3. SEM images of heat-treated samples prepared by different concentration: (a) 1M, (b) 1.5M, (c) 2M, and (d) 2.5M.	2-15
그림 2-4. SEM images of pore consisting of SiO ₂ particles and phosphate	2-16
그림 2-5. SEM images of heat-treated samples with different Si/P ratios	2-17
그림 2-6. SEM image of heat-treated sample prepared by the addition of CsCl(0.1g) to Si-P system	2-19
그림 2-7. SEM images of heat-treated samples with different loadings of CsCl	2-20
그림 2-8. SEM images of heat-treated sample with different Si/P ratios. (Heat-treated at 1000°C for 2 hr)	2-21
그림 2-9. XRD patterns of sample with loadings of CsCl to Si-P system. (Si/P=1, Cs/P=0.65)	2-23
그림 2-10(a). XRD patterns of samples with different loadings of LiCl to Si-P system. (▼: NaCl, ◆: LiH ₂ PO ₄ , □: Li ₃ PO ₄)	2-24
그림 2-10(b). XRD patterns of samples with different loadings of CsCl to Si-P system. (▼: NaCl)	2-25
그림 2-10(c). XRD patterns of samples with different loadings of SrCl ₂ to Si-P system. (▼: NaCl, ★: SrHPO ₄)	2-26
그림 2-11. RPRM구조 모식화도 및 가능한 실제적 형상	2-27
그림 2-11. Gel-forming composition and gelation time in Si-P-Al material	

system	2-29
그림 2-12. ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of products before and after heat treatment. (Si/P=1 in Si-P-Al system)	2-34
그림 2-13. ^{27}Al MAS NMR spectra of products before and after heat treatment. (Si/P=1 in Si-P-Al system)	2-35
그림 2-14. ^{31}P MAS NMR spectra of products before and after heat treatment. (Si/P=1 in Si-P-Al system)	2-36
그림 2-15. Illustration on (a) the chemical conversion and (b) RPRM in Si-P-Al system.	2-38
그림 2-16. XRD patterns of products heat-treated at 1000°C with different mol fraction of Al. (Si/P=1)	2-39
그림 2-17(a). XRD patterns of heat-treated products with different mole fraction of Al (LiCl loading: 0.05mol, Si/P=1, heat-treatment at 1000°C for 2hr)	2-40
그림 2-17(b). XRD patterns of heat-treated products with different mole fraction of Al (CsCl loading: 0.05mol, Si/P=1, heat-treatment at 1000°C for 2hr)	2-41
그림 2-17(c). XRD patterns of heat-treated products with different mole fraction of Al (SrCl ₂ loading:0.025mol, Si/P=1, heat-treatment at 1000°C for 2hr)	2-42
그림 2-18. Comparison on the hydrothermal stability of each sample prepared by different material systems.(E_i/E_{sp} =leached amount of each metal in i material system/leached amount of each metal in Si-P material system)	2-43
그림 3-1(a). Process for the stabilization/solidification of molten salt waste. (ANL method in USA)	2-48

그림 3-1(b). Process for the stabilization/solidification of molten salt waste. (GRSS method in Korea)	2-49
그림 3-2. Stabilization/Solidification Process for the treatment of molten salt waste via GRSS method(dashed line)	2-53
그림 3-3. Thermogravimetric curve of product prepared by GRSS procedure (Analysis condition: 10℃/min, 200ml/min of air flow)	2-54
그림 3-4. Leached fraction of solidified products from the results of PCT method	2-57
그림 3-5. XRD pattern of solidified product with glass frit at 900℃ (■: Li ₃ PO ₄)	2-58
그림 3-6. Photographs of vitrified wastefrom via GRSS method for the stabilization/solidification of molten salt waste. (dashed line: formation of reasonable phase)	2-67
그림 3-7A. XRD patterns of solidified products with (a) different glass compositions and (b) different waste loadings	2-69
그림 3-7B. XRD patterns of solidified products at (c) W15 and (d) W20 waste loadings with different glass compositions	2-70
그림 3-8A. Thermal analysis of mixtures(Glass+GRSS products) at different waste loadings. (a) W20 and (b) W25 with Si/P/Al=0.4/0.4/0.2	2-72
그림 3-8B. Thermal analysis of mixtures(Glass+GRSS products) at different waste loadings. (c) W30 and (d) W35 with Si/P/Al=0.4/0.4/0.2	2-73
그림 3-8C. Thermal analysis of mixtures(Glass+GRSS products) at different waste loadings. (a) W15 and (b) W20 with Si/P/Al=0.35/0.35/0.3	2-74

그림 3-8D. Thermal analysis of mixtures(Glass+GRSS products) at different waste loadings. (c) W25 and (d) W30 with Si/P/Al=0.35/0.35/0.3 ·	2-75
그림 3-9A. Leach rate of solidified products with Si/P/Al=0.4/0.4/0.2 ·····	2-77
그림 3-9B. Leach rate of solidified products with Si/P/Al=0.35/0.35/0.3 ···	2-78
그림 3-10. Morphology of solidified products with different glass powder. (Si/P/Al=0.35/0.35/0.3, W15) ·····	2-82
그림 3-11 Schematic model of solidification of gel products by borosilicate glass as a binder ·····	2-84
그림 3-12. Photograph of solidified products prepared by different glasses ···	2-89
그림 3-13. 유리매질의 혼합비에 따른 고형화시료의 XRD pattern(□: LiAlSi ₂ O ₆ , ●: Li ₃ PO ₄ , ★: NaCl) ·····	2-91
그림 3-14. 유리혼합비 및 온도에 따른 고형화 시료의 XRD pattern (□: LiAlSi ₂ O ₆ , ●: Li ₃ PO ₄ , ★: NaCl) ·····	2-92
그림 3-15. 유리혼합비에 따른 고형화시료내 Li, Cs, Sr의 침출속도(1100℃ for 2hrs) ·····	2-95
그림 3-16. 온도에 따른 고형화 시료내 Li, Cs 및 Sr의 침출속도(left:aluminosilicate, center:borosilicate(R7T7), right:borosilicate (modified R7T7) ·····	2-96
그림 3-17. 고형화 시료의 유리혼합비에 따른 침출속도 ·····	2-98
그림 3-18. 고화체의 bulk density ·····	2-101
그림 3-19. 고화체의 미세경도(Vickers hardness) ·····	2-102
그림 3-20. 고화체의 열팽창 계수 및 유리전이온도 ·····	2-103
그림 3-21A. Microstructure of solidified products (Al2 W20) ·····	2-105

그림 3-21B. Microstructure of solidified products (A12 W25)	2-106
그림 3-21C. Microstructure of solidified products (A13 W20)	2-107
그림 3-22. Isolated phase(mainly Li_3PO_4) in solidified products	2-108
그림 3-23A. 반경험식을 이용한 시간에 따른 누적침출분율 및 parameter 값(A2, W20, G2조건)	2-113
그림 3-23B. 반경험식을 이용한 시간에 따른 누적침출분율 및 parameter 값(A2, W25, G2조건)	2-114
그림 3-23C. 반경험식을 이용한 시간에 따른 누적침출분율 및 parameter 값(A3, W20, G2조건)	2-115
그림 3-24. 시간에 따른 $\text{CFL}(t)/\text{CFL}-900$ 값	2-117
그림 4-1. XRD patterns of amorphous $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{AM-ZP})$ heat-treated at different temperature.	2-121
그림 4-2. Ion-exchange isotherm of amorphous zirconium phosphate for Li, Na, Cs, and Sr at 30°C.	2-122
그림 4-3. Removal efficiency of AM-ZP on each metal in equimolar solution. $R=\text{Cs}$ amount in solution/ Ion-exchange capacity of AM-ZP on Cs	2-123
그림 4-4. Selectivity of Cs on Li, Na and Sr in equimolar multi-component system at 30°C	2-124
그림 4-5. Removal efficiency of AM-ZP on Cs in a solution with 50 of Li/Cs ratio	2-125
그림 4-6A. XRD patterns of heat-treated products prepared by IEP method	2-128
그림 4-6B. XRD patterns of heat-treated products prepared by IEP method	2-129

그림 4-7A.	XRD patterns of heat-treated products prepared by PP method	2-131
그림 4-7B.	XRD patterns of heat-treated products prepared by PP method	2-132
그림 4-8.	XRD patterns of heat-treated products in Si-P-Zr system(Si/P=1, Heat-treatment at 950℃ for 2hr)	2-134
그림 4-9A.	XRD patterns of heat-treated products prepared by GRSS method	2-135
그림 4-9B.	XRD patterns of heat-treated products prepared by GRSS method	2-136
그림 4-10A.	Overall distribution constant of Metal versus volume of leachate (leaching condition: at 90℃ for 7 days)	2-138
그림 4-10B.	Overall distribution constant of Sr versus volume of leachate (leaching condition: at 90℃ for 7 days)	2-139

제 3 부 전해정련 발생 공용염 폐기물의 산화/침전 및 증류/응축을 통한 재 활용 기술개발

그림 2-1.	공용염 폐기물 재활용 공정 개념도	3-6
그림 3-1.	희토류핵종 산화/침전장치의 개략도	3-12
그림 3-2.	희토류침전물의 침전에 의한 공용염상과 침전물상간의 상분리 ...	3-18
그림 3-3.	XRD patterns for various precipitates of rare earth chlorides ..	3-19
그림 3-4.	SEM results of precipitates	3-20

그림 3-5.	Typical example of weight change of $RECl_3$ with sparging time	3-25
그림 3-6.	Effects of sparging time on conversion ratio	3-26
그림 3-7.	Effect of molten salt temperature on the conversion ratio	3-27
그림 3-8.	Gas solubility in various molten salt with temperature	3-29
그림 3-9.	Effects of the temperature and sparging time on the weight reduction of the $LaCl_3$ in the $LiCl-KCl$ molten salt	3-32
그림 3-10.	Effects of the temperature and sparging time on the weight reduction of the $LaCl_3$ in the $LiCl-KCl$ molten salt	3-33
그림 3-11.	Relationship between $\ln(1/(1-X))$ and the sparging time on the oxychlorination of $LaCl_3$ in the $LiCl-KCl$ molten salt	3-35
그림 3-12.	Example of the Arrhenius plot of the reaction constants	3-37
그림 3-13.	Comparison of the experimental and calculated weight of $LaCl_3$ for all the experimental runs	3-39
그림 3-14.	First-order reaction model results concerning the conversion efficiency with the sparging time	3-40
그림 3-15.	희토류핵종의 평형조성 모델링 결과	3-42
그림 3-16.	가능한 침전반응의 Gibbs free energy 변화	3-43
그림 3-17.	희토류핵종의 산화/침전에 의한 층분리(순수염층+침전층)	3-47
그림 3-18.	XRD patterns of precipitates by reaction with rare-earth and oxygen in molten $LiCl-KCl$ eutectic salt condition	3-48
그림 3-19.	침전물의 SEM-EDS 분석결과	3-49
그림 3-20.	산소분산 시간에 따른 희토류핵종의 침전율	3-51
그림 3-21.	Schematic diagram of flow regimes and their transition criteria in	

pressurized bubble columns	3-53
그림 3-22. 산소분산 형태가 침전율에 미치는 영향 (1mm와 2mm hole 분산관 비교)	3-56
그림 3-23. 산소분산 형태가 침전율에 미치는 영향 (2mm와 원형형태 분산관의 비교)	3-57
그림 3-24. 입자의 저항계수 곡선	3-62
그림 3-25. 혼합침전물의 입도분포 곡선	3-66
그림 3-26. 공용염내에서 입자의 침강소요시간	3-69
그림 4-1. 산화물 함유 공용염 휘발/응축장치	3-71
그림 4-2. 염 휘발 실험 결과	3-72
그림 4-3. 최대 vaporization flux와 실험적으로 얻어진 vaporization flux ..	3-74
그림 4-4. 실험적으로 얻어진 vaporization flux와 이론적으로 산출된 모델식에 의해 얻어진 vaporization flux의 비교	3-79
그림 4-5. Vaporization flux를 이용하여 순수 공용염 5 g 휘발하는데 예측되는 소요시간	3-80
그림 4-6. 공용염 감압증류 및 응축을 위한 장치	3-81
그림 4-7. 염증류 실험장치	3-85
그림 4-8. 온도 및 감압에 따른 회토류 침전물 함유 공용염의 감량특성	3-86
그림 4-9. 분별증류/응축공정 개념도	3-88
그림 4-10. 응축기에서 회수된 굵은 염자의 침적 모양	3-94
그림 4-11. 여과장치에서 회수된 미세 염입자	3-94
그림 4-12. 회토류 산화 침전물과 회토류 함유 공용염 휘발 후 얻어진 잔류물의	

XRD 패턴	3-97
그림 4-13. GdOCl의 열적감량 그래프	3-101
그림 4-14. NdOCl의 열적감량 그래프	3-102
그림 4-15. PrOCl의 열적감량 그래프	3-103
그림 4-16. LaOCl의 열적감량 그래프	3-104
그림 4-17. GdOCl의 탈염화 전후 XRD 패턴	3-106
그림 4-18. NdOCl의 탈염화 전후 XRD 패턴	3-107
그림 4-19. PrOCl의 탈염화 전후 XRD 패턴	3-108
그림 4-20. LaOCl의 탈염화 전후 XRD 패턴	3-109
그림 4-21. GdOCl의 탈염화 전후의 SEM 이미지	3-111
그림 4-22. NdOCl의 탈염화 전후의 SEM 이미지	3-112
그림 4-23. GdOCl의 다양한 승온속도에 따른 무게감량곡선 (O ₂ 50%)	3-113
그림 4-24. GdOCl의 다양한 산소분압에 따른 무게감량곡선 (5 °C/min)	3-114
그림 4-25. NdOCl의 다양한 승온속도에 따른 무게감량곡선 (O ₂ 50%)	3-115
그림 4-26. NdOCl의 다양한 산소분압에 따른 무게감량곡선 (5 °C/min)	3-116
그림 4-27. 50% 산소분압 조건에서 GdOCl의 등전환율 도표 (iso-conversional plot)	3-118
그림 4-28. 50% 산소분압 조건에서 NdOCl의 등전환율 도표 (iso-conversional plot)	3-119
그림 4-29. 산소분압 조건에 따른 GdOCl의 탈산화산화반응 활성화에너지의 변화	3-120
그림 4-30. 산소분압 조건에 따른 NdOCl의 탈산화산화반응 활성화에너지의 변화	3-121

그림 4-31. 다양한 고체표면반응모델과 GdOCl의 탈염화산화반응 실험결과의 비교	3-122
그림 4-32. 다양한 고체표면반응모델과 NdOCl의 탈염화산화반응 실험결과의 비교	3-123
그림 4-33. 다종의 희토류 침전물과 염 휘발 후 잔류물의 열적감량곡선	3-126
그림 4-34. 다종의 희토류 침전물의 탈염화/산화 전후의 XRD 패턴	3-127
그림 5-1. TRU 및 RE함량에 따른 고화체의 열발생량	3-137
그림 5-2. TRU 및 RE함량에 따른 고화체의 알파핵종 방출농도	3-138
제 4 부 분리된 요오드의 CaI₂ 화학적 전환 및 분말 제조 특성	
그림 4-1. Transmutation scheme of ¹²⁹ I and ⁹⁹ Tc	4-5
그림 4-2. Metallographic detail of CuI target material after irradiation test	4-7
그림 4-3. 흡수용액별 요오드 회수율 비교	4-14
그림 4-4. Na ₂ S ₂ O ₃ 용액을 이용하여 제조된 분말의 XRD 분석 피크	4-15
그림 4-5. Na ₂ S ₂ O ₃ 및 CaBr ₂ 용액을 이용하여 제조된 분말의 XRD 분석 피크	4-15
그림 4-6. 압분압력별 NaI 및 CaI ₂ 압분체 펠렛의 이론밀도 % 비교	4-17
그림 4-7. NaOH 흡수후 CAP반응에 의하여 제조된 분말과 NaI분말 비교 사진	4-20
그림 4-8. CAP에 의한 직접전환 반응에 의하여 제조된 분말 사진	4-22
그림 4-9. 제조방법에 따른 분말의 XRD 분석 피크	4-23

그림 4-10. 제조된 $\text{CaI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 형태 분말의 열중량 분석	4-25
그림 4-11. $\text{CaI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 분말의 열처리후 제조된 분말의 XRD 분석 피크	4-26
그림 4-12. 제조된 분말 이용 압분압력별 압분체 펠렛의 이론밀도 % 비교 ·	4-27
그림 4-13. 장수명핵종인 방사성 요오드 소멸처이용 표적물질 제조 공정도 ·	4-29

제 1 부

S/F 전해환원공정 발생 폐용융염의 처리

**Treatment of salt waste generated from S/F
electro- reduction process**

최종 보고서

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 필요성 및 배경

사용후핵연료가 가진 우라늄(U)과 플루토늄(Pu) 등의 유용한 물질을 에너지 자원으로 재활용하기 위한 재처리 연구의 하나인 건식처리기술(Pyroprocessing Technology)은 Pu를 따로 분리하지 않고 TRU(Np, Pu, Am, Cm 등)와 함께 회수하여 재활용하기 때문에 핵확산 저항성이 높은 것으로 알려져 있다. 최근의 건식 재처리는 사용후핵연료의 부피감소에 의한 처분효율 극대화, 장반감기 핵종의 분리와 소멸에 의한 환경위해도 감소 및 사용후핵연료중의 유효자원 재활용에 의한 U 자원 활용 극대화를 위한 연구가 핵연료주기 연구개발의 주류를 형성하고 있다.

사용후핵연료의 건식처리기술은 금속이나 합금 산업에서 널리 이용되고 있는 기술로 휘발, 결정화, 전해제련(Electrowinning) 및 액-액 추출과 같은 전통적인 야금기술들이 이용되고 있으며, 이 과정에서 전해질로 사용된 물질에 핵분열성 방사성 물질이 용해되어 결국 반응도 및 방사선 관리 차원에서 그 일부를 제거하고 새로운 전해질을 보충하는 단계에서 발생하는 폐기물을 "염폐기물(Waste Salt)"이라 부른다.

염폐기물 중에 존재하는 핵종으로는 핵분열성 핵종이 주를 이루는데, 특히 세슘(Cs), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba) 등과 같은 알칼리 및 알칼리 토금속족 원소와 같은 고방열성(High Heat-generation)원소는 전해질 내에서 염화물로 바뀌면 전해질인 LiCl나 LiCl-KCl에 비하여 표준생성 자유에너지와 환원전위가 크기 때문에 화학적 또는 전기분해를 통해서는 분리할 수 없다. 따라서 조업이 계속됨에 따라 전해질 내에 축적되게 되어 공정의 온도와 방사능 준위가 증가하게 되고 조업조건 유지가 어려워지는 것이다. 이러한 염폐기물은 물에 잘 녹을 뿐만 아니라 방사선에 의해 쉽게 분해되어 할로젠과 콜로이드성 금속이 되므로 이를 처분하기 위해서는 처분장 수용기준에 적합한 건전성 고화체로 제조되어야 한다.

제 2 절 외국의 염폐기물 처리연구 현황

1. 염폐기물 고정화/고화처리 기술

미국은 10CFR60(고준위폐기물의 지중처분: Disposal of High Level Radioactive Wastes in Geological Repositories)과 10CFR63(고준위폐기물의 네바다주 유카산 지중처분: Disposal of High Level Radioactive Wastes in a Geological Repository at Yucca Mountain, Nevada)에서 고준위폐기물(High Level Waste; HLW)을 “사용후핵연료 재처리의 결과로 발생하는 고방사성 물질로 재처리시 직접 발생하는 액체폐기물과 상당량의 핵분열생성물이 포함된 액체폐기물에서 기인한 고체폐기물”로 정의하고 있다. 따라서 건식처리과정에서 발생하는 염폐기물을 HLW로 분류하고 있는 미국은 EBR-II 프로그램이 종료된 1996년부터 여기서 발생된 금속핵연료의 처분을 위한 안정화 방안으로 전해정련공정에서 발생하는 LiCl-KCl공융염폐기물을 제올라이트로 안정화 시킨 후, 여기에 유리조성물질을 첨가하여 무압축 고온열처리를 통해 세라믹고화체로 제조하는 그림 1-1에서 보여지는 기술을 개발하였다[1-1]. 제조된 세라믹 고화체는 사용후핵연료를 습식처리하는 과정에서 발생하는 고준위 액체폐기물을 유리고화체로 제조하는 기술로 제조된 고화체에 비해 침출특성이 더 우수한 것으로 평가되었다[1-1]. 그러나 최종고화체의 구성성분이 제올라이트 65.8wt%, 유리 25.0wt%, LiCl-KCl공융염 약 6.4 wt%, 기타 방사성 핵종 및 염성분 2.8wt% 에서도 알 수 있듯이 초기 발생 염폐기물에 비해 10 배 이상으로 폐기물이 증가하는 문제점을 안고 있다.

Ceramic Waste Process

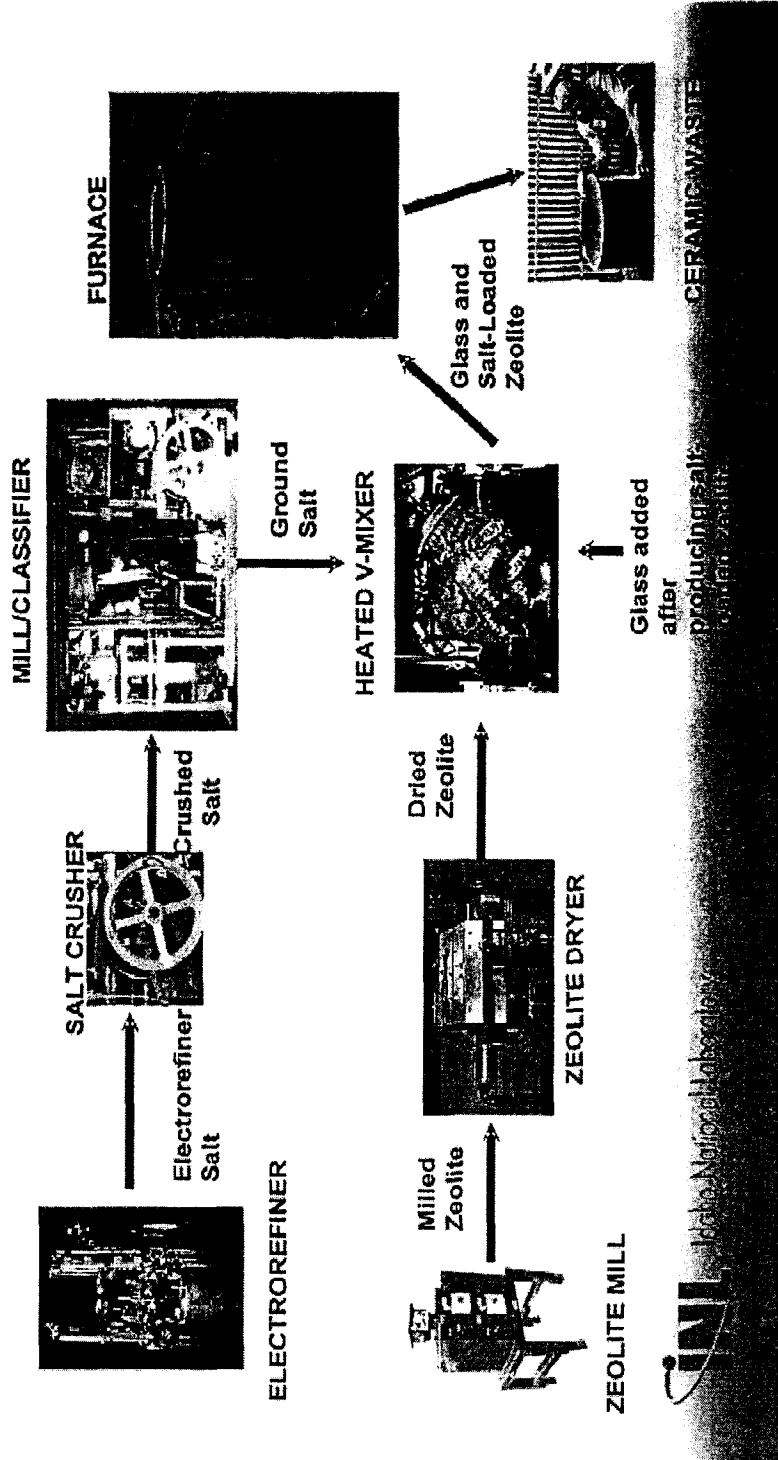


그림 1-1. 미국의 염폐기물함유 세라믹고화체 제조 공정.

2. 염폐기물 중 핵종제거 기술

앞서 언급한 것처럼 염폐기물을 처분장 수용기준에 맞추어 고건전성 세라믹 고화체로 제조하는 방법은 초기 발생되는 염폐기물에 비해 부피나 무게가 크게 증가하는 문제점을 안고 있다. 그래서 최근 미국을 비롯한 원자력 선진국들은 염폐기물 중의 핵종만을 적절한 방법으로 제거한 후 재생된 염폐기물을 재사용함으로써 그 발생량을 줄여야 하는 필요성을 역설하고 있다. 미국은 EBR-II급속 사용후핵연료를 전해정련하는 단계에서 발생된 LiCl-KCl공용염폐기물을 대상으로 제올라이트 A를 이용하여 500℃ 이하의 온도에서 Cs, Sr등과 같은 핵종을 이온교환에 의해 제거하는 연구를 수행하고 있다.

제 2 장 염폐기물 고정화/고화처리 기술

제 1 절 염폐기물 고정화

지난 2단계에서는 전해환원공정 발생 LiCl 염폐기물의 고정화처리 개념을 3단계로 설정하여, 그 1단계에 따라 발생된 LiCl 염폐기물을 제올라이트 A로 핵종을 그 세공 내에 고정시키고 이렇게 얻은 고정화 생성물의 특성을 분석하는 연구를 수행하였다. 이와 함께 염폐기물/제올라이트 혼합비율에 따라 결정이 전이되는 특성을 규명하여 Halite [NaCl] 생성을 최소화하면서 소달라이트로의 결정전이가 일어나는 적정 혼합비로 $r(=LiCl/Zelite) = 4.5 \sim 1.0$ 을 제시한 바 있다. 이러한 적정 혼합비는 내침출성이 우수한 소달라이트가 고정화 생성물의 결정이 되는 혼합비였다.

3단계에서는 지난 단계에서 얻은 적정 고정화 혼합비에서 얻은 고정화 생성물을 제올라이트로 고정화/고화하여 최종 고화체를 제조할 경우 그 발생량이 초기 발생에 비해 10배 이상으로 증가하는 문제점과 함께 우리나라의 경우 전해환원공정에서 발생하는 LiCl 염폐기물 외에도 전해정련 공정에서 LiCl-KCl 공용염폐기물이 발생하는 점으로 고려하여 장기적으로는 염폐기물 발생량을 최소화하는 3단계 연계처리개념을 도출하였다. 또, 보다 우수한 고정화 생성물을 제조하는 V-mixer를 적용함으로써 고정화 성능을 개선하는 연구와 고정화 생성물에 유리조성물질(glass frit)과 함께 혼합한 후 고연 열처리를 거쳐 세라믹 고화체를 제조하여 이를 평가함으로써 결정특성 및 내침출성이 우수한 작업조건을 도출하여 염폐기물 함유 세라믹 고화체 제조조건을 개발, 확립하였다.

1. 금속전환/전해 정련 발생 염폐기물 재생 및 연계처리개념 도출

가. 염폐기물 연계처리개념 도출

현재 한국원자력연구소에서 개발 중인 사용후핵연료 건식처리공정은 크게 전해질로 LiCl염을 사용하는 전해전환공정과 LiCl-KCl 공용염을 사용하는 전해정련 및 전해제련 공정으로 나눌 수 있으며, 결국 LiCl염폐기물과 LiCl-KCl 공용염폐기물 2종류의 염폐기물이 발생될 예정인데, 그 발생량, 함유된 주요 핵종 및 발생량 비율 등을 표 2-1에 보였다.

표 2-1에 나타난 특성과 용융온도 및 발생량을 고려하여 국내에서 발생하는

2종류의 염폐기물에 적용가능하며, 장기적으로는 염폐기물 발생량을 크게 줄일 수 있는 3단계 연계처리기법을 다음과 같이 도출하였다. 여기서 밝히는 단계는 시간적 개념의 단계가 아니라 연구 최종목표 설정에 있어 가장 중요한 목표를 1 단계로 하였다.

1) 1단계

전해환원공정의 경우, LiCl 염폐기물 발생량은 전해정련공정에서 발생하는 LiCl-KCl 공융염폐기물에 최소 4배에서 10배에 이르기까지 많이 발생할 것으로 예상된다. 또, LiCl 염폐기물의 경우 그 용융온도가 613°C이며, 실제 발생하는 온도는 650°C의 고온에서 발생되고 있다. 따라서 장기적으로는 LiCl 염폐기물이 발생하는 온도에서도 고방열성 핵종을 제거할 수 있는 물리적인 방법을 개발하여 Cs, Sr과 같은 주요 핵종을 제거한 후, 추가의 재생과정을 거쳐 정제된 LiCl 염을 전해환원공정에서 재사용함으로써 폐기물 발생량을 줄이는 것으로 나아가야 하며, 최종 연구의 목표가 되어야 한다. 이 기술이 개발된다면, 전해정련 및 제련 공정에서 발생하는 LiCl-KCl 공융염폐기물은 산화/응축에 의한 나머지 핵종을 제거하면서 공융염도 회수하는 기술이 개발되어야 한다.

2) 2단계

1단계의 전해환원공정에서 발생하는 LiCl 염폐기물에 함유된 핵종을 물리적으로 제거하여 LiCl 염폐기물을 재생하는 것이 불가능할 경우, 다른 대안으로는 KCl을 첨가하여 LiCl-KCl로 공융염화합물로 염폐기물의 용융온도를 낮추어 I,II 족 핵종에 대해서는 제올라이트를 이용한 이온교환에 의해 핵종을 제거하고, 이트륨(Y) 및 희토류 핵종은 산화/응축에 의한 회수 및 재활용기술을 적용하는 방향으로 기술이 개발되어야 할 것이다. 현재 미국의 경우 LiCl-KCl 공융염이 용융하는 361°C를 넘어 조업에 적당한 450°C에 이르기까지 제올라이트 A를 이용한 이온교환식 핵종 제거가 가능함을 밝히고 있다[1-3~1-4].

표 2-1. LiCl염폐기물 및 LiCl-KCl 공융염폐기물 비교

	LiCl 염폐기물	LiCl-KCl 공융염폐기물
발생원	전해환원 공정	전해정련 공정
주요 구성성분	3% Li ₂ O - 97% LiCl	58.5% LiCl - 41.5% KCl
발생량 비율 ^⑥	4 - 10	1
함유된 주요 핵종	알칼리 및 알칼리 토금속 핵종 (Cs, Sr, Ba)	MA, RE (Np, Am, Cm, Y)
용융온도(°C)	613	361

주^⑥) LiCl-KCl 공융염폐기물 발생량을 1로 보았을 경우에 대한 비율

3) 3단계

보다 장기적인 1, 2단계의 기술이 개발되는 시점까지 현재까지 미국에서 개발된 제올라이트를 이용하여 핵종을 고정화한 후, 그 생성물을 유리조성물질과 혼합하여 고온 열처리를 통해 세라믹 고화체로 제조하는 염폐기물 처리기술 [1-1~1-2]이나 염폐기물의 겔화처리 후 생성물을 유리고화하는 기술[1-5]을 적용하여 염폐기물 안정화기술을 확보한다. 또 이와 동시에 핵종 제거연구 및 산화/응축에 의한 회수/재활용 기술을 개발하는 단계에서 발생하는 폐기물을 처리하는 기술을 개발하는 단계적 연구가 필요하다.

2. 전해환원공정 발생 LiCl 염폐기물의 고정화성능 개선

가. 소형 V-mixer를 이용한 고정화 성능개선

2단계 연구에서는 LiCl 염폐기물중 핵종을 제올라이트에 고정화시키기 위해 사용한 혼합기는 그림 2-1와 같은 Flat형 직접 혼합기(direct blender)였다. 제올라이트와 같이 고상 입자를 포함한 물질을 액상의 용융염 폐기물과 균일하게 혼합하기 위해서는 그림 2-2과 같은V-혼합기 (V-mixer)가 더 효율적인 것으로 알려져 있다[1-6].

본 실험에서는 그림 2-2과 같은 소형 실험규모의 V-mixer를 제작하여 Flat형 혼합기와의 비교실험을 수행하였다.

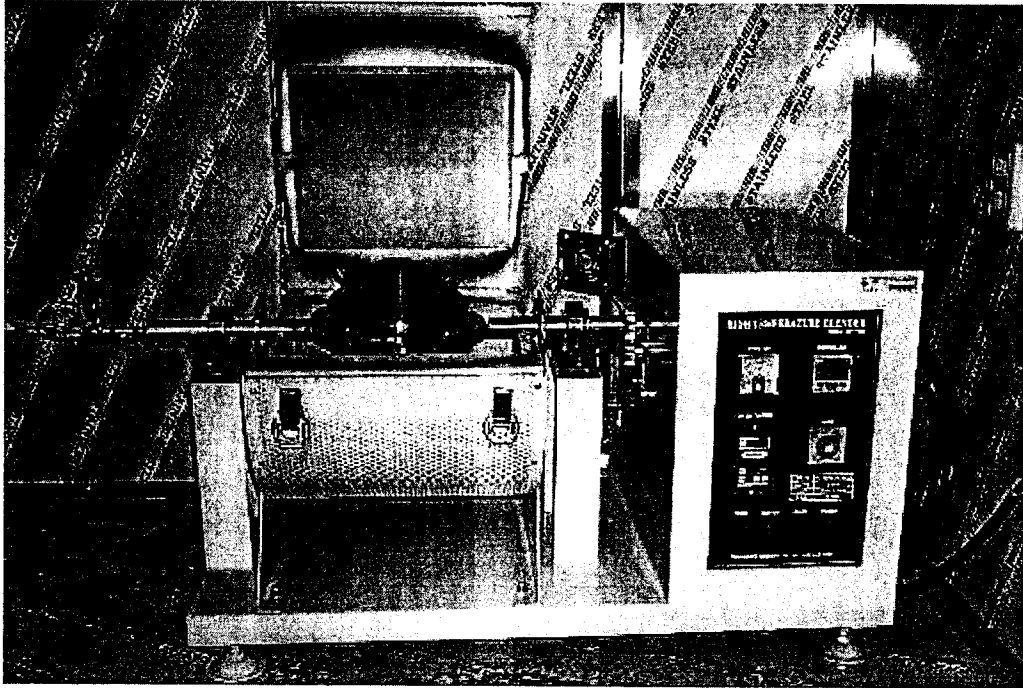


그림 2-1. Flat-type direct blender.



그림 2-2. V-blender.

1) 실험장치 및 방법

실험에 사용된 제올라이트는 Aldrich사 제조 Molecular Sieve 4A, Beads, 8-12 mesh를 사용하였으며, 그 단위 구조식은 $[Na_{12}(AlSiO_4)_{24}]$ 이다. 또, 실험에 사용된 모의 염폐기물은 4.43 wt%-CsCl (Aldrich, 99.9+%)와 1.68wt%-SrCl₂ (Aldrich, 99.99+%)를 LiCl (Aldrich, 99+%)를 이용하여 준비하였다. 실험에 사용된 시약은 Glove Box 내에서 개봉, 계량 및 혼합하여 밀봉하여 보관하다가, 혼합 실험을 시작하기 직전에 미리 탈수 처리한 제올라이트와 함께 혼합기에 넣은 후 Mechanical pump로 진공상태를 만든 후 연결된 축을 회전시키면서 주위를 둘러싼 전기로를 일정 온도까지 가열하였다. 혼합기를 둘러싼 전기로의 온도가 일정 온도에 이르는 과정에서 혼합기 내부의 압력이 증가하면, 축 회전을 중지하고 혼합기와 진공펌프를 연결하여 혼합기 내부를 다시 진공으로 만든 후 축 회전을 계속하면서 가열하였으며, 이러한 승온은 약 2시간 동안 이루어진다. 그 후 같은 온도에서 일정시간 동안 더 혼합하여 고정화 생성물을 제조하였으며, 실험에서 사용한 변수는 고정화 온도(500, 650°C), 축 회전수(5, 10, 17 rpm) 및 혼합시간(10, 15, 20 hr)이며, 염폐기물과 제올라이트의 혼합비, r은 1.0으로 고정하였으며, 혼합성능의 비교는 고정화 생성물의 XRD patterns와 자유염 생성량 (Free salt content)을 비교하였다. 이러한 분석에 사용된 기기는 결정상 분석용 X-ray diffractometer (Philips, X'pert MPD)와 Cl⁻이온 분석용 Ion chromatography (Dionex, DX-100)이다.

2) 혼합기 형태에 따른 고정화생성물의 결정특성 비교

Cs 및 Sr이 함유된 모의 염폐기물을 제조하여 Flat형 혼합기와 V-혼합기에 동일한 혼합비를 유지시킨 제올라이트를 투입한 후 650 °C에서 총 20시간 동안 축회전은 5 rpm으로 유지시키며 혼합하였다. 실험 후 생성된 고정화 생성물 (Salt-Loaded Zeolite; SLZ)의 결정상을 XRD로 분석한 결과는 그림 2-3와 같다.

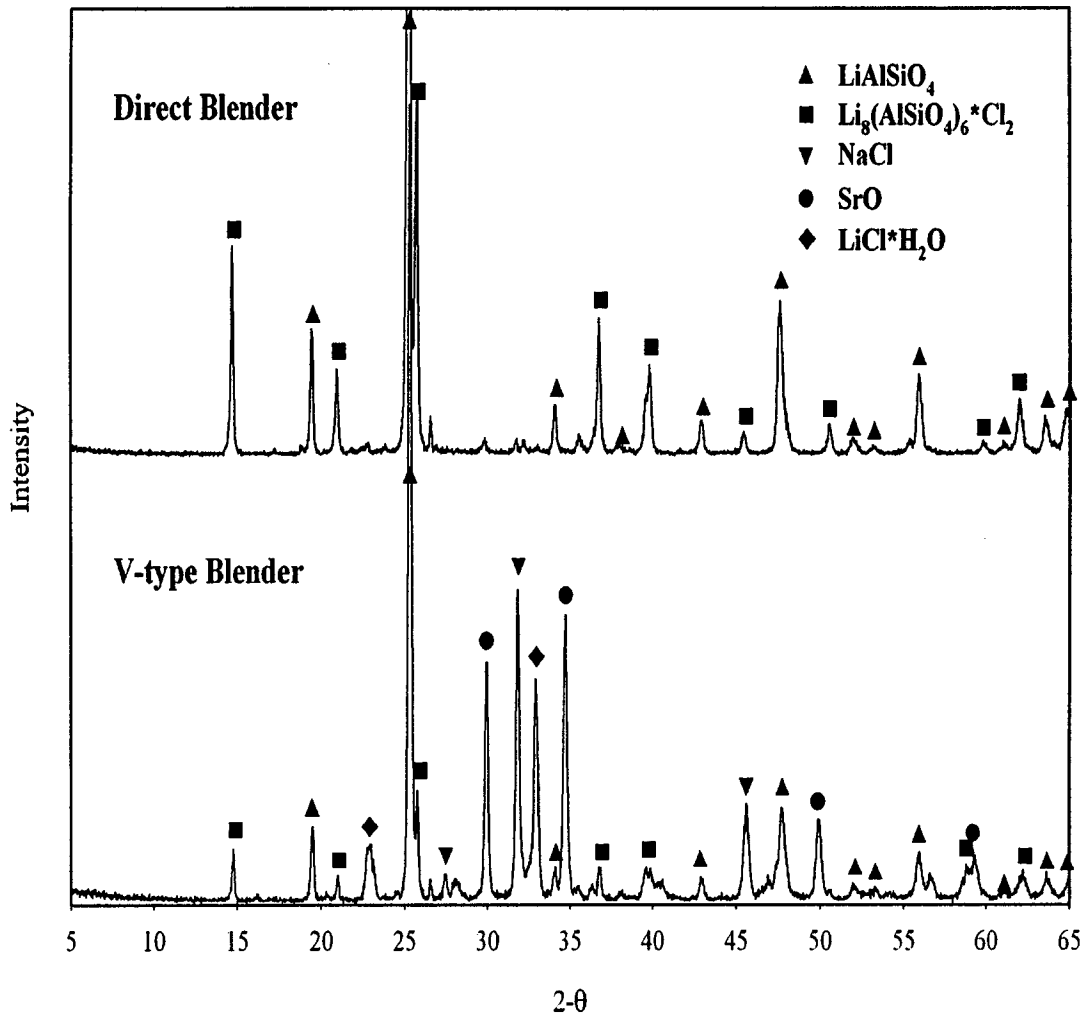


그림 2-3. Comparison of XRD patterns of the Salt-Loaded Zeolite on two different mixer ($\text{LiCl} + \text{CsCl} + \text{SrCl}_2$, $r=1.0$, 5 rpm, 650 °C, 20hr).

그림에서도 알 수 있듯이 Flat형 혼합기와 V-혼합기에서 제조된 SLZ 둘 다 제올라이트 Li-A가 주 결정상이었다. Flat형 혼합기의 경우 부결정상으로는 제올라이트 Li-계 소달라이트 [$\text{Li}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$]; Li_8Cl_2 -Sod.] 결정만 존재하였으나, V-혼합기의 경우 Li-계 소달라이트 외에도 Halite [NaCl], 산화스트론튬[SrO] 및 수화된 염화리튬 [$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$]도 생성되었다. 이러한 결과는 Flat-형 혼합기에서는 제올라이트가 용융된 LiCl 을 단순히 흡수하여 제올라이트가 Na-A형에서 Li-A 및 Li-계 소달라이트로의 결정전이만 일어났다. 반면에, V-혼합기에서는 비록 불충분한 축 회전수에도 불구하고 더 효율적인 혼합이 이루어져 단순 흡수에서 더 나아가 반응이 이루어졌음을 알 수 있다.

3) V-혼합기에서 축 회전수에 따른 고정화생성물의 결정특성 비교

앞 실험에서 확인한 V-혼합기의 효율성을 축 회전수를 변화시키면서 확인하였다. 축 회전수만 5, 10, 17 rpm으로 변화시키고 나머지 변수는 고정하여 얻은 고정화 생성물 (SLZ)의 XRD pattern을 그림 2-4에 보였다.

650 °C에서 20시간동안 혼합하여 제조한 모든 SLZ의 주 결정상은 제올라이트 Li-A형이었으며, 부 결정상으로는 Li_8Cl_2 -Sod와 NaCl , SrO 등이 모든 축 회전수에 동일하게 존재하였다. XRD pattern 상으로는 모두 같은 종류의 부 결정상이 생성되고 있었다. 즉, V-혼합기에서는 회전수에 크게 영향을 받지 않는 것으로 판단된다. 그러나 그림 2-5에서 볼 수 있듯이 SLZ 제조 후 혼합기 표면에 SLZ가 부착되어 존재하는 것을 감안하면, V-혼합기의 회전수가 17 rpm 이상의 조건에서 반응기 벽면에 부착되는 SLZ의 양이 가장 적음을 감안하면 축 회전수가 17 rpm 이상으로 회전을 시켜야 운전이 용이한 상태로 SLZ를 얻을 수 있음을 확인하였다.

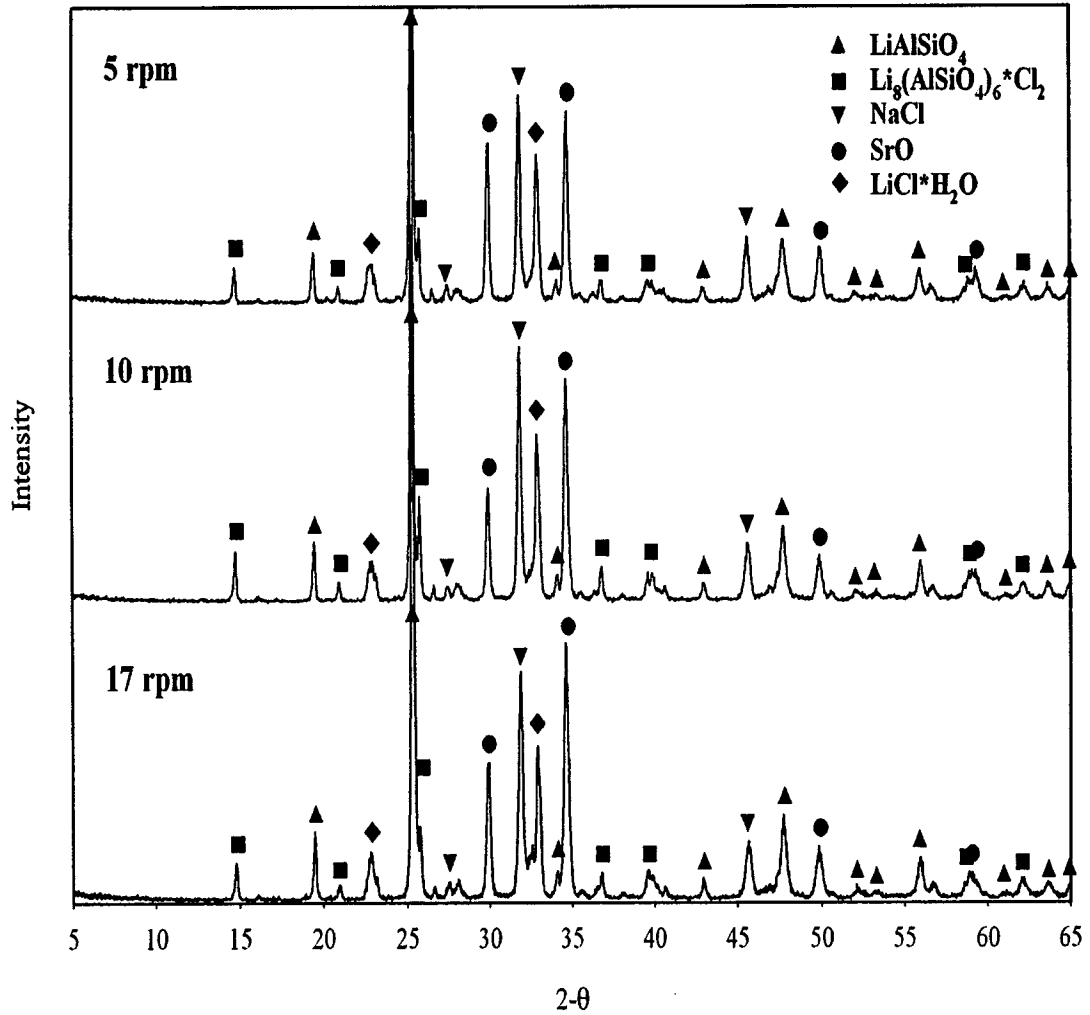
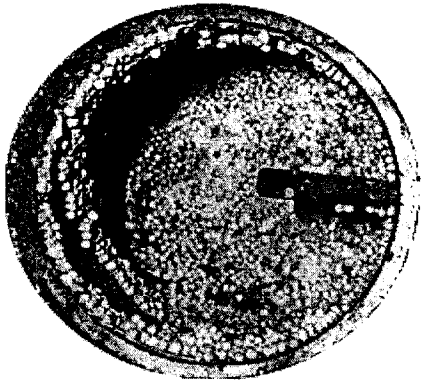


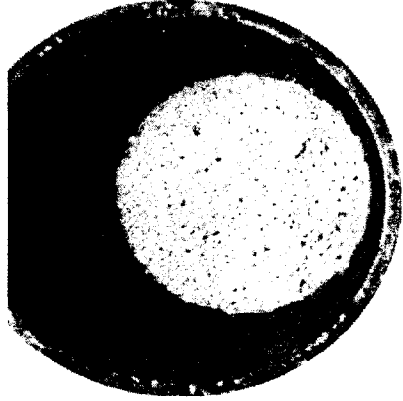
그림 2-4. Comparison of XRD patterns of the Salt-Loaded Zeolite on the different rpm (V-blender, $\text{LiCl} + \text{CsCl} + \text{SrCl}_2$, $r=1.0$, 650°C , 20hr).



5 rpm



10 rpm



17 rpm

그림 2-5. Photographs of Salt-Loaded Zeolite in V-type blender according to rpm.

4) V-혼합기에서 혼합시간에 따른 결정특성 비교

V-혼합기에서 염폐기물/제올라이트의 비를 1.0, 축 회전수를 17 rpm, 혼합온도가 650°C인 조건에서 혼합시간을 10, 15 및 20 hr으로 변화시키며 제조한 SLZ의 결정을 XRD로 분석하여 그림 2-6에 실었다. 실험이 이루어진 3가지 혼합시간에서 SLZ의 주 결정상은 제올라이트 Li-A형이었으며, 혼합시간이 길어짐에 따라 $\text{Li}_8\text{Cl}_2\text{-Sod}$ 의 결정상은 별 변화가 없는 반면, NaCl과 수화 LiCl의 강도가 점차 감소하였다.

5) V-혼합기에서 혼합온도에 따른 결정특성 비교

V-혼합기에서 염폐기물과 제올라이트의 혼합비를 1.0, 축 회전수를 17 rpm, 혼합시간을 20시간으로 하고 혼합기 운전온도만 LiCl 염의 용융온도 이하인 50°C와 용융온도 이상인 650°C로 하여 생성된 SLZ의 결정을 XRD로 분석하여 그림 2-8에 실었다.

혼합기 운전온도가 LiCl-KCl 공융염에 대해 미국에서 적용하고 있는 500°C의 온도는 실제로 LiCl 염이 용융되는 온도보다 낮은 온도이다. 예상한대로 염이 용융된 상태가 아니라 LiCl이 그대로 존재하고 있었다. 그러나 일부는 혼합기의 불균일한 부분 과열로 인해 용융된 LiCl과 제올라이트가 반응하여 소량이지만 NaCl 결정이 생성되었다. SLZ의 결정상은 650°C에서 제조된 SLZ의 경우 이전의 실험과 비슷하게 제올라이트 Li-A형과 $\text{Li}_8\text{Cl}_2\text{-Sod}$ 결정상으로 변하고 NaCl이 존재하는 반면, 500°C에서의 혼합으로 생성된 SLZ는 제올라이트 A 결정이 그대로 남아 있으며, $\text{Li}_8\text{Cl}_2\text{-Sod}$ 결정상이 부결정상으로 전이되었으며, 반응으로 생성된 NaCl 이 소량 존재하였다. 이러한 결과는 500°C의 온도에서는 20시간 이상의 혼합에도 불구하고 기존 제올라이트 Na-A의 결정상이 대부분 그대로 남아있음을 의미한다. 그러나 혼합온도가 650°C로 증가하게 되면 제올라이트 본래의 결정상은 완전히 사라지고 새로운 결정상인 제올라이트 Li-A형 결정과 $\text{Li}_8\text{Cl}_2\text{-Sod}$ 결정이 생성되는 것이다.

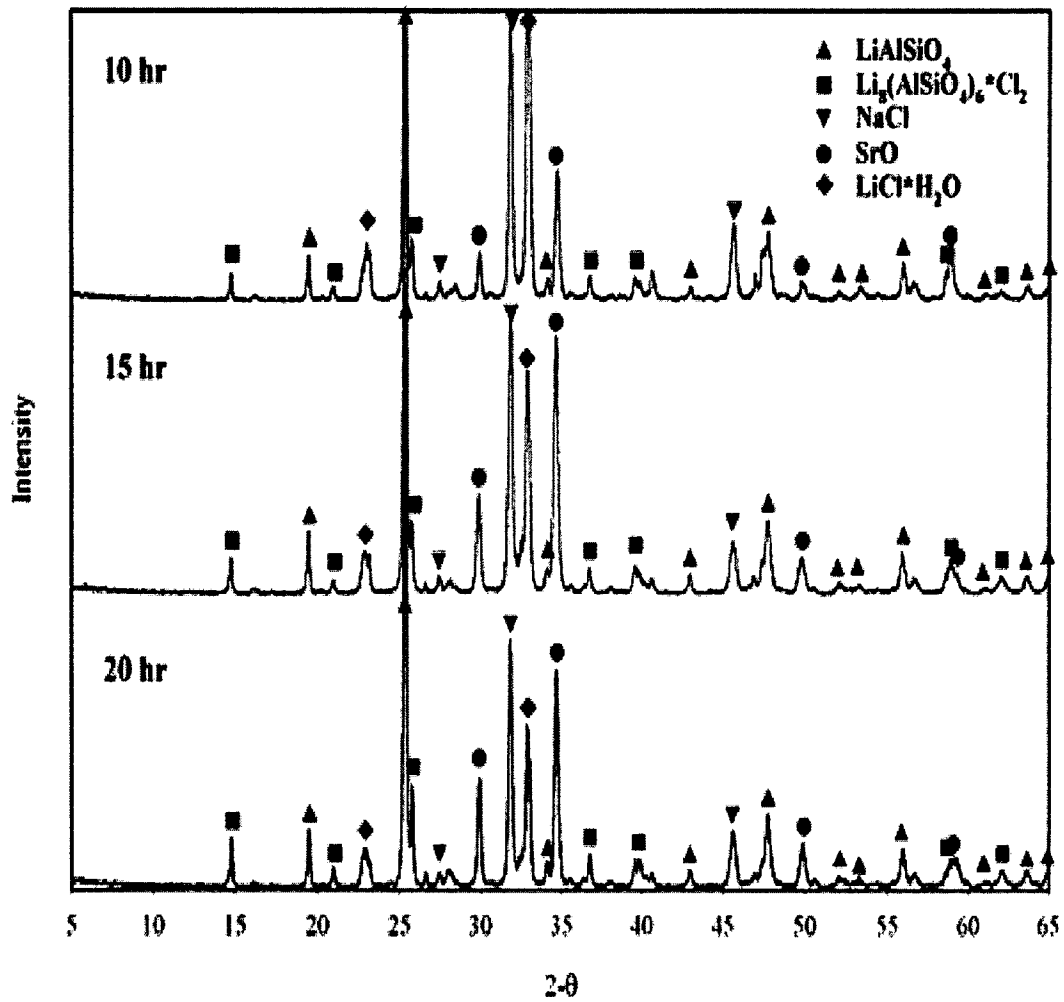


그림 2-6. Comparison of XRD patterns of the Salt-Loaded Zeolite on the different mixing time (V-blender, $\text{LiCl} + \text{CsCl} + \text{SrCl}_2$, $r=1.0$, 650°C , 17 rpm).

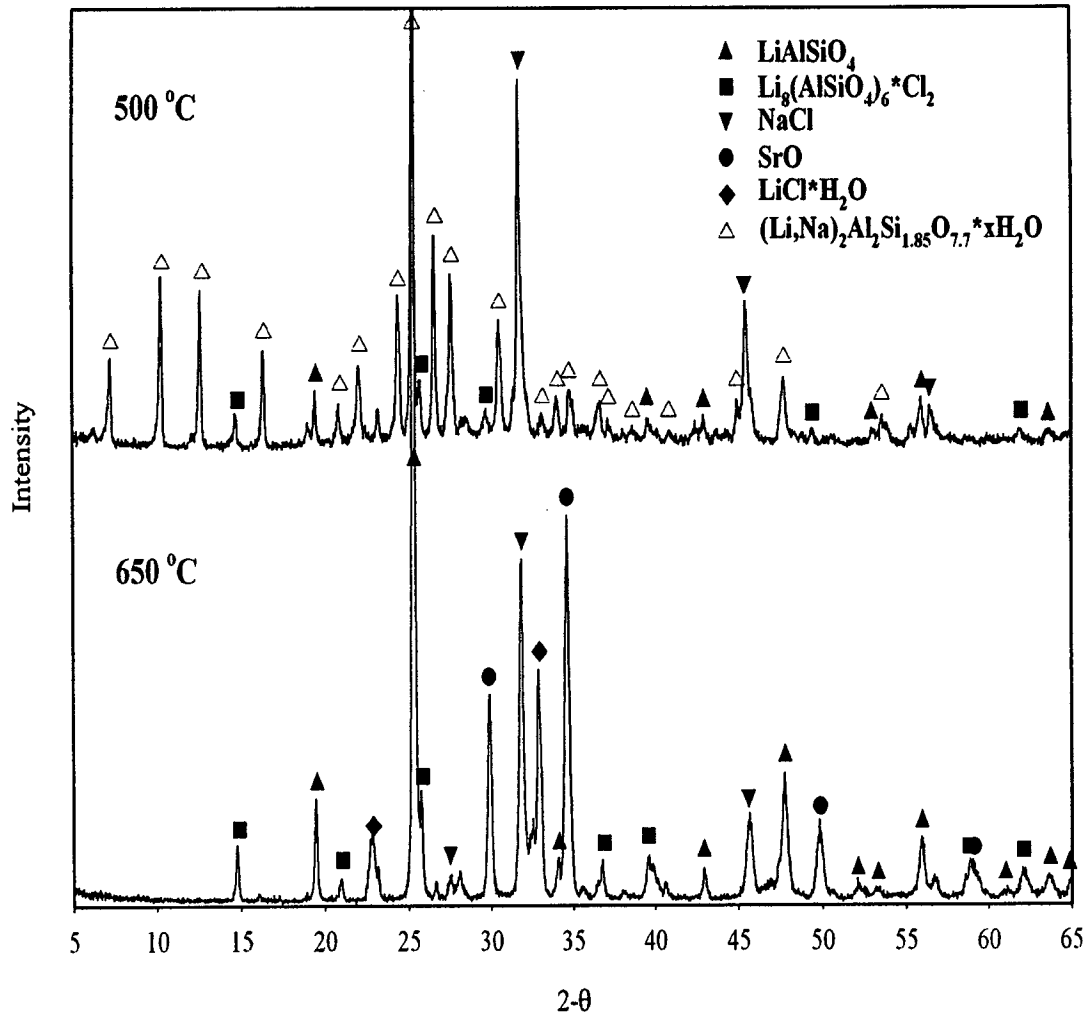


그림 2-7. Comparison of XRD patterns of the Salt-Loaded Zeolite on the different mixing temperature (V-blender, LiCl+CsCl+SrCl₂, r=1.0, 17 rpm, 20 hr).

6) 혼합조건에 따른 SLZ의 자유염 함량 (Free Chloride Content) 생성량 비교

제올라이트를 이용하여 염폐기물을 고정화 시킨 고정화 생성물(SLZ)의 특성을 비교하는 주요한 한가지 지표는 SLZ에 존재하는 자유염 함량이다 [1-7~1-8]. 몇 실험 조건에서 제조한 SLZ의 자유염 함량을 표 2-2에 보였다. 혼합온도가 LiCl 용융온도보다 낮을 경우 자유염 함량이 오히려 낮게 나타났는데, 이는 그림 2-8의 사진에서도 확인할 수 있듯이 많은 양의 LiCl이 용융되지 않고 그대로 남아 있고 단지 부분적인 과열로 인해 용융된 LiCl만 제올라이트에 흡착/흡수되어 존재하기 때문이다. 혼합온도 650°C에서 축 회전수를 5 rpm으로 하고 20시간을 혼합할 경우 혼합기의 종류에 상관없이 자유염 함량은 거의 비슷하게 나왔는데, 이는 축 회전수가 불충분하지만 충분한 혼합시간을 확보하여 2가지 경우 모두 다 비슷한 자유염 함량을 보인 것으로 보인다. 혼합시간이 증가할 경우 SLZ에 존재하는 자유염 함량이 감소하고 있었다. 자유염 함량에 대한 제한치가 규정된 바는 없지만, 미국 ANL의 경우 0.5 wt%로 제안하고 있다[1-9]. 우리의 경우 고화체를 제조하는 단계에서 유리종성물질이 첨가되어 약 1wt% 정도의 용해되는 것을 감안하여 그 한계치를 1wt%로 정하였다[1-10].

표 2-2. Free chloride contents of SLZ prepared at different conditions

동일조건	혼합시간 20hr, 혼합온도 650°C, 축 회전수 5 rpm 혼합비, r=1.0		혼합시간 20hr, 축 회전수 17 rpm		V-혼합기 이용 혼합비, r=1.0 혼합온도 650°C, 축 회전수 10 rpm			
	변수	Flat형 혼합기	V-혼합기 이용	혼합온도 500°C	혼합온도 650°C	혼합시간 10 hr	혼합시간 15 hr	혼합시간 20 hr
자유염 함량, Cl wt%	9.6	10.5	6.0	12.0	16.0	12.3	8.3	

500 °C



650 °C



그림 2-8. Photographs of Salt-Loaded Zeolite in V-type blender according to mixing temperature.

3. 혼합비에 따른 SLZ의 결정전이 특성

가. 혼합비에 따른 SLZ의 결정특성 변화

제올라이트에 대한 LiCl 염폐기물의 비, r ($= \text{LiCl}/\text{Zeolite}$)가 1.0이상에서 제조되는 SLZ의 자유염 함량은 모두 한계치인 1wt%를 훨씬 상회하고 있어서 V-혼합기를 이용하여 혼합비, r 을 1.0에서 0.1까지 변화시키면서 제조된 SLZ의 결정특성을 고찰하였다. 이번 단계에서는 혼합비, $r = 1.0, 0.5, 0.25, 0.1$ 에 대해 추가 실험을 수행하였다. 지난 단계의 실험을 통해 모든 혼합조건에서 생성되는 소달라이트가 자세히 분석하니 내침출 특성이 우수한 것으로 알려진 Na-계 소달라이트 [$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2; \text{Na}_8\text{Cl}_2\text{-Sod}$]가 아니라 $\text{Li}_8\text{Cl}_2\text{-Sod}$ 인 것이 확인되어, 결국 Na-계 소달라이트 결정상을 주결정상으로 가지는 SLZ를 제조하는 혼합조건을 찾기 위한 실험이 필요하였다.

1) 실험방법

SLZ 제조는 앞에서 언급한 방법에 따라 제조하였다. 다만 여기서는 고정화 온도를 650°C , 축 회전수를 17 rpm, 혼합시간을 20 hr으로 고정하였으며, 염폐기물과 제올라이트의 혼합비, r 만 변화시켰다. 제조된 SLZ의 결정상은 X-ray diffractometer (XRD, Bruker D8 Advance)와 이에 연결된 TOPAS V3 프로그램을 이용하여 SLZ를 구성하는 결정상을 정량적으로 분석하였다.

2) 실험결과 고찰

SLZ를 제조하는 단계에서 일어나는 결정특성의 주된 변화는 제올라이트 A형이 제올라이트 Li-A형 [LiAlSiO_4]로 전이되는 것이다. 그림 2-10에 혼합비, r 에 따라 SLZ의 XRD 패턴을 고정화 전의 제올라이트 A형의 패턴과 비교하여 나타내었다. 제올라이트는 고온에서도 매우 안정한 물질로 알려져 있지만, 염화물 (Chloride)을 포함하는 조건에서는 쉽게 열화된다. 그런데 제올라이트가 LiCl과 혼합되는 경우 열화되기 보다는 새로운 결정상으로 가진 물질로 전이가 이루어진다.

그림 2-9의 맨 하단의 제올라이트 A형의 결정이 거의 사라진 반면, 대부분 혼합비에서 제올라이트 Li-A형 결정이 그 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있

다. SLZ를 구성하는 각 결정들에 대한 XRD 패턴을 Rietveld 정량 상분석 (quantitative phase analysis) [1-11]과 연결된 TOPAS V3 정량분석으로 분석한 결과는 그림 2-10에 보였다.

LiCl/제올라이트 혼합비, r 이 0.25이상에서는 제올라이트 Li-A형의 결정이 주 결정상이었으며, $r=0.25$ 에서는 제올라이트에서 교환되어 나오는 Na-이온과 Cl-이온이 결합하여 생성된 Halite[NaCl]과 제올라이트 Li-A의 결정이 거의 같은 양으로 생성되어 있음을 알 수 있다. $r=0.1$ 에서는 다른 혼합비에서는 생성되지 않은 Na-계 소달라이트가 생성되었는데, 이 결정상이 주 결정상이었으며 부결정상은 제올라이트 Li-A, Nepheline [NaAlSiO₄], 그리고 Halite 순으로 존재하고 있었다. Halite의 kgafid은 $r=0.25$ 에서 최고치인 약 40%까지 이르고 있었는데, $r=0.1$ 에서는 다시 감소하여 10%만 존재하고 있다. 이 조건에서 존재하는 Li-이온은 단지 제올라이트 Li-A형에서만 발견되는데, Na-이온은 Na-계 소달라이트, Nepheline 및 Halite에 존재하고 있는 양을 다 합하여 Li-이온의 약 3배에 이른다. 이러한 결과는 전형적인 미네랄이 하나로 알려져 있는 Na-계 소달라이트가 650°C에서 Li-이온에 비해 Na-이온이 훨씬 더 풍부한 제한적인 조건에서만 생성되는 것으로 보인다.

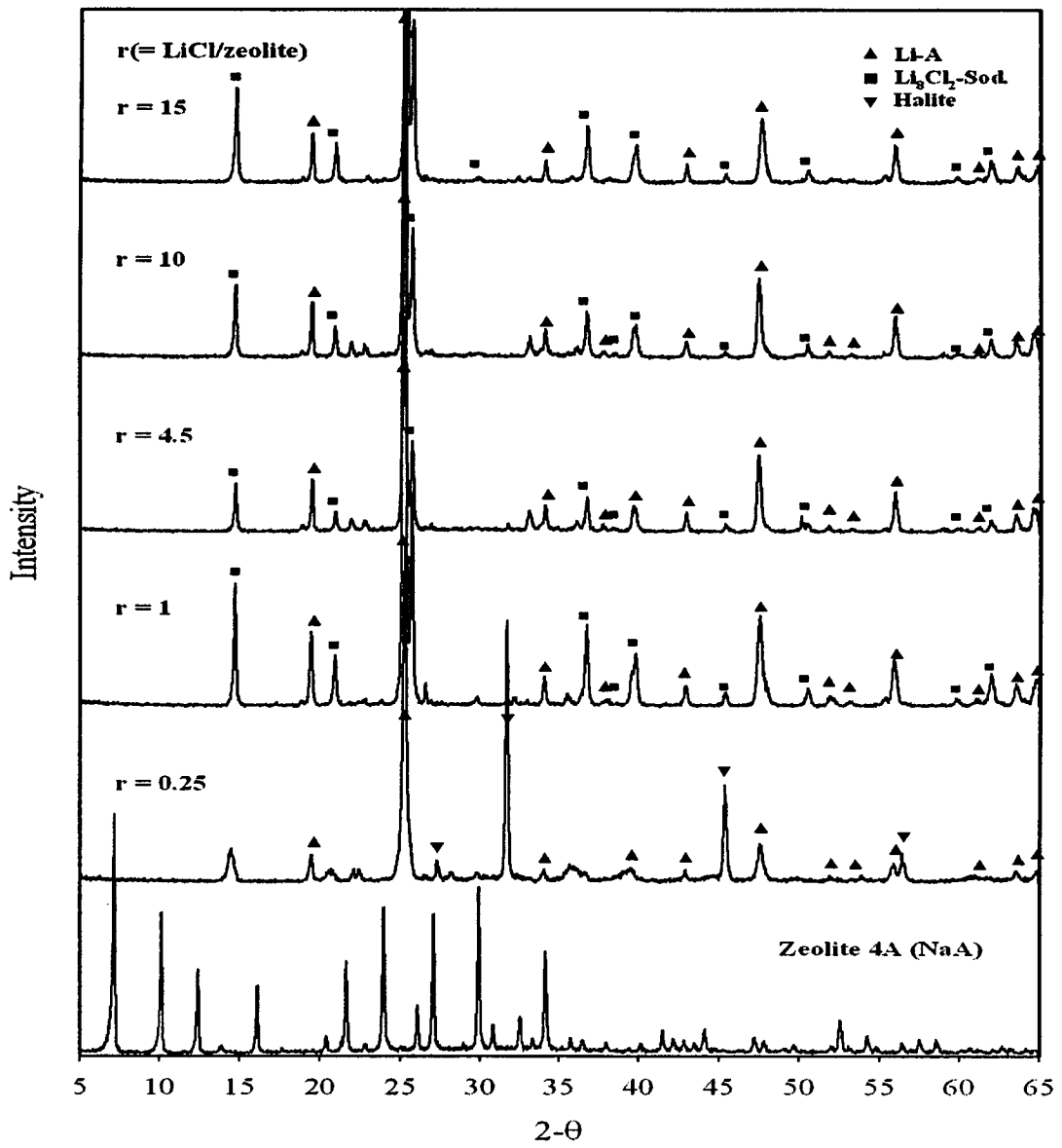


그림 2-9. XRD patterns of the salt-loaded zeolite (SLZ) prepared by a mixing of zeolite A and LiCl salt only.

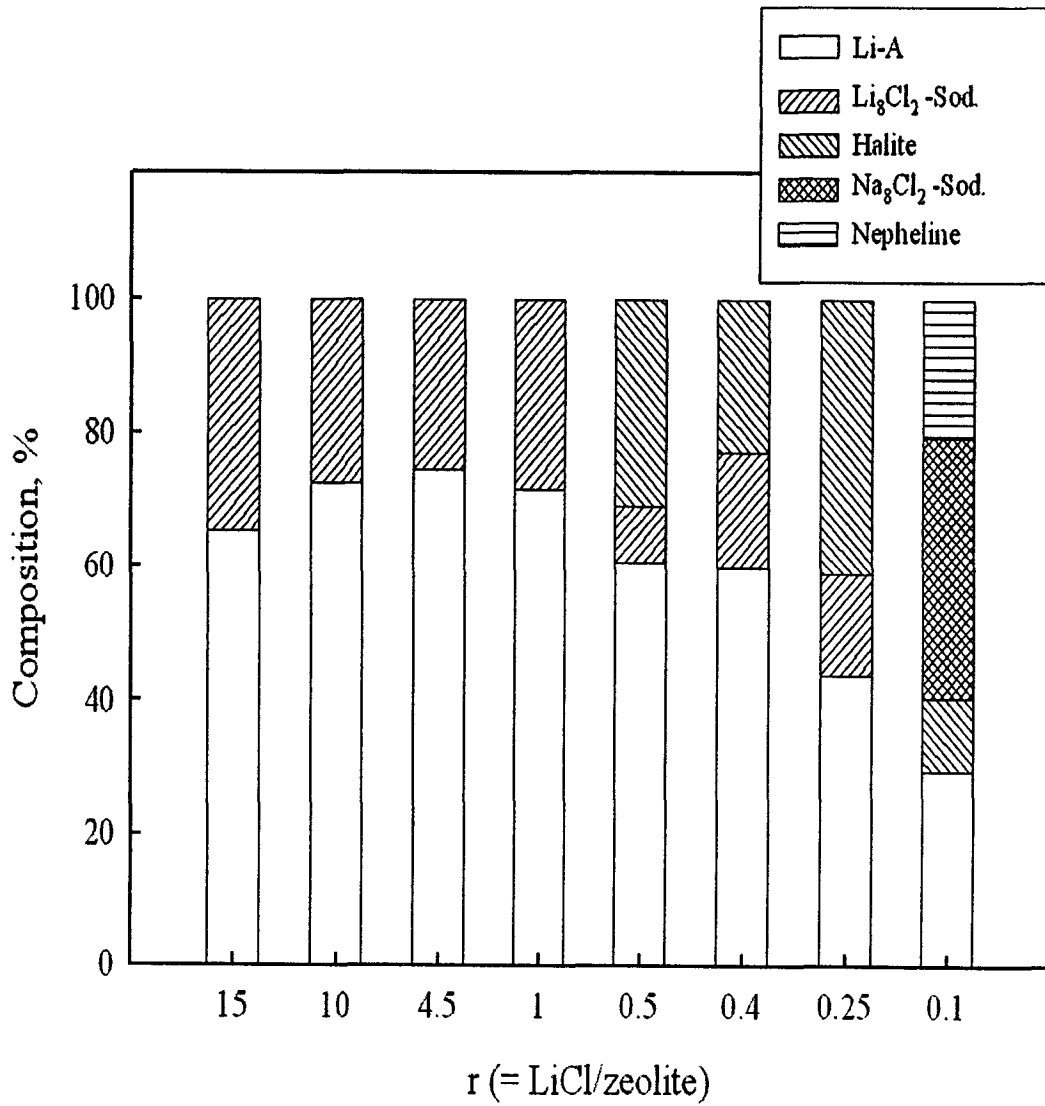


그림 2-10. The crystal phase compositions of SLZ sample after blending at 650 °C.

제 2 절 세라믹 고화체의 제조 및 특성평가

1. 세라믹 고화체 제조단계의 결정전이 특성

가. 비압축 고온열처리에 의한 세라믹 고화체 제조

염폐기물이 고정화된 SLZ에 유리조성물질 (Glass Frit)를 적당량 첨가하여 적절한 열처리 및 압력을 가해줌으로 새로운 결정상을 가진 세라믹고화체로 제조할 수 있다. 미국은 자국에서 나오는 금속 핵연료 전해정련시 발생하는 LiCl-KCl 공용염폐기물을 제올라이트에 고정화시켜 최종적으로 세라믹고화체로 만드는 2가지의 기술 - HIP(Hot Isostatic Pressure) 및 PC (Pressureless Consolidation) 열처리 기술 -을 개발한 바 있다 상기의 2가지 제조법에 대한 면밀한 검토를 거쳐 최종적으로 PC법에 의한 세라믹 고화체제조법을 개발하였다 [1-2]. 여기서는 산화물 사용후핵연료를 전해환원하는 단계에서 발생하는 LiCl 염폐기물을 제올라이트로 고정화한 후, 유리조성물질을 혼합하여 PC법에 의해 세라믹 고화체를 제조하는 단계에서 일어나는 결정전이 특성을 밝히고자 하였다.

나. 실험방법

앞서 언급한 방식으로 제조된 SLZ에 SLZ:glass frit = 3:1이 되도록 Glass frit를 첨가한 후 V-혼합기에서 다시 2시간 동안 혼합한 것을 세라믹고화체 제조용 비압축형 고온로에 넣어 915°C까지 온도를 상승시켜 4시간 이상을 유지하여 만들어진 세라믹 고화체의 결정상을 XRD와 이와 연결된 TOPAS V3로 분석하였다.

다. 실험결과 및 고찰

세라믹 고화체 시료의 XRD 패턴은 그림 2-11에, 고화체를 구성하는 결정의 정량분석결과는 그림 2-12에 보였다. 그림에서도 알 수 있듯이 LiCl 염폐기물을 고정화하기 위해 제올라이트와 혼합하는 비율에 따라 고화체의 결정상이 매우 다르게 전이됨을 알 수 있다.

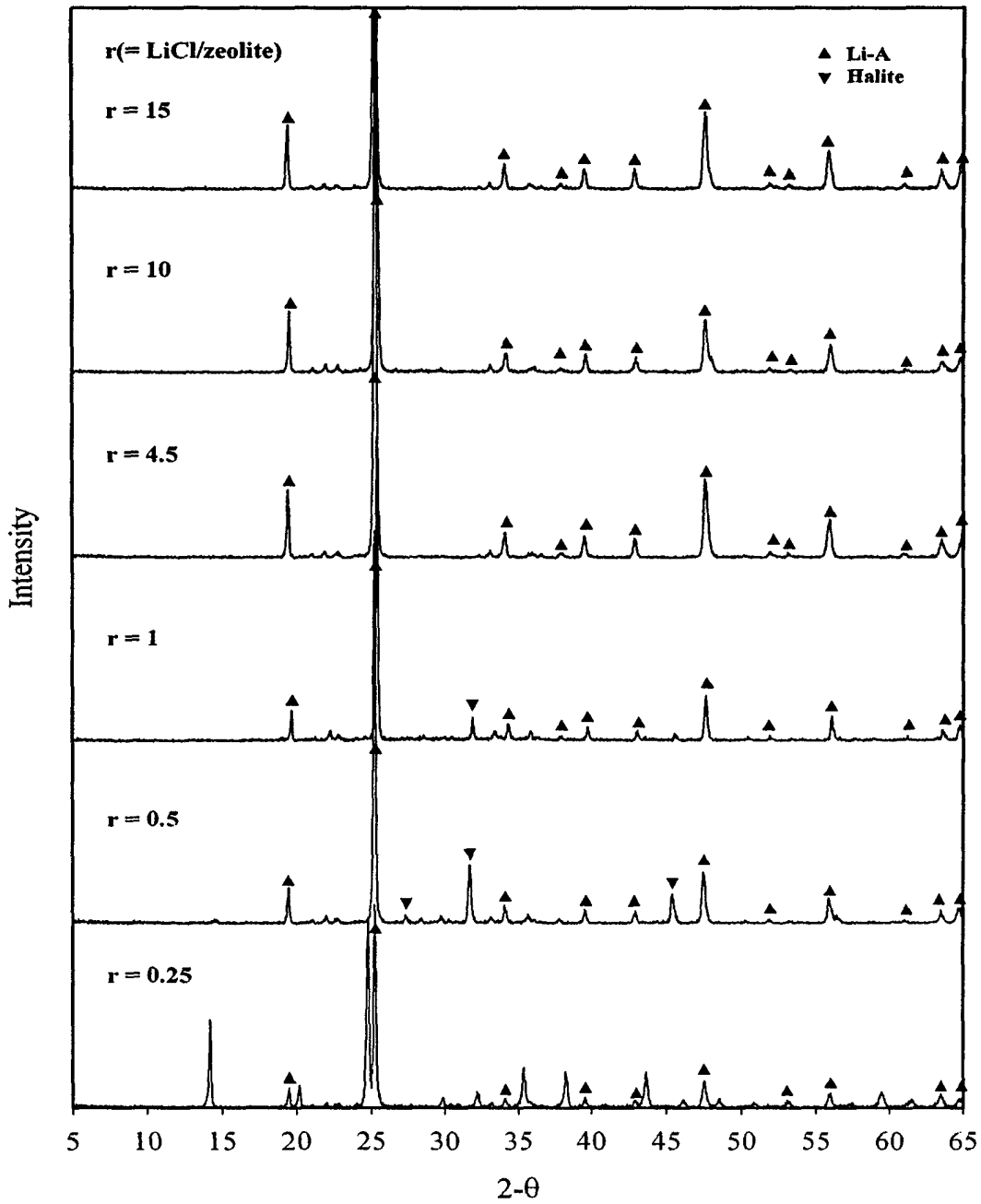


그림 2-11. XRD patterns of ceramic waste form prepared by a pressureless consolidation after mixing of SLZ and glass frit.

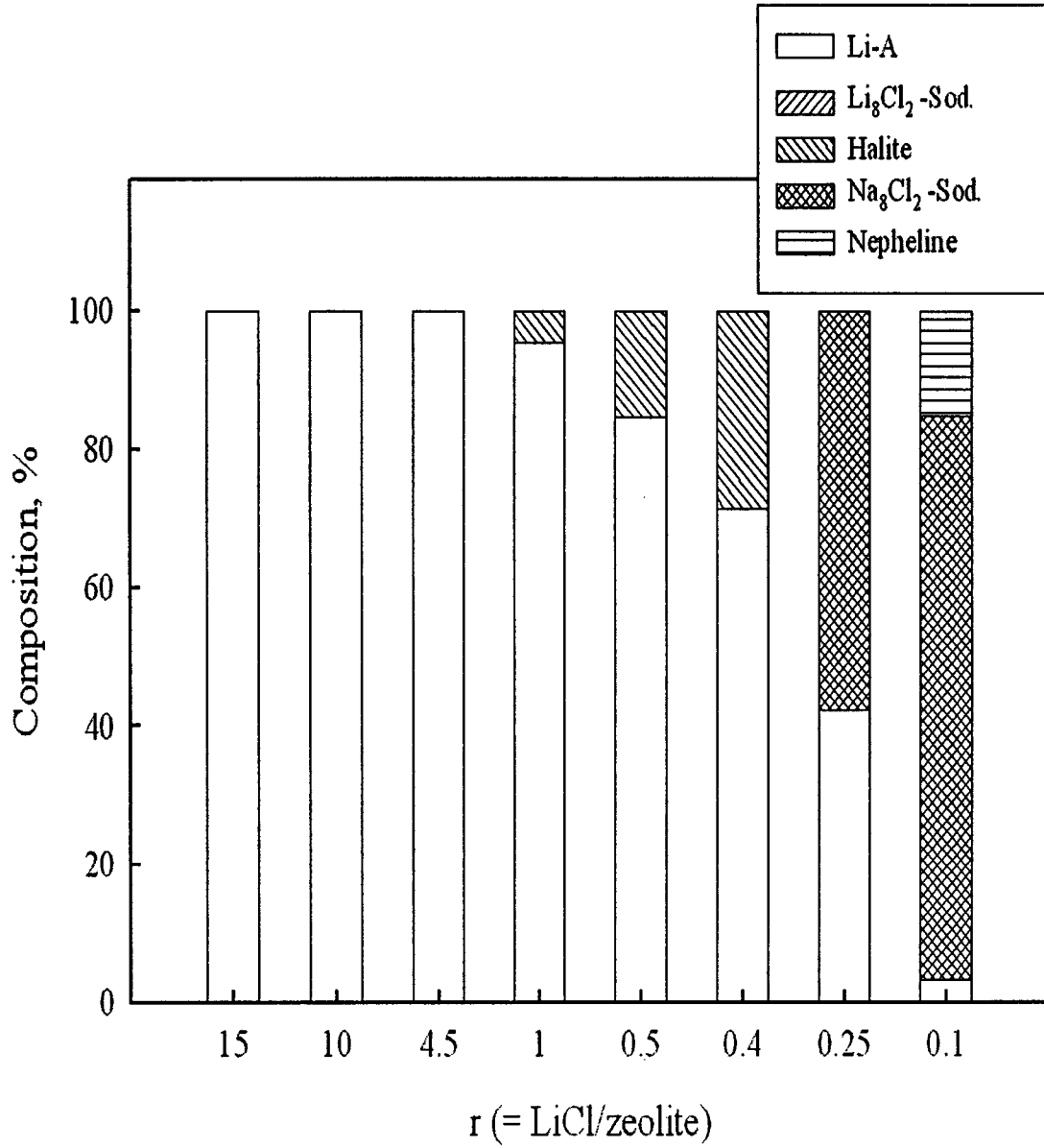
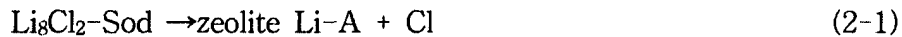


그림 2-12. The crystal phase compositions of ceramic waste form prepared by pressureless consolidation at 915 °C.

1) 혼합비, $r (=LiCl \text{ 용유염}/\text{제올라이트}) > 0.4$

SLZ의 주결정상이 제올라이트 Li-A형이고, 부결정상이 Li-계 소달라이트인 $r \geq 1.0$ 경우와 주결정상은 제올라이트 Li-A인데, 부결정상이 Li_8Cl_2 -Sod와 할라이트인 $1.0 > r \geq 0.4$ 인 경우로 나눌 수 있다. 2가지 모든 경우에 대해 915°C의 PC 열처리 조건에서 식 2-1과 같이 Li_8Cl_2 -Sod 결정상은 사라진 대신 제올라이트 Li-A 결정으로 변한다.



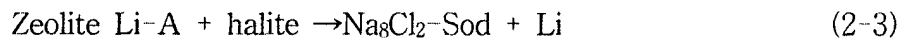
2) 혼합비, $r = 0.25$

이 혼합조건에서 제조된 SLZ는 2가지의 주결정상을 가지는데 제올라이트 Li-A형과 할라이트이다. 동시에 부결정상으로는 Li-계 소달라이트를 가지고 있는데, PC 조건에서 식 (2-2)와 같이 Na-계 소달라이트로 전이함으로 결국 주결정상이 Na-계 소달라이트, 부결정상이 제올라이트 Li-A인 세라믹 고화체로 제조된다.



3) 혼합비, $r = 0.1$

LiCl/제올라이트의 비를 0.1로 하여 제조된 SLZ는 제조단계에서부터 Na-계 소달라이트가 주결정상이며 제올라이트 Li-A, 할라이트, 네펠라인 등의 부결정상을 가지고 있었다. 최종고화체로 만드는 PC조건에서 식 (2-3)과 같이 부결정상중 제올라이트 Li-A와 할라이트가 결합하여 Na-계 소달라이트로 전이되며, 네펠라인은 변화하지 않는다.



이러한 결과는 Li-계 소달라이트가 같은 소달라이트의 한 종류이지만, 안정성은 거의 없음을 의미한다. 그에 반해 네펠라인은 고온에서의 안정성이 커 다른 결정상으로의 전이가 어렵다. 각 혼합비에 따른 SLZ 제조 단계 및 세라믹 고화체 제조 단계에서 이루어지는 결정변화 특성을 정리하여 표 2-3에 보였으며, 이를 그림으로 나타내면 그림 2-13와 같다.

표 2-3. Crystalline phase change during immobilization and pressureless consolidation

혼합비, r (LiCl/제올라이트)	SLZ		세라믹 고화체	
	주 결정상	부 결정상	주 결정상	부 결정상
15	Li-A	Li ₈ Cl ₂ -Sod	Li-A	Li-A
10	Li-A	Li ₈ Cl ₂ -Sod	Li-A	Li-A
4.5	Li-A	Li ₈ Cl ₂ -Sod	Li-A	Li-A
0.5	Li-A	Li ₈ Cl ₂ -Sod	Li-A	Li-A
0.25	Li-A / NaCl	Li ₈ Cl ₂ -Sod	Na ₈ Cl ₂ -Sod	Li-A
0.1	Na ₈ Cl ₂ -Sod	Li-A Nepheline NaCl	Na ₈ Cl ₂ -Sod	Nepheline

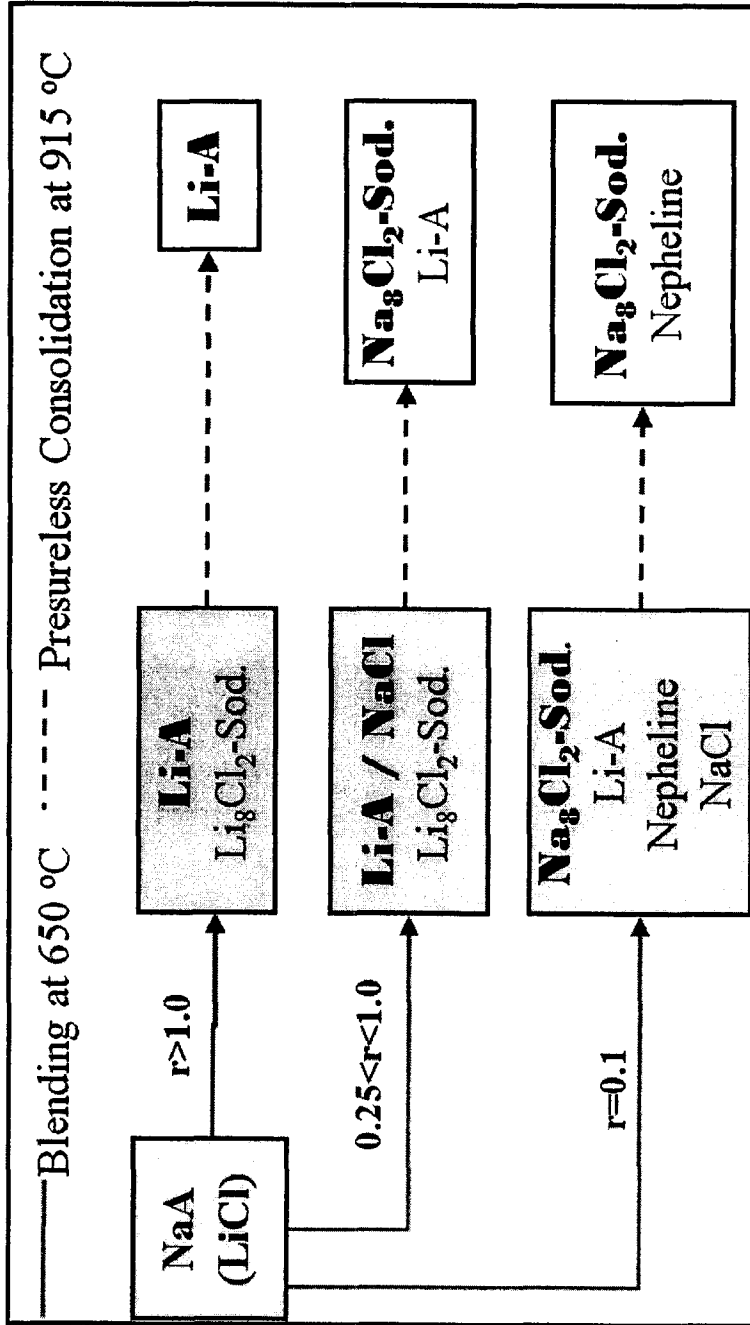


그림 2-13. Crystalline phase change during immobilization and consolidation.

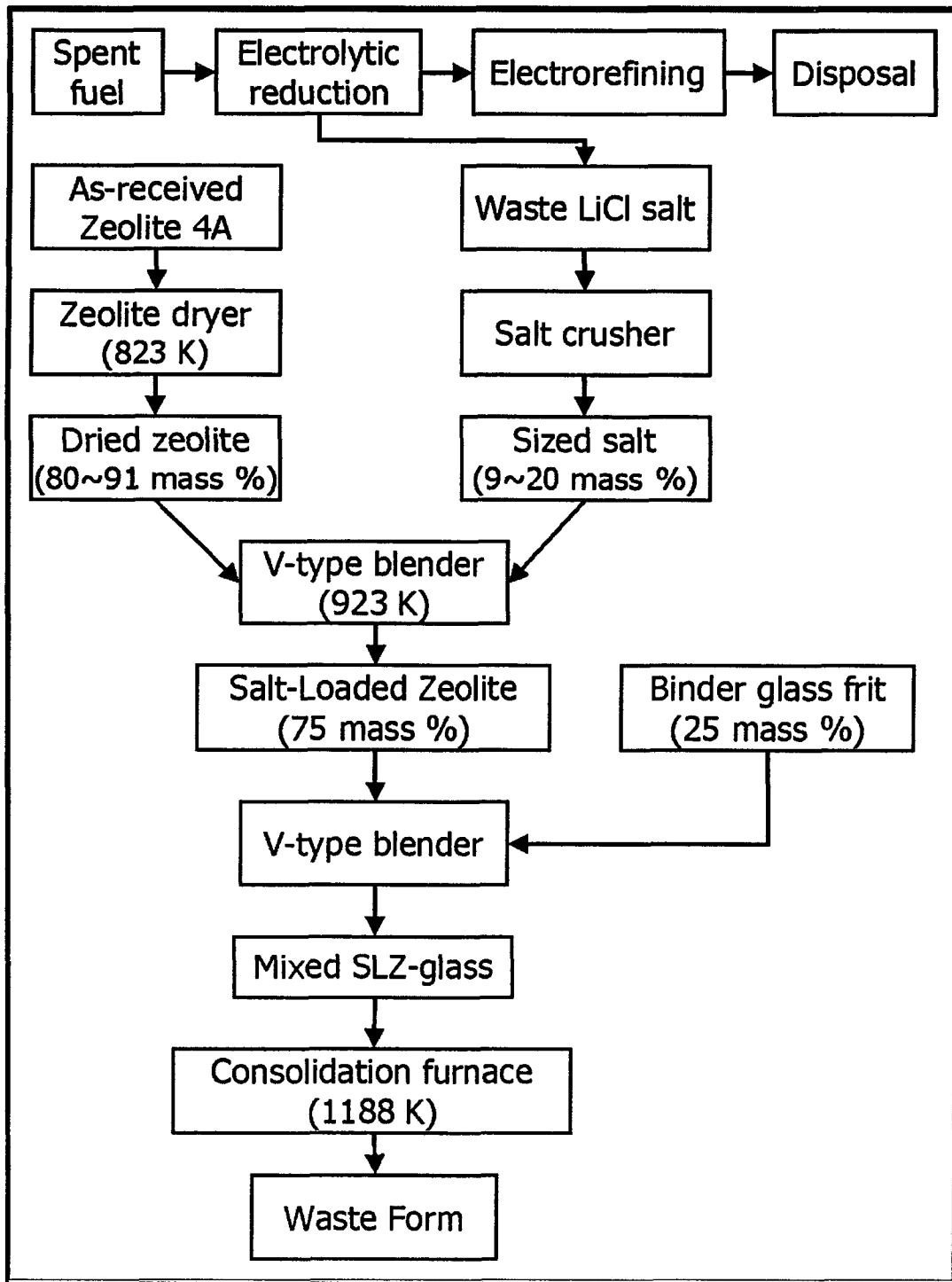


그림 2-14. A proposed procedure for the fabrication of a glass-bonded zeolite waste form.

2. LiCl 염폐기물 함유 세라믹 고화체 제조

가. 수화반응을 이용한 고화

염폐기물을 고화할 입상의 제올라이트(Ze/LiCl=1)에 Cs은 0.4wt%, Sr은 0.5wt%를 함유케 하고, 이 염함유 제올라이트 15g에 물 2g을 넣고, 그리고 65 0℃로 유지하여 2시간 동안 4500kgf로 압축하여 고화체를 얻었다. Cs의 침출율은 0.844 g/m²·d 로 크게 높지 않은 값을 나타냈다. 그리고 Sr의 침출율은 1.555 g/m²·d이었다.

나. 아파타이트(apatite) 형성반응을 이용한 고화

위와 같은 염함유 제올라이트의 입상 사이에 아파타이트를 형성시켜 내침출율을 높이기 위하여 입상시료, 소석회, 인산과 물의 비를 15:4.5:4.2:2로 하고 인산의 양만을 소량씩 증량하여 고화체를 얻었다. Cs의 침출율은 Apatite[Ca(PO₄)]의 형성에 의해 내침출성이 크게 향상되지 않아, 1.328 g/m²·d의 값을 나타냈다. 인산을 4.168g에서 소량씩 증가하였을 때의 침출량을 표 2-4에 나타내었다. 인산의 증가에 영향을 받지 않음을 알 수 있다. Sr의 침출율은 Apatite의 형성에 의해 내침출성이 크게 향상되었다. 이 경우도 인산의 증가에 큰 영향을 받지 않고, 대체로 0.120 g/m²·d 근방의 값을 나타냈다. 유리된 염으로 존재하는 LiCl은 인산에 의해 Li₃PO₄가 되는데, 이의 융점은 837℃이고 용해도는 0.039¹⁸로 낮아 인산화물로 바뀌면 이의 누설이 낮아 고화체의 내침출성을 높ی겠다. 그러나 NaCl은 인산에 의해 Na₃PO₄로 바뀌어도 융점이 낮고(100℃) 용해도가 커서(8.8) 인산이 내침출성 향상에 영향을 미치지 않겠다.

다. 유리매질을 이용한 고화

분말상의 염함유 제올라이트 12g에 4g의 유리(Coring, Pyrex ; 100 mesh로 분쇄)를 넣고 850℃로 유지하여 2시간 동안 2500kgf로 압축하여 고화체를 얻었다. Cs의 침출율은 0.800 g/m²·d이고, Sr은 2.667 g/m²·d로 소량의 물을 넣고 고화한 경우보다 높은 값을 나타냈다.

표 2-4. 인산 4.168g에서 소량씩 증량할 때의 Cs의 침출량

(LiCl/Zeolite=1, 입상시료 15g, 소석회 4.5g, 물 2g)

	P	Ca	Al	Si	Na	Li	Cs	
침출시료 (%)	4.5	11.1	7.4	10.7	3.8	1.6	0.2	소석회/인산 = 1.68/1 (몰비)
침출량 (g)	8.4×10^{-5}	1.0×10^{-6}	2.2×10^{-4}	3.4×10^{-5}	0.0212	0.0102	0.0029	
침출시료 (%)	7.5	12.4	8.2	10.6	2.2	1.9	0.2	소석회/인산 = 1.68/1.25 (몰비)
침출량 (g)	2.3×10^{-5}	7.0×10^{-4}	1.0×10^{-6}	9.9×10^{-5}	0.0215	0.0095	0.0030	
침출시료 (%)	7.9	5.9	5.0	15.5 *	3.0	2.2	0.3	소석회/인산 = 1.68/1.50 (몰비)
침출량 (g)	2.7×10^{-5}	6.4×10^{-5}	2.0×10^{-5}	1.3×10^{-5}	0.0242	0.0094	0.0029	
침출시료 (%)	8.0	9.6	7.5	11.0	2.5	1.9	0.4	소석회/인산 = 1.68/1.75 (몰비)
침출량 (g)	3.2×10^{-5}	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-6}	1.7×10^{-4}	0.0282	0.0094	0.0036	

표 2-5. 인산 4.168g에서 소량씩 증량할 때의 Sr의 침출량

(LiCl/Zeolite=1, 입상시료 15g, 소석회 4.5g, 물 2g)

	P	Ca	Al	Si	Na	Li	Sr	
침출시료 (%)	5.3	11.9	7.9	10.8	2.3	1.4	0.47	소석회/ 인산 = 1.68/1 (몰비)
침출량 (g)	4.9×10^{-5}	3.5×10^{-5}	2.8×10^{-5}	2.0×10^{-5}	0.0211	0.0088	4.90×10^{-5}	
침출시료 (%)	6.2	11.2	7.4	10.2	2.4	1.5	0.52	소석회/ 인산 = 1.68/1.25 (몰비)
침출량 (g)	6.4×10^{-5}	4.3×10^{-4}	2.0×10^{-6}	1.1×10^{-4}	0.0203	0.0094	1.17×10^{-4}	
침출시료 (%)	6.4	10.2	7.3	10.1	3.0	1.6	0.51	소석회/ 인산 = 1.68/1.50 (몰비)
침출량 (g)	4.2×10^{-5}	4.8×10^{-4}	1.0×10^{-6}	1.6×10^{-4}	0.0237	0.0101	1.24×10^{-4}	
침출시료 (%)	7.3	9.9	6.4	8.8	3.3	1.5	0.48	소석회/ 인산 = 1.68/1.75 (몰비)
침출량 (g)	5.0×10^{-5}	4.4×10^{-4}	1.0×10^{-6}	2.0×10^{-4}	0.0264	0.0099	1.15×10^{-4}	

다. 고온 • 상압(비압축)으로 고화한 고화체의 침출실험

고화할 입상의 제올라이트내의 염함량의 영향을 살펴보기 위하여 혼합비를 0.1(LiCl/Ze), 0.25, 0.4로 달리하여 650℃에서 20rpm으로 20시간 V-blender에서 혼합하였다. 이때 Cs과 Sr의 양은 각각 염 중에 4.83과 1.84wt%가 되게 하였다. 위의 혼합물에 100메쉬로 분쇄한 유리를 염함유 제올라이트의 1/3이 되도록 넣고 혼합하였다. 사용한 유리의 조성은 표 2-6과 같다. 이 혼합물을 900℃로 유지되는 노에서 4시간 동안 가온하여 고화체를 얻었다.

표 2-6. 고화매질로 이용된 유리의 조성(ANL에서 사용한 조성임)

성분	혼합비(wt%)
SiO ₂	64.29
Na ₂ O	6.64
K ₂ O	0.45
CaO	1.33
BaO	0.02
SrO	0.02
Al ₂ O ₃	7.60
B ₂ O ₃	19.65

Cs은 염의 비가 0.1인 경우 $1.015 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ 로 침출율이 낮는데 비하여, 염의 비가 0.25와 0.4로 커지면 각각 $1.148 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ 와 $1.430 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ 로 침출율이 10배 정도 증가한다. Sr은 염의 비가 0.1인 경우 $2.089 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ 로 높은 내침출성을 보이나, 염의 비가 0.25와 0.4일 때 각각 $9.221 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ 와 $2.026 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ 로 침출율이 많이 증가하였다. Cs에 비하여 Sr이 고화체내에 들어간 양이 작은 것을 고려하여도, Sr이 Cs보다 침출이 잘 되지 않음을 알 수 있다. 고화할 폐용염이 제올라이트 무게의 1/10이 되게 고화하게 되면, 목표로 하였던 $<0.1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ 값에 근접한 값을 나타냈다. 이와 같이 무게의 비가 0.1일 때, 내침출성이 크게 증가하는 것은 유리상으로 있는 LiCl이 제올라이트와 반응하여 안정성이 높은 sodalite에 모두 포함되기 때문이다.

염함유 제올라이트를 만들기 위해 염의 양을 제올라이트에 대하여 0.1(LiCl/Ze)로 하고 650℃에서 20rpm으로 20시간 V-blender에서 혼합하여 염함유 제올라이트를 얻었다. 이때 CsCl, SrCl₂와 BaCl₂의 양은 각각 염 중에 5.32, 2.89 와 4.96wt%가 되게 넣었다. 그리고 86.83wt%의 리튬화합물 중에는 LiCl이 97wt%였고, 나머지 3wt%는 Li₂O가 되게 하였다. 사용한 유리는 상용의 유리(국내 SINIL에서 제조한 것)과 프랑스에서 고준위 폐기물을 처리하기 위해 만든 붕규산유리(R7T7)를 사용하였다. 각각의 유리조성은 아래 표 2-7.와 같다.

표 2-7. SLZ(r=0.1) 고화한 유리의 조성

성분	혼합비(wt%)	
	상용유리 ¹⁾	R7T7 ²⁾
SiO ₂	55.0	53.3
Na ₂ O	0.5	11.5
CaO	21.8	4.7
ZnO	-	2.9
MgO	0.5	-
Al ₂ O ₃	14.5	8.8
Fe ₂ O ₃	0.2	-
Li ₂ O	-	2.3
TiO ₂	0.5	-
B ₂ O ₃	7.5	16.4

1) 상용유리 (SINIL; 1-2mm직경의 구슬)

2) R7T7(프랑스에서 고준위폐기물을 유리고화에 쓰이는 유리)과 유사하게 제조한 유리

유리는 100-200 mesh 사이로 분쇄하여 고화체에 대하여 25wt%(유리는 SLZ의 1/3임)와 40wt%가 되도록 하고, 이 혼합물을 915℃로 유지되는 노에서 72시간 동안 가온하여 고화체를 얻었다. 휘발된 LiCl에 의한 발열부분의 부식방지를 위해 스테인레스 용기내에서 가열되도록 하였다. 고화체를 제조할 때, 시료 무게의 3.5-6% 정도가 휘발되었는바 이의 대부분은 LiCl이다. 그리고 고화할 혼합물을 담은 탄소용기의 산화방지를 위해 아르곤인 불활성기체를 가열하는 동안 계속하

여 주입하였다.

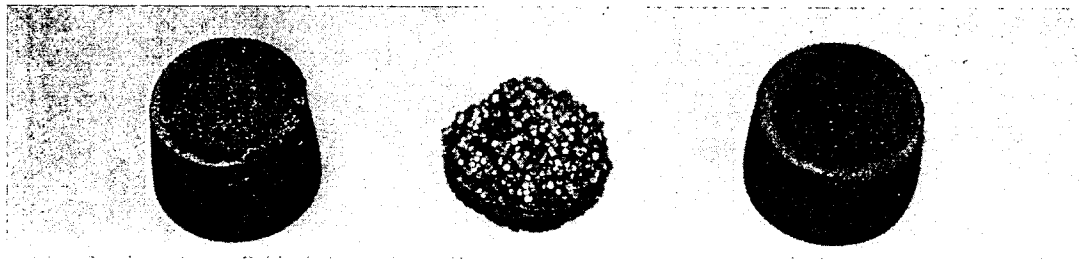
얻어진 고화체는 그림 2-15와 같다. 여기서 각각의 시료를 나타내는 SIN-25는 상용유리에 분쇄한 SLZ를 고화체에 대하여 25wt%가 되도록 넣은 것을 나타내며, SIN-25-pe는 분쇄하지 않은 입상상태의 SLZ를 고화체에 대하여 25wt%가 되도록 넣은 것이다. 그리고 SIN-40는 분쇄한 SLZ를 고화체에 대하여 40wt%가 되도록 넣었다. 그림 2-15(a)에서 왼쪽부터 SIN-25, SIN-25-pe, SIN-40를 나타낸다. 또한 R7T7-25, R7T7-25-pe, R7T7-40은 유리만 R7T7으로 바꾼 것으로, 그림 2-15(b)의 왼쪽부터 R7T7-25로 시작한다.

얻어진 고화체를 이루고 있는 화합물의 형태를 살펴보기 위해 XRD분석을 한 결과는 표 2-8와 같다. 상용유리에는 다른 유리에 비하여 CaO가 많이 들어 있어 장석계통이 고화체내에 형성된 결정 부분의 주(조장석, 회장석)를 이루나, CaO의 양이 작은 R7T7로 고화한 경우에는 준장석인 소다레이트가 고화체의 주 결정물을 이루고 있다. R7T7-40의 경우는 모두가 비결정질인 유리로 변하여 결정화물이 나타나지 않았다.

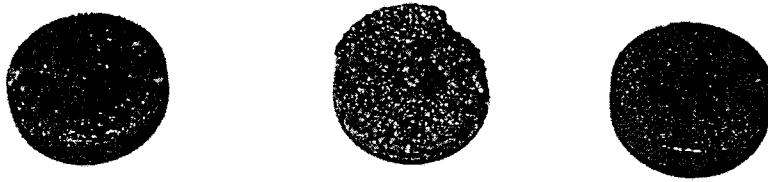
표 2-8. 고화체 내의 결정화물을 XRD로 분석한 결과의 값

시료	XRD 결과	
SIN-25	Sodalite	46.69%
	Albite($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, 曹長石)	53.31%
SIN-25-pe	Sodalite	19.42%
	Anorthite($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, 灰長石)	60.54%
	Diopside($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, 透輝石)	60.54%
SIN-40	Sodalite	28.49%
	Anorthite($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, 灰長石)	71.59%
R7T7-25	Sodalite	91.65%
	Halite(岩塩)	8.35%
R7T7-25-pe	Sodalite	91.92%
	Halite(岩塩)	8.08%

SINIL유리로 고화한 고화체의 경우, 25wt%가 들어갔을 때 압축강도가 146.8MPa이고 비중은 2.04이었다 그리고 40wt%를 넣은 경우에는 압축강도가



(a) SINIL 유리



(a) R7T7 유리

그림 2-15. 유리혼합비에 따라 제조된 고화체의 성장사진.

230.9MPa로 높은 값을 나타냈고 비중이 2.26로 보다 치밀한 구조의 고화체가 얻어졌다.

이 고화체의 단기침출특성인 PCT침출실험 결과는 표 2-9과 같다. 세슘의 침출율은 R7T7을 많이 넣어 고화체가 결정물을 가지지 않고 모두가 유리로 변화한 것은 높은 내침출성을 가지나($2.1722 \times 10^{-3} \text{g/m}^2 \cdot \text{d}$), 이를 제외하고는 $2.172 \times 10^{-1} \text{g/m}^2 \cdot \text{d}$ 에서 $4.013 \times 10^{-1} \text{g/m}^2 \cdot \text{d}$ 로 $<0.1 \text{g/m}^2 \cdot \text{d}$ 의 침출율을 나타내는 고화체가 만들어 지지 않았다. Sr과 Ba는 높은 내침출성을 나타내 고화체 내에 잘 고정되어 있음을 알 수 있다. 이의 결과로부터 붕규산유리가 40%까지 많이 들어가게 되면 어느 핵종도 누설이 방지되는 매우 건전한 고화체가 얻어짐을 알 수 있다.

표 2-9. 유리의 조성과 양을 변화하여 고화한 고화체의 침출율

시료	Cs의 침출률	Sr의 침출률	Ba의 침출률
SIN-25	3.892×10^{-1}	7.826×10^{-4}	$<4.540 \times 10^{-4}$
SIN-25-pe	2.172×10^{-1}	2.750×10^{-3}	$<5.913 \times 10^{-4}$
SIN-40	4.013×10^{-1}	1.445×10^{-3}	5.423×10^{-4}
R7T7-25	2.389×10^{-1}	2.555×10^{-3}	4.860×10^{-4}
R7T7-25-pe	4.070×10^{-1}	4.134×10^{-3}	8.632×10^{-4}
R7T7-40	2.1722×10^{-3}	2.231×10^{-2}	$<5.899 \times 10^{-4}$

그림 2-16는 SIN-25의 고화체에 대한 SEM사진을 나타낸 것으로 유리매질과 제올라이트상간의 morphology를 확인하였다. 부가된 유리매질의 성분들은 대부분 제올라이트의 주요성분과 동일하기 때문에, phase의 확인을 위해 유리에만 존재하는 성분과 제올라이트상에만 존재할 수 있는 성분을 이용하여 원소에 대해 mapping을 하여 확인하였다. 그림에서 보는 것처럼, Ca가 존재하는 부분과 Cl이 존재하는 부분이 뚜렷이 구분되며, $100\mu\text{m}$ 수준에서 서로간에 혼합되어 존재하는 것으로 확인되었다. 고화체의 제조시 각상의 입자크기와 유사한 수준으로 분포되어 있다. Cl을 포함하는 상은 XRD분석결과에서처럼, sodalite이며 Cs가 sodalite에 우선적으로 존재하는 경향은 확인되지 않았다. Cs의 존재량이 낮기 때문에 SEM사진으로는 확인이 불가능하였다. 유리매질이 sodalite로 이루어진 고화체내 두 개의 상은 유리매질에 의해 물리적으로만 고립되어 있지 않고 상간의 경계면

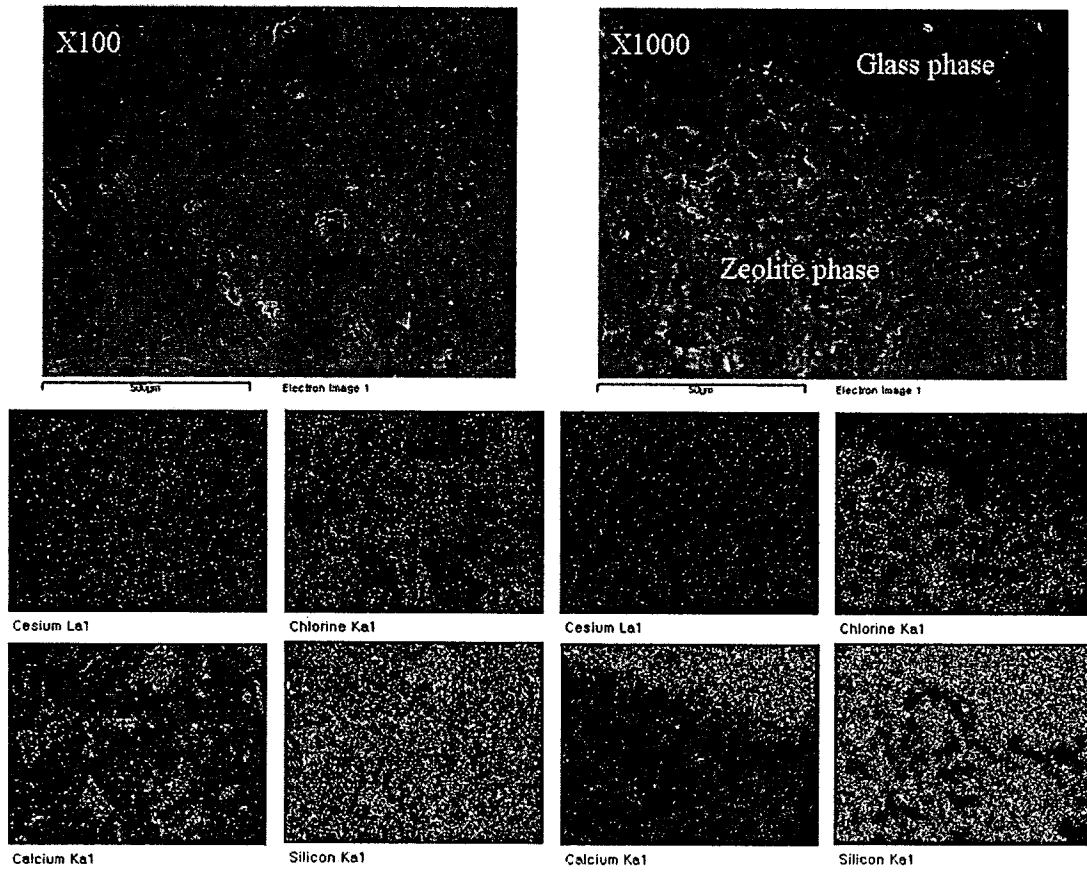


그림 2-16. SIN-25 고화체의 SEM 및 원소 mapping 사진.

에서 반응하여 화학적 결합되어 있기 때문에 상분리에 의한 뚜렷한 phase boundary는 확인되지 않으며, 사용된 유리매질은 효과적인 binder로 고려된다. 유리매질의 조성은 장기침출특성과 같은 내구성평가를 통해 결정되어야 한다.

그림 2-17는 상기 SIN-25조건의 고화체를 제조하여 수행한 침출시험(ISO법)의 94일간 수행한 침출결과를 침출분율로 나타낸 것이다. 알칼리토원소, 고화체의 주요성분 그리고 알칼리 원소의 순으로 침출분율이 높게 나타났으며, Cs는 2.83%, Sr은 0.11%, Ba는 0.06%의 값을 나타내었다. 이상의 실험값을 이용하여 다음의 시간에 따른 침출분율에 대한 반경험식을 이용하여 900day의 장기침출특성을 예측하고 핵종의 침출거동을 보고자 하였다.

$$\text{Model equation: CFL} = k_1(1-\exp(-k_2t))+k_3t^{0.5}+k_4t$$

그림 2-18는 고화체의 주요원소에 대해 장기예측거동과 상기식의 각 term의 계수값을 나타낸 것이다. Cs의 경우, 900-day에서 예측된 침출분율은 5.13%이며, Sr은 0.24%이다. 고화체의 구성의 주요원소인 Si, Al, Ca는 2.85%, 1.94%, 1.00%로 예측되었다. 원소들의 침출거동으로 diffusion을 나타내는 k_3 와 dissolution을 나타내는 k_4 를 보면, Ba와 K를 제외하고 고화체에 존재하는 대부분의 원소는 장기적으로 diffusion에 의해 침출되어지는 것으로 판단된다.

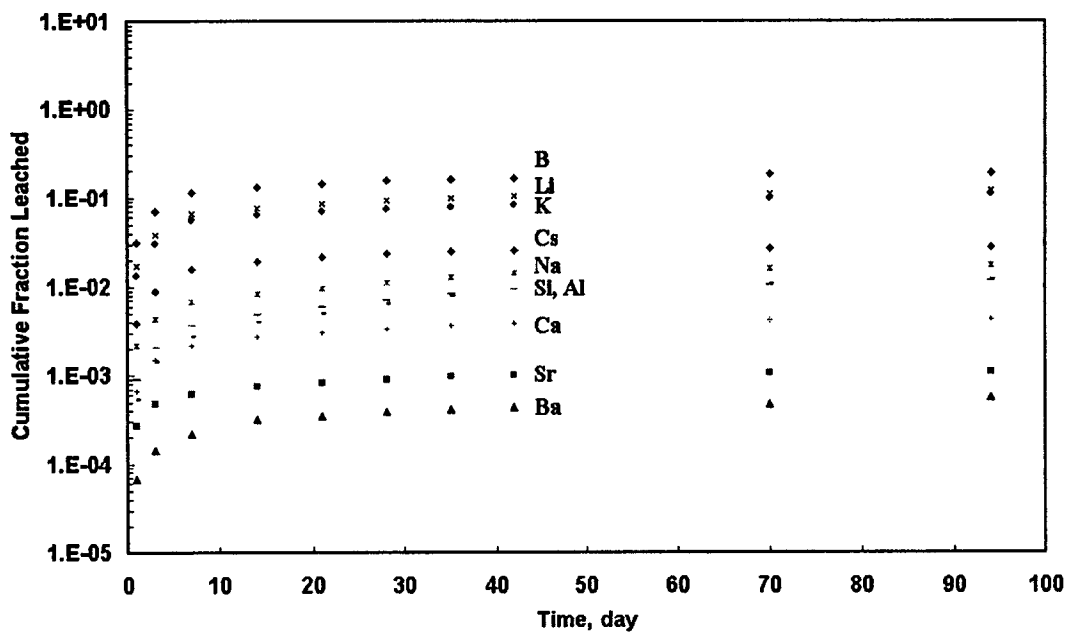
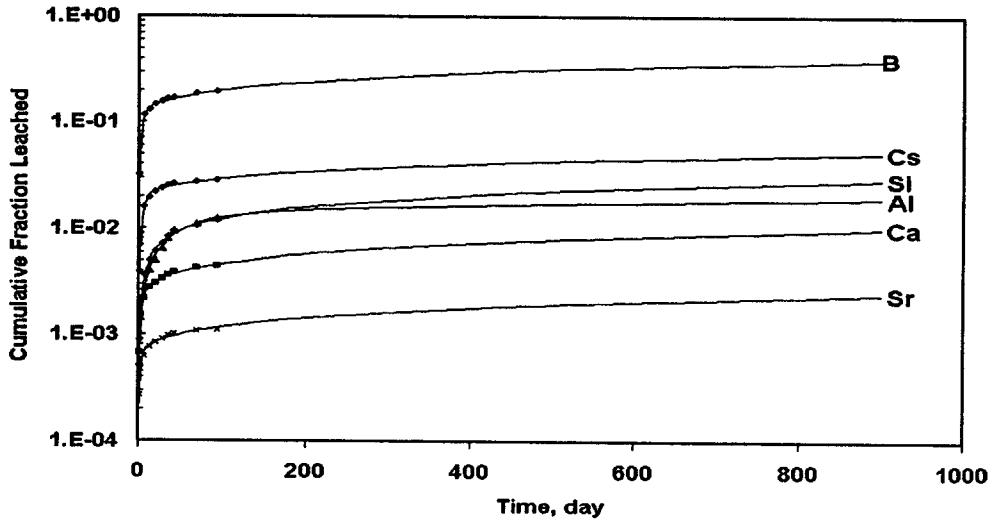


그림 2-17. ISO법에 의해 얻어진 각 원소들의 침출분율.



	Cs	Sr	Ba	Li	Na	K	Ca	Al	Si	B
k1	1.79E-02	5.70E-04	2.29E-04	5.93E-02	3.62E-03	5.96E-02	1.95E-03	1.07E-02	4.26E-03	1.05E-01
k2	1.65E-01	3.32E-01	1.66E-01	2.21E-01	1.91E-01	2.43E-01	2.17E-01	2.40E-02	4.63E-02	2.47E-01
k3	1.12E-03	6.03E-05	2.55E-05	6.36E-03	1.51E-03	7.74E-12	2.67E-04	2.91E-04	8.10E-04	9.34E-03
k4	7.79E-13	1.16E-13	8.76E-07	1.34E-12	9.56E-13	5.64E-04	2.87E-13	1.69E-14	2.63E-13	3.28E-12
R ²	0.9955	0.9766	0.9930	0.9953	0.9888	0.9982	0.9912	0.9931	0.9959	0.9963

그림 2-18. ISO법에 의한 실험결과로부터 반경험식을 이용하여 얻은
침출거동예측결과.

제 3 장 LiCl 염폐기물 중 핵종 제거 기술

제 1 절 제올라이트를 이용한 회분식 핵종제거 실험

지난 2단계에서 기초실험으로 이루어진 제올라이트를 이용한 핵종제거실험을 더욱 다양한 방법으로 확인하고 그 동특성을 파악하기 위한 실험을 수행하였다. 사용된 실험장치 및 실험방법은 참고 문헌 #7을 참조하면 된다. 실험은 3단계 1,2차년도에는 일정 농도의 단일핵종별 실험이 주로 이루어졌으며, 3차년도에는 다핵종제거 실험과 다양한 핵종농도별로 제거실험을 수행하였다. 제올라이트를 이용하여 LiCl 염폐기물 중 방사성 핵종을 회분식으로 수행한 실험조건 및 농도를 표 3-1에 실었다.

1. 단일 핵종 제거실험

가. Cs 제거실험

서로 다른 Cs농도별로, 서로 다른 제올라이트 혼합비율별로 총 10회의 회분식 이온교환 제거실험을 수행하였다.

1) 동일 Cs농도에 제올라이트 양 변화 제거실험

용융 LiCl염중에 Cs 초기농도를 0.343 mmol로 일정하게 고정한 상태에서 용융염과 제올라이트의 비를 4.5에서 15까지 변화시키면서 회분식 이온교환을 수행한 결과를 그림 3-1에 보였다.

표 3-1. Raw data sheet of radionuclide removal experiments by using zeolite

실험번호	Zeolite	LiCl	Li2O	KCl	Zeolite	CaCl	SO ₂	BaCl ₂	Temp.	r
30319	4A	150			10	9.1836	5		650°C	15.0
30320	5A	150			10	9.1836	5		650°C	15.0
30325	5A	100			10	9.1836	5		650°C	10.0
30327	4A	100			10	9.1836	5		650°C	10.0
30602	4A	100			10	6.1224			650°C	10.0
30605	4A	100			10		3.33		650°C	10.0
30609	4A	45			10		1.5		650°C	4.5
30610	4A	45			10	2.7551			650°C	4.5
30611	4A	100			10	6.1224	3.33		650°C	10.0
30612	4A	45			10	2.7551	1.5		650°C	4.5
30709	4A	225			15	13.7754	4.1326		650°C	15.0
30715	4A	67.5			15	4.1326	2.25		650°C	4.5
30725	4A	225			15	13.7754	4.1326		650°C	15.0
30825	4A	67.5			15	4.1326	2.25		650°C	4.5
30827	4A	225			15	13.7754	4.1326		650°C	15.0
40326	4A	47.5			5	2.5			650°C	9.5
40330	4A	45			5	5			650°C	9.0
50223	4A	100			10			5.7	650°C	10.0
50302	4A	100			8			5.7	650°C	12.5
50307	4A	100			6			5.7	650°C	16.7
50315	4A	100			4			5.7	650°C	25.0
50602	4A	100			10	6.1224	3.33	5.7	650°C	10.0
50608	4A	100			8	6.1224	3.33	5.7	650°C	12.5
50825	4A	100			6	6.1224	3.33	5.7	650°C	16.7
50908	4A	97	3		10	6.1224	3.33	5.7	650°C	10.0
51013	4A	45.5		54.5	15	6.1224	3.33	5.7	500°C	6.7
60824	4A	100			10		0.0851		650°C	10.0
60927	4A	100			10		0.017		650°C	10.0
61011	4A	100			10		0.0852		650°C	10.0
60913	4A	100			10	0.1803	0.0851	0.1664	650°C	10.0
60901	4A	100			10			0.1664	650°C	10.0
61013	4A	100			10			0.0334	650°C	10.0
61023	4A	100			10			1.669	650°C	10.0
61106	4A	45.5		54.5	10	0.8			500°C	10.0
60921	4A	100			10	0.0361			650°C	10.0
60906	4A	100			10	0.1803			650°C	10.0
60822	4A	100			10	0.316			650°C	10.0
60925	4A	100			10	1.7955			650°C	10.0

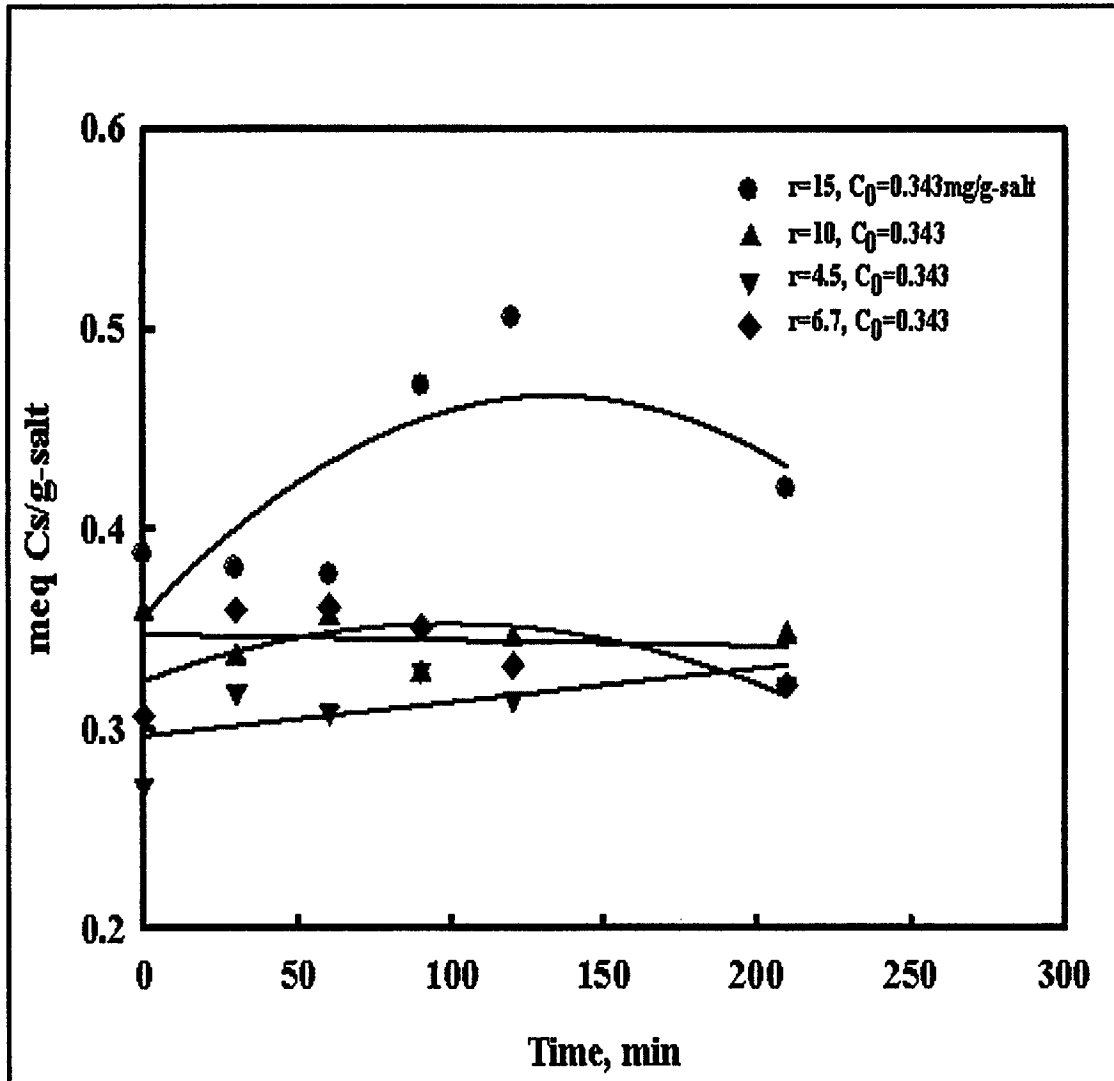


그림 3-1. Batch zeolite ion-exchange for different LiCl salt/zeolite ratio.

그림에서 알 수 있듯이, LiCl 용융염/제올라이트 비를 변화하는 실험에 있어 초기농도에 비해 시간이 흐를수록 오히려 Cs 농도가 증가하거나, 증가 후 감소하는 곡선을 그리고 있었다. 제올라이트를 첨가함으로써 제올라이트가 Cs핵종을 흡착하여 용융염중의 Cs 농도를 낮출 것이라는 것을 고려하면 용융염중의 Cs농도가 증가하는 것은 잘못된 분석이 된다. 특히 LiCl 용융염중 Cs의 농도를 분석하기가 쉽지 않은 면을 감안하면 혼합비, r (=용융염/제올라이트 비)이 4.5, 6.7 및 15에 대해 나타난 결과는 오히려 분석오차의 범위 안에서 실험이 이루어진 것으로 보인다. 이렇게 분석오차 범위가 넓은 것은 동일한 초기 Cs 농도에 대해 0.272 - 0.386 meq Cs / g-salt로 분석된 것을 보아도 알 수 있다. 즉, 분석에러가 0.386-0.272=0.114 meq Cs에 까지 이를 수 있음을 의미한다. 따라서 제올라이트를 주입하기 전의 초기 Cs농도에 비해 시간이 220분까지 흘렀음에도 거의 Cs 농도 변화가 없음을 의미한다.

2) 다른 Cs농도, 동일 용융염/제올라이트 비 제거실험

실험에 사용된 LiCl 용융염과 제올라이트의 비율을 10 정도로 유지한 상태에서 초기 Cs농도를 0.1에서 1.1 까지 변화시키면서 핵종제거실험을 수행한 결과를 그림 3-2에 보였다.

그림 3-2의 시간에 따른 용융염중 Cs농도변화를 보면, Cs농도범위가 0.297 - 0.990 mg Cs/g-salt의 범위에서 수행한 5회의 모든 실험에서 직선을 보였다. 이는 본 실험조건에서 제올라이트가 거의 Cs핵종을 제거하는 능력을 가지지 않음을 의미한다. 초기 Cs농도에 비해 가장 큰 핵종제거 성능을 보인 $r=9$, $C_0=0.594$ mg/g-salt의 경우 초기 Cs농도가 0.630 meq/g-salt에서 220분이 경과하여 0.578 meq/g-salt 까지 떨어졌다. 이로부터 제올라이트 g당 Cs핵종 제거능력을 계산하면, 약 0.0104 mmol로 0.00138 g-Cs/g-zeolite이었다.

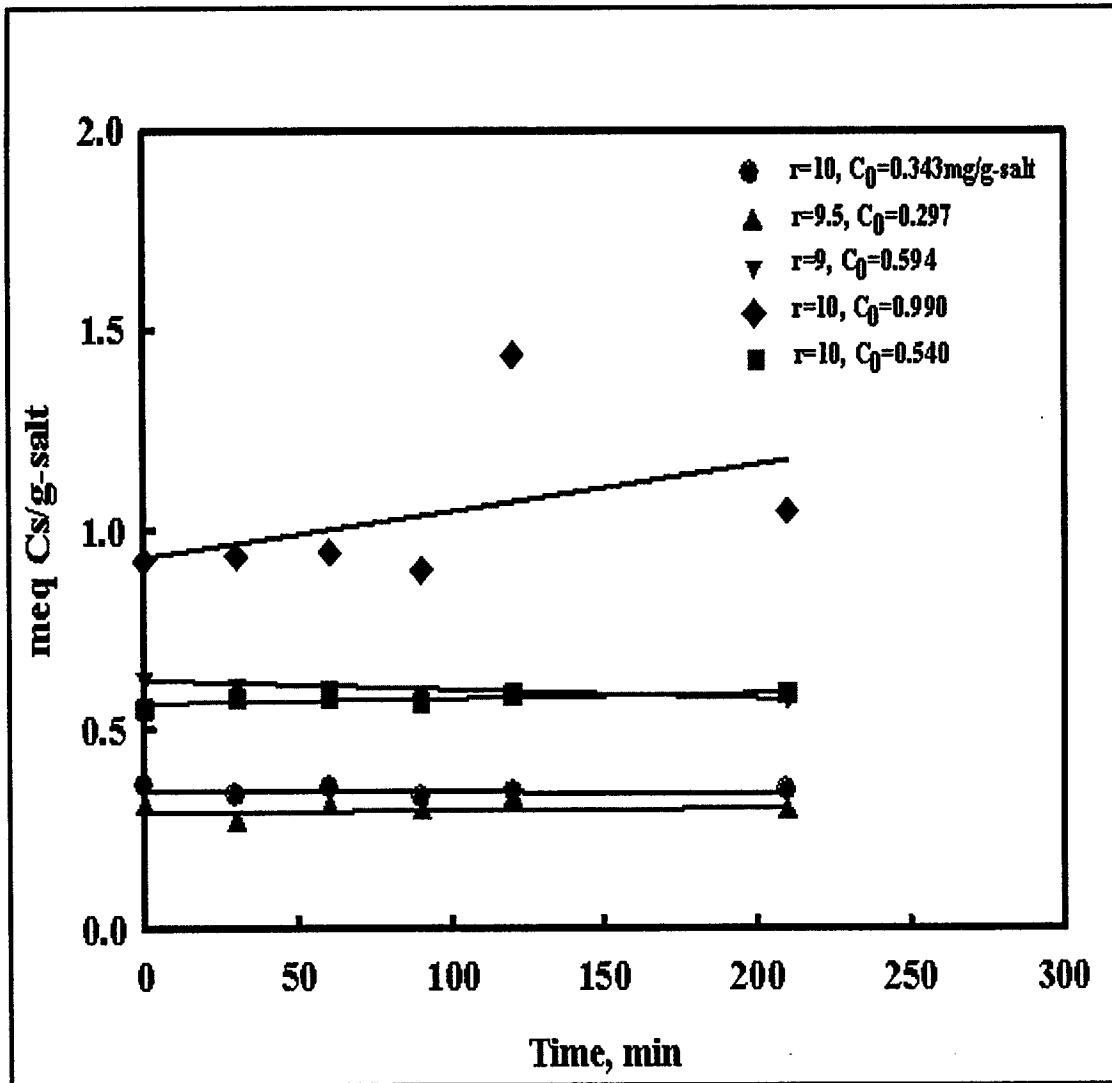


그림 3-2. Batch zeolite ion-exchange for different Cs concentration.

3) 낮은 Cs농도, 일정 용융염/제올라이트 비 제거실험

전해제염 후 LiCl 염폐기물에 존재하는 방사성핵종의 농도를 ORIGEN Code를 이용하여 예측한 결과, 용융 LiCl 전해질을 1회만 사용할 경우 약 280 ppm이었고, 5회 재사용을 목표로 할 경우 Cs농도는 1400 ppm정도였다. 이는 그동안 핵종제거로 수행한 Cs 농도에 비해 매우 낮은 값이라 이에 대한 핵종 제거실험도 수행하였으며, 그 결과를 그림 3-3에 보였다. 여기서 각각 0.0021, 0.0107, 0.0187 및 0.1048 meq/g-salt은 1, 5, 10, 50 batch 재사용시의 농도에 해당된다.

그림에서도 살펴볼 수 있듯이, 실험을 위해 모의 폐기물로 제조된 초기 Cs시료의 값이 0.0021 및 0.0107 meq/g-salt를 제외하고는 분석치가 크게 다르게 나왔다. 즉, 10 batch 재사용에 해당되는 1400 ppm Cs 농도의 경우 Cs의 농도가 0.0187 meq/g-salt이 되도록 제조하였으나 실제 분석치는 0.0249 meq/g-salt로 분석되었고, 50 batch에 해당되는 14000 ppm 농도의 경우 Cs농도가 0.1048 meq/g-salt로 제조하였으나 실제 분석치는 0.0561 meq/g-salt로 제조된 농도값의 반 정도로 분석되었다. 그러나 이러한 초기 농도의 분석치 오차에도 불구하고, 시간이 지남에 따라 제올라이트에 의한 핵종제거로 인한 폐용융염중 Cs농도의 저하는 거의 일어나지 않았다. 이 또한 실험조건에서 제올라이트가 거의 Cs핵종을 제거하지 않음을 의미하는데, 특히 저농도에서도 거의 농도저하를 보이지 않는 것으로 보아 제올라이트가 실험조건에서는 이온교환이나 흡착이 거의 일어나지 않음을 의미한다.

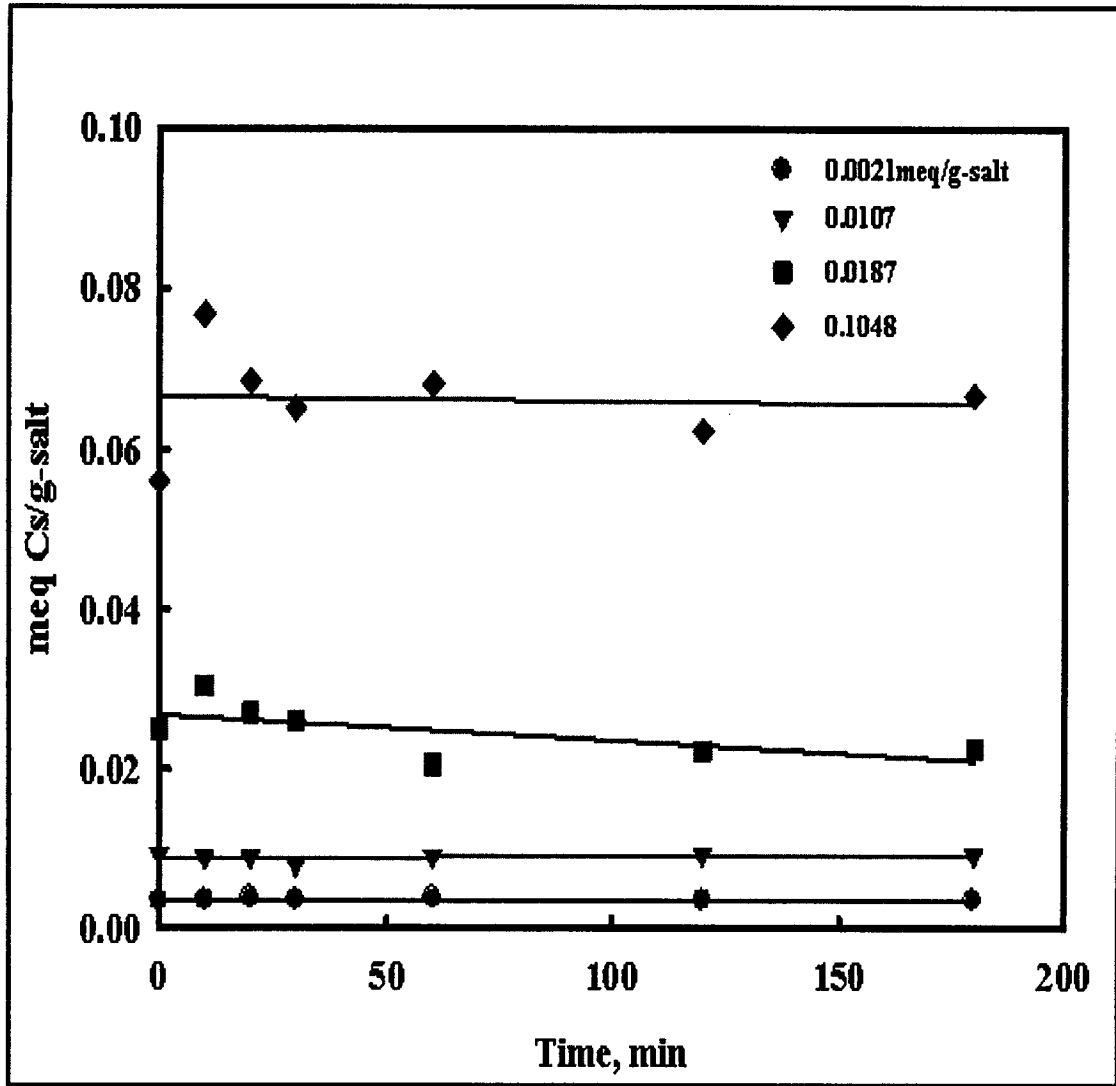


그림 3-3. Batch ion-exchange for low Cs concentration.

나. Sr 및 Ba 제거 실험

알칼리토금속 핵종인 Sr과 Ba에 대해서도 서로 다른 핵종농도 및 용융염/제올라이트 비율에 대해 회분식 이온교환 제거실험을 수행하였다.

1) 회분식 Sr 핵종 제거실험

2가 이온인 Sr핵종의 초기농도가 1.783 wt% (= 0.407 meq/g- salt)가 되도록 제조한 모의 LiCl 용융염에 대해 제올라이트 혼합비, r을 4.5, 10 및 15로 변화시키면서 회분식으로 핵종제거실험을 수행하여 그림 3-4에 보였다. r=15의 경우 시간에 따른 Sr농도 변화가 없는 것으로 보아 핵종제거는 일어나지 않았다. r=10과 4.5의 경우 이온교환반응 초기에 오히려 초기 Sr 농도보다 더 증가하였다가 감소하는 것으로 관찰되었는데, 이는 Sr 농도분석상의 오차로 보인다. 또, 동일한 혼합비, r=10으로 고정한 상태에서 초기 Sr의 농도만 변화시키면서 핵종제거실험을 수행한 결과를 그림 3-5에 보였다. 이 그림에서 분명히 알 수 있듯이 실험을 수행한 3시간 동안 Sr 핵종의 제거는 거의 무시할 수준이었다.

2) 회분식 Ba 핵종 제거실험

Sr핵종과 같은 알칼리토금속 핵종인 Ba에 대해서도 동일한 초기농도 3.556 wt% (=0.518 meq/g-salt)에 대해 혼합비를 25, 16.7, 12.5 및 10으로 변화하면서 핵종제거실험을 수행하였으며, 그 결과를 그림3-6에 보였다. 혼합비가 커짐에 따라 첨가되는 제올라이트의 양은 매우 적어지며, r이 적어짐에 따라 제올라이트 첨가량은 많아지고 있으나 이러한 변화에도 불구하고 시간에 따른 용융염내 BA 핵종의 농도변화는 거의 관찰되고 있지 않음을 볼 때 Ba핵종에 대해서도 핵종제거성능을 가지지 않는 것으로 보인다. 역시 동일한 혼합비, r=10으로 고정한 채로 서로 다른 초기 Ba농도로 핵종제거실험을 수행한 결과를 그림 3-7에 보였는데, 이 역시 핵종제거가 일어나지 않거나 무시할 수준이었다.

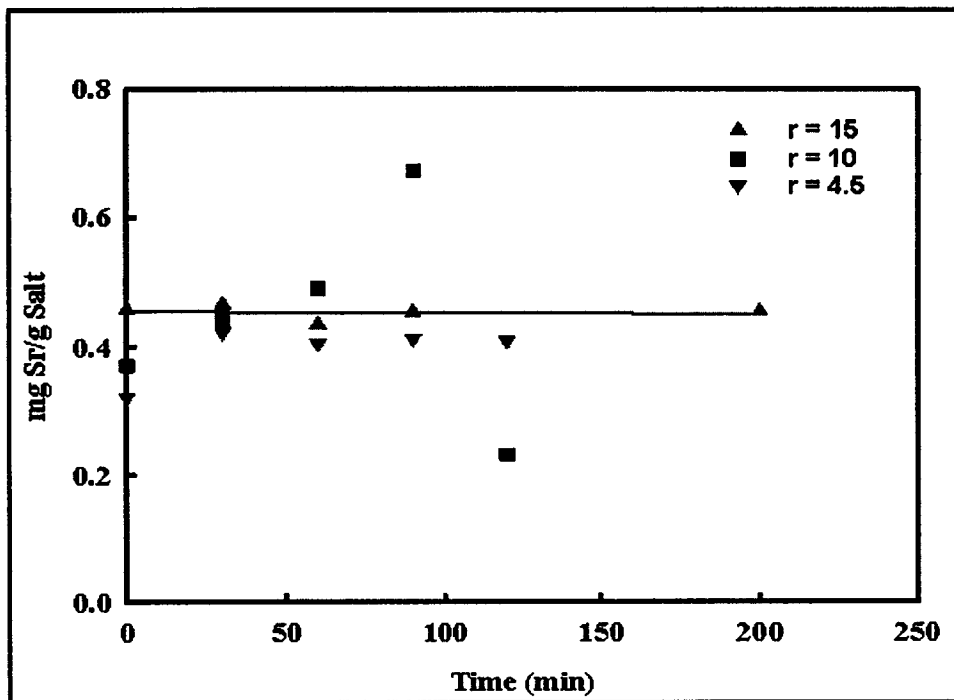


그림 3-4. Sr-ion exchange for different LiCl salt/zeolite ratio.

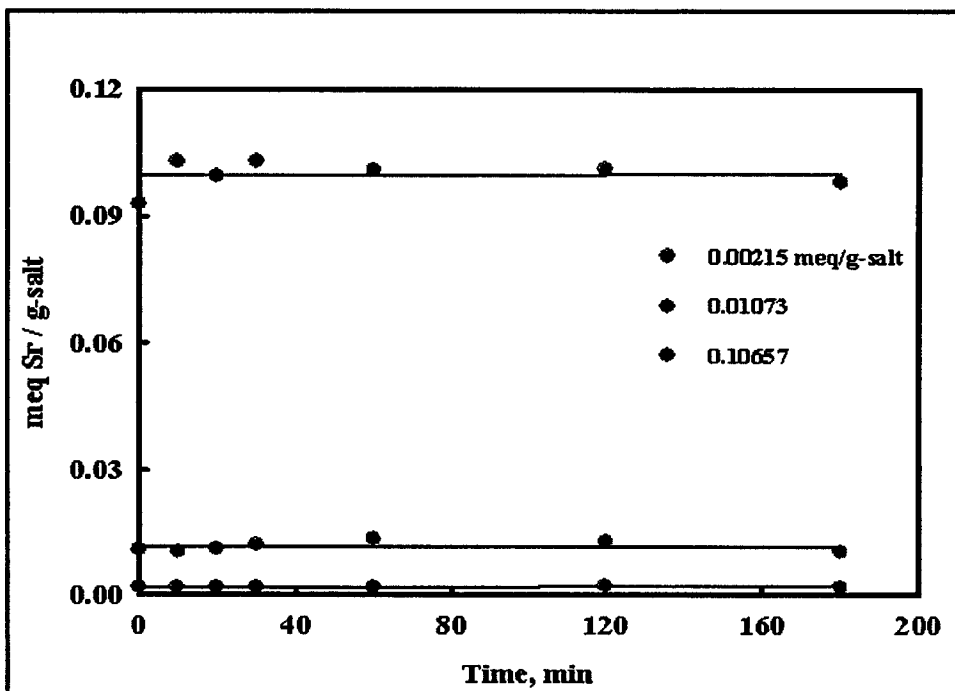


그림 3-5. Sr-ion exchange for different Sr concentration.

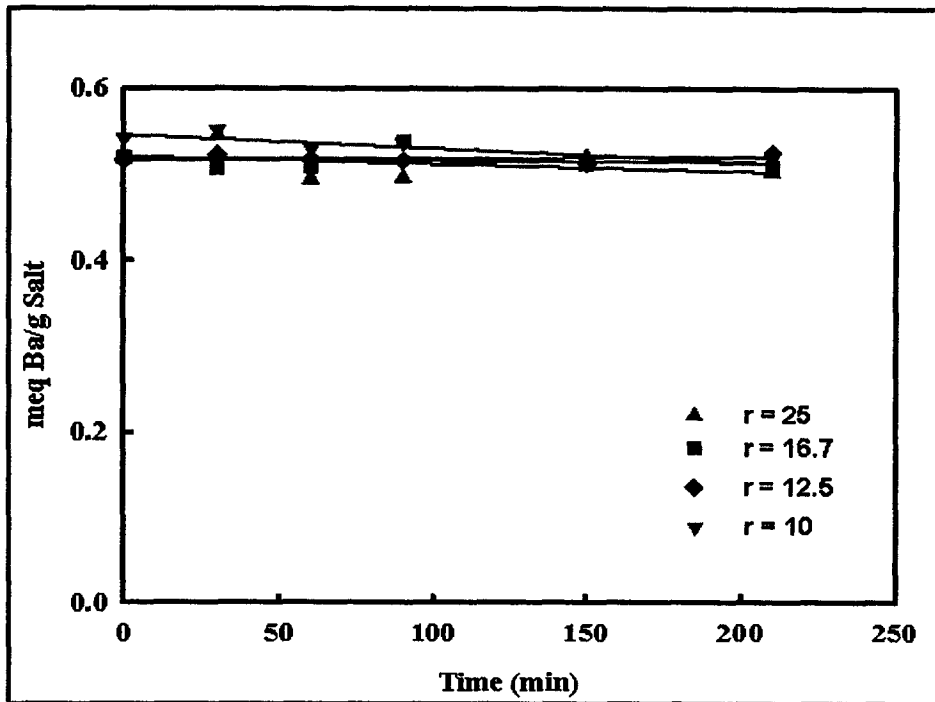


그림 3-6. Ba-ion exchange for different LiCl salt/zeolite ratio.

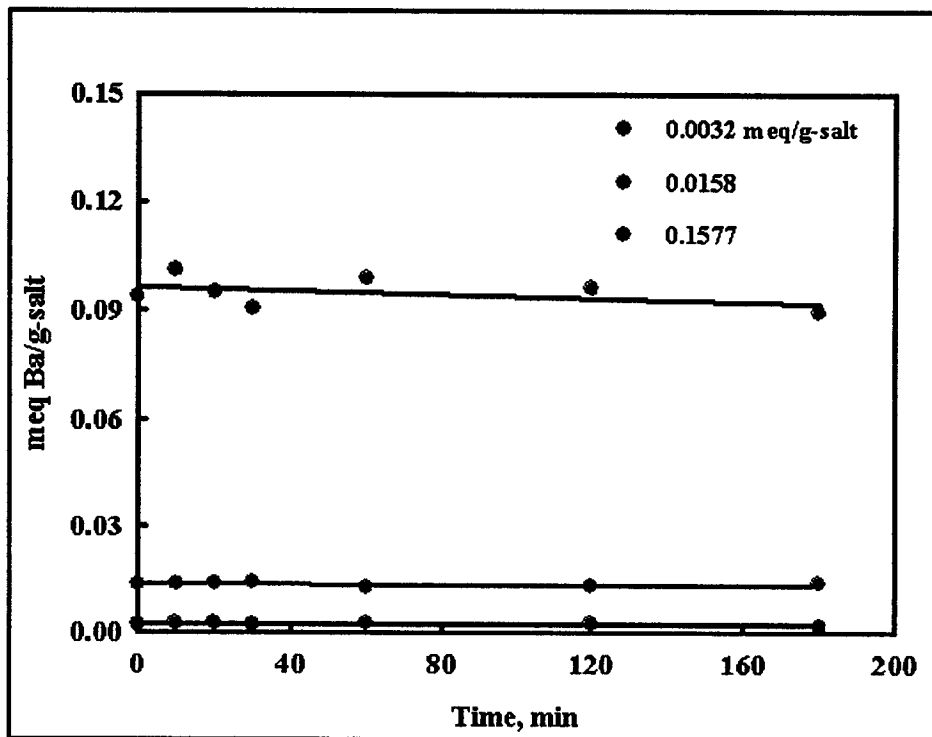


그림 3-7. Ba-ion exchange for different Ba concentration.

다. Cs, Sr 및 Ba 동시 제거 실험

LiCl 염폐기물에 들어있는 주요 3대 핵종인 Cs, Sr 및 Ba를 동시에 제거하는 실험을 650°C에서 회분식으로 수행하였으며, 그 결과는 그림 3-8와 같다. Cs과 Sr의 초기농도는 0.0107 meq/g-salt로 같게, Ba 농도는 0.0158 meq/g-salt로 제조한 모의 염폐기물에 대해 제올라이트 혼합비, $r=10$ 인 조건으로 실험을 수행하였다. 실험이 진행된 3시간 동안 염폐기물 중 3가지 모든 핵종의 농도가 감소하지 않은 것으로 보아, 핵종제거는 거의 일어나지 않거나 무시할만한 수준이었다.

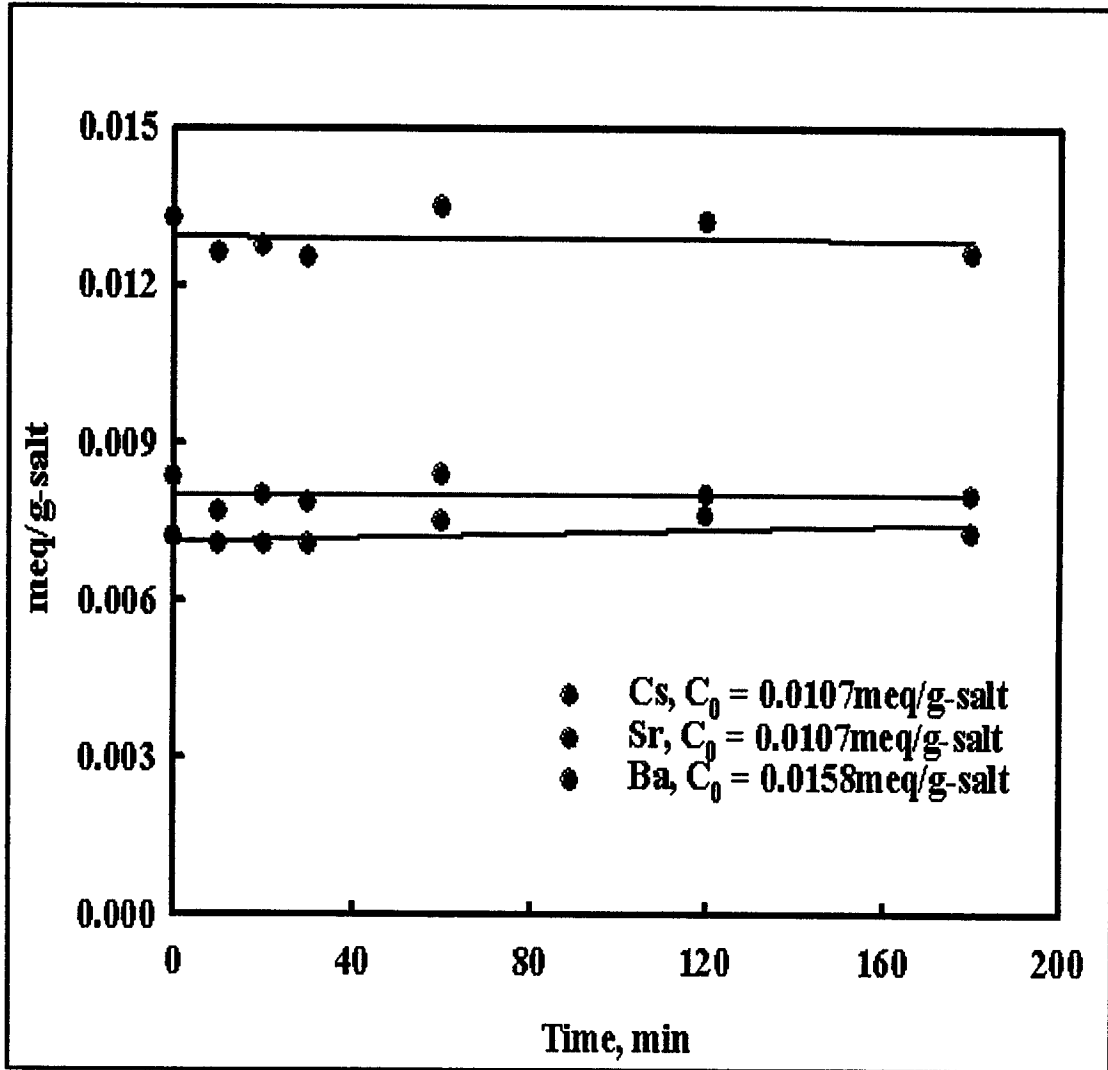


그림 3-8. Multi ion-exchange in LiCl salt-zeolite system.

라. 제올라이트의 핵종제거성능 소멸 원인 규명

1) LiCl-KCl 공용염폐기물을 이용한 용융온도 변화실험

지금까지 수행된 실험에서 제올라이트가 용융염중에서 알칼리 및 알칼리 토 금속족 핵종을 이온교환 및 흡착하여 제거하는 성능을 갖는 것으로 참고문헌 1-12, 1-13과 최근 국내에서 이루어진 실험[1-14~1-15]에서도 확인된 것이라 이렇게 나타난 원인을 분석오차에 의한 실험결과 해석문제로 보았었다. 그러나 Cs 핵종 외에도 Sr 및 Ba 핵종에 대해서도 비슷한 결과가 나타나 그 원인을 규명하기로 하였다. 미국 ANL에서 이루어진 LiCl-KCl 공용염계에서 이루어진 실험에서는 I, II족 핵종의 제거가 분명히 이루어지고 있었는가를 확인하기 위한 실험부터 수행하기로 하였다.

미국 ANL의 경우 500°C에서 LiCl-KCl 공용염계에서 제올라이트 4A를 이용한 핵종제거실험을 수행하였는데, LiCl의 경우 용융온도가 613°C이므로 미국의 경우처럼 500°C에서 실험을 하려면 공용염계에서 실험을 수행하여야 한다.

Cs, Sr 및 Ba 핵종을 포함하는 공용염계에서 500°C에서 제올라이트 4A를 공용염/제올라이트의 혼합비가 6.7이 되도록 하여 핵종제거실험을 수행한 결과를 그림 3-9에 보였다. 3가지 모든 핵종에 대해 실험시간이 지남에 따라 용융염중 핵종의 농도가 확실하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 관찰은 LiCl-KCl 공용염계에서 Cs핵종만을 대상으로 서로 다른 2가지 온도, 500°C와 650°C에서 수행한 실험(그림 3-10)에서도 분명하게 확인할 수 있었다. 비록 더 높은 Cs 농도이지만 500°C에서는 실험시간이 경과함에 따라 용융염중 Cs농도가 감소하는 것을 확인할 수 있으나, 650°C의 경우 더 낮은 Cs 농도임에도 불구하고 농도저하는 거의 관찰되지 않았다.

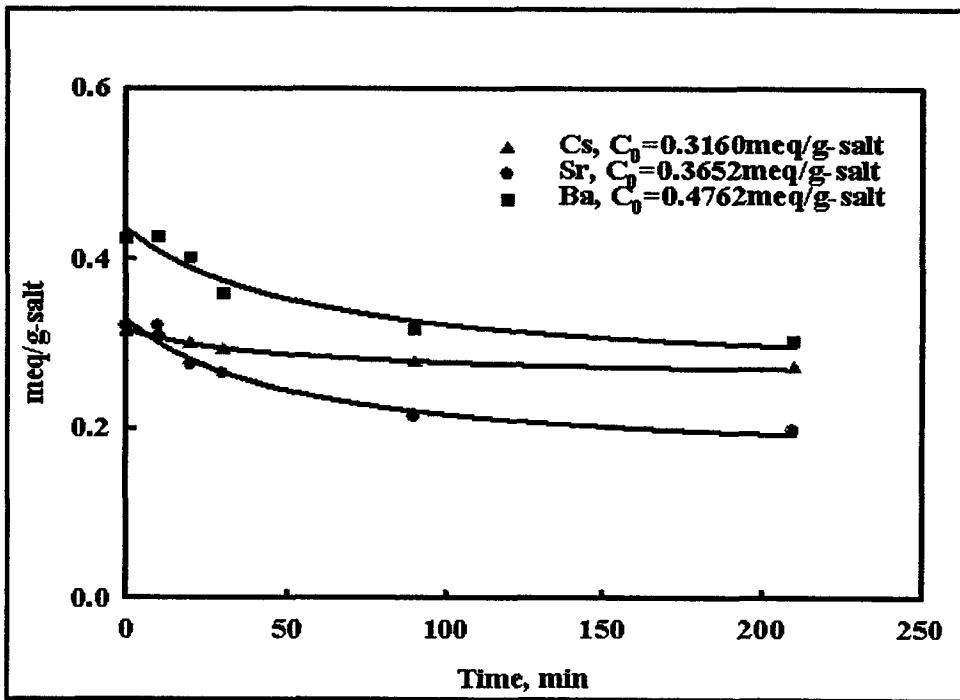


그림 3-9. Multi ion exchange in LiCl-KCl eutectic salt at 500°C.

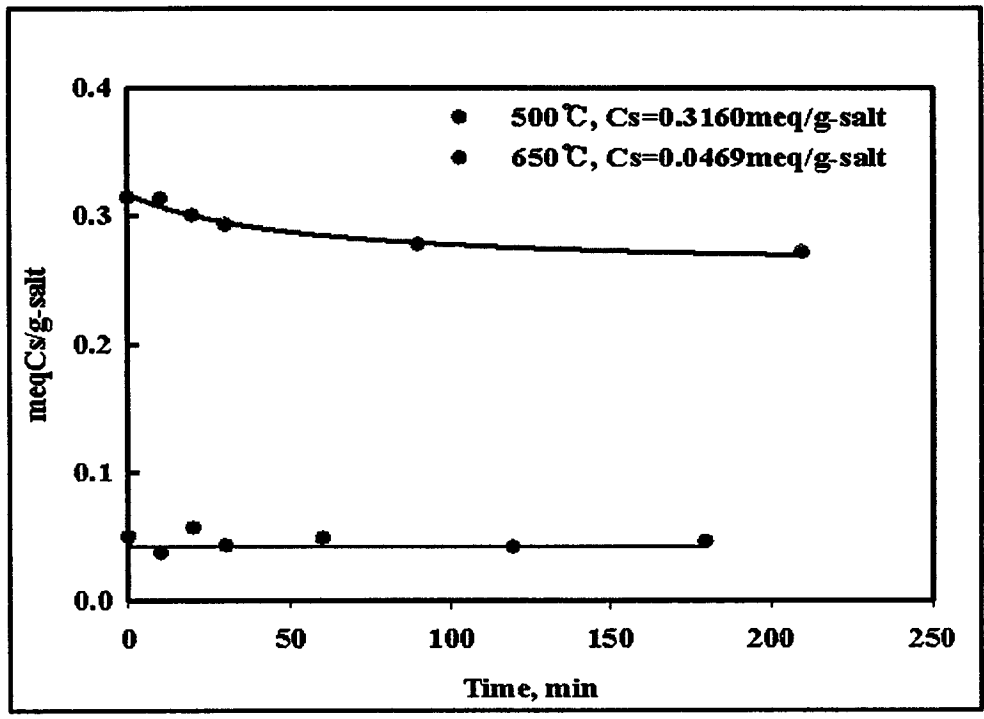


그림 3-10. Cs-ion exchange in LiCl-KCl eutectic salt at two different temperature, 500 and 650°C.

같은 농도의 Cs, Sr 및 Ba 핵종을 포함하는 LiCl-KCl 용융염계에 대해 500°C 및 650°C에 대해서 실험한 결과를 그림 3-11에 보였다. 그림에서 실선은 500°C에서 이루어진 실험결과이고, 파선은 650°C에서 이루어진 실험결과이다.

실험오차의 범위 안에서 3가지 핵종의 초기농도는 같으나 시간이 지남에 따라 500°C에서 수행된 핵종제거실험의 경우 제올라이트의 Na-이온과의 교환에 의해 핵종이 제올라이트에 존재하게 되므로 용융염중의 그 핵종의 농도는 낮아지고 있다. 그러나 650°C에서 이루어진 동일한 실험의 경우 제올라이트가 그 이온교환 성능을 거의 모두 잃어버리므로 이온교환에 의한 핵종제거는 일어나지 않고 따라서 용융염중 핵종의 농도에는 아무런 변화가 없게 된 것이다.

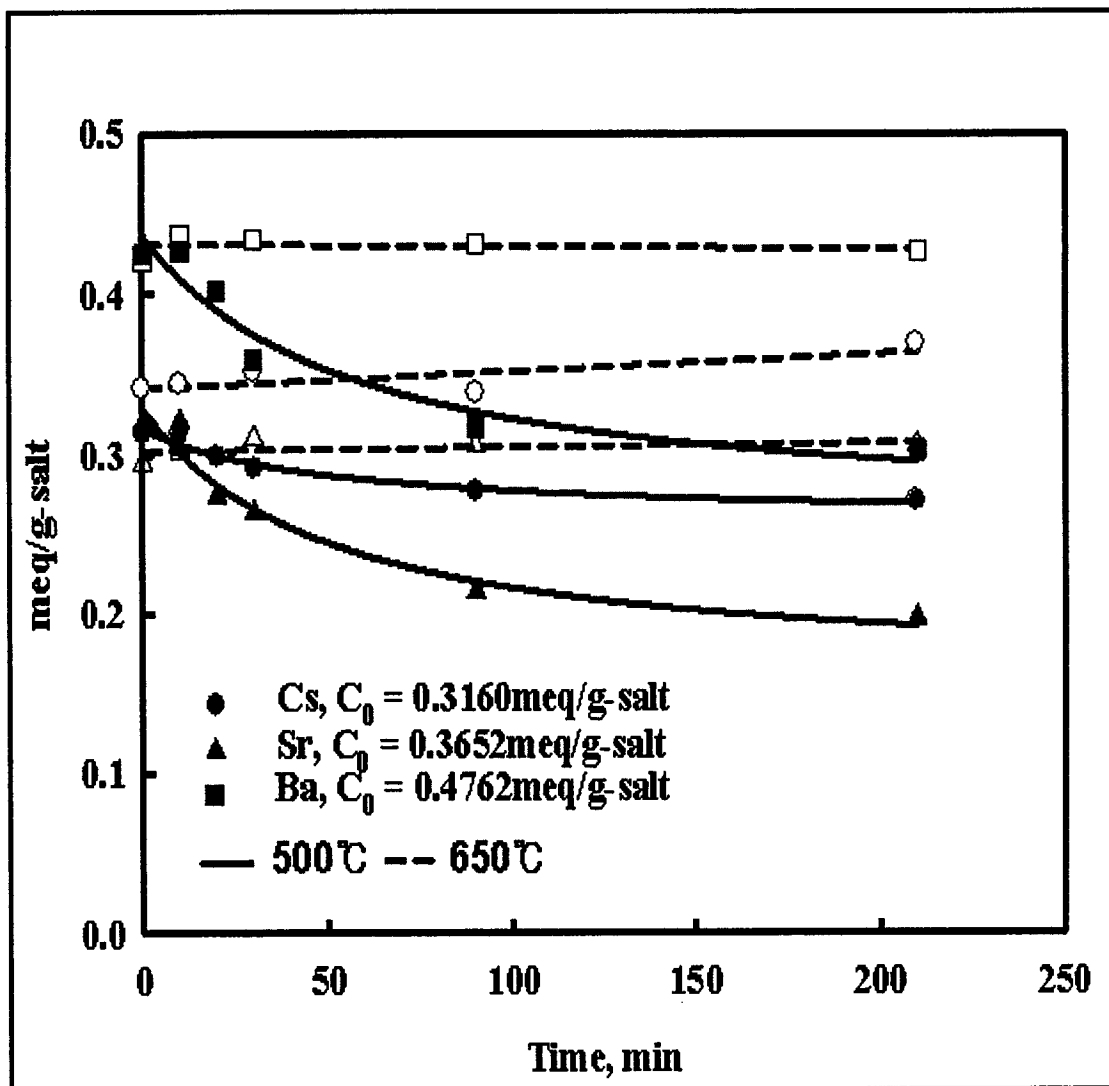


그림 3-11. Comparison of removal capacity at different temperature of molten LiCl-KCl eutectic salt system.

제 2 절 제올라이트를 이용한 컬럼식 핵종제거 실험

이번 3단계에서는 연속식 핵종제거가 가능한 컬럼식 이온교환장치를 활용한 LiCl 염폐기물내 핵종제거실험도 수행하였다. 실험은 소규모 컬럼 이온교환장치를 제작하여 수행하였다.

1. 소형 및 실험규모 제올라이트 컬럼식 핵종제거장치 설계, 제작

제1, 2차년도에 수행된 회분식 이온교환 실험을 거치는 동안 LiCl 염폐기물중에 존재하는 알칼리 및 알칼리토금속 핵종인 Cs-, Sr 및 Ba-이온의 제거능력이 효율적이라고 판단될 정도로 크지 않았다. 1996년 Pereira와 Bobock[1-16]은 컬럼식 이온교환이 단순한 회분식 접촉방식에 비해 훨씬 더 효율적으로 핵종을 제거하므로 제올라이트 컬럼식 핵종제거를 통해 상당량의 염을 재사용여 전체 폐기물 발생량을 줄일 것을 제안한 바 있다. 따라서 제올라이트 컬럼을 이용하여 650°C에서도 운전이 가능한 컬럼형 핵종제거장치를 제작, 설치하였다. 그림 3-12, 3-13에 실험규모의 장치의 설계도 및 사진을 그림 3-14에 소형 실험용 장치를 보였다.

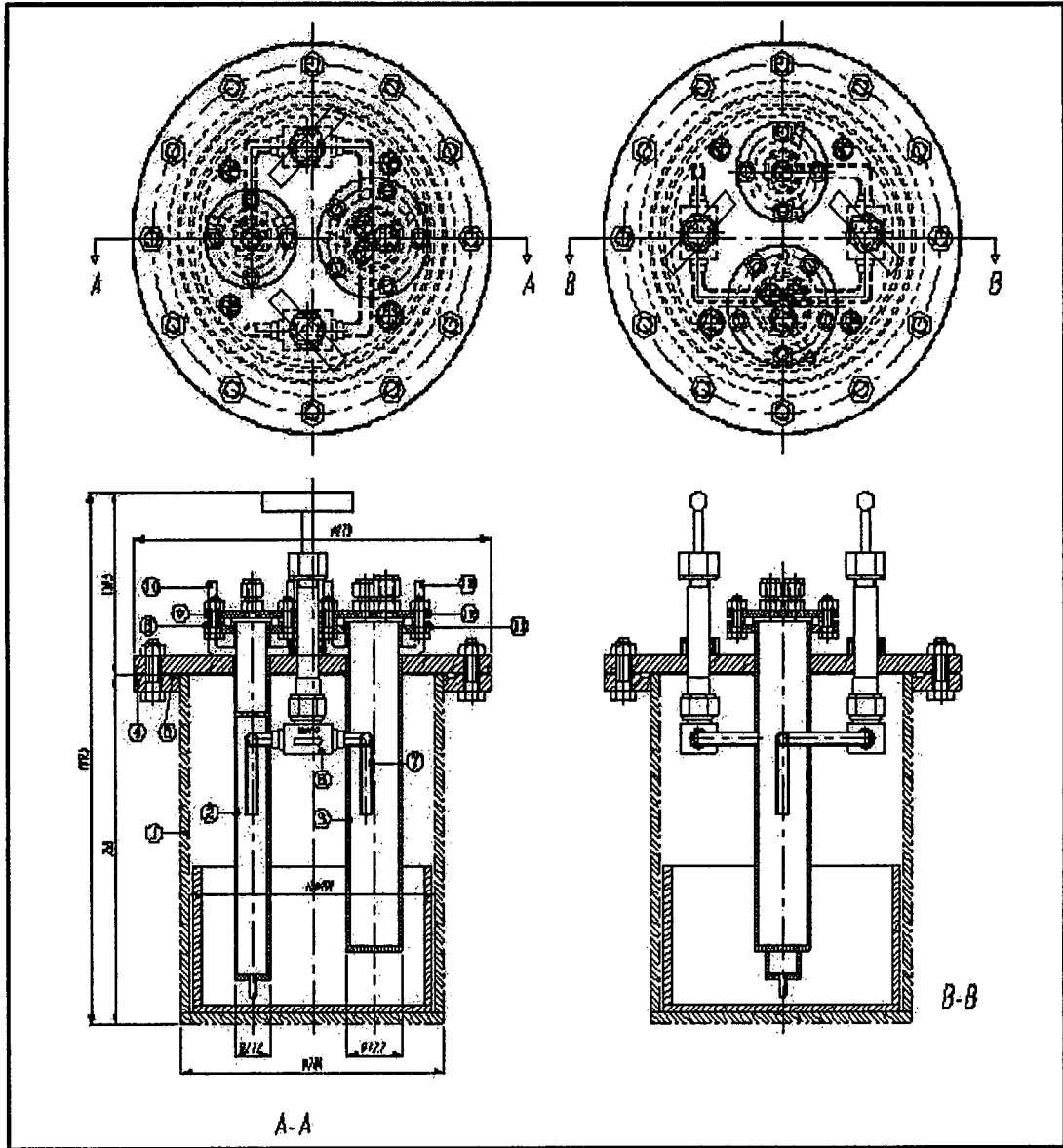


그림 3-12. Design of zeolite column ion-exchanger.

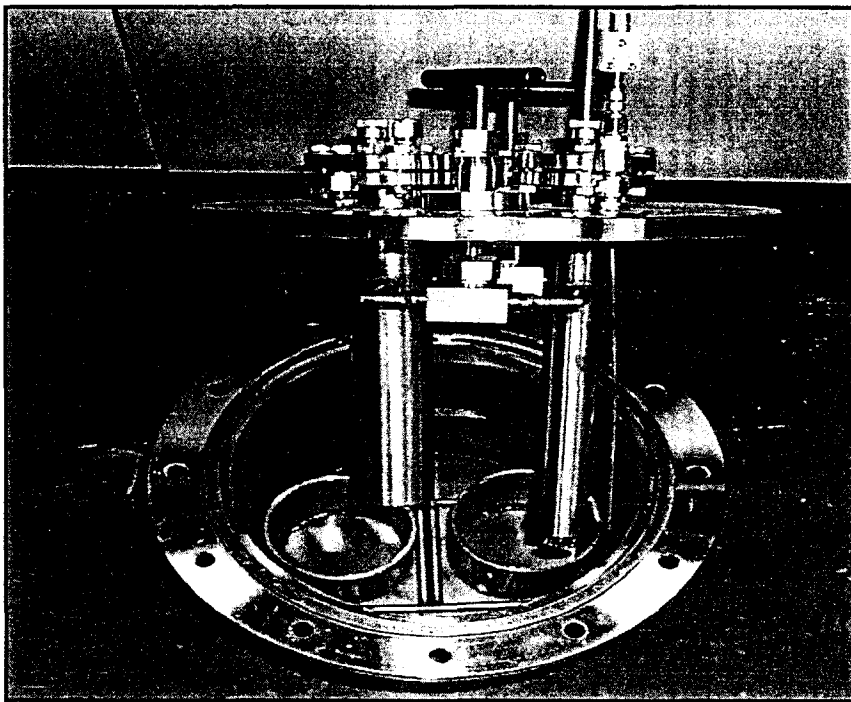


그림 3-13. Photograph of zeolite column ion-exchanger.

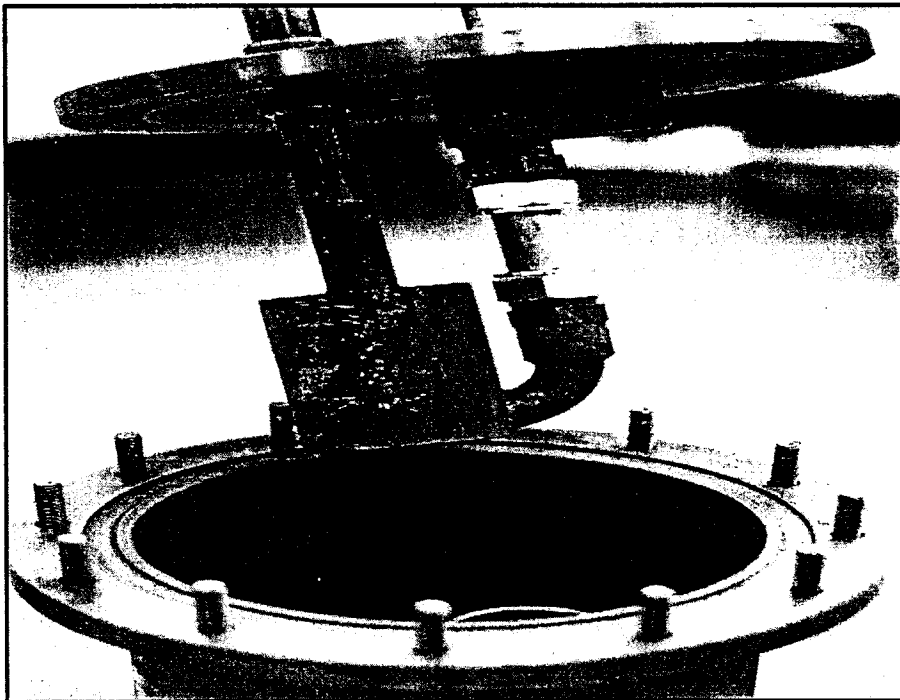


그림 3-14. Photograph of small zeolite column ion-exchanger.

실험규모로 제작한 핵종제거장치는 제올라이트 컬럼을 통과한 용융염을 다시 컬럼을 통과할 수 있도록 공급용 용기로 다시 되돌리는 용도로 쓰이는 밸브를 상단에 설치하여 알곤 기체를 가압함으로 고온의 장치내부를 해체하지 않고서도 다시 되돌릴 수 있도록 설계, 제작하였다. 그러나 장치가 제올라이트 컬럼 실험을 하기 위해 1회 장착할 제올라이트와 모의 LiCl 염 소요량이 많고, 알곤기체에 의한 용융염 이송이 어려워 보다 소형인 그림 1-3과 같은 핵종제거장치를 제작하였다. 핵종제거장치 내부에 설치된 제올라이트 컬럼은 직경이 25.4 mm, 높이가 100mm인 원통으로 SUS 306으로 제작되었다. 이 컬럼 내부에는 입자형 제올라이트가 30g 정도 들어간다. 제올라이트 컬럼 아래쪽에 연결되는 용융염용기는 SUS306으로 제작된 원통형으로 그 내부에는 약 400g의 모의 폐LiCl 용융염이 들어갈 수 있으며, 그 상부는 알곤기체관과 연결되어 알곤기체를 일정한 압력으로 주입함으로 컬럼을 통과하는 용융염의 속도를 제어할 수 있다. 실험장치의 외부는 $650\pm 1^{\circ}\text{C}$ 로 유지되는 원통형 전열기가 둘러 싸여 있다. 용융염이 제올라이트 컬럼을 통과하는 면속도는 Pereira 등 [1-17]이 LiCl-KCl 공용염 폐기물에 대해 컬럼실험을 수행하여 가장 좋은 효율을 얻는 면속도로 운전되도록 하였다.

2. 제올라이트를 이용한 컬럼식 핵종제거실험

소형 실험장치를 이용한 컬럼식 핵종제거실험을 Cs핵종에 대해 수행하였다. 모의 LiCl 염폐기물은 면속도가 1.24 ~ 4.0 cm/min이 되도록 알곤 기체를 가압하여 조절하였다. 실험이 진행되는 동안 제올라이트 컬럼 하부로 유입된 염폐기물이 컬럼을 다 통과한 후 상부를 통해 수집용기로 보내지는 과정에서 시간이 경과함에 따라 시료를 채취하였으며, 이를 증류수에 녹여 함유된 Cs과 Na, Li 및 Cl의 농도를 분석하였으며, 실험이 끝난 후 컬럼을 상,중,하로 나누어 각 부분에 흡착된 Cs핵종의 양을 측정하였다(그림 3-15). 컬럼을 통과하는 LiCl 염폐기물의 면속도에 따른 컬럼을 통과한 용융염중의 Cs핵종 및 Na, Li, Cl의 농도변화 그림 3-16, 3-17, 3-18에 나타내었다.

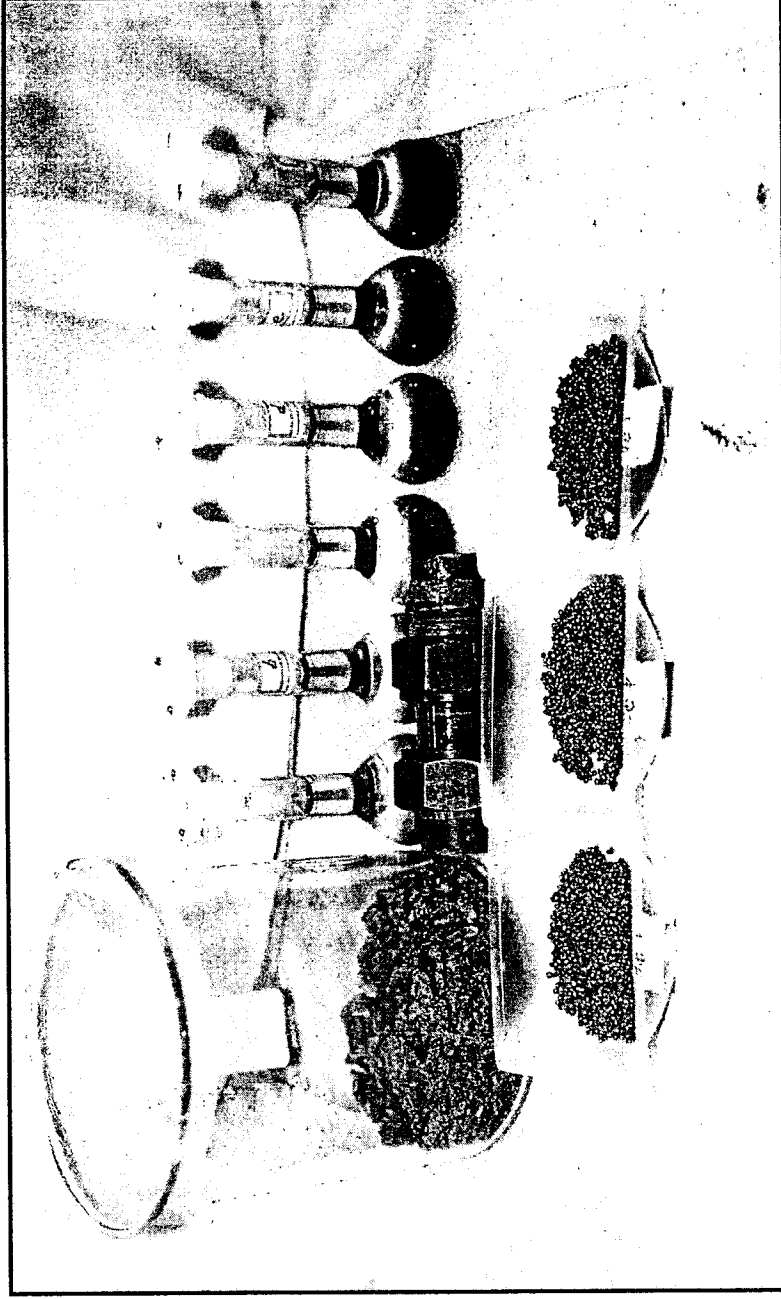


그림 3-15. Molten LiCl waste salt and column zeolite after Cs removal experiment.

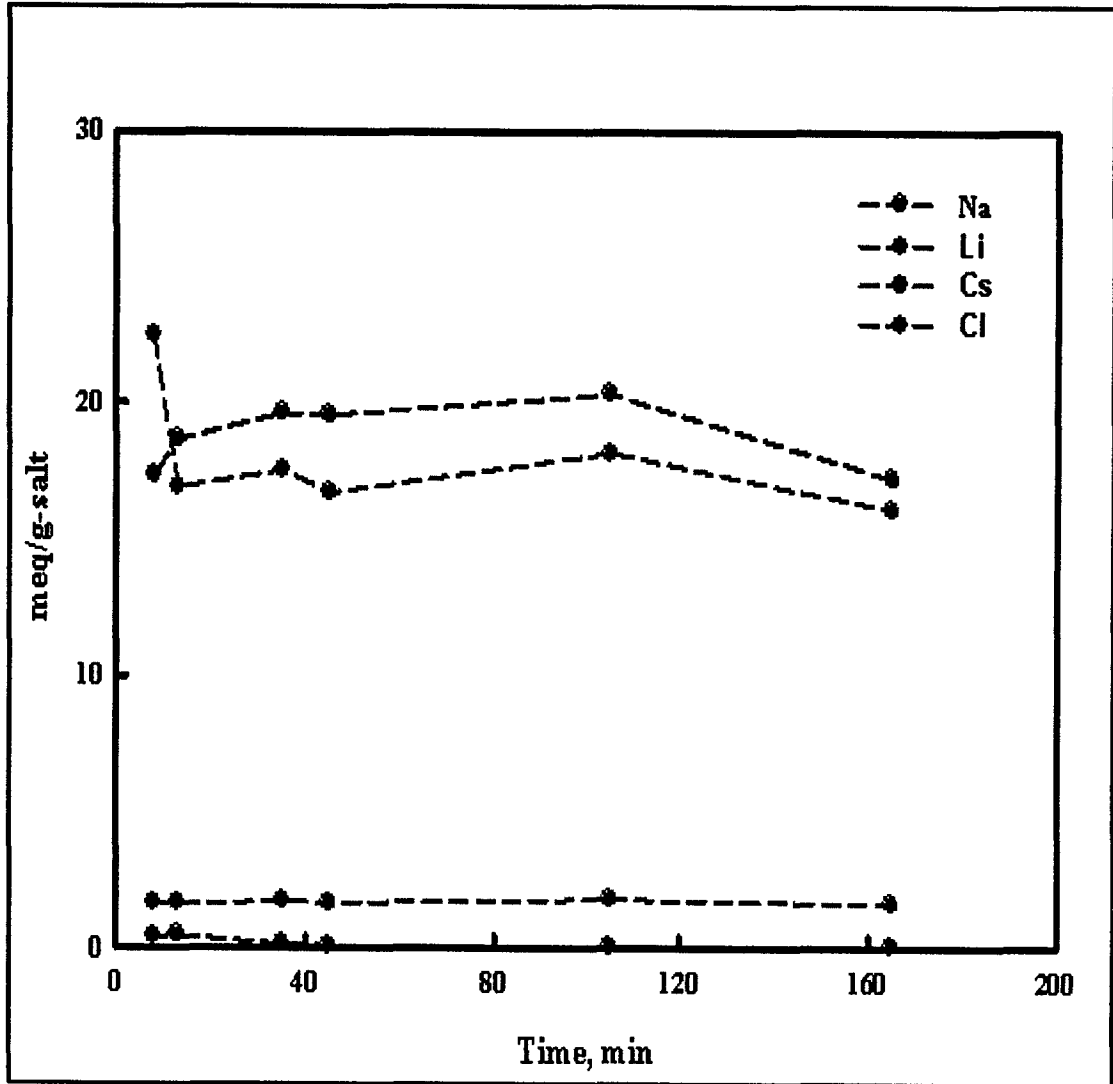


그림 3-16. column ion-exchange at face velocity of 1.25 cm/min.

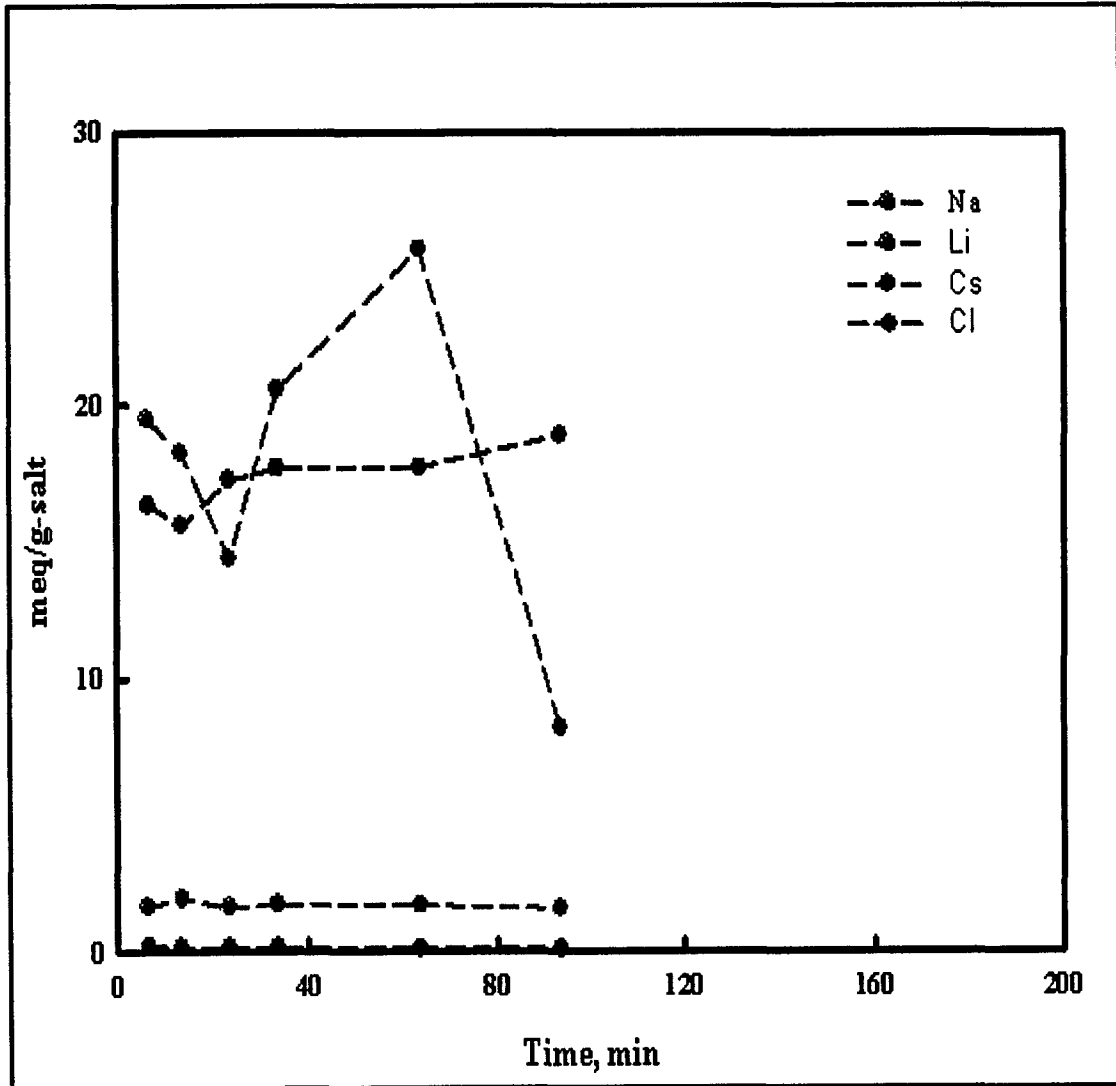


그림 3-17. column ion-exchange at face velocity of 1.54 cm/min.

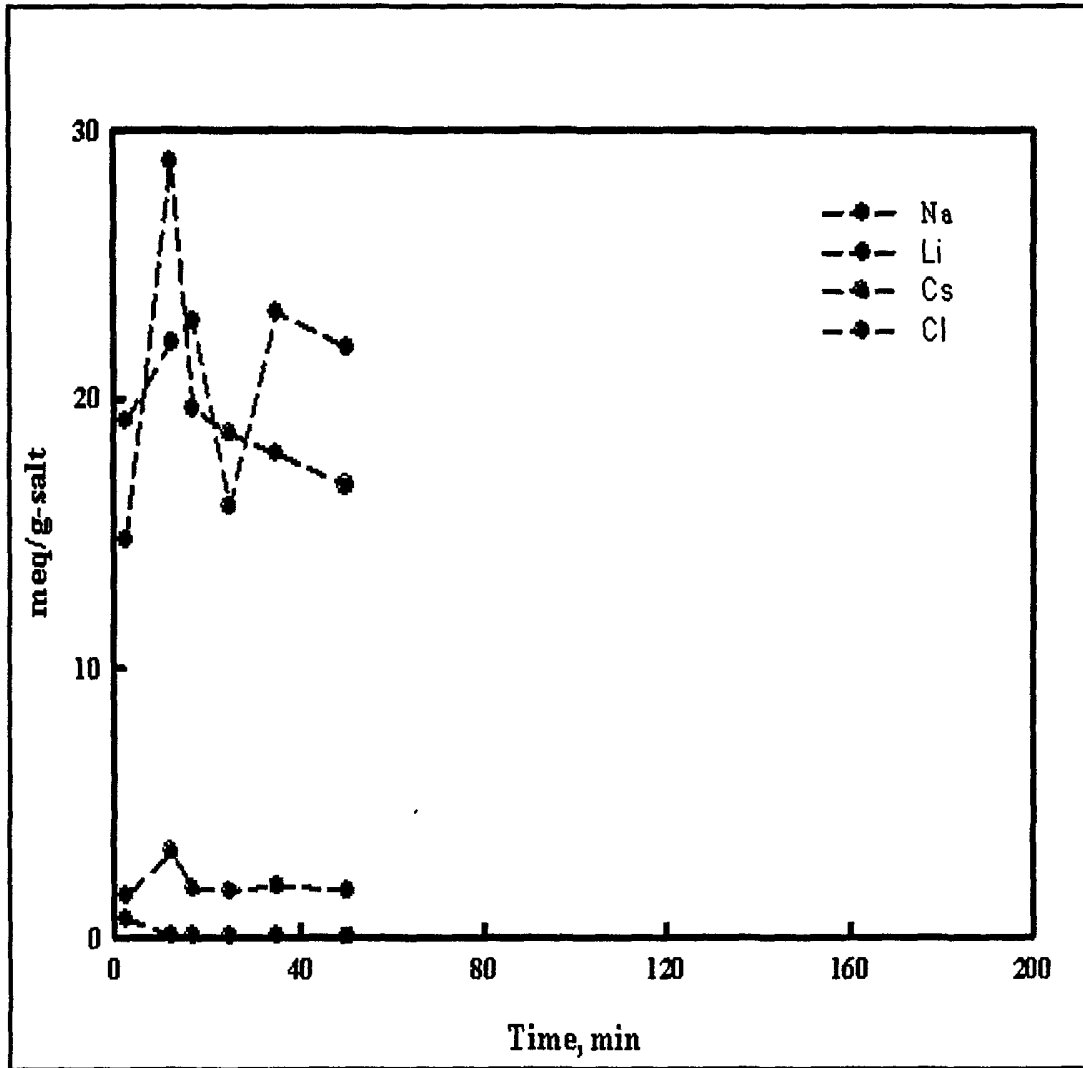


그림 3-18. column ion-exchange at face velocity of 4.0 cm/min.

제올라이트 컬럼을 통과하도록 준비된 폐용융염 저장용기의 용량이 400 g 정도라 공급속도에 따라 조업할 수 있는 시간이 결정되어, 면속도 4.0 cm/min 의 경우 약 50분 운전에서 면속도 1.25 cm/min의 경우 170분까지 운전할 수 있었다. 저유속으로 갈수록 컬럼 운전이 안정적이었으나, 주어진 계에 있어 최대 170 분까지의 운전에서 Cs핵종의 파과는 나타나지 않고 일정하였다. 이렇게 직선으로 보이는 것은 2가지의 경우로 해석될 수 있는데, 하나는 제거할 Cs핵종의 양에 비해 제올라이트 컬럼에 들어 있는 제올라이트가 너무 많아 파과가 나타나지 않는 경우이고, 또 하나는 제올라이트가 핵종제거 기능을 가지지 않는 경우이다. 전자의 경우, 제올라이트가 핵종제거 기능을 조금이라도 갖는다면 면속도가 작을수록 파과가 나타나기 전까지 제올라이트 컬럼을 통과한 초기 소량의 염폐기물에 함유된 Cs핵종은 모두 제거될 것이므로 질정한 초기 운전시간동안 Cs은 측정되지 않아야 한다. 그러나 3가지 서로 다른 면속도에도 불구하고 Cs핵종의 농도가 일정한 것으로 보아 제올라이트의 핵종제거 기능이 소멸된 것으로 판단된다. 실험 초기 약 10분(면속도 4.0cm/min 경우)에서 20분(면속도 1.25 cm/min 경우)까지 Na⁻이온의 농도가 약간 나타나다가 소사라지는 것으로 보아 제올라이트의 이온교환기능이 회분식 실험처럼 바로 소멸되지는 않고 작게나마 남아 있는 것으로 판단된다. 그러나 Cs 핵종의 제거에는 거의 쓰이지 않고 훨씬 더 많이 존재하는 Li⁻이온에 의해 이온교환 사이트가 다 점유되는 것으로 보인다. 이온교환과는 무관한 Cl⁻이온의 농도가 Li⁻이온의 농도와 같이 변화되는 것으로 보아 제올라이트 4A가 이온교환 기능을 완전히 잃어도 제올라이트의 세공 내에 내포가 이루어지고 있는 것으로 판단된다. 이때 내포는 LiCl이 이온화되어 따로 내포되기 보다는 LiCl로 함께 내포되는 것으로 판단된다.

실험이 끝난 후, 제올라이트 컬럼을 해체하여 상,중,하부에 각각 존재하는 Cs 핵종의 농도를 분석하여 표 3-2에 나타내었다.

표 3-2. Cs concentration of zeolite after column ion-exchange

퀵위치 면속도(cm/min)	Cs 농도 (mg Cs/g-SLZ)		
	상부	중부	하부
1.25	13	30	14
1.54	15	23	12
4.0	15	26	18
평 균	14.3	26.3	14.7

실험 전, 컬럼에 장착한 초기 제올라이트 양이 30 g 이었는데, 실험이 끝나고 회수된 제올라이트는 LiCl 염이 함유된 염함유제올라이트 (Salt-Loaded Zeolite; SLZ)로 변화하였으며 무게는 60 g이었다. 회수된 SLZ를 XRD로 분석한 결과, 회분식 이온교환실험에서 용염/제올라이트의 혼합비, $r=10$ 에서 얻은 경우와 동일하게 주결정상은 제올라이트 Li-A였으며, 부결정상으로 Li-계 소달라이트가 약 20~30%정도가 존재하는 결정상으로 전이가 이루어졌음을 확인하였다. 제올라이트 컬럼실험 후 SLZ g당 약 15~25 mg의 Cs이 흡수되어 존재하고 있었는데, 이를 사용된 초기 제올라이트 양으로 환산하면 약 0.03 ~ 0.05 g Cs/g-zeolite 정도이다. 즉, 1 g의 Cs를 제거하기 위해 제올라이트 4A는 약 20 ~ 33 g 이 소요됨을 의미한다.

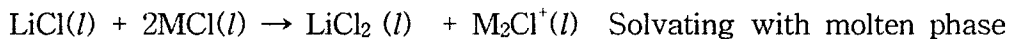
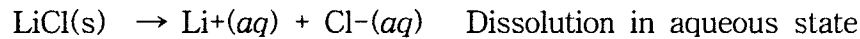
제 3절 제올라이트에 핵종제거 메커니즘

1. 개요

핵종제거실험을 통하여 수행된 실험조건에서는 LiCl-KCl 공용융염과 달리 LiCl염내에서는 핵종제거가 일어나지 않는 결과를 얻었다. 두 실험간의 차이는 제거온도, 사용된 제올라이트 및 용융염의 구성성분이며 이러한 조건들의 차이로부터 각각의 조건들에 대한 특성확인과 이로부터 LiCl상에서 핵종제거의 메커니즘을 규명코자 하였다.

2. LiCl 용융염의 특성

금속염화물은 수용액상에서는 "dissolution"되나 용융상에서는 "melting"되어 있으므로 수용액상에서의 양이온의 표현으로 용융염을 해석하는 것은 바람직하지 않다. melting된 상태의 용융염내 분자종 또는 이온종에 대한 문헌을 참고하여 다음과 같은 용융염상의 특성을 나타낼 수 있다.



물에서 표현되는 이온들은 실제 H₂O에 의해 solvating되어 있어 표현상 H₂O를 생략한 상태에서 Li⁺ 또는 Cl⁻로 표현하며, 동일한 상황으로 용융염상은 주성분에 의해 solvating되어지며 이때 양이온과 음이온의 특성에 따라 이온종들이 생겨나게 된다. 이때 양이온의 +charge의 크기에 의존하여 물이 H⁺와 OH⁻로 1/55000000의 확률로 존재하는 것과 같이 complex ion들로 존재하게 된다. 이러한 이온종의 형태는 Cs와 같은 핵종제거의 가능성에 대한 하나의 근거가 된다. Li는 1s 전자궤도에 의해 + charge가 shielding되어 있고 Na, K, Rb, Cs는 각각 2s, 3s, 4s, 5s뿐만 아니라 p, d 전자궤도에 의해 shielding되어 있어 핵이 가지는 실제 + charge는 Li>Na>K>Rb>Cs순으로 표현된다. 이러한 +charge의 크기와

원자자체의 크기에 의해 solvating되는 주성분 금속염화물의 분자갯수가 달라지며 또한 Cl과의 interaction의 세기도 달라지게 된다. 상기의 식에서 처럼, Li는 보다 많은 Cl⁻와 상호작용을 하며 상대적으로 양성자의 +charge가 약한 Na, K, Rb, Cs는 순서대로 더 작은 개수의 Cl와 상호작용하게 되므로, 용융염상에서 이온종들이 형성되며, LiCl이 존재하는 용융염의 경우 그 이온종의 형태는 Li의 경우 LiCl₂⁻이며 Li보다 큰 원자들은 M₂Cl⁺의 양이온형태로 존재할 확률이 높아지게 된다.

3. 제올라이트의 특성

그림 3-19에서 보는 것처럼, LTA(Linde Type A)구조의 제올라이트는 LiCl 용융상에서 반응후 Li-sodalite와 eucryptite로 변하여 NaCl을 배출하게 된다. 상기구조변화에 의해 규칙적인 기공구조를 가지는 LTA는 1.5정도의 비중을 가지는 반면에, sodalite와 eucryptite는 2.3정도의 비중을 가지며 Na-A가 가지는 특성과는 완전히 다른구조의 물질이 반응생성물로 얻어진다. 즉, 이온교환반응에 의하거나, 결정전이에 의해 변형이 일어나는 것이 아니라 용융염과 화학반응을 진행하며 새로운 구조의 화합물이 생성되는 것이다. 이러한 화학반응은 시간의존성을 가지고 있으며, 반응비(염과 제올라이트)에 따라 다른 형태의 화합물들이 얻어질 수 있다.

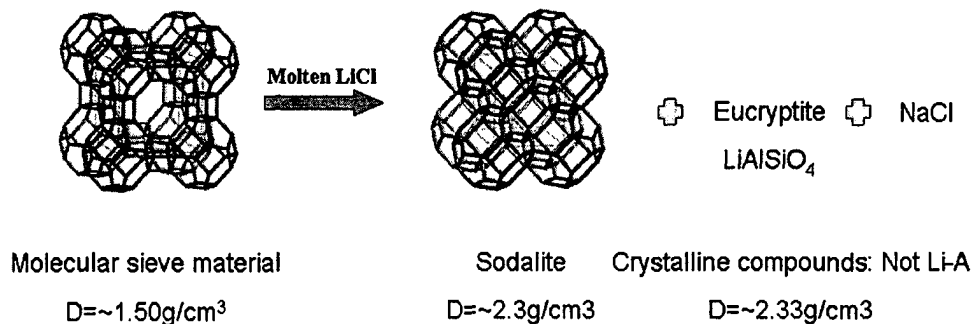
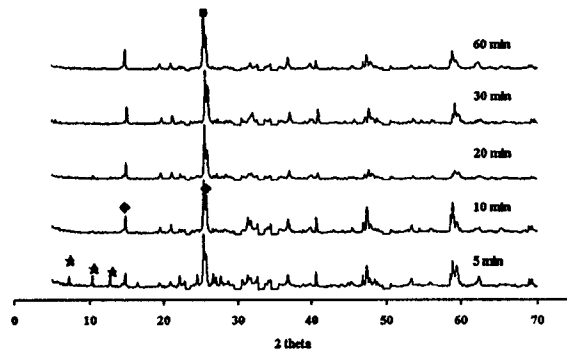
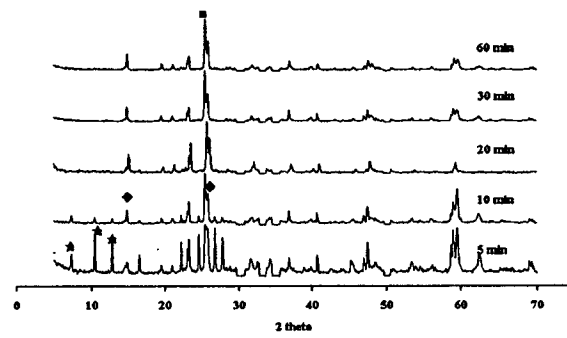


그림 3-19. 용융염상에서 반응생성물

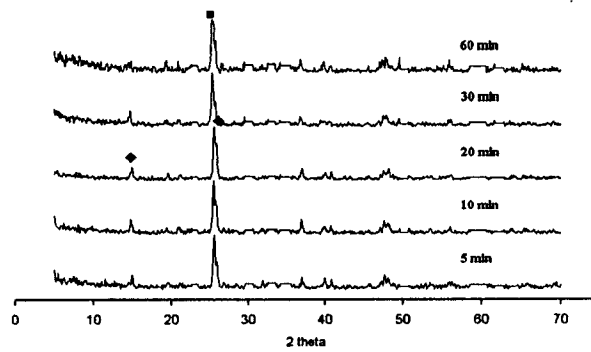
그림 3-20는 제올라이트와 염의 반응비를 고정한 상태에서 반응온도에 따른 제올라이트의 변화를 XRD로 분석하여 나타낸 결과이다. 그림에서처럼, 650 °C의



(a) 620 °C



(b) 650 °C



(c) 680 °C

그림 3-20. 반응온도에 따른 LiCl 염상에서 생성물의 XRD 분석결과.

(★: Na-A, ◆: Sodalite, ■: Eucryptite)

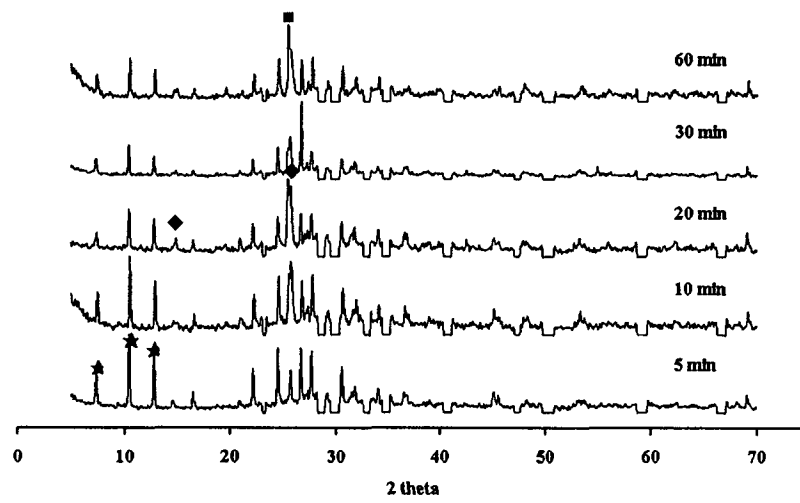


그림 3-21. LiCl-KCl계에서 반응시킨 생성물의 시간에 따른 변화(620 °C).

경우에는 10분까지 LTA구조를 유지하고 있지만, 620 °C나 680 °C에서는 10분 또는 5분 이내에 LTA구조는 사라지고 앞서 언급된 생성물들이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 온도에 따른 경향성은 없으나, LTA구조의 존재량은 5분을 비교해보면 상대적으로 650 °C가 620 °C보다 높음을 XRD peak의 강도를 통해 유추할 수 있다.

LiCl-KCl 공용융염계에서 Cs의 핵종제거는 매우 낮은 온도(450 °C)수준에서 이루어지며, LTA구조의 변화가 없다고 밝히고 있다. 따라서, LTA구조만이 유일한 Cs제거의 주요원인인지를 확인하기 위해 그림 2-10은 LiCl-KCl 공용융염상에서 시간에 따라 생성물의 변화를 XRD를 통해 분석하여 나타내었다. 그림 2-10에서 보는 것처럼, sodalite와 eucryptite가 생성되지만, LTA구조는 1시간이 지나도 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 LTA의 존재와 그림 2-10의 620 °C에서 제거가 되지 않는 이유는 LTA구조가 유일한 Cs제거거동에 대한 변수는 아니며 다음 장에 언급될 용융염상의 이온종의 변화에 의한 경쟁적 제거특성에 의한 것이다.

4. 용융염과 제올라이트의 상호작용

용융염상의 이온종과 분자종 그리고 제올라이트의 변화경향으로부터, 다음과 같은 화학반응이 진행되는 것으로 유추할 수 있다. LiCl상에 핵종들은 매우 작은 양으로 존재하기 때문에, 그 양에 해당하는 일정부분만이 LiCl_2^- 의 이온종으로 존재한다. 반면에 LiCl-KCl은 두 금속염화물이 45wt%와 55wt%로 존재하는 것으로 LiCl_2^- 의 이온종이 상대적으로 많이 존재하게 된다. 따라서, 두 가지 용융염상 모두 LiCl 또는 KCl의 분자상태와 아울러 complex 이온들이 존재하지만 LiCl_2^- 의 양은 매우 큰 차이를 나타낸다. 앞서 언급된 것처럼, 제올라이트가 sodalite와 eucryptite의 화합물로 바뀌는 것은 동일하나 그 양에 차이가 존재하고 LTA구조의 유지에 있어 큰 차이를 나타낸다. 따라서, sodalite와 eucryptite가 생성되는 것은 LiCl(분자상태)이 LTA구조를 가지는 제올라이트와 반응하여 얻어지는 것이고, LiCl_2^- 이나 K_2Cl^+ 와 같은 이온종들은 LTA구조를 변화시키지 않고 이온교환이 진행될 수 있음을 이야기한다. 즉 존재하는 complex ion들의 상대적인 양에 의해 LTA구조의 변화나 반응이 점진적으로 진행되는 것으로 유추할 수 있다.

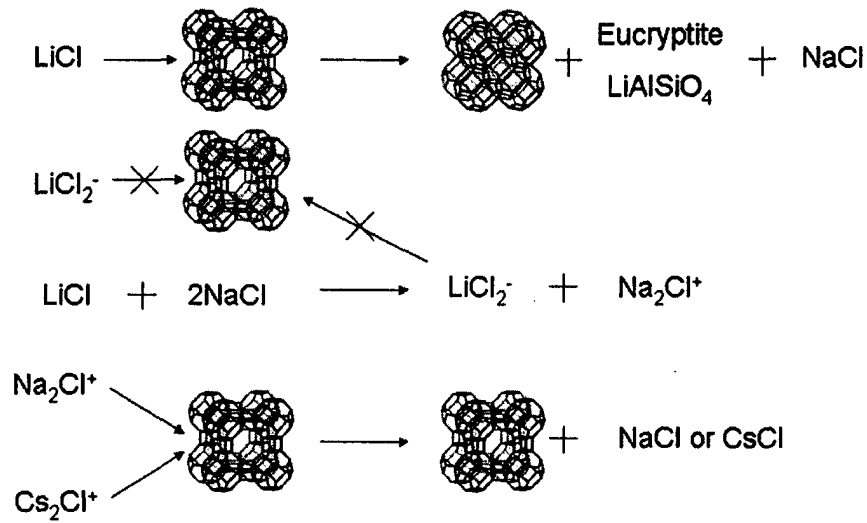


그림 3-22. 용융염내 화학종과 제올라이트의 반응특성에 대한 개념도

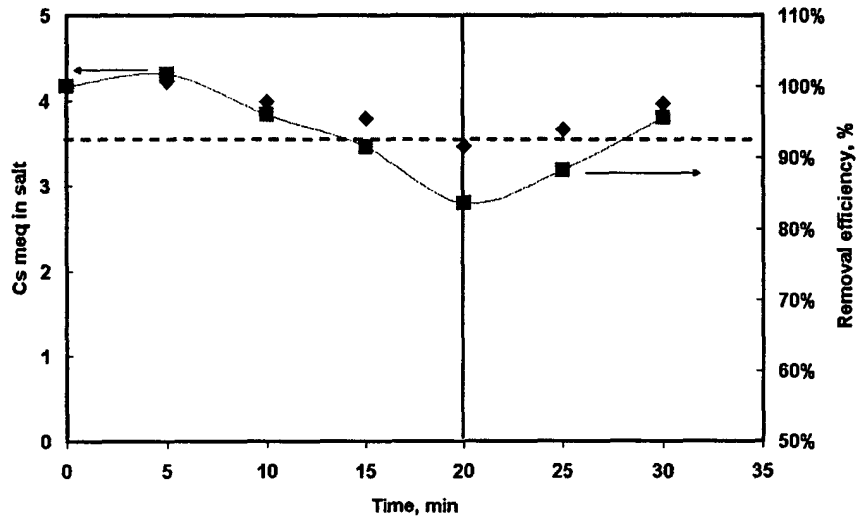
그림 3-22는 용융염의 특성과 용융염상에서 제올라이트의 변화경향결과를 토대로 이온종 및 분자들과 LTA구조의 제올라이트와의 반응특성을 모식화한 그림이다. LiCl상은 LiCl₂⁻가 핵종의 존재량에 상응하여 매우작은 양으로 존재하고 대부분이 LiCl의 분자상태로 존재하기 때문에, LTA구조는 LiCl분자와 반응하여 XRD상에서 나타낸 것처럼, sodalite와 eucryptite가 형성되며, +charge의 보다 큰 원소들은 LTA구조를 유지하고 있는 Na-A와 sorption과정을 통하여 제거될 수 있다. 이러한 제거가능성은 시간의존성이 크기 때문에, 실제 회분식 실험에서 이러한 경향을 확인할 수 있는 실험이 수행되어야 한다.

두 번째로 LiCl-KCl상에서는 두 금속염화물이 45wt%와 55wt%로 존재하기 때문에 상당량의 LiCl과 KCl이 complex ion으로 존재하게되고 LTA의 구조를 파괴시킬 수 있는 분자상태의 화학종이 상대적으로 낮기 때문에 LiCl 염에 비해 1시간의 반응시간후에도 LTA구조를 유지할 수 있다. 그러나, K₂Cl⁺의 양은 counter 이온의 존재량에 상응하여 존재하기 때문에 LTA 구조를 가지는 제올라이트에 대해 제거대상의 이온인 Cs에 대해 경쟁적 상태에 놓이게 된다. 특히 온도의 증가는 이러한 이온종의 량의 증가를 가져오며 그 경쟁대상이온들의 양은 더욱 증가되어 Cs에 대한 제거특성은 감소될 수 있다. K₂Cl⁺의 이온에 의한 Cs의 제거용량은 미국자료를 통해 비교함으로써 경쟁성의 부분이 증명될 수 있으며 이는 뒤에 설명되어진다.

5. 제올라이트를 이용한 Cs 핵종제거의 최적조건

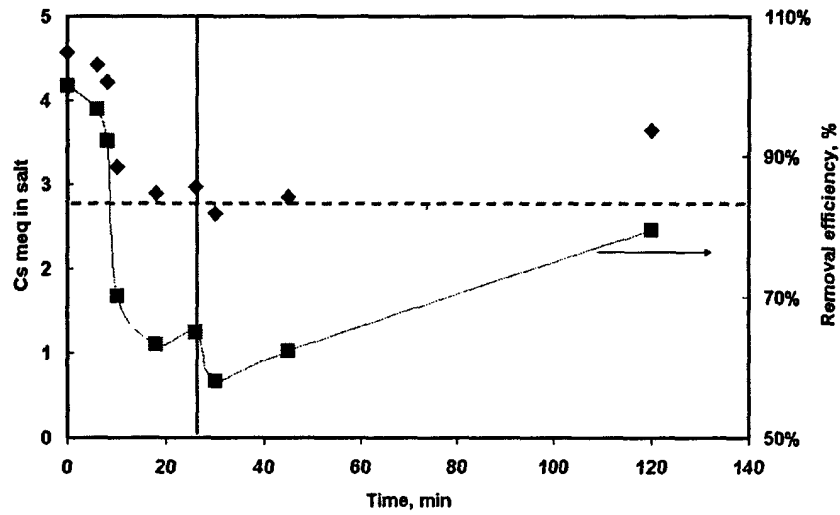
상기의 용융염상의 특성을 고려하여 용융염내 이온종들에 변화를 줄 수 있는 실험상의 모든 조건들을 제거하기위해 반응기와 혼합을 위한 임펠러를 알루미늄으로 하여 SUS의 Fe, Cr, Ni등이 LiCl 용융염상으로 탈리되어 나오는 것을 방지한 상태에서, LTA구조의 시간변화에 대한 점을 고려하여 짧은 시간에서 제거특성을 확인코자 하였다. 반응에 의한 salt의 조성변화와 무게변화를 최소화하기위해 salt와 제올라이트의 조건을 200g salt에 5g의 제올라이트로 하고 sampling양을 최소화하여 실험종료 후 salt 양에 대해 전체 sampling 양이 3%미만으로 하여 농도오차수준보다 낮게 유지하였다.

그림 3-23는 기존실험조건에서 발생될 수 있는 오차와 염과 제올라이트간의 메커니즘을 고려하여 수행된 제거실험결과를 나타낸 것이다. 앞서 언급된 것처럼, LTA구조의 변화와 Cs의 제거에 대해 유추한 특성과 동일한 경향을 얻을 수 있었다. 초기 Cs의 감소는 LTA구조가 존재하는 동안 Cs_2Cl^+ 가 sorption에 의해 제거가 되며, 이과정에서 LiCl은 지속적으로 LTA구조를 파괴하여 sodalite와 eucryptite를 생성시키며 20분을 경과하면서부터 LiCl이 대부분의 LTA구조를 파괴하여 이미 포획되어진 Cs는 다시 탈리되어 배출되어 salt내 Cs의 양이 증가되는 경향을 보인다. 이전 실험결과는 초기 sampling 시간이 20분이었으며 이로 인해 제거되지 않는 것처럼 보여진 것이다. 실제 Cs의 제거반응은 매우 빠르게 일어나며, 시간경과에 따라 제거된 Cs가 다시 배출되어 나오고 또한 100g의 salt에 대해 10g의 zeolite와 많은 sampling 량으로 인해 존재하는 양보다 많은 Cs가 있는 것처럼 보인 것이다. 그림 3-23에 나타낸 것처럼, 20분시점에서 Cs의 제거용량은 0.135meq/g이며, 제거율은 16.5%로서 일반적인 분석오차를 넘어서는 값을 나타내므로 Cs가 짧은 시간에 제거될 수 있음을 분명히 알 수 있다. 그림 3-24는 그림 3-23과 동일한 조건에서 Na-A의 양을 10g으로 증가시켜 얻은 Cs의 제거실험결과이다. 5g이 20분이 최대값인데 반해, 10g의 경우 약 30분에서 최대값의 제거율을 나타내었다. Cs의 제거경향은 무게를 달리하여도 감소후 증가라는 경향을 따르며 측정된 값은 분석오차를 넘어서는 값으로 그림 10과 11에서 나타난 결과로부터 앞서 언급된 Cs의 제거가능성을 보다 명확히 하는 증가라 할 수 있다. 특히, 그림 3-23와 2-24의 NaCl의 조성을 보면 Na-A의 무게만큼 두 배정



Time (min)	Salt 구성비			Cs의 잔존율	제거용량
	LiCl	NaCl	CsCl		
0	99.65%	0.00%	0.351%	100.0%	
5	98.79%	0.85%	0.357%	101.7%	
10	98.84%	0.82%	0.338%	96.0%	
15	98.85%	0.82%	0.323%	91.4%	
20	98.91%	0.79%	0.295%	83.5%	0.1351meq/g
25	98.79%	0.89%	0.313%	88.2%	
30	98.81%	0.85%	0.340%	95.6%	

그림 3-23. Cs제거에 대한 회분식실험결과.
(alumina vessel, 200g salt/5g Na-A)

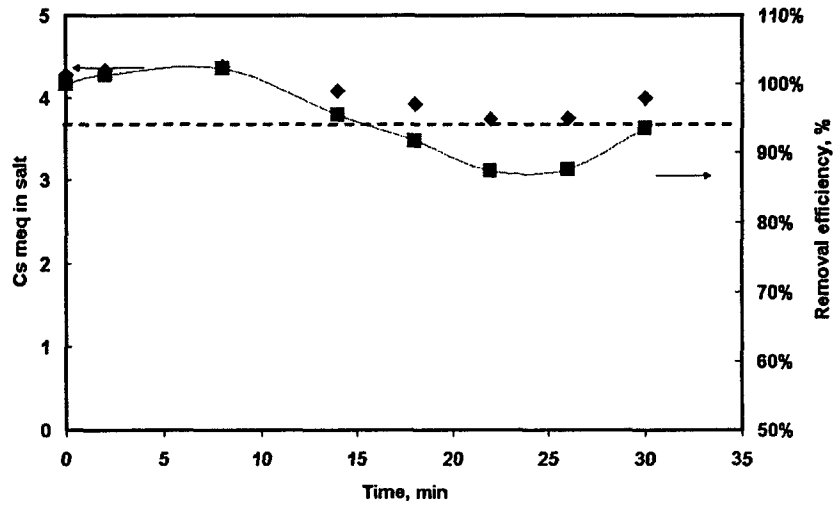


Time (min)	Salt 구성비			Cs의 잔존율	제거용량
	LiCl	NaCl	CsCl		
0	99.59%	0.00%	0.385%	100.0%	
5	97.87%	1.74%	0.373%	96.7%	
10	97.82%	1.81%	0.356%	92.1%	
15	96.18%	1.54%	0.271%	70.1%	
20	96.03%	1.71%	0.246%	63.3%	
25	96.12%	1.61%	0.252%	64.9%	
30	98.18%	1.58%	0.226%	58.1%	0.1912meq/g
45	96.19%	1.56%	0.24%	62.3%	
120	96.02%	1.66%	0.31%	79.5%	

그림 3-24. Cs제거에 대한 회분식실험결과.

(alumina vessel, 200g salt/10g Na-A)

도 증가되었으며, 이러한 조성변화로 유추할 수 있는 것으로, LTA를 파괴하는 LiCl의 분자상태가 상대적으로 줄어드는 것과 아울러 Cs_2Cl^+ 의 경쟁이온으로 Na_2Cl^+ 의 양이 증가될 수 있음을 의미한다. 상대적으로 많은 양의 LTA구조가 초기에 존재하여 Cs의 감소경향은 급격하게 진행되며 10분에서 30분간 Cs의 양의 변화는 크지 않다. 이는 LiCl내 NaCl의 배출과 아울러 LTA구조의 파괴와 Cs의 흡수, 경쟁반응이 동시에 진행되므로, 일정시간동안 Cs의 감소와 증가에 큰 변화가 없는 것으로 판단된다. 10g의 제올라이트로 200g내 Cs를 약 42%내외를 제거할 수 있고 그 제거용량은 0.1912 meq/g이다. 그림 2-14는 상기 두 가지의 제거실험과 동일한 조건하에서 제올라이트의 양을 20g으로 즉, 예전 조건 100g salt/10g의 비로 수행된 제거실험결과를 나타낸 것이다. 제거물질의 증가했음에도 제거율의 증가는 나타나지 않았으며 오히려 10g의 제올라이트에 비해 감소되는 것을 볼 수 있다. 또한 5g의 제올라이트 사용에 의한 제거율과 큰 차이를 보이지 않았다. 시간에 따른 감소경향도 천천히 진행되며 salt내 NaCl의 양은 제올라이트 g에 비해 비례적이지 않은 1.5배정도의 증가를 나타내었다. 이러한 결과는 앞서 언급되어온 반응특성과 용융염상의 경쟁이온의 상대적 양의 증가에 의한 것으로 예측 가능한 제거경향을 나타내는 것이다. 200g의 salt에 20g의 제올라이트의 사용은 기존의 시간에 따른 측정조건에서는 제거가 되지 않는 특성으로 나타날 수 있는 결과이다. 과도한 양의 제올라이트의 존재는 많은양의 LiCl의 감소와 상대적인 NaCl 및 CsCl의 조성비의 증가로 표현된다. 반응에 의해 5g이나 10g의 제올라이트 사용에 비해 많은 양의 LiCl이 반응에 참여하여 감소되는 반면에 LTA구조의 양이 또한 상대적으로 많이 존재하기 때문에 10g의 제올라이트를 사용시 20~30분의 시간대에 나타난 정체구간이 10분대로 당겨지고 그 시간도 상대적으로 길어지게 된다. 즉, LiCl의 감소와 Cs의 제거는 동시적이며 이러한 동시적인 상황에서 많은 양의 NaCl의 존재는 그에 상응하는 complex ion종의 증가에 의한 LTA구조의 파괴지연효과와 Cs_2Cl^+ 에 대한 경쟁적 상황을 만들므로, Cs의 감소는 천천히 진행되다가 일정시간의 정체구간을 형성하게 되고 그 이후로 서서히 LTA구조의 파괴에 의해 Cs가 염내로 배출되게 된다. 이러한 이유로 이전 실험조건에서는 분석오차수준내에서 Cs의 변화가 거의 없는 상태가 되며, Cs의 제거특성을 확인할 수 없는 결과를 얻게 된 것이다.



Time (min)	Salt 구성비			Cs의 잔존율	제거용량
	LiCl	NaCl	CsCl		
0	99.64%	0.00%	0.36%	100.0%	
2	96.59%	3.05%	0.37%	101.3%	
8	96.48%	3.15%	0.37%	102.3%	
14	96.64%	3.01%	0.35%	95.5%	
18	96.80%	2.87%	0.33%	91.8%	
22	96.79%	2.89%	0.32%	87.3%	0.0266meq/g
26	96.71%	2.97%	0.32%	87.5%	
30	96.86%	2.79%	0.34%	93.5%	

그림 3-25. Cs제거에 대한 회분식실험결과.
(alumina vessel, 200g salt/10g Na-A)

이와 같은 제올라이트내 핵종의 제거특성은 LiCl의 반응에 의한 Li의 감소와 Cs의 제거에 의한 Cs의 농도감소가 동시적이기 때문에 회수되는 salt의 조성비가 재사용의 척도가 될 수 있으며, 반응과 용융염의 변화가 관련되어 있기 때문에 양적변화에 의해 적정한 수준의 Cs의 제거율과 농도감소를 달성하기는 힘들며, Cs의 제거에 가장 효과적인 제올라이트의 적정량과 제거조건을 확보하는 것이 필요하다. 실험의 결과로부터, NaA제올라이트를 이용하여 LiCl 염내에 Cs의 제거를 위해서는 100g salt 기준으로 5g의 제올라이트를 사용하는 것이 바람직하며, 아울러 양을 늘리는 효과로 2단계 제거를 고려하는 것이 합당하다.

제 4 장 결 론

현재 국내에서 연구개발 중인 PWR 사용후핵연료를 전해환원하는 공정에서 발생하는 LiCl 염폐기물을 대상으로 제올라이트를 이용하여 처리하는 기술과 핵종을 제거하는 기술을 개발하는 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- LiCl 염폐기물을 제올라이트로 고정하는 기술을 개선하는 실험을 통해 기존의 Flat-형 혼합기에 비해 V-혼합기가 더 균일한 고정화생성물 (Salt-Loaded Zeolite; SLZ)를 제조할 수 있었다. 처분용 고화체 제조를 위한 적정 혼합조건은 LiCl 염폐기물을 650°C에서 Bead 형 제올라이트 A와 혼합할 경우, V-혼합기의 축회전수가 17 rpm 이상, 혼합시간은 20 hr 이다.
- V-혼합기로 LiCl 염폐기물을 650°C에서 혼합하여 SLZ를 제조할 경우, LiCl 염폐기물/제올라이트의 비를 1.0이하로 유지하여야 SLZ의 자유염 함량기준 1wt% 이하를 맞출 수 있다.
- V-혼합기로 LiCl 염폐기물을 제올라이트에 고정화하는 단계에서 LiCl/제올라이트 혼합비, r 이 0.25이상에서는 제올라이트 Li-A형의 결정이 주결정상이었으며, $r=0.25$ 에서는 제올라이트에서 교환되어 나오는 Na-이온과 Cl-이온이 결합하여 생성된 Halite[NaCl]과 제올라이트 Li-A의 결정이 거의 같은 양으로 생성되어 있음을 알 수 있다. $r=0.1$ 에서는 Na-계 소달라이트가 주결정상이었으며 부결정상은 제올라이트 Li-A, Nehpeline[NaAlSiO₄], Halite 순으로 존재하고 있었다.
- SLZ에 유리조성물질을 첨가하여 비압축 열처리 방식으로 세라믹 고화체를 제조하는 단계에서는 기존의 SLZ가 가진 결정상이 변하여 LiCl/제올라이트 혼합비, r 이 1.0 이상에서는 제올라이트 Li-A 결정만 존재하고, $1.0 \leq r < 0.25$ 에서는 Li-A가 주결정상, Halite가 부결정상으로 존재하였으며, $r \leq 0.25$ 에서는 Na-계 소달라이트가 주결정상이었다. 혼합비가 0.25이하에서는 r 이 작아지면 주결정상인 Na-계 소달라이트 함량이 증가함과 동시에 Nahpeline의 함량도 증가하였다.

- 두 종류의 유리매질을 사용하여 SLZ와 혼합하여 915℃에서 48시간이상 열처리하여 glass-bonded sodalite 고화체를 제조하였다. 얻어진 고화체내 Cs, Sr 및 Ba의 침출속도는 각각 10^{-1} , 10^{-4} and 10^{-4} g/m²·day였다. 동적침출시험법인 ISO법을 이용하여 각 원소들의 침출거동을 평가하고 반경험식을 이용하여 900day에서 침출분율을 예측하였다. 제조된 고화체 내에 존재하는 주요원소들은 Diffusion에 의해 침출되어 나오며, Cs와 Sr의 예측된 침출분율은 각각 5.13% 와 0.245였다.
- 제올라이트 4A은 650℃의 LiCl 용융염상에서 결정구조가 파괴되어 LiAlSiO₄ and Li₈Al₆Si₆O₂₄Cl₂로 전환되어진다. 이렇게 전환된 물질은 용융염상에서 핵종에 대한 선택적 제거능력이 없는 물질이다. 이러한 상변화는 20~30분내에 일어나며, 변화하는 동안 구조가 파괴되지 않고 존재하는 제올라이트는 Cs를 제거할 수 있는 능력이 있음을 보였다.

참 고 문 헌

- 1-1. G. Teske, "AFCI Program / EBR-II Spent Fuel Treatment Overview", in Presentation. Idaho National Laboratory (2006).
- 1-2. M.A. Lewis, M.C. Hash, A.S. Hebden, and W.L. Ebert, "Tests with Ceramic Waste Form Materials Made by Pressureless Consolidation", ANL-02/10, Argonne National Laboratory (2002).
- 1-3. R.K. Ahluwalia, H.K. Geyer, C. Pereira, and J.P. Ackerman, "Modeling of a Zeolite Column for the Removal of Fission Products from Molten Salt", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, pp.145-153 (1998).
- 1-4. S. Phongikarron and M.F. Simpson, "Equilibrium Model for Ion Exchange Between Multivalent Cations and Zeolite-A in a Molten Salt", *AiChE Journal*, 52 pp.1736-1743 (2006).
- 1-5. Park H. S., Kim I. T., Kim H. Y., Ryu S. K., and Kim J. H., "Immobilization of molten salt waste into $MZr_2(PO_4)_3$ (M=Li, Na, Cs, Sr)", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 268, pp.617-626 (2006).
- 1-6. A. Alexander, F.J. Muzzio, and T. Shinbrot, " Segregation Patterns in V-blenders", *Chemical Engineering Science*, 58 pp.487-496 (2003).
- 1-7. 김준형 외, "염 폐기물 처리기술 개발", KAERI/RR-2429/2003, 한국원자력 연구소 보고서 (2004)
- 1-8. C. Pereira, V.N. Zyryanov, M.A. Lewis, and J.P. Ackerman, "Mixing of Zeolite powders and Molten Salt," CONF-9604124-3, Argonne National Laboratory (1996).
- 1-9. K.M. Goff, J.P. Ackerman, M.F. Simpson, M.C. Hash, K.J. Bateman, T.J. Battisti, K.L. Hirsche, and J.R. Kennedy, "Ceramic Waste Form Process Qualification Plan," ANL-NT-118, Argonne National Laboratory (1999).
- 1-10. W.L. Ebert, "Testing to Evaluate the Stability of Waste Forms Developed for Electrometallurgically Treated Spent Sodium-Bonded

Nuclear Fuel for Disposal in the Yucca Mountain Repository," ANL-05/43, Argonne National Laboratory (2005).

- 1-11. A.G. De LA Torre, M.A.G. Aranda, "Accuracy in Rietveld Quantitative Phase Analysis of Portland Cements", *J Appl. Cryst.* 35, 1169-1176(2003).
- 1-12. 서중석, 강대승, 오승철, 신영준, 박성원, "LiCl 용융염계에서 제올라이트 4A의 이온교환특성에 관한 연구," *J. Korean ind. Eng. Chem.*, vol. 11, pp.767-772(2000).
- 1-13. C.-S. Seo, B.-H. Park, S.-B. Park, K.-J. Jung, S.-W. Park, S.-H. Kim, "Study on the Characteristics of the Ion Exchange of Zeolite 4A in a Molten LiCl System," *J. Chem. Eng. of Japan*, vol. 39, pp.27-33(2006).
- 1-14. Z. Zheng, C. V. Philip, R. G. Anthony, J. L. Krumhansl, D. E. Trudell, and J. E. Miller, "Ion Exchange of Group I Metals by Hydrous Crystalline Silicotitanates," *Ind. Eng. Chem. Res.* vol. 35, pp.4246-4256 (1996).
- 1-15. M. Nyman, B.X. Gu, L.M. Wang, R.C. Ewing, and T.M. Nenoff, "Synthesis and characterization of a new microporous cesium silicotitanate (SNL-B) molecular sieve," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 40, pp.115-125 (2000).
- 1-16. C. Pereira and B.D. Babcock, "Fission Product Removal from Molten Salt Using Zeolite," Argonne National Laboratory(ANL) Report, CONF-961018-1 (1996).
- 1-17. C. Pereira, M.A. Lewis, J. P. Ackerman, "Overview of Mineral Waste Form Development for the Electrometallurgical Treatment of Spent Nuclear Fuel," Argonne National Laboratory(ANL) Report, CONF-9606116-23 (1996).

제 2 부

저온 겔화법(GRSS법)을 이용한 염폐기물의 고화기술개발

**Development of solidification technology of
chlorides salt waste by using GRSS method**

최종 보고서

제 1 장 서 론

사용 후 핵연료 내 우라늄 및 초우란 회수공정으로 개발되고 있는 pyroprocess는 전기화학적 방법을 기반으로 하기 때문에 전해질로 사용되는 LiCl 또는 LiCl-KCl로 구성된 염화물계 방사성 폐기물이 발생된다. 이러한 폐기물 내에는 핵분열성 생성물과 아울러 미량의 악티나이드 원소들이 존재하며, 적절한 처리과정을 통하여 외부 자연환경으로부터 고립처분 되어져야 한다. 이러한 염화물계 방사성 폐기물은 900℃이하에서 대부분이 휘발되는 물리화학적 특성을 가지기 때문에, 기존의 유리고화공정에 직접적용하기 어렵다. 특히, 90wt%이상이 비방사성 알칼리 염화물로 구성되어 있어 현존하는 고화기술로는 만족할만한 수준의 수화학적 안정성을 획득하기 어렵기 때문에 pyroprocess를 연구 또는 개발하고 있는 여러 선진국에서는 새로운 고화방법들을 개발하고 있다. 미국의 Argonne National Laboratory(ANL)에서는 제올라이트를 이용하여 전해질로 사용되는 금속염화물을 sodalite로 상 전환시켜 부수적으로 핵종의 안정화를 유도하는 방법을 개발하여 실증실험 중에 있다. 고화체의 내구성은 우수한 반면에 안정화의 관점이 전해질인 Cl에 치우쳐 있기 때문에 최종 처분되어지는 고화체의 부피가 상대적으로 크며 공정의 과정이 고온에서 장시간 이루어진다는 단점을 가진다[1-1~1-5]. 금속염화물을 고정화시키는 방법으로 붕규산 유리보다 낮은 용융점을 가지는 인산염유리를 이용하는 고화방법이 제안되었으며, 특히, 러시아의 RIAL은 인산나트륨이나 인산리튬을 고온의 용융염에 부가하여 핵종을 인산염으로 전환시켜 핵종의 분리와 아울러 전해질로 사용되는 용융염의 재생기술로 이용하고자 하였다[1-6~1-9]. 일본의 경우, 1000℃수준에서 붕산과 금속염화물을 고온 반응시켜 붕산유리질로 변환시키는 방법을 고려하였으나 붕산을 이용한 방법도 전체적으로 유리질을 형성하는 장점을 가지나 Cs의 전환이 완전하지 않으며 Cs의 휘발로 발생하는 2차폐기물의 처리를 위한 또 다른 고화법을 요구한다[1-10]. 프랑스의 경우, 폐용융염을 수용액상에 녹여 알칼리 수산화물을 부가하여 알칼리토 및 희토류 원소들을 분리하고 다시 고온공정에서 AgO를 이용하여 Cl을 AlCl₃로 회수하여, 잔존하는 알칼리원소들을 산화물로 전환시켜 유리고화에 적합한 형태로 변환시켜 처리하는 방법을 제안하였으나[1-11], 일본의 붕산유리와 마찬가지로 Cs의 휘발에

대한 문제점이 존재하며 단지 아이디어 차원에서 새로운 방법을 제안한 수준이다.

본 연구는 고효율처리에 대한 제한, 공정의 복잡성 및 휘발특성으로 인해 처리가 어려운 염화물계 염폐기물을 처리하기 위해, 수용액상 반응계를 이용하여 폐기물을 겔화하고 화학적으로, 열적으로 안정한 상태로 전환시켜 신뢰할 수 있는 고화매질 및 고화공정에 적용가능 하도록 하는 새로운 안정화/고형화방법을 개발하고자 하였으며 반응시스템의 특성, 핵종 및 물질계의 화학적 거동과 물리 화학적 내구성을 평가함으로서 GRSS(Gel-Route Stabilization / Solidification)법으로 명명된 새로운 고화방법을 수립하고자 하였다.

2장에서는 염폐기물의 처리를 위한 GRSS법의 최적 반응시스템에 대한 내용을 설명하고 3장에서는 고형화특성 및 수화학적 안정성 평가에 대한 결과를 설명하고자 한다. 4장에서는 상대적으로 상기의 결과들로부터, 염폐기물에 대한 안정화 고형화 방법으로 제안되고 개발된 GRSS법에 대한 요약 및 결론을 제시하였다.

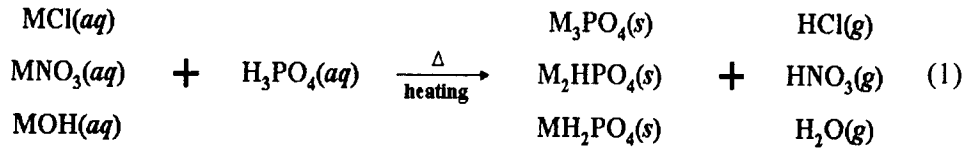
제 2 장 GRSS법에 의한 염폐기물의 안정화특성

제 1 절 염폐기물의 전환반응시스템의 설계

방사성 염폐기물은 90wt%이상의 LiCl 또는 LiCl-KCl과 수wt%이하의 핵분열 생성물로 구성되어 있으며, 주요핵분열 생성물로, Cs와 Sr이 염화물상태로 존재한다. 금속염화물이 가지는 휘발특성과 높은 용해특성으로 인해 유리고화 공정이나 시멘트고화공정과 같은 기존의 고화방법에 적용하기 어렵다. 이러한 제한을 극복하는 방법으로 간접적인 화학적 경로를 이용하여 금속염화물이 가지는 제한되는 특성들을 제거해줌으로서 여러 가지 고화공정에 적용할 수 있을 것이다. 그러나 폐기물 내 존재하는 원소의 다양성은 복잡한 화학적 경로를 발생시키며 이로 인해 선택적 또는 경쟁적 반응이 발생되기 때문에 핵종에 대해 100% 신뢰할 수 있는 반응시스템을 찾는 것은 대단히 어렵다. 고화공정에 제한을 주는 금속염화물의 물리화학적 특성을 제거하기 위해 어떠한 물질로 전환하는 것이 바람직한 것인가에 대한 것과 아울러 그러한 물질로 전환하기 위해서 어떠한 반응시스템을 이용할 것인가에 대한 해답을 찾는 것이 매우 중요하다. 즉, 목표하는 반응생성물이 열적 수화학적으로 안정한가에 대한 것과 그 반응시스템이 다양한 원소들이 공존하는 상태에서 방사성 핵종을 목표하는 물질로 전환시킬 수 있는 신뢰할 수 있는 시스템을 확보하는 것이 직접 고화가 어려운 방사성 폐용융염을 고화시킬 수 있는 방향이 될 것이다.

일반폐기물의 처리에서 유용하게 쓰이는 화학적 처리방법으로 인산이 고려되는데 이는 인산이 30종 이상의 원소들과 화학반응을 통하여 수화학적으로 안정한 생성물을 생성시킨다는 데 있다[13-15]. 염폐기물 내에 존재하는 핵종을 고려하면, 알칼리토 원소나 희토류원소들의 인산염은 수화학적으로 안정하다. 알칼리 원소의 경우, 인산과 반응하여 인산염이나 또는 인산유리질을 형성한다. 인산염으로의 전환은 침전법에 의해 쉽게 달성될 수 있으며 침전과정은 온도와 반응비 그리고 pH에 의해 영향을 받는다. 방사성 폐기물 내에 불안정상으로 존재할 수 있는 제어대상의 형태를 고려하면 염화물, 질산화물, 수산화물 그리고 산화물 등의 형태로 존재한다. 알칼리토 및 희토류 핵종들과 달리 알칼리 핵종인

Cs는 대부분의 방사성 폐기물 내에 존재하며 고온공정의 안정성에 큰 영향을 미치며, 주요한 제어대상 중의 하나이다. 휘발성 핵종인 Cs와 관련된 여러 종류의 화합물들은 산화·환원분위기에 따라 400~900℃에서 완전히 휘발되어 진다[16]. Cs를 고려한 인산염으로의 전환반응은 다음과 같이 표현될 수 있다.

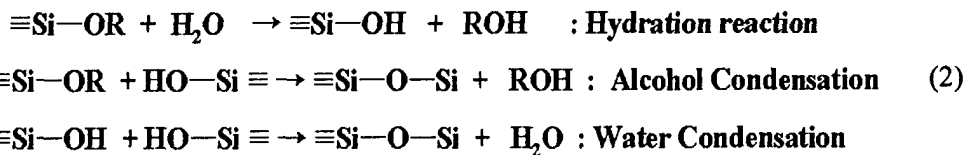


생성물의 종류는 용액의 pH조건에 따라 다르게 형성되며, 이렇게 형성된 화합물들은 고온하에서 orthophosphate나 $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 유리질로 변화되어 전환전의 화합물보다 열적으로 안정한 특성을 나타낸다[2-1]. 알칼리토 원소의 경우에는 침전법으로 $\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 나 MHPO_4 , 또는 $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 등의 화합물을 형성하며, 희토류의 경우, $\text{MPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 형태로 얻어지며 열에 의해 탈수반응을 통하여 알칼리토 원소의 경우, orthophosphates나 pyrophosphate로, 희토류는 monazite나 xenotime과 같은 화합물로 전환된다[2-2]. 침전법은 전환반응의 의미에서는 유효하지만 방사성 폐기물의 처리방법에서는 적용키 어렵다. 따라서, 인산염이 가지는 수화학적 안정성과 휘발성 핵종에 대한 열적 안정성을 담보할 수 있는 전환방법의 설계가 필요하다.

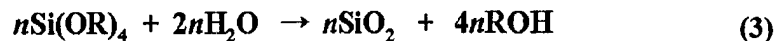
방사성 폐기물의 처리를 고려할 때, 침전법보다 유효한 화학적 방법은 졸겔법이 존재한다. 졸겔법은 1950년대 후반 Roy에 의해 핵연료산업에 적용되면서 많은 기술적 과학적 진보를 이루었다. 원자력분야에 이용될 수 있는 졸겔법의 가장 큰 이점은 핵연료와 같은 미세구형입자의 형성과 입자제조로 파생될 수 있는 분진등과 같은 여러 가지 이차 폐기물의 발생을 차단할 수 있다는 점에서 의미가 크다고 할 수 있다. 또한 세라믹고화의 경우, 고온에서 얻을 수 있는 화학결합의 90%이상을 상온수준에서 얻을 수 있다는 점에서 에너지 소모면에서도 가치있는 방법이다. 그 한 예로 우라늄이나 악티나이드와 규소로 이루어진 이성분계 유리의 제조에 졸겔법의 이용은 U-O-Si의 결합이 상온에서 이루어지며 700℃수준에서 유리질을 형성할 수 있는 반면에 산화물상태로 반응시키기 위해서는 1500℃ 이상의 온도를 필요로 한다[[2-3]]. 화학적 전처리법으로써 졸겔법의 의미는 겔의

특성에 있다. 침전법과 달리 분리나 화학적 평형에 의한 잔존용액의 발생이 없이 폐기물의 화학적 전환이 가능하다는 것이다. 즉, 졸겔법에서 겔의 형성특성을 통하여 폐기물의 올바른 화학적 처리방법을 찾는 것이 필요하다.

졸겔법의 원료물질은 metal alkoxide 화합물이며, solvent로써, 유기용매 또는 알코올계, 반응물로써, 물이 이용된다. metal alkoxide에 존재하는 유기물에 기인되어 물에서는 상분리특성이 존재하므로, 용매로 유기용매가 적용되며, 물은 metal alkoxide의 수화반응에 참여하는 반응물로써 sol-gel process를 진행하기 위해 반드시 필요한 부분이다. silicate의 주요원료인 Si(OR)₄를 이용하여 metal alkoxide의 수화반응과 축합반응을 간단히 언급하면 다음과 같다.



Metal alkoxide의 sol-gel process는 물과의 수화반응에 의해 시작되며 산촉매에 의해 촉진된다. 수화된 silanol기는 같은 종류의 silanol기나 alkoxide기를 가지는 silicate이온과 반응하여 물 또는 알코올을 생성하며 축합반응이 일어난다. 이때, 물이 생성되는 축합반응을 water condensation이라 말하며, 알코올이 생성되는 축합반응을 alcohol condensation이라 한다. 이러한 축합반응은 염기촉매에 의해 촉진되며, 산촉매에 의해 형성되는 생성물과 염기촉매에 의해 형성되는 생성물간에는 입자크기와 pore의 특성이 다르게 나타나며 중요한 조절인자로 간주된다. 소모되는 물의 양은 다음의 화학반응식으로부터, 이론적으로는 1개의 alkoxide화합물에 대해 2개의 물분자를 필요로 하나, 실제 반응계에서는 상대적으로 과량의 물이 필요로 한다.



그 이유는 유기용매에 분산된 alkoxide용액에 물의 분산은 상대적으로 낮으

며, 물의 확산에 의해 반응이 진행되므로 반응속도와 반응완결성을 고려할 경우, 많은 양의 물이 필요하다. 수화반응은 산에 의해 촉진되나, pH가 낮은 경우, 축합반응은 상대적으로 느려진다. 반면에 염기촉매의 존재는 수화반응의 촉진은 없으나, 축합반응은 빠르게 진행된다. 산성의 증가는 Si에 OSi, OH, ORr, R의 순으로 전자제거능력이 낮아지며, 염기성의 증가는 전자공여능력이 증가하는 경향을 보인다. 이러한 촉매의 영향은 축합반응에서, 산의 존재에 의해 end group coupling이 일어나며, 반면에, 염기의 증가는 chain coupling에 의해 축합이 진행된다. 따라서, 형성되는 gel은 산의 경우, 사슬모양의 gel network이 이루어지며, 염기의 경우는 망상구조의 형태로 얻어진다. 이러한 구조적 특징은 건조와 열처리과정을 통하여 얻어지는 입자의 pore의 크기와 porosity에 의해 나타난다. 긴 사슬로 이루어진 입자의 경우는 건조와 열처리과정을 통하여 용매가 사라지며 사라진 빈 공간은 모세관압에 의해 인접한 사슬의 수축에 의해 채워진다. 따라서, 공극의 크기는 상대적으로 작으며, porosity 또한 낮게 나타난다. 반면에 염기 촉매에 의해 진행된 gel-network은 망상구조로 이루어져 있으며, 용매의 휘발로 생긴 모세관압에 의해 추가되는 수축력에 상대적으로 저항력이 크므로, pore 크기는 상대적으로 크며, 보다 높은 공극률을 보인다.

원하는 전환생성물인 인산염을 sol-gel process의 과정에서 발생하는 특성을 이용하여 화학적 경로를 수정해 볼 수 있다. 인산은 metal alkoxide를 이용한 일반적 sol-gel process를 따를 경우, Si-O-P의 결합특성을 나타내며 이러한 결합은 인산염으로의 전환을 고려할 경우, 불필요한 결합이다. 따라서 P가 Si와 결합되지 않는 반응조건하에서는 Si-O-Si가 만들어내는 겔은 결과적으로 gel-network간의 solvent phase에 phosphate와 solvent가 존재토록 할 수 있으며, 건조과정을 거치며 인산염의 생성과정과 동일한 경로를 따르도록 해줄 것이다. 즉, 겔을 형성하는 네트워크간 용매상은 인산염의 생성을 위한 하나의 구조적 공간으로 제공되며 이러한 개념을 그림 2-1에 모식화하여 나타내었다. 즉, 겔 네트워크는 반응물의 반응모듈로서 작용하며, 건조과정을 통하여 반응모듈 내에는 인산염으로 채워질 것으로 예상할 수 있다. 겔의 구조적 특성의 이용은 초기의 액상반응이라는 점에서 폐기물의 외부에 불완전하게 존재하거나 또는 원자적 수준의 제어를 필요로 하는 제어대상에 대해 효과적인 접촉수단을 제공해주며, 아울러 최종적으로 겔을 형성하므로 고체상 폐기물이라는 특성을 유지시켜준다.

이러한 구조를 RPRM (Reaction Product in Reaction Module)이라 명명하였으며 이를 방사성 폐용액의 화학적 전환을 위한 기본 반응시스템으로 고려하였다.

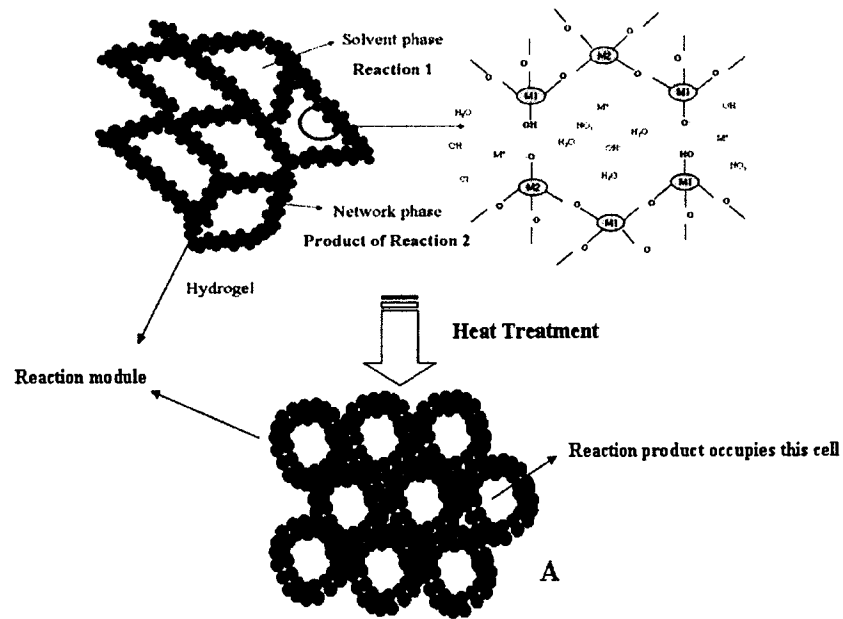


그림 2-1. Schematic structural model by combined reaction (reaction 1 + reaction 2). A: named as RPRM (Reaction Product in Reaction Module).

제 2 절 염폐기물의 겔화물질계의 특성

1. 개 요

본 절에서는 앞 절에서 설명된 반응시스템을 실현할 수 있는 반응 물질계와 그 화학적 특성을 조사하였다. 기본물질계인 Si-P계를 이용하여 모의 방사성 폐용융염에 대하여 반응특성을 조사하여 최적 반응물질계 선정을 위하여 여러 가지 다양한 반응시스템을 선정하여 수화학적 안정성을 평가함으로써 최적 반응물질계를 찾고자 하였다. 얻어진 최적 반응물질계에 대한 각 원소들의 반응생성물과 그 반응물질계의 조성을 설정함으로써 GRSS법의 최적조건을 설정코자 하였다.

2. 실험방법

가. 실험재료

졸겔법에서 이용되는 metal alkoxide/organic solvent의 물질계와 달리 본 연구에서는 water-soluble material/H₂O의 물질계를 얻기 위해 물에 용해될 수 있는 물질로 sodium silicate(**Si**, 36wt% Na₂O, 64wt% SiO₂, Junsei, Japan)를 이용하였으며 겔을 형성시키기 위해 사용되는 산으로 인산(**P**, phosphoric acid, 85% purity, Junsei, Japan)을 적용하였다. 그 외 겔 네트워크로 형성 가능한 Al(NO₃)₃·9H₂O(**Al**, 99% purity, Showa, Japan), H₃BO₃(**B**, 99% purity, Showa, Japan), FeCl₃(**Fe**, 99% purity, Showa, Japan)를 사용하였다. 방사성 폐기물의 모의시약으로 LiCl, CsCl, SrCl₂·6H₂O(99% purity, Merck, Germany)를 이용하였다.

나. 실험방법

수용액상 반응계는 Si-P, Si-B, Si-P-B, Si-P-Al, Si-P-Zr, Si-P-Fe로 구성하였으며, 적정량의 반응물은 탈이온수 50~100ml에 넣어 용해시킨 후, 두 가지 또는 세 가지 용액을 1분간 혼합하였다. 혼합용액은 플라스틱용기로 옮긴 후, 밀

봉하여 상온, 70°C, 90°C에서 1일~30일간 방치하면서 겔화시간을 확인하였다. 겔화된 시료는 동일한 온도에서 1일~7일간 숙성(aging)시킨 후, 110°C에서 2일간 건조하여 XRD분석을 통하여 결정특성을 확인하였다. 또한 건조된 시료를 600°C에서 두 시간 동안 산화분위기에서 열처리하여 각 조건에 따른 구조적 특성을 SEM-EDS로 분석하였다.

기본 물질계인 Si-P과 염폐기물의 처리를 위해 고려된 Si-P-Al계를 이용하여 염폐기물내에 존재하는 각 금속종의 화학적 전환특성을 보고자 하였다. Si/P 몰비를 1로 하여 0.1 mol Si와 0.1 mol P에 대해 LiCl, CsCl 및 SrCl₂의 양을 각각 2g, 4g, 6g, 8, 10g으로 변화시켜 기본물질계에 대한 각 금속염화물의 전환특성을 보고자 하였다. 또한 Si/P 몰비 1에 대해 Al의 몰분율을 0.1~0.5로 변화시켜 각 금속염화물 0.05mol을 부가하여 동일한 실험조건하에서 얻어진 건조생성물은 1000°C에서 열처리하여 XRD분석을 통해 결정특성을 확인하였다.

Si-P-Al, Si-P-B 및 Si-P-Fe 네 가지 물질계에 대해 표 2-1에 제시된 조성과 금속염화물의 양으로 겔화 생성물을 얻은 후, 200 μ m이하로 분말화하여 동일한 크기수준의 붕규산 유리(R7T7조성)와 무게비 7:3으로 혼합하여 900°C에서 두 시간 동안 열처리하여 고행화 생성물을 제조하였다.. 얻어진 시료는 단기간 침출시험법인 PCT법을 이용하여 수화학적 안정성을 상호 비교하였다.

다. 분석방법

결정상의 확인을 위해 Powder X-ray diffractometer(Rigaku, CuK α , Japan)를 이용하여 2 θ 를 4°/min의 scan speed로 측정하였으며, TG/DTA(6300, SEIKO, Japan)는 10°C/min의 승온속도로, 200ml/min의 압축공기를 이용하여 산화상태에서 1300°C까지 측정하였다. ²⁹Si, ²⁷Al, ³¹P Solid state NMR은 Bruker DSX-400 spectrometer(Bruker Analytische GmbH, Germany)를 사용하였으며, 이때 각 핵종의 resonance frequency는 Si에 대해 79.49 MHz, Al에 대해 104.26 MHz, P에 대해 161.98 MHz이며 spinning rate는 각각 6 kHz, 12 KHz, 12 KHz로 하였다. 수화학적 안정성평가를 위해서 수행된 PCT법으로부터 얻어진 침출용액은 ICP-AES(Optima 4300Du, Perkin-Elmer, USA) 및 AAS(Spectra AA 800, Varian, Australia)를 이용하여 농도분석을 수행하였다.

ㄧ 2-1. Batch composition of each material system. (gram)

	Si-P	Si-P-B	Si-P-Al	Si-P-Fe
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	9.75	9.75	9.75	9.75
H_3PO_4	11.52	11.52	11.52	11.52
H_3BO_3	-	3.09	-	-
FeCl_3	-	-	8.11	-
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	-	-	-	10.65
LiCl	9.00	9.00	9.00	9.00
CsCl	0.68	0.68	0.68	0.68
SrCl_2	0.32	0.32	0.32	0.32

3. 물질계의 구조적 특성

그림 2-2는 Si/P가 1인 조건하에서 온도와 시간의 변화에 따른 SEM image를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼, 3000배 확대된 생성물들은 거의 반응 조건에 상관없이 유사한 구조를 보였으며 sheet상들이 쌓여있는 구조를 보여주었다. 즉, 온도와 시간조건에 따른 구조적 특성변화는 큰 차이를 나타내지 않았다. 그러나 온도가 높고 시간이 빠를수록, 얻어지는 xerogel의 거시적 형상은 분말상의 많이 발생되며, 하나의 덩어리상으로는 얻을 수 없었다. sheet의 크기는 $3\sim 4\mu\text{m}$ 이며 두께는 $1\sim 2\mu\text{m}$ 이하로 존재하였다. SEM-EDS로 분석된 각상의 원소조성은 부가된 원소조성과 거의 유사하였으며, sheet의 조성은 Si의 몰%가 상대적으로 높았다. 즉, 수 μm 수준에서는 얻어진 건조시료는 균일한 수준의 원소분포를 보였는데, 이것은 초기혼합용액의 균일성과 투명한 hydrogel의 생성과 함께 μm 수준의 균일성을 보여주는 하나의 예이다. 비정질로 존재하는 Si-O-Si의 구조내의 Si-OH group은 약 600°C 에서 탈수반응이 완료된다. 이러한 점을 고려하여 600°C 에서 2시간동안 열처리하여 얻어진 시료의 SEM image를 그림 2-3에 나타내었다. Sodium silicate와 인산을 각각 1M, 1.5M, 2M, 2.5M의 농도로 하여 제조된 시료로서, 각 시료 내에는 크기 $2\sim 5\mu\text{m}$ 수준의 기공이 형성된 것을 확인하였다. 이러한 기공의 형성은 일반적인 silica gel에서 흔히 확인되는 것으로 열처리과정에서 solvent의 증발과 겔 네트워크의 수축에 의해 형성되는 것으로 알려져 있다. hydrogel은 Si-OH group들이 항상 존재하며, 이러한 표면의 수산화기와 아울러 겔 네트워크간, 인접 Si-OH간의 탈수반응에 의해 구형입자들을 형성하며 구형입자는 초기에 비해 수축된 형태를 보인다. 그림 2-4는 기공을 형성하는 형태를 보여주는 것으로, 약 100nm 수준의 SiO_2 입자들이 존재하는 것을 SEM-EDS로 확인할 수 있으며, 존재하는 인산염은 일정부분 SiO_2 의 입자사이에 존재한다. 인산염이 증발결정화를 진행하며 얻어진다는 점에서 Na와 인산의 몰비에 의해 인산염의 형태가 결정된다. 주어진 조건하에서 인산염은 주로 NaH_2PO_4 이며 이것은 탈수반응에 의해 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 의 비정질 상을 형성한다. 이러한 비정질상은 SEM image에서 입자간 사이에 존재하며 Na와 P의 몰비는 부가된 물질비를 기준으로 약 0.6수준에 해당되며, 인산의 Na에 대한 최대포용능력은 1 mol에 대해 3 mol

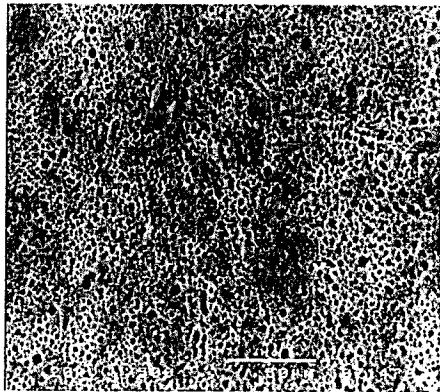
이다. 알칼리 금속의 경우, M/P의 몰비가 1이하인 경우 주로 비정질의 인산유리질을 형성하며 그러한 점에서 SiO_2 입자로 구성된 입자사이와 기공을 구성하는 matrix에 특정형태를 가지지 않고 존재한다. 그림 2-5는 Si/P의 비를 변화시켜 얻은 생성물의 기공변화를 타나낸 SEM image이다. Si/P의 비가 클수록 기공의 크기는 상대적으로 작아지며, 기공의 모양도 대부분 구형에 가까운 형태로 나타난다. Si/P의 비가 낮은 경우, 기공의 형태는 불규칙적이며 기공을 이루는 기공표면은 상대적으로 거칠게 얻어지는 것으로 확인되었다. 이러한 이유는 인산이 Si와 결합되지 않은 상태에서 Na에 의해 결정성화합물을 형성하는데, Si/P의 비가 낮은 경우에는 반응하지 못한 인산과 아울러 Na/P의 비가 낮은 인산염의 형태로 존재하여도 낮은 온도에서 탈수반응과 분해반응에 의해 P_2O_5 형태의 휘발되며, 그림에서 보는 것과 같은 기공의 모양과 크기가 나타나는 것으로 사료된다. Si/P가 높은 경우의 기공모양과 기공표면의 특징은 이미 서술된 것처럼, 주로 SiO_2 의 탈수반응과 겔의 수축, 인산유리질의 형성에 의한 것이다.

Si-P 물질계의 XRD상의 결과로 얻어진 2장에서 서술된 유효한 화학적 과정은 존재하나 구조적으로 뚜렷한 RPRM의 특성은 확인키 어렵다. 그 이유는 부가된 물질비를 고려할 경우에 존재하는 인산염의 양이 상대적으로 적으며 또한 생성물인 인산염은 열처리에 의해 비정질상이 형성되므로 $2\sim 5\mu\text{m}$ 수준의 기공내부에 존재하는 염을 시각적으로 뚜렷이 확인하기는 쉽지 않다.

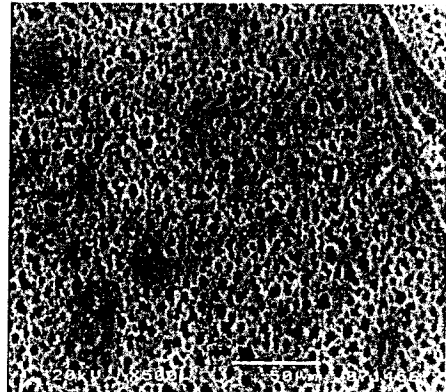
그러나 물질계의 구조는 특정조성에서 100nm수준의 SiO_2 의 입자에 의해 미세공간들이 존재하며 겔 전체의 탈수반응과 수축반응에 의해 기공구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.



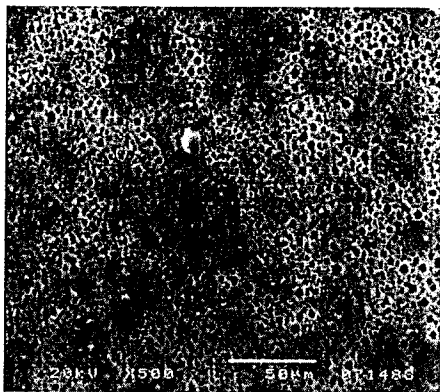
그림 2-2. SEM images of xerogel aged at different conditions at Si:P=5:5. (a) 70°C, 1 day, (b) 70°C, 5 day, (c) 90°C, 1 day, (d) 90°C, 5 day.



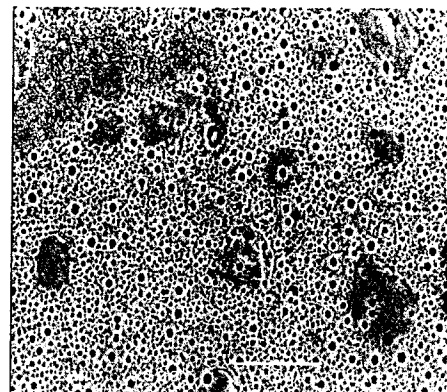
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 2-3 SEM images of heat-treated samples prepared by different concentration: (a) 1M, (b) 1.5M, (c) 2M, and (d) 2.5M.

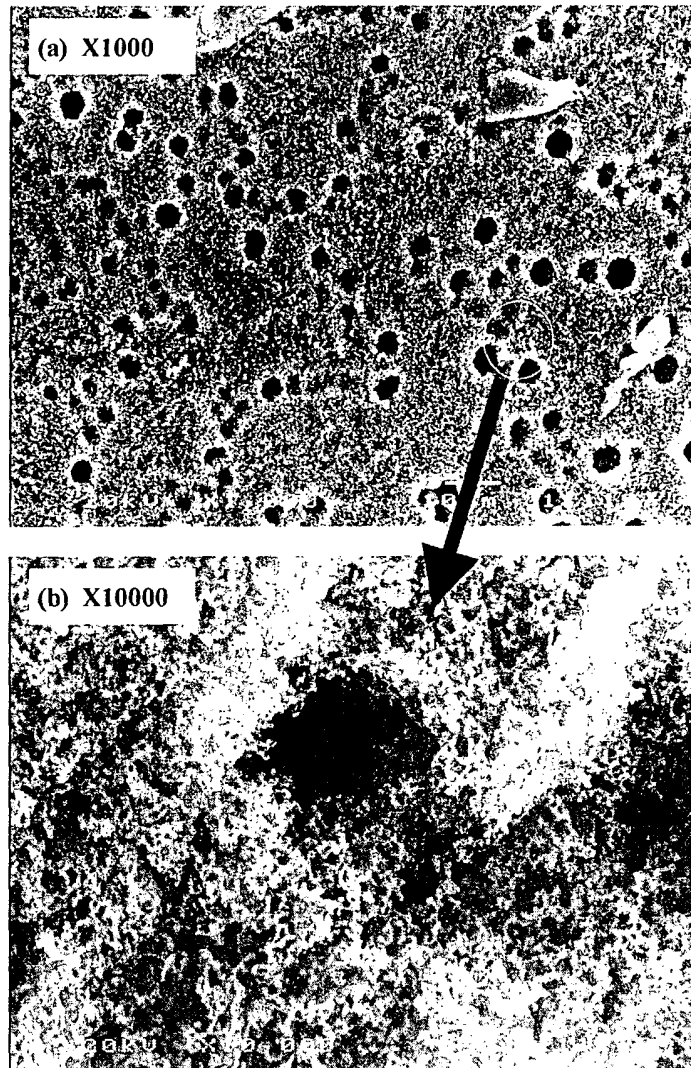


그림 2-4. SEM images of pore consisting of SiO_2 particles and phosphate.

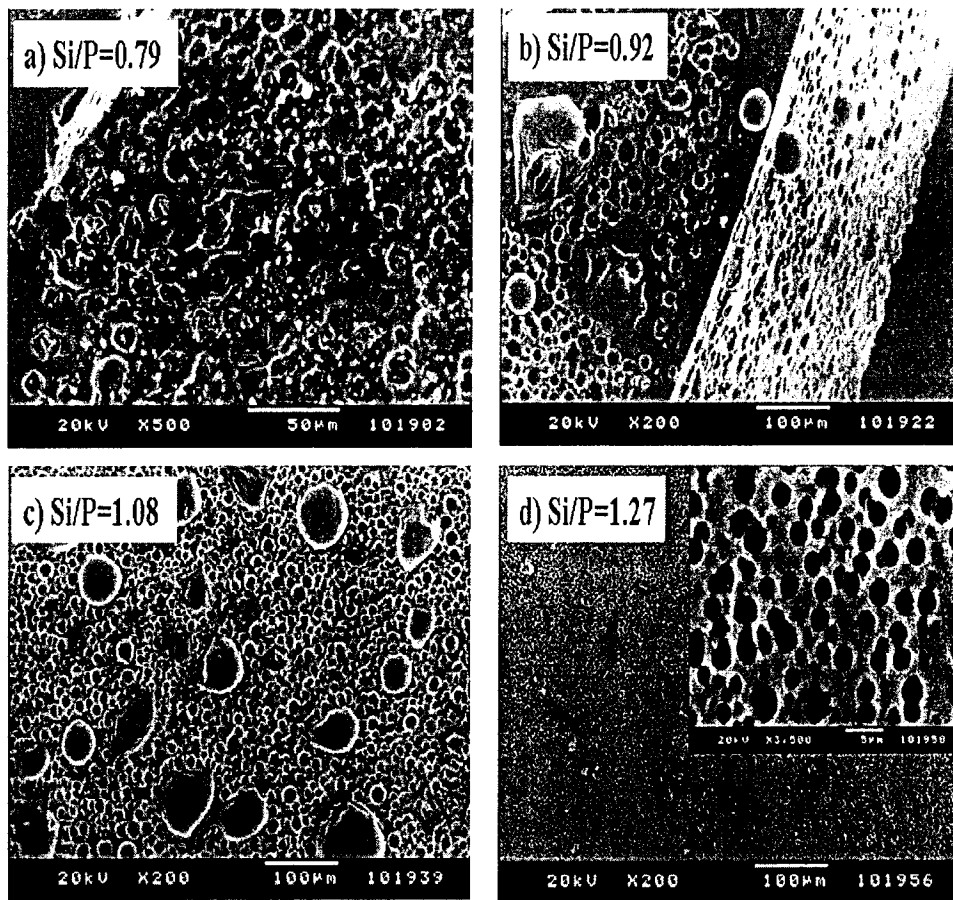


그림 2-5. SEM images of heat-treated samples with different Si/P ratios.

겔형성 물질계는 폐기물 내에 존재하는 금속핵종의 화학적 전환을 위해 설정된 것으로 화학적 전환 대상이 없는 상태의 구조적 특성으로는 RPRM을 확인하기 어렵다. 이러한 점을 고려하여 처리되어야 할 금속원소들의 전환에 따른 구조적 특성을 확인코자 하였다.

그림 2-6은 휘발성 핵종인 Cs를 고려하여 CsCl을 Si-P 계에 미량 첨가하여 얻은 SEM image를 나타낸 것이다. CsCl과 같은 salt의 존재는 일반적으로 좁은 입자간 necking effect에 의해 network를 증가시키고 아울러 입자들의 agglomerate를 형성시킨다. 그림에서 보는 것처럼, CsCl이 없는 구조(그림19)와는 다른 기공구조특성을 보여준다. 즉, 기공과 기공사이의 간격이 기공벽의 두께에 의해 결정되며 그 기공의 크기 또한 상대적으로 일정한 $2\mu\text{m}$ 수준을 보인다. 특히 이러한 기공들은 100nm 이하의 SiO_2 입자에 의해 형성되는 것으로 확인되었다. 이러한 구조를 얻기 위해서는 110°C 에서 건조 전 70°C 에서 3일간 서서히 건조시키는 것이 필요하다. 겔의 반응시간과 숙성시간 그리고 건조과정상에서 구조적 특성을 유지시켜 주기 위해서는 보다 낮은 온도에서 긴 반응시간이 필요하다.

그림 2-7은 방사성 폐기물의 휘발성 핵종인 Cs의 부가량을 변화시켜 얻은 열처리 생성물의 SEM image를 나타낸 것이다. 첨가량이 증가함에 따라 표면의 기공구조는 점진적으로 작아지거나 사라짐을 보여준다. 부가되는 금속원소의 양의 증가는 인산염이나 인산유리의 양을 증가시키며 반응생성물로 고려되는 이러한 물질들이 SiO_2 가 만들어내는 구조내에 존재하는 것을 시각적으로 뚜렷이 확인할 수 있다. 그림 2-8은 Si/P의 비를 변화시켜 Cs를 부가한 시료를 1000°C 에서 두 시간동안 열처리하여 얻은 시료의 SEM image를 나타낸 것이다. 그림 2-5에서처럼, Si/P의 비는 기공의 크기를 상대적으로 줄여주며 SiO_2 의 양이 극단적으로 증가할 경우에는 SiO_2 만으로 구성되는 특성을 가질 것으로 추정할 수 있다. 그림 2-8에서처럼, Si/P의 비가 1이하인 경우, 표면은 매끄러운 상태로 존재하며 주로 인산유리형태의 비정질 화합물로 덮혀있다. Si/P의 비가 1보다 큰 경우에는 표면은 SiO_2 가 주를 이루는 특성을 보인다. Si/P의 비가 1인 경우에는 인산질의 유리 와 SiO_2 의 기공구조가 유지되어 공존하는 것을 확인할 수 있다.

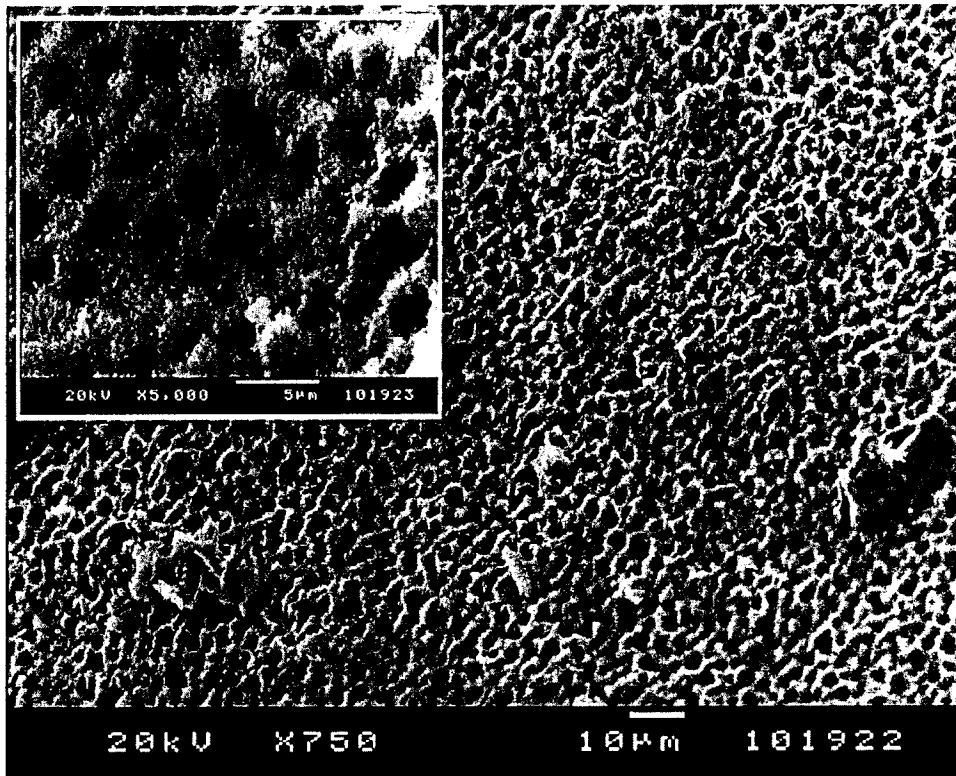
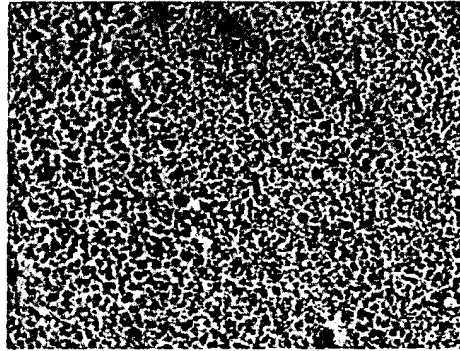
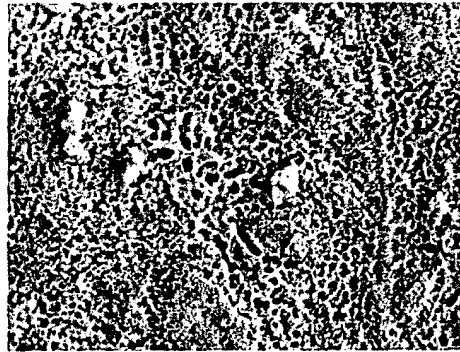


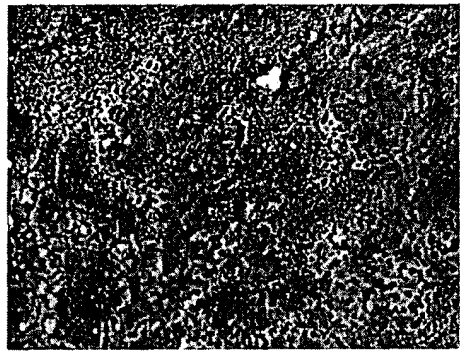
그림 2-6. SEM image of heat-treated sample prepared by the addition of CsCl(0.1g) to Si-P system.



a) Cs/P=0.048



b) Cs/P=0.12



c) Cs/P=0.48

그림 2-7. SEM images of heat-treated samples with different loadings of CsCl.

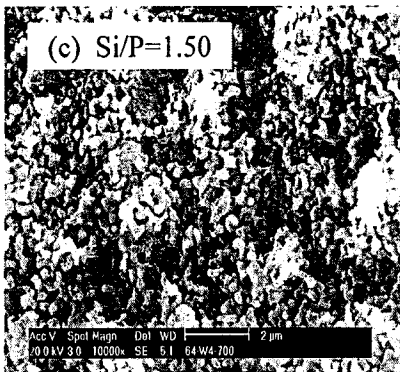
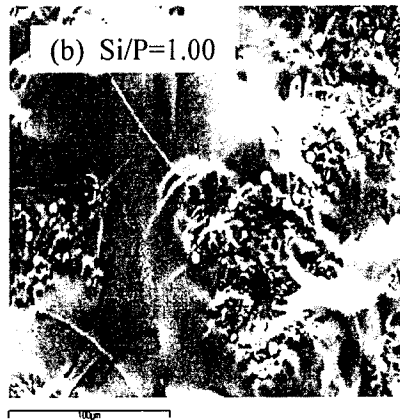
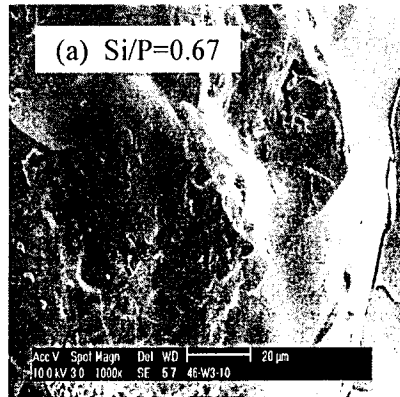


그림 2-8. SEM images of heat-treated sample with different Si/P ratios.
(Heat-treated at 1000°C for 2 hr).

그림 2-9은 부가된 물질비 기준으로 Cs/P의 몰비가 약 0.65의 조건하에서 열처리 온도에 따른 XRD pattern을 나타낸 것이다. 건조 생성물에는 NaCl의 특성 피크가 확인되었으며 600°C에서 열처리된 경우에는 비정질상과 SiO₂의 결정상이 존재하며, 1000°C의 경우, 결정상 SiO₂인 cristobalite가 뚜렷이 확인되었다. SEM-EDS 및 XRD의 분석결과로부터 SiO₂가 기공형성의 주요물질임을 확인할 수 있다.

폐기물 처리 시 제어해야 될 대상 금속원소인 Li, Cs 및 Sr의 인산염 전환특성을 그림 2-10에 XRD pattern으로 나타내었다. 그림 2-10(a)의 Li/P의 비가 증가할수록 Li 인산염의 형태는 Na형 인산염의 형태와 유사한 변화를 보인다. Li의 비가 증가함에 따라 LiH₂PO₄에서 Li₃PO₄로 생성물이 변화되었다. 그림 2-10(c)의 Sr의 경우에는 수용액상에 생성될 수 있는 SrHPO₄(brushite)가 생성되었다. 그러나 그림 2-10(b)의 Cs의 경우에는 Cs와 관련된 인산염이나 기타 화합물들은 확인되지 않았다. Cs의 경우 Cs/P의 비가 상대적으로 낮으며 Li나 Sr 등의 변화를 고려할 경우, Cs도 동일한 경향의 화학적 전환이 진행되는 것으로 보여지며 Cs 자체의 인산염의 특성에 의해 XRD상으로 분석되지 않는 것으로 판단된다. 금속 종의 변화와 상관없이 모든 시료에서는 NaCl의 특성피크를 확인할 수 있었으며, 이는 주어진 물질계에서는 인산염의 전환이 Na보다 부가되는 금속이 우선적으로 인산염이나 기타 화합물로 전환되기 때문인 것으로 판단된다.

이상의 결과로부터, 기본 물질계인 Si-P 물질계에서 SiO₂는 인산염의 형성에 필요한 반응모듈로서의 기능을 수행하며 인산염은 형성된 틀 내에서 증발결정화를 진행하는 것을 구조적으로 확인할 수 있으며, RPRM의 구조적 특성의 이용이 가능함을 알 수 있다. 이러한 특성을 그림 2-11에 나타내었다.

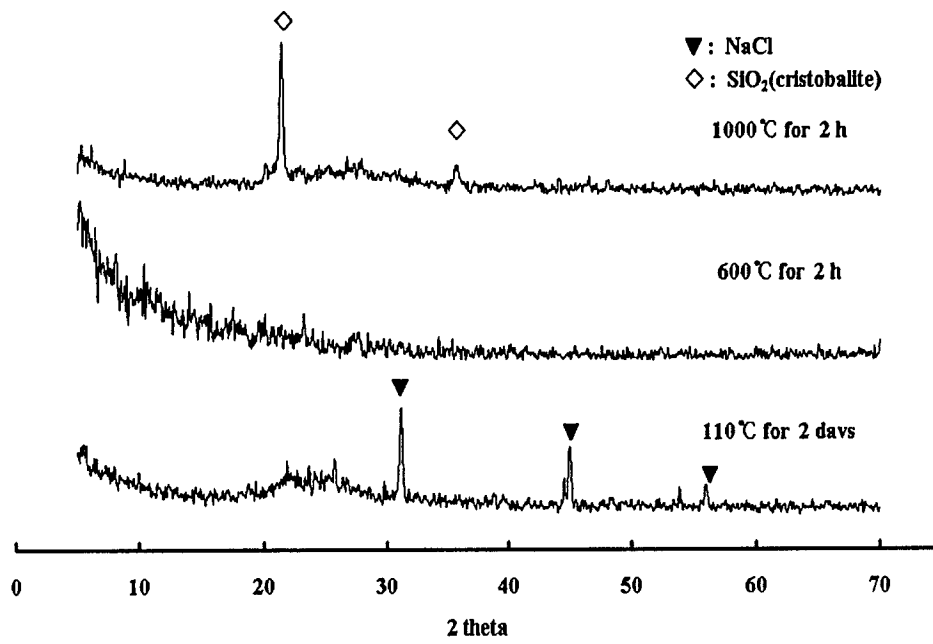


그림 2-9. XRD patterns of sample with loadings of CsCl to Si-P system.
 (Si/P=1, Cs/P=0.65)

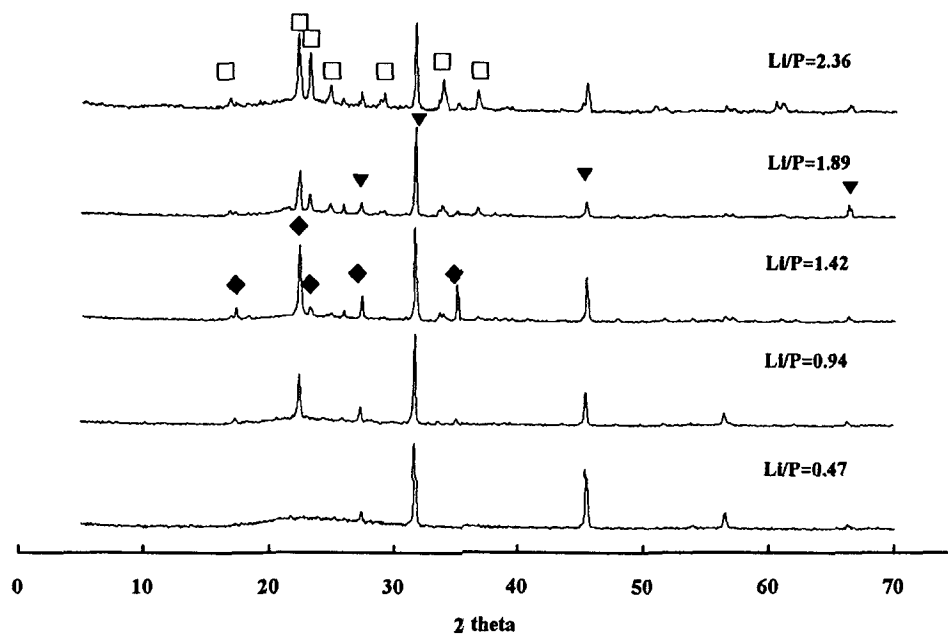


그림 2-10(a). XRD patterns of samples with different loadings of LiCl to Si-P system. (\blacktriangledown : NaCl, \blacklozenge : LiH_2PO_4 , \square : Li_3PO_4)

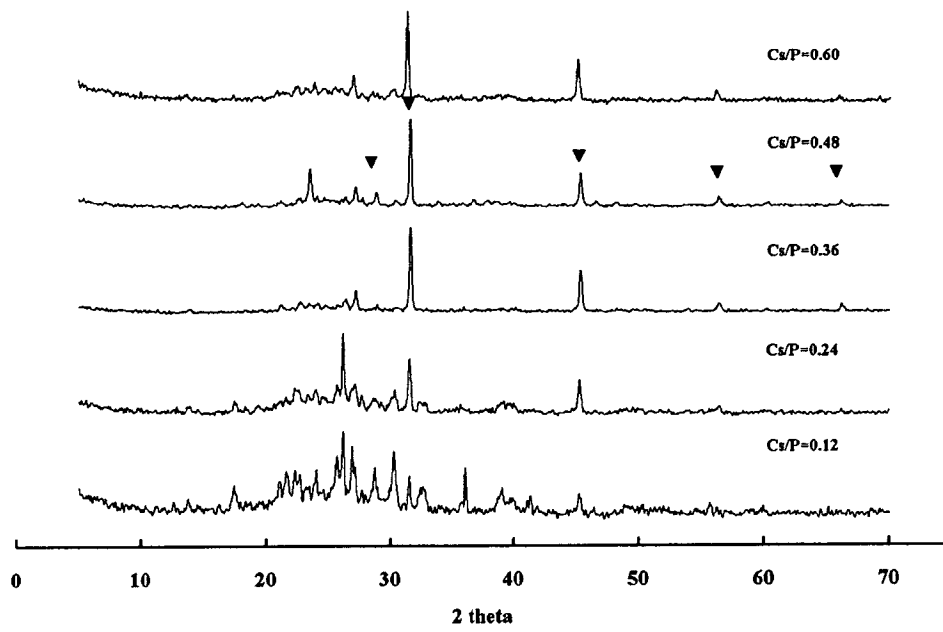


그림 2-10(b). XRD patterns of samples with different loadings of CsCl to Si-P system. (▼: NaCl)

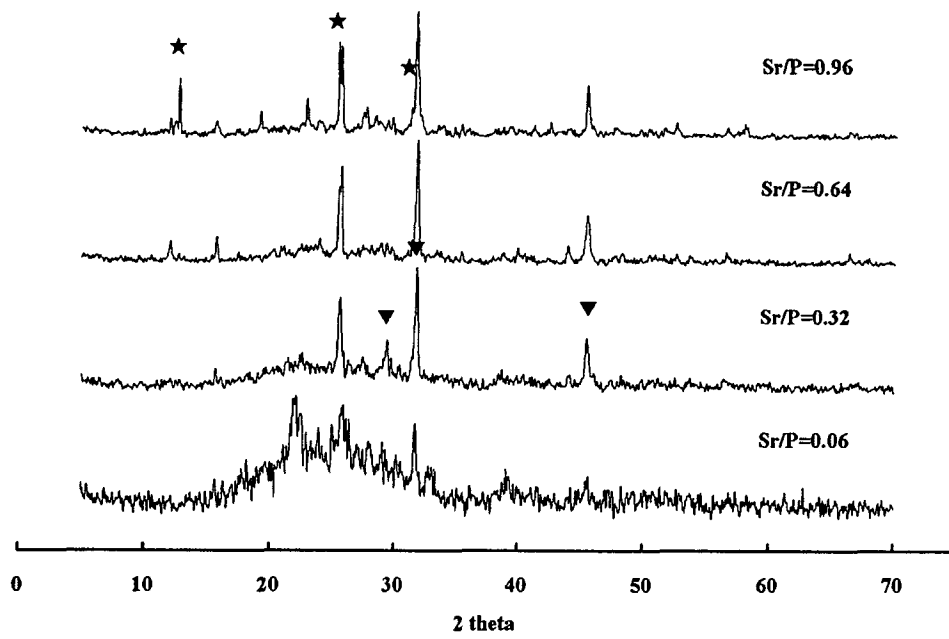


그림 2-10(c). XRD patterns of samples with different loadings of SrCl_2 to Si-P system. (▼: NaCl, ★: SrHPO_4)

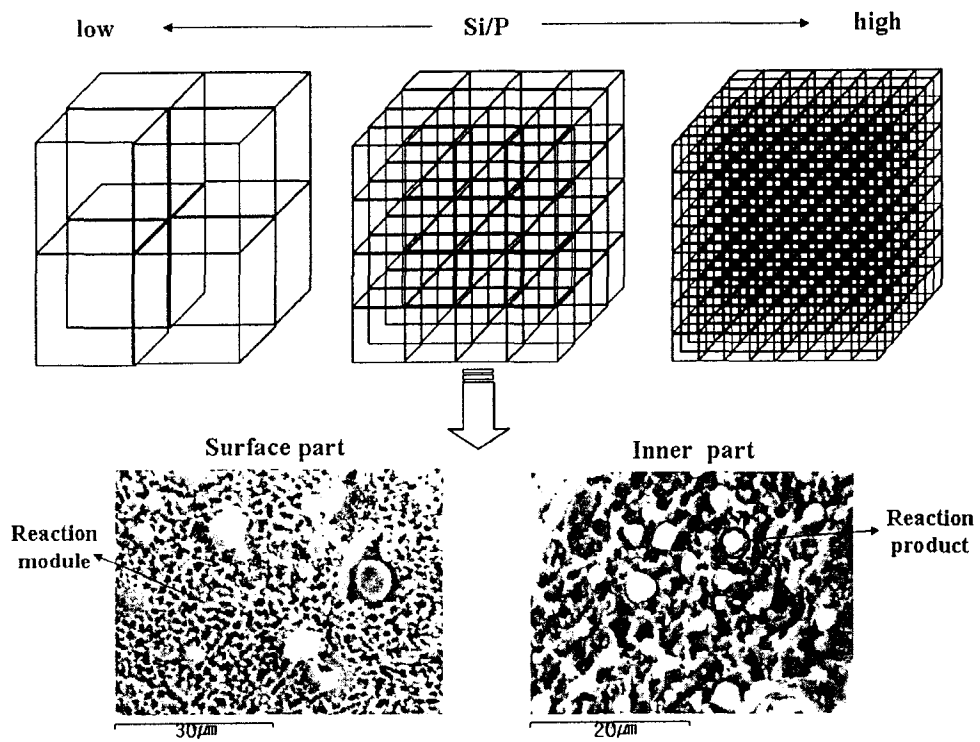


그림 2-11. RPRM구조 모식화도 및 가능한 실제적 형상.

4. S-P-Al 물질계의 특성

비금속계에서 유리매질로 고려되는 주요성분인 Si, P, B를 이용한 물질계와 아울러 본 절에서는 유리매질의 중요한 원소중의 하나인 금속원소 Al을 이용한 Si-P-Al 물질계의 특성을 조사하고자 하였다.

그림 2-11은 Si-P-Al 물질계의 반응특성을 나타낸 것으로 기본 물질계인 Si-P계의 겔형성조성을 고려하여 Al의 실험범위가 결정되었다. Al의 경우, B의 첨가에 따른 경향과 유사한 특성을 나타낸다. Si의 양이 감소할수록 겔화시간이 증가하였으며, Si의 분율이 높은 경우에는 B와 같이 침전을 동반한 겔을 형성하였다. 조성에 따라 겔화시간은 1초에서 1일사이에 이루어졌다. Si의 분율이 높음에 따른 겔화시간과 불투명겔의 형성은 Si-O-Al의 반응이 빠르게 진행되어 나타나는 것으로 B의 특성과 유사한 겔 네트워크를 가지는 것으로 유추할 수 있다. 이러한 겔 네트워크의 참여와 아울러 Si-P-B의 물질계에서 나타나는 B-O-P의 형태인 Al-O-P결합가능성도 고려할 수 있다. 표 2-2는 각 조성에서 얻어진 건조생성물의 XRD pattern의 분석결과를 나타낸 것이다. 주 결정상은 Al의 원료물질 내에 존재하는 NO_3^- 에 의해 NaNO_3 가 모든 조성영역에서 존재하며, 그 외 결정상으로 Si/P의 비가 낮은 경우, 결정상 SiO_2 의 생성을 확인할 수 있다. 그리고 XRD 분석결과로 minor phase로 AlPO_4 의 특성피크를 확인할 수 있었다. Si의 비율이 높을수록 SiO_2 의 결정상과 아울러 AlPO_4 의 특성피크는 점진적으로 사라지며 B와 마찬가지로 높은 Si/P의 조건하에서 비정질로 형성되었다. 이러한 비정질의 형성은 B의 경향과 유사하게 진행되며, B와의 차이점은 낮은 Si/P 조건에서 결정성 SiO_2 의 존재이다. 저온에서 형성되는 SiO_2 의 결정상의 하나인 tridymite의 존재는 Al이 B만큼 효과적으로 Si와 반응하지 않는 것을 말해준다. Si/P의 비가 낮은 상태에서 Al의 비가 0.5에서도 tridymite가 존재하였는데, 이는 산 조건하에서 Si-O-Al의 결합보다는 Al-O-P의 결합이 보다 쉽게 형성되는 것을 의미한다. Si-P-Al 물질계에서는 인산염으로 이루어진 결정상은 확인되지 않았으며, 비정질상의 Al-O-P와 Al-O-Si의 구조내에 존재하는 것으로 사료된다. XRD상의 결정상 화합물인 SiO_2 나 AlPO_4 의 XRD특성피크의 강도가 Al의 증가에 따라 특별한 경향을 보이지 않은 것으로 보아 Si-O-Al이나 Si-O-P의 비정질상이 주로 형성되는 것으로 판단되었다.

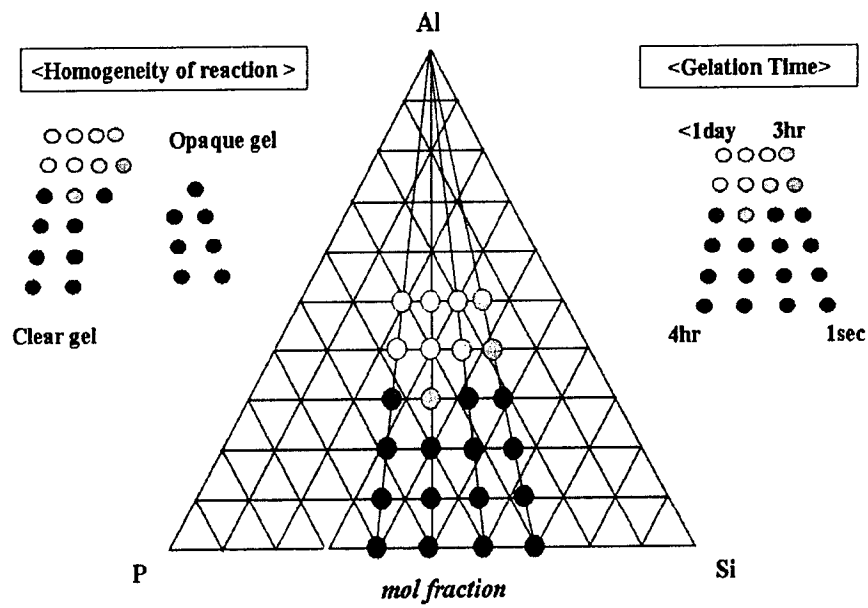
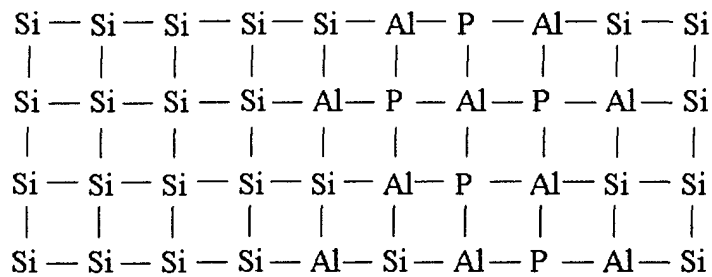


그림 2-11. Gel-forming composition and gelation time in Si-P-Al material system.

表 2-2. Results of XRD analysis on the dried products in Si-P-Al system

	Si/P=4/6	Si/P=5/5	Si/P=6/4	Si/P=7/3
Al=0.1	SiO ₂ AlPO ₄ Amorphous	Amorphous SiO ₂ AlPO ₄	Amorphous	Amorphous
Al=0.2	Amorphous	Amorphous	Amorphous	Amorphous
Al=0.3	SiO ₂ AlPO ₄ Amorphous	Amorphous SiO ₂ AlPO ₄	Amorphous	Amorphous
Al=0.4	SiO ₂ AlPO ₄ Amorphous	Amorphous SiO ₂ AlPO ₄	Amorphous	Amorphous
Al=0.5	SiO ₂ AlPO ₄ Amorphous	Amorphous SiO ₂ AlPO ₄	Amorphous	Amorphous

Si-P계의 구조적 화학적 전환특성을 고려하여 본 절에서는 Si-P-Al계의 전환 특성을 보고자 하였다. 앞서 설명된 Si-P-Al의 물질계의 구성에 따른 XRD분석 으로부터, Si-O-Si의 결합, Si-O-Al 및 Al-O-P의 결합가능성을 유추할 수 있 었다. XRD분석으로 얻어진 결정상인 SiO₂나 AlPO₄외에 확인되지 않는 비정질상 의 결합특성은 Si-P-Al계의 화학적, 구조적 특성을 판단하는 중요한 근거이며 이를 위해 Si, P, Al로 이루어진 화합물의 결합특성을 모식화하여 아래와 같이 나타내었다.



<Schematic chemical model of Si-P-AL system>

Si와 결합되는 원소로 Si 또는 Al이 존재하며, Al은 Si나 P가, P는 주변에 Al 과 결합되어진다. 이때, Al의 양에 의존하여 Si나 P는 동종결합 즉, Si-O-Si 또 는 P-O-P결합이 존재할 수 있다. XRD상의 결과로부터, Si-O-Si의 결합과 Al-O-P의 결합이 존재함을 확인할 수 있으며, 비정질상의 특성은 상기구조로부 터, Solid state NMR을 이용하여 분석할 수 있다. 그림 2-12~14는 Si-P-Al계에 서 Si/P비가 1로 고정된 조성에서 Al의 몰분율을 0.2와 0.4로 하여 제조된 겔화 생성물 및 열처리 생성물의 ²⁹Si, ²⁷Al, ³¹P solid state NMR측정 결과이다. 그림 2-12는 ²⁹Si CP/MAS NMR의 각 조성비에 따른 건조 및 열처리 생성물의 측정 결과이며, -103ppm, -112ppm의 두개의 chemical shift peak를 확인할 수 있다. Chemical shift가 약 -90ppm~110ppm의 범위에서 Si의 주변결합원소인 Al의 개 수가 4개인 Si(4Al)에서 Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) 및 Si(0Al)의 결합특성을 나타 낸다[2-4~2-5]. 시료의 구성에 상관없이 두개의 특징적인 chemical shift값을 확 인할 수 있으며, Al의 분율이 0.4인 경우는 Al분율이 0.2인 경우에 비해 -103ppm 의 값으로 표현되는 결합특성이 상대적으로 높음을 알 수 있다. 열처리에 따른

차이는 크지 않으며, Al의 분율에 의존하여 Si주변의 결합원자인 Al의 수가 변화됨을 확인 할 수 있다. 그러나 Al의 존재량에 따른, -103ppm이 나타내는 Si(1Al) 또는 Si(2Al)의 상대적 분율과 Si(0Al)의 존재를 고려하면, 모든 Si가 Al과 결합하지 않음을 알 수 있다. Al분율이 0.4인 경우, Si의 분율은 0.3으로 단순비율을 고려하면 Si가 모든 Al과 결합할 경우, Si(4Al)의 값을 가져야 한다. 측정된 결과로부터, Si(2Al)이상의 chemical shift는 거의 존재하지 않으며, 이는 줄을 형성하는 과정에서 Si-O-Si의 결합이 우선하여 이루어지며, Al이 일정부분 결합하는 것으로 유추할 수 있다.

그림 2-13은 ^{27}Al MAS NMR의 측정결과를 나타낸 것이다. Al의 NMR측정은 Al의 배위수(Coordination Number, CN)에 대한 정보를 제공해준다. Al이 4배위 5배위 또는 8배위 site에 존재할 경우, 각각 31~41ppm, 6~13ppm, -11~-16ppm의 chemical shift값을 나타낸다[2-6~2-7]. 4배위의 경우 Al(OP)_4 , 5배위는 Al(OP)_5 , 8배위는 Al(OP)_6 의 결합으로 이루어진 것으로 그림에서 보는 것처럼, 38ppm과 -16ppm에서 특징적인 peak를 확인할 수 있으며, Al의 몰분율이 0.4인 경우에는 -10ppm의 peak를 확인할 수 있다. Al의 몰분율이 높은 경우, Al(OP)_4 구조의 분율이 상대적으로 높아지며 Al의 분율이 낮은 경우, Al은 Al(OP)_6 구조의 분율이 보다 높음을 확인할 수 있다. Al이 4배위 site에 존재하는 것은 AlPO_4 와 같은 결정상화합물의 형성과 아울러, 모식화된 구조에서처럼, Si와의 결합을 의미한다. Al(OP)_6 는 aluminophosphate glass에서 주로 존재하는 구조로서, XRD분석상에 나타나지 않은 비정질구조로 볼 수 있으며, 그 비정질 구조내에는 Al-O-P결합이 존재함을 의미한다. 앞서 언급된 것처럼, 이러한 Al의 결합은 Al의 비가 증가됨에 따라 감소하며, 결정상인 AlPO_4 나 Si-O-Al의 결합구조로 우선되어진다. 즉, 비정질상으로 Na를 포함하는 비정질 aluminophosphate glass의 존재가능성을 판단할 수 있다.

그림 2-14는 ^{31}P MAS NMR의 측정결과를 나타낸 것이다. Chemical shift가 -26~28ppm인 경우, P(OAl)_4 의 구조를, 6.4ppm으로 이동할수록, P는 P(OAl)(ONa)_3 의 구조가 증가하는 것으로 알려져 있다[2-8~2-10]. 그림에서 보는 것처럼 -18ppm과 -28ppm의 특징적인 peak를 확인할 수 있으며, Si나 Al과 달리 상대적인 분율로 두 가지의 구조적 특성이 공존하기보다 한가지의 구조로 우선하여 형성되어진 것을 확인할 수 있다. Al의 비가 높은 경우, P는 주로 P(OAl)_4

로 존재하며, Al의 분율이 낮은 경우, aluminophosphate glass에서 볼 수 있는 구조적 특성을 확인할 수 있다. 즉, Si의 비가 고정된 상태에서 Al분율에 따른 구조의 변화는 P가 Si와 결합가능성이 낮음을 의미하며, 주로 Al에 의존하여 구조적 특성이 변화됨을 의미한다.

상기의 고체상태 NMR의 결과로부터, 주어진 Si-P-Al계의 반응특성을 추론할 수 있다. Si와 결합되는 Al의 수의 변화가 Al의 몰분율의 변화에도 변화하지 않는 것은 SiO₄⁴⁻의 mono-linkage가 우선하여 진행되며, AlO₄⁴⁻와 coupling에 의한 hetero-linkage는 Si-O-Si chain에 silanol group과 결합하여 Si-O-Al의 결합을 형성한다. 즉, 강산 영역에서, Si가 완전히 축합되어진 상태에서 Al의 그 side chain으로 결합되며, Al은 다시 P와 결합되며, 열처리 및 Al와 P의 화합물의 특성에 따라 결정상 또는 비정질의 화합물 형태로 존재한다. 이러한 화학적 현상들은 앞절에서 설명된 RPRM구조를 고려하여 설명할 수 있다. Si-P계에서 Si는 반응모듈로서 기능하며 P는 존재하는 금속이온을 인산염으로 전환시키는 반응물로 기능한다. 이러한 경향은 Al이 첨가된 물질계에서도 유사하게 나타난다. Al은 P와 반응하여 AlPO₄와 같은 결정상 화합물뿐만 아니라, 존재하는 금속이온들과 반응하여 열처리후 비정질상의 metal aluminophosphate를 형성함을 ³¹P NMR결과로 판단할 수 있다. Si-P계와 Si-P-Al계의 차이점은 Al이 반응모듈로서 기능하는 Si와 반응하여 Si-O-Al의 결합으로 이루어진 비정질상을 형성하는데 있다. 이상의 화학적 결합특성을 고려하여 RPRM구조를 Fig 2-15와 같이 모식화하여 나타낼 수 있다. 그림 2-15(a)는 반응모듈로서 Si-O-Si의 결합구조와 반응생성물로 Al-O-P결합 그리고 그 중간에 존재하는 Si-O-Al의 구조로 이루어져 있으며, SiO₂와 AlPO₄의 결정상간 비정질상으로 aluminosilicate나 alumnophosphate가 존재함을 나타낸 것이다. 이것을 RPRM구조모델를 이용하여 그림 2-15(b)로 나타낼 수 있다. 즉, Si-P계에서 반응모듈과 반응생성물의 RPRM구조는 Si-P-Al에서 반응모듈은 Si-O-Si와 아울러 Si-O-Al의 결합을 가지는 화합물로 이루어지며, 반응생성물은 인산염과 아울러 Si-P에서 생성될 수 있는 비정질 metal phosphate가 Si-P-Al에서는 비정질 metal aluminophosphate로 형성된다. 핵종의 화학적 안정화를 위해 적용된 겔화물질계인 Si-P계에서는 Si는 반응모듈로서만 기능하며 P가 안정화기능을 하는 반면에 Al의 첨가에 의해

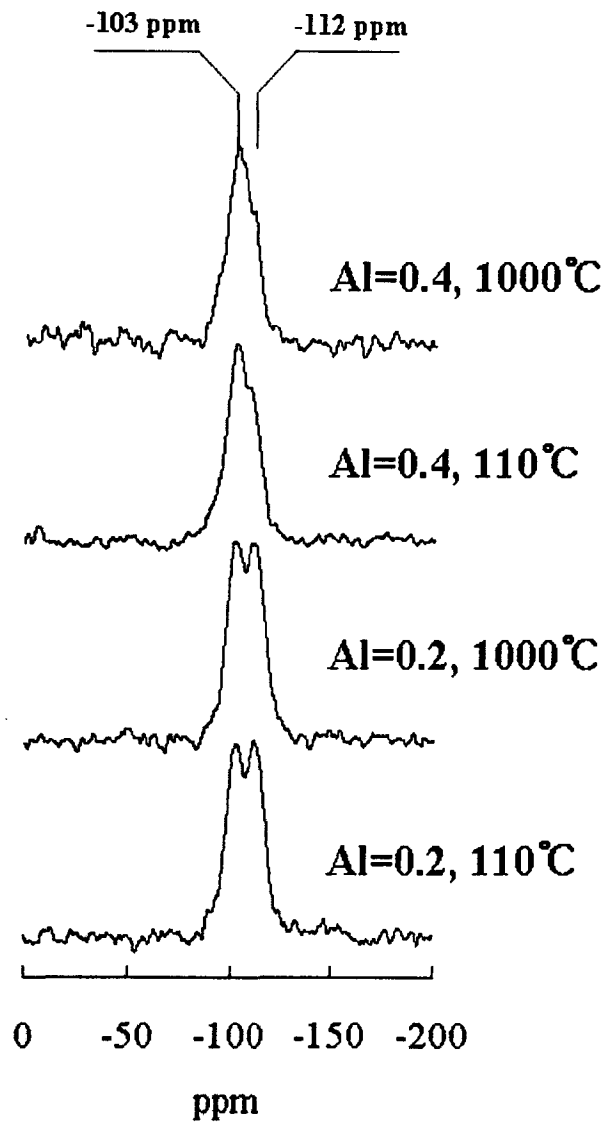


그림 2-12. ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of products before and after heat treatment. (Si/P=1 in Si-P-Al system)

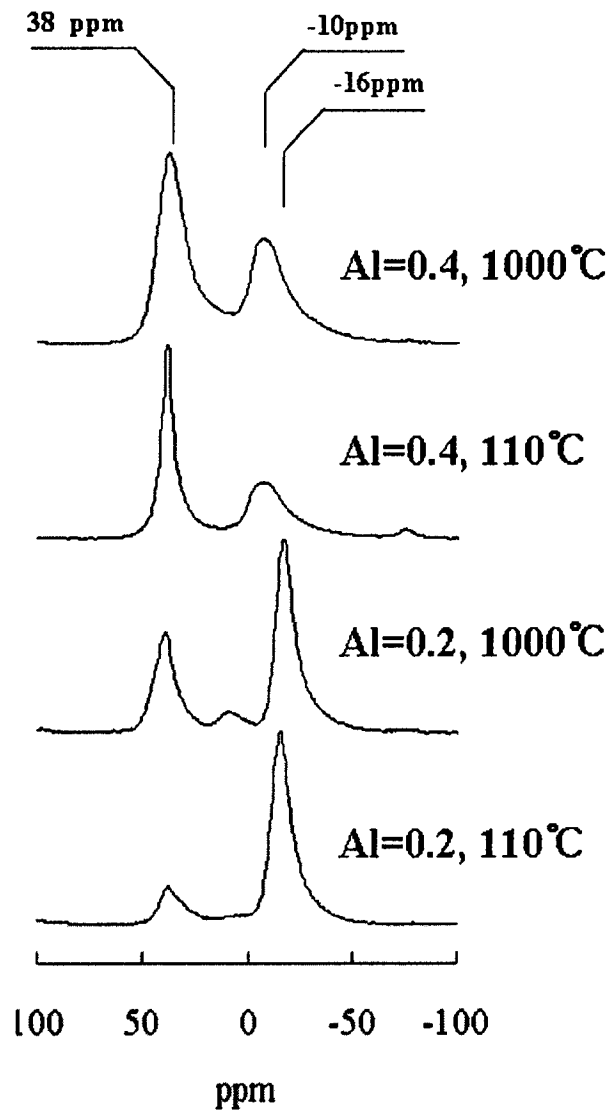


그림 2-13. ^{27}Al MAS NMR spectra of products before and after heat treatment. (Si/P=1 in Si-P-Al system)

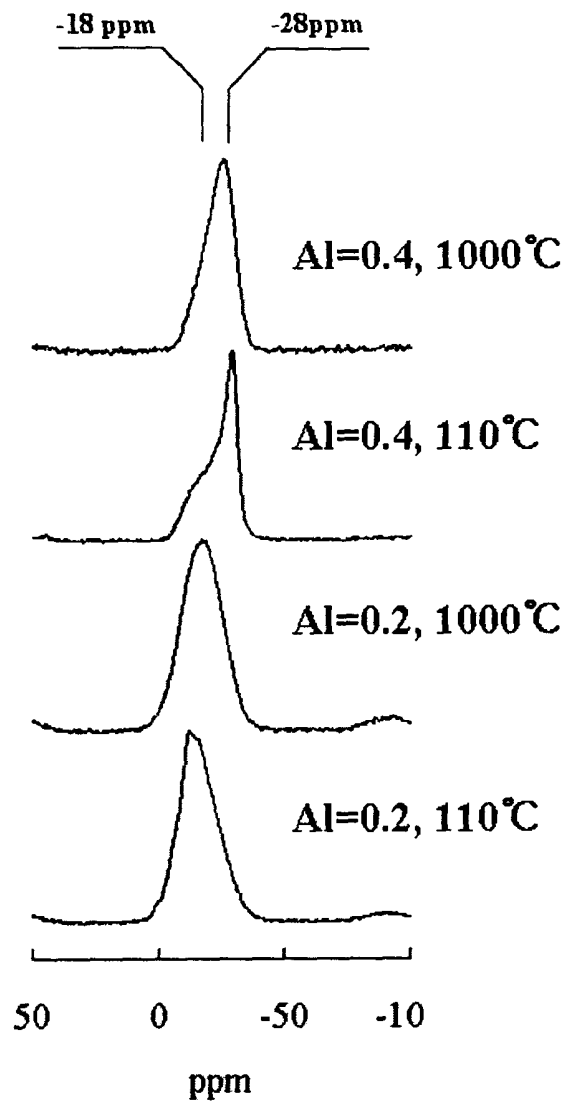


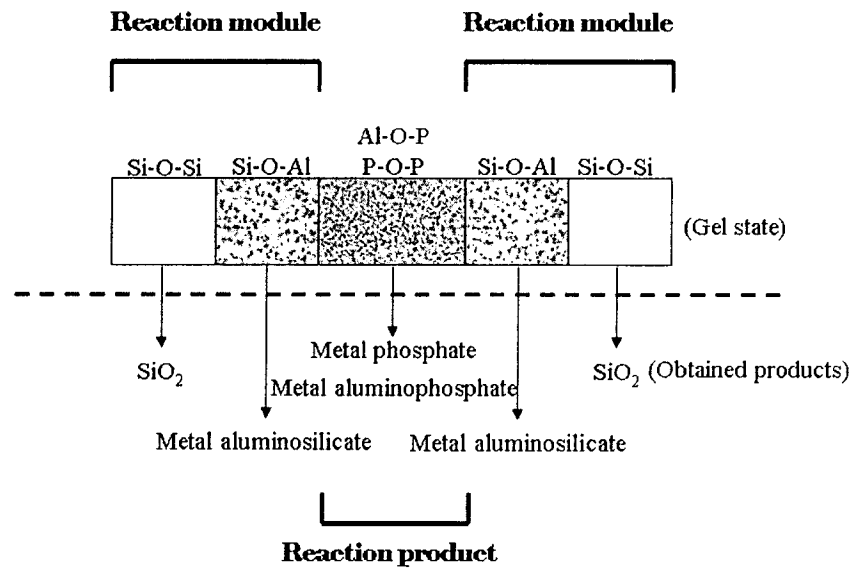
그림 2-14. ^{31}P MAS NMR spectra of products before and after heat treatment. (Si/P=1 in Si-P-Al system)

Si-O-Al의 결합이 형성되며, 이러한 aluminosilicate chain은 여분의 (-)charge를 가지며, 과부족 전하를 보상하기 위해 양이온이 결합될 수 있는 가능성을 가지고 있다. 이것은 양이온의 핵종이 안정화 될 수 있음을 의미한다.

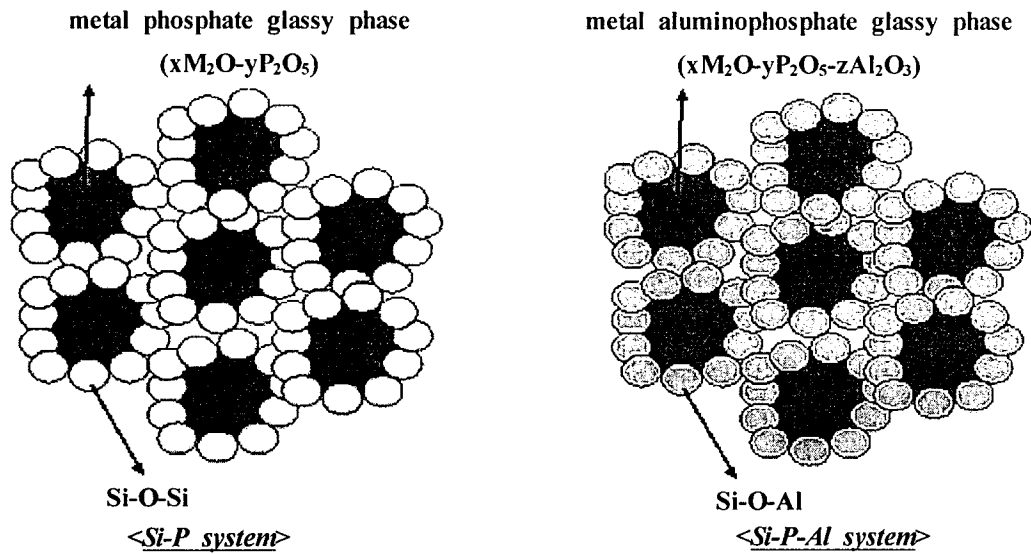
그림 2-16은 Si-P-Al계에서 Si/P가 1일 때 Al의 몰분율을 변화시켜 얻은 겔화생성물을 1000°C에서 열처리하여 측정된 XRD pattern을 나타낸 것이다. 그림 35에 나타낸 것처럼, SiO₂와 AlPO₄의 결정상이 존재함을 확인할 수 있으며, 그 외의 결정상은 확인되지 않았다. 결정상외에 앞서 언급된 것처럼, 비정질 sodium aluminophosphate나 sodium aluminosilicate로 존재하는 것으로 유추할 수 있다.

그림 2-17은 Si/P의 비가 1인 경우에 Al의 몰분율을 변화시켜 동일한 양의 금속염화물을 화학적 처리한 건조생성물을 1000°C에서 열처리한 후, XRD pattern을 측정된 것이다. Si-P-Al 물질계를 이용하여 Li를 처리한 경우, Al이 0.4이상일 때, Li₂Al₂Si₃O₁₀의 aluminosilicate 화합물이 형성되었으며, Cs는 Al이 0.3 이상에서 Cs₁₂Na₄Al₁₆Si₃₂O₉₆(H₂O)₄와 양이온으로 Cs만을 가지는 CsAlSi₂O₆의 Pollucite 형성을 확인할 수 있었다. Sr의 경우에도 Al이 0.3에서부터 aluminosilicate의 결정성화합물이 형성되었다.

aluminosilicate 화합물이 형성되는 특정 Al의 몰분율이하에서도 XRD상으로 확인되지는 않았으나 각 금속종들이 일정부분 Si-O-Al과 결합되어 존재함을 유추할 수 있다. Sr의 경우에는 Al이 낮은 경우에 apatite구조의 Sr₅(PO₄)₃Cl가 형성되었는데, 이는 매우 안정한 화합물로 알려져 있다. 알칼리토 원소인 Sr은 Si-O-Al의 결합보다는 P의 분율이 상대적으로 큰 경우 인산과 반응하여 인산염을 우선적으로 형성함을 보여주는 근거가 된다. Li의 경우 Si-P 물질계와 달리 인산염 생성물은 확인되지 않았으며 Li는 비정질상 Si-O-Al 결합내에 존재하는 것으로 판단된다. 특히, AlPO₄와 같은 고화매질로 고려되는 alkali alumino phosphate의 비정질 구조의 존재가능성도 있다. 이상의 XRD 분석으로 Al 첨가는 구조적 기능으로만 존재하는 Si에 Cs가 aluminosilicate 구조내에 고정화될 수 있도록 하는 Si-O-Al 결합을 유도하며, 단순 인산염 형태보다 안정적인 화합물들을 형성시킨다. 일반적으로 Si-O-B의 결합보다는 Si-O-Al 결합이 더 안정하며 폐용융염의 전처리 관점에서는 후자가 보다 유리할 것으로 기대된다. 그림 2-18은 여러 가지 물질계에 대해서 전처리 생성물을 유리 분말과 혼합하여 열처리한 후, 얻어진 시료의 수화학적 안정성을 Si-P의 기본물



(a)



(b)

그림 2-15. Illustration on (a) the chemical conversion and (b) RPRM in Si-P-Al system.

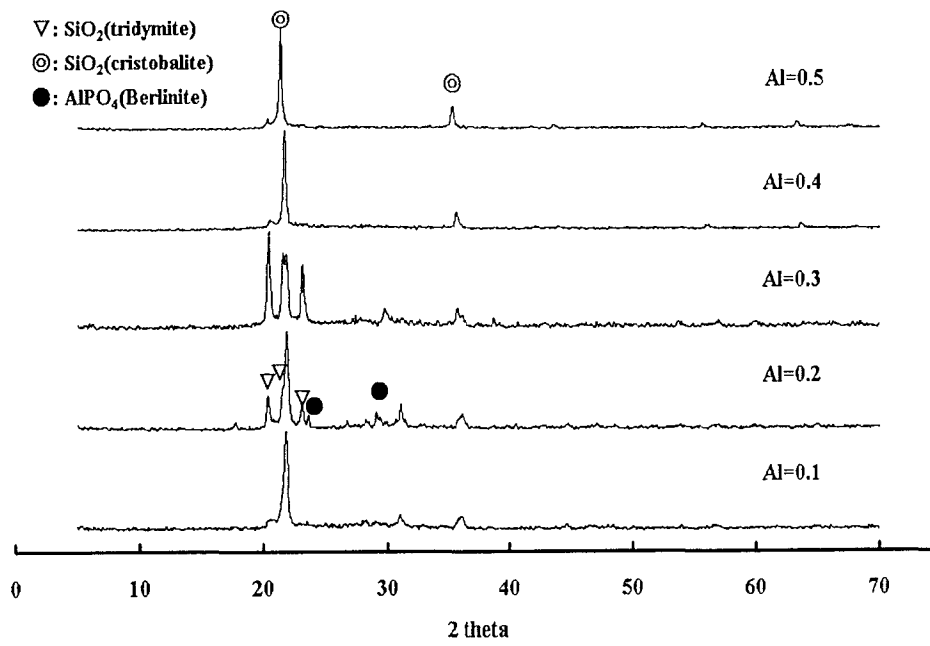


그림 2-16. XRD patterns of products heat-treated at 1000°C with different mol fraction of Al. (Si/P=1)

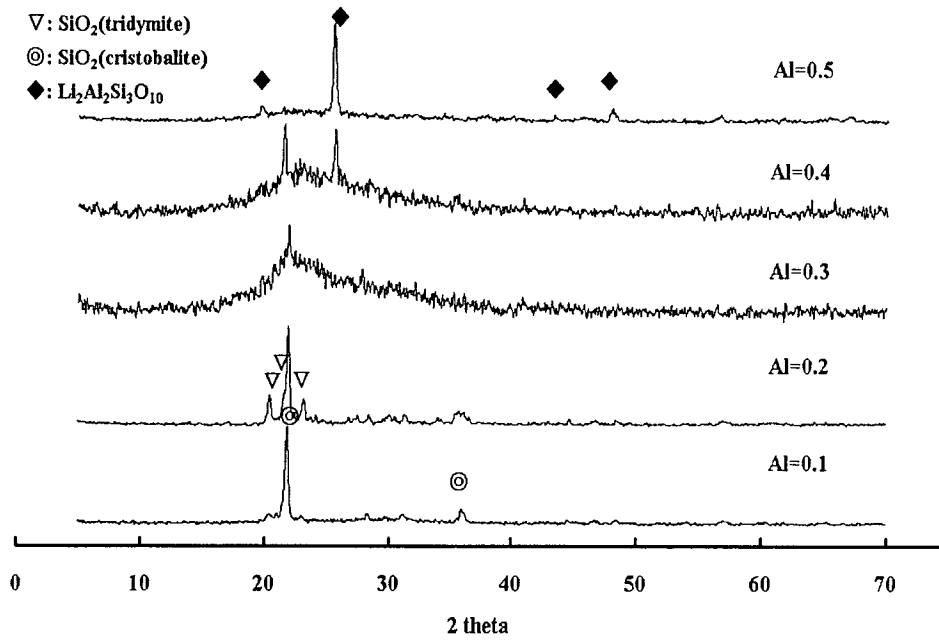


그림 2-17(a). XRD patterns of heat-treated products with different mole fraction of Al (LiCl loading: 0.05mol, Si/P=1, heat-treatment at 1000°C for 2hr)

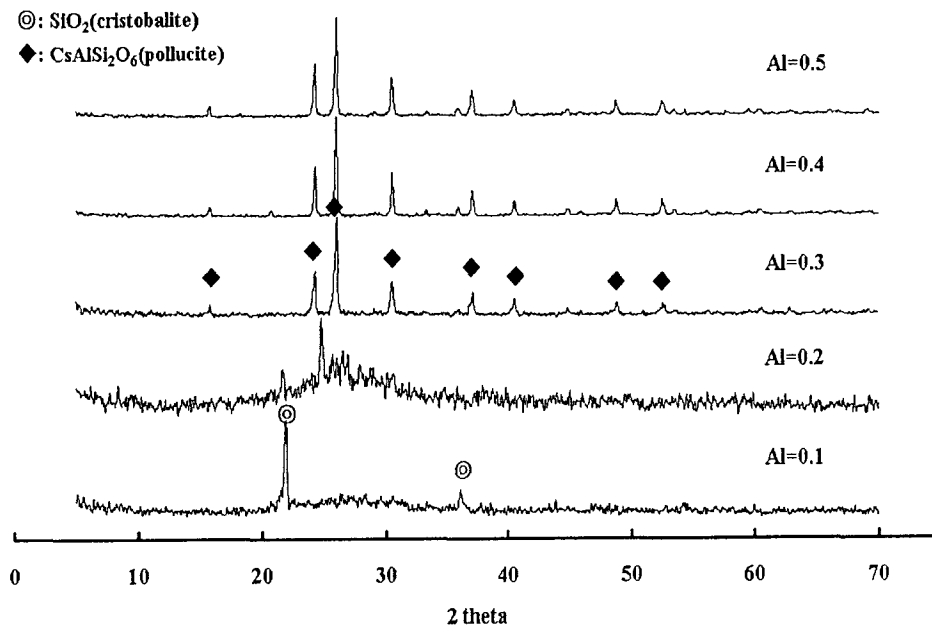


그림 2-17(b). XRD patterns of heat-treated products with different mole fraction of Al (CsCl loading: 0.05mol, Si/P=1, heat-treatment at 1000°C for 2hr)

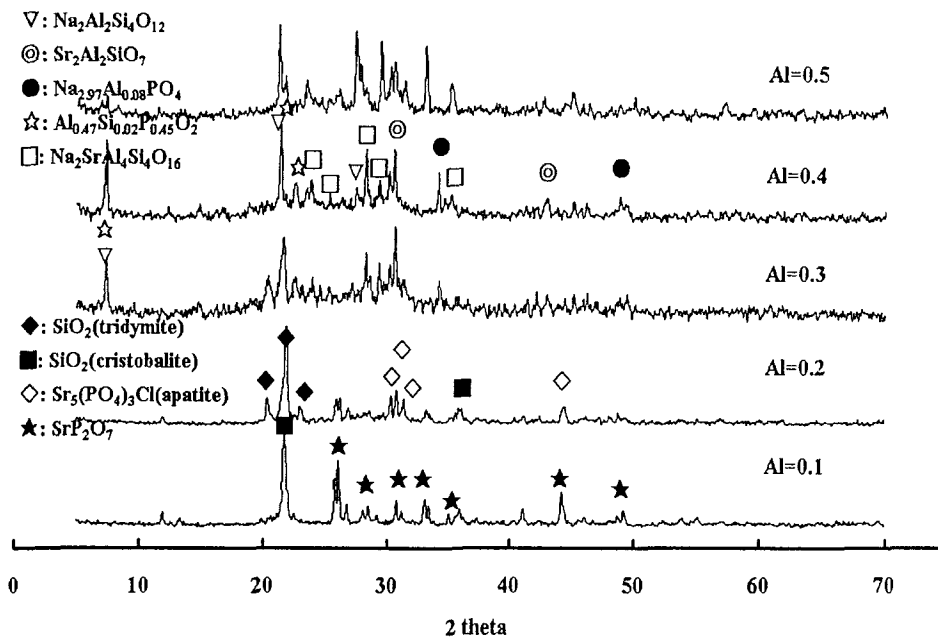


그림 2-17(c). XRD patterns of heat-treated products with different mole fraction of Al (SrCl₂ loading:0.025mol, Si/P=1, heat-treatment at 1000°C for 2hr)

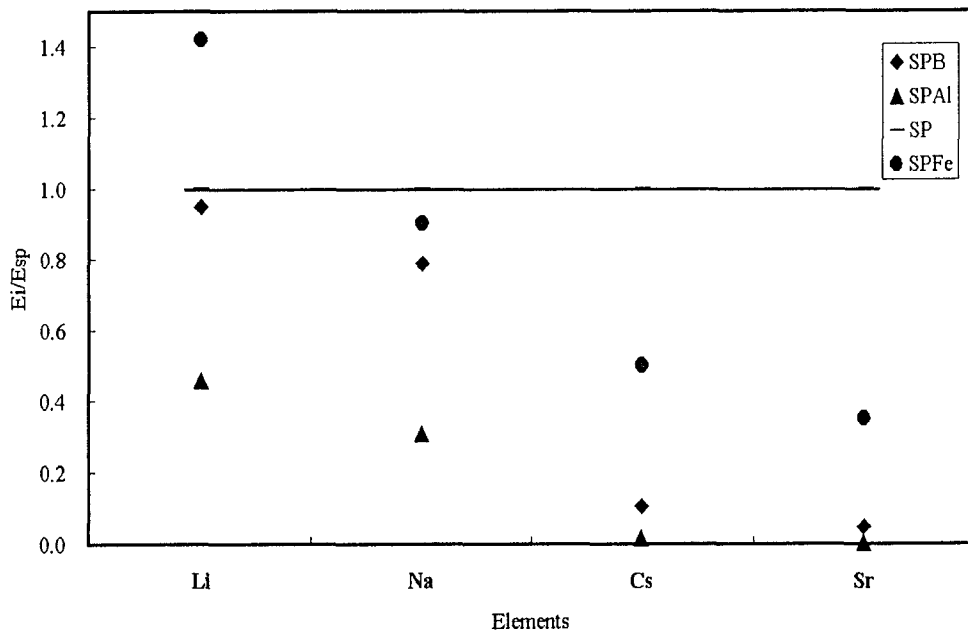


그림 2-18. Comparison on the hydrothermal stability of each sample prepared by different material systems. (E_i/E_{sp} = leached amount of each metal in i material system / leached amount of each metal in Si-P material system)

질계의 침출양을 기준으로하여 상대적 분율로 비교하였다. Si-P 물질계에 비해 Cs 및 Sr의 안정성은 적용된 모든 물질계에서 낮아짐을 보이며 Si-P-Al, Si-P-B, Si-P-Fe의 순으로 나타났다. Si-O-Al에 결합되어 존재할 수 있는 Cs의 경우를 고려하면 Si-O-B 결합에 의한 안정화보다 약 6배정도의 수화학적 안정성 향상을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

방사성 염폐기물을 구성하는 금속염화물이 가지는 물리화학적 특성은 현존하는 고화매질이나 고화공정에 직접 적용하기 어렵게 만든다. 이러한 문제점을 제거하는 방법으로 물질의 화학적 전환을 통하여 새로운 물리화학적 특성을 부여함으로써, 휘발특성이나 고화매질과의 불완전한 상용성을 제거함으로써 처분관점에서 높은 감용비를 가지는 새로운 고화방법을 개발할 수 있을 것이다. 그러나, 화학반응은 항상 불완전성을 가지고 있으며, 방사성 염폐기물내에 존재하는 원소의 다양성으로 인해 선택적 반응이 존재하기 때문에 전환의 완전성을 얻기가 쉽지 않다. 방사성 핵종의 효과적인 화학적 전환과 그 공정 과정중에 발생하는 2차 폐기물의 발생을 최소화 하는 방법으로 sol-gel process를 이용하고자 하였으며, 수화학적 열적 안정성을 담보할 수 있는 반응물질계를 설정하였다. 여러 가지 조건변화를 통하여 겔화물질계의 화학적 특성, 각 원소의 화학적 거동 및 최적 물질계를 설정하고자 하였으며 다음과 같은 결과들을 얻었다.

첫째, GRSS법으로 명명되는 반응시스템은 잔존반응물이 없이 고온공정에 적용하기 용이하고 다루기 쉬운 생성물로 전환시킬 수 있다.

둘째, 상기의 반응시스템은 RPRM의 독특한 구조적 특성을 가진다. 즉, 반응모듈로서 겔형성제(Si), 반응생성물로 안정화제(P), 반응모듈과 반응생성물의 특성향상제(Al)로 각각의 화학적 기능을 가짐과 동시에, Si-O-Si 또는 Si-O-Al이 반응모듈로, Al-O-P 또는 P-O-P가 반응 생성물로 존재함으로써, 3 단계의 반응경로를 제공한다.

셋째, 최적 반응물질계인 Si-P-Al은 폐용융염내에 존재하는 각 원소를 aluminosilicate, aluminophosphate, 또는 phosphate 화합물로 전환시키며, 얻어지는 반응생성물은 수화학적, 열적 안정성을 가지고 있다.

상기의 결과로부터, GRSS법의 반응시스템은 주어진 방사성 염폐기물을 적정한 반응조건하에서 aluminosilicate, aluminophosphate, 그리고 phosphate로 단계적 화학적 전환경로를 제공하고, 동시에 구조적으로 마지막 단계의 반응을 반응 모듈내에서 일어나도록 함으로서, 화학적 전환에 대한 완전성과 안전성 그리고 취급용이성을 제공할 수 있는 의미 있는 전환시스템이라 할 수 있다.

제 3 장 GRSS법에 의한 염폐기물의 고형화특성

폐용융염은 직접 유리고화공정에 투입이 불가능한 폐기물로서 세계 여러 나라에서 고화공정 및 고화매질의 개발을 위해 여러 가지 방법이 시도되고 있다. 그 중에, 현실적 처리 및 실증실험완료단계인 미국 ANL의 방법과 본 연구에서 적용된 화학적 전처리를 이용한 방법의 공정도와 공정장치를 그림 3-1에 비교하였다. 제올라이트를 이용하여 처리하는 고화공정은 배출되어 고체상으로 존재하는 폐용융염의 분쇄를 위한 분쇄기, 혼합 및 반응효율을 위한 미분말제조기, 분말상을 고온에서 혼합하는 혼합기, 고온열처리를 통한 고화장치로 이루어져 있다. 분쇄 및 분말화를 위한 장치를 제외하고 대부분의 장치와 공정이 고온에서 장기간 동안 이루어지기 때문에 장치 및 공정제어에 대한 부담이 존재한다. 특히, 혼합 특성의 향상과 사용되는 유리의 물리적 또는 화학적 binder로서의 기능을 최대한으로 하기 위해 장시간의 반응시간이 필요하다.

제올라이트를 이용한 고화법은 기본적으로, sodalite 내에 핵종을 고정시키기 위한 목적으로 사용되었으나, 실제 Cl을 고정화시키는 효과 이외에는 제올라이트의 사용목적이 무의미한 결과가 발표되었다. 즉, Cs의 경우는 sodalite내에 존재하는 것이 아니라, 유리와 sodalite와의 경계면 또는 유리매질상내에 존재하며, 희토류나 악티나이드원소들은 oxide 상태로 분리되어 두 매질간의 경계면상에 존재하는 것으로 나타났다. 금속염화물에 존재하는 Cl을 고정화시킬 수 있다는 장점을 가지나, 실제 고정화에 대한 목적인 핵종들에 대해서는 제올라이트는 외부확산을 방지하기 위한 단순한 물리적 차폐기능 외에는, 핵종의 고정화관점에서는 주요한 기능을 하지 못한다는 것을 의미한다. 미국의 ANL에서 LiCl-KCl에 대해 제올라이트를 이용한 고화법을 적용시, 제시된 조건은 다음과 같다. LiCl과 KCl이 45wt%와 55wt%로 존재하는 공용융염에 대한 제올라이트의 반응비는 약 1:7.62정도이며, 실제 반응불완전성을 고려하여 15~20%의 과잉제올라이트를 부가하며 상기의 폐용융염에 대한 고화반응비는 1:9이다. 이렇게 하여 얻어진 혼합물은 고형화 공정을 위해 추가적으로 25wt%의 유리분말을 필요로 한다. 따라서, 폐용융염 1g에 대해 제올라이트 및 유리의 요구량은 12.33g을 필요로 한다.

GRSS공정은 화학적 전환을 통하여 금속염화물이 가지는 물리화학적 특성을 제거하여 고화공정에 적용이 용이토록 하는 것으로, 반응전처리공정이 매우 단순

하고 처리가 용이하다. 그림 2-19(b)에서 보는 것처럼, ANL에서와 마찬가지로 적절한 크기의 분쇄공정장치와 상온에서 110℃에서 이루어지는 겔화장치, 그리고 고화장치가 필요하다. ANL에서 제시된 제올라이트방법은 sodalite로의 전환을 극대화 하기 위해 가능한 작은 분말로 혼합시켜야 하나, GRSS법은 수용액상에서 녹일 수 있는 수준의 크기정도로 분쇄하거나 또는 배출시 적절한 크기의 고상으로 토출되는 경우 분쇄장치가 필요하지 않다. 또한 앞 절에서 설명된 것처럼, 제올라이트의 전처리공정에 상응하는 겔화공정이 낮은 온도에서 진행되고 온도변화에 큰 영향이 없기 때문에 제어측면에서 매우 단순한 전처리공정을 가진다.

기존의 ANL공정에서 sodalite로 전환시키기 위해 적절한 반응비로 장시간 혼합시키는 전처리공정에 상응하여 2절에서는 GRSS법의 반응시스템의 특성을 설명하였으며, 본 절은 ANL의 제올라이트를 이용한 후속공정인 유리와 혼합후 열처리 공정에 상응하는 GRSS법의 고형화 특성에 대해 설명하고자 한다. 즉, 반응비, 유리종류, 혼합비등의 변수를 이용하여 고형화시료를 제조하여 그 수화학적 안정성을 평가함으로써 최적의 반응비 및 고형화 조건을 찾고자 하였다.

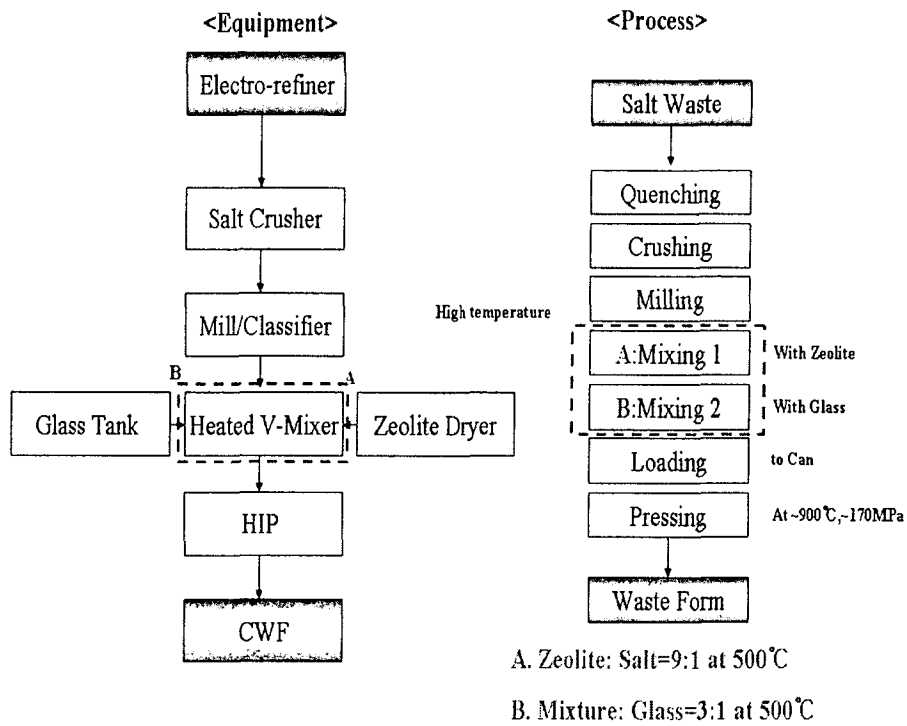


그림 3-1(a). Process for the stabilization/solidification of molten salt waste.
(ANL method in USA)

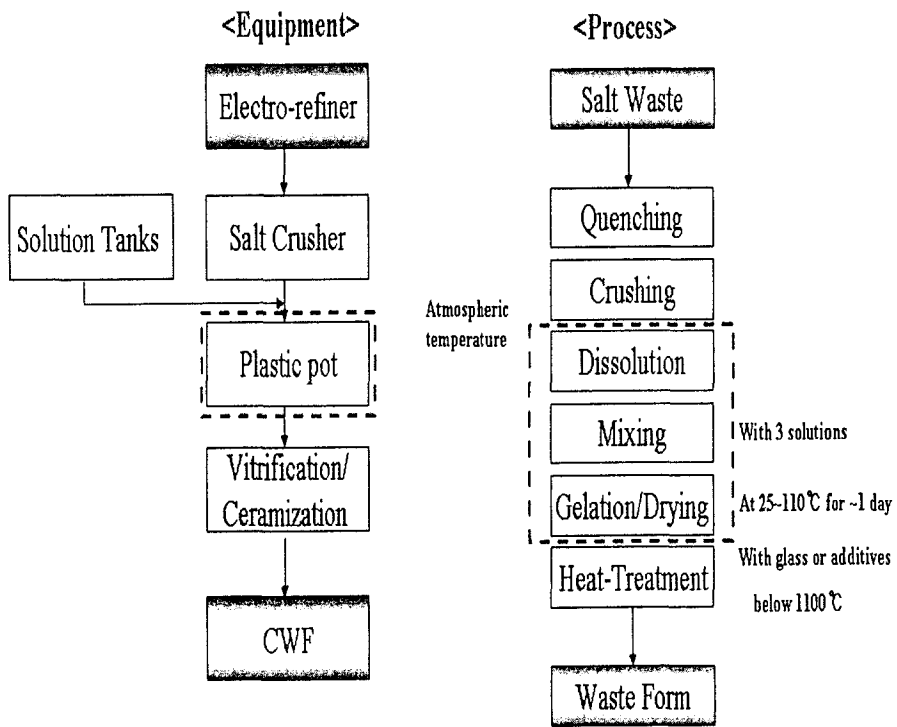


그림 3-1(b). Process for the stabilization/solidification of molten salt waste.
(GRSS method in Korea)

제 1 절 물리화학적 결합제의 안정화효과

1. 개요

GRSS법의 겔화물질을 이용하여 얻어진 반응생성물은 폐용융염의 처리량에 따라 미반응물이 존재할 수 있다. 적절한 온도에서 열처리를 하였을 경우, 반응생성물 자체만으로는 1150°C 이하에서는 만족할만한 수준의 monolithic wasteform을 형성하지 않기 때문에, 적절한 수준의 물리화학적 결합제(binder)를 필요로 한다. 반응생성물에는 aluminosilicate, aluminophosphate, 및 phosphate 화합물이 존재하며, 이는 결합제로 주어지는 물질의 종류에 따라 그 결합제의 기능이 단순 물리적 차폐기능만을 부여하거나 화학적 안정화 효과까지도 나타낼 수 있을 것이다. 따라서, 일반적인 붕규산 유리를 이용하여 반응생성물의 불안정성이 안정화되는 효과를 보는 것은 monolithic wasteform을 얻기 위해 유리분말의 사용에 대한 당위성을 제공해줄 것이다. 이러한 점을 고려하여 여기에서는 임의의 유리조성에 대해 임의의 혼합비를 이용하여 결합제로서 유리분말의 존재유무에 따른 안정화 특성을 보고자 하였다.

2. 실험내용

가. 실험재료

Sodium silicate(**Si**, 36wt% Na₂O, 64wt% SiO₂, Junsei, Japan)를 이용하였으며 겔을 형성시키기 위해 사용되는 산으로 인산(**P**, phosphoric acid, 85% purity, Junsei, Japan), Al(NO₃)₃ · 9H₂O(**Al**, 99% purity, Showa, Japan)를 사용하였다. 방사성 폐기물의 모의시약으로 LiCl, CsCl, SrCl₂ · 6H₂O(99% purity, Merck, Germany)를 이용하였다.

나. 실험방법

Si/P/Al의 몰비를 0.4:0.4:0.2의 비로 반응물을 탈이온수 50~100ml에 넣어 용해시킨 후, 1분간 혼합하였다. 혼합용액은 플라스틱용기로 옮긴 후, 밀봉하여 70°C에서 7일간 겔화 및 숙성을 시켰으며, 110°C에서 2일간 건조하여 반응생성물을

얻었다. 건조된 시료를 $200\mu\text{m}$ 이하로 분말화하여 동일한 크기수준의 붕규산 유리 (R7T7 조성)와 무게비 7:3으로 혼합하여 900°C 및 1050°C 에서 두 시간동안 열처리하여 고형화 생성물을 제조하였다.. 얻어진 시료는 단기간 침출시험법인 PCT 법을 이용하여 수화학적 안정성을 비교하였다. 그림 3-2는 Si-P-Al 물질계를 이용하여 폐용융염을 처리하는 실험과정을 그림으로 나타낸 것이다. 실험에 사용된 R7T7 붕규산 유리의 조성은 54.94 wt% SiO_2 , 2.39 wt% Li_2O , 11.9 wt% Na_2O , 4.88 wt% CaO , 5.93 wt% Al_2O_3 , 3.02 wt% ZnO , 16.94 wt% B_2O_3 이다.

3. 겔화생성물의 열적 안정성

GRSS법의 반응시스템의 최적 물질계는 Si-P-Al계로서, 다른 물질계에 비해 동일한 조건에서 높은 수화학적 안정성을 나타내었다. 기본 물질계인 Si-P계에 비해 Cs 및 Sr의 상대적 내침출특성의 결과로부터 얻어진 최적 물질계로서 고려되나, 반응비가 부정확할 경우, 항상 미반응 핵종들이 존재하며, 이러한 점들을 고려하여 임의의 반응비 조건하에, 열처리공정에서 물리화학적 결합체로서, 유리 분말의 특성이 안정화 효과를 나타낼 수 있는지에 대해 실험하였다. 그림 3-3은 GRSS법으로 처리된 건조생성물의 열감량 특성을 나타낸 것으로 유리분말과 혼합하여 고화처리 전 휘발특성을 제어하면서 고화시킬 수 있는 한계온도 범위를 보기위한 것이다. 주어진 반응물질계가 Si-P-Al계이며 원료로서 사용되는 물질의 구성성분에 의존하여 감량특성을 평가해볼 수 있다. 일반적으로, 자유수로 존재하는 H_2O 는 100°C 내외에서 휘발되며, 결정수 또는 탈염소반응에 의한 H_2O 또는 HCl 은 150°C 내외, Si-OH, Al-OH 또는 P-OH에 의한 탈수 반응은 600°C 이하에서 완료되며, $600\sim 900^\circ\text{C}$ 에서는 LiCl, CsCl 또는 NaCl의 휘발이 존재하는 온도 범위이다. 1100°C 이상에서는 알칼리 인산염유리의 파괴가 일어나는 온도이다. 그림 3-3에서 보는 것처럼, 600°C 이하에서 19 wt%의 감량을 보이며, 1000°C 이하에서 약 1 wt% 미만의 감량특성을 보인다. 앞서 언급된 것처럼, 600°C 이하에서의 감량은 주로 자유수, HCl의 증발과 겔 네트워크의 탈수반응에 의해 나타나는 것이며, 600°C 이상이 휘발성 핵종의 휘발가능성이 존재하는 온도범위이다. 열감량곡선의 결과로는 명확하게 휘발성 핵종인 Cs의 휘발에 대한 감량이라 말할 수 없으나, 측정기기의 오차범위내에서 Cs의 휘발 가능성은 매우 낮은 것으로 판단

할 수 있다. TGA의 분석결과는 고정화되어야 하는 핵종의 열적 안정성에 대한 하나의 정보를 제공한다. 휘발성에 대한 주어진 물질계의 열적안정성에 대한 첫 번째의 증거로서 1100°C이하에서 Cs의 휘발가능성은 높지 않다고 이야기 할 수 있다. 이러한 열적 안정성을 볼 수 있는 또 다른 증거로서, 고체 시료의 열처리 전후시료의 성분을 분석해서 비교해볼 수 있다.

표 3-1에는 열처리 전후의 원소분석을 통해 실제 Cs 존재량의 변화를 확인코자 하였다. 고체 시료의 습식분석이 가지는 측정오차를 고려하면 표 3-1에서 보는 것처럼, 열처리 전후 원소조성은 큰 변화가 없는 것을 확인 할 수 있다. 특히, 휘발성 핵종인 Cs의 원소분석결과는 측정오차 범위 내에서 큰 변화를 나타내지 않으며, 주어진 겔화물질계가 의도하는 물리화학적 특성을 가지고 있음을 판단할 수 있다. 즉, 수화학적 안정성의 비교실험으로부터, 설정된 Si-P-Al계는 열적 안정성도 충분히 확보되고 있는 물질계라 할 수 있다. 이러한 열적 안정성의 확인은 후처리 공정인 고화공정(고온공정)에서 보다 유리매질의 선정에 있어 높은 자유도를 부여하여 여러가지 실험들을 수행해볼 수 있음을 의미한다. 앞서 언급된 것처럼, 사용된 R7T7조성의 붕규산 유리의 선정은 임의적인 것이나, 다른 붕규산 유리에 비해 상대적으로 낮은 용융점을 가지는 것으로, TGA의 결과는 R7T7조성의 붕규산 유리를 사용하는 것이 의미 있음을 이야기 해준다.

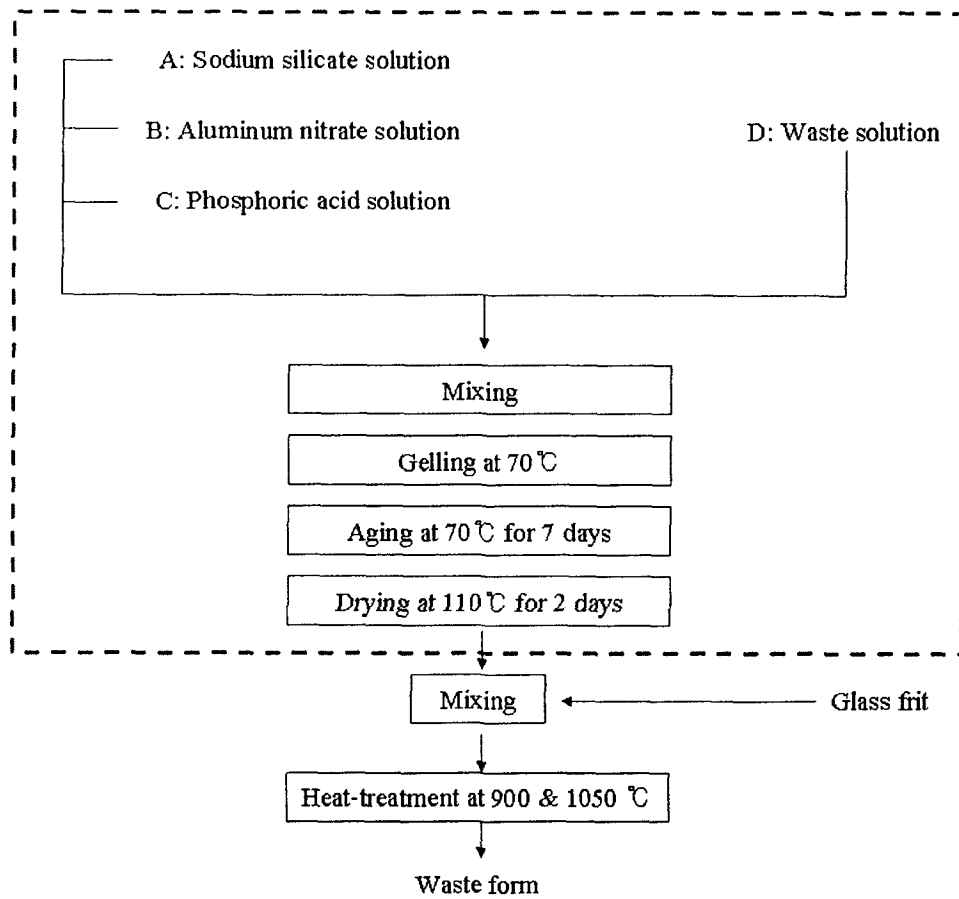


그림 3-2. Stabilization/Solidification Process for the treatment of molten salt waste via **GRSS** method(dashed line).

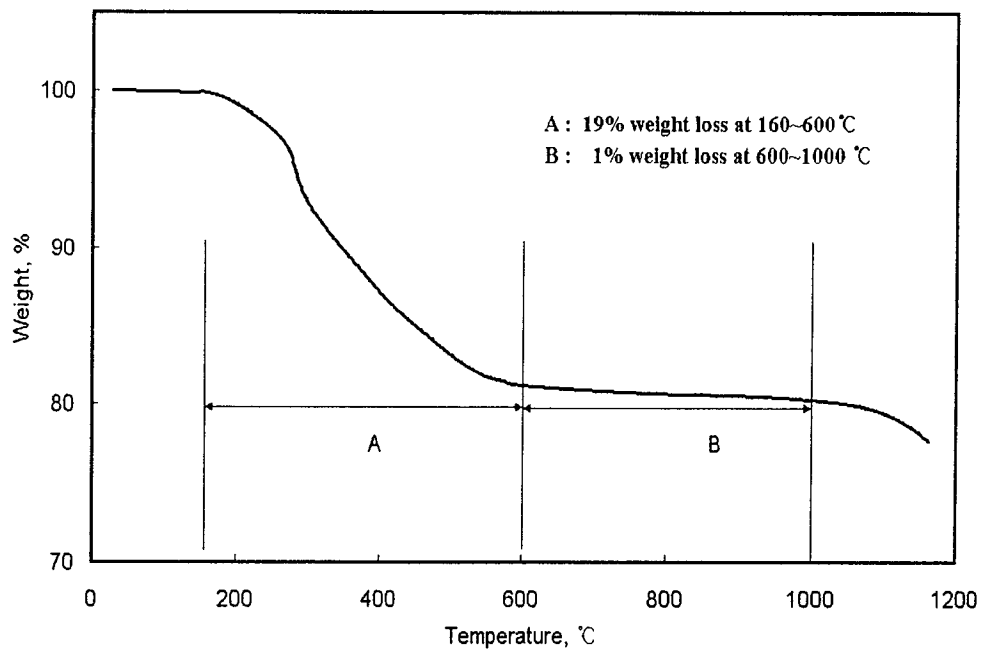


그림 3-3. Thermogravimetric curve of product prepared by GRSS procedure
 (Analysis condition: 10°C/min, 200ml/min of air flow).

Æ 3-1. Comparison on the composition (oxide base) of product prepared by GRSS method before and after the heat-treatment at 1000°C for 2 hrs

Oxide	before heat-treatment(wt%)	After heat-treatment(wt%)
SiO ₂	28.9	29.3
P ₂ O ₅	35.9	36.5
Al ₂ O ₃	12.8	11.6
Na ₂ O	10.5	10.6
Li ₂ O	10.0	10.2
Cs ₂ O	1.37	1.34
SrO	0.57	0.60

4. 유리매질에 의한 수화학적 안정성

동일한 R7R7조성의 유리분말과 겔화생성물을 혼합하여, 900°C 및 1050°C에서 두 시간 동안 열처리하여 고형화 생성물을 얻었으며 PCT법을 이용하여 수화학적 안정성을 비교 평가하였으며 그 결과를 그림 3-4에 나타내었다. glass로 고형화시킨 시료가 더 낮은 침출분율을 나타내었으며, Cs 및 Sr의 침출분율은 0.72~0.74%와 0.01~0.02% 값을 나타내었다. 핵종으로 고려되는 원소들에 대해서는 낮은 침출분율을 나타내지만 Li의 경우는 큰 값을 가졌다. 이는 GRSS법을 이용하여 고형화한 시료의 XRD 결과로부터 판단할 수 있다. 그림 3-5는 고형화 시료의 XRD pattern을 나타낸 것으로 SiO₂의 결정상은 확인되지 않았으며, 주로 Li₃PO₄가 확인되었다. 즉, 고형화시료에 존재하는 Li는 인산염의 형태로 있으며 이는 고형화되어 내부로 존재하는 Li₃PO₄가 PCT법에서 필요로 하는 분말(75~200 μ m)시료의 제조과정에서 외부로 노출되며 Li₃PO₄의 용해도에 기인되어 상대적으로 높은 침출분율을 나타낸다. 사용된 모의 폐용융염내에는 LiCl이 90wt%로 존재하므로, XRD상의 분석결과는 Li와 관련된 화합물에 의존적이다.

앞 절에서 조사된 Si-P-Al계에서 Li는 인산염보다는 Li-aluminosilicates로 존재하는 경향이 우선하며, Si-O-Al이 Li과 반응한 후 잔존 Li는 인산염 또는 알루미늄 인산유리의 결정질 비정질 상으로 존재하는 단계적 반응을 수행한다. 따라서, 그림 3-5에 나타난 주 결정상인 Li₃PO₄의 존재는 인산염의 형성보다 먼저 형성되는 Li-aluminosilicate가 주어진 유리분말과 반응하여 비정질상으로 전환되며 붕규산 유리와 상용성이 낮은 인산염들이 그대로 잔존하여 나타난 결과에 의한 것이라 판단할 수 있다.

PCT법의 침출조건하에서 얻어진 침출분율을 고형화시료내에 존재하는 불안정상의 분율이라고 볼 수 있으며, 이러한 점을 고려할 경우, Si-P-Al 물질계는, 그림 3-4에 나타난 결과에서처럼, 결합제로서 유리가 존재하지 않더라도 단순 겔화반응에 의한 전환만으로도 Cs에 대해서는 약 94%, Sr에 대해서는 99%이상의 수화학적 안정화효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 결합제로서 유리분말을 사용할 경우, 폐용융염내에 존재하는 각 원소의 내침출특성은 6배이상 높아지며, PCT법의 시료조건을 고려할 경우, 주어진 유리가 단순한 물리적 결합제로서의 기능보다는 화학적 결합제로서의 기능이 의미 있는 수준으로 존재하고 있음을

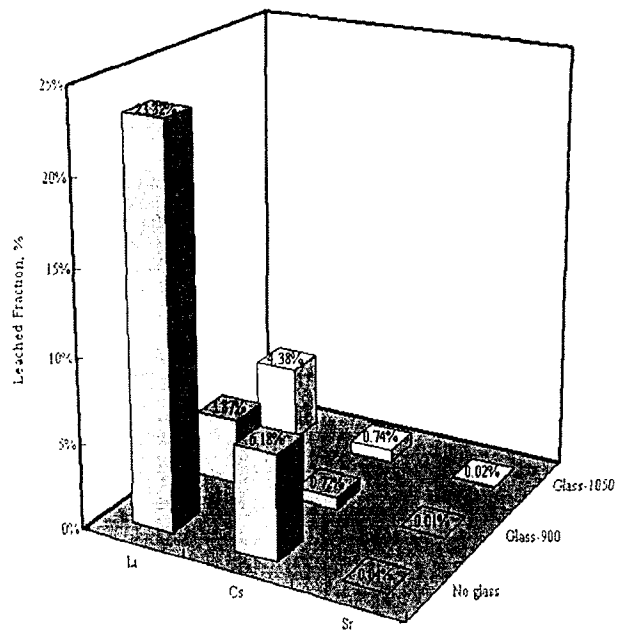


그림 3-4. Leached fraction of solidified products from the results of PCT method.

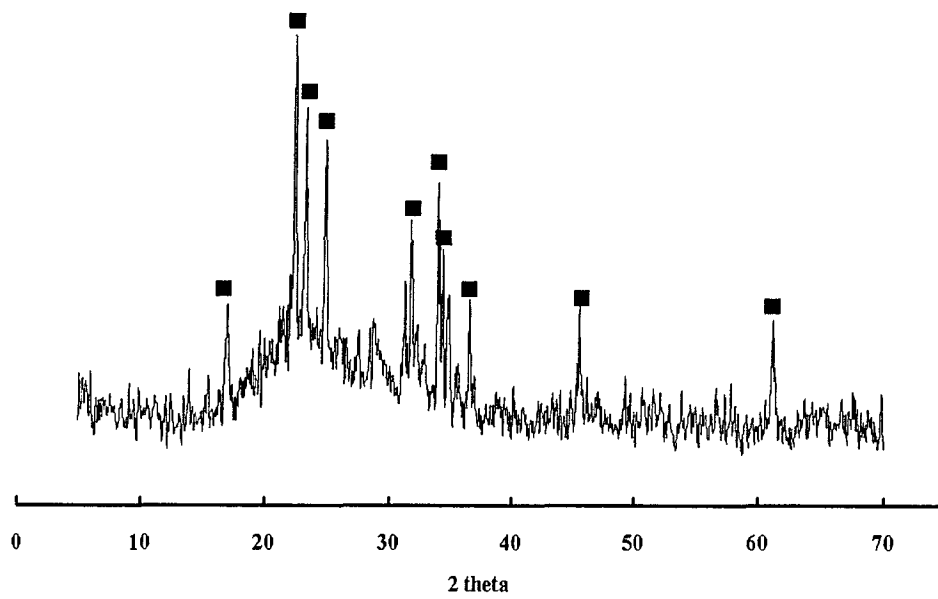


그림 3-5. XRD pattern of solidified product with glass frit at 900°C.

(■: Li_3PO_4)

말해준다. 주어진 유리의 존재하에서 온도에 따른 내침출성의 차이는 크지 않다.

Cs와 달리 Sr의 경우는 유리의 존재유무나 온도에 상관없이 침출분율은 거의 변화가 없으며 이는 반응의 완전성과 아울러 반응생성물이 매우 안정함을 말해주는 근거가 된다. 특히, 앞 절에서 설명된 것처럼, Sr은 Al의 몰분율이 0.3이하에서는 인산염을, 그 이상에서는 aluminosilicate 화합물을 형성하며 주어진 실험 조건에서는 이러한 물질들은 매우 안정한 것으로 알려져 있다. 따라서, 고형화 조건에 따른 Sr의 침출분율의 변화가 거의 없는 이유는 바로 Sr의 겔화생성물 자체가 매우 안정하며 반응의 완전성의 측면에서 다른 원소들보다 선택적임을 말해준다.

적용된 조건하에서 침출분율의 비교로부터 1050℃에서 열처리한 시료와 900℃에서 제조된 시료상의 내구성 차이는 크지 않았으며 이로부터, R7T7 glass 조성을 이용할 경우, 900℃에서도 핵종을 안정적으로 고정화할 수 있으며 거시적으로 고화체제조가 가능한 것으로 판단되었다.

표 3-2는 ANL법과 GRSS법의 PCT 침출결과를 비교한 것으로 핵종에 대해서는 GRSS법이 ANL법보다 높은 내구성을 가지며 Cs 및 Sr에 대하여 각각 약 4배에서 18배의 안정성을 가진다. 반면에 Li의 경우, 약 6배정도 낮은 안정성을 가진다. 이는 ANL법은 Li의 화학적 형태가 sodalite($M_2Na_6Al_6Si_6O_{24}Cl_2$, M=alkali metal)로 존재하며 상대적으로 안정한 물질이기 때문이다. 반면에 앞서 언급된 것처럼, Li_3PO_4 로 존재하는 Li는 상대적으로 수화학적 안정성이 낮으며 이러한 이유로 Li의 침출분율이 보다 크게 나타난 것이다. 그러나 glass와 GRSS전처리 생성물간의 물질혼합비가 3:7이란 점에서 glass의 혼합비의 증가를 통해 Li_3PO_4 의 상을 차폐시킴으로써, 충분히 안정적인 고정화 효과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

ANL법의 경우 1kg의 폐용융염을 고화처리하여 얻어지는 최종고화체는 13.3kg(1kg salt+9kg zeolite+3.3kg glass)으로 무게증가는 13배이며, 부피도 그에 상응한다[3-1]. 반면에 GRSS법은 1kg의 폐용융염에 대하여 glass와 GRSS의 전처리 생성물의 혼합비를 1:1로 하여 계산할 때 5.6kg이 얻어진다.

Æ 3-2. Comparison on the durability of products by ANL and GRSS method

	Composition(%)		NL(g/m ²)		LF(%)	
	ANL*	GRSS	ANL*	GRSS	ANL	GRSS
Li(K)	0.42(1.74)	3.90	3.20E-01 (1.80E-01)	1.29E+00	0.74 (0.25)	3.87
Cs	0.15	1.40	1.14E+00	2.41E-01	2.62	0.72
Sr	0.04	0.38	8.30E-02	4.91E-03	0.19	0.01

*referred from [72]

5. 결 론

이상의 결과로부터, GRSS법의 반응시스템을 이용하여 얻어지는 겔화생성물은 PCT법의 침출조건하에서 유리매질을 사용하지 않는 것에 비해 높은 안정화 효과를 가지며 이는 monolithic wasteform의 제조를 위해 사용되는 결합제인 유리가 화학적 안정화 기능을 가지고 있음을 보여주는 하나의 증거가 된다.

제 2 절 Waste loading에 따른 고형화 특성

1. 개 요

겔화 생성물은 붕규산 유리와 상용성이 높은 aluminosilicate 화합물과 상대적으로 상용성이 낮은 인산을 함유하는 두 상으로 구분되어 있다. 따라서, 유리의 종류에 따른 겔화생성물과의 상용성에 따라 거시적으로 고화체의 성상에 영향을 미치게 된다. 이러한 특성을 평가하기에 앞서, 주어진 물질계가 얼마나 많은 양의 폐용융염을 처리할 수 있는가에 대한 조사와 아울러 얻어진 최적 waste loading으로부터, 형성된 생성물이 붕규산 유리와 적정수준의 상용성을 가지고 monolithic wasteform이 형성되는지에 대한 조사가 이루어져야한다. 따라서, 본 절에서는 최적 waste loading을 확인하기 위한 실험들을 수행하여 그 결과를 설명하였다.

2. 실험내용

가. 실험재료

Sodium silicate(Si, 36wt% Na₂O, 64wt% SiO₂, Junsei, Japan)를 이용하였으며 겔을 형성시키기 위해 사용되는 산으로 인산(P, phosphoric acid, 85% purity, Junsei, Japan), Al(NO₃)₃·9H₂O(Al, 99% purity, Showa, Japan)를 사용하였다. 방사성 폐기물의 모의시약으로 LiCl, CsCl, SrCl₂·6H₂O(99% purity, Merck, Germany)를 이용하였다.

나. 실험방법

Si/P/Al의 몰비는 0.4/0.4/0.2 및 0.35/0.35/0.3로 하였으며, waste loading은 몰비에 따라 W15~W35범위로 하여 설정하였으며 그 조성비는 표 3-3에 나타내었다. 각 물질은 증류수에 녹여 5분동안 강하게 혼합한 후, 70℃에서 7일간 오븐에 넣어 겔화반응 및 숙성을 시킨 후, 다시 110℃에서 2일간 건조시켰다. 얻어진 반응물은 표 3-4에 제시된 조성을 가지는 붕규산 유리와 혼합하여

1100℃에서 2시간 동안 열처리하여 고형화 시료를 제조하였다. 이때, 겔화생성물과 유리의 무게혼합비는 48/52로 하였으며, 두 고체시료는 150 μ m이하의 입자를 분쇄하여 사용하였다.

생성된 고형화시료는 75~150 μ m로 분쇄하여 PCT (Product Consistency Test, ASTM Standard C 1285-02) 침출시험법을 이용하여 내침출특성을 확인하였다. 침출용액의 농도는 AAS 및 ICP-AES를 이용하여 분석하였으며, XRD 및 TG/DTA를 이용하여 결정상과 열특성을 분석하였다.

☒ 3-3. Amounts of materials and Disposal efficiency for GRSS method

		Si/P/Al=0.4/0.4/0.2				Si/P/Al=0.35/0.35/0.3			
Waste	Chloride	20	25	30	35	15	20	25	30
		Li ₂ O	6.34	7.93	9.52	11.10	4.76	6.34	7.93
	Cs ₂ O	1.14	1.42	1.71	1.99	0.85	1.14	1.42	1.71
	SrO	0.42	0.52	0.63	0.73	0.31	0.42	0.52	0.63
	Total	7.90	9.88	11.85	13.83	5.93	7.90	9.88	11.85
Si-P-Al material System	SiO ₂	12.60	12.60	12.60	12.60	11.03	11.03	11.03	11.03
	Na ₂ O	6.12	6.12	6.12	6.12	9.18	9.18	9.18	9.18
	P ₂ O ₅	17.04	17.04	17.04	17.04	14.91	14.91	14.91	14.91
	Na ₂ O	9.90	9.90	9.90	9.90	8.66	8.66	8.66	8.66
	Total	45.66	45.66	45.66	45.66	43.78	43.78	43.78	43.78
Glass		78.90	83.49	88.09	92.68	71.81	76.40	80.99	85.59
Total		124.56	129.15	133.75	138.34	115.59	120.18	124.77	129.37
Disposal Efficiency		16.1%	19.4%	22.4%	25.3%	13.0%	16.6%	20.0%	23.2%

表 3-4. Batch composition of borosilicate glass(wt%)

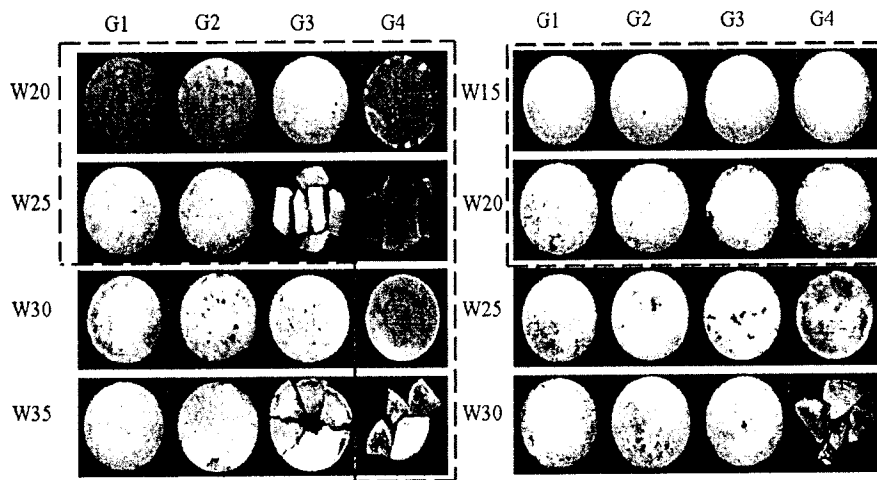
	Na ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
G1	6.7%	1.4%	19.7%	7.6%	64.6%
G2	7.7%	1.6%	22.8%	8.8%	59.0%
G3	9.2%	1.9%	27.0%	10.5%	51.4%
G4	13.7%	2.8%	40.4%	15.6%	27.5%

3. 고화조건에 따른 고화체의 성장특성

그림 3-6은 glass 조성과 GRSS를 이용하여 폐용융염의 처리효율을 변화시킨 시료를 조합하여 1100℃에서 두 시간동안 용융시켜 얻은 유리고화체의 실제형상을 나타낸 사진이다. 좌에서 우측방향은 Glass조성에서 SiO₂ wt%가 감소하며, 위에서 아랫방향은 염폐기물의 처리효율이 증가한다. 점선부분은 얻어진 고형화 시료가 거시적으로 유효한 형상을 나타내는 시료이다. 점선외의 시료들은 대기중의 수분에 의해 용해되는 부분이 육안으로 확인된 것과 균열 등의 구조적 결함을 가지고 있었다. 유리조성 중 G1은 ANL에서 사용된 조성과 동일한 것이며, G2~G4는 SiO₂ 함량을 감소시켜 제조된 것으로, 동일한 온도조건에서 G1에 비해 상대적으로 낮은 열적 특성을 가지는 유리이다. 이러한 유리조성의 변화는 waste loading의 변화에 의한 불안정상의 상대적 양의 변화에 따라 유리매질 자체의 안정화효과를 보기 위한 것과 아울러, 겔화생성물내에 존재하는 화합물간의 상용성의 정도를 조사하기 위한 것이다. G4의 조성은 극단적인 유리조성으로, 규산화합물이 붕규산 유리와 높은 상용성을 가지나, 인산화합물은 상대적으로 낮은 상용성을 가지므로, 화학적 결합가능성을 확인하기 위해 설정된 조성이다. 따라서, G1~G3의 경우, 유리매질에 의해 고형화(solidified)된 시료이며, G4의 경우 유리화(vitrified)된 시료로 분류될 수 있다. G1~G3에 대해, Waste loading이 Al의 몰비가 0.2인 경우에는 W30, 0.3인 경우에는 W25부터는 거시적으로 불균일한 형상을 보였으며, 특히, 몇몇 조건에서는 표면이 녹아나오는 현상을 확인하였다. 열처리하여 얻어진 시료의 거시적 형상의 측면에서, W25 또는 W20이하의 조건이 바람직한 처리량이라 할 수 있다.

4. 고화조건에 따른 고화체의 상변화

그림 3-7은 고형화 또는 유리화된 시료들의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 측정된 대부분의 시료는 비정질상을 주로 형성하며, NaCl과 Li₃PO₄의 결정상을 확인할 수 있었다. 그림 3-7(a)는 동일한 조성에서 유리의 종류에 따른 분석결과이며, G1에서 G4로 변화함에 따라, 전체적으로 비정질상의 경향이 증가하며, Li₃PO₄의 특성피크는 감소하는 경향을 보였다.



(a) Si/P/Al=0.4:0.4:0.2

(b) Si/P/Al=0.35/0.35/0.3

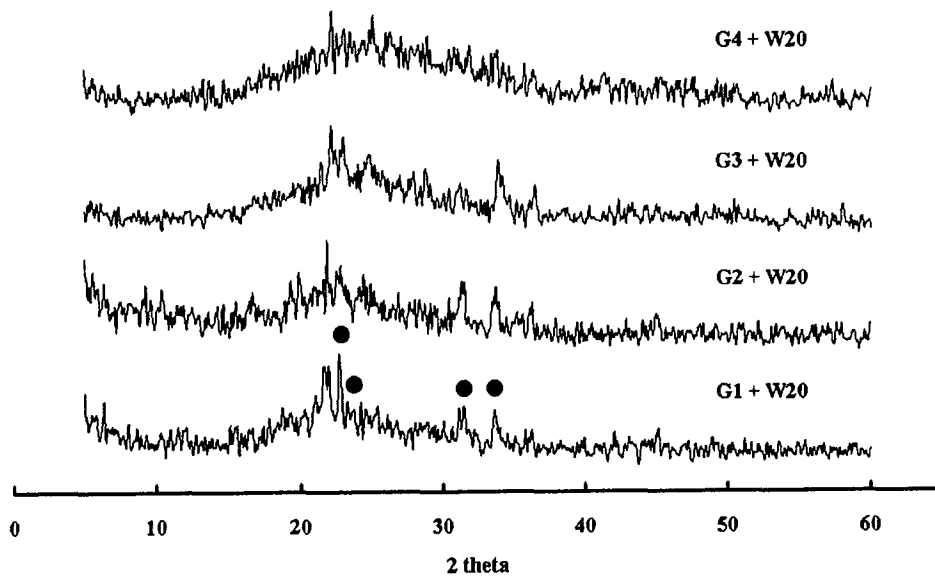
그림 3-6. Photographs of vitrified wasteform via GRSS method for the stabilization/solidification of molten salt waste. (dashed line: formation of reasonable phase)

그림 3-7(b)는 동일한 유리조성에서 염폐기물의 처리량이 증가에 따라, NaCl의 특성피크가 증가되는 경향을 보였다. 이는 금속염화물의 처리량이 증가함에 따라, 금속원소들을 안정화시킬 수 있는 인산이나 aluminosilicate 화합물이 상대적으로 낮음을 의미한다. 그림 3-7(c)와 (d)는 Al의 몰분율이 0.3인 물질계를 이용하여 금속염화물을 처리한 생성물로서, 비정질특성이 Al의 몰분율이 0.2일때보다 높게 나타났으며, 동일한 금속염화물을 처리할 때, NaCl은 붕규산 유리내에 용해될 수 있음을 확인하였다.

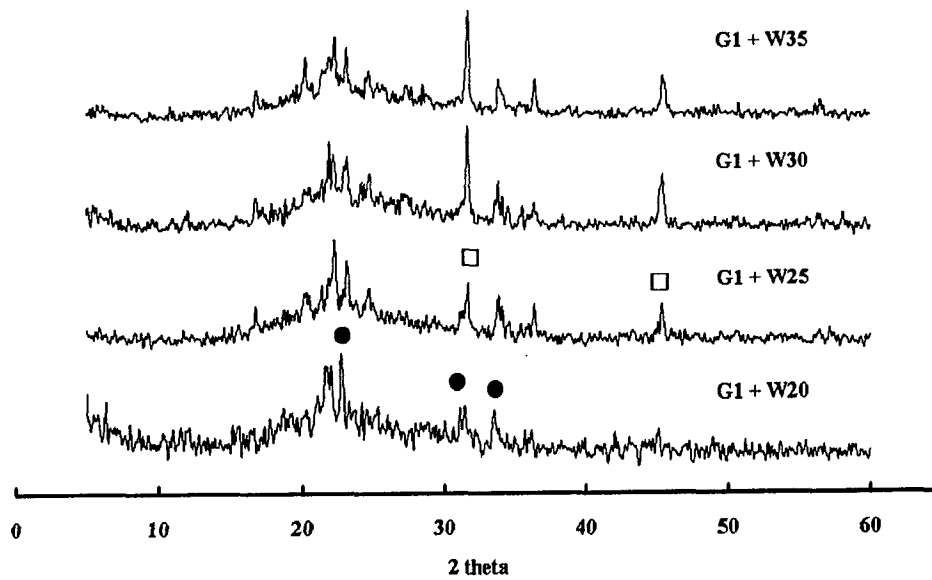
XRD 분석결과로부터, 금속염화물의 양이 과다하게 부가될 경우, NaCl의 형성이 증가되나, 유리조성을 적절히 조절하여 유리매질내에 용해시킬 수 있으며, 특히, Li_3PO_4 도 유리매질내에 용해될 수 있는 물질임을 확인하였다. 이는 유리매질과 전처리생성물의 혼합비를 증가시켜 고형화 생성물이 아닌 단일상을 이루는 유리화 생성물을 얻을 수 있음을 말해준다. 붕규산 유리내에 P_2O_5 로 존재할 수 있는 양은 수%미만이며, 본 실험에서 사용된 인산의 양에 비해 대단히 적은 양이다. Li_3PO_4 가 유리매질에 용해되는 것은 Li와 P의 결정상이 분해되어 존재하기 보다는 분자수준으로 유리매질내에 분포되어 있는 것으로 전처리를 통하여 붕규산 매질에 이질적인 인산염을 효과적으로 차폐시킬 수 있음을 판단 할 수 있다.

5. 고화조건에 따른 열적안정성

그림 3-8은 유리분말과 전처리생성물이 혼합된 고체시료의 열적특성을 TG/DTA로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 전 시료에 대해 측정된 것으로 Al분율이 0.2인 경우, 세 구간에서 감량특성을 보였으며, Al분율이 0.3인 경우, 네 구간에서 뚜렷한 감량특성을 확인하였다. 먼저, Al분율이 0.2인 경우, 200°C이하에서 자유수의 휘발, 200~400°C에서 생성물내에 존재하는 OH기의 탈수반응, 400~600°C에서 NaNO_3 의 분해, 800~1000°C에서 금속염화물의 휘발 및 인산염의

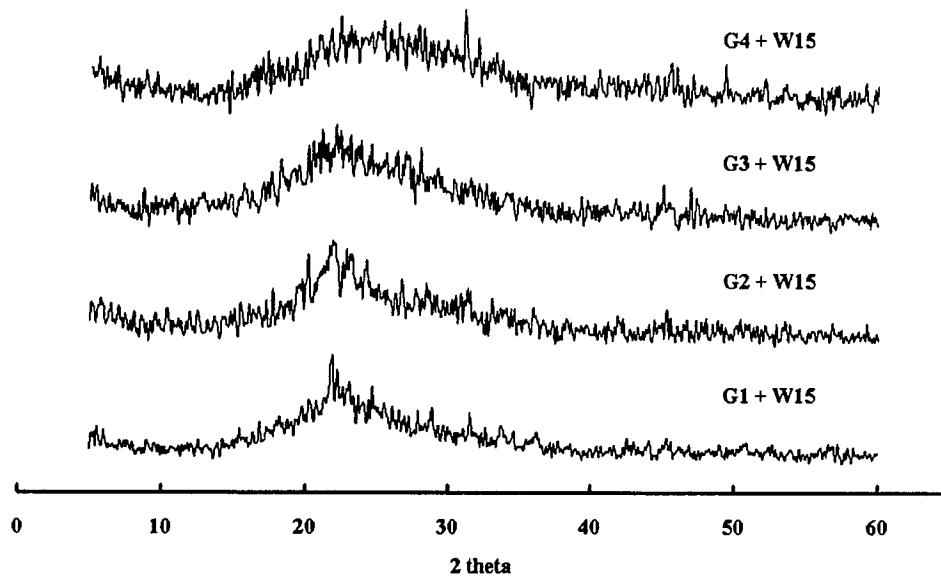


(a)

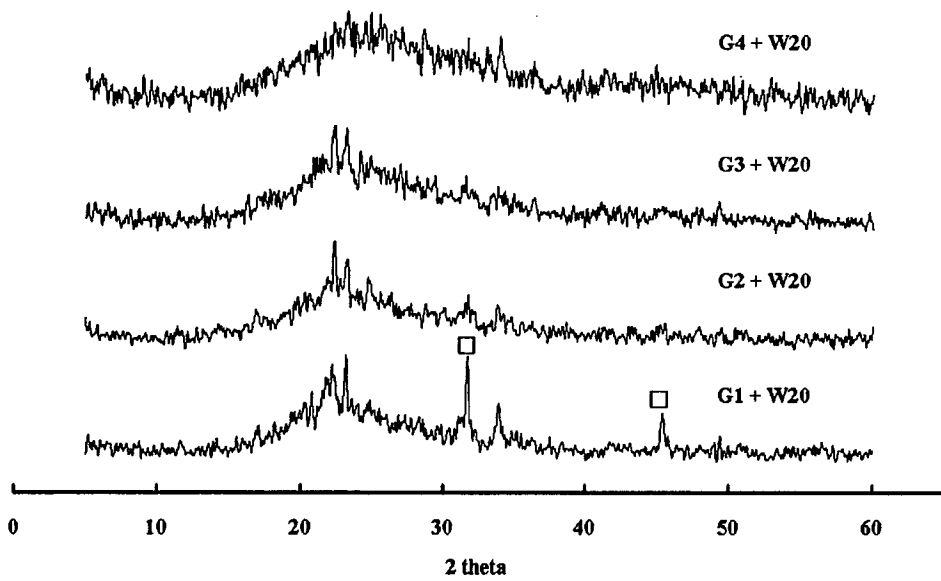


(b)

그림 3-7A. XRD patterns of solidified products with (a) different glass compositions and (b) different waste loadings.



(c)

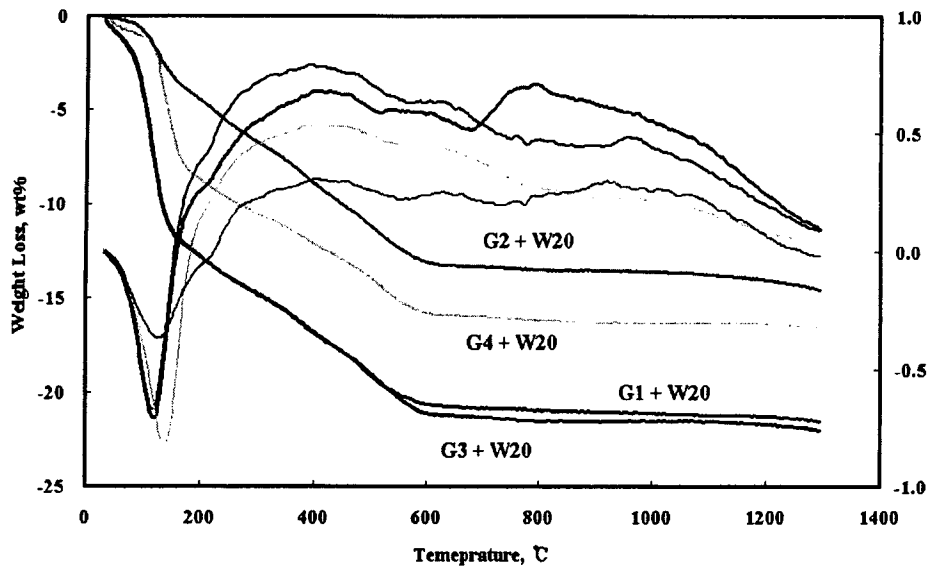


(d)

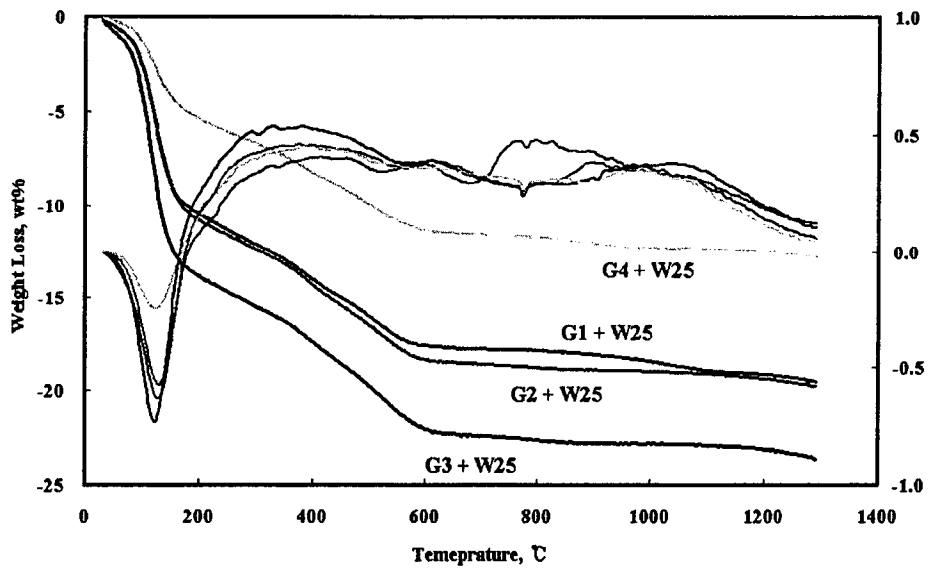
그림 3-7B. XRD patterns of solidified products at (c) W15 and (d) W20 waste loadings with different glass compositions.

분해에 의한 인의 휘발로 기인되어 감량이 일어난다.

Si-P-Al의 물질계에서 사용된 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 에 의해 NaNO_3 가 생성되며 이 물질은 약 $550\sim 600^\circ\text{C}$ 구간에서 산화되어 Na_2O 로 산화되며 NO_2 가 발생된다. 금속염화물의 처리량이 낮은 W20이나 W25에서는 TG/DTA분석으로 확인되지 않으나 W30과 W35에서는 $550\sim 600^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 뚜렷한 감량을 확인할 수 있었다. $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 는 부가된 유리의 working point수준이며 이 구간에서 유리매질은 일정 유동성을 가지며 전처리생성물들을 유리질내로 용해시키거나 차폐가 진행되는 구간이다. 염폐기물의 처리량이 늘어날수록, 이 온도구간에서 감량은 증가하며, Al 몰분율이 0.2의 경우, W20과 W25, Al 몰분율이 0.3인 경우, W15와 W20의 처리효율을 가진 시료는 이 온도구간에서 감량은 1%이하로 열적안정성을 나타내었다. 전체 시료중 열적안정성에 가장 유효한 유리조성은 G2와 G3로서, 상대적으로 G1이나 G4에 비해 열적안정성이 우수하며, 동일한 시료에 대해서도 열적 불안정성을 제어해줄 수 있는 유리조성으로 확인되었다. $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 에서 일어나는 휘발은 주로 XRD상에서 확인된 NaCl에 의한 것으로 판단된다. 붕규산 유리는 수 %이하의 금속염화물을 포용할 수 있는 능력을 가지며, XRD분석결과와 TG/DTA의 분석결과로부터, 주어진 온도에서 유동성이 큰 유리매질의 경우 열적으로 불안정한 NaCl을 포용하는 것으로 판단되었다. 이것은 주어진 염폐기물의 처리효율에 대해 유리조성의 변화에 따른 XRD상에서 NaCl의 특성피크의 감소와 유동성이 높은 유리조성에서 감량특성으로부터 유추할 수 있었다. 고흥화 또는 유리화된 시료의 온도에 따른 열감량 특성으로부터, 휘발성 염폐기물을 2차 방사성 폐기물의 발생을 최소화하면서 유리매질로 고흥화 또는 유리화시킬 수 있으며, 유리고화공정온도 1150°C 보다 높은 1200°C 내외에서도 열적안정성을 확보할 수 있는 것으로 확인되었다.

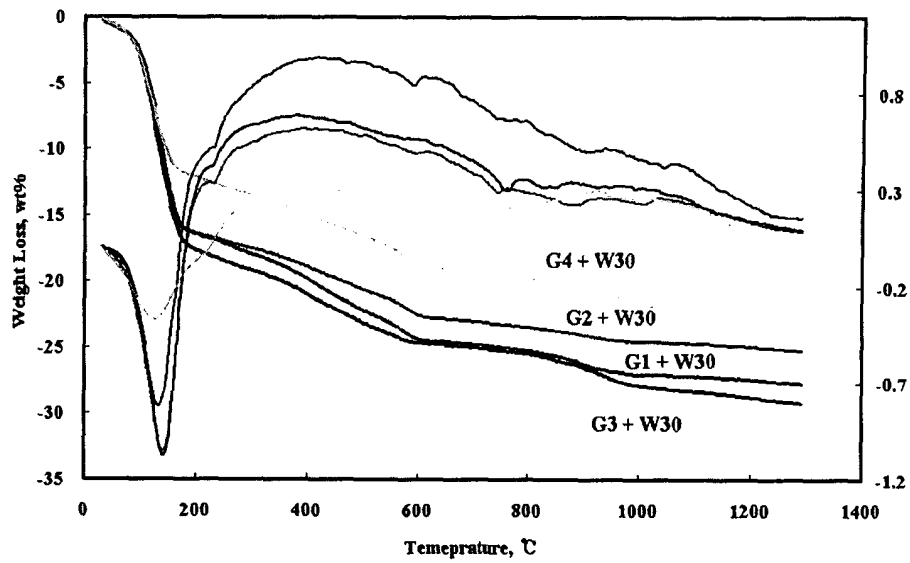


(a)

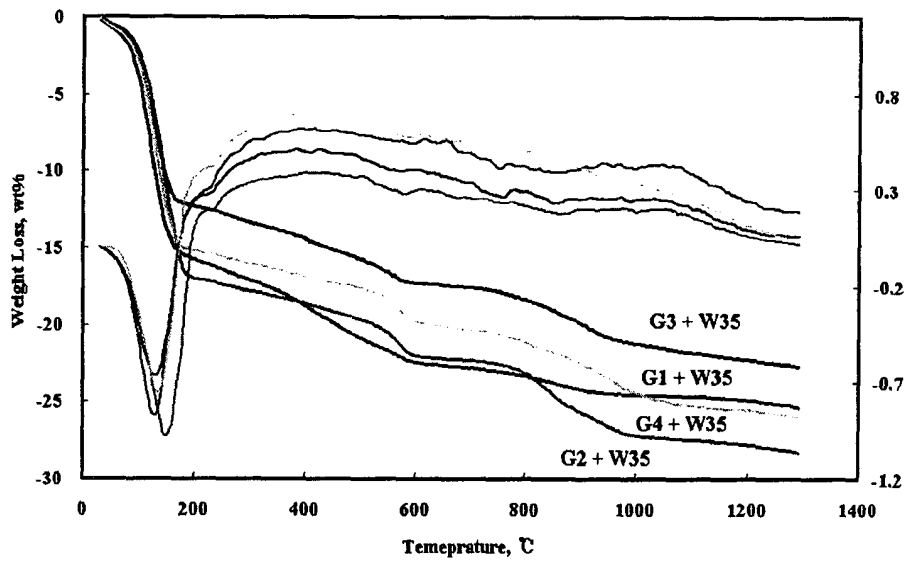


(b)

그림 3-8A. Thermal analysis of mixtures(Glass+GRSS products) at different waste loadings. (a) W20 and (b) W25 with Si/P/Al=0.4/0.4/0.2

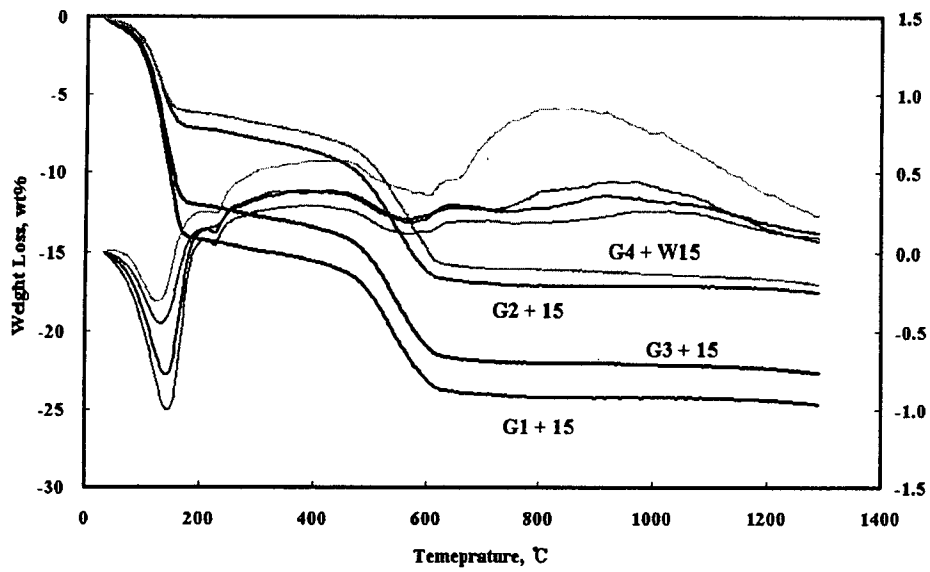


(c)

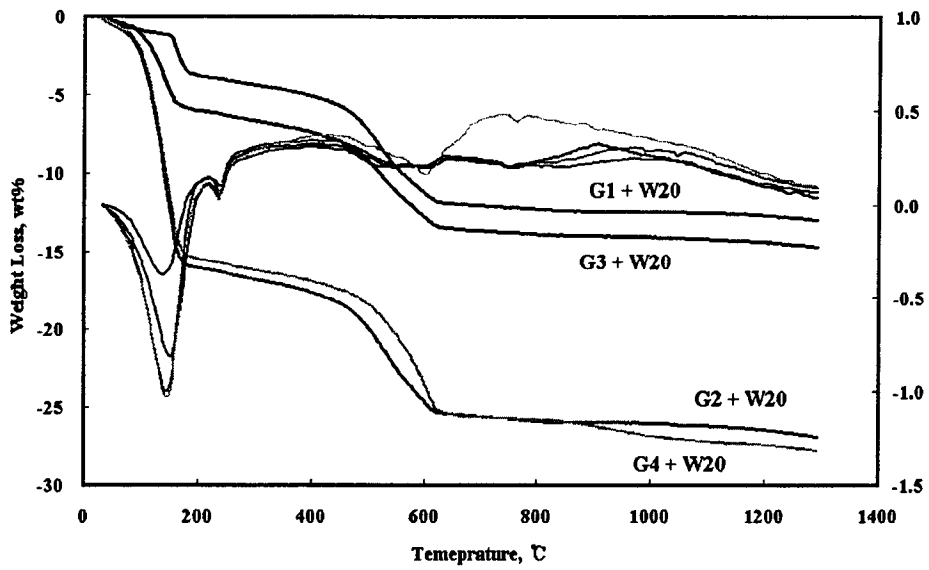


(d)

그림 3-8B. Thermal analysis of mixtures(Glass+GRSS products) at different waste loadings. (c) W30 and (d) W35 with Si/P/Al=0.4/0.4/0.2

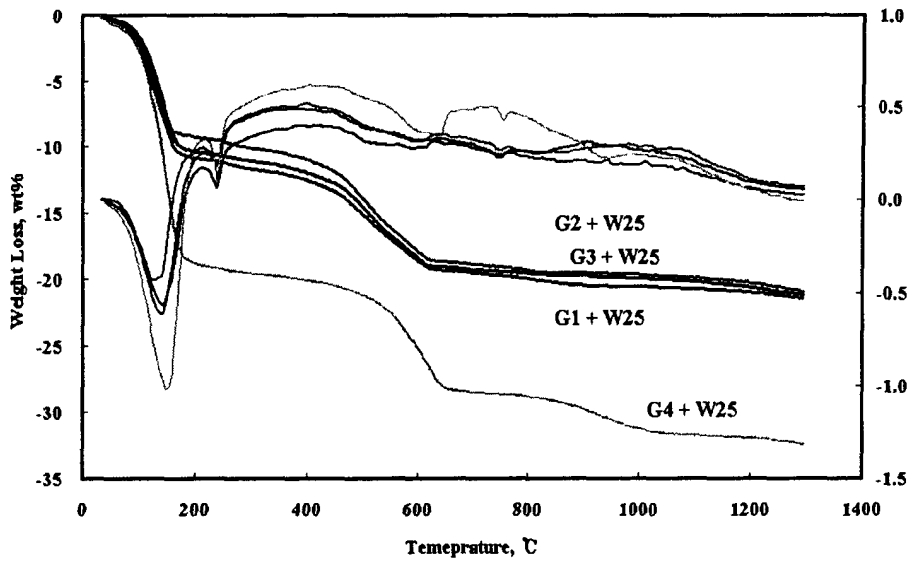


(a)

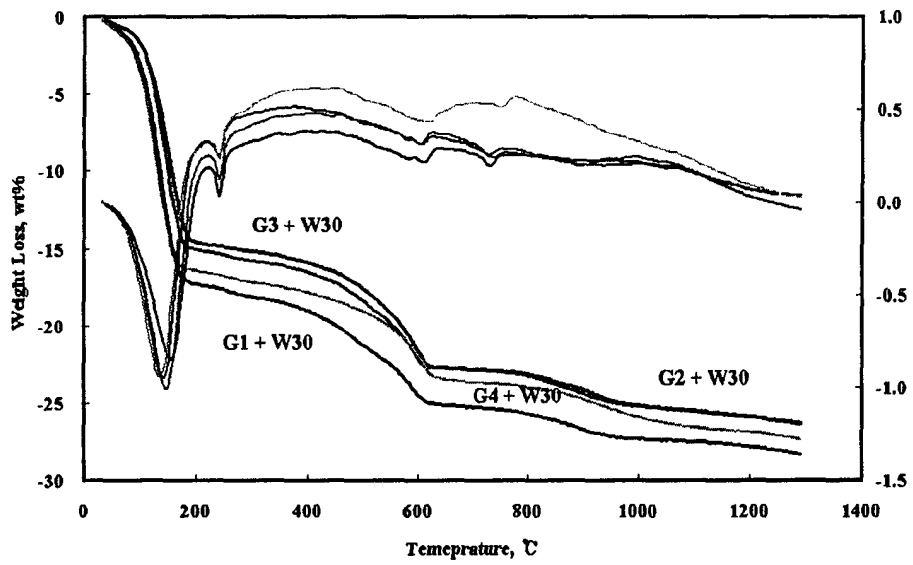


(b)

그림 3-8C. Thermal analysis of mixtures(Glass+GRSS products) at different waste loadings. (a) W15 and (b) W20 with Si/P/Al=0.35/0.35/0.3



(c)



(d)

그림 3-8D. Thermal analysis of mixtures(Glass+GRSS products) at different waste loadings. (c) W25 and (d) W30 with Si/P/Al=0.35/0.35/0.3

6. 고화체의 수화학적 안정성

그림 3-9는 고형화 또는 유리화된 시료의 유리조성변화에 따른 침출속도를 나타낸 것이다. 침출속도(Leach Rate, LR)는 다음과 같이 계산하였으며 시료의 표면적은 실제측정값이 아닌 밀도 2.3에 대해 75~200 μm 입자 1g이 가지는 겉보기 면적 0.0299 m^2/g 를 적용하였다.

$$\text{LR}_i = m_i / (f_i * \text{SA} * t) \quad (1)$$

LR_i: 원소 i의 침출속도($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)

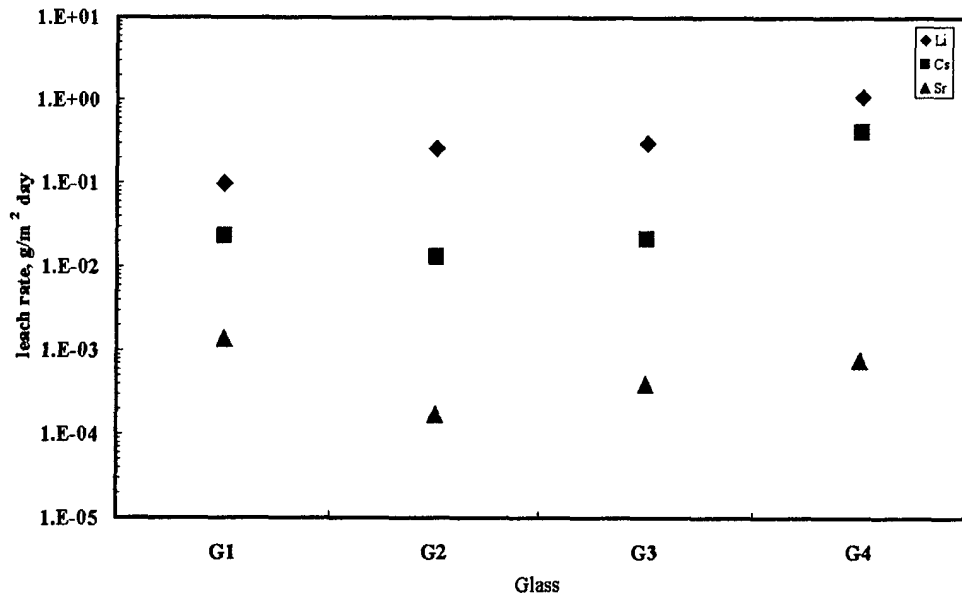
m_i : 회수침출액에서 원소 i의 질량

f_i : 침출전 시료중 i의 질량분율

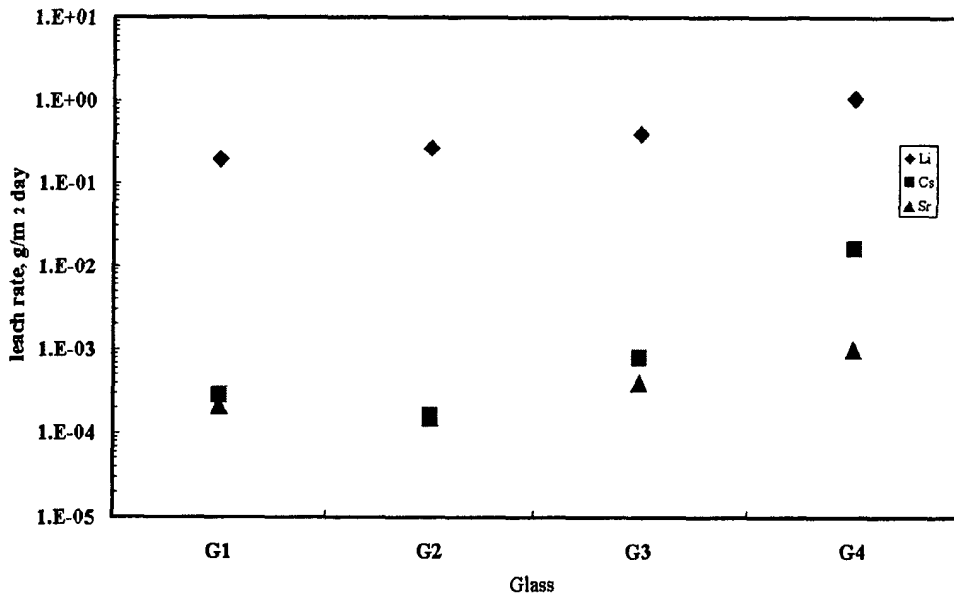
SA: 침출시료의 비표면적, 0.0299 m^2/g

t: 침출기간, 7 day

Al 몰분율이 0.2인 경우, Li는 유리조성의 변화에 따라 점진적으로 침출속도가 증가하는 반면에, Cs 및 Sr은 G2~G4는 동일한 경향을 보이지만 G1을 이용하여 고형화한 시료는 G2에 비해 높은 침출속도를 나타내었다. G1이 상대적으로 G2, G3, G4에 비해 유리매질의 작업온도가 높다는 점에서 Cs 및 Sr은 유리매질의 내구성에 의존하여 침출속도가 증가하며 이는 Cs와 Sr이 주로 유리매질 내에 존재하는 것으로 유추할 수 있다. Li는 XRD상의 결과에서 보여진 Li_3PO_4 의 결정상이 유리매질내에 안정적으로 차폐되어 있으며 유리매질의 안정성에 의존하여 Cs와 Sr와는 달리 G1에서 G4까지 침출특성이 증가하는 경향을 보이는 것이다. 특히, W20보다는 W25가 보다 낮은 침출속도를 보이는데, 이것은 주어진 물질비에 대해 W25가 가장 적합한 처리효율임을 나타내는 근거가 된다. Si-P-Al계를 이용하여 금속염화물을 처리할 경우, 여러 가지 형태의 화합물들이 형성되기 때문에 인산염으로의 전환 또는 aluminosilicate 화합물로 전환될 때 요구되는 반응비를 직접적으로 적용하여 금속염화물의 처리량을 결정할 수 없다. 그림 3-9에서 얻어진 수화학적 안정성을 나타내는 침출속도로부터, 형성되는 화합물의 안정성을 평가할 수 있으며 이것은 주어진 물질비로 가장 안정한 화합물을 형성하는 것을 의미한다. 이때, 가장 낮은 침출속도는 Cs 및 Sr이 약

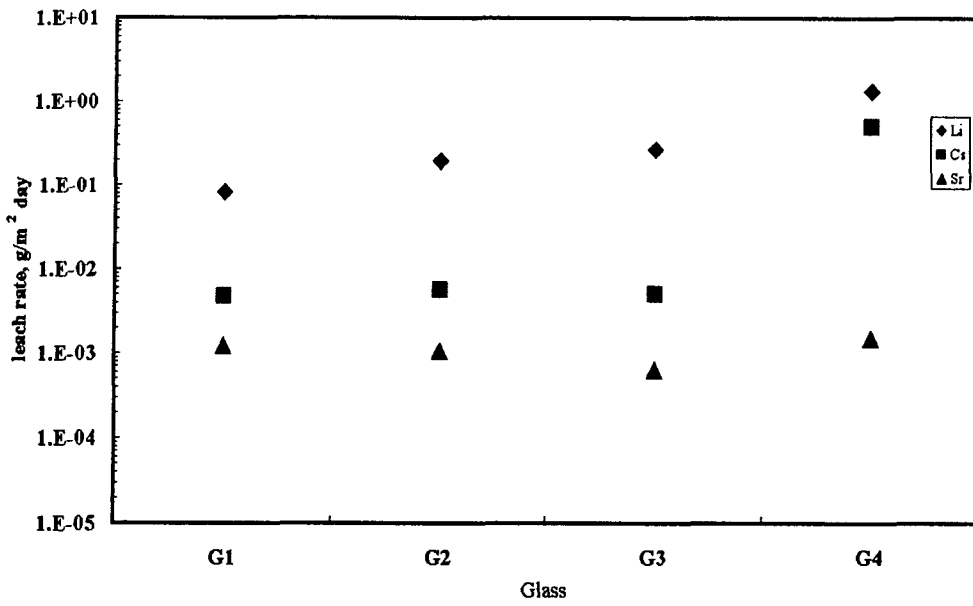


(a) W20

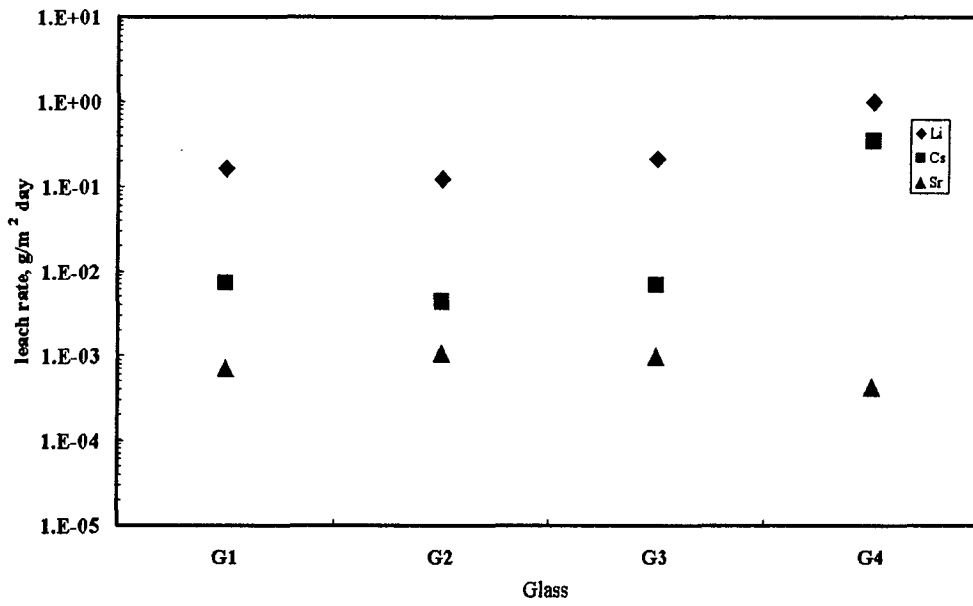


(b) W25

그림 3-9A. Leach rate of solidified products with Si/P/Al=0.4/0.4/0.2



(a) W15



(b) W20

그림 3-9B. Leach rate of solidified products with Si/P/Al=0.35/0.35/0.3

10^{-4} 을 나타내며, Li는 10^{-1} 을 나타내었다.

Al 몰분율이 0.3인 경우, Al 몰분율이 0.2인 것과는 다른 침출거동을 나타내었다. Cs 및 Sr의 침출속도는 SiO_2 의 함량이 매우 낮은 G4를 제외하고 유리매질의 종류와 무관하게 거의 일정한 값을 보였으며, 이는 Cs 및 Sr이 유리매질보다 높은 수화학적 안정성을 가진 화합물로 전환되어 있다고 볼 수 있다. 그림 2-17에서 분석된 Al의 몰분율에 따른 각 금속종의 결정상을 고려하면 이러한 침출거동이 이해될 수 있다. Al 몰분율이 0.3이상에서는 Cs 및 Sr은 aluminosilicate 화합물을 형성하며 그 이하의 몰분율에서는 인산염이나 비정질상이 형성된다. 유리매질을 이용한 고형화시료는 이러한 화학적 거동에 의해 Al 몰분율이 0.3에서 유리매질의 조성변화에 무관하게 일정한 침출속도를 나타내는 것으로 유추할 수 있다. Al 몰분율이 0.2일 때는 Cs나 Sr은 인산염이나 비정질상으로 존재하며 이러한 상들은 부가된 유리매질내에 존재하기 때문에 유리조성의 내구성에 따라 침출거동이 변화하게 되는 것이다.

침출특성을 조사한 시료들은 TG/DTA분석에서 얻어진 것처럼, 열적으로 안정한 물질비를 가지며, 특히 G2와 G3는 600°C 이상에서는 무게변화가 거의 없는 조성으로, 방사성 핵종으로 고려되는 Cs 및 Sr의 침출속도는 낮은 값을 나타낸다., 이는 ANL의 제올라이트법을 이용하여 얻은 고화체보다 약 100배이상 높은 핵종의 고정화 효과를 보이는 것으로 제올라이트법보다 GRSS법이 핵종의 고정화에 보다 유리함을 보여주는 자료이다.

표 3-5는 XRD 및 TGA의 결과로부터 얻어진 적정처리량인 W20에 대한 고형화 시료의 조성을 초기 물질투입에 대한 계산값과 분석값을 산화물상태로 환산하여 나타낸 것이다. 얻어진 분석값은 몇몇 성분을 제외하고 계산값과 10%내외의 오차를 가지며 유사한 값을 나타내었다. 특히, Cs 및 Sr은 분석오차수준내에서 큰 차이를 나타내지 않았다. 고형화시료가 1100°C 에서 제조되었다는 점에서, 주어진 조성값은 휘발성이 높은 방사성 핵종인 Cs가 고형화시료내에 열적안정성을 가지며 고정화되어 있음을 말해주며, 이는 이전실험결과에서와 같은 결과이며, GRSS법이 휘발성이 큰 폐용융염의 고화에 대한 열적 안정성을 확보할 수 있는 매우 유효한 방법임을 말해주는 하나의 근거가 된다.

表 3-5. Composition of solidified products before and after heat-treatment.
(unit: wt%)

	Al=0.2, G2, W20		Al=0.3, G2, W20	
	Calculated	Measured	Calculated	Measured
Li ₂ O	5.03	4.97	5.21	4.65
Na ₂ O	12.30	9.48	11.57	16.40
Cs ₂ O	0.90	0.87	0.94	0.94
Al ₂ O ₃	9.94	11.20	12.63	12.00
SiO ₂	43.92	44.25	42.99	39.90
P ₂ O ₅	13.51	13.59	12.25	10.70
B ₂ O ₃	13.14	14.33	13.14	14.10
CaO	0.92	0.94	0.92	0.97
SrO	0.33	0.38	0.34	0.39

7. 고화체의 미세구조

그림 3-7의 XRD 분석결과에서 본 것처럼, 고형화시료에는 결정상으로 Li_3PO_4 가 존재한다. 붕규산 유리와 인산염과의 상용성은 거시적 상분리나 고화체로 고려되는 고형화시료의 균일성에도 영향을 미친다. 본 연구에서 설정된 유리 조성인 G1~G4는 붕규산 유리가 건조생성물과 고온에서 고형화될 때, 단순히 물리적 결합제(binder)로 기능하는지, 또는 화학적 결합제로 사용될 수 있는지에 대한 특성을 보기 위해 설정된 것으로, G2와 G3는 SiO_2 의 조성비를 점진적으로 낮춘 것이며, G4는 극단적인 경우로, 동일한 온도조건에서 완전한 유리질로 변화되는 것을 조사하기 위해 설정되었다. 상기의 유리조성으로 제조된 시료에 대해 EPMA를 이용하여 원소분포를 측정된 결과를 그림 3-10에 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼, Si(Si-rich phase)와 G1~G3의 조건에서, Si와 P는 분리되어 존재하는 것을 볼 수 있으며, G4의 경우는 측정된 모든 원소가 균일하게 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. 특히, Al은 Si나 P가 많이 존재하는 두 상에 대해 균일하게 분포되어 존재한다. 겔화생성물내에는 금속규산 알루미늄(metal aluminosilicate), 금속인산알루미늄(metal aluminophosphate) 및 금속인산염(metal phosphate)등이 결정질 또는 비결정질로 존재하며, 붕규산 유리와 혼합되어 고온에서 처리될 경우, 그림 3-10에서처럼, Si가 많이 존재하는 겔화생성물은 붕규산 유리와 하나의 상으로 거동하며, P를 포함하는 상은 거시적 상분리는 없으나 미시적으로 Si가 많은 비정질상과 분리되어 존재한다. 이러한 경향은 G4의 조건에서는 완전히 사라지며, 균일한 비정질상을 형성한다. 이는 붕규산 유리가 겔화생성물과 단순히 물리적 결합로 거동하기보다는 미시적으로 화학적 결합제의 특성을 가짐을 의미하며, 이러한 결과로, G2의 경우에 존재하는 P가 많이 존재하는 상은 Si가 존재하는 상과 뚜렷한 경계면(grain boundary)을 이루며 분리되어 있지 않으며, Al의 분포에서 보는 것처럼, 경계면간 화학적 결합을 가지고 있는 것으로 판단할 수 있다. 붕규산 유리와 Si를 포함하는 겔화생성물은 하나의 상으로 존재하는 반면에, P를 포함하는 겔화생성물은 붕규산 유리와 미시적으로 분리되어 존재하나 경계면은 G4의 결과로부터, 화학적으로 두 상간 결합되어 존재하는 형태로 고형화시료가 얻어지며, 사용된 유리조성의 최적성은 수화학적 안정성을 고려하여 결정되어야 한다.

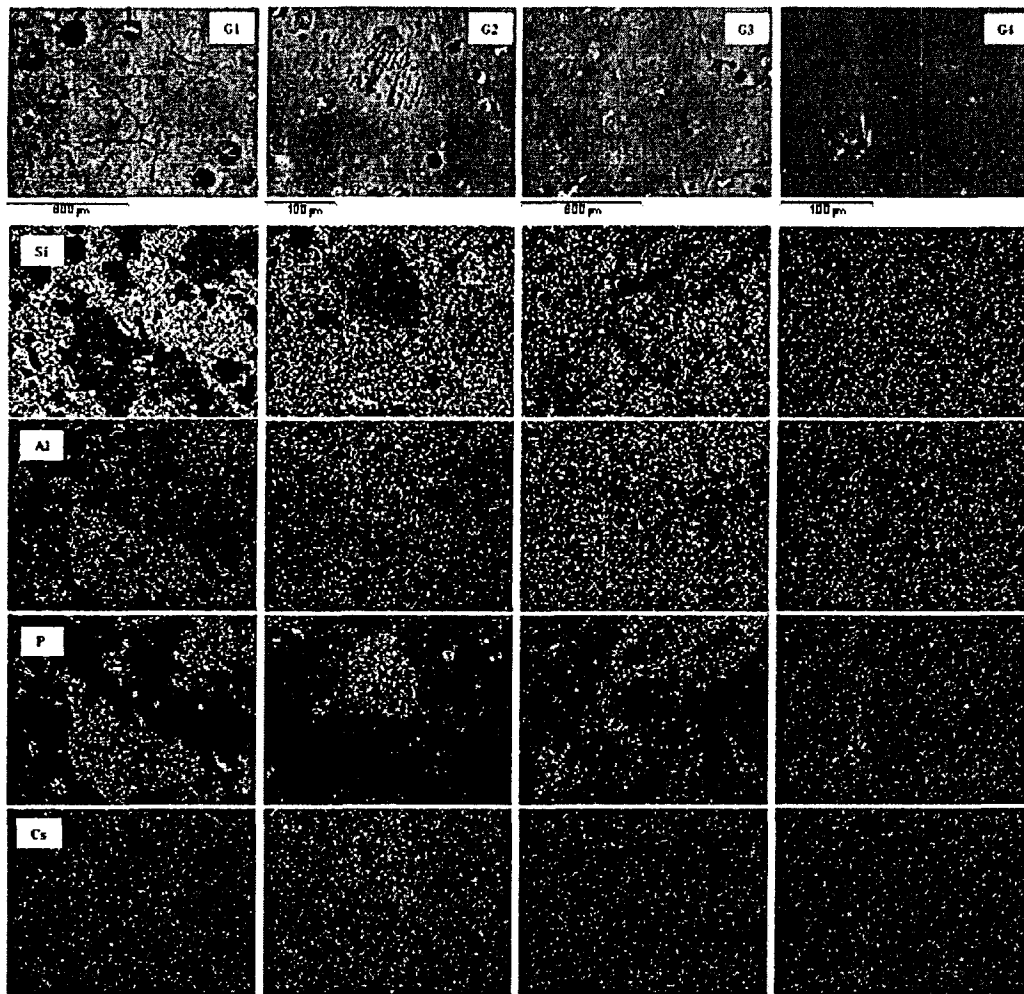


그림 3-10. Morphology of solidified products with different glass powder.
 (Si/P/Al=0.35/0.35/0.3, W15)

그림 3-9에서 얻어진 PCT법에 의한 수화학적 안정성의 평가와 아울러, 휘발특성평가로부터, Al의 몰분율이 0.2인 경우에는 G2유리조성에서 W20~W25의 조건이 유효하며, Al의 몰분율이 0.3인 경우에는, G2유리조성에서 W15~W20의 조건이 유효하다고 할 수 있다.

상기의 EPMA에 의한 원소분석을 바탕으로, 붕규산 유리를 이용한 겔화생성물의 고형화 특성을 그림 3-11과 같이 모식화하여 나타낼 수 있다. 붕규산 유리는 거시적으로는 인산염과 상용성이 낮은 특성을 가지나, 겔화생성물중의 하나인 규산화합물은 붕규산 유리와 반응하여 하나의 비정질 상으로 얻어진다. 따라서, 규산화합물의 경우, 붕규산 유리에 "dissolution" 되는 반면에 인산화합물은 이러한 비정질상에 의해 "encapsulation"된다. 이러한 효과에 의해 PCT법의 침출조건하에서 불안정상들은 안정화되어지며, monolithic wasteform이 형성되어진다.

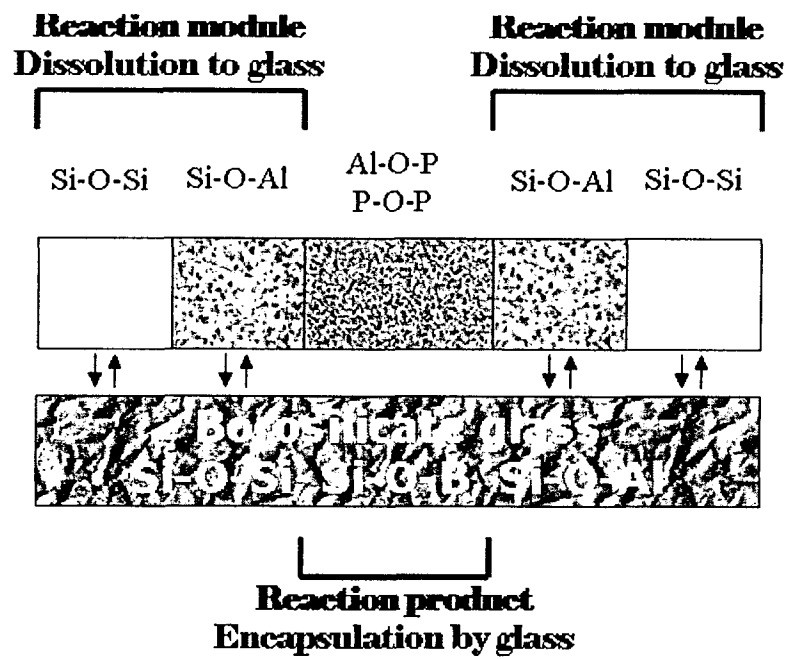


그림 3-11 Schematic model of solidification of gel products by borosilicate glass as a binder.

8. 결 론

GRSS법에서 제시된 반응시스템을 이용하여 염 폐기물을 화학적으로 전환시켜 얻어진 겔화생성물에 대한 최적 반응비를 조사하고 주어진 붕규산 유리와 겔화생성물간의 상호작용을 평가함으로써, 고흥화특성을 확인하였다. 이로부터, 최적 반응비는 W20~W25영역으로 처리효율은 약 16~19%를 가지며 이는 ANL의 방법에 비해 약 2배이상의 높은 값을 의미한다. 붕규산유리는 겔화생성물내에 존재하는 규산화합물을 비정질상으로 전환시키는 화학적 기능과 아울러 인산화합물은 생성된 비정질상에 의해 차폐되는 물리적 기능을 동시에 가지고 있다. 유리조성의 변화를 통해 대부분의 안산화합물들과 비정질상간의 계면은 화학적으로 결합되어 존재하며, 이러한 현상에 의해 monolithic wasteform의 제조가 가능하다.

제 3 절 유리종류에 따른 고형화특성

1. 개 요

겔화 반응시스템을 통하여 염폐기물을 열적 수화학적으로 안정한 화합물로 전환시켜 monolithic wasteform을 제조함에 있어 지금까지 최적 반응비의 설정과 유리매질과 겔화생성물간의 반응특성 그리고 안정화 효과에 대하여 조사하였다. 물리화학적 결합제로서, 유리매질에 대한 혼합비는 최종 처분되어지는 부피와 아울러 고화체의 균질성과 성상에도 큰 영향을 미친다. 미국의 제올라이트를 이용한 고화법에서는 25wt%의 유리를 사용하여 monolithic wasteform을 제조하였으며, 열처리에 대한 온도제한성에 의해 915℃를 고화온도로 설정하였다. GRSS법에서는 지금까지 약 52wt%의 유리를 첨가하여 1100℃에서 고화체를 제조하였다. 주어진 임의의 유리혼합비의 적정성과 아울러 온도조건 및 유리자체의 상용성을 평가하기 위해 본 절에서는 3종류의 유리에 대하여 온도 및 혼합비를 달리 하여 고형화특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험내용

가. 실험재료

Sodium silicate(Si, 36wt% Na₂O, 64wt% SiO₂, Junsei, Japan)를 이용하였으며 겔을 형성시키기 위해 사용되는 산으로 인산(P, phosphoric acid, 85% purity, Junsei, Japan), Al(NO₃)₃ · 9H₂O(Al, 99% purity, Showa, Japan)를 사용하였다. 방사성 폐기물의 모의시약으로 LiCl, CsCl, SrCl₂ · 6H₂O(99% purity, Merck, Germany)를 이용하였다.

나. 실험방법

최적 물질계인 Si/P/Al의 몰비를 0.4/0.4/0.2로 하여 염폐기물의 처리량을 W20으로 하여 겔화시스템을 구성하였다. 반응물을 탈이온수 50~100ml에 넣어 용해시킨 후, 1분간 혼합하였다. 혼합용액은 플라스틱용기로 옮긴 후, 밀봉하여

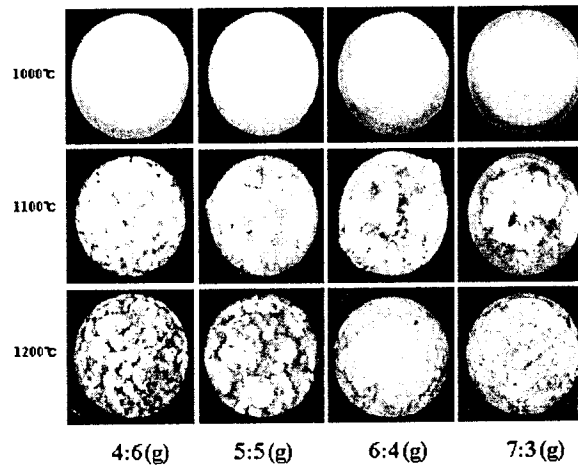
70°C에서 7일간 겔화 및 숙성을 시켰으며, 110°C에서 2일간 건조하여 반응생성물을 얻었다. 건조된 시료를 150 μ m이하로 분말화하여 동일한 크기수준의 두 종류의 붕규산 유리(R7T7조성, modified R7T7)와 알루미늄 규산유리를 30~60wt%로 혼합하여 1000~1200°C에서 두 시간동안 열처리하여 고형화 생성물을 제조하였다. 얻어진 시료는 단기간 침출시험법인 PCT법을 이용하여 수화학적 안정성을 비교하였다. 표 3-6은 사용된 유리의 조성을 나타낸 것이다.

3. 유리매질에 따른 고화체의 성상

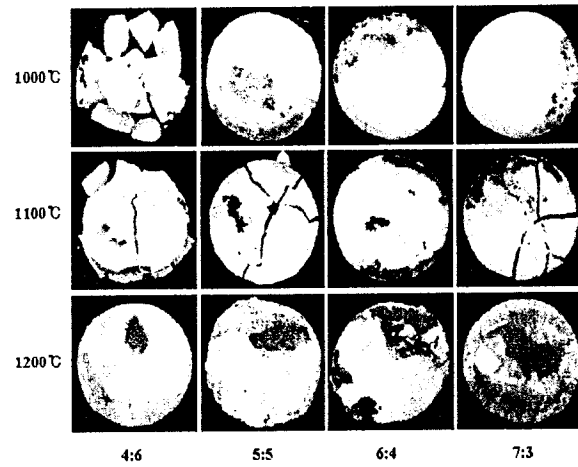
물리화학적 결합체로서 사용되는 유리는 사용되는 온도에 따라 그 열적 특성이 적절히 조절되어야 한다. 또한 결합체와 그 대상이 되는 화합물간의 상용성 또는 반응특성에 의존하여 생성물의 특성이 결정되어진다. 본 절에서 사용된 붕규산 유리의 경우, 용융점을 낮추어 주기 위해 알칼리 산화물을 상대적으로 많이 사용한 유리이다. 최적 waste loading을 확인하기 위해 사용된 붕규산 유리는 용융점제어를 위해 상대적으로 많은 양의 B₂O₃를 이용한 것이다. B₂O₃가 상대적으로 많을수록, 동일한 용융점하에서 보다 높은 내구성을 가지며, 화학적 안정성도 높다. 알칼리 산화물이 많을수록 동일한 용융점을 가질 경우, 내구성은 상대적으로 낮으나, 고온에서 화학적 반응특성이 높은 경향을 가진다. 이는 본 절에서 최적혼합비를 찾고자 함에 있어, 유리매질의 상대적인 양의 차이에 의한 불안정상의 불완전한 안정화효과를 최소화하는 것이 필요하기 때문에, 알칼리 산화물이 상대적으로 많은 R7T7조성을 사용하였다. 붕규산 유리를 이용하여 제조된 고형화시료의 원소분포에서 확인된 것처럼, Al은 인산화합물과 규산 화합물에 균일하게 분포되어 존재한다. 이는 반응시스템의 안정화특성에서도 나타낸 것처럼, Al이 두 물질간에 가교역활을 하므로서 전체적으로 상분리가 없는 고형화 시료를 만들 수 있다. 그러나 붕규산 유리가 50wt%이상 존재하기 때문에 이러한 효과는 제한적일 수 밖에 없다. 이러한 점을 고려하여, Al이 가지는 기교적 특성을 이용할 수 있는 결합체로서 본 절에서는 aluminosilicate glass도 사용하여 그 특성을 평가하고자 하였다.

表 3-6. Batch compositions of three glasses as a binder (wt%)

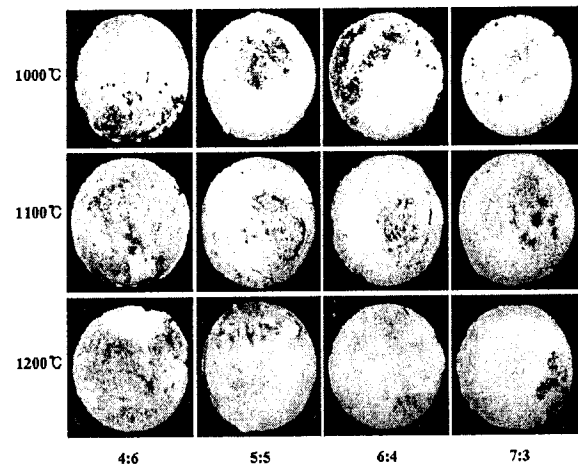
	Li ₂ O	Na ₂ O	CaO	ZnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃
R7T7(R0)	2.39	11.90	4.88	3.02	54.94	5.93	16.54
Modified R7T7(R1)	2.88	12.03	8.28	3.63	50.46	7.14	15.58
Aluminosilicate(Al)		11.80			68.70	19.50	



(a) aluminosilicate glass



(b) borosilicate glass(R7T7)



(c) borosilicate glass(modified R7T7)

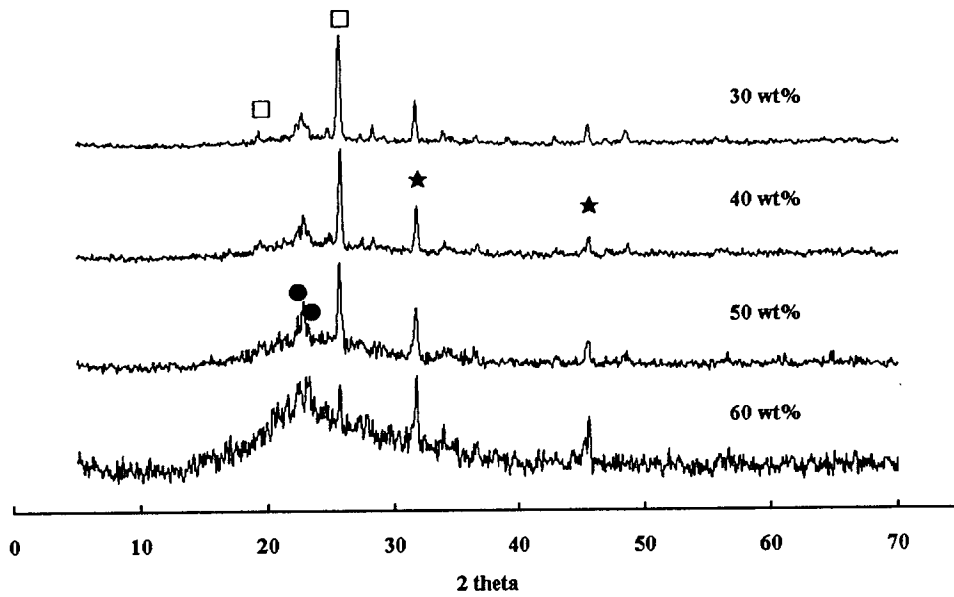
그림 3-12. Photograph of solidified products prepared by different glasses.

그림 3-12는 세 가지 종류의 유리에 대하여 혼합비 및 제조온도를 달리하여 만들어진 고형화 시료의 실제 성상을 사진으로 나타낸 것이다. 사진에서 보는 것처럼, 규산 알루미늄 유리를 이용한 시료가 붕규산 유리를 이용한 시료에 비해 그 거시적 성상이 보다 우수한 것을 볼 수 있다. 규산 알루미늄의 경우, 온도 및 혼합비에 따른 거시적 상분리는 나타나지 않았으며, 균질한 시료를 얻을 수 있었다. 붕규산 유리인 R7T7이나 modified R7T7의 경우에는 유리의 함량이 높은 경우에는 상분리가 나타났으며, 유리의 함량이 낮을수록 전체적으로 균질한 고형화 시료를 얻을 수 있었다. 유리의 함량에 따른 차이는 주어진 유리와 인산염과의 상용성을 보여주는 하나의 증거가 된다. 즉, 붕규산 유리의 함량이 높은 경우, 낮은 상대적으로 낮은 온도, 즉, 충분히 유리를 용융시킬 수 없는 온도에서는 표면간 반응에 의해 결합특성을 나타내므로, 거시적 상분리없이 존재하나, 유리가 충분히 녹을 수 있는 적정온도에서는 겔화생성물과의 상용성에 따라 상분리가 발생된다. 보다 더 높은 온도에서는 그림에서 보는 것처럼, 완전히 용융된 상태의 성상을 보이며, 이는 앞절의 G4조건에서 얻어졌던 것과 같이 인산염과 반응하여 균질한 성상을 보여준다.

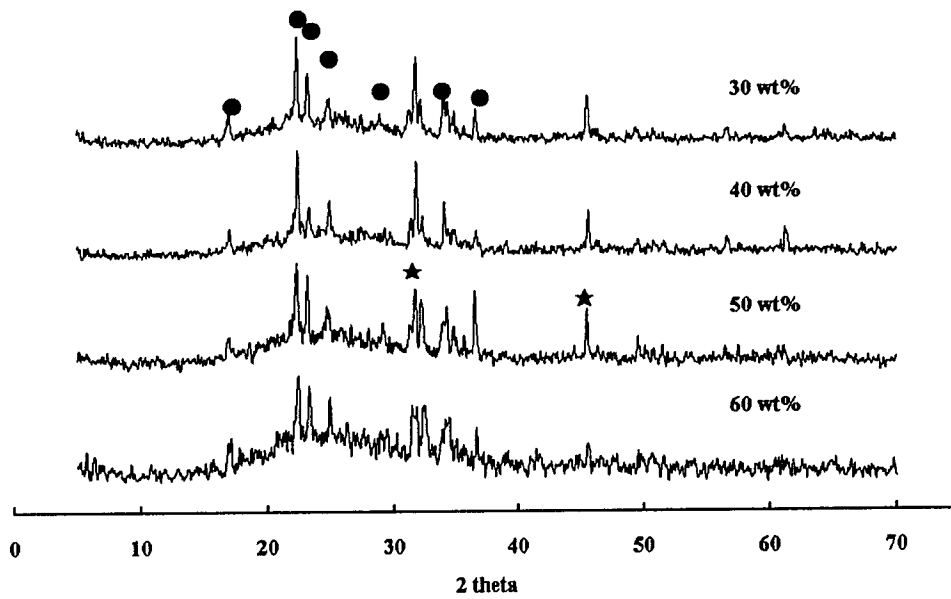
특히, 유리의 혼합비가 30wt%인 경우에도 monolithic wasteform의 제조가 가능함을 그림3-12를 통해 알 수 있다. 입자가 구형이고 closed packing이라 할 때, 빈 공간의 부피는 약 68~70%이며, 결합제가 그 빈 공간을 채운다고 할 때, 동일한 밀도하에서 필요한 결합제의 무게비는 30wt%내외가 된다. 겔화 생성물 자체로도 어느정도의 고형화가 가능하나, 만족할만한 수준의 고형화시료를 얻기해서는 상대적으로 높은 온도를 필요로 하는 반면에, 결합제로서 유리를 사용할 경우, 30wt%에서도 우수한 성상의 고화체를 제조할 수 있음을 알 수 있다. 그러나, 혼합비가 낮을수록, encapsulation되어야 하는 상이 외부로 노출될 가능성을 가지며 이는 내침출특성에 영향을 미치므로, 수화학적 안정성을 고려하여 최적 혼합비가 설정되어야 한다.

4. 유리매질에 따른 고화체의 결정상의 변화

그림 3-13은 유리의 혼합비에 따라 얻어진 고형화 시료의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 규산 알루미늄을 이용한 고형화시료는 주 결정상으로 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 의



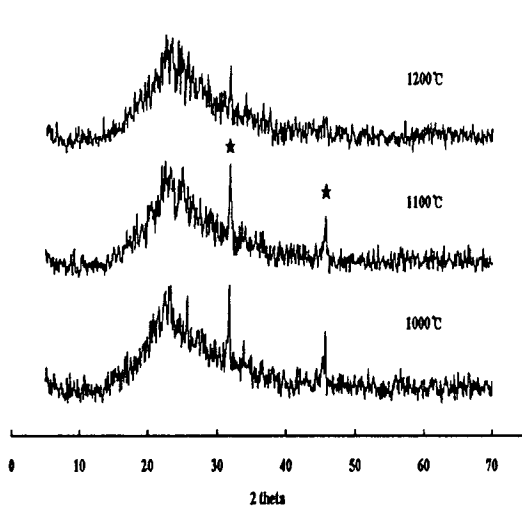
(a) aluminosilicate glass



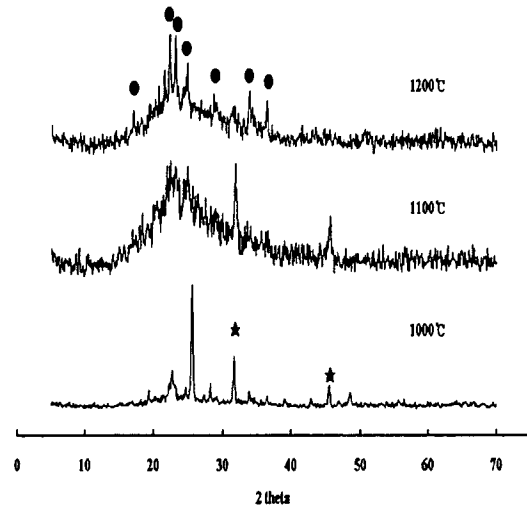
(b) borosilicate glass

그림 3-13. 유리매질의 혼합비에 따른 고형화시료의 XRD pattern.

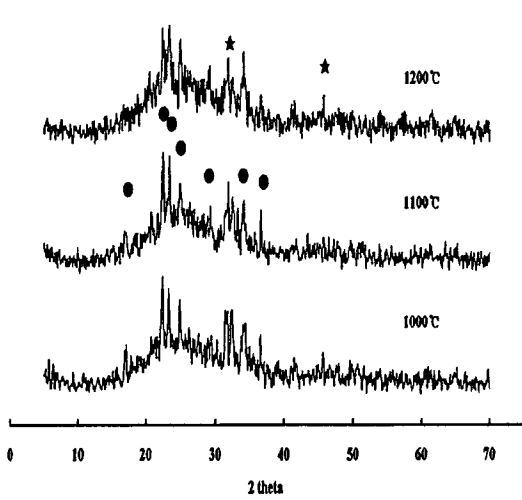
(\square : $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, \bullet : Li_3PO_4 , \star : NaCl)



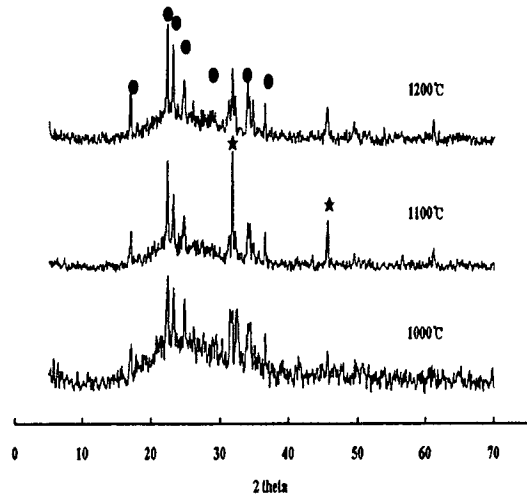
(a) 60wt% aluminosilicate glass



(b) 30wt% aluminosilicate glass



(c) 60wt% borosilicate glass



(d) 30wt% borosilicate glass

그림 3-14. 유리혼합비 및 온도에 따른 고형화 시료의 XRD pattern.

(□: $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, ●: Li_3PO_4 , ★: NaCl)

화합물을 가지는 반면에, 붕규산 유리의 경우는 앞에서 나타낸 것과 같이 Li_3PO_4 가 형성되었다.

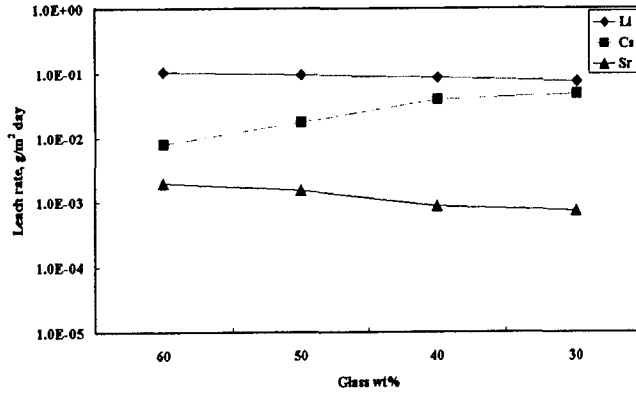
규산알루미늄을 사용한 경우에도 Li_3PO_4 의 결정상을 일부 확인할 수 있으나, 붕규산 유리를 이용하여 얻어진 고행화시료에 나타나지 않는 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 의 존재는 주어진 유리와 겔화생성물간의 반응특성이 차이가 있음을 말해준다. Si-P-Al계는 금속원소들과 반응하여 먼저 aluminosilicate를 형성하며, 그 후차적 반응으로, Li_3PO_4 나 aluminophosphate와 같은 화합물로 전환시킨다. 겔화생성물내에 존재할 수 있는 이러한 화합물들중에, 규산알루미늄 유리의 경우는 인산화합물들을 효과적으로 비정질상으로 전환시키는 반면에, 붕규산 유리는 알루미늄 규산 화합물들을 비정질상으로 전환시키는 것으로 판단할 수 있다. 붕규산 유리를 사용한 고행화시료는 유리혼합비에 상관없이 모든 조건에서 Li_3PO_4 가 존재하며, 이는 앞서 확인된 붕규산 유리와 인산염과의 낮은 상용성에 기인되는 것이다. 이러한 현상으로 인해 그림 3-12에서 보여진 고행화시료의 성상에 차이를 나타내는 것으로 판단된다. 이러한 효과는 그림 3-14에서 보다 명확하게 볼 수 있다. 그림 3-14는 유리 혼합비와 온도에 따른 시료의 XRD pattern을 나타낸 것으로, 유리의 혼합비가 60wt%인 경우, 붕규산 유리는 Li_3PO_4 가 1200°C에서도 유지되는 반면에, 규산알루미늄 유리의 경우에는 Li_3PO_4 를 확인할 수 없었으며, 비정질상의 특성을 나타내었다. 유리혼합비가 30wt%인 경우에는 규산알루미늄 유리의 경우, 1200°C에서 Li_3PO_4 를 확인할 수 있었으나, 그 이하의 온도에서는 확인되지 않은 반면에, 붕규산 유리의 경우, Li_3PO_4 를 뚜렷이 확인할 수 있었다.

유리의 종류에 따른 고행화 시료내에 존재하는 결정상의 차이는 겔화생성물내 존재하는 두 종류의 화합물에 대한 화학적 결합제로서의 특성차이를 나타내는 중요한 증거가 된다. 붕규산 유리알루미늄 규산 유리의 차이는 B 또는 Al의 존재량의 차이에 기인된다. B의 존재는 규산화합물들의 비정질화에 큰 영향을 미치며, 화학적 기능이 이러한 생성물에 보다 큰 영향을 미친다고 할 수 있으며, Al의 존재는 인산화합물에 대한 화학적 결합제로서의 기능을 향상시켜준다고 할 수 있다. 즉, 붕규산 유리내에 존재하는 Al의 상대적 양에 의존하여 고행화 시료의 성상에 영향을 줄 수 있으며, 앞절에서 적용된 유리인 G1~G4의 경우에 확인된 화학적 기능은 그 유리들내에 존재하는 Al에 의한 것임을 알 수 있다. monolithic wasteform의 제조관점에서 Al의 조성이 상대적으로 높은 유리를 사

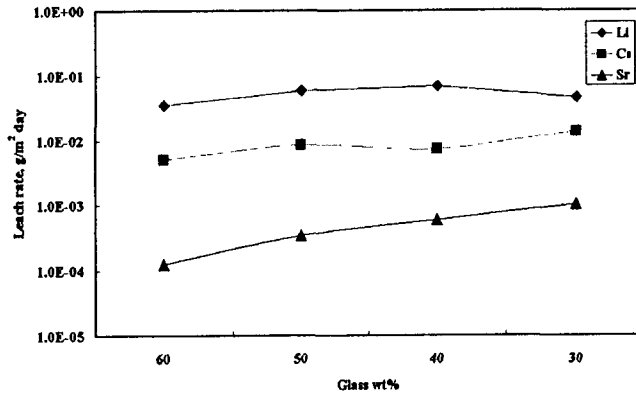
용하는 것이 바람직하나, Al의 양이 증가할수록, 유리의 열적 특성이 높아지며, 이는 제조공정온도의 상승을 유발할 수 있으므로, 수화학적 안정성과 열적 안정성을 고려하여 유리의 조성이 결정되어야 할 것이다. 유리혼합비에 따른 성상의 변화와 결정상의 분석결과로부터, 처분부피의 관점에서 보다 낮은 유리혼합비가 유리할 것으로 판단되나, 이는 수화학적 안정성과 같이 고려되어야 한다.

5. 유리매질에 따른 고화체의 수화학적 안정성

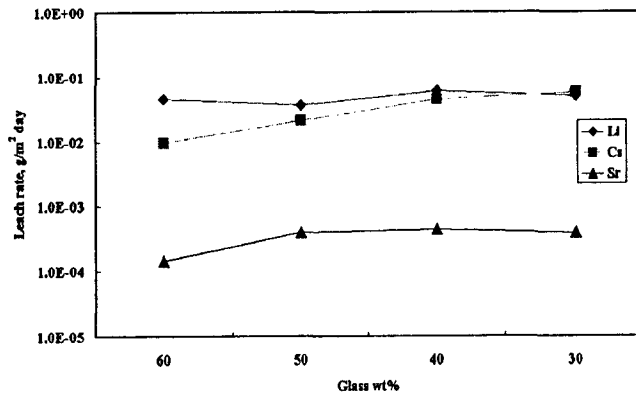
그림 3-15는 1100℃에서 두시간동안 열처리하여 얻어진 고형화시료의 유리혼합비에 따른 수화학적 안정성을 PCT법으로 평가하여 침출속도로 나타낸 것이다. Li의 경우, 유리의 종류에 상관없이 혼합비에 따른 침출속도의 차이는 크지 않았다. Li의 경우, PCT법의 침출조건하에서 불안정성은 대부분이 Li_3PO_4 에 의존적이므로, 유리혼합비의 감소는 그에 상응하여 Li_3PO_4 가 증가되므로, 존재하는 원소의 양에 의존적인 Li의 침출속도는 그에 상응하여 변화한다. 혼합비에 따른 침출속도의 변화가 크지 않음은 결정상인 Li_3PO_4 의 용해도에 의존적이기 때문인 것으로 판단된다. Cs는 혼합비가 감소함에 따라 침출속도가 증가하며, 이는 유리매질의 안정화 효과에 의한 것이다. 즉, 겔화 생성물내에 Cs는 주로 규산알루미늄 화합물로 존재하며 이러한 화합물은 주어진 유리에 의해 비정질상으로 변환되므로, 유리매질의 수화학적 안정성에 의해 영향을 받는다. 특히, 유리혼합비가 낮다는 것은 불안정상을 안정상으로 바꾸어줄수 있는 안정화 효과가 낮아짐을 의미하며, 이는 일반적으로 예측가능한 경향이다. Sr의 경우에는 붕규산 유리를 사용한 고형화시료에서는 예측가능한 변화 즉, 유리 혼합비가 낮음에 따라 침출속도가 높아지는 경향을 따르는 반면에, 규산알루미늄 유리를 사용한 시료의 경우에는 다소 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 Al이 많은 유리가 인산염을 비정질화하는 실험결과로부터 해석될수 있다. Si-P-Al계에서 Sr은 Al이 0.2이하의 몰분율을 가질때 인산염으로 존재하며, 이 화합물은 수화학적으로 매우 안정한 화합물이다. 유리의 혼합비가 높다는 것은 인산염으로 존재하는 Sr 화합물을 비정질상의 형태로 고형화시킴을 의미하며, 이렇게 형성된 물질의 수화학적 안정성이 단순히 인산염으로 존재하고 있는 것보다 낮아, 유리혼합비가 감소할수록, 그 침출속도가 낮아지는 것으로 볼 수 있다. 각 원소들의 수화학적 안정성의 관점에서



(a) aluminosilicate glass

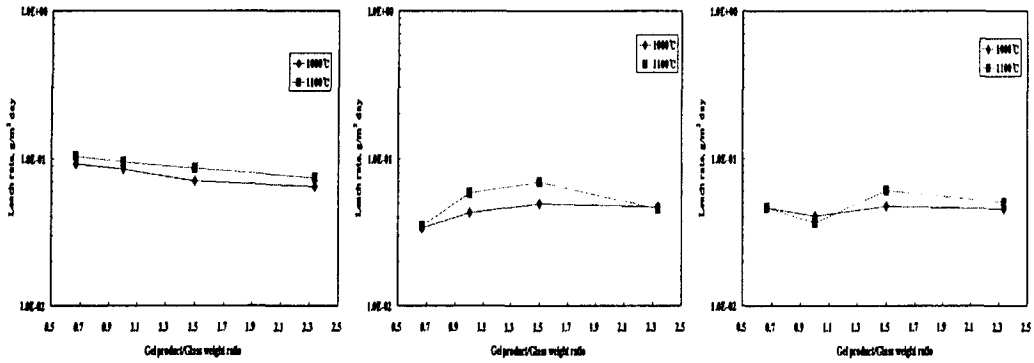


(b) borosilicate glass(R7T7)

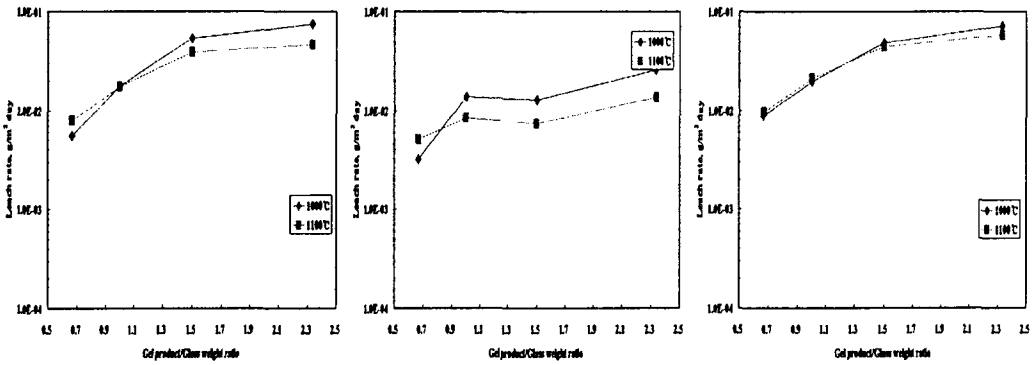


(c) borosilicate glass(modified R7T7)

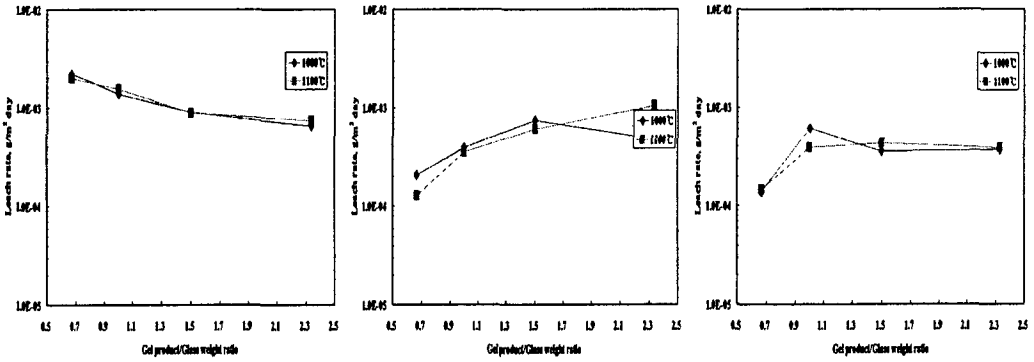
그림 3-15. 유리혼합비에 따른 고흥화시료내 Li, Cs, Sr의 침출속도.
(1100°C for 2hrs)



(a) Li



(b) Cs



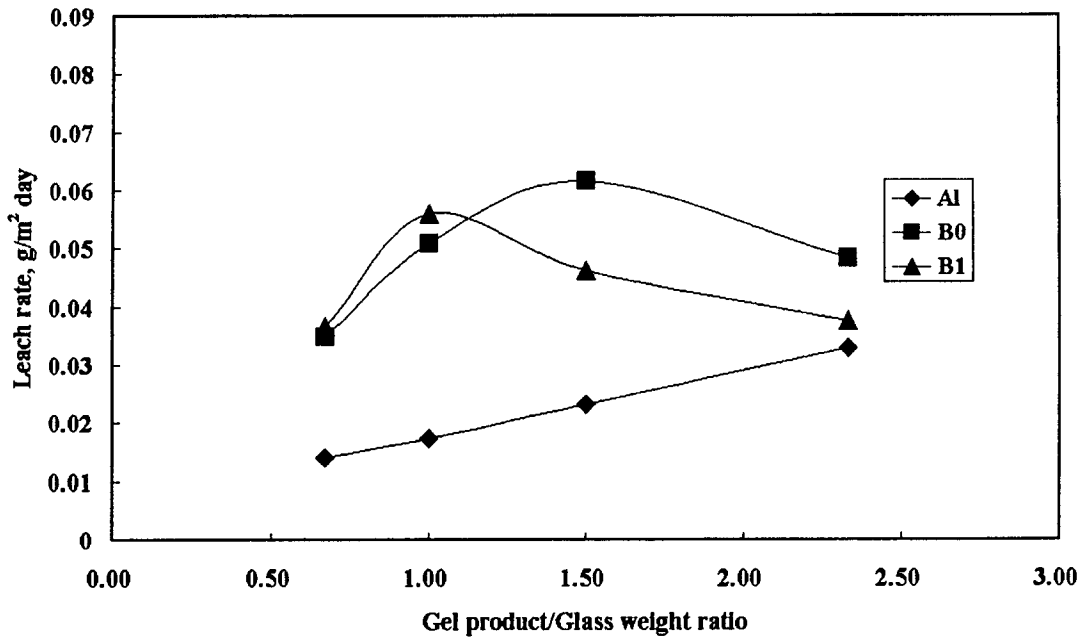
(c) Sr

그림 3-16. 온도에 따른 고흡화 시료내 Li, Cs 및 Sr의 침출속도.
(left:aluminosilicate, center:borosilicate(R7T7), right:borosilicate (modified R7T7))

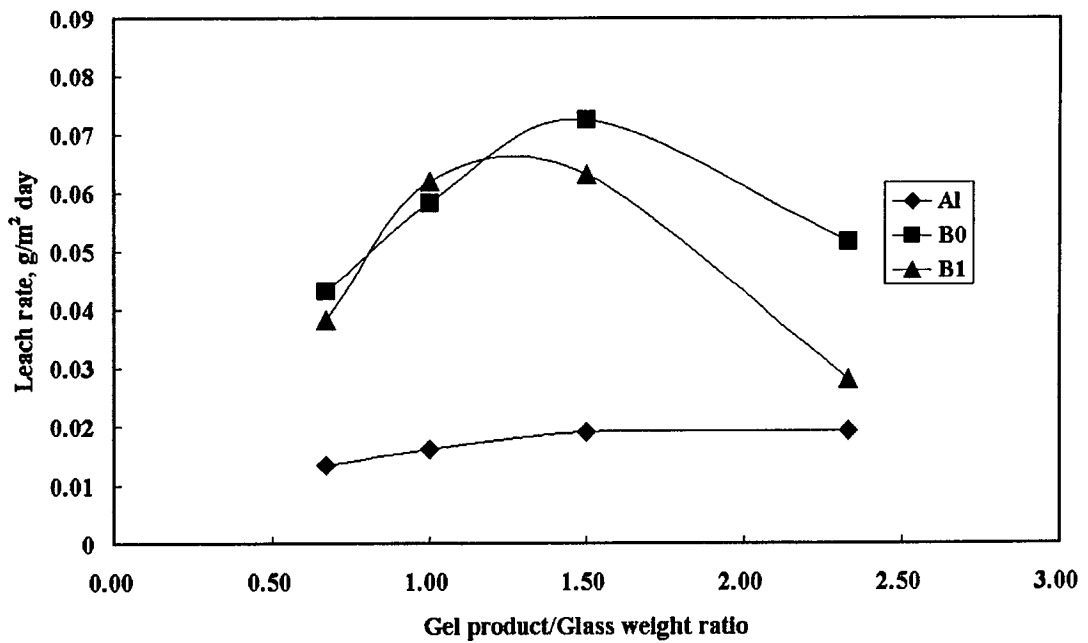
는 R7T7의 유리를 사용한 고흥화시료가 가장 높은 안정성을 나타내며, 이때, Li, Cs 및 Sr의 침출속도는 각각 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$, $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$, $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 이다.

그림 3-16은 온도에 따른 고흥화시료내 각 원소들의 침출속도를 나타낸 것이다. 1200°C는 겔화생성물의 열적 안정성의 최대온도에 해당되며, 휘발특성을 고려하여 유리혼합비에 따른 침출속도의 경향을 확인하는데 오류를 발생시킬 수 있으므로 배제하고 해석하고자 하였다. 유리의 종류에 따라 각각의 원소에 대한 침출속도경향은 차이가 존재하나, 열처리 온도(제조온도)에 따른 차이는 크지 않았다. 이는 그림 3-4의 결과에서와 유사한 결과이다. 겔화생성물 자체가 수화학적 안정한 화합물이기 때문에, 열처리 온도에 따른 차이는 크지 않다. 규산 알루미늄 유리의 경우는 붕규산 유리에 비해 침출속도는 상대적으로 높으며, 이는 유리의 열적 특성에 기인되는 것으로 판단된다. 규산 알루미늄 유리는 용융점이 약 1500°C 이상이며, working point가 약 1100°C 정도에 해당된다. 따라서, 동일한 온도조건에서, 붕규산 유리보다 낮은 화학적 안정화 효과를 가지기 때문에 그림 3-16과 같은 차이를 나타내는 것으로 보인다.

혼합비와 온도에 따른 고정화원소의 안정성은 큰 차이를 나타내지 않는다 하더라도 고화체 전체 안정성에는 영향을 미칠 수 있다. 이러한 점을 고려하여 그림 3-17에는 고화체 자체의 침출속도를 유리혼합비에 따라 나타내었다. 고화생성물 자체의 침출속도를 나타낸 것으로 장기적 관점에서 보다 중요하게 볼 수 있는 결과이다. 대체적으로 알루미늄 규산유리가 붕규산 유리에 비해 매우 낮은 침출속도를 나타낸다. 붕규산 유리의 주요침출성분인 B와 P는 앞서 언급된 것처럼, 상용성과 관련되는 주성분이다. 이러한 이유로, 붕규산유리는 P에 대한 고정화 효과가 낮기 때문에 보다 높은 침출속도를 나타내는 반면에, 알루미늄규산 유리는 주성분인 Al이 P를 포함하는 상과 거시적으로 높은 상용성을 가지고 있으며 높은 침출특성을 나타내는 B가 존재하지 않기 때문에 붕규산 유리보다 낮은 침출속도를 나타낸다. 열적특성을 고려하면, 알루미늄규산유리는 온도가 증가함에 따라 침출속도가 비교적 낮아지는 경향을 보이는 반면에, 붕규산 유리는 그러한 경향이 상대적으로 낮은 것으로 나타났다. 고화체 자체의 침출속도는 규산 알루미늄 유리가 $0.01 \sim 0.03 \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 이며, 붕규산 유리의 경우에는 $0.02 \sim 0.08 \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 의 값을 나타내었다. 장기적 관점에서, 고화체 자체의 안정성을 고려할 경우,



(a) 1000°C for 2 hrs



(b) 1100°C for 2 hrs

그림 3-17. 고형화 시료의 유리혼합비에 따른 침출속도.

수화학적 안정성이 상대적으로 낮은 B의 존재와 P와의 상용성을 고려할 경우, 규산 알루미늄 유리가 보다 효과적이다. 핵종의 안정성도 같이 고려하면, 유리혼합비는 높을수록, 고화체 자체의 안정성이 더 높은 것으로 나타났다.

6. 결론

유리혼합비와 온도를 변수로 하여 고형화시료를 제조하여 그 수화학적 안정성을 평가함으로써, 고화체의 제조조건을 확립하고자 하였다. 유리혼합비는 최종 처분부피에 영향을 주므로, 혼합비가 낮을수록, 보다 낮은 처분부피를 얻을 수 있으나, 이는 고화체 자체의 물리화학적 특성과 같이 고려되어 결정되어야 한다. 제조조건에 따른 수화학적 안정성 평가의 결과로부터, 다음과 같은 결론을 얻었다.

Monolithic wasteform을 제조함에 있어서 유리매질의 혼합비는 큰 영향을 미치지 않으나, 규산 알루미늄 유리를 이용하는 것이 고화체의 거시적 성상에 있어 유리하다. 붕규산 유리의 경우, 그 혼합비가 클수록 상분리의 가능성이 존재하므로 적절한 혼합비가 필요하다. 핵종의 안정성 관점에서는 붕규산 유리가 보다 유리하며, 유리혼합비가 낮아질수록, Cs 및 Sr의 안정성은 낮아진다. 겔화생성물과의 상용성 및 유리매질자체의 안정성에 기인되어 나타나는 고화체 자체의 침출 속도는 30~60wt%사이의 혼합비에서 최대값을 가지는 특성을 가지므로, 유리혼합비가 최대 또는 최소일때 가장 높은 안정성을 나타내나, 핵종의 안정성을 같이 고려하면, 그 혼합비는 50wt%이상일때, 가장 안정한 고화체를 얻을 수 있다.

제 4 절 고화체의 물리화학적 특성

1. 개 요

방사성 폐기물을 고정화하여 최종처분되어지는 고화체는 장기간동안 핵종의 확산을 방지할 수 있는 수화학적 안정성과 아울러 예측불가능한 외력에 저항할 수 있는 물리적 특성을 가져야 한다. 지금까지 GRSS법에서 이루어지는 반응특성, 물질계의 안정화거동, 고형화특성등의 평가를 통해 최적 조건들을 도출하였으며, 얻어진 제조조건을 토대로 본 절에서는 최적 고화체의 물리적 특성값을 도출하고 장기적 수화학적 안정성을 평가하고자 하였다.

2. 실험내용

가. 실험재료

Sodium silicate(Si, 36wt% Na₂O, 64wt% SiO₂, Junsei, Japan)를 이용하였으며 겔을 형성시키기 위해 사용되는 산으로 인산(P, phosphoric acid, 85% purity, Junsei, Japan), Al(NO₃)₃ · 9H₂O(Al, 99% purity, Showa, Japan)를 사용하였다. 방사성 폐기물의 모의시약으로 LiCl, CsCl, SrCl₂ · 6H₂O(99% purity, Merck, Germany)를 이용하였다.

나. 실험방법

최적 물질계인 Si-P-Al의 몰비를 0.4/0.4/0.2와 0.35/0.35/0.3의 두종류로 하여 전자의 경우, 최적 반응비로 W20과 W25를, 후자의 경우, W20으로 하고, G2조성의 유리를 최적 혼합비인 52wt%로 하여 1100℃에서 두 시간동안 열처리하여 고화체를 제조하였다. 수화학적 안정성을 평가하기위해, ISO 동적침출시험법을 이용하였으며, 밀도, 열팽창계수, 미세경도 등을 측정하였다.

3. 고화체의 물리적 특성

그림 3-18~20에는 제조된 고화체의 밀도, 열팽창계수/유리전이온도 및 미세 경도를 나타내었다. 제조조건에 따른 값차이는 크지 않으며, 밀도는 $2.3\sim 2.4\text{g/cm}^3$

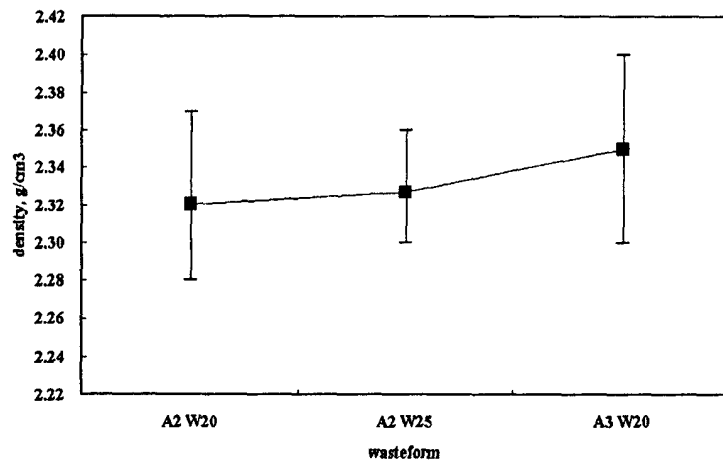


그림 3-18. 고화체의 bulk density.

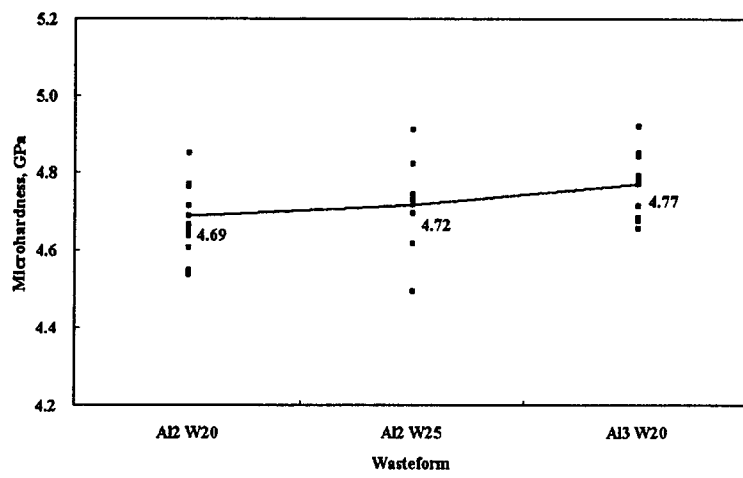
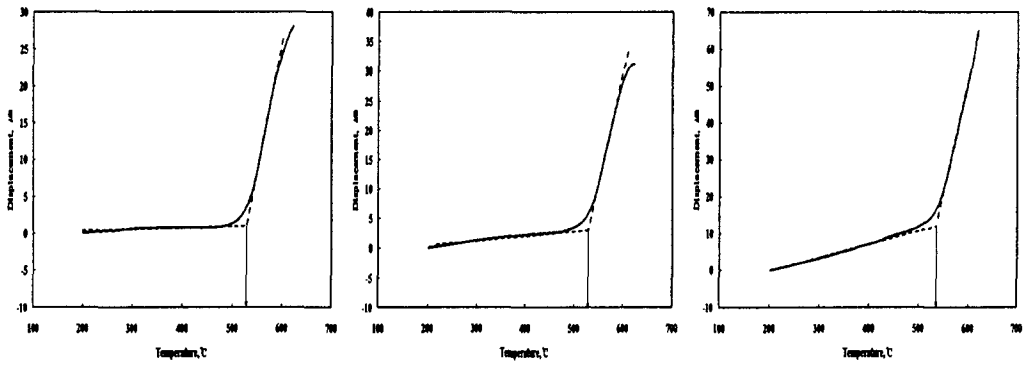


그림 3-19. 고화체의 미세경도.(Vickers hardness)



(a) Al2 W20

(b) Al2 W20

(c) Al2 W20

	Thermal expansion coefficient, ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)		Tg($^{\circ}\text{C}$)
	Low temperature	High temperature	
Al2 W20	1.648×10^{-7} (197-471 $^{\circ}\text{C}$)	1.666×10^{-5} (532-599 $^{\circ}\text{C}$)	528.1
Al2 W25	6.254×10^{-7} (190-481 $^{\circ}\text{C}$)	2.209×10^{-5} (542-587 $^{\circ}\text{C}$)	530.4
Al3 W20	2.055×10^{-6} (200-483 $^{\circ}\text{C}$)	3.377×10^{-5} (552-615 $^{\circ}\text{C}$)	537.0

그림 3-20. 고화체의 열팽창 계수 및 유리전이온도.

의 값을 가지며, 열팽창계수는 약 $10^{-7}/^{\circ}\text{C}\sim 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 였으며, 유리전이온도는 약 530 $^{\circ}\text{C}$ 내외이며, 미세경도는 4.69~4.77GPa이었다.

4. 고화체의 미세구조

그림 3-21은 각 조건에서 제조된 고화체의 미세구조와 원소분포를 측정 한 결과이다. 그림 에서 보는 것처럼, 주요구성성분들은 균일하게 분포되어 있으며, P를 포함하는 Li_3PO_4 의 경우는 고화체내에 고립된 형태로 분리되어 존재하는 것을 확인할 수 있다. 매우 적은 양의 Sr이 P와 공존할 경우, μm 크기에서는 확인 되지 않으나 Li와 같이 분리된 상으로 존재할 가능성이 높다. 이렇게 상분리되어 존재할 경우, 정적 또는 동적 침출특성에 영향을 미치며 장기간 침출특성과는 무관하게 solubility에 의존하여 침출되어 나오며 침출특성의 예측에 큰 영향을 줄 수 있다. 그림 3-22는 Phosphate가 Si-rich phase와 분리되어 존재하는 상을 나타낸 것으로 주로 Li_3PO_4 로 구성된 화합물로 추정되며, 고형화 생성물내에 인산 화합물로 존재하는 경우는 그림에서처럼, Si-rich phase에 의해 encapsulation되어 존재하며, Si-rich phase가 완전히 녹지 않은 이상 이 부분은 외부로부터, 갇힌 상태로 존재할 것이다.

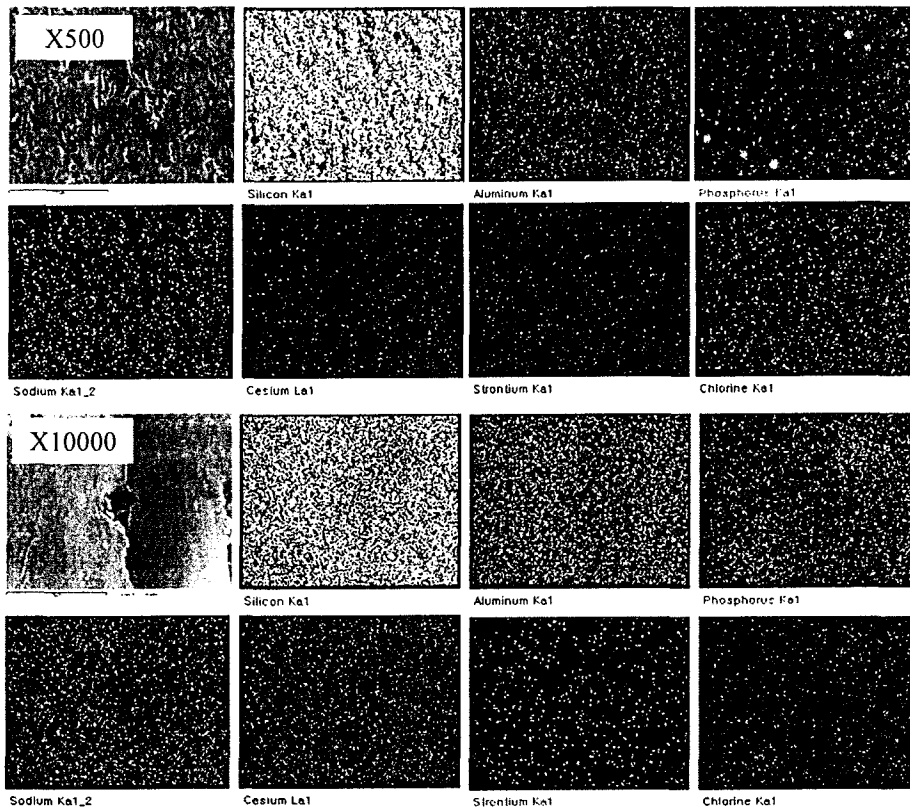


그림 3-21A. Microstructure of solidified products. (A12 W20)

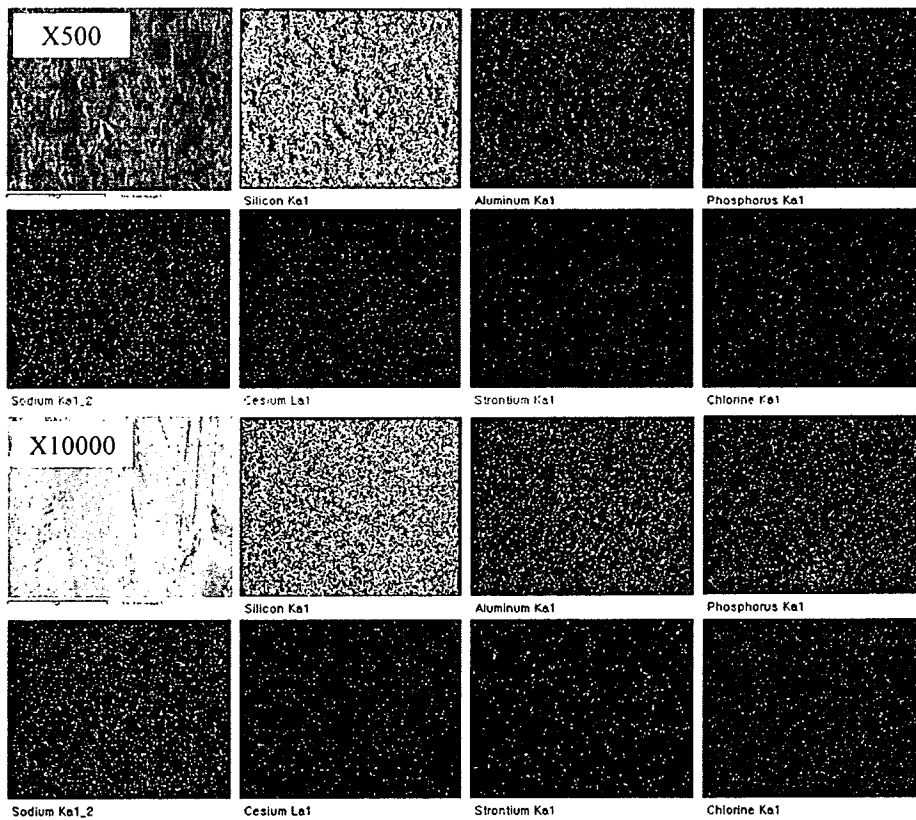


그림 3-21B. Microstructure of solidified products. (A12 W25)

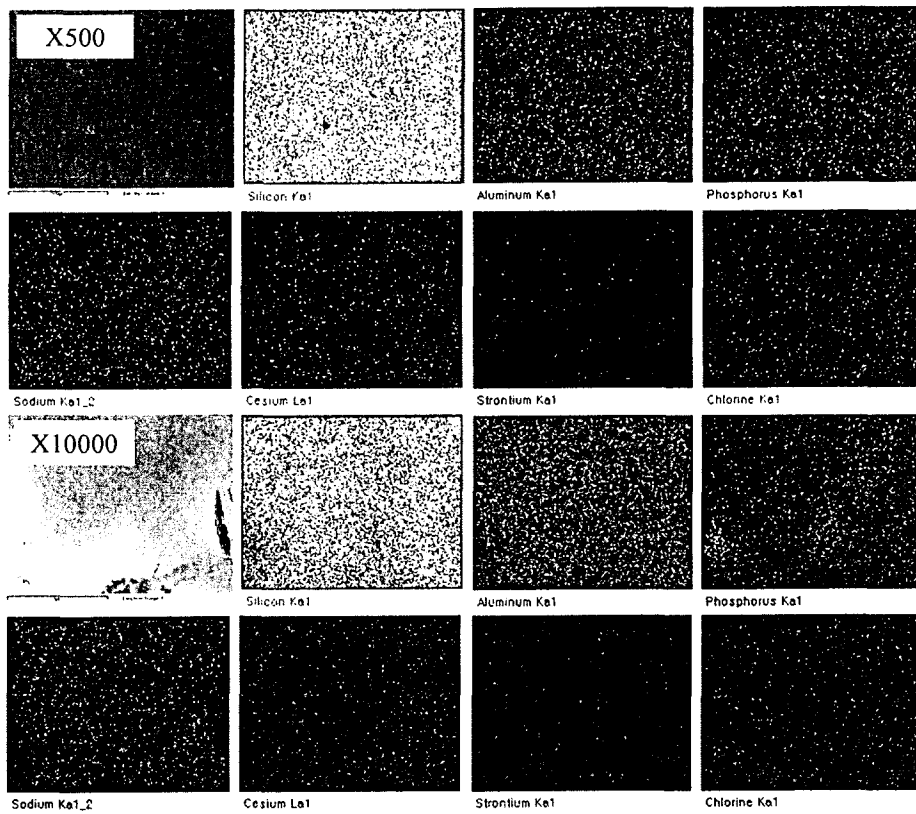


그림 3-21C. Microstructure of solidified products. (A13 W20)

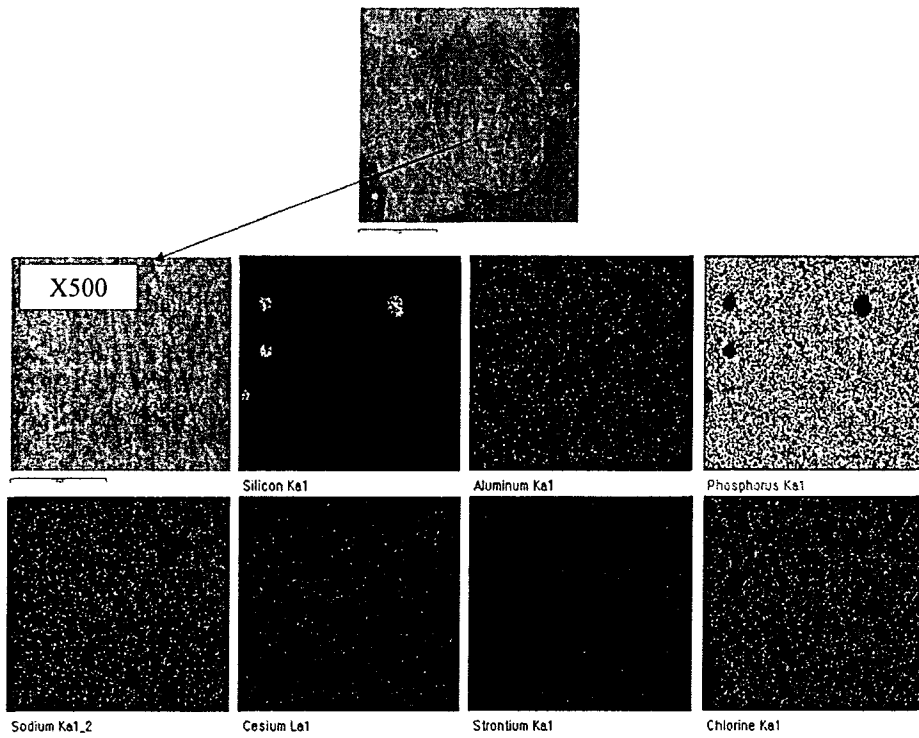


그림 3-22. Isolated phase(mainly Li_3PO_4) in solidified products.

5. 고화체의 동적침출거동

고화체의 침출시험법의 목적은 대상 고화체의 수화학적 안정성에 대한 절대적 침출특성값과 상대적 정성값을 얻기위해 다양한 방법들이 적용된다. 방사성 고화체에서 수화학적 안정성의 관점에서 침출시험법의 목적은 침출수와 접촉될 경우, 조건에 따른 침출특성을 확인하여 침출된 핵종에 의한 radioactivity가 자연계에 대한 위해성을 판단하기 위함이며, 아울러 제조된 고화체가 적정 안정성을 가지고 있는지에 대한 고화체의 건전성을 판단하기 위한 것이다. 이를 위해 동적 또는 정적 침출시험법이 여러기관들에 의해 제안되고 있으며, 그중에서도 IAEA, ISO, ANS, ALT, MCC-4S, MCC-5S, MCC-1P 그리고 PCT법등이 일반적으로 고려되는 시험법들이다. 동적 침출시험법은 침출액의 주기적인 교체를 통해 주어진 시간과 조건에서 최대의 침출속도를 얻는 방법이며, 정적 시험법은 주어진 조건에서 수화학적 평형값을 얻는 데 그 목적이 있다. 상기의 침출법을 통해, 침출분율, 침출속도와 같은 고화체 자체의 내구성에 대한 평가와 아울러, 침출지수, 확산계수와 같은 핵종 자체의 물리적 특성값을 얻을 수 있다. 이러한 값을 통해 고화체의 내구성에 대한 정량적, 정성적 평가를 할 수 있다. 본 절에서는 주기적인 침출액의 교체를 통해 각 원소의 침출거동을 조사하여 장기 내침출특성을 조사하였다.

언급된 침출시험방법은 고화체의 안정성과 비확산성을 핵종의 속도론적 관점에서 침출거동을 확인하는 방법으로, 핵종의 침출에 영향을 미치는 확산, 화학반응, 표면이동현상 등의 복잡한 mechanism에 의해 이루어지며 시험방법과 시험조건에 의존적이다. 속도론적 내구성의 평가에 이용되는 침출속도 또는 침출분율은 다음의 식으로 정의된다

$$L \equiv \frac{\text{leached mass}}{\text{area} \cdot \text{time}} = \frac{m_0}{A} \cdot \frac{dF}{dt} \text{-----(1)}$$

고화체의 침출거동에 대한 수학적 모델은 언급된 mechanism을 고려하여 여러형태로 표현될 수 있다. 확산모델, 화학반응모델, 총괄물질전달계수에 의한 모델과 아울러 반 경험모델로 표현할 수 있다.

고화체내부에서 외부로 임의의 핵종이 Z방향으로 이동할 때, 확산에 지배받을

경우, Fick의 제2법칙으로 표현할 수 있으며, 표면의 농도가 0일 때, 다음의 해를 얻을 수 있다.

$$L(t) = C_T \cdot \left(\frac{D_e}{\pi t}\right)^{1/2} \text{-----}(2)$$

또는
$$F(t) = 2 \cdot \frac{A}{V} \cdot \left(\frac{D_e \cdot t}{\pi}\right)^{1/2} \text{-----}(3)$$

로 시간에 따른 침출속도 또는 누적침출분율을 얻을 수 있다.

이 방법은 semi-infinite model에 기초하여 diffusion에 의한 침출과정을 해석하는 방법으로, Effective diffusivity (D_e ; cm^2/day)는 다음식을 통해 얻을 수 있다.

$$\left(\frac{\sum a_n}{A_0}\right)\left(\frac{V}{S}\right) = 2\left(\frac{D_e}{\pi}\right)^{1/2} t_n^{1/2} \text{-----}(4)$$

여기서, A_0 는 초기 시료내에 방사능 농도 또는 핵종의 초기 존재량이며, a_n 은 시간 t_n 에서 침출액에 존재하는 방사능량 또는 핵종의 농도, S 는 시료의 노출면적, V 는 시료의 부피이다. D_e 는 $t_n^{1/2}$ 과 왼쪽항의 값을 도식하여 그 기울기로부터 얻을 수 있다.

고화체내의 핵종의 외부로의 이동은 확산뿐만아니라 복잡한 화학반응에 의해 영향을 받으며, 화학반응이 매우 빠른 경우에는 다음과 같이 간단한 수치해를 얻을 수 있다.

$$K_d = \frac{C_{inner}}{C_{outer}} \text{-----}(5)$$

이때, 물질수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial C_{inner}}{\partial t} + \frac{\partial C_{outer}}{\partial t} = D_e \cdot \frac{\partial^2 C_{outer}}{\partial z^2} \text{-----}(6)$$

식 (5)를 식(6)에 대입하여 풀면, diffusivity가 $D_e' = D_e/(1+K_d)$ 로 표현되는 Fick의

제2법칙관계식을 얻을 수 있으며, 그해는 식(2)와 (3)에서 De 가 De' 로 대체되는 해를 얻을 수 있다.

침출속도가 화학반응에 의해 지배받을 경우, 화학반응항이 추가되어 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + k \cdot (C_e - C_{outer}) \text{-----}(7)$$

이때, C_e 는 주어진 조건에서 얻을 수 있는 평형농도를 의미하며, C_{outer} 는 용액내에서 농도를 의미한다. semi-infinite model에서 표면에 초기농도의 균일성과 표면농도가 0일 때, 다음과 같이 침출속도를 나타낼 수 있다.

$$L(t) = C_T \cdot (D_e' \cdot k)^{1/2} \cdot (erf(kt))^{1/2} + \frac{e^{-kt}}{(\pi kt)^{1/2}} \text{-----}(8)$$

이때, $De' = De / (1 + K_d)^2$ 로 표현되며, K_d 는 초기 분배계수이다.

식 (8)을 식(1)에 대입하고 적분하여 $F(t)$ 를 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$F(t) = \frac{A}{V} \cdot (D_e \cdot k)^{1/2} \cdot \left((t + \frac{1}{2k}) \cdot erf(kt)^{1/2} + (\frac{t}{\pi k})^{1/2} \cdot e^{-kt} \right) \text{-----}(9)$$

상기의 수학모델로부터, 침출거동이 주로 확산에 의한것 일 경우, 유효확산계수로 부터, 침출지수를 다음과 같이 계산하여 얻을 수 있다.

$$Li = \frac{1}{10} \cdot \sum [\log(\frac{\beta}{D_i})]_n \text{-----}(10)$$

여기서, β 는 결정되어 있는 상수이며, D_i 는 핵종 I의 유효확산계수이고 Li 는 주어진 시간 n 에서 침출지수를 의미한다.

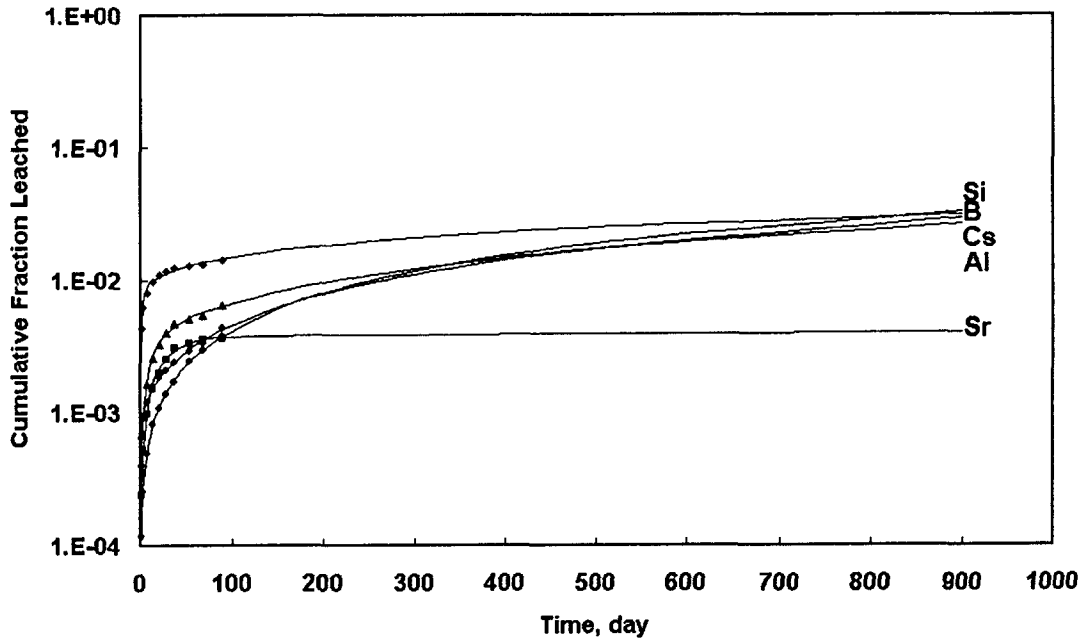
이러한 수치적해와 달리 반경험식 침출모델로 화학반응, 확산과 같은 침출거동의 특성을 표현하는 근사식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$F(t) = k_1(1 - \exp(-k_2t)) + k_3t^{1/2} + k_4t \text{-----}(11)$$

여기서 첫 번째항은 고체상의 표면과 용액간의 화학반응을 표현하는 항이고, 두 번째항은 다공성 매질의 확산에 의한 핵종의 이동을, 세 번째 항은 매질 자체의 부식에 의한 침출을 의미한다. 식(11)은 앞서 언급된 각각의 침출 mechanism에 대한 수치해의 대수적 표현으로 그 영향력을 가늠해볼 수 있는 반경험적 모델이

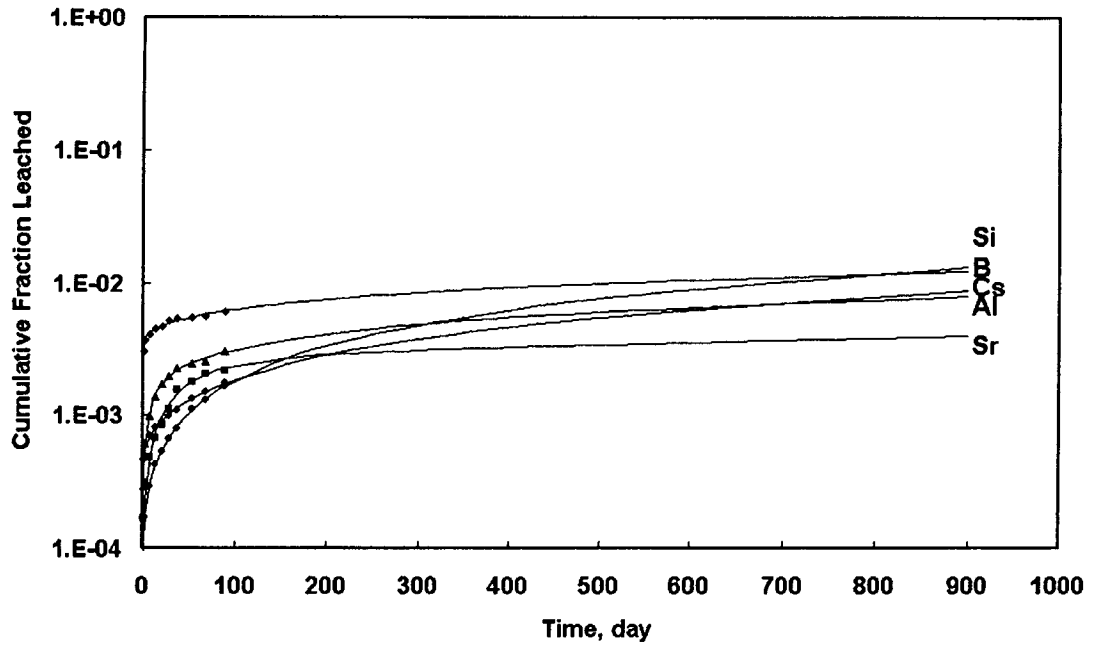
다. 동적침출시험법의 하나인 ISO법을 수행하였으며, 식(11)을 이용하여 각 원소들의 침출거동을 평가하고 얻어진 parameter값을 이용하여 장기침출값을 예측하여 안정성을 평가하고자 하였다. 식(11)에서 시간이 클수록, k_3 와 k_4 항의 값이 보다 의미 있는 값을 가지며, 장기침출거동의 관점에서 k_3 와 k_4 의 상수값의 크기에 의해 침출특성이 지배된다. 즉, k_3 의 값이 상대적으로 높을수록, 침출은 diffusion에 의한 지배를 받으며, k_4 가 클수록, dissolution에 의한 지배를 받는다.

그림 3-23은 13가지 고화체의 100일동안의 침출결과를 이용하여 식(11)의 상수값을 구하여 얻어진 반경험식과 실제 data를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼, 실험값과 반경험식과 일치하는 결과를 얻었으며, 그림아래에 얻어진 상수값들을 나타내었다. 장기침출거동의 관점에서, k_3 와 k_4 의 값을 비교하여 각 원소들의 침출거동을 가늠해볼 수 있다. 겔화생성물내의 Si, Al과 사용된 유리의 Si, Al은 구분되어질 수 없으나, B의 경우, 주어진 유리매질내에만 존재하는 성분으로, B의 장기침출분율은 초기 wash-off에 의해 지배되며, 장기침출거동은 diffusion이 주요한 침출기전이라 할 수 있다. Si나 Al은 겔화 생성물 및 유리매질내에 존재하는 원소이며, 고화체의 주성분으로, 장기적으로 dissolution이 침출기전에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. Cs의 경우는 A3의 경우를 제외하고 침출기전은 Si와 Al의 특성과 동일한 결과를 얻었다. 반면에, Sr은 B와 마찬가지로, 장기적으로 diffusion에 의한 지배를 받는다. 이러한 침출거동은 앞서 언급된 고화특성과 연관되어 설명될 수 있다. Cs는 GRSS법의 반응시스템인 Si-P-Al계에서 aluminosilicate화합물로 우선하여 전환되어지며 주어진 붕규산 유리매질과 반응하여 비정질상을 형성시킨다. 그러므로, Cs, Al, Si의 침출거동의 유사성은 앞에서 언급된 고형화 특성과 일치하는 결과이다. 반면에, Sr은 장기적으로 diffusion에 의해 지배를 받는데, 이는 주어진 반응시스템에서 인산염으로 우선하여 전환되어지며, 이러한 인산염들은 유리와 반응한 비정질상에 의해 encapsulation 되어 있으므로, 비정질상이 dissolution 되어 파괴되거나, 시료자체 표면에 노출되어 나타남으로 인해, 인산염의 solubility 또는 wash-off에 의해 초침출분율이 매우 높으며, 이러한 wash-off 이후, 비정질상내에 차폐되어 있는 Sr은 그 비정질상이 사라지거나 침출경로를 발생시킴에 따라 천천히 diffusion되어 침출되어지는 것으로 해석될 수 있다. 이러한 동적 침출거동으로부터, 낮은 농도로 존재하는 Cs 및 Sr이 존재할 수 있는 상을 유추해볼 수 있다.



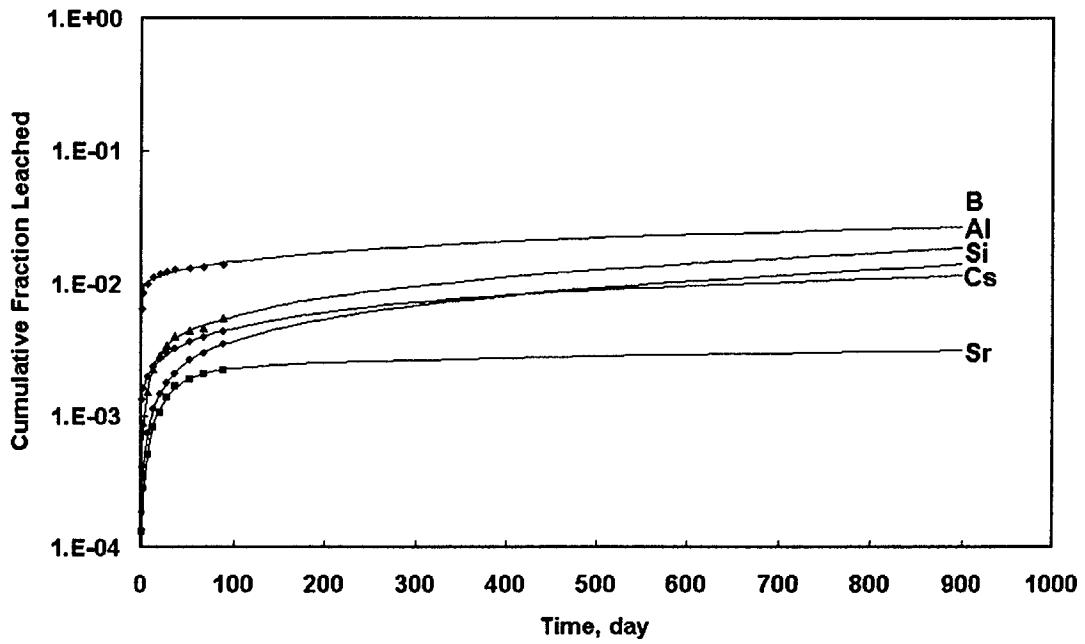
	Al	B	Si	Sr	Cs
k1	2.82E-03	6.74E-03	5.91E-05	3.64E-03	7.33E-04
k2	6.60E-02	4.98E-01	3.77E-01	4.06E-02	1.14E+00
k3	1.81E-04	8.26E-04	6.59E-05	1.21E-05	1.01E-04
k4	2.05E-05	1.24E-12	3.48E-05	1.33E-15	2.83E-05
R ²	0.9998	0.9924	0.9998	0.9998	0.9999

그림 3-23A. 반경험식을 이용한 시간에 따른 누적침출분율 및 parameter 값.
(A2, W20, G2조건)



	Al	B	Si	Sr	Cs
k1	7.58E-04	3.33E-03	9.95E-05	1.87E-03	4.22E-04
k2	9.35E-02	1.65E+00	4.67E-01	2.04E-02	1.39E+04
k3	2.28E-04	2.97E-04	3.38E-05	6.94E-05	7.11E-05
k4	4.69E-07	1.70E-13	1.37E-05	3.64E-15	6.99E-06
R ²	0.9998	0.9924	0.9998	0.9998	0.9999

그림 3-23B. 반경험식을 이용한 시간에 따른 누적침출분율 및 parameter 값 (A2, W25, G2조건)



	Al	B	Si	Sr	Cs
k1	1.94E-03	8.63E-03	1.17E-03	1.99E-03	1.03E-03
k2	6.49E-02	1.03E+00	2.46E-02	3.12E-02	2.62E+00
k3	2.78E-04	6.08E-04	1.77E-04	3.81E-05	3.55E-04
k4	9.46E-06	8.09E-13	8.49E-06	1.18E-15	5.29E-14
R ²	0.9998	0.9924	0.9998	0.9998	0.9999

그림 3-23C. 반경험식을 이용한 시간에 따른 누적침출분율 및 parameter 값 (A3, W20, G2조건)

그림 3-24는 900day에 예측된 침출분율을 1로하여 시간에 따른 침출분율이 차지하는 %를 도시하여 나타낸 것이다. 이러한 곡선은 앞서 언급된 침출거동을 보다 명확하게 볼 수 있는 곡선이라 할 수 있다. 그림에서 보는 것처럼, Si는 시간에 따라 거의 직선적인 형태를 보인다. 이는 Si가 dissolution이 주용한 침출기전임을 말해주며, Cs도 이와 유사한 형태를 보여준다. Sr이나 B의 경우는 100일 이내(주어진 시간의 10%)에 50%내외의 침출분율을 보이며, 이는 초기 표면노출에 의한 wash-off에 기인됨을 명확히 알 수 있다. Al의 몰분율이 0.2인 고화체에 비해 Al의 몰분율이 0.3인 고화체는 각각의 원소에 대한 값의 크기차이는 존재하나, 주어진 원소에 대해 거의 동일한 형태의 거동을 보인다. 반면에, Al의 몰분율이 0.2인 경우는 Cs와 Si가 Al, B, Sr과 다른 형태의 침출거동을 보이며, 이는 시료의 균질성과 관계된다. Al의 값이 클수록, 시료내 인산염과 규산염과의 상용성은 증가되므로, Al의 몰분율이 0.3이 Al이 0.2인 고화체보다 균질성의 측면에서 보다 높기 때문에, 주어진 모든 원소에 대해 유사한 침출거동을 보인다고 할 수 있다.

얻어진 상수값을 이용하여 반경험식을 완성하여 900일에서 CFL의 침출분율을 예측하였으며, 가장 낮은 값을 나타내는 것은 Al의 몰분율이 0.2이고, W25의 처리량에 G2유리를 사용하여 제조한 고화체이다. 그 예측된 값은 Cs 및 Sr에 대해 0.88% 및 0.40%로 얻어졌다.

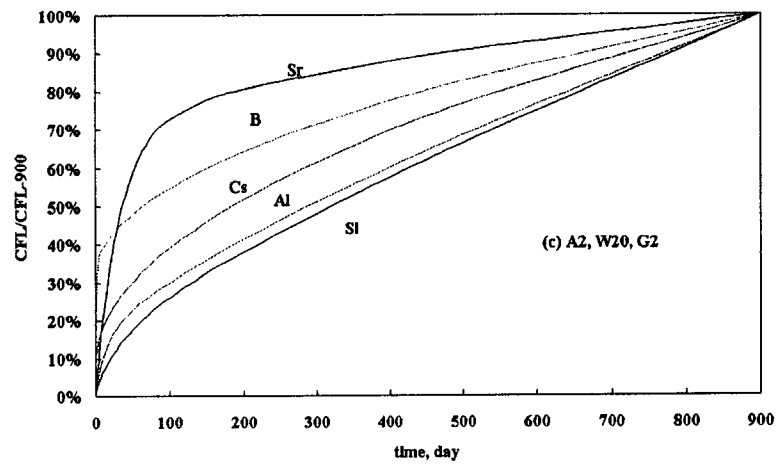
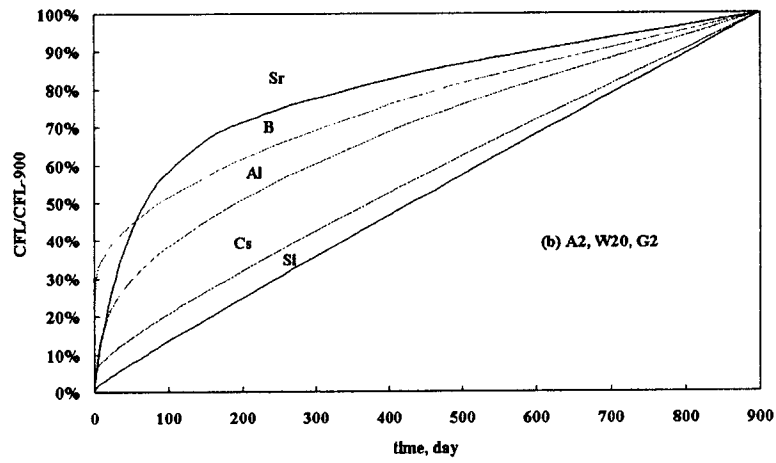
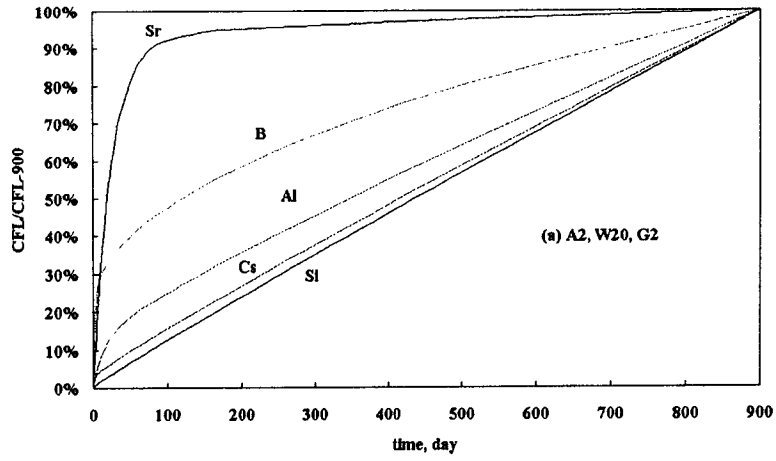


그림 3-24. 시간에 따른 CFL(t)/CFL-900값.

제 4 장 GRSS법에 의한 세라믹 고화

제 1 절 개 요

세라믹고화체의 가장 큰 장점은 열역학적 안정상태에서 핵종을 결정격자에 또는 고용체로 고정화시킬 수 있다는 데 있다. 특히, 결정성 물질이 가지는 다양한 물리화학적 특성(팽창율, 부식특성, 기계적 특성 등)은 폐기물의 고정화에 유효한 방법들을 제시해 준다. 최종처분의 고화매질로 고려되는 몇몇 세라믹화합물들은 수백만년동안 자연계에서 검증된 물질들로서 매우 우수한 내구성을 나타낸다. 그러나 이러한 세라믹 화합물을 제조하기위해서 상대적으로 높은 온도와 압력 등의 반응조건을 요구하며, 실제 합성되는 물질들은 항상 불안정상을 가지므로 물질 자체는 안정하여도 적정조건하에서 완전한 전환을 얻을 수 있는 방법과 물질은 제한된다. 일반적으로 세라믹고화는 습식법인 졸겔법, 수열합성법, 침전법 등에 의해 핵종을 고정화하며, 사용되는 원료들은 주로 수산화물이나 산화물 형태이다. 세라믹고화에서는 이러한 원료의 종류에 따라, 산화물법, alkoxide법, hydroxide법 등으로 명명한다. 주로 후자의 두 가지 원료물질이 많이 적용되고 있다[18]. 알칼리 및 알칼리토, 희토류 핵종들에 대해서 고정화능력을 가지는 NZP($\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$)구조의 전구체로 이용되는 2차원 구조의 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 나 삼차원 구조의 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 Cs 및 Sr에 대해 선택적 특성을 가지며, 열처리를 통해 NZP를 형성할 수 있다[4-1]. 또한 세라믹고화체 중 단일상 세라믹고화체로 유리매질과 같이 일반적 적용성이 용이한 것으로 알려져 있다. 그러나 NZP 전구체가 선택적 특성을 가지는 반면에 포화용량과 NZP구조에서 요구되는 금속의 양과의 차이에서 발생하는 불안정상이 필연적으로 발생되며, 침전법을 통해 합성되는 경우에도 동일한 불안정상을 항상 내포하고 있다[4-2]. 염폐기물내에 존재하는 방사성 핵종의 양은 상대적으로 낮으며, 선택적 제거를 통한 핵종의 안정화는 비방사성 LiCl를 재사용할 수 있다는 점과 최종처분부피를 감소시키는 데에도 효과가 크다. 이러한 점에서 세라믹매질을 이용하여 핵종을 고정화하기위해서는 불안정상을 제어할 수 있는 새로운 처리방법이 요구된다. 본 장에서는 NZP를 합성하는 과정에서 나타나는 불안정상을 제어목표로 하여 겔화 전처리법의 개념

을 적용하고자 하였다.

제 2 절 염폐기물내 핵종의 선택적 제거

1. 개요

세라믹고화체의 단점은 waste loading이 유리고화체에 비해 낮은 단점을 가진다. 특히, 분자량이 낮은 LiCl이 90wt%이상을 차지하고 있는 폐용융염을 직접고화할 경우, 그 waste loading은 수%미만이므로, 안정성이 높다 하더라도, 적용하기에는 한계가 존재한다. 따라서, NZP로 고화시키기 위해서는 핵종의 선택적 제거라는 공정의 적용하에서 고려해볼 수 있는 고화체라 할 수 있다. 본 절에서는 이러한 목적으로, NZP로 전환될 수 있는 전구체인 $Zr(HPO_4)_2$ 를 이용하여 선택적 제거특성을 살펴보고자 하였다.

2. 실험방법

NZP의 precursor로 사용되는 $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (AM-ZP)는 핵종에 대하여 선택적 특성을 가지고 있으며 염폐기물의 핵종제거공정에 적용하기 위해 AM-ZP는 $ZrCl_4$ 와 H_3PO_4 를 이용하여 여러 문헌에 제시된 방법에 의해 침전법으로 제조하였다 [4-3~4-4]. 제조된 비정질 AM-ZP 1g에 대해 각 금속용액 100ml를 제조하여 30℃에서 이온교환평형실험을 수행하였다. 동일한 양의 금속종들이 존재하는 다성분계에서 각 금속의 선택성을 동일한 이온교환실험조건하에서 확인하였으며 실제 폐용융염내의 조성에서 적용가능성을 확인하기 위해 LiCl/CsCl의 물비를 50으로 하여 2M LiCl 용액에서 AM-ZP의 양에 따른 Cs의 제거특성을 확인하였다.

3. $Zr(HPO_4)_2$ 의 이온교환 특성

그림 4-1은 침전법을 통해 제조된 비정질 $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ (AM-ZP)의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 폐용융염내에 핵종 제거를 위해 합성된 것으로 건조된 시료는 결정성이 낮은 비정질상으로 얻어졌으며 열처리에 의해 탈수반응을 통하

여 ZrP_2O_7 로 변하는 것을 확인할 수 있었다. AM-ZP는 열처리에 의해서는 삼차원 구조인 $HZr_2P_3O_{12}$ 와 같은 상전환은 일어나지 않았다.

그림 4-2는 각 핵종에 대하여 AM-ZP를 이용하여 30°C에서 수행된 이온교환 등온선을 나타낸 것이다. 각각의 실험결과는 Langmuir model을 적용하여 최대이온교환용량을 확인하였다.

$$Q = Q_{max} \cdot b \cdot C_{eq} / (1 + b \cdot C_{eq}) \quad (15)$$

Q_{max} : mono layer capacity(maximum capacity), meq/g

b: parameter of Langmuir model

C_{eq} : Equilibrium concentration, mol/L

Eq. (15)를 이용하여 계산된 최대이온교환요량은 Li, Na, Cs, Sr에 대해 각각 0.41, 0.59, 1.07, 0.67이었으며, $Cs > Sr > Na > Li$ 의 순으로 나타났다. 특히, 핵종인 Cs 및 Sr에 대해 높은 이온교환용량을 보였다. 그림 4-3은 등물로 존재하는 다 성분계에서 용액내 Cs의 양을 AM-ZP의 Cs에 대한 최대이온교환용량으로 나눈 값(R)에 따른 각각의 금속이온들의 제거율을 나타낸 것이다. R값 0.25이하에서는 Cs는 97% 이상의 제거율을 나타내며, 금속에 대한 제거율은 이온교환용량과 동일한 순서를 보였다. R값 0.25이상에서는 제거율이 급격히 감소하며, R이 1이상에서는 AM-ZP는 주로 Cs만을 제거하였다. R값에 따른 제거율의 경향은 AM-ZP가 우선적으로 Cs를 선택적으로 제거하며, 고농도하에서도 Cs의 선택적 특성이 유지되고 있음을 보여주는 것이다. 그림 4-4는 R값의 변화에 따른 Cs의 선택도를 나타낸 것으로 Li에 대해서 Cs는 R값이 0.25이하에서는 1000 이상의 높은 선택도를 나타내며, R값이 증가할수록 감소하나 주어진 범위에서 220의 높은 선택도를 나타내었다. 이러한 결과는 염폐기물내에 높은 조성비를 가진 Li를 고려할 경우, 핵종의 선택적 제거가 가능함을 나타내는 결과이다. 그림 4-5는 염폐기물의 실제 조성과 동일한 Li/Cs 몰비를 50으로 하여 LiCl 2M용액에서 AM-ZP의 양에 따른 제거율을 나타낸 것으로 부가되는 AM-ZP의 양이 9g 이상에서 95%이상의 제거율을 보였다. 이상의 이온교환특성으로부터, LiCl 용액내에서 AM-ZP를 이용하여 Cs 및 Sr의 제거가 가능함을 판단할 수 있다. 이러한 Cs 및 Sr의 선택적 제거를 통해 처리효율을 증가시키고 비방사성 LiCl를 회수할 수 있을 것으로 판단된다.

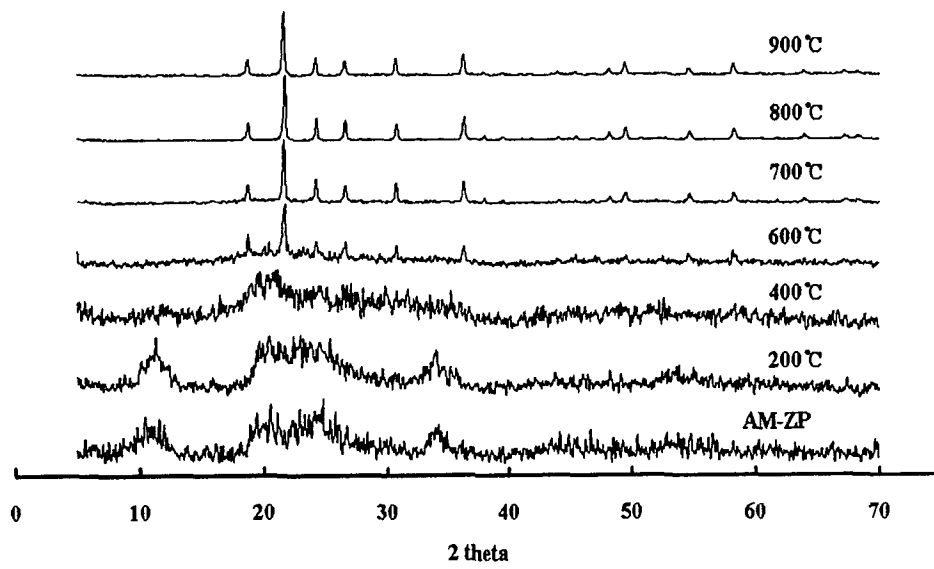


그림 4-1. XRD patterns of amorphous $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (AM-ZP) heat-treated at different temperature.

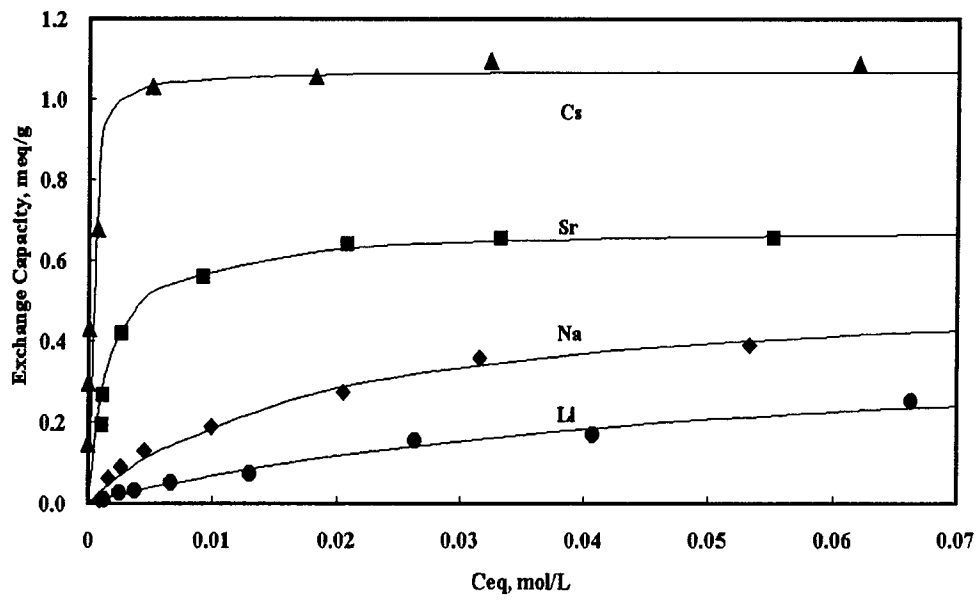


그림 4-2. Ion-exchange isotherm of amorphous zirconium phosphate for Li, Na, Cs, and Sr at 30°C.

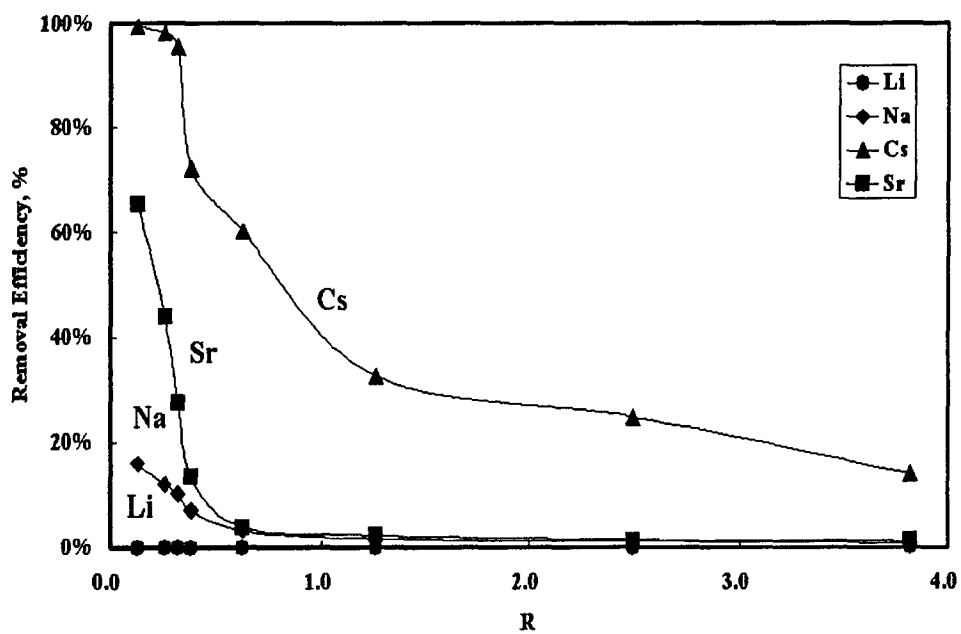


그림 4-3. Removal efficiency of AM-ZP on each metal in equimolar solution.
 $R = \text{Cs amount in solution} / \text{Ion-exchange capacity of AM-ZP on Cs}$

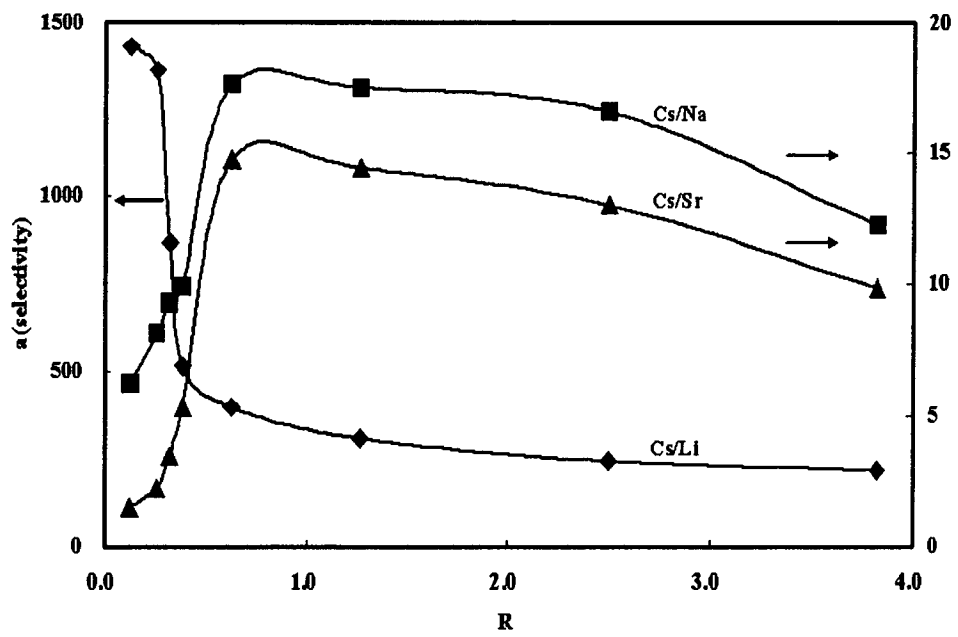


그림 4-4. Selectivity of Cs on Li, Na and Sr in equimolar multi-component system at 30°C

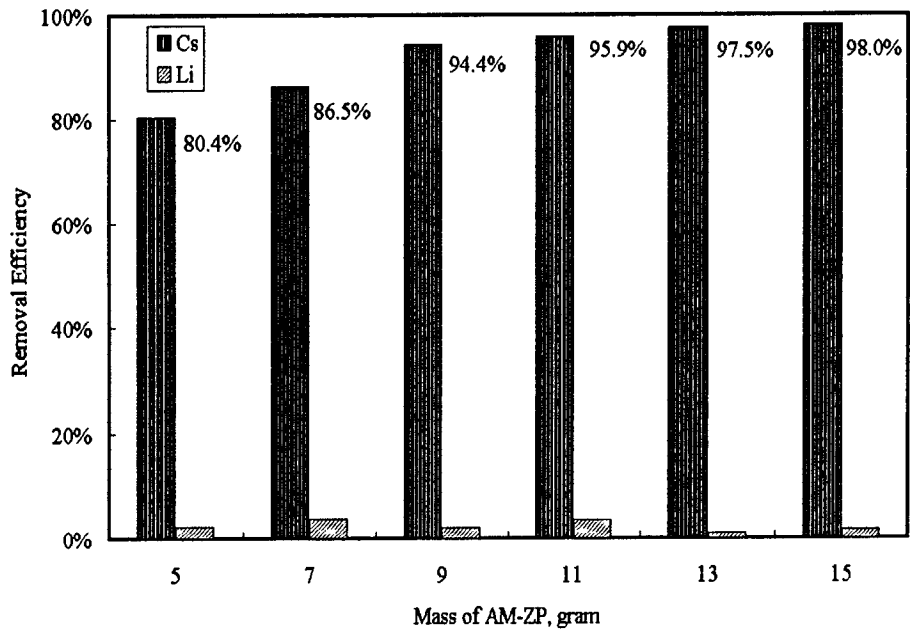


그림 4-5. Removal efficiency of AM-ZP on Cs in a solution with 50 of Li/Cs ratio.

제 2 절 NZP의 합성

1. 개 요

앞 절에서 조사한 $Zr(HPO_4)_2$ 의 선택적 특성을 바탕으로, 금속원소가 이온교환된 제거물질의 NZP구조로의 상전환특성과 아울러 새로운 방법의 NZP제조방법으로 GRSS법의 물질계인 Si-P-Zr을 이용하여 세라믹고화체의 안정성을 평가 및 비교하였다.

2. 실험방법

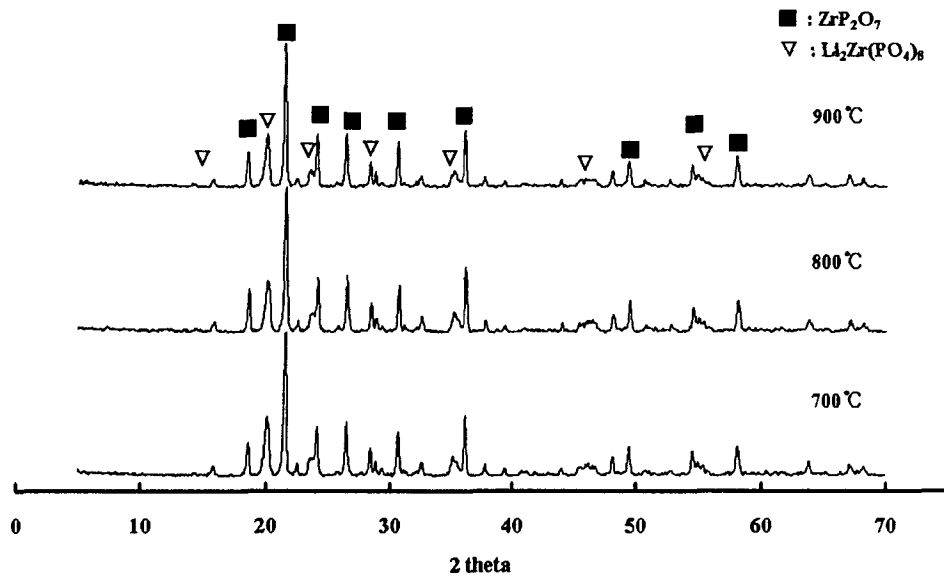
Li, Na, Cs, Sr을 금속이온으로 가지는 NZP구조를 합성하기 위해 세 가지의 방법을 적용하여 각 생성물의 안정성을 평가하였다. 첫째, 염폐기물내 핵종의 선택적 제거를 고려하여 AM-ZP를 2M농도의 금속용액으로 포화시킨 후, 용액과 분리하여 900℃에서 두 시간 열처리하였으며 이를 이온교환법(IEP)으로 명명하였다. 둘째, NZP구조에서 요구되는 금속양의 80%를 물 30ml에 녹여 Zr/P의 비가 2/3인 용액과 혼합하여 12시간동안 교반한 후, 플라스틱 용기에 담아 밀봉하여 70℃에서 3일간 숙성시켰다. 숙성된 생성물은 다시 110℃에서 2일간 건조 후 900℃에서 열처리하였으며 이 방법을 침전법(PP)으로 명명하였다. 셋째, 침전법과 동일한 과정을 거치며, 70℃에서 숙성시키기 전에 sodium silicate용액을 부가하여 70℃에서 겔화시킨 후, 건조, 열처리를 하였으며 이를 GRSS법으로 명명하였다.

각각의 방법으로 얻어진 시료는 PCT법으로 수화학적 안정성을 평가하였으며, 이때, 침출용액인 탈염수의 부피와 시료의 무게비를 100, 200, 500, 1000으로 하여 불안정상의 정도를 확인하였다. 각 과정에서 얻어진 생성물은 XRD분석을 통해 결정상을 확인하였다.

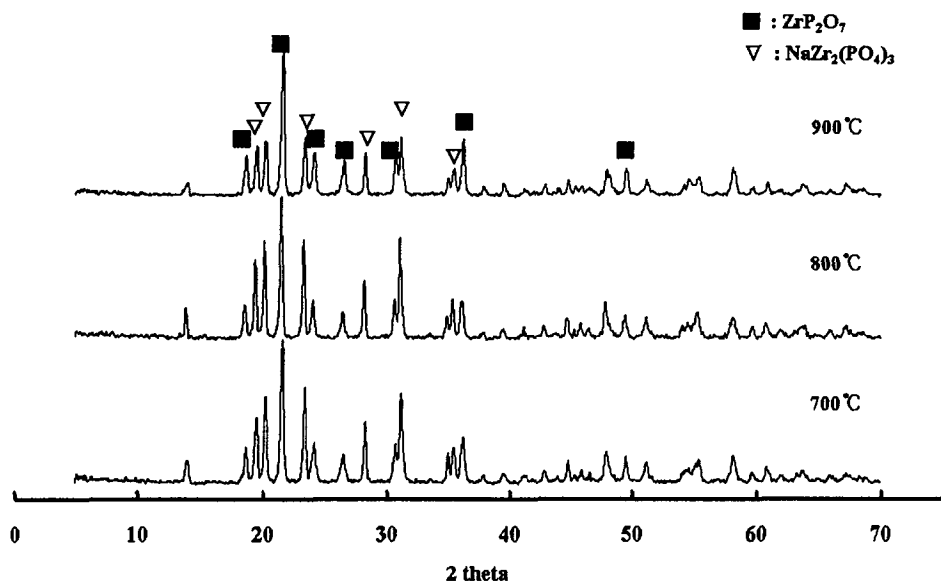
3. 제조방법에 따른 NZP의 합성

가. 이온교환법에 의한 합성(Ion-Exchange Process, IEP)

그림 4-6은 2차원 구조의 $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ 를 이용하여 고농도에서 각각의 금속이온을 포화시킨 후, 열처리 온도에 따른 상변화를 XRD pattern으로 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼, 금속이 포획되어 있는 AM-ZP는 열처리에 의해 일정부분 NZP 구조로 전환되어짐을 볼 수 있다. 이는 그림 4-1에서 AM-ZP를 단순 열처리할 때와는 달리 금속이 존재할 경우, 3차원 구조를 가지는 NZP 구조를 형성하는 것이 가능함을 말해준다. 그러나 금속의 포화용량과 NZP에서 요구되는 금속량과의 차이로 인해 금속이온이 존재하지 않는 AM-ZP가 존재하며 이는 그림 4-1과 4-5에서 확인된 것처럼, ZrP_2O_7 상은 금속종류와 상관없이 형성되었음을 알 수 있다. 특히, Li를 제외한 다른 금속의 경우에는 NZP구조를 확인할 수 있으나 Li는 3차원구조의 NZP가 아닌 2차원 구조의 $Li_2ZrP_2O_8$ 가 형성되었으며 NZP구조는 형성되지 않았다. 이온교환법으로 NZP를 제조할 경우, 핵종의 고정화 구조로 고려되는 NZP 외에 상대적으로 불안정상으로 고려되는 ZrP_2O_7 의 형성은 필연적이다.

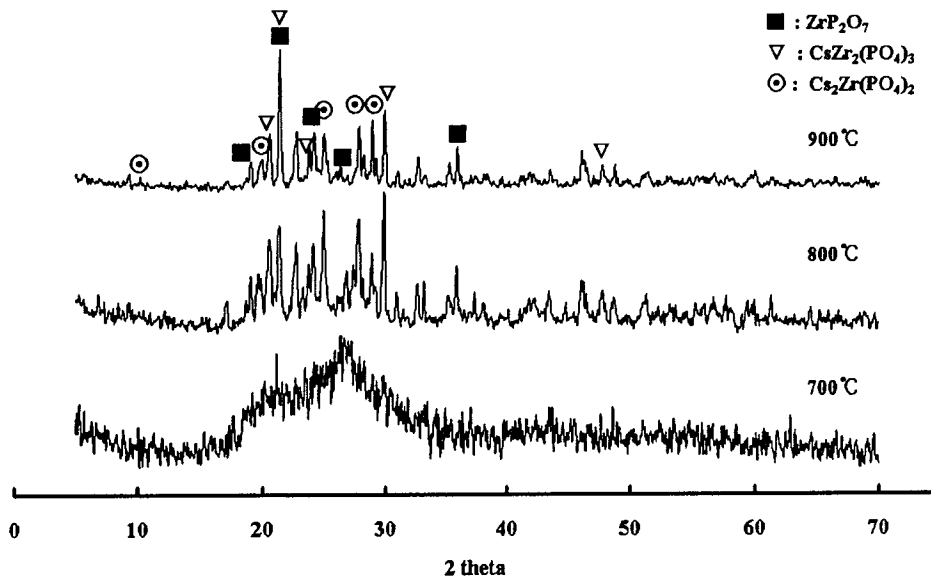


(a) LiCl

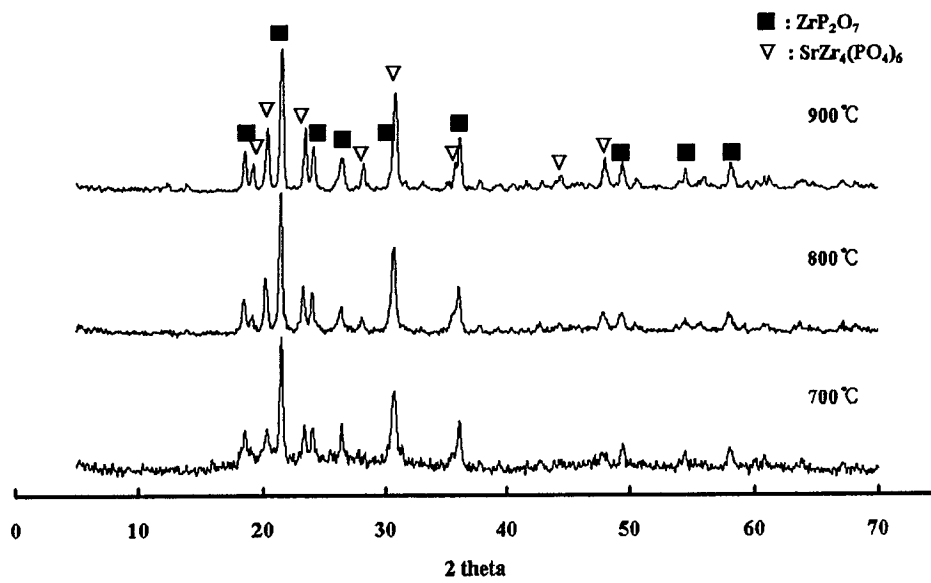


(b) NaCl

그림 4-6A. XRD patterns of heat-treated products prepared by IEP method.



(c) CsCl



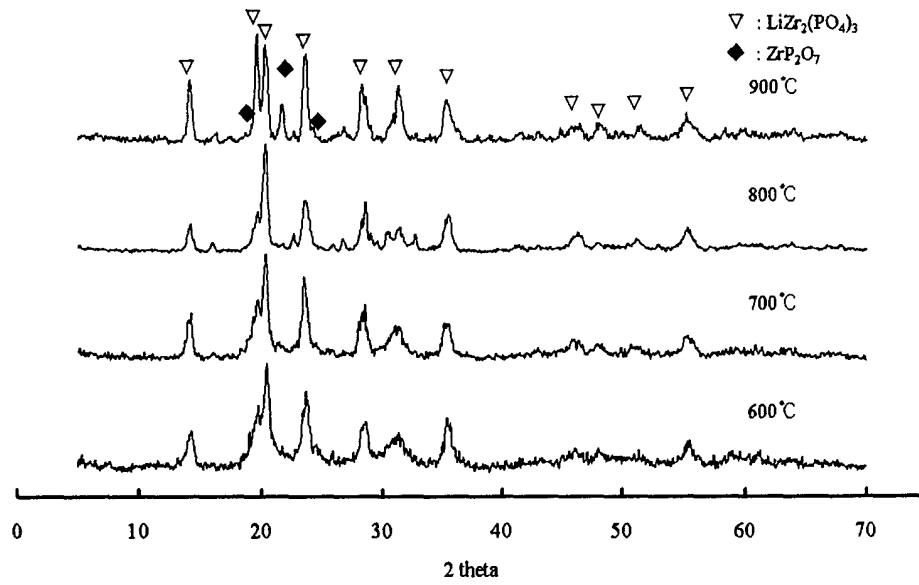
(d) SrCl₂

그림 4-6B. XRD patterns of heat-treated products prepared by IEP method.

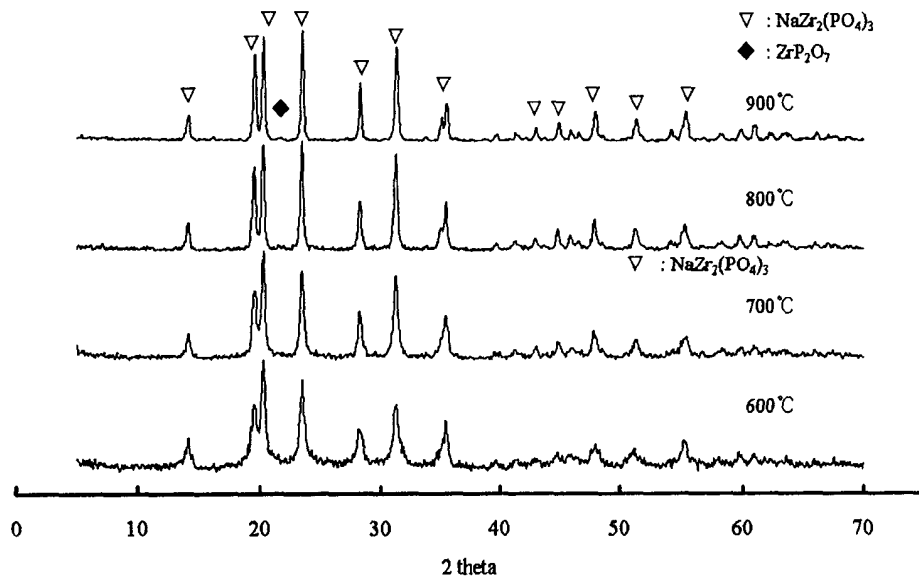
나. 침전법에 의한 합성(Precipitation Process, PP)

그림 4-7은 일반적으로 이용되는 침전법으로 제조된 시료의 열처리온도에 따른 상의 특성을 XRD pattern으로 나타낸 것이다. 방사성 폐기물의 처리에서 핵종의 안정적인 포획을 위해서는 NZP를 이루는 구성물질을 고정화시키는 데 필요한 양 보다 과량으로 부가하는 것이 필요하다. 그러한 과정을 통하여 제조된 NZP는 항상 과잉물질에 대한 부생성물을 나타낸다. 그림 4-7에서도 처리하고자 하는 금속양보다 많은 AM-ZP에 의해 ZrP_2O_7 이 모든 시료에서 형성됨을 확인하였다. 금속량이 상대적으로 이온교환법보다 많이 존재하기 때문에 XRD상으로 main phase는 NZP이며 부생성물인 ZrP_2O_7 이 minor phase로 존재하였다. 특히, Li의 경우에도 이온교환법과 달리 NZP 구조를 얻을 수 있었다. Na를 포함하는 NZP의 형성온도는 다른 금속의 NZP 구조형성에 필요한 온도보다 낮은 온도에서 구조적 특성을 발현할 수 있었으며, Li, Sr은 최소 800℃ 이상의 온도를 필요로 하였다.

특히 Cs는 900℃ 수준의 열처리온도를 필요로 한다. 이온교환법이나 침전법으로 제조된 시료는 항상 부생성물로 ZrP_2O_7 이 형성되며, 그 외 XRD 상으로 확인되지 않는 부생성물 및 불안정상도 존재할 수 있다. 이러한 이유는 과부족의 금속량에 의해 부생성물이 형성되며 금속량이 적절한 상태에서는 NZP를 형성시킬 수 있었다. 물질 합성의 관점과 폐기물처리의 관점은 분리되어 고려되어야 하며, 이러한 이유로 금속량을 정확하게 부가할 수 없고 안정적 처리를 위해 과량의 물질이 투입되어야 하기 때문에 불안정상이나 부생성물은 필연적으로 발생된다. 이러한 단일상 세라믹고화의 과정에서 파생되는 제어대상을 화학적으로 처리할 수 있는 제조방법이 요구된다.

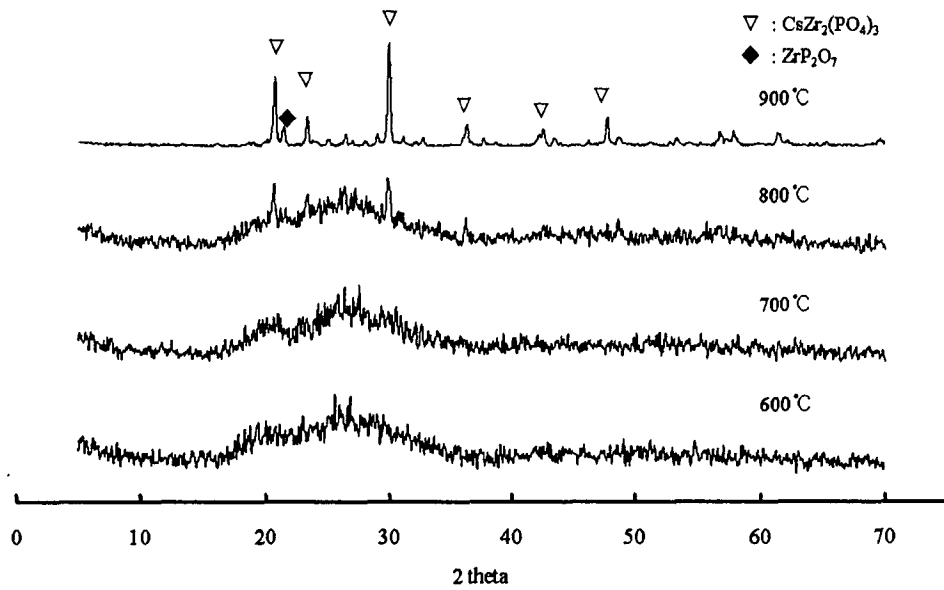


(a) LiCl

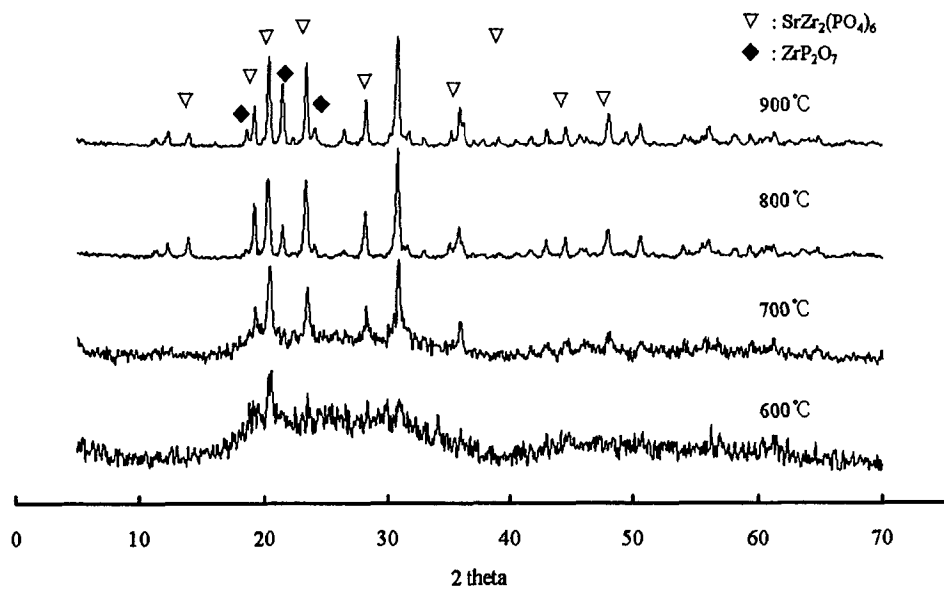


(b) NaCl

그림 4-7A. XRD patterns of heat-treated products prepared by PP method.



(c) CsCl



(d) SrCl₂

그림 4-7B. XRD patterns of heat-treated products prepared by PP method.

다. GRSS법에 의한 합성(GRSS)

그림 4-8은 Si-P의 기본물질계에 Zr성분의 물분율을 변화시켜 슬러리반응을 시킨후 70℃에서 겔화 및 숙성과정을 거쳐 얻은 시료를 950℃에서 열처리한 생성물의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 유리고화를 위해 고려된 B나 Al의 첨가물과 달리 Zr의 경우, P와 반응하여 침전물을 형성시킨다. 본 연구에 적용된 물질계가 전처리조작의 기능을 하는 반면에, Si-P-Zr은 하나의 고화물질계로 거동하는 특성을 가진다. 그러나 침전물을 형성하는 반응계와는 달리 70℃에서 전체적인 겔화를 유도할 수 있는 장점을 가진다. 이는 침전법에서 발생하는 액상과 고체상의 분리가 존재하지 않음을 의미한다. 따라서, 세라믹 고화를 위한 겔형성 반응계로 고려될 수 있다. 그림 4-9에 보여진 것처럼, Zr의 비율이 증가할수록, ZrO_2 상의 특성피크의 강도가 증가하며, 아울러 NZP의 특성피크도 Zr에 따라 증가하다가 0.3이상에서 감소되어짐을 볼 수 있다. Zr이 0.3 이상에서부터 ZrO_2 의 형성이 확인되었고, ZrP_2O_7 의 특성피크는 사라짐을 보였다. Si-P계에서 형성되었던 SiO_2 의 특성피크는 확인되지 않았으며, 지르콘($ZrSiO_4$)상과 아울러 NZP구조 내 SiO_4 가 존재하는 $Na_{1.11}Zr_2(PO_4)_{2.89}(SiO_4)_{0.11}$ 상을 확인할 수 있으나 특성피크가 중첩되어 있다.

앞서 언급한 것처럼, 겔화물질계로서 세라믹고화체의 NZP 구조를 형성시킬 수 있는 물질계로 Si-P-Zr이 선택되며, 이러한 점을 고려하여 GRSS법으로 각 금속에 대한 NZP를 제조하고 이들의 XRD pattern을 그림 56에 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼, 모든 금속종에 대해서 NZP의 단일구조가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. XRD상으로는 부생성물이나 기타 결정상은 확인되지 않았으며, 이온교환법이나 침전법에 비해 온도가 100℃ 이상 낮은 온도에서도 NZP 구조가 형성되는 것으로 나타났다.

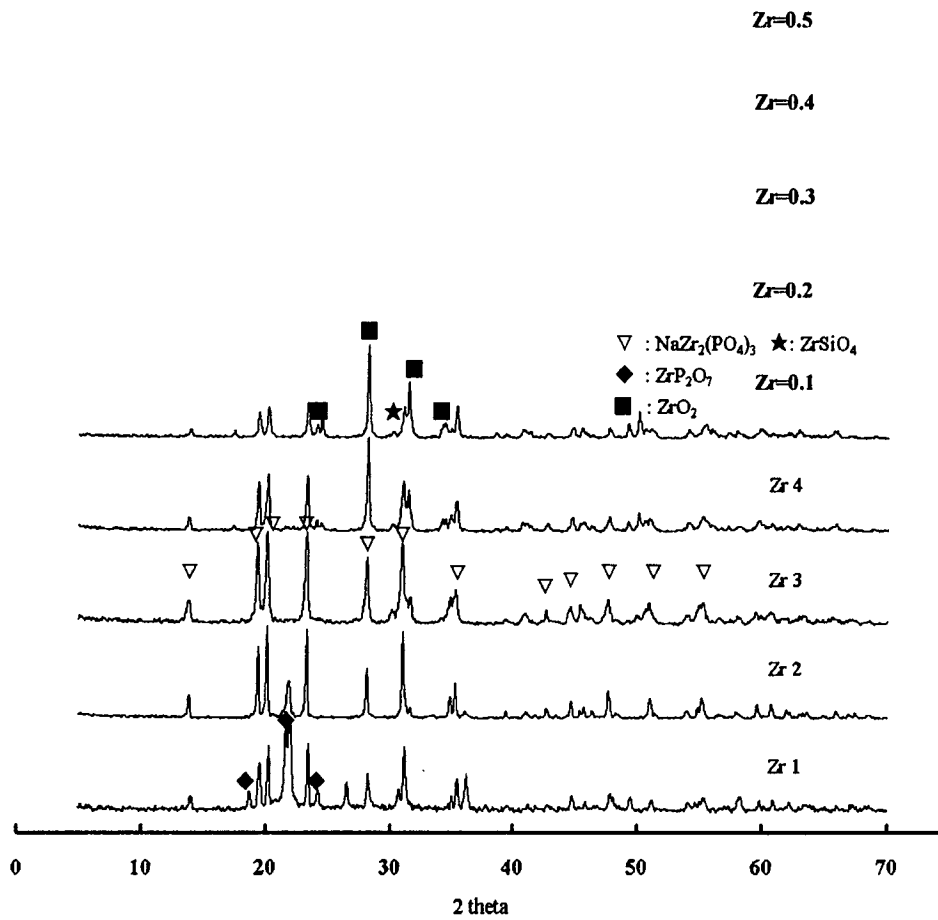
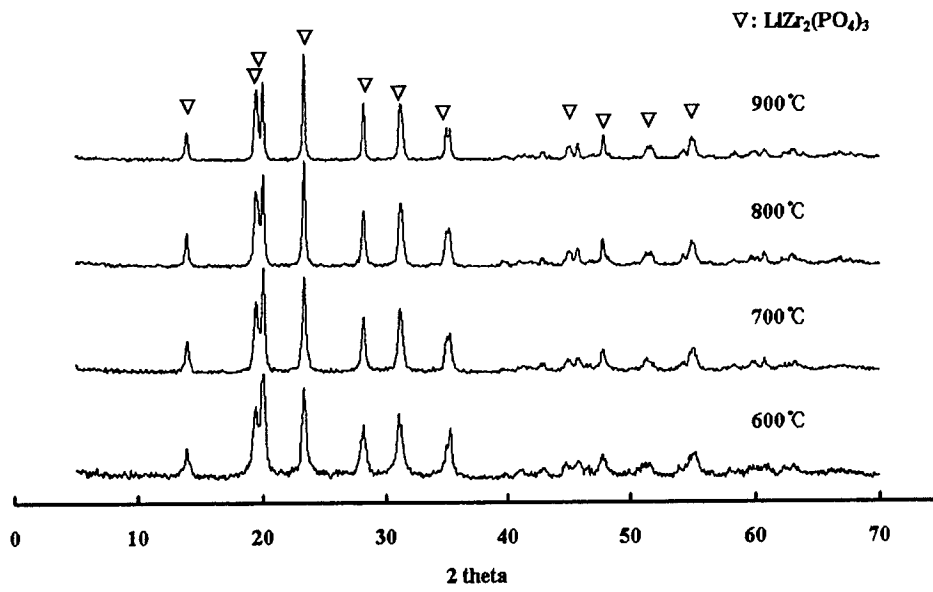
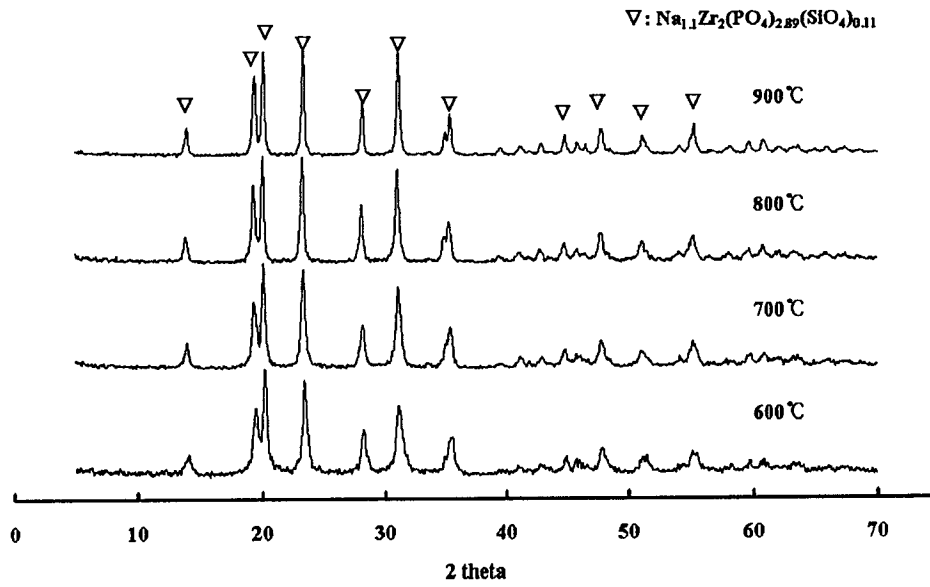


그림 4-8. XRD patterns of heat-treated products in Si-P-Zr system (Si/P=1, Heat-treatment at 950°C for 2hr)

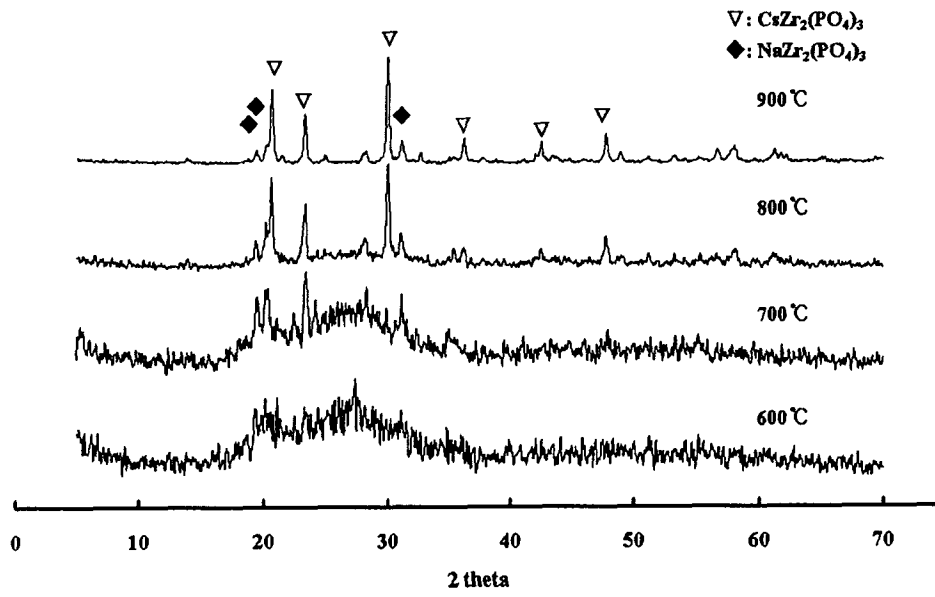


(a) LiCl

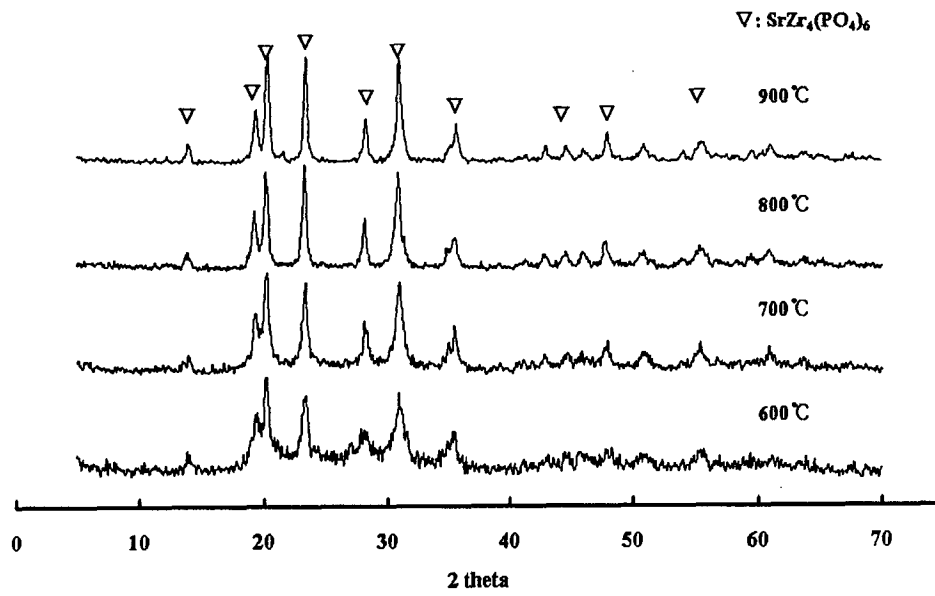


(b) NaCl

그림 4-9A. XRD patterns of heat-treated products prepared by GRSS method.



(c) CsCl



(d) SrCl₂

그림 4-9B. XRD patterns of heat-treated products prepared by GRSS method.

제 3 절 NZP의 수화학적 안정성

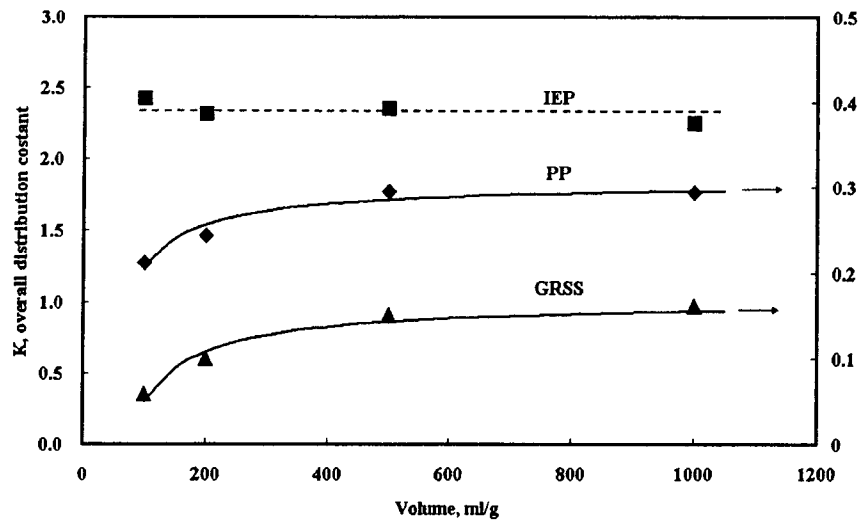
각각의 방법으로 얻어진 시료는 XRD상으로는 부생성물인 ZrP_2O_7 외에 상은 확인되지 않았으나 그 외에 확인되지 않는 불안정상으로 여러 가지 형태의 화합물이 존재할 수 있다. 폐기물의 고정화관점에서 이러한 부생성물이나 불안정상은 내구성에 영향을 주며 특정핵종의 안정적 고정화에도 영향을 준다. 이러한 점을 고려하여 PCT법에 의해 침출특성을 확인하였으며 그 결과를 그림 4-10에 침출부피변화에 따른 총괄분배상수값의 변화를 도시하였다. 고화체의 침출특성은 용해, 확산, 재결정, 흡착 등과 같은 복잡한 화학적, 물리적 과정을 거치며 고체표면에서 침출되어 나온다. 이러한 점을 고려하여 Pescatore 등은 다음과 같은 시간에 따른 침출분율(F)을 표현하는 관계식을 제안하였다[4-5].

$$F(t)=k_l(1-\exp[-(k_l+\beta k_d)t]) \quad (15)$$

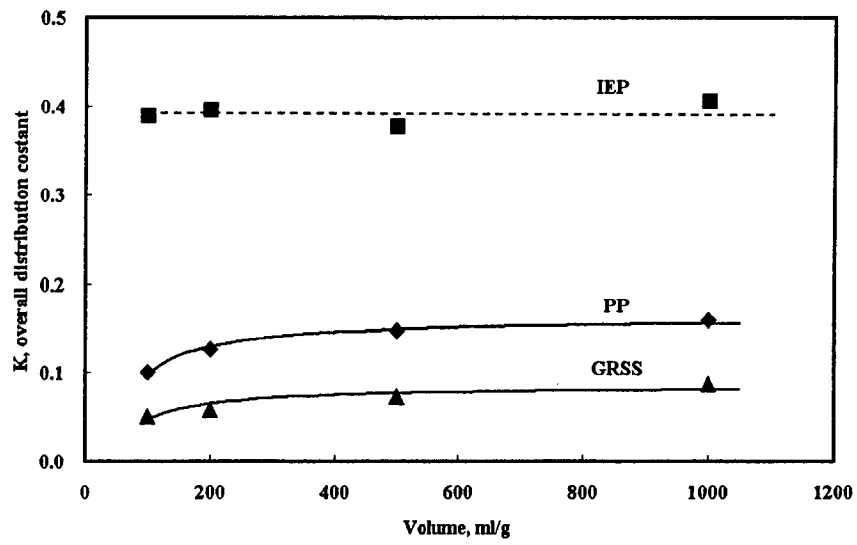
여기에서, k_l 과 k_d 는 표면에서 외부로 나오는 속도상수이며 k_d 는 역방향으로 진행되는 속도상수이다. β 는 시료의 표면적과 침출액의 부피의 비와 관계된 값이다. 특정 시간 t 에 대해서 Eq. (15)을 $K(=k_l/k_d)$ 로 변환하여 나타내면 K 는 $(1/V)$ 의 함수로 표현되며, Power-low model을 이용하여 다음과 같이 침출부피와 관계된 간단한 1차 근사식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} K &= f(1/V) \\ K &= -m/V + n \quad (16) \\ K &= k_l/k_d \approx \text{leached fraction}/(1-\text{leached fraction}) \end{aligned}$$

K 값은 고화체의 침출분율과 관련되며 K 를 침출분율과 관계된 식으로 근사할 수 있다. m 과 n 은 상수값으로 m 은 고체시료의 면적과 관련된 물질상수값이며 n 은 침출부피가 무한대일 때 얻어지는 총괄분배상수값이다.

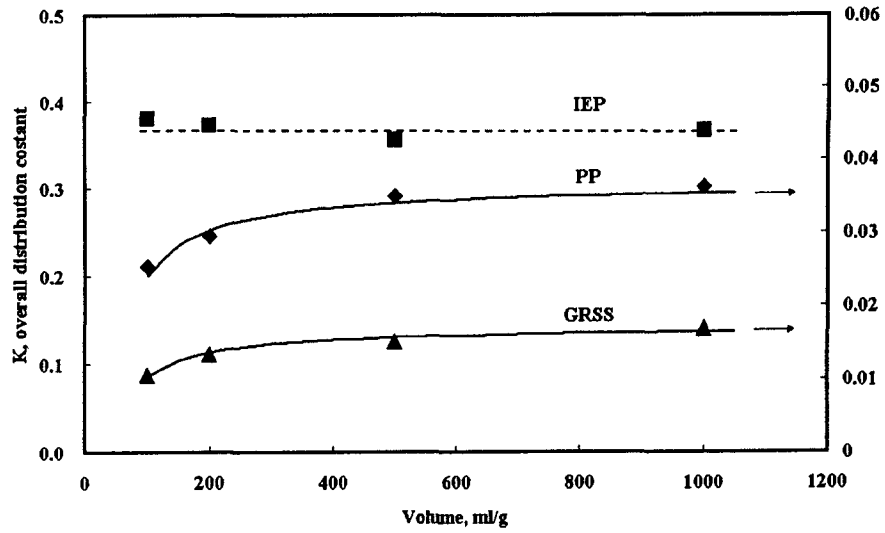


(a) Li

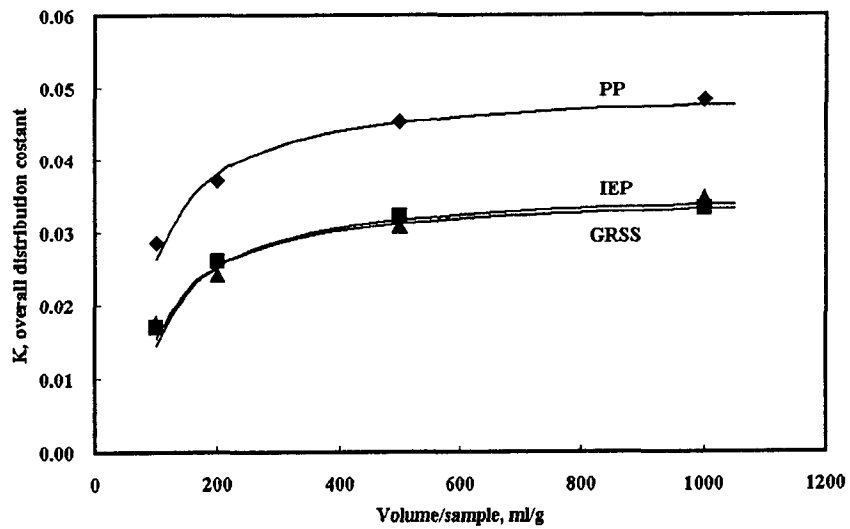


(b) Na

그림 4-10A. Overall distribution constant of Metal versus volume of leachate
(leaching condition: at 90°C for 7 days)



(c) Cs



(d) Sr

그림 4-10B. Overall distribution constant of Sr versus volume of leachate.
(leaching condition: at 90°C for 7 days)

침출액의 부피가 클수록, 특정 원소의 고체표면에서 침출액으로의 물질이동속도는 증가한다. 따라서, 무한대의 침출액 부피를 부가하였을 때에 주어진 시간에서 고체표면에는 최대물질전달속도를 가질 수 있다. Eq. (16)에서 n 값의 실제적 의미는 최대침출조건에서 얻을 수 있는 총괄분배상수이며 이로부터 최대침출분율을 계산할 수 있다. 또한 시료의 표면적과 관련된 물질상수인 m 은 물질의 안정성과 관련된 값으로 해석될 수 있다. 시료의 표면적값이 크다는 것은 표면현상에 의해 일어나는 성분의 이동량이 크다는 것을 의미하며 안정성이 낮음을 말해준다. 즉, 침출량이 크기 때문에 침출액의 부피변화에 둔감하며, 이는 시료의 불안정성을 의미한다. 즉, m 값이 클수록 생성물의 안정성이 낮음을 의미하며 m 값이 작을수록 안정하다는 것을 의미한다. 그림에서 보는 것처럼, 이온교환법으로 합성된 시료는 부피변화에 둔감한 반면에 침출분율은 대단히 크며, 식(16)과 실험결과값은 큰 편차를 가진다. 침전법이나 GRSS법에 의해 제조된 시료는 식 (4)와 실험값이 $R=0.95\sim 0.96$ 으로 일치하였다. 각 금속에 대해 K 는 이온교환법, 침전법, GRSS법의 순으로 낮게 나타났으며, $Cs>Sr>Na>Li$ 의 순으로 금속에 따른 안정성을 보였다. 표 4-1은 식(4)와 실험값으로부터 얻은 무한부피에서 얻을 수 있는 K_{∞} 과 이 값으로 얻은 침출분율(LF_{∞})값을 제조법에 따라 나타내었다. 이온교환법으로 제조된 경우 Sr 을 제외하고 대단히 높은 값을 나타내며 침전법이나 GRSS법은 비교적 안정한 상태의 값들을 보인다.

표 4-1은 식 (4)와 실험값으로부터, 침전법과 GRSS법의 시료에 대한 m 값을 비교한 것이다. 각각의 금속으로 이루어진 NZP에서 가장 안정적인 것은 Cs 였으며, Sr, Na, Cs 의 순으로 나타났으며, 침전법이 GRSS보다 부피변화에 둔감한 침출 특성을 보이며 더 큰 값을 나타내었다.

Æ 4-1. Comparison on the K_{∞} , n & LF_{∞} for each method

	$K_{\infty}(=n)$			m			LF_{∞}		
	IEP	PP	GRSS	IEP	PP	GRSS	IEP	PP	GRSS
Li	2.266	0.305	0.167	-	9.79	11.81	0.694	0.234	0.143
Na	0.396	0.161	0.084	-	6.23	3.72	0.284	0.139	0.078
Cs	0.360	0.036	0.017	-	1.24	0.67	0.265	0.035	0.017
Sr	0.036	0.050	0.035	-	2.38	1.96	0.035	0.048	0.034

제 5 장 결 론

사용후 핵연료의 건식처리공정에서 발생하는 염폐기물을 고화하는데 있어 기존의 방법보다 높은 처리효율의 monolithic wasteform의 고화처리 및 제조기술을 개발하고자 하였으며, 3년간의 연구수행결과 “GRSS법을 이용한 고화처리기술”을 개발하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 염폐기물의 화학적 반응시스템

- 염폐기물내에 존재하는 핵종인 Li, Cs 및 Sr의 염화물이 가지는 물리화학적 특성을 제거하는 방법으로 화학적 전환을 고려하여 반응시스템으로 비유기성물질을 이용한 겔화반응시스템을 설계하였다. 겔화물질로 sodium silicate를, 산촉매/안정화제로 P를, 특성항상제로 M(=Al, B, Fe, Zr) 등을 이용하여 적정 조성영역하에서 10초~1일 이내 겔화반응이 일어남을 확인하였다.
- 설정된 겔화물질계는 반응모듈로서 Si-O-Si 또는 Si-O-M등의 화학적 결합특성을 가지는 네트워크와 M-O-P 또는 P-O-P로 이루어지는 반응생성물을 가지고 있으며, 그 미세구조는 RPRM(Reaction Product in Reaction Module)의 독특한 구조적 특성을 가지는 것으로 확인되었다. 이러한 반응시스템은 반응과정에서 잔존 2차 폐기물의 발생없이 원하는 화학적 전환반응을 달성할 수 있게 하고, 간단한 반응공정으로도 고온 고화공정에서 다루기 쉬운 생성물을 얻을 수 있는 유효한 방법으로 판단된다.
- 설정된 겔화반응시스템으로 얻어진 생성물은 열적 수화학적 안정성을 가지므로, 고온에서 신뢰할 수 있는 고화매질을 이용하여 고형화 할 수 있다. 염폐기물을 고화시키기 위해서 1 단계로, 겔화/숙성/건조단계와 2단계로 유리매질과의 혼합, 3단계로 ~1100℃에서 2시간동안 열처리하는 고화공정개념을 수립하였다.

2. 겔화 반응시스템의 물질계 최적화

- Si-O-M에서 M을 Al, B, Fe로 하여 설정된 제조공정에 따라 동일조건에서

고화체를 제조하여 그 수화학적 안정성을 평가함으로써 최적 물질계를 수립하고자 하였다. Si-P의 기본 물질계에 대해 안정화제로 첨가된 M에 따라 Si-P에 비해 Cs 및 Sr의 안정성이 크게 향상되었으며, Al이 첨가된 물질계가 가장 높은 안정화 효과를 나타내었다. 적절한 반응시간을 가지는 Si-O-Al의 겔화조성영역은 Si/P의 비가 1이고 Al의 몰분율이 0.1~0.5의 범위에 있었으며, 겔화시간은 70°C에서 4시간에서 1일로 나타났다.

- Si-P-Al계는 산강도가 매우 높아 초기 반응에서는 Si-O-Si의 동종축합 반응이 일어나며, 이러한 반응이 종료된 후에, AlO_4^{4-} 가 Si-OH와 축합반응이 일어나며, 반응용액이 겔화되기 시작하며, 이 과정에서 잔존 Al이나 Si에 결합된 Al이 P와 반응하여 비정질상 또는 결정상의 $Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 또는 $M_2O-P_2O_5$ 의 인산염을 형성시킨다. 특성향상제로 첨가되는 Al은 이러한 점에서 단순 알칼리 인산염보다 수화학적 안정성이 높은 알칼리 알루미늄 인산염을 형성시켜 보다 높은 수화학적 안정성을 가지는 것으로 판단된다.

3. 겔화반응생성물의 안정화 특성

- 겔화물질계인 Si-P-Al계에서 Al의 몰비를 0.1~0.5로 변화시켜 얻어진 각각의 생성물의 XRD 분석결과, Li, Cs의 경우는 인산염보다는 규산 알루미늄 화합물로 전환되어지며, Sr의 경우는 Al이 0.3이하에서는 인산염으로 그 이상의 조건에는 규산알루미늄화합물로 전환되었다. 그 결정상은 Li는 $Li_2Al_2Si_3O_{10}$, Cs의 경우, $CsAlSi_2O_6$ (pollucite), Sr의 경우, $Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (apatite)였으며, 이러한 물질들은 수화학적, 열적으로 매우 안정한 물질들이다.
- 모의 방사성 염폐기물의 조성하에서는 Li는 Li_3PO_4 가 주결정상으로 존재하며, 이는 화학반응의 경로가 매우 다양하며, 순차적임을 말해준다. Si-P-Al계에 존재하는 Si-O-Al, Al-O-P 또는 P-O-P는 알칼리 금속원소들과 반응하여 여러 가지 결정상 또는 비정질상으로 전환될 수 있다. 그러나, Si-O-Al>Al-O-P>P-O-P의 순서로 반응의 순차성이 존재한다. 겔네트 워크내에 존재하는 Si-O-Al가 반응할 수 있는 양만큼 알칼리 원소와 결합되며, 과잉의 알칼리 원소는 그다음의 단계반응을 통해 화학적으로 전환되어진다.

- 최적 물질계인 Si-P-Al은 반응모듈로 작용하는 겔 네트워크인 Si-O-Al 이 핵종을 고정화시킬 수 있는 능력을 가지고 있으며, 이러한 반응모듈내에서 화학적으로 안정한 인산염인 반응생성물이 얻어진다. 이러한 순차적 반응들은 화학적 전환의 완전성을 높여주며, 선택되는 물질계의 종류에 의존하여 수화학적 안정성에 영향을 미친다. 염폐기물의 화학적 전환을 위한 상기 물질계의 높은 안정성은 규산알루미늄 화합물의 안정성과 아울러 그 물질내에서 증발결정화를 통해 얻어지는 안정한 비정질 또는 결정상의 반응생성물의 안정성을 통해 얻어지는 것으로 판단된다.

4. 겔화반응생성물의 고형화 특성

- Si-P-Al계를 이용하여 폐기물 처리량을 W15~W35로 변화시켰을 때, W20~25의 조건에서는 1200°C이하에서 1wt%이하의 열감량특성을 확인할 수 있었다. 열처리 생성물 및 TG/DTA 분석결과로부터, 주어진 waste loading에서는 휘발성 핵종인 Cs의 휘발가능성은 매우 낮은 것으로 판단된다. W20 또는 W25조건은 제올라이트에 비해 처리효율이 2배이상인 16~19%를 나타내는 것으로 기존의 고화법보다 높은 처리효율을 얻을 수 있음을 의미한다.
- 겔화 생성물내 존재하는 규산알루미늄 화합물과 인산화합물은 물리화학적 결합체로서 부가되는 유리매질과 상호작용하여 독특한 고형화 특성을 나타낸다. 전자의 경우는 붕규산 유리매질과 반응하여 하나의 비정질상을 형성하는 반면에, 후자는 형성된 비정질상에 의해 차폐되어 존재한다. 그러나, 규산알루미늄 유리매질은 겔화생성물내 인산염과 반응하여 비정질상을 형성하며 붕규산 유리매질에 비해 보다 우수한 화학적 결합특성을 나타내었다. 이러한 결과로 고화체 자체의 수화학적 안정성은 붕규산 유리매질을 이용하여 제조한 고화체보다 높지만, 상대적으로 높은 열적 특성으로 인해 동일한 고화체 제조온도에서, 겔화생성물내 불안전상을 안정화시키는 효과는 붕규산 유리에 비해 낮은 것으로 나타났다.
- 최적 waste loading, 최적 유리매질 및 최적 혼합비에 의해 제조된 고화체의 침출속도는 PCT법의 침출조건하에서, Li는 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$, Cs는 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$, Sr은 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 로 확인되었다. 이는

ANL에서 제안한 제올라이트법을 이용하여 LiCl용융염을 고화처리한 시료에 비해 10배이상 높은 안정성을 보이는 값이다.

5. 고화체의 물리화학적 특성자료 도출

- 도출된 반응조건 및 고화조건에 의해 제조된 고화체는 밀도 2.3~2.4g/cm³, 미세경도 4.69~4.77GPa, 열팽창계수 10⁻⁷~10⁻⁵/°C 유리전이온도 약 530°C의 물리적 특성값을 가진다.
- 동적 침출거동평가를 위해 수행된 ISO침출시험법을 수행하여, Cs는 비정질상의 성분인 Si와 Al과 동일한 침출거동을 보이며, "Dissolution"에 의해 침출에 영향을 받는다. 반면에, Sr은 비정질상에 자폐되어 존재하며, 초기 표면노출에 의한 wash-off에 의한 영향이 매우 크며, 주로 "Diffusion"이 주요한 침출기전으로 나타났다. 침출자료를 이용하여 시간에 따른 침출분율을 나타내는 반경험식으로부터, 예측된 900day에서 침출분율은 Cs 및 Sr이 각각 0.88% 및 0.40%였다.

6. 세라믹 무기매질(NZP)을 이용한 핵종의 고정화특성자료도출

- 핵종제거물질로 Zr(HPO₄)₂를 합성하여 Li, Na, Cs, Sr의 단일성분의 평형이온교환특성과 다성분계의 제거특성을 조사하였다. 상기의 물질은 Cs>Sr>Na>Li의 순서로 선택성을 나타내었다. 다성분계에서는 최대이온교환용량 이상의 핵종이 존재할 경우, Li의 이온교환없이 핵종만을 제거하는 특성을 나타내었다.
- 수화학적 안정성이 높은 NZP를 이온교환법, 침전법 및 GRSS법으로 합성하였다. 이온교환법이나 침전법에 의해 합성된 물질에는 반응불완전성에 의해 부생성물로 ZrP₂O₇이 형성되었으나, GRSS법을 이용하였을 경우, XRD분석결과 부생성물이 없는 NZP구조를 얻을 수 있었다. 이러한 구조적 완전성의 정도에 의해 PCT법을 이용한 침출시험결과, GRSS법이 가장 높은 수화학적 안정성을 보였다.

이상의 결과에서처럼, GRSS법을 이용하여 제조한 고화체는 높은 안정성을 가지고 있으며, 처리효율측면에서도 기존의 제올라이트법에 비해 우수한 특성을 나

타내었다. 개발된 GRSS법은 사용후 핵연료의 건식처리공정에서 발생하는 염폐기물 뿐만 아니라, 휘발성 핵종을 포함하는 다양한 방사성 폐기물에도 그 적용성이 높을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 1-1. D. Lexa et al., "On the reactive occlusion of the (uranium trichloride + lithium chloride + potassium chloride) eutectic salt in zeolite 4A," J. Nucl. Mater., 279, 57-64(2000).
- 1-2. M. Lambregts et al., "Characterization of cesium containing glass bonded ceramic waste forms," Microporous. Mesoporous. Mater., 64, 1-9(2003).
- 1-3. W. Ebert et al., "The precision of product consistency tests conducted with a glass-bonded ceramic waste form," J. Nucl. Mater., 305, 37-51(2002).
- 1-4. L.R. Morss et al., "Cerium, uranium, and plutonium behavior in glass-bonded sodalite, a ceramic nuclear waste form," J. Alloy. Compd., 303-304, 42-48(2000).
- 1-5. M.K. Lichmann et al., "EXAFS/XANES studies of plutonium-loaded sodalite/glass waste forms," J. Nucl. Mater. 297, 303-312(2001).
- 1-6. M.G. Mesko et al., "Immobilization of spent nuclear fuel in iron phosphate glass," J. Nucl. Mater., 273, 27-36(1999).
- 1-7. M.G. Mesko et al., "Immobilization of CsCl and SrF₂ in iron phosphate glass," Waste. Manage., 20, 271-278(2000).
- 1-8. D.E. Day et al., "Chemically durable iron phosphate glass wasteforms," J. Non-Cryst. Solids. 241, 1-12(1998).
- 1-9. V.A. Volkovich et al., "Treatment of molten salt wastes by phosphate precipitation: removal of fission product elements after pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuels in chloride melts," J. Nucl. Mater., 323, 46-56(2003).
- 1-10. Y. Ikeda, Y et al., "Conversion reaction of metal chlorides into oxides with boric acid. J. Nucl. Sci. Tech. 32. 1138-1145(1995).
- 1-11. B.L. Metcalfe et al., "Candidate wasteforms for the immobilization of chloride-containing radioactive waste, J. Non-Cryst. Solids. 348,

- 225-229(2004).
- 2-1. S. Prabakar, K.T. Mueller "Solid-state NMR investigations of sodium - cesium mixed-alkali phosphate glasses", *J. Non-Cryst. Solids.*, 349, 1, 80(2004).
 - 2-2. D.E.C. Corbridge, "The structural chemistry of phosphorous", Elsevier Scientific Publishing Company, A, London 81-171(1974).
 - 2-3. Lee, W.H., Sun, K. Risen, W.M., "Low temperature sol-gel preparation of uranium and thorium silicate glasses", *J. Non-Cryst. Solids.*, 104, 1, 123-129(1988).
 - 2-4. A. Buchholz, W. Wang, A. Arnold, M. Xu, M. Hunger, "Thermal stability and dehydroxylation of Brønsted acid sites in silicoaluminophosphates H-SAPO-11, H-SAPO-18, H-SAPO-31, and H-SAPO-34 investigated by multi-nuclear solid-state NMR spectroscopy", *Microporous. Mesoporous Mater.*, 56, 267-282(2002).
 - 2-5. A. Buchholz, W. Wang, A. Arnold, M. Xu, M. Hunger, "Successive steps of hydration and dehydration of silicoaluminophosphates H-SAPO-34 and H-SAPO-37 investigated by in situ CF MAS NMR spectroscopy", *Microporous. Mesoporous Mater.*, 57, 157-169(2003).
 - 2-6. A. Belkeir et al., "Structural characterisation of glassy phases in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ by MAS and solution NMR, EXAFS and vibrational spectroscopy", *Spectrochim. Acta. A*, 55, 1323-1340(1999).
 - 2-7. P. Hartmann, J. Vogel, U. Friedrich, C. Jager, "Nuclear magnetic resonance investigations of aluminum containing phosphate glass-ceramics", *J. Non-Cryst. Solid.*, 263, 94-101(2000).
 - 2-8. R. Pires, I. Abrahams, T.G. Nunes, G.E. Hawkes, "Non-random cation distribution in sodium.strontium.phosphate glasses", *J. Non-Cryst. Solid.*, 337, 1-9(2004).
 - 2-9. E. Metwalli, R.K. Brow, "Modifier effects on the properties and structures of aluminophosphate glasses", *J. Non-Cryst. Solid.*, 289, 113-122(2001).

- 2-10 J.M. Egan, R.M. Wenslow, K.T. Mueller, "Mapping aluminum/phosphorus connectivities in aluminophosphate glasses", *J. Non-Cryst. Solid.*, 261, 115-122(2000).
- 3-1. Argonne National Laboratory : Corrosion behavior of a glass-bonded sodalite ceramic waste form and its constituents, ANL/CMT/CP-98668 (1999)
- 4-1. C. Trobajo, S.A. Khainakov, A. Espina, J.R. Garcia, "On the synthesis of α -zirconium phosphate," *Chem. Mater.*, 12, 1787-1790(2000)
- 4-2. A. Dyer, T. Shaheen, M. Zamin, "Ion exchange of strontium and caesium into amorphous zirconium phosphates," *J. Mater. Chem.*, 7, 1895-1899(1997).
- 4-3 Y. Sun, P. Afanasiev, M. Vrinat, G. Coudurier, "Porous zirconium phosphates prepared by surfactant-assisted precipitation," *J. Mater. Chem.*, 10, 2320-2324(2000).
- 4-4 C. Trobajo, S. Khainakov, A. Espina, J.R. Garcia, "On the Synthesis of β -Zirconium Phosphate," *Chem. Mater.*, 12, 1787-1790 (2000).
- 4-5. C. Pescatore, A.J. Machiles, "Modelling of waste form leaching", University of Illinois, UILU-ENG-82-5319(1982).

제 3 부

전해정련 발생 공융염폐기물의 산화/침전 및 증류/응축을 통한 재활용 기술개발

**Development of recycling technology of waste
molten salt by oxidation/precipitation and
distillation/condensation process**

최종 보고서

제 1 장 서론

원자력발전은 화력발전에 비해 화석연료의 연소에 따른 지구온난화 가스를 발생하지 않으며 발전 단가에 대한 원료의존성이 낮기 때문에 친환경적이며 안정적인 발전 방식으로 인식되고 있다. 그러나 전력생산에 따라 국내에서 발생되어 저장되고 있는 사용 후 핵연료와 추후 발생하게 되는 사용 후 핵연료의 처리 방안은 기술적 요건과 별도로 사회적 이해합의가 필요하며 이와 같은 상황에서 사용 후 핵연료의 저장 능력은 점차 한계에 도달하고 있는 실정이다. 또한 우라늄 자원도 화석연료와 같이 지구상에 존재하는 한정적인 자원이라는 인식과 함께 사용후핵연료가 포함하고 있는 에너지원으로서의 가치가 현재 재조명 받고 있기에 사용 후 핵연료를 재활용 하기위해 습식처리공정(PUREX) 공정이 상업적 규모로 건설되어 운전되고 있다. 하지만 이러한 습식처리공정은 핵비확산성에 역행되는 공정으로 새로운 핵연료주기의 도입이 절실하게 필요하다.

사용 후 핵연료의 재처리를 위한 습식법의 대안으로 건식처리공정(pyroprocessing)에 대해 세계적으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 건식처리공정은 초기에 미국 EBR-II의 금속사용후핵연료의 재처리 타당성을 실증하기 위해 개발되었다. 1990년대 초반 연구의 중심은 고속핵연료 주기에 맞추어졌으며 현재는 금속핵연료 주기와 연계한 산화물 사용후핵연료를 처리하기 위한 공정이 개발되고 있다[1-1~1-2].

건식처리 공정은 다음과 같은 장점을 가지고 있다.

① 간단한 설비

분리, 가공 및 조사가 일체형을 이루어 질 수 있으며 집중식 재처리 시설에서와 같이 핵물질 수송이 필요하지 않아 이에 따른 경제적 이득일 기대할 수 있다.

② 단기냉각된 사용후핵연료의 처리가 가능

습식처럼 물을 사용하지 않고 용융염을 사용하기 때문에 고방사성 분위기에서도 열화되지 않으며, 단기 냉각된 사용후핵연료를 직접 처리하는 것이 가능하다. 이러한 관점에서 습식처리의 경우 7년 이상의 냉각기간이 필요하지만 건식처리 방법의 경우에는 수개월의 냉각기간만 거쳐도 처리가

가능하다.

③ 습식에 비하여 큰 핵확산 저항성

습식처리기술(전해정련) 기술 자체가 순수한 Pu을 따로 분리하지 못하고 상상 불순물이 함유된 상태로 Pu을 회수하기 때문에 핵확산저항성이 높은 기술로 분류되고 있다.

④ 낮은 핵임계사고의 위험성

용융염 매질에서 고속중성자가 열중성자로의 변환이 낮기 때문에 고농도의 TUR를 취급할 수 있다.

미국에서의 pyroprocessing 연구는 습식법에 대한 대안으로 1950년대 후반부 시작되었다. BNL, ANL, ORNL 등의 초기 연구는 FV(fluoride volatility)를 이용한 사용후핵연료의 화학적 처리와 관련된다. 그러나 FV 프로세스의 개발은 용융염 원자로(MSRE) 프로젝트가 취소됨에 따라 점차 쇠퇴하였다. BNL과 ORNL에서는 염화물 용융염(chloride salt)과 bismuth 사이에서의 추출을 이용하여 우라늄과 핵분열생성물(fission product)을 분리하는 연구를 수행하였고, 1960년대 초 LANL에서는 Pu 분리를 위해 용융염 프로세스를 개발하고, 전해정련(electrorefining) 실험을 위한 장치를 건설하여 1977년도까지 가동하였으며, 순도 99.95 % 이상의 생성물 약 1.6 톤을 얻은 바 있다. 이러한 미국의 pyroprocessing 연구는 1980년 중반 ANL(아르곤연구소)이 IFR(통합형 고속로;integral Fast Reactor) 개념을 발표하면서 보다 활발하게 진행되었다. 아르곤 서부연구소(ANL-W)에서는 건식공정 연구 결과 EBR-II에서 나온 사용후 금속 핵연료로부터 전해정련에 의해 U 금속을 20 kg/day의 속도로 처리할 수 있는 전해정련 장치(Mark-IV)를 개발하였으며, 현재 처리용량을 증강시키기 위해 150~350 kg-U/day의 속도로 처리할 수 있는 장치(MARK-V)를 개발 중에 있다. 아르곤 동부 연구소(ANL-E)에서는 PWR 산화물 핵연료를 처리 대상으로 하고 있으며 주로 금속 산화물을 금속으로 환원시키는 연구에 집중되어 있다. 아르곤 동부 연구소(ANL-E)에서는 PWR 산화물 핵연료를 처리 대상으로 하고 있으며 주로 금속 산화물을 금속으로 환원시키는 연구에 집중되어 있다. 현재 리튬금속을 이용하여 금속으로 전환시키는 연구를 수행하고 있으나, 리튬 환원으로 발생하는 여러 가지 문제점을 해결하기 위해 최근 전해환원 방법을 연구개발하고 있

다[1-3~1-5].

이러한 건식처리공정은 주로 염화물계의 용융염이 사용된다(LiCl-KCl, ANL(USA), LiCl-KCl, RIAR(Russia)). 금속산화물에 대한 용해도가 상당히 큰 불화물계 용융염과 달리 염화물계의 경우 이 혼합염에 대한 금속산화물들의 용해도는 거의 없지만 chlorinating agent의 사용에 따라 금속산화물들을 선택적으로 용해시킬 수 있다. 건식처리 공정에서는 공정의 특성상 염화물계 용융염을 이용하기 때문에 많은 양의 염폐기물(waste salt)이 발생하게 된다. 염폐기물은 고방열성 및 고방사성 핵종들을 포함하고 있기 때문에 일반적인 폐기물 처리방법을 이용하여서는 처리할 수 없으며 고정화매질을 이용하여 고화하는 방법을 사용하여야 하는데 이 경우 발생하는 최종폐기물 양은 발생하는 염폐기물양에 비해 너무 증가하여 이의 처리비용이 과대하게 된다는 단점이 있다. 염폐기물 처리에 있어 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구가 진행되고 있다. 미국 LANL 에서는 Pyro-oxidation이라는 공정을 개발하여 전해정련, 용융염추출(Molten Salt Extraction) 그리고 직접 산화물환원(Direct Oxide Reduction)공정에서 발생하는 염폐기물 내에 존재하는 악티나이드 염화물을 안정된 산화물로 전환시킨 후, 이를 Rocky Flat Lab.에 저장하는 방안에 대해 평가를 수행하고 있다. 연구초기에는 염폐기물 중의 악티나이드 염화물들을 산화제(Na_2CO_3)를 이용하여 산화물로 전환한 후 염과 악티나이드 산화물 전체를 최종 처분하는 개념에 대한 연구를 수행하였으나, 현재는 처분 폐기물의 양을 감소시키는 방안으로 감압증류에 의해 염을 휘발시키고 잔류 악티나이드 산화물만을 회수하는 기술에 대한 연구를 수행하고 있다. 프랑스 CEA를 중심으로 BNFL, ITU, CRIEPI, CIEMAT-UVA 등 기관들이 연합하여 PYROREP라는 건식공정 종합연구개발 프로그램을 수행하고 있는데, 이의 일환으로 CEA에서는 Distillator라는 Pilot 규모 장치를 건설하여 NaCl/KCl, CaCl_2 의 2가지 염내에서의 플루토늄 염화물의 산화 및 염 휘발에 대한 연구를 수행하고 있다. 영국의 BNFL에서는 건식처리공정 발생 LiCl-KCl 용융염 폐기물 중의 알칼리(토), 회토류 및 악티나이드 염화물을 인산염으로 침전시키는 연구를 현재 수행하고 있다. 하지만 이러한 방법들은 최종 처분되는 고준위 폐기물에 대하여 어느 정도의 감용효과는 가능하지만 염폐기물내에서 순수한 염을 분리하여 이를 주 공정에 다시 사용하는 것은 현실적으로 어려운 면이 있다.

따라서 본 연구에서는 산화물 사용후핵연료의 전해정련 공정에서 발생하는 공용염폐기물(LiCl-KCl)을 처리하여 포함되어 있는 핵종만 분리하여 고화적 적당한 형태인 산화물로 최종변화시키고 순수염을 전해정련 공정에 다시 사용하는 공정에 대한 개념을 설정하고 각각의 단위공정들에 대한 효율 및 운전특성을 파악하였으며 최종적으로 회수되는 공용염의 회수율을 실험적으로 검증하였다.

제 2 장 전해정련 발생 공용염폐기물 재활용 개념설정

전해정련 공정에서 발생하는 LiCl-KCl 공용염폐기물을 전해정련 공정에 재활용하기 위해서는 공용염폐기물내 존재하는 희토류핵종을 분리하여야 하는데 산화제(Li₂O) 및 침전제(Li₃PO₄, Na₂CO₃)를 이용하는 방법에 대한 연구가 다른 몇몇의 연구자들에 의해서 수행되었고 모두 높은 산화율 및 침전율을 나타낸다고 보고하였다.

Li₂PO₄를 이용하여 공용염내 존재하는 희토류핵종은 인산화물로 전환시켜 침전시키는 방법은 5배정도 당량의 Li₂PO₄를 첨가하였을 때 거의 모든 희토류핵종에 대하여 100%에 가까운 인산화물로의 전환반응율을 나타내었다. 하지만 이 경우 과잉으로 첨가된 인산화물로 인해 공용염을 직접 재사용하는 것은 불가능하다. 또한 Li₂O나 Na₂CO₃를 사용하여 공용염내 존재하는 희토류핵종을 탄산화물로 침전시키는 경우에는 침전(혹은 산화)반응의 부산물로 생성되는 LiCl 및 KCl에 의해 공용염의 공용조성이 달라져 전해정련 공정에 다시 사용하는 데는 많은 제약이 따르게 마련이다. 따라서 본 연구에서는 공용염내 존재하는 희토류염화물을 분리해냄에 있어 공용조성을 변화시키거나 불순물이 존재하는 하는 방법인 산소가스를 이용하여 공용염내 존재하는 희토류핵종을 산화/침전시키고 분리하여 순수한 공용염을 재사용하는 전해정련공정 발생 공용염폐기물의 재활용 공정을 설정하였다.

그림 2-1에 본 연구에서 설정된 전체적인 공용염폐기물 재활용 공정에 대한 개념도를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 재활용 공정은 크게 공용염내 존재하는 희토류핵종을 산화물로 전화시켜 공용염층내 침전시키는 공정과 침전층내 존재하는 잔류 공용염을 증류공정을 사용하여 휘발/응축시켜 침전물로 분리하는 공정으로 구성되어 있다.

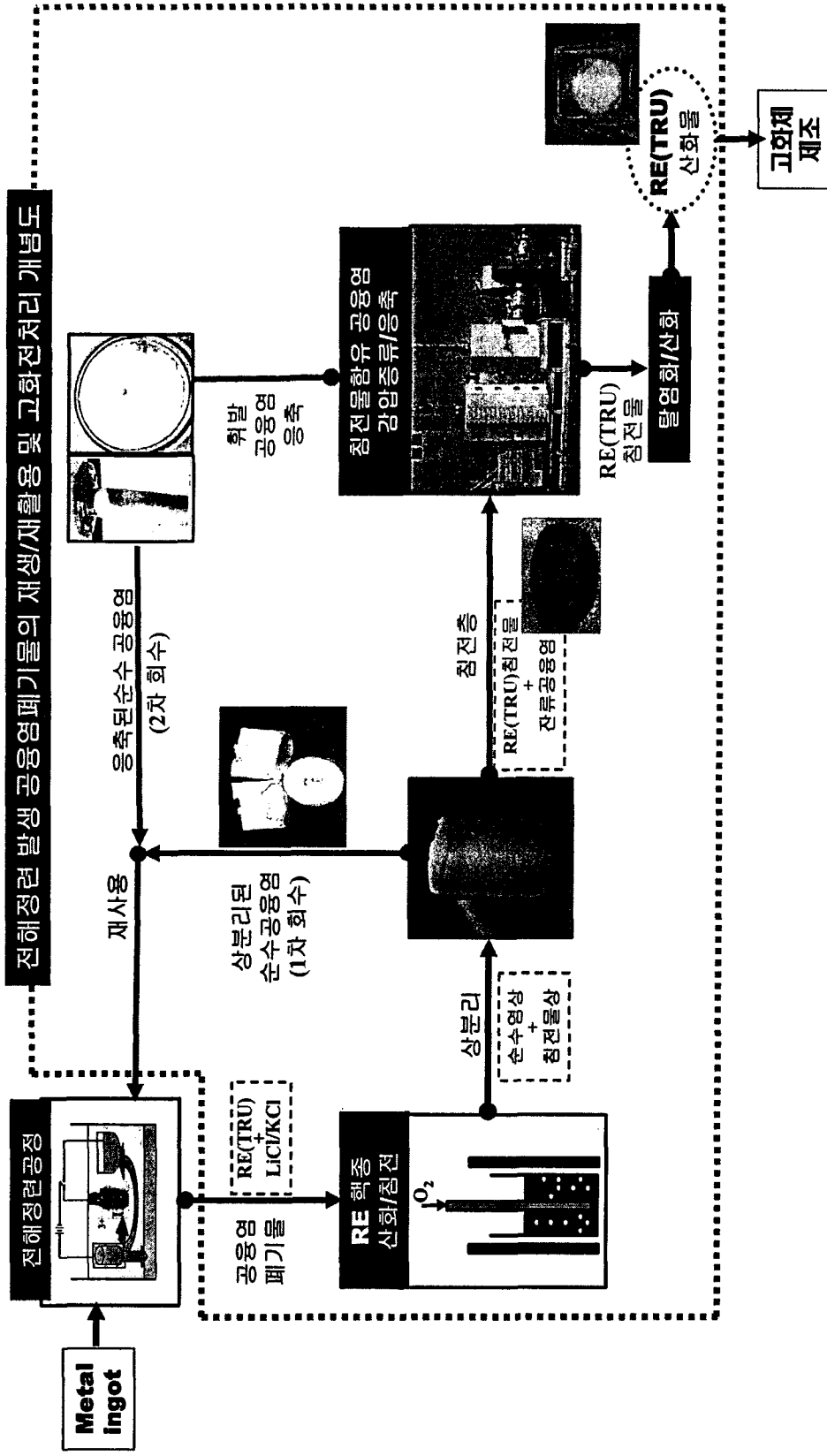


그림 2-1. 공용염 폐기물 재활용 공정 개념도.

본 연구에서 설정된 공용염 재생공정을 좀 더 자세히 설명하면 다음과 같다. 우선, 공용염내 존재하는 희토류 핵종은 산소와의 반응으로 산화시켜 산화물형태의 침전물로 변화시키기 위해서 산소분산 방법을 이용하여 산화물로 전화시킨 후 자유침강시켜 상부의 순수염층과 하부의 침전물층으로 층분리시킨다. 여기서 일차로 상부의 순수염층을 분리할 수 있다. 이때 형성되는 희토류 침전물은 옥시염화물 또는 산화물형태로 존재할 것이므로 공용염과의 밀도차이가 크기 때문에 충분한 침강시간을 적용하면 완전한 층 분리가 발생할 것으로 판단된다.

침전층은 희토류침전물과 잔류 공용염으로 구성되어 있는데 침전층내 존재하는 공용염화 희토류침전물을 분리하기 위하여 미국의 LANL에서 사용하고 있는 증류방법을 도입한다. LANL에서는 발생하는 염폐기물내 존재하는 우라늄 및 TRU를 분리하여 최종처분되는 고준위 폐기물양을 줄이고자 Na_2CO_3 및 V_2O_5 를 이용하여 U/TRU를 산화물 형태로 전환시킨 후 공용염과 침전물을 감압증류 공정을 이용하여 분리시키는 연구를 수행하였다. 염증류 공정은 염과 염내 존재하는 금속들간의 증기압 차이를 이용하여 순수한 염만 분리하는 공정으로 일반적으로 증류하고 하는 두 성분간의 증기압이 주어진 온도에서 12배 이상의 차이가 발생할 때 가장 효율적인 증류에 의한 분리가 가능하다고 보고되고 있다. 표 2-1에 염화물염과 Pu 염화물 및 산화물들의 증기압을 나타내었는데 표에서 볼 수 있듯이 Pu를 산화시키면 KCl등의 염화물 염과 비교하여 수십배 이상의 증기압차이가 난다는 것을 볼 수 있다. 또한 Pu의 경우 염화물 형태(PuCl_3)와 산화물형태(PuO_2)일 경우 온도가 증가함에 따라서 1050°C 에서 최대 140배 이상의 증기압 차이가 발생한다는 것을 알 수 있다[2-1~2-2].

본 연구에서는 이러한 증기압차이의 개념을 이용하여 침전층내 존재하는 희토류핵종의 침전물과 공용염을 분리하고자 하였다. LANL의 연구결과에서도 볼 수 있듯이 염화물염과 산화물간의 증기압차이가 매우 크므로 고온 및 감압조건에서 완전한 분리가 가능할 것으로 예측된다. 침전층내 존재하는 공용염은 증류 공정을 이용하여 휘발시킨 후 저온에서 응축시켜 회수하여 전해정련 공정에 재사용한다. 응축되는 공용염량은 gas의 kinetic theory로부터 식(2-1)과같이 표현 할 수 있다.

$$W = CP \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \quad (2-1)$$

여기서 W = gas incident rate (g/cm²·sec)

M = molecular rate (g/mol)

R = gas constant (8.325 × 10⁷ ergs/k · mol)

T = temperature (K)

P = vapor pressure (torr) at temperature T

C = conversion factor (1333 dyne/cm² · torr)

식(2-1)에 conversion factor를 계산하고 단순화하면 다음과 같은 축약된 식을 얻을 수 있다.

$$W = 0.0583 P \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2} \quad (2-2)$$

만약에 휘발된 염증기가 충분히 낮은 응축기에 충돌한다면 염증기의 응축은 충돌계수(striking coefficient)가 1인 경우에서 발생한다고 가정할 수 있고 이러한 가정하에서 염증기의 응축율은 incident rate와 동일하게 된다. 따라서 증류공정을 통해 휘발되는 응축되는 공용염의 응축특성은 식(2-2)로 표현되는 공용염 증기가스의 incident rate식으로 계산할 수 있다. 표 2-2에 이러한 개념을 이용하여 계산된 결과를 나타내었는데 모든 온도조건에서 산화물과 염화물염간에 증류에 의한 거의 완벽한 분리가능성을 보여주고 있다.

마지막으로 잔류 공용염과 분리된 회토류 침전물은 유리고화체를 제조하기에 적당한 산화물 형태로 만들기 위해 고온/산소분위기에서 산화시킨다.

⌘ 2-1. The vapor pressure(torr) of pyrochemical salt components at selected temperature

Compound	850 °C	950 °C	1050 °C
NaCl	$10^{-0.063}$	$10^{0.064}$	10^1
KCl	$10^{0.23}$	10^1	10^2
Pu	10^{-8}	10^{-7}	10^{-5}
PuCl ₃	$10^{-1.8}$	10^{-1}	$10^{-0.1}$
PuOCl	10^{-6}	10^{-5}	
PuO ₂	$10^{-15.7}$	10^{-14}	10^{-12}

表 2-2. Deposition rate(g/hr) from 100cm² surface area

Compound	850℃	950℃	1050℃
NaCl	4100	20000	75000
KCl	9100	41000	140000
AmO ₂	10 ⁻¹¹	10 ⁻⁹	10 ^{-7.2}
PuO ₂	10 ⁻¹²	10 ^{-9.6}	10 ^{-7.8}
Pu	10 ^{-3.7}	10 ^{-2.4}	10 ^{-1.4}

제 3 장 산소분산에 의한 희토류염화물 산화/침전특성

제 1 절 단일 희토류염화물 산화/침전 특성

1. 실험장치 및 방법

가. 희토류염화물 산화/침전 장치

희토류염화물 산화/침전장치는 그림 3-1에서 보는 바와 같이 크게 원형 SUS 칼럼, 전기히터, 반응용기 그리고 산소 분산관으로 구성되어 있다. 산소분산관은 고순도 산소탱크와 연결되어 있으며 중간에 유량계를 설치하여 분산시키는 산소양을 조절하였다. 고온 용융염, 산소 및 반응중에 발생하는 염소가스에 의한 부식문제를 해결하기 위하여 반응용기와 산소분산관은 모두 알루미늄으로 제작하였다. 반응온도는 히터내에 설치되어 있는 thermocouple에서 측정되는 온도와 실제공용염이 공용되었을 때 공용염층의 온도에 직접 열전쌍을 삽입하여 측정된 온도차이를 보정하여 사용하였다.

산소가스를 이용한 용융염내 희토류염화물의 산화/침전반응은 고온의 이상(two-phase) 흐름에 의한 반응으로 일종의 기포탑(bubble column)이라고 할 수 있다. 따라서 용융염내 기상(산소가스)의 흐름형태는 본 산화반응에 있어 매우 중요한 변수가 된다. 용융염내 산소의 흐름이 난류흐름(turbulent flow)이나 슬러그흐름(slug flow)이 된다면 크고 빠른 상승속도를 가지고 있는 기포군들에 의해서 전달현상이 저하되어 침전반응효율이 저하될 뿐만 아니라 공용염층 표면에서 큰 기포의 표면적에 의한 공용염 방출현상(entrainment)이 발생하여 자칫 반응기의 배출부가 막혀 장시간의 산화반응이 불가능할 수 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 예비실험을 통하여 산소유량은 전 온도범위에서 균일흐름(homogeneous flow)을 유지하는 1.5 l/min의 유량을 유지하도록 하였다.

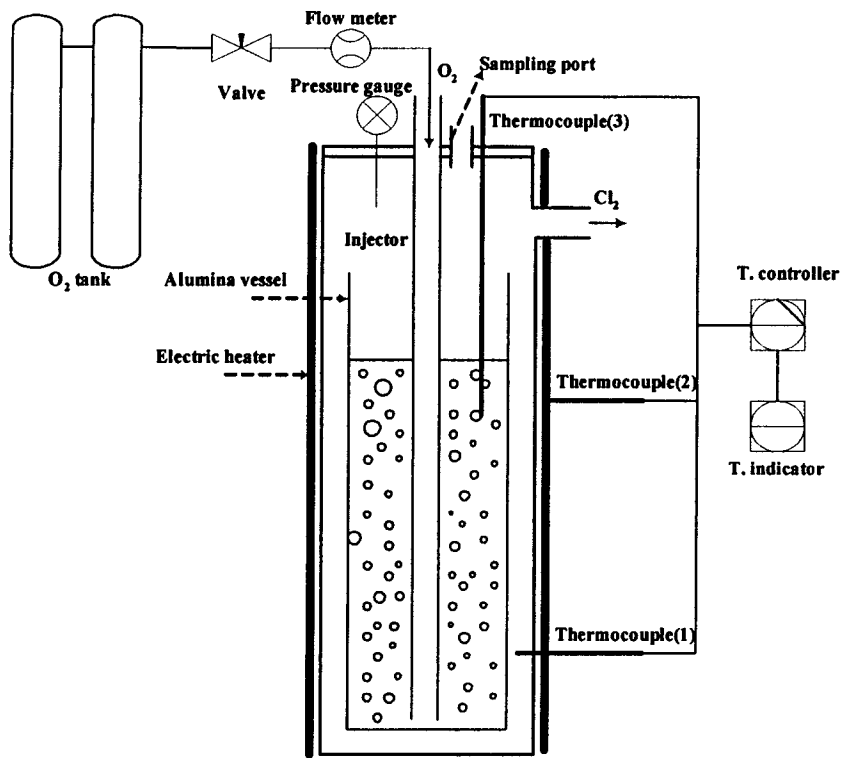


그림 3-1. 회토류해중 산화/침전장치의 개략도.

나. 실험방법

LiCl-KCl 공융염내에 존재하는 6종의 희토류염화물(Y/ La/ Ce/ Pr/ Nd/ GdCl₃)들 각각에 대하여 공융염내 산소분산에 의한 산화/침전에 대한 연구를 온도변화 및 분산시간에 따라서 수행하였으며 산화결과 발생하는 침전물들의 형태 및 열적 안정성에 대한 연구를 수행하였다 자세한 실험조건을 표 3-1에 나타내었다. 공융염으로는 LiCl과 KCl을 각각 58.2mol%, 41.8mol%로 혼합(공융온도 : 360℃)하여 사용하였는데 이 조성은 전해정련 공정에서 사용하는 조성과 동일한 공융조성이며 공융온도 이상에서 온도에 따른 공융염의 물리적 특성을 표 3-2에 정리하였다. 공융염의 밀도와 점도는 온도가 450℃에서 750℃로 증가함에 따라서 1,646~1,484 kg/m³으로 감소하였고 점도도 2.09에서 1.03cP로 감소한다.

반응시간에 따른 희토류 염화물들의 산화/침전 정도를 측정하기 위하여 일정시간 간격으로 직경이 5 mm인 석영관을 이용하여 침전반응중에 공융염을 약 9g 정도 채취하였다. 농도분석용으로 채취한 염은 500ml의 증류수에 용해한 뒤 필터를 이용하여 불용성인 침전물을 분리하고 ICP-AES를 이용하여 수용액내 존재하는 희토류 이온의 농도를 분석하였다.

산소에 의한 희토류염화물들의 산화반응결과 발생하는 침전물의 형태를 알아보기 위해서 실험이 종결된 후 7시간 정도 용융상태를 유지하여 생성된 입자가 충분히 하부에 침전되도록 한 후 냉각하고 공융염층 하부에 침전되어 있는 침전물상을 증류수에 용해 후 흡인여과를 하여 여과된 침전물을 XRD 및 EPMA를 이용하여 분석 하였다. 이때 시료중의 염화물은 증류수에 모두 용해하지만 산화물로 형성되는 옥시염화물(REOCl) 또는 산화물(RE₂O₃)는 물에 대한 용해도가 매우 적기 때문에 용해하지 않고 수용액중에 침전된다.

㉞ 3-1. Detailed experimental condition

	Temperature (°C)	Amount of eutectic salt (g)	Amount of RECl ₃ (g)
LaCl ₃	450/550/650/750		12 - 14.5
CeCl ₃	400/550/650/750		6 - 6.48
NdCl ₃	550/750	197/207/222/240	5.22 - 5.34
PrCl ₃	400/450/550/650		6
YCl ₃	400/450/550/650		6
GdCl ₃	550/650/750		5 - 12

표 3-2. 온도에 따른 LiCl-KCl 공융염의 물성특성

T (°C)	Density (kg/m ³)	Surface tension (dyne/cm)	Viscosity (cP)
450	1646.4	130.0	2.09
550	1589.7	121.8	1.71
650	1535.6	113.6	1.32
750	1484.5	105.3	1.03

2. 산소분산에 의한 희토류염화물의 침전물 특성

희토류가 포함되어 있는 공용염상에 산소를 분산시키면 산소이온과 공용염내에 존재하는 희토류 이온간의 반응으로 침전물이 형성되어 최종적으로 순수염상과 침전물 상으로 분리된다(그림 3-2). 희토류 이온과 산소와의 반응으로 형성되는 침전물은 산화물 혹은 옥시염화물이며 이들은 수용액에 대한 용해도를 무시할 수 있으나 LiCl-KCl 공용염은 물에 대한 용해도가 매우 크기 때문에 침전물을 쉽게 분리해낼 수 있다. 반응종결 후 냉각시킨 후 전체는 반응용기에서 분리해내어 증류수에 녹이면 침전물상을 분리해낼 수 있다.

침전물상을 분리한 후 이를 XRD 및 SEM을 이용하여 분석한 결과를 그림 3-3과 그림 3-4에 각각 나타내었다. 희토류핵종은 산소와의 반응으로 반응시간에 관계없이 Ce의 경우에 침전물은 산화물(CeO_2) 형태로 침전되었고 나머지 희토류(Y/La/Pr/Nd/Gd)는 모두 옥시염화물(REOCl) 형태로 산화되어 침전된다는 것을 알 수 있다($750^\circ C$). 이러한 실험결과는 다른 연구자들의 연구결과와도 일치하는 것으로 연구결과에 의하면 공용염 조건에서 Li_2O 를 산화제로 첨가하였을 때 희토류이온의 이온반경이 감소할수록 희토류 옥시염화물보다 희토류 산화물 생성반응이 좀 더 원활히 발생하는 경향이 있다

LiCl-KCl 공용염내에서 RE이온과 산소이온간의 반응으로 형성되는 물질들에 대한 연구가 몇몇 연구자들에 의해서 이루어졌는데 Shu등은[3-1~3-2] pO_2 값에 따라서 REOCl이나 RE_2O_3 가 안정된 물질로 형성된다고 하였다. Casterillejo등[3-3]은 Ce^{3+} 와 O_2 -간의 반응결과 CeOCl이 형성된다고 하였고 LiCl-KCl 공용염계에서 희토류원소들 중 La, Ce, Pr, Nd는 REOCl이 안정된 화합물이고 Y의 경우는 Y_2O_3 가 안정된 화합물이라는 연구결과를 발표하였다.

용용염내에서 희토류원소의 산화형태로 산화물과 옥시염화물을 비교하여 어느 것이 더 안정한가에 대한 것은 Katayama 등[3-4]에 의해서 상세하게 검토되었다. Katayama 등은 LiCl-KCl 공용염에서 Li_2O 를 산화제로 사용하였을 경우 Gd를 기준으로 하여 Gd보다 이온반경이 작은 희토류원소는 옥시염화물(REOCl) 그리고 Gd보다 이온반경이 큰 희토류원소는 산화물(RE_2O_3)로 안정화 된다는 연구결과를 발표하였다.

이러한 연구결과는 어느 정도는 본 연구결과와 일치하였으나 Ce의 경우에는

CeO₂인 산화물 형태로 침전되어 RE₂O₃ 형태의 산화물로 침전된다는 연구결과와 다른 결과를 나타내었는데 이러한 결과는 산화제를 사용하였을 경우 공융염내 존재하는 산소이온의 potential과 본 연구과 같이 산소가스를 분산하였을 경우 공융염내 존재하는 potential이 다르기 때문인 것으로 판단된다.

공융염내 존재하는 희토류핵종과 산소의 반응으로 생성되는 침전물의 안정성을 확인하고자 실험에 사용된 희토류원소에 대하여 산소와의 반응으로 생성 가능한 반응물(REOCl, REO₂, RE₂O₃)에 대한 침전반응의 Gibbs 자유에너지(Gibbes Free Energy of Reaction)를 HSC-Chemistry를 이용하여 계산하였다. HSC Chemistry는 Gibbs 자유 에너지의 minimization을 기본으로 하는 열역학적 계산을 수행하는 프로그램으로 이 소프트웨어를 이용하여서 화학평형에 대한 열역학적 변수를 계산할 수 있는데 계산에는 데이터뱅크에 구축되어 있는 화합물 또는 원소들에 대한 엔탈피, 엔트로피 그리고 열용량(heat capacity)값을 이용하여 계산을 수행한다. HSC-chemistry를 이용한 계산결과를 표 3-3에 나타내었다. 표 3-3에서 볼 수 있듯이 La, Nd, Gd의 경우 옥시염화물(REOCl)이 형성되는 반응이 다른 반응에 비하여 상대적으로 가장 안정하였으며 Ce의 경우에는 산화물(CeO₂) 형성반응이 가장 안정하다는 것을 알 수 있다. 이러한 계산결과는 본 연구의 실험결과와 잘 일치한다는 것을 알 수 있다.

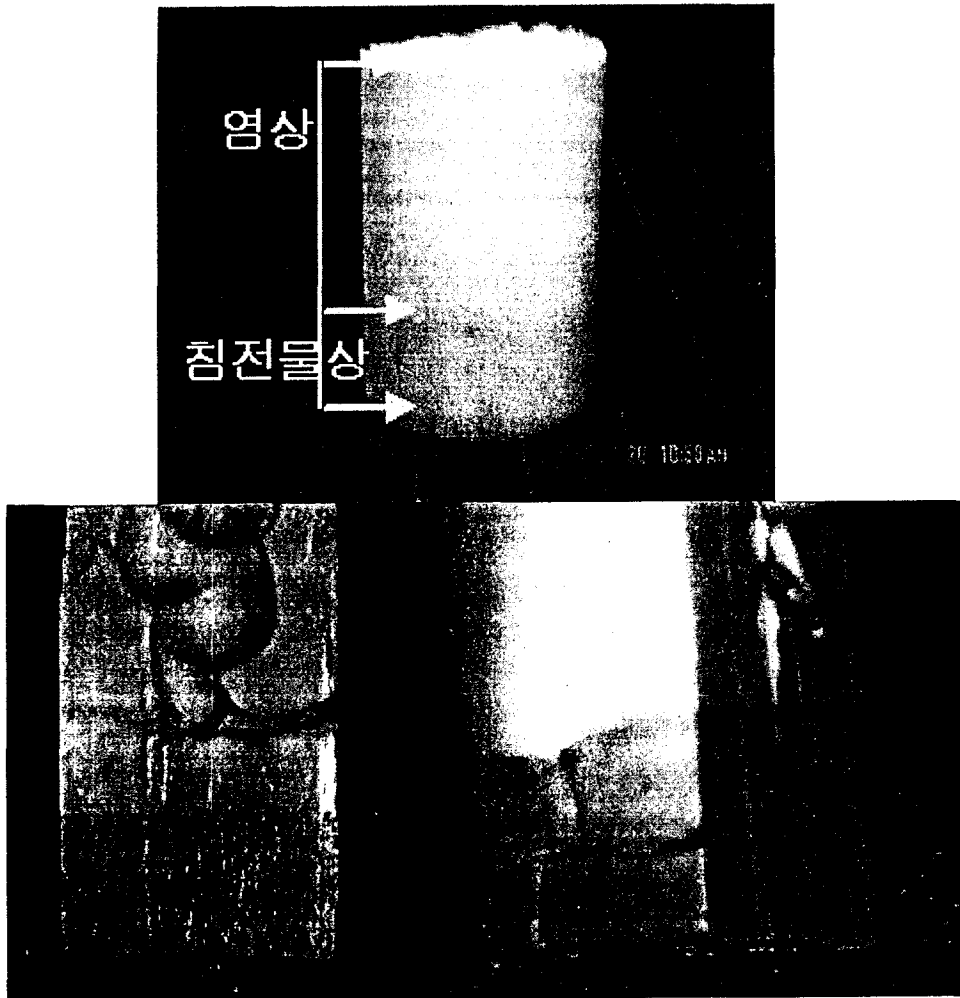


그림 3-2. 히트류침전물의 침전에 의한 공용염상과 침전물상간의 상분리.

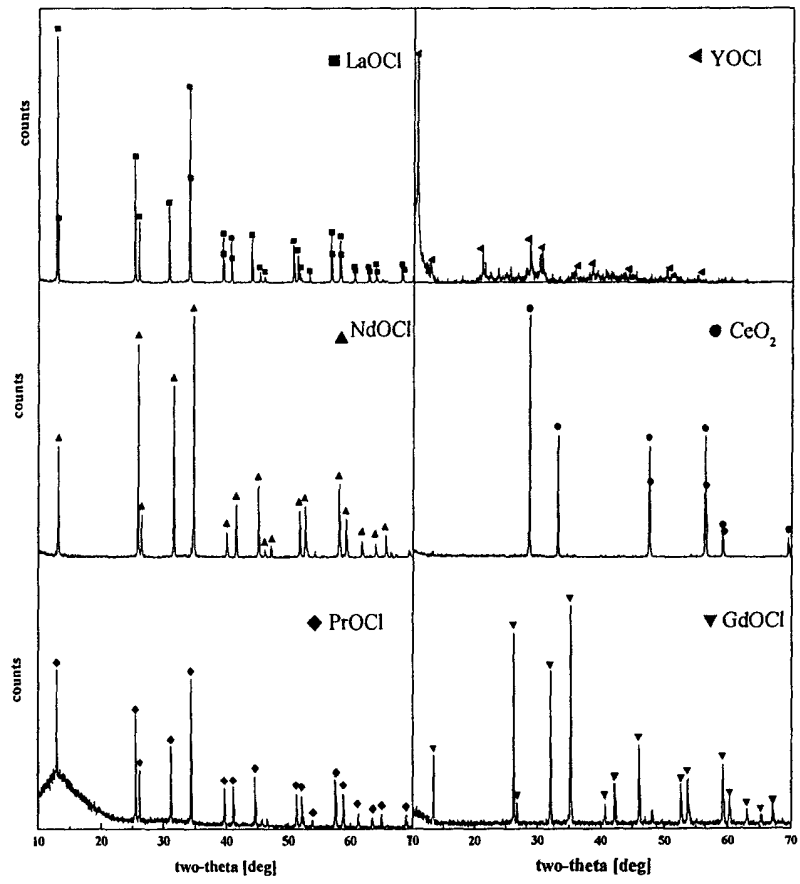


그림 3-3. XRD patterns for various precipitates of rare earth chlorides.

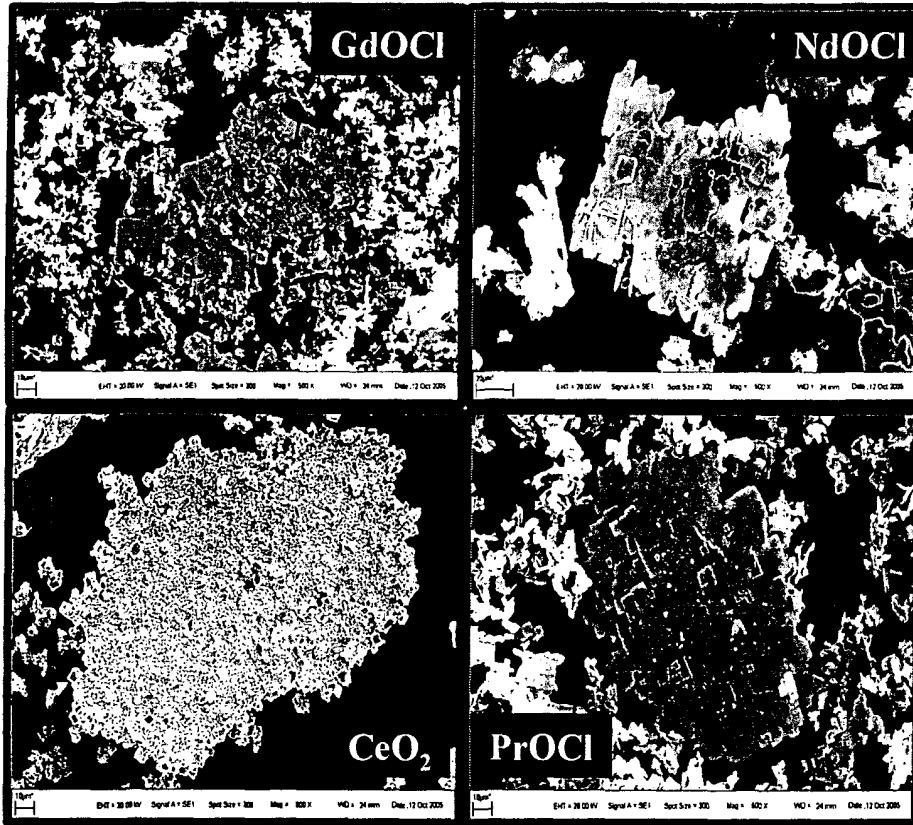


그림 3-4. SEM results of precipitates.

Æ 3-3. The Gibbs free energy of reaction, ΔGr , for possible precipitation reactions between rare-earth chlorides and oxygen at 873 K.

Rare-earth Element	ΔGr (Kcal)		
	$RECl_3 + 1/2O_2 \rightarrow$ $REOCl + Cl_2$	$RECl_3 + 3/4O_2 \rightarrow$ $1/2RE_2O_3 + 3/2Cl_2$	$RECl_3 + O_2 \rightarrow$ $REO_2 + 3/2Cl_2$
La	-147.7	-128.8	-
Nd	-151.5	-137.7	-
Gd	-149.2	-142.0	-
Ce	-	-138.3	-168.8

희토류침전물에 대한 좀 더 정확한 정량분석을 위하여 EPMA를 이용하여 침전물들의 원소분석을 수행하여 그 결과를 표 3-4에 나타내었는데 표 3-4에서 볼 수 있듯이 XRD 분석결과 얻어진 침전물 형태와 잘 일치한다는 것을 알 수 있다. 이 상과 같은 연구결과로 LiCl-KCl 공유염내 존재하는 희토류 염화물의 산소분산에 의한 희토류염화물의 산소와의 반응식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

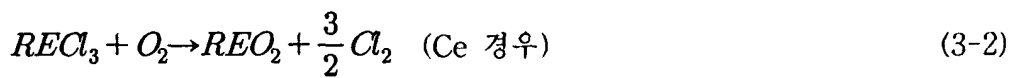
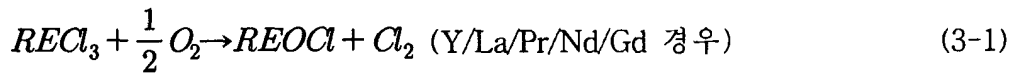


표 3-4. EPMA result of precipitates

	RE (wt.%)		Cl (wt.%)	
	이론값	분석값	이론값	분석값
LaOCl	79.7	78.9	20.3	21.1
CeO ₂	100	100	0	0
PrOCl	79.8	78.3	20.2	21.7
NdOCl	79.9	78.1	20.1	21.9
GdOCl	81.6	82.9	18.4	17.2

3. 온도, 시간에 따른 침전을 효율특성

분산시간에 공용염내 존재하는 회토류핵종의 침전반응에 미치는 영향을 알아보고자 일정산 분산시간에 따라서 시료를 채취하여 공용염내 존재하는 회토류핵종이 농도를 측정하였다. 이때 회토류핵종은 전 공용염에 고루 분포한다고 가정하였는데 이는 산소-공용염의 반응이 CSTR과 거의 비슷하게 완전 혼합이 가능하기 때문이다. 그림 3-5에 시간에 따른 용용염내 존재하는 회토류염화물들의 무게변화를 채취된 염내 존재하는 회토류원소의 농도를 ICP-AES를 이용하여 분석하여 나타내었는데 산소분산 시간이 증가함에 따라서 용용염내 존재하는 회토류염화물의 무게가 지속적으로 감소함을 볼 수 있다. 이는 시간이 지남에 따라서 공용염내의 이온상태로 존재하던 회토류염화물들이 산소와 반응하여 용용염내 불용성인 침전물로 형성된다는 것을 의미한다.

산화/침전반응을 좀 더 정량적으로 표현하고자 전환율(conversion ratio) 개념을 도입하였다. 전환율은 식(3-1)으로 정의되며 회토류염화물이 시간에 따라서 불용성인 침전물(옥시염화물 혹은 산화물)로 전환되는 정도를 의미한다. 식(3-3)에서 $X(t)$ 는 분산시간, t 에서의 전환율, W_0 과 W_t 는 각각 초기와 t 시간(min) 경과 후 공용염내 회토류염화물($RECl_3$)의 무게를 의미한다.

$$X(t) = 1 - \frac{W_t}{W_0} \quad (3-3)$$

산소분산 시간 및 공용염 온도가 전환율에 미치는 영향을 그림 3-6과 3-7에 각각 나타내는데 그림 3-6에서 볼 수 있듯이 분산시간이 증가함에 따라서 전환율은 지속적으로 증가하였으며 La 를 제외하고 일정 시간후에 거의 일정한 점근값(asymptotic value, 99.9%이상)을 보였고 일정한 온도에서 $CeCl_3$ 가 가장 빠르게 99.9% 이상의 전환율에 도달하였다. 일정한 분

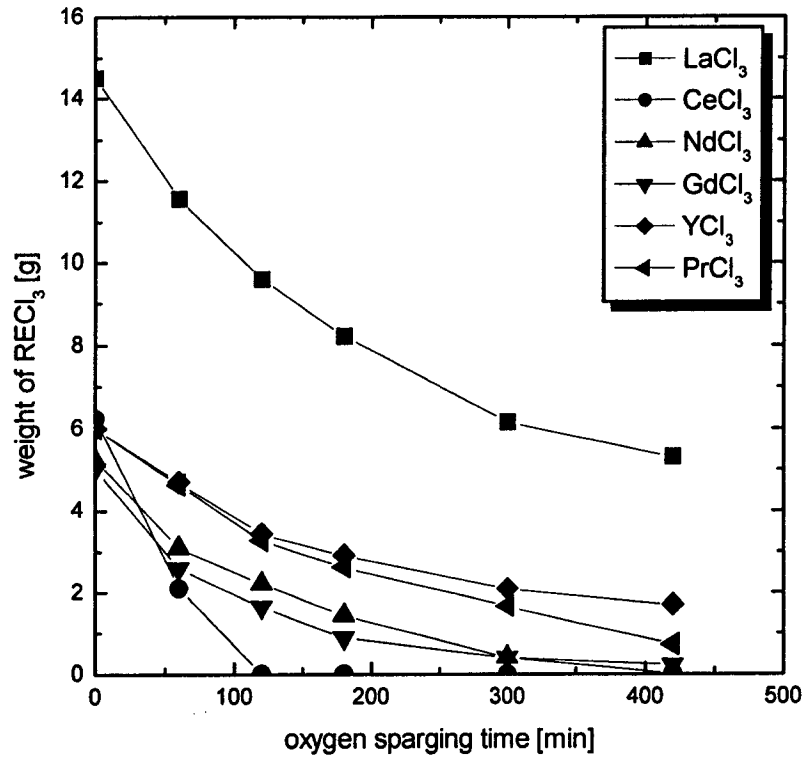


그림 3-5. Typical example of weight change of RECl₃ with sparging time.

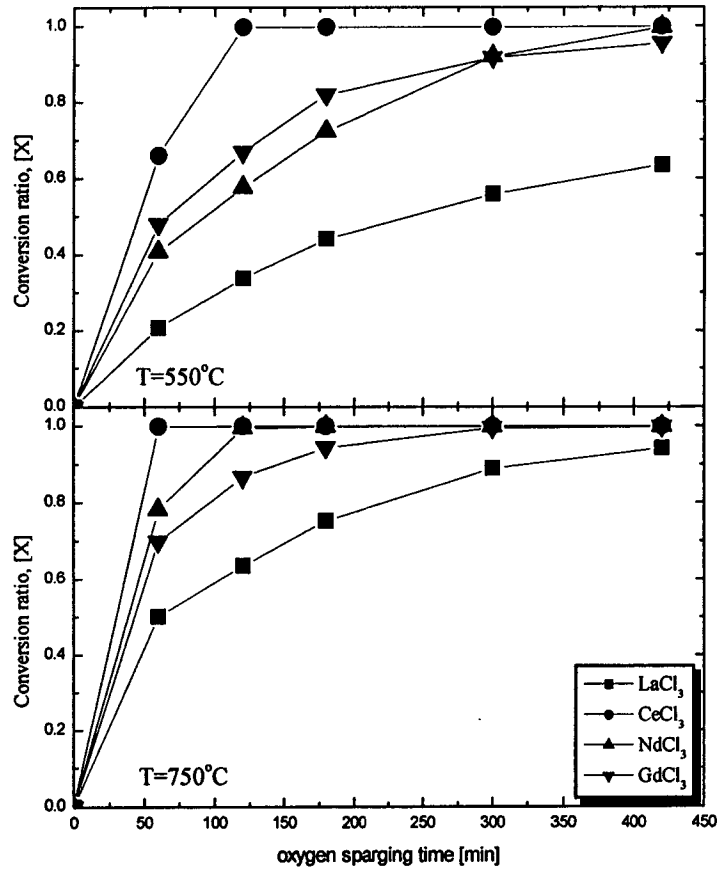


Fig 3-6. Effects of sparging time on conversion ratio.

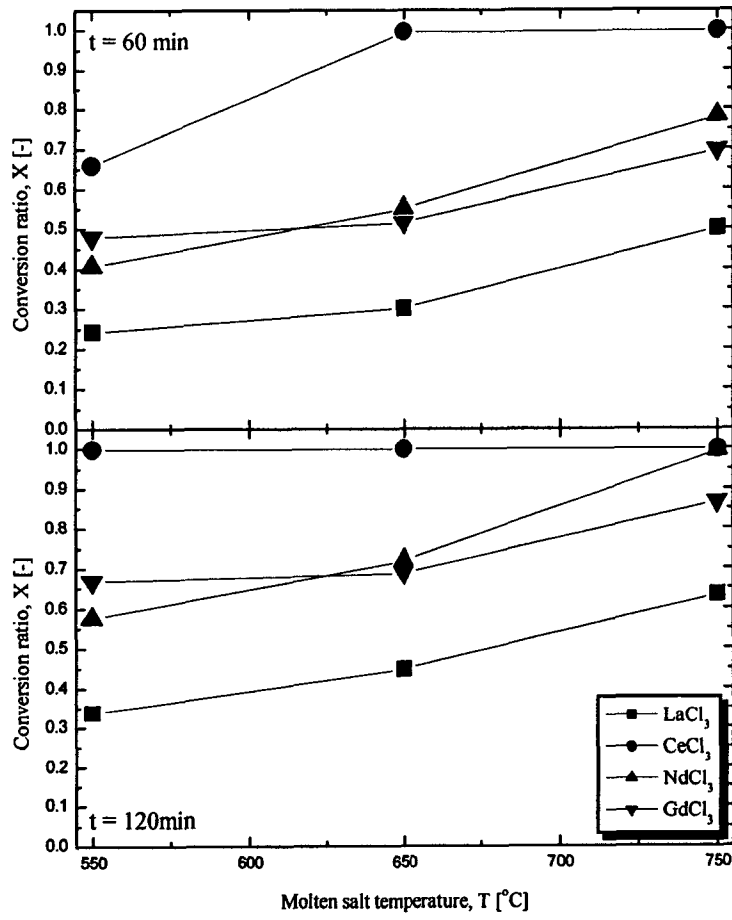


그림 3-7. Effect of molten salt temperature on the conversion ratio.

산시간에서(60min, 120min) 공용염 온도의 증가에 따라서 전환율은 일반적으로 증가하였는데(그림 3-7) 이는 반응자체의 활성화에너지특성 이외에 공용염 온도가 증가함에 따라서 산소의 용해도가 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 일반적으로 산소와의 반응으로 인한 희토류핵종의 침전반응은 공용염에 대한 산소의 용해도와 자유 희토류핵종(RE^{3+})에 대한 산소이온(O^{2-})의 확산(diffusion)에 좌우된다. 본 연구에서는 산소의 확산영향은 공용염내 산소분산이라는 공정의 특성상 의해서 무시될 수 있기 때문에 결과적으로 산소의 공용염에 대한 용해도가 침전반응의 속도를 좌우하게 된다[3-5~3-8].

기체 용용염에 대한 용해도는 활성기체(active gas : 할로젠, CO_2 , SO_2 등)와 불활성기체(inert gas : noble gas, O_2 등)에 따라서 달라지게되며 일반적으로 활성기체의 용해도가 불활성 기체의 용해도보다 크다. 불활성기체의 경우 용용염에 대한 기체의 용해도는 온도가 증가하면 증가하게 된다. 그림 3-8에 몇 가지 용용염에 대한 기체의 용해도에 대한 예를 나타내었는데 온도가 증가함에 따라서 기체의 용해도가 증가한다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 토대로 공용염 온도가 증가함에 따라서 각 희토류핵종의 침전물로의 전환율이 증가하는 이유는 용해되는 산소이온의 증가에 따른 반응속도의 증가가 이유인 것으로 판단된다. 단, Ce의 경우는 120min 이상의 분산시간 조건에서 모든 온도범위($550\sim 750^\circ C$)에서 99.9% 이상의 전환율을 나타내었다. 본 연구에서 최종적으로 얻어진 희토류핵종의 침전물로의 전환율 결과를 온도에 따라서 표 3-5에 정리하였다. 표 3-5에서 볼 수 있듯이 $750^\circ C$ 의 공용염온도와 420min의 분산시간 조건에서 실험에 사용된 희토류 연소 중 La를 제외한 다른 희토류염화물들은 $750^\circ C$ 공용염 조건에서 99.9% 이상의 높은 침전물로의 전환율을 가진다는 것을 알 수 있었으며 거의 모든 희토류핵종을 공용염내에 ppm단위로 분리해 낼 수 있으며 따라서 공용염 재생이 가능하다는 것을 예측할 수 있다.

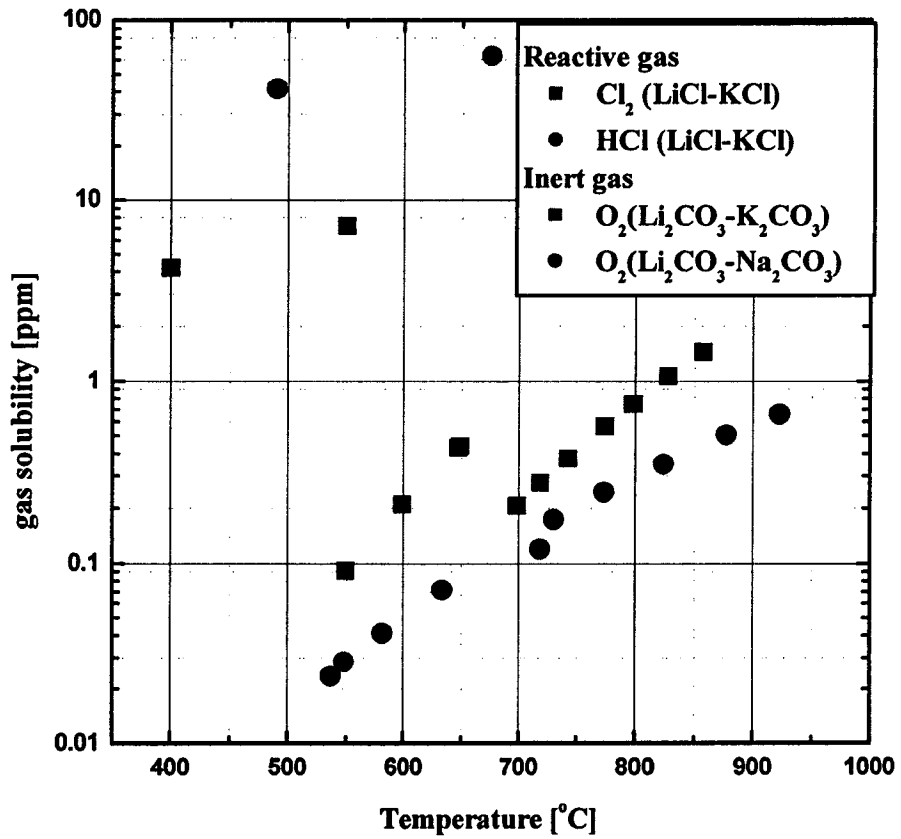


그림 3-8. Gas solubility in various molten salt with temperature.

表 3-5. Conversion ratio of RECl₃

RECl ₃ \ T(°C)	400	450	550	650	750
YCl ₃	45.46	56.87	71.76	98.08	99.91
LaCl ₃		33.26	63.44	86.42	94.39
CeCl ₃	99.86	99.87	> 99.98*	> 99.98*	> 99.98*
PrCl ₃	19.45	55.08	87.84	99.94	> 99.98*
NdCl ₃			99.77		99.91
GdCl ₃			95.68		99.89

4. Reaction kinetics study

실험결과 가장 낮은 전환율을 가지는 LaCl_3 에 대해서 99.9% 이상의 침전물로의 전환율을 가지는 조건을 예측하고자 La 침전반응의 reaction kinetics 연구를 수행하여 99% 이상의 침전율을 가지는 온도 및 소요시간에 대한 정보를 예측하였다.

시간 및 온도에 따른 La의 공용염내 무게변화에 대한 결과와 이를 전환율로 전환하여 나타내 전환율 변화 양상을 그림 9와 10에 각각 자세히 나타내었다. 일반적으로 전환율을 시간 및 온도가 증가하면 증가하였으며 낮은 온도에서 전환율을 증가율은 높은 온도의 경우와 비교할 때 상대적으로 작은 값을 보임을 알 수 있다.

공용염내에서 LaCl_3 과 O_2 간의 침전반응은 식(3-4)와 같이 표현할 수 있다.



식(3-4)를 바탕으로 반응속도식은 식(3-5)와 같이 표현할 수 있는데 여기서 r_{LaCl_3} 는 반응속도(reaction rate), k 는 비반응속도상수(specific reaction rate constant) 그리고 $[\text{LaCl}_3]$ 와 $[\text{O}_2]$ 는 각각 LaCl_3 와 O_2 의 무게이다. 또한 α 와 β 는 각각 반응물의 반응차수(reaction order)이다.

$$-\frac{d[\text{LaCl}_3]}{dt} = -r_{\text{LaCl}_3} = k[\text{LaCl}_3]^\alpha [\text{O}_2]^\beta \quad (3-5)$$

산소가 충분히 공급되고 전 반응조건에 걸쳐서 농도가 일정하다는 가정을 도입하면 식(3-5)는 식(3-6)과 같이 단순화 될 수 있다.

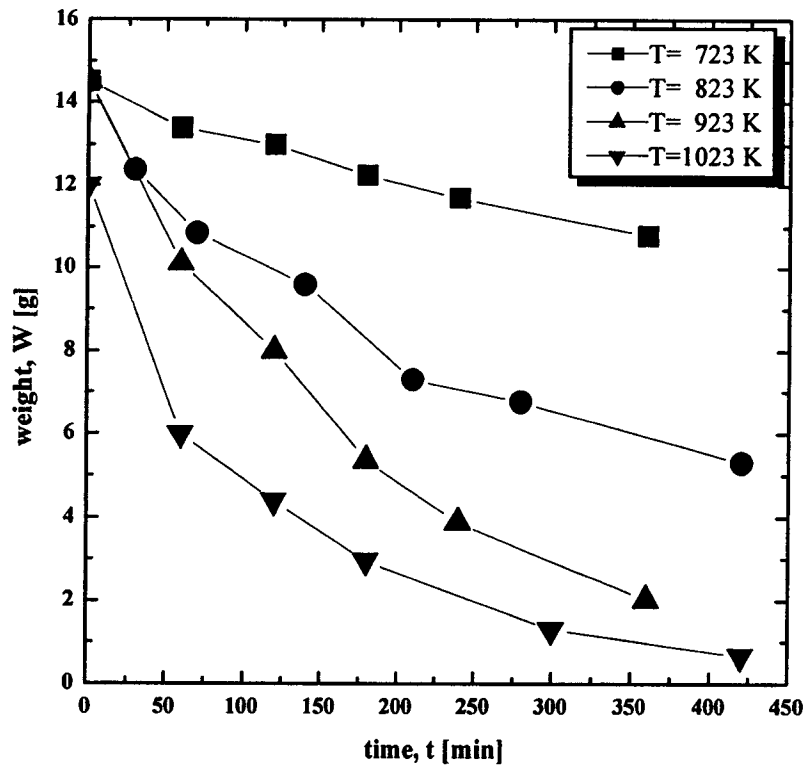


Fig 3-9. Effects of the temperature and sparging time on the weight reduction of the LaCl_3 in the LiCl-KCl molten salt.

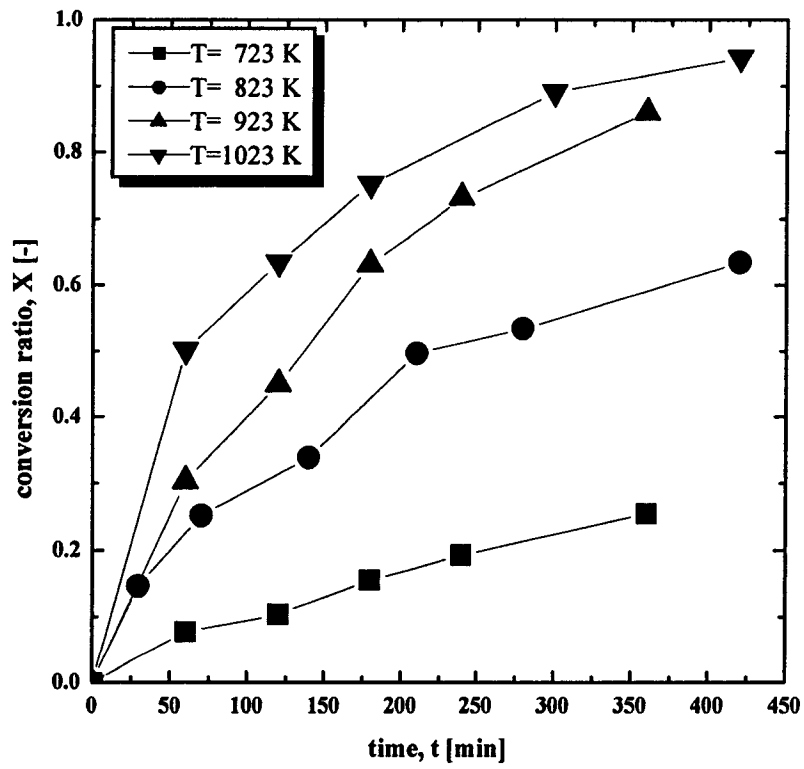


Fig 3-10. Effects of the temperature and sparging time on the weight reduction of the LaCl_3 in the LiCl-KCl molten salt.

$$-\frac{d[LaCl_3]}{dt} = k[LaCl_3]^a \quad (3-6)$$

산소에 의한 침전반응을 1차 반응으로 가정하고(a=1) 식(3-3)에서 정의한 전환율을 도입하면 식(3-6)은 아래와 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = kt \quad (3-7)$$

식(3-7)에 의하여 $\ln[1/(1-X)]$ 와 t 를 좌표상에 plot하면 1차반응의 반응속도상수를 얻을 수 있다. 그림 3-11에 식(3-7)을 온도에 따라서 plot한 결과를 나타내었는데 직선으로 경향이 나타나는 것을 보아 공용염내에서 La이 산소와 반응하여 $LaOCl$ 로 침전되는 반응은 1차의 반응차수에 합당하다는 것을 알 수 있다. 그림 3-11에서 얻어진 온도에 따른 반응속도상수를 정리하여 표 3-6에 정리하였다.

유도된 반응속도 상수의 상관계수(correlation coefficient)는 0.95이상으로 비교적 정확하였으며 온도가 증가하면 증가하였는데 이를 통해 침전반응은 온도가 증가함에 따라서 좀 더 빠르게 발생한다는 것을 유추할 수 있다. 얻어진 반응속도상수의 Arrhenius plot 결과를 그림 3-12에 나타내었으며 이를 통해 E_a (activation energy)와 A (pre-exponential Arrhenius parameter)를 구하여 얻어진 값들은 표 3-7에 정리하였다.

결과적으로 표 3-7을 이용하여 La에 대한 침전반응의 반응속도식을 식(3-8)과 같이 유도해 낼 수 있다.

$$-\frac{d[LaCl_3]}{dt} = 1.529 \exp\left(-\frac{5328.52}{T}\right)[LaCl_3] \quad (3-8)$$

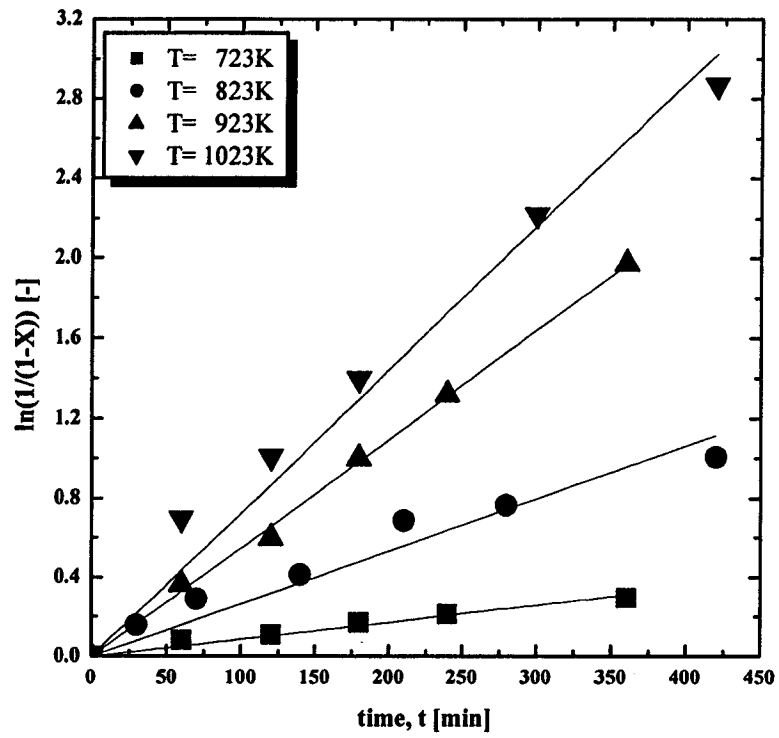


그림 3-11. Relationship between $\ln(1/(1-X))$ and the sparging time on the oxychlorination of LaCl_3 in the LiCl-KCl molten salt.

표 3-6. Reaction rate constant(k) obtained from the slope of 그림 5

Temperature (K)	k [1/min]	Correlation coefficient
723	0.0009	0.975
823	0.0027	0.934
923	0.0055	0.998
1023	0.0072	0.976

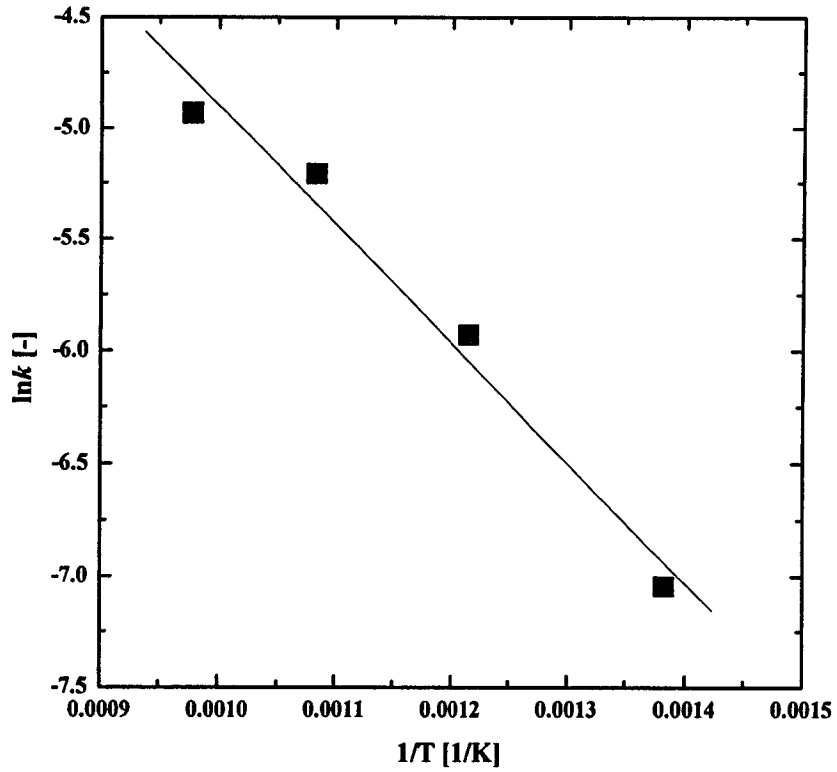


그림 3-12. Example of the Arrhenius plot of the reaction constants.

표 3-7. Activation energy(E_a) and pre-exponential Arrhenius parameter(A) for the oxychlorination of LaCl_3

E_a [kJ/mol]	A [1/min]	Correlation coefficient
44.28	1.529	0.987

식(3-8)을 이용하여 계산된 침전율 값과 실험적으로 얻어진 침전율값의 비교를 그림 3-13에 나타내었는데 실험결과와 모델링결과로 예측된 값이 상당히 잘 일치한다는 것을 알 수 있다. 그림 3-14에 1차 침전반응의 온도에 따른 침전율에 대한 예측결과를 나타내었는데 이로부터 La핵종이 산소와 반응하여 99.9%이상의 침전율을 나타내기 위해서는 온도가 1023K일 경우에는 약 12시간 그리고 723K일 경우에는 약 91시간의 산소분산 시간이 필요하다는 것을 알 수 있다.

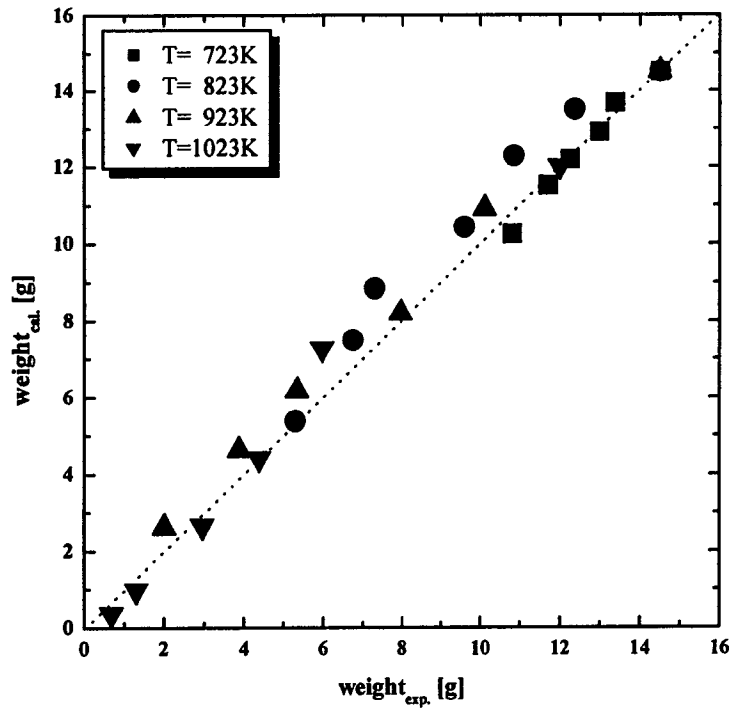


그림 3-13. Comparison of the experimental and calculated weight of LaCl_3 for all the experimental runs.

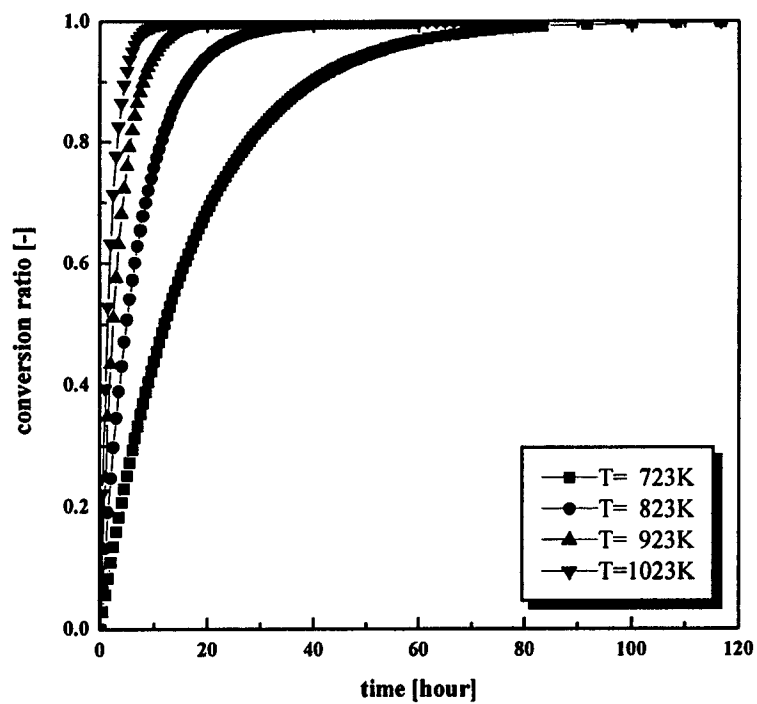


그림 3-14. First-order reaction model results concerning the conversion efficiency with the sparging time.

제 2 절 복합 희토류염화물 산화/침전 특성

1. 산화/침전 반응의 모델링

공용염조건에서 실험에 사용된 4종의 희토류염화물(Ce, Eu, Nd, PrCl₃)과 산소와의 반응결과 반응 평형상태에서 존재하는 물질들에 대한 모델링을 HSC chemistry를 이용하여 수행하였다. 반응 모델링에 사용된 각 반응물의 초기 몰수는 실제 수행된 복합 희토류염화물의 산소분산에 의한 침전실험과 동일하였으며 산소는 반응당량이 이상의 산소가 공급된다고 가정하였다. 온도는 400~900℃까지 변하는 동안의 주생성물 변화에 대한 계산을 수행하였다.

그림 3-15에 모델링 결과를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응평형상태에서 존재하는 화합물은 Pr을 제외한 나머지 3종의 희토류염화물들은 온도와 상관없이 산소와의 반응으로 CeO₂, EuOCl 그리고 NdOCl 형태로 존재한다는 것을 알 수 있다.

Pr핵종의 경우에는 650℃ 이하에서는 PrOCl이 주 생성물이 이었으나 650℃ 이상에서는 PrO₂와 Pr₂O₃가 생성되었다. 이러한 모델링결과는 각 물질이 생성되는 반응의 Gibbs free energy를 계산함으로써 검증할 수 있는데 주로 형성될 것으로 예상되는 물질들에 대한 Gibbs free energy를 그림 3-16에 나타내었는데 그림 3-15에 평형상태 모델링 결과에서 얻어진 물질들의 Gibbs free energy가 가장 안정된 값을 가진다는 것을 알 수 있다. Pr의 경우 낮은 온도영역에서는 PrOCl이 가장 안정된 free energy값을 나타내었으나 온도가 600℃ 이상으로 증가함에 따라서는 PrO₂의 반응 자유에너지 값이 거의 비슷하여 두 화합물이 비슷한 안정성을 가진다는 것을 알 수 있으며 이러한 결과는 모델링 결과에서 유도된 평형상태의 조성과 동일한 결과를 보임을 알 수 있다.

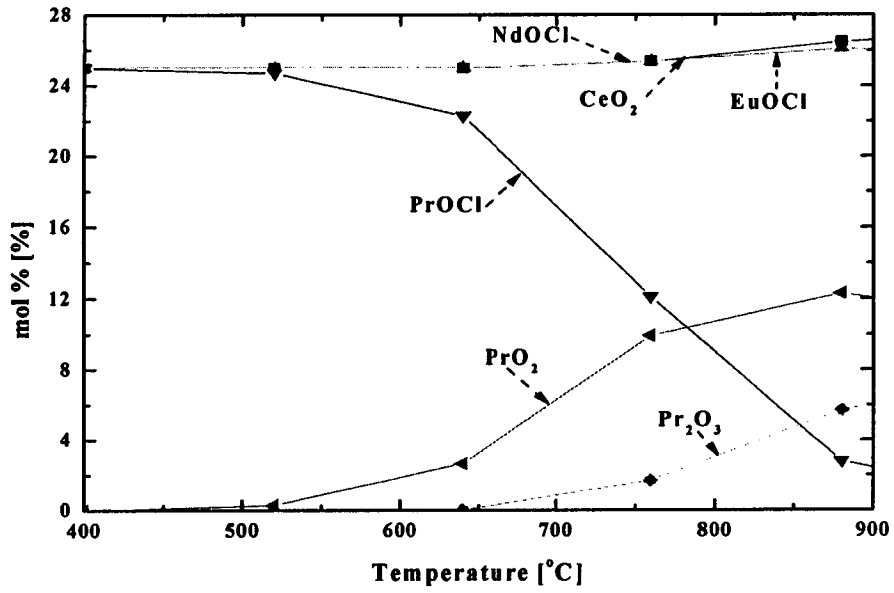


그림 3-15. 희토류핵종의 평성조성 모델링 결과.

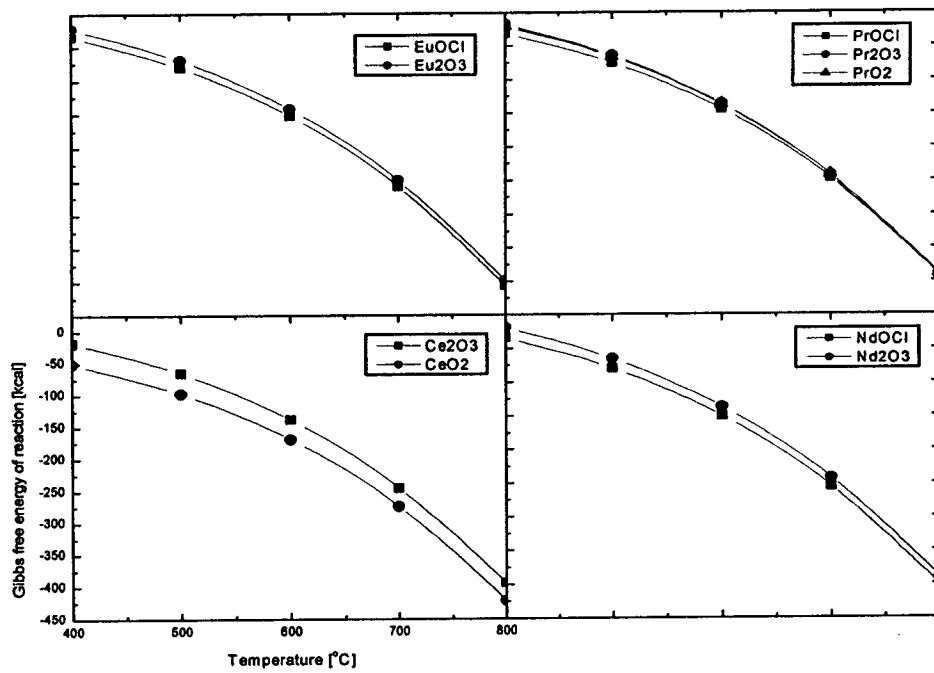


그림 3-16. 가능한 침전반응의 Gibbs free energy 변화.

2. 실험장치 및 방법

LiCl-KCl 공융염내 다종의 희토류염화물이 포함되어 있을 때 산소분산에 의한 공침전실험을 수행하였다. 실험은 Ce, Nd, Pr 그리고 Eu 4종의 염화물에 대하여 수행되었으며 공융염의 온도는 400~650°C 범위이고 480분까지 산소에 의한 침전반응을 수행하였다. 공융염내 존재하는 희토류염화물의 산소에 의한 침전반응은 일종의 기체-액체 이상흐름(gas-liquid two phase flow)으로 공융염내 산소흐름형태는 침전반응의 효율에 매우 중요한 영향을 미친다.

산소분산 영향을 파악하고자 3종류의 산소분산관을 사용하였다. 불균일한 산소분산이 발생될 것으로 예상되는 원형의 분산관과 균일한 산소분산이 예상되는 1mm 및 2mm의 hole을 산소분산과 하부에 8개 각각 뚫은 2개의 분산관들을 사용하여 산소분산 형태가 침전반응의 효율에 미치는 영향을 파악하였다. 자세한 실험조건을 표 3-8에 나타내었다. 실험방법은 알루미늄 용기에 총 500g의 LiCl-KCl 염과 총 24g의 희토류염화물을 넣은 후 반응기에 넣어 원하는 온도까지 가열한 후 산소분산관을 이용하여 공융염층내 산소를 분산하였다.

산소분산과정 중 시간에 따른 희토류염화물의 침전효율을 알아보기 위하여 일정시간 간격으로 quartz 관을 이용하여 약 9g 정도의 염을 취한 후 이를 증류수에 용해시켜 ICP-AES를 이용하여 염내 남아있는 희토류 농도를 측정하였다. 실험이 완결된 후 산소분산을 중지하고 층분리가 완전히 일어난 후 침전물을 분리하고 침전물의 특성을 XRD 및 SEM/EDS를 이용하여 분석하였다. 실험장치는 단일 희토류염화물 실험과 동일한 실험장치를 사용하여 공융염내에 여러 종의 희토류염화물이 동시에 존재할 때의 침전거동 특성을 연구하였다.

표 3-8. 산소분산에 의한 희토류해종 공침전 실험조건

희토류	온도(°C)	공용염량 (g)	희토류량 (g)	산소분산형식
CeCl ₃	400/450/500/550 /650/800/850	LiCl- 221g	24g	1mm × 8EA
NdCl ₃				2mm × 8EA
PrCl ₃		KCl-279g	(각6g씩)	원형
EuCl ₃				

3. 침전물 특성

산소분산 시험이 종료된 후 충분한 시간을 공용염 상태로 유지하면 생성된 침전물들이 완전히 침전되어 상부의 순수공용염층과 하부의 침전물층으로 분리된다. 하부의 침전물층을 생성된 침전물과 잔류 용융염으로 구성되어 있다. 완전히 층분리가 발생한 전체 공용염층의 사진을 그림 3-17에 나타내었는데 그림에서 볼 수 있듯이 완전한 층분리가 발생함을 알 수 있다. 상부의 순수염층에는 시각적으로 침전물이 존재하지 않았으며 침전물층은 회토류침전물과 일부공용염의 혼합물로 존재하였으며 층간의 계면이 명확하게 구분된다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 통하여 처음에 의도되었던 대로 산소분산 방법을 이용하여 공용염내 존재하는 회토류핵종을 침전시킨 후 1차적으로 순수공용염을 회수할 수 있는 가능성을 도출하였으며 분리된 순수공용염내에서 수ppm의 회토류핵종만이 존재하여 전해정련 공정에 재사용하는데 문제가 없을 것으로 판단된다. 실험결과 얻어진 온도에 따른 복합 회토류 침전물들의 형태를 XRD를 이용하여 분석하고 그 결과를 그림 3-18에 나타내었다. 500℃의 침전물과 800℃의 침전물을 비교하였을 때 온도에 의한 차이는 없었으며 열역학적 데이터를 이용하여 계산된 모델링결과와 유사한 결과를 보임을 알 수 있다. 다만 Eu의 경우 평형결과는 EuOCl 이 주로 형성되는 화합물인 것으로 나왔으나 실험결과는 EuOCl 과 Eu_2O_3 가 모두 존재하는 것으로 분석되었다. 침전물의 SEM-EDS 분석결과는 그림 3-19에 나타내었는데 침전물들은 일반적으로 비교적 큰 판상으로 되어 있는 물질에 작은 입자가 표면에 존재한다는 것을 알 수 있는데 판상물질은 주로 옥시염화물이었으며 작은 입자는 산화물인 것으로 분석되었다. 침전층내 존재하는 잔류공용염은 전체 침전층 무게의 약 90%에 해당되었다. 이러한 침전층내 포함되어 있는 90% 무게분량의 공용염은 증류공정을 통하여 침전물과 분리시켜 회수하여 전해정련 공정에 재사용 할 수 있게 된다.

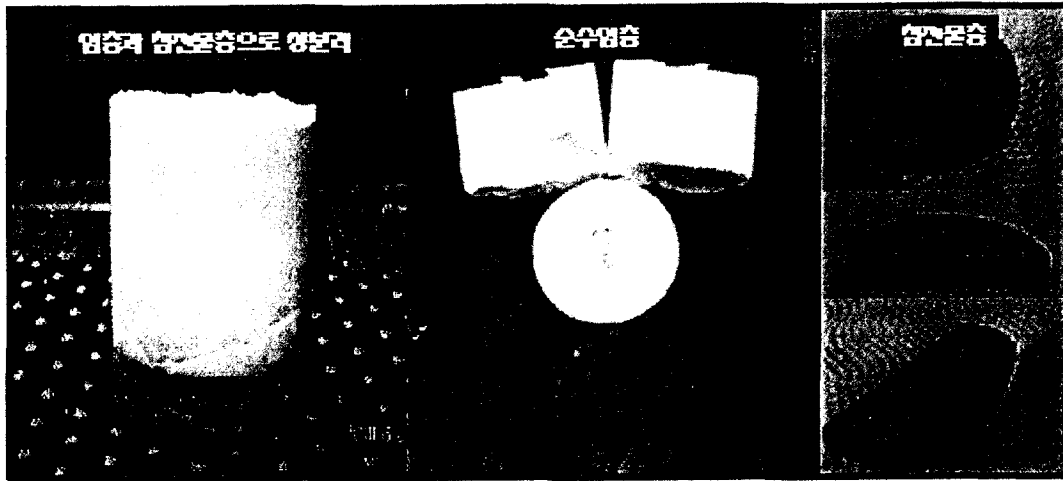


그림 3-17. 회토류핵종의 산화/침전에 의한 층분리(순수염층+침전층).

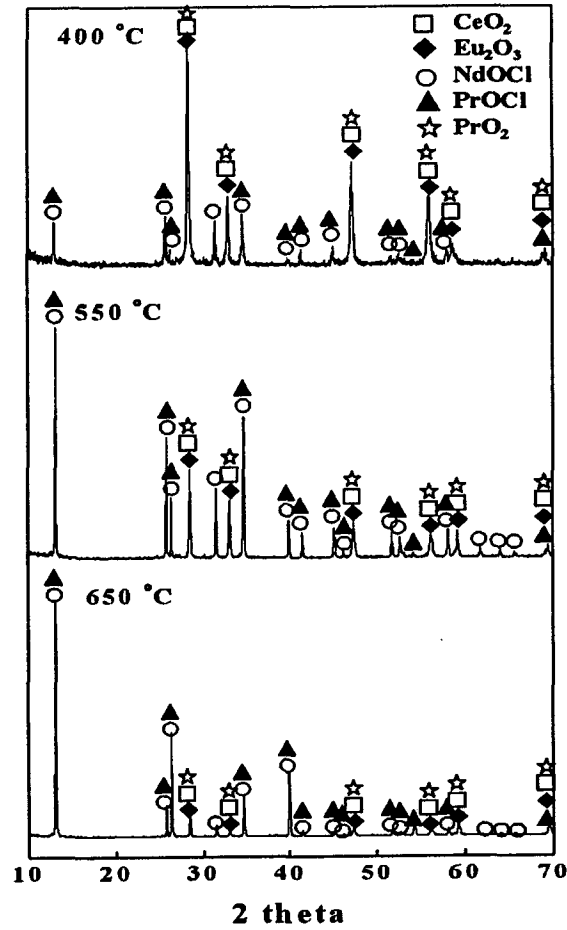
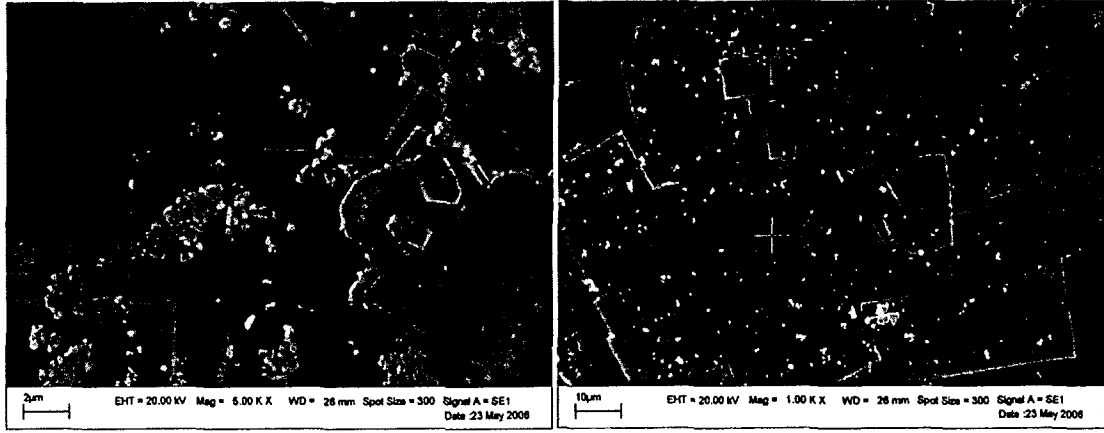


그림 3-18. XRD patterns of precipitates by reaction with rare-earth and oxygen in molten LiCl-KCl eutectic salt condition.



element	wt. %
O	54.6
Cl	
Pr	2
Eu	10.6
Ce	28.2
Nd	4.6
total	100

element	wt. %
O	4.3
Cl	22.2
Pr	30.5
Eu	11.3
Ce	
Nd	31.7
total	100

그림 3-19. 침전물의 SEM-EDS 분석결과.

4. 침전효율 특성

직경이 2mm인 8개의 산소분산 hole을 가지고 있는 산소분산관을 사용하였을 경우에 공용염 온도 및 산소분산시간에 따른 각 희토류염화물의 침전물로의 전환율을 그림 3-20에 나타내었다. 그림 3-20에서 볼 수 있듯이 침전 전환율은 온도 및 시간이 증가함에 따라서 증가하였으며 650℃에서 일정 분산시간 이후로는 거의 일정한 값을 가짐을 알 수 있다. Ce의 경우에는 가장 빠르게 침전물로 전환되었는데 400℃-650℃의 공용염 온도조건에서 분산시간이 240min 이상에서는 거의 일정한 99.9%이상의 전환율 값을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 분산시간이 420min이고 산소가 1 liter/min일 경우 온도에 따른 최종 침전율을 표 3-9에 나타내었다. 650℃ 조건에서 공용염내 존재하는 희토류염화물의 농도가 아주 적어 ICP-AES의 분석하한치 이하였으며 모두 99.9% 이상의 침전효율을 나타내었다. 이러한 결과는 단일 성분으로 수행한 실험결과와 일치하는 것으로 공용염내 희토류가 단일성분으로 존재하는 것과 다성분이 존재할 경우의 침전특성은 변하지 않는다는 것을 알 수 있다[3-9].

공용염내 존재하는 희토류핵종의 침전반응은 기-액 이상흐름공정으로 산소의 분산형태에 의한 수력학적특성은 전체적인 반응의 효율에 매우 중요한 변수가 된다. 일반적으로 연속상인 액상이 batch 상태로 존재하는 계에 분산상인 기상이 분산될 때 흐름은 기상의 유속이 증가함에 따라서 bubble flow, bubble-slug flow, plug flow, churn flow, annular flow순으로 변화하게 된다(그림 3-21). 일반적으로 다상흐름공정의 수력학적인 특성은 기체체류량으로 특성화하는 경우가 일반적인데 다상흐름계에서 기체체류량에 영향을 미치는 변수에는 여러 가지가 있을 수 있지만 그 중에서 가장 중요한 요인으로 기체밀도, 액체의 점도 및 표면장력을 들 수 있다.

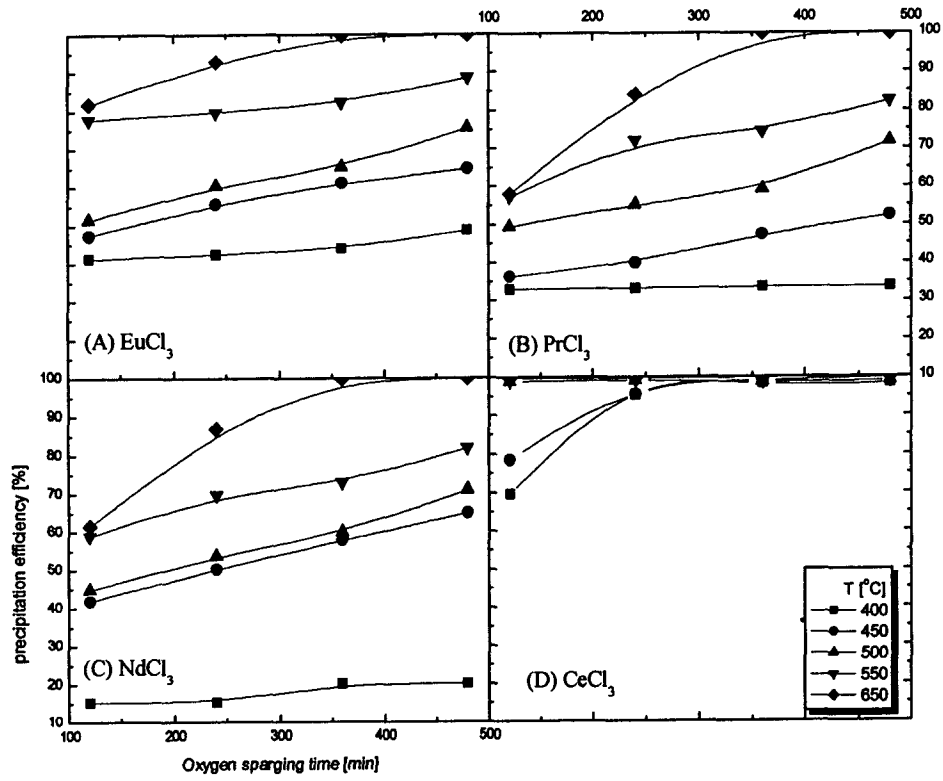


그림 3-20. 산소분산 시간에 따른 희토류해종의 침전율.

표 3-9. 온도가 희토류핵종의 침전율에 미치는 영향(분산시간:420min)

REC ₁₃ \ T(°C)	400	450	500	550	650
EuCl ₃	44.02	64.91	75.51	88.75	>99.9
NdCl ₃	20.02	64.89	70.87	81.79	>99.9*
CeCl ₃	98.41	>99.9*	>99.9*	>99.9*	>99.9*
PrCl ₃	36.46	52.35	71.72	82.32	>99.9*

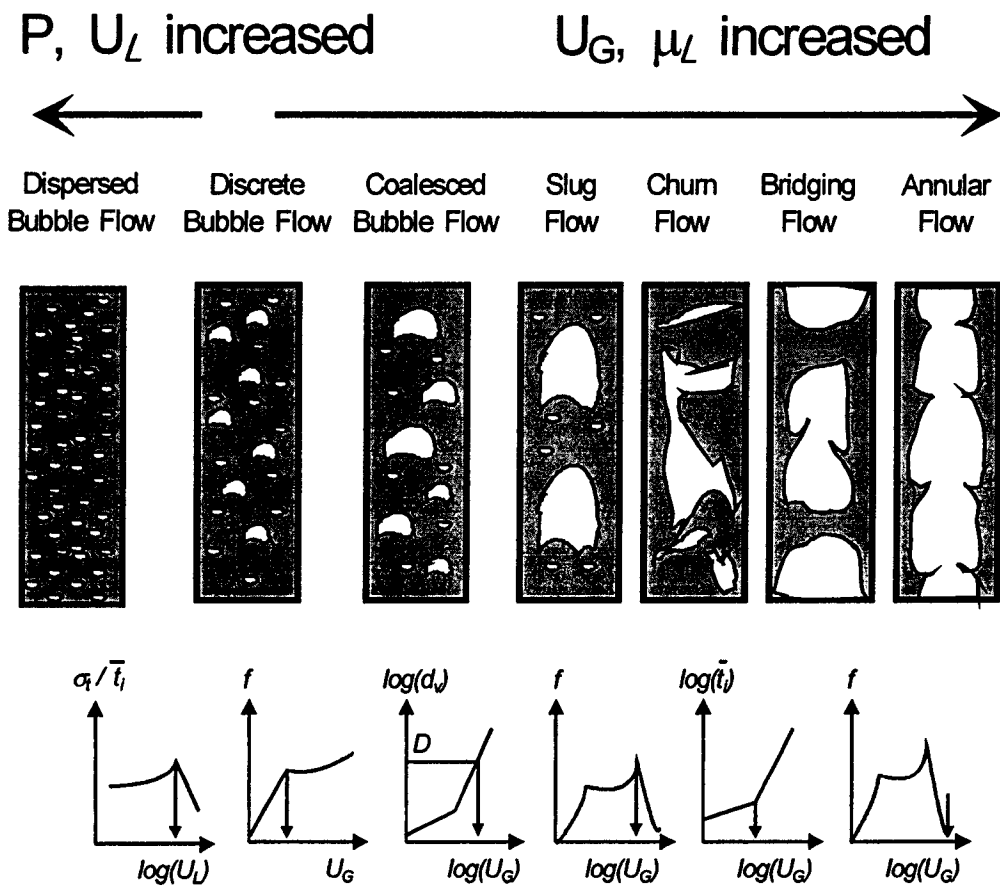


그림 3-21. Schematic diagram of flow regimes and their transition criteria in pressurized bubble columns.

기체밀도가 증가하면 기포분산판에서 기포형성시 발생하는 운동량 (momentum)에 영향을 주어 기포크기가 작아져서 결과적으로 기체체류량이 커지게 되며, 액상의 점도 및 표면장력이 감소할수록 작은 기포와 기포크기 분포를 작게 하는 효력을 나타내므로 기체체류량을 증가시키는 결과를 가져오게 된다. 공융염반응기에서 온도가 증가하게 되면 기체밀도가 작아져서 기체체류량이 감소하지만 반대로 공융염의 점도와 표면장력이 감소하여 기체체류량을 증가시키는 상반된 영향을 나타내게 되는데, 온도가 기체체류량에 미치는 영향은 이러한 상반된 영향중 어떠한 것이 우세하게 작용하는가에 따라 결정된다고 할 수 있다. 결국, 기체밀도, 액체점도 및 표면장력의 영향으로 기체체류량이 변화한다는 것은 이러한 변수들에 의하여 계내의 기포특성이 변하기 때문임을 의미하며 기포 특성은 기포의 형성과정과 상승하는 기포의 분쇄 및 합체특성에 의해 좌우된다.

기체분산판에서 형성되는 기포크기($d_{b,0}$)는 Davidson과 Schuler[3-10]에 의해서 다음과 같이 제안되었다.

$$d_{b,0} = \left[\frac{6D_0\sigma_l}{g(\rho_l - \rho_g)} \right]^{1/3} \quad (3-9)$$

기포분쇄는 기포 가장자리에서 작은 일부분이 떨어지거나 상승하는 기포의 상부에 작용하는 방해효과(hindrance effect)가 커질 때 발생하게 되는데, 이러한 형태의 기포분쇄는 상승하는 기포의 상부에 작용하는 중력이 표면장력보다 큰 경우에 발생하는 Rayleigh-Taylor instability에 의해서 발생한다고 알려져 있다. Bellman 과 Pennington[3-11]은 Rayleigh-Taylor instability를 기초로 하여 액상의 점도와 표면장력의 영향을 연관시킨 기포의 안정성에 대한 연구를 수행하였으며 임계파장(critical wavelength, λ_c)보다 큰 파장을 가진 기포는 불안정성이 증가하여 분쇄 현상이 발생한다고 하였다. 임계파장은 식 (3-10)으로 계산된다.

$$\lambda_c = 2\pi \sqrt{\frac{\sigma_l}{g(\rho_l - \rho_g)}} \quad (3-10)$$

즉, 임계파장은 기포분쇄 현상을 특성화 시킬 수 있는 정량적인 변수가 되며 다상흐름계(multiphase flow system)에서 안정하게 존재할 수 있는 최대 기포크기가 된다. Wilkinson과 Dierendonck은 이러한 임계파장에 상간의 상대적인 움직임울 설명할 수 있는 Kelvin-Helmholts이론을 도입하여 안정한 최대 기포크기에 대한 식을 유도하였다[3-12~3-14].

$$\lambda_c = d_{b,\max} = \frac{2\pi \sqrt{\frac{\sigma_l}{g(\rho_l - \rho_g)}}}{\frac{\rho_l}{(\rho_l - \rho_g)} \frac{\rho_g U_r / 2}{\sqrt{\sigma_l g (\rho_l - \rho_g)}} + \sqrt{1 + \frac{(\rho_l \rho_g U_r^2 / 2)^2}{(\rho_l - \rho_g)^2 g \sigma_l (\rho_l - \rho_g)}}}$$

(3-11)

앞에서 언급한 바와 같이 공융염내 희토류핵종의 산화/침전공정은 기체-액체 반응에 형성되므로 산소분산 형태는 매우 중요한 운전변수가 된다. 산소분산형태가 침전특성에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다. 3가지 종류의 분산관에 따른 침전효율에 대한 실험을 수행하였으며 그 결과를 그림 3-22와 3-23에 나타내었다. 그림 3-22를 보면 2mm와 1mm hole을 가지고 있는 분산관을 사용하였을 경우 침전효율 변화양상은 거의 일정하지만 2mm와 원형분산관을 비교하였을 경우에는 침전효율에 차이가 발생한다는 것을 알 수 있다.

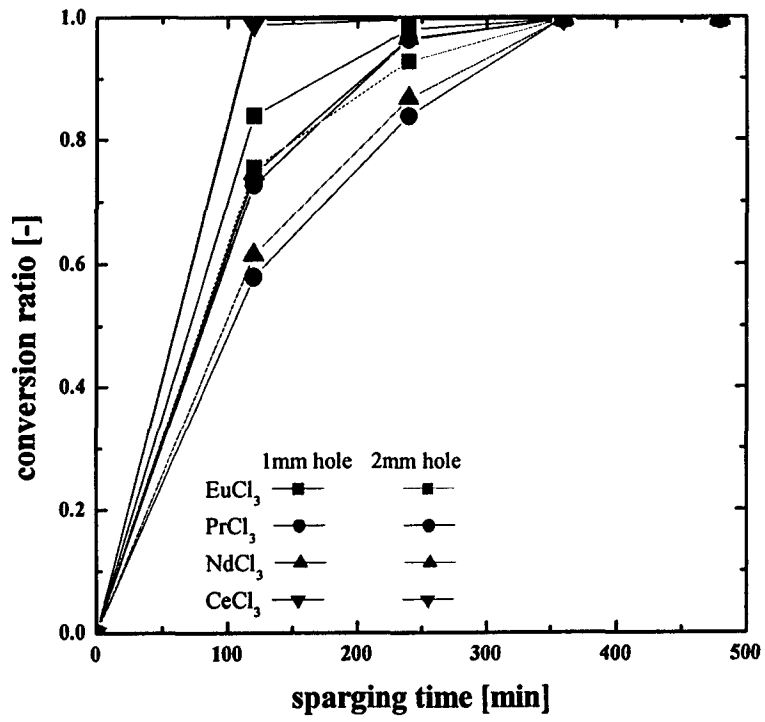


그림 3-22. 산소분산 형태가 침전율에 미치는 영향
(1mm와 2mm hole 분산관 비교).

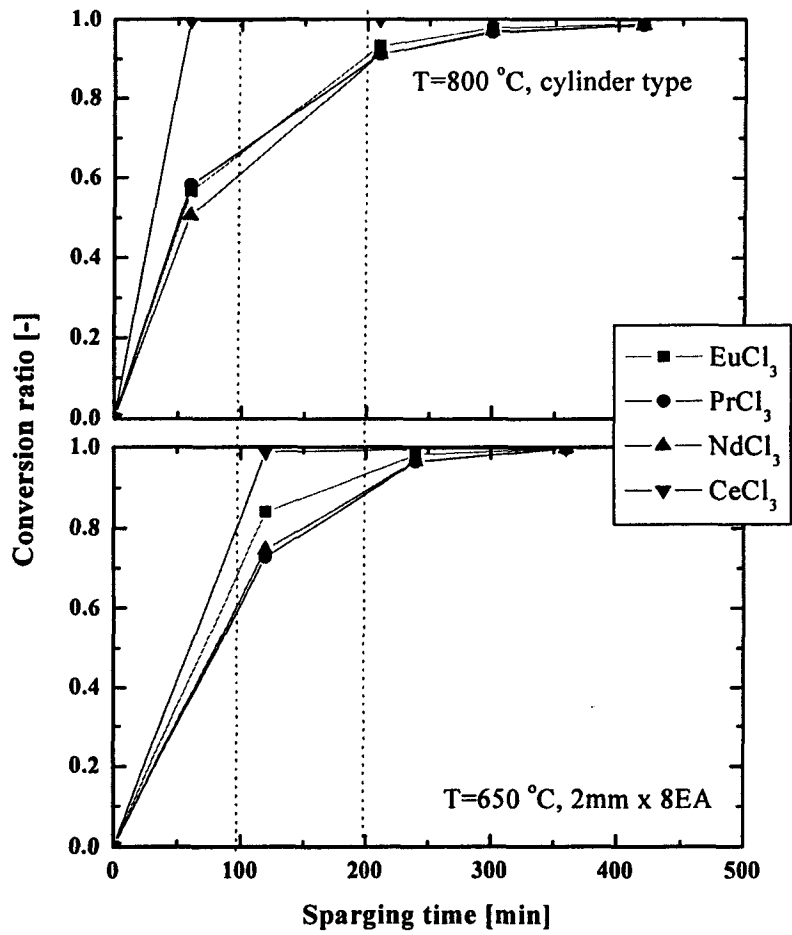


그림 3-23. 산소분산 형태가 침전율에 미치는 영향 (2mm와 원형형태 분산관의 비교).

2mm의 hole을 가지고 있는 분산관을 사용하면 더 낮은 온도에서 더 빠른 시간에 99.9% 이상의 침전효율을 가진다는 것을 볼 수 있다. 이러한 특성은 분산 형태에 따른 기포크기에 대한 특성을 파악함으로써 설명이 가능하다. 표 3-10에 공용염내에서 온도 및 분산관형태에 따른 초기형성되는 기포크기특성을 식 (2-2)와 식 (2-4)를 사용하여 계산한 $d_{b,0}$ 의 변화 양상을 나타내었는데, $d_{b,0}$ 는 온도가 증가함에 따라서 거의 일정하지만 분산관형태에 따라서는 크게 변한다는 것을 알 수 있다. 즉, 실린더형의 경우 큰 기포가 형성되어 접촉효율을 감소시켜 전환속도가 상대적으로 감소한다고 유추할 수 있다. 이러한 결과는 희토류염 화물의 산소에 의한 침전반응에서 공정의 효율성을 증대시키기 위해서는 산소-공용염 이상흐름에 대한 정확한 제어가 필요하다는 것을 의미한다.

표 3-10. 온도 및 분산형태에 따른 기포특성

℃	유량 (L/min)	공용염특성		초기생성 기포크기 [mm]		
		점도 (cP)	밀도 (kg/m ³)	1mm hole	2mm hole	Cylinder (8mm)
600	3.0	1.5	1564	3.6	4.5	7.2
700	3.3	1.2	1510	3.5	4.5	7.1
800	3.7	0.8	1456	3.5	4.4	7.0

5. 상분리(phase separation) 특성

산소분산에 의한 회토류핵종의 산화/침전 연구의 목표는 공용염내 회토류염화물을 옥시염화물 혹은 산화물등의 침전물로 전환시킨 후 침전물과 순수 공용염을 분리하는 것을 목표로 하고 있기 때문에 반응종결 후 완전한 층분리(순수염층, 침전물층)가 이루어지도록 하는 것은 매우 중요하다.

가. 유체내 입자의 침강특성

공용염내에서 생성된 회토류 산화물 또는 옥시염화물은 중력에 의한 침강현상에 의해서 침전되어 결국은 순수염층과 침전물층으로의 층분리 현상이 발생하게 된다. 일반적으로 유체속에서 운동하는 입자가 받는 힘은 3가지이다. 즉,

① 외력으로서의 중력 또는 원심력

② 입자의 부피에 해당하는 유체의 질량에 의한 부력. 여기서 부력은 외력과 평행이지만 반대방향으로 작용한다.

③ 유체와 입자사이의 상대운동이 있는 경우에 항상 나타나는 저항력이 있다. 저항력도 역시 외력과 평행으로 작용하지만 작용방향은 입자의 운동방향과 반대이며 입자의 운동을 방해한다.

입자가 중력장에서 침강할 때 중력가속도는 일정하다. 그런데 저항력은 속도에 따라서 항상 증가하므로 입자의 가속도는 시간에 따라서 감소하다가 결국은 0에 도달한다. 즉, 입자는 갑자기 일정속도에 도달하게 되는데, 주어진 상황하에서 도달할 수 있는 최대속도이고, 이 속도를 종말침강속도(terminal settling velocity)라고 부른다. 중력침강에서 종말속도 u_t 의 방정식은 식 (3-12)를 이용하여 계산한다.

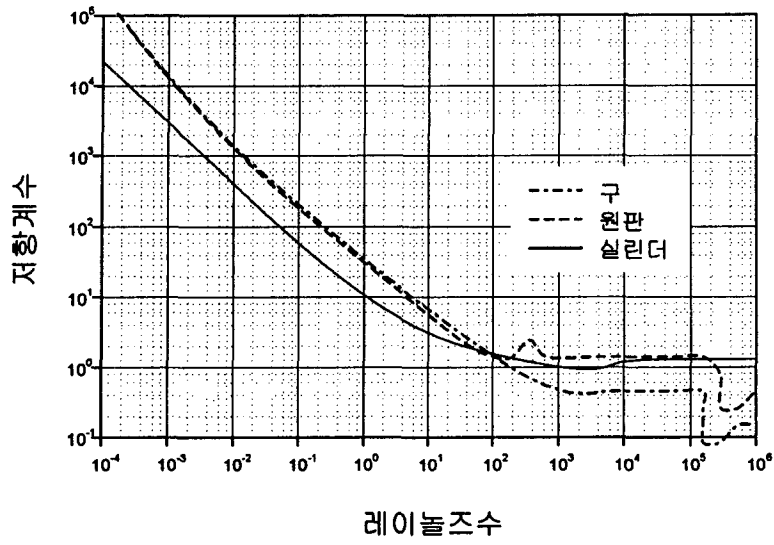
$$u_t = \sqrt{\frac{2g(\rho_p - \rho)m}{A_p \rho_p C_D \rho}} \quad (3-12)$$

원심력을 받는 입자의 운동에서는 속도가 입자크기에 의존하며, 유체에 상대적 운동을 하고 있으므로 일정하지는 않다. 어떤 주어진 원심력 반지름에서의 종말속도는 다음과 같이 구할 수 있다.

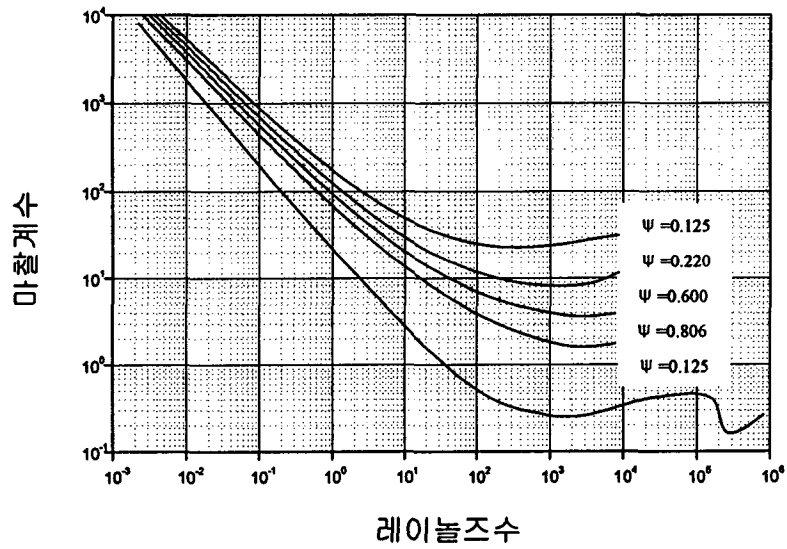
$$u_t = w \sqrt{\frac{2r(\rho_p - \rho)m}{A_p \rho_p C_D \rho}} \quad (3-13)$$

종말속도를 계산하기 위해서는 C_D 값의 구체적인 수치를 알아야 한다. 입자형상의 변화에 따르는 C_D 와 Re_p 의 관계는, 그림 3-24에 저항계수를 각각의 입자형상에 따라 Re_p 의 함수로 나타내었고, 별도의 곡선을 각각의 입자형상에 따라 저항계수곡선이 달라지며, 앞절에 설명한 바와 같이 입자가 특정한 방향으로 배향된 것에 관해서만 적용된다. 원판형 입자나 기타의 판모양을 가진 입자의 종말속도는 입자의 배향이 어느 고정된 경우에 계산되는 값보다도 더 작아지는데, 유체 속에서 비구형 입자가 자유운동을 할 때, 입자의 배향이 항상 변화하기 때문에 이러한 변화는 운동에너지를 소비하여 입자에 작용하는 실제의 저항력을 증가시키므로, C_D 값은 정지된 입자 주위를 지나가는 유체의 운동이 일어나는 경우보다 더 크기 때문이다.

가속되고 있는 경우에서 입자의 저항계수는 상당히 커지므로 정지된 유체내에 떨어뜨린 입자가 초기속도 0에서 종말속도에 도달하는 데 걸리는 시간은 위의 정상상태를 가정한 C_D 값을 이용하여 계산하는 경우보다 더 길어지게 된다. 입자가 빨리 흐르고 있는 유체 속에 떨어뜨릴 때도 정상상태를 가정한 C_D 값보다 작기 때문에 예상되는 것보다는 훨씬 천천히 가속된다.



(a) 구원판 및 원통모양 입자의 저항계수



b) 입자의 형상계수에 따른 저항계수

그림 3-24. 입자의 저항계수 곡선.

앞에서 언급한 바와 같이 입자가 유체의 용기벽과 인접 입자로부터 충분히 먼 거리에 있으면 입자의 낙하운동은 용기벽이나 인접 입자의 흐름형태로부터 영향을 받지 않는데 이러한 경우를 자유침강(*free settling*)이라고 한다. 반대로 입자의 운동이 다른 인근 입자로부터 방해받을 경우를 간섭침강(*hindered settling*)이라고 한다. 이러한 경우에는 입자가 인근 입자와 실제로 충돌하지 않더라도 가까이 접근해 있으면 일어날 수 있는데 간섭침강의 저항계수는 자유침강의 저항계수보다 더 크다. 입자가 매우 작으면 브라운운동(*Brownian movement*)이 나타난다. 이 운동은 입자와 그 주위에 있는 유체의 분자간의 충돌로 인하여 입자에 주어지는 불규칙한 운동(*random motion*)으로서, 입도가 $2\sim 3\mu m$ 일 때 상당한 영향을 나타내고, 입도가 $0.1\mu m$ 이하일 때는 중력의 영향보다 우세해서 중력침강의 효과가 크게 줄어들고, 중력침강이 일어나지 않는다. 이러한 때는 원심력을 이용함으로써 브라운운동의 효과를 상대적으로 줄일 수가 있다.

중력침강 종말속도식은 입자가 지름 D_p 인 구형일 경우, 아래의 식 (3-14)을 식 (3-13)에 대입하여 정리한다.

$$m = \frac{\pi D_p^3 \rho_p}{6}, \quad A_p = \frac{\pi D_p^2}{4} \quad (3-14)$$

$$u_t = \sqrt{\frac{4g(\rho_p - \rho)D_p}{3C_D\rho}} \quad (3-15)$$

일반적인 경우 시행착오법(*trial and error method*)으로 계산하는데, C_D 의 초기값을 정하기 위하여 종말침강속도는 $Re_{p,0}$ 를 먼저 가정한 후 u_t 를 계산하고, 그 u_t 로 $Re_{p,0}$ 를 계산한다. 그러나 $Re_{p,0}$ 가 매우 작거나 아주 큰 값일 때는 u_t 를 직접 계산할 수도 있다.

▶ Stokes법칙이 적용되는 범위

낮은 $Re_{p,0}$ 에서 C_D , F_D , u_t 는 다음식으로 표시된다.

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \quad (3-16)$$

$$F_D = 3\pi\mu u_t D_p \quad (3-17)$$

$$u_t = \frac{gD_p(\rho_p - \rho)}{18\mu} \quad (3-18)$$

식 (3-18)은 Stokes법칙이라고 알려져 있는데 $Re_p < 1.0$ 인 범위의 입자에 적용된다. $Re_p = 1.0$ 에서는 $C_D = 24$ 대신에 $C_D = 26.5$ 가 되고, 종말속도가 저항계수의 제곱근에 관계가 있으므로 Stokes법칙은 이 범위에서 약 5%의 오차가 있다. 식 (3-18)은 g 를 rw^2 으로 원심력 장에 있는 작은 구형입자의 종말속도를 추정하는 목적으로 수정되어 사용될 수도 있다.

▶ Newton의 법칙이 적용되는 범위

$1000 < Re_p < 200,000$ 의 범위에서는 경험에 의하여 저항계수가 거의 일정한 값임이 알려져 있으므로 다음 식을 얻는다.

$$C_D = 0.44 \quad (3-19)$$

$$F_D = 0.055 \pi D_p^2 u_t \rho \quad (3-20)$$

$$u_t = 1.75 \sqrt{\frac{gD_p(\rho_p - \rho)}{\rho}} \quad (3-21)$$

식 (3-21)은 Newton의 법칙인데 기체나 점도가 낮은 액체내에서 침강하는 제법 큰 입자에 대한 경우에 잘 맞는 식이다.

입자의 운동이 어떠한 법칙에 적용이 되는지 확인하기 위해서는 새로이 적용되는 K 라는 값을 구해 알 수 있다. 식 (3-18)의 u_t 를 $Re_p = D_p u_t \rho$ 에 대입하여 속도항을 소거하면, Stokes법칙이 적용되는 범위에서는 다음과 같다.

$$Re_p = \frac{D_p u_t \rho}{18\mu^2} = \frac{D_p^3 g \rho (\rho_p - \rho)}{18\mu^2} \quad (1-18)$$

Stokes 법칙이 적용되는 경우에는 다음 두 가지의 편리한 방법이 사용된다. Re_p 는 1보다 작아야 하므로 침강범위를 결정하는데 편리한 조건 K 를 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$K = D_p \left[\frac{g \rho (\rho_p - \rho)}{\mu^2} \right]^{1/3} \quad (1-19)$$

나. 공용염내 희토류침전물의 침전특성

앞서 언급한 바와같이 산소분산에 의한 희토류핵종의 산화/침전 연구의 목표는 공용염내 희토류염화물을 옥시염화물 혹은 산화물등의 침전물로 전환시킨 후 침전물과 순수 공용염을 분리하는 것을 목표로 하고 있기 때문에 반응종결 후 완전한 층분리(순수염층, 침전물층)가 이루어지도록 하는 것은 매우 중요하다. 이를 위해서는 생성된 입자가 공용염 조건에서 완전 침전하는데 소요되는 시간에 대한 정보를 파악하는 것이 매우 중요하다. 일반적으로 유체 내 존재하는 입자의 자유침강속도(free settling velocity)는 Stock 법칙을 사용하여 계산할 수 있는데 이 식을 사용하여 생성된 침전입자의 침강속도를 계산하기 위해서는 침전입자의 크기에 대한 정보가 필요하다. 입도분석기를 이용하여 혼합 희토류핵종 침전물(Ce, Nd, Pr, Nd 혼합침전물)의 크기분포를 측정하여 그 결과를 그림 3-25에 나타내었다.

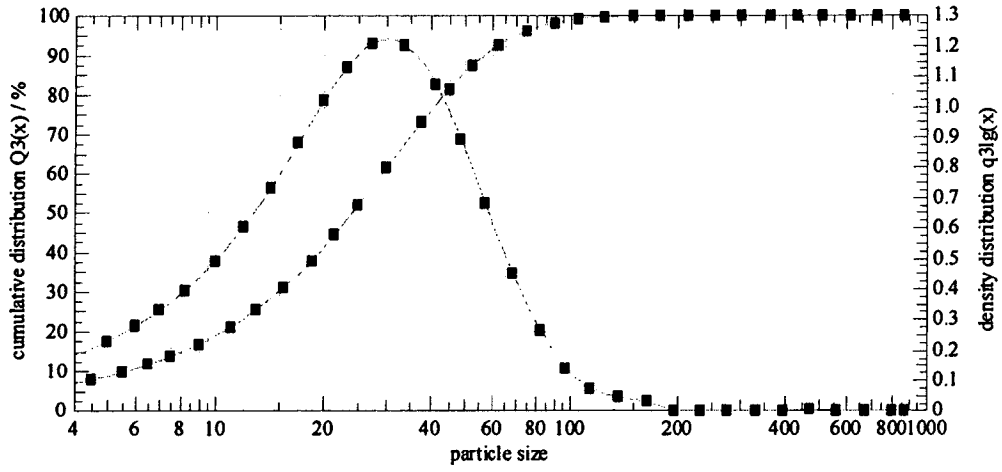


그림 3-25. 혼합침전물의 입도분포 곡선.

침전물의 크기는 $4\mu\text{m}$ 에서 $180\mu\text{m}$ 까지의 입도범위를 나타내었으나 99%의 침전물이 $90\mu\text{m}$ 이하의 크기를 나타내었으며 평균입도는 $25\mu\text{m}$ 이었다. Stock법칙을 사용하여 계산된 자유침강속도 값을 입자크기에 따라서 계산하여 표 3-11에 정리하였고 이를 다시 공용염내에서 1cm를 침강하는데 소요되는 시간을 입자크기에 따라서 그림 3-26에 나타내었다. 계산결과에 의하면 $2\mu\text{m}$ 의 입도를 가지는 회토류 침전물이 공용염내에서 10cm 침강하는데 소요되는 시간은 약 260분 정도인 것으로 계산되었으나 이는 입자의 자유침강을 가정한 것으로 실제 침강조건과는 다르기 때문에 실제 필요한 시간은 이보다는 더 많이 소요될 것으로 판단된다. 본 연구에서 완전침강을 위하여 공용염의 용융상태에서 300분 정도의 침강시간이 소요되었다.

표 3-11. 공용염 상태에서 입자의 자유침강속도

입자크기 [μm]	누적분포 [%]	자유침강속도 [cm/sec]	10cm 침강 소요시간 [min]
2	3.3	6.39E-04	260
25	50	9.91E-2	1.7
105	99	1.76	0.1
180	99.9	5.18	0.03

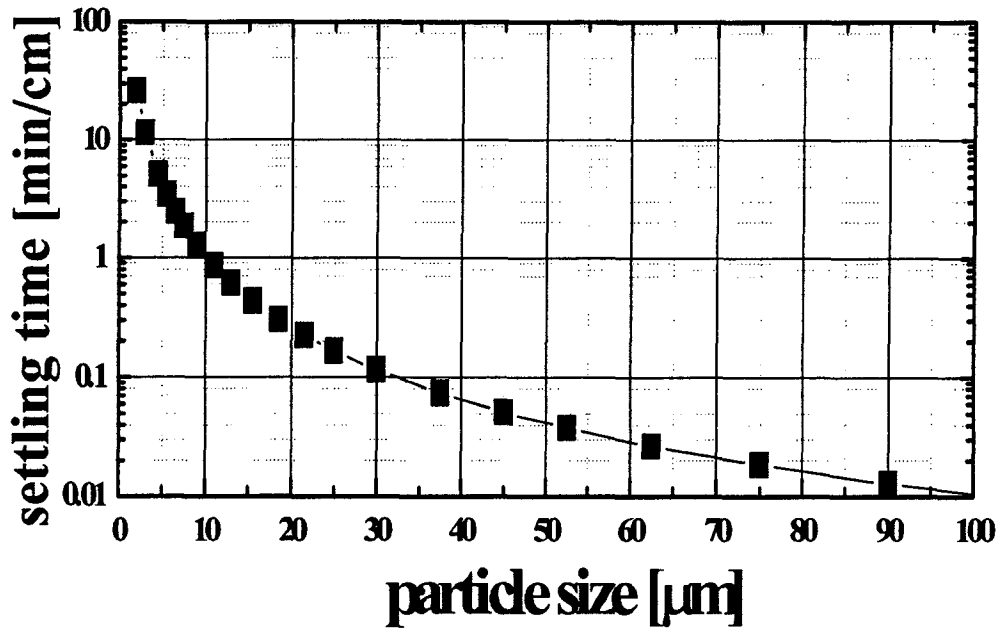


그림 3-26. 공용염내에서 입자의 침강소요시간.

제 4 장 분별증류/응축에 의한 희토류 침전물 함유 공용염 분리 기초실험

제 1 절 순수 공용염 휘발특성

1. 공용염 휘발을 위한 기초실험

가. 실험장치

공용염과 희토류침전물(옥시염화물 또는 산화물)을 휘발증기압차 (vapor pressure difference)를 이용하여 분리할 수 있는 증류/응축장치를 설계·제작하였다(그림 4-1). 반응로내 온도를 1300 °C까지 가열하기 위하여 특수히터를 설치하였으며 반응기의 재질은 내열·내부식성이 뛰어난 Inconel 500을 사용하였고 순수염상과 침전물상을 일차적으로 분리하기 위한 고온 valve system을 설계하여 설치하였다. 공용염 휘발시 휘발되는 공용염을 응축하여 회수하기 위한 열교환 장치를 반응기 후반부에 설치하였고 휘발되는 공용염이 배출관에서 응축되어 배출관이 막혔을 때를 대비하여 배출관을 뚫어주는 전동식 드릴도 설치하였다.

나. 온도에 따른 염 휘발 특성

최대 1300 °C까지 운전할 수 있는 전기로와 고순도 알루미늄 용기 (표면적: 4.52 cm²)를 이용하여 LiCl, KCl 그리고 LiCl-KCl 공용염 등의 온도에 따른 휘발 특성을 살펴보았으며, 그 결과를 그림 4-1에 나타내었다. 그림 4-2에서 볼 수 있듯이 각 염들의 휘발은 약 900 °C에서 시작되었으며 온도가 증가함에 따라 지수적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 이 세 가지 염들 중 LiCl의 휘발율이 가장 높은 것으로 확인되었으며, KCl과 LiCl-KCl 공용염의 휘발특성이 서로 비슷한 경향을 보이는 것으로 나타났다.

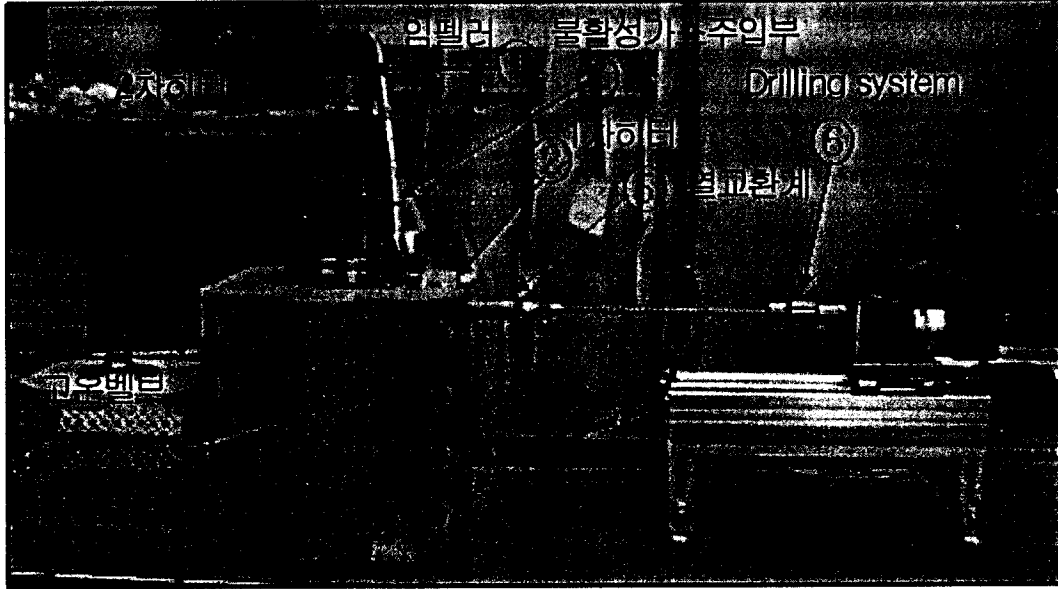


그림 4-1. 산화물 함유 공용염 휘발/응축장치.

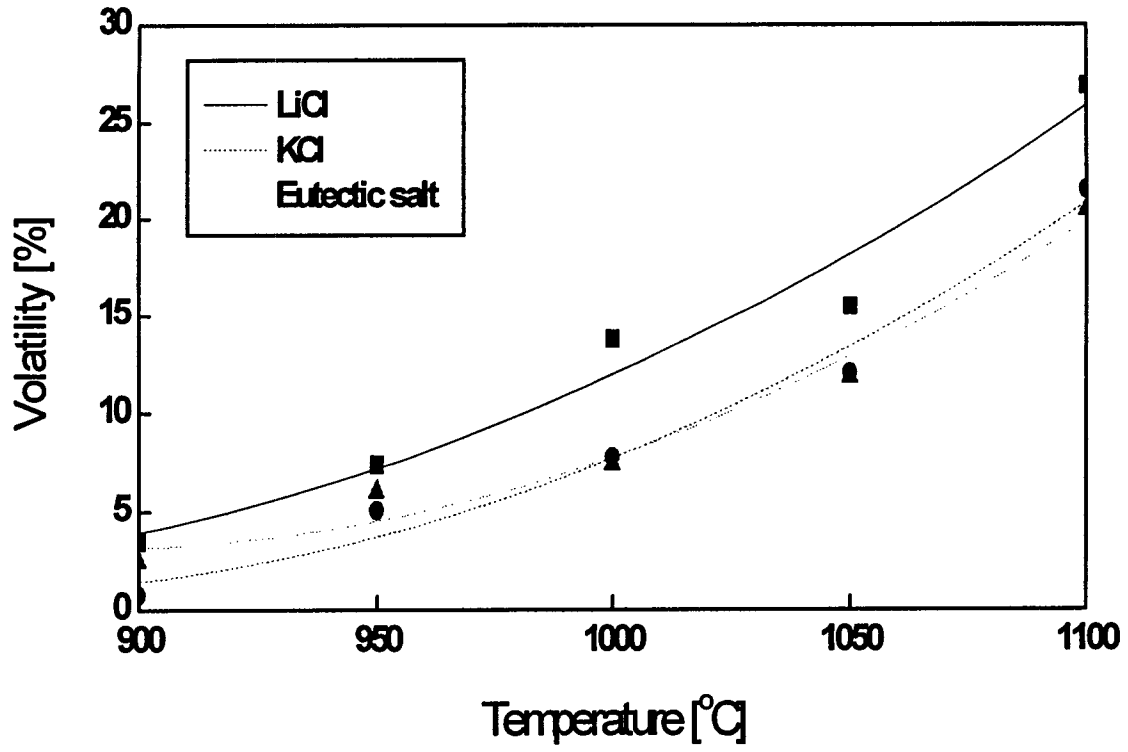


그림 4-2. 염 휘발 실험 결과.

다. 염 휘발을 위한 평형모델

앞에서 얻어진 염 휘발 실험결과를 바탕으로 평형모델식을 산출할 수 있으며, 이 식은 공용염 휘발을 위한 실험조건을 설정하는데 도움을 줄 것으로 판단된다. 염 휘발에 대한 평형모델식은 vaporization flux로 표현될 수 있으며, 그 식은 다음과 같다.

$$N_{\text{exp}} = 1(AM)^{-1}(dw/dt) \quad (4-1)$$

여기서, N_{exp} 는 실험적으로 얻어진 vaporization flux($\text{mol}/\text{cm}^2\text{h}$)이고, A 는 면적(cm^2), M 은 분자량(g/mol) 그리고 dw/dt 는 시간에 따른 무게감량을 의미한다. Herz-Kundsen의 분자운동론에 의해 최대 vaporization flux는 식(4-2)로 표현되며[4-1~4-4], 여기서 N_{max} 는 이론적인 최대 vaporization flux($\text{mol}/\text{cm}^2\text{h}$)를 의미한다.

$$N_{\text{max}} = P(2\pi MRT)^{-0.5} \quad (4-2)$$

그림 4-2에 나타낸 실험결과를 바탕으로 식(4-1)을 이용하여 얻어진 실험적 vaporization flux와 식(4-2)를 이용하여 이론적으로 계산된 vaporization flux값을 비교하였으며, 그 결과를 그림 4-3에 나타내었다. 그림 4-3에서 보는 바와 같이 실험을 통해 얻어진 결과와 이론적으로 계산 결과의 차이가 많이 나고 있음을 알 수 있다. 이는 이론적인 계산값이 최대값을 나타내고 있기 때문인 것으로 실제 평형모델식을 얻기 위해서는 이러한 실험적인 값과 이론적인 값과의 차이를 보정해 주어야 하며 이 때 보정치를 vaporization coefficient라고 한다. Vaporization coefficient는 vaporization flux에 대한 실험값과 이론적인 최대값의 비교를 통해 계산될 수 있으며[4-5], 그 결과를 표 4-1에 나타내었다.

표 4-1에서 볼 수 있듯이 대기압 상태에서 각 염들의 vaporization coefficient는 LiCl의 경우는 9.01×10^{-5} , KCl은 9.35×10^{-6} 그리고 공용염의 경우엔 3.22×10^{-5} 이었다. 이렇게 계산된 값을 가지고 각 염들에 대한 실제 vaporization flux 평형모델식을 구하였으며, 그 결과를 표 4-2에 나타내었다.

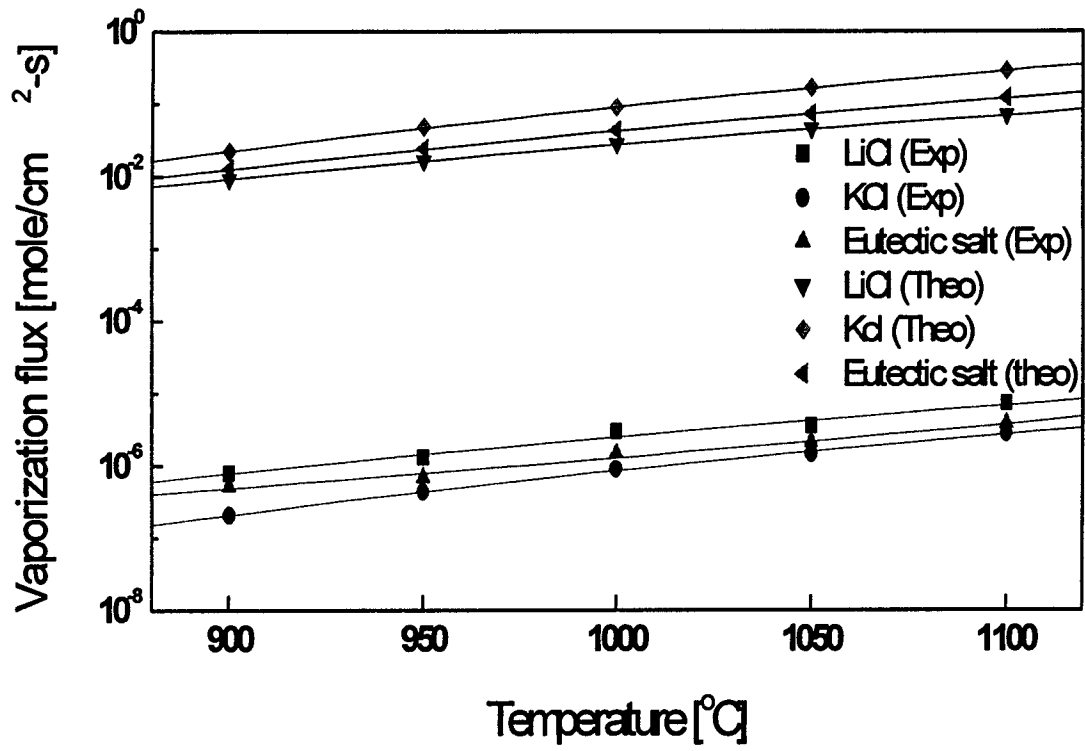


그림 4-3. 최대 vaporization flux와 실험적으로 얻어진 vaporization flux.

표 4-1. Vaporization coefficient

Temperature [°C]	LiCl	KCl	Eutectic salt (LiCl-kCl)
900	8.60×10^{-5}	9.18×10^{-6}	4.01×10^{-5}
950	7.87×10^{-5}	9.33×10^{-6}	2.84×10^{-5}
1000	1.07×10^{-4}	9.83×10^{-6}	3.35×10^{-5}
1050	7.77×10^{-5}	8.90×10^{-6}	2.82×10^{-5}
1100	1.01×10^{-4}	9.54×10^{-6}	3.07×10^{-5}
average	9.01×10^{-5}	9.35×10^{-6}	3.22×10^{-5}

표 4-2. 산출된 vaporization flux equation (1 atm)

Slat	Flux equation[mol/cm ² h]
LiCl	$0.00689P_v/T(K)^{0.5}$
KCl	$0.00054P_v/T(K)^{0.5}$
LiCl-KCl eutectic salt	$0.00206P_v/T(K)^{0.5}$

이상에서 얻어진 평형모델식을 검증하고자 실험에서 얻어진 vaporization flux와 같은 조건으로 vaporization flux 예측치를 계산하였으며 그 결과를 그림 4-4에 실험결과와 같이 비교하여 나타내었다. 그림 4-4에서 볼 수 있듯이 실험적인 vaporization flux와 예측된 vaporization flux가 거의 일치하는 것으로 나타났으며, 이를 통해 산출된 vaporization flux 평형모델식이 실제 염 휘발결과와 잘 맞음을 알 수 있다.

이 평형모델식을 이용하여 순수 공용염 휘발을 위한 실험조건을 설정하고자 온도에 따라 공용염 5g을 휘발시키는데 소요되는 시간을 예측하였으며, 그 결과를 그림 4-5에 나타내었다. 그림 4-5에 따르면, 900 °C에서 1100 °C로 온도가 증가함에 따라 기하급수적으로 휘발소요시간이 감소함을 알 수 있으며, 1100 °C에서 공용염 5g이 휘발하는데 약 7시간이 소요됨을 확인할 수 있었다.

2. 순수 공용염 휘발특성

가. 실험장치 및 방법

앞에서 제작된 공용염과 회토류 침전물(옥시염화물 또는 산화물) 분리를 위한 공용염 증류/응축장치의 효율을 향상시키고 휘발된 공용염의 회수율을 높이기 위해 그림 4-6에서 보는 바와 같이 부가적인 장치가 보완되었다. 그림 4-6에서 볼 수 있듯이 응축기와 고성능 필터장치를 보완하여 휘발된 공용염의 회수율을 향상시키고자 하였고, 감압증류를 통해 공용염 휘발율을 증진시키고자 최후단부에 진공펌프를 설치하였다.

회토류 침전물 함유 공용염을 증류하기에 앞서 공용염 증류를 위한 적절한 운전조건을 도출하고자 운전조건에 따른 순수 공용염의 휘발특성과 휘발된 공용염의 응축특성을 살펴보고자 하였다. 이를 위해, 앞에서 산출한 평형모델식에 의한 얻어진 예측치를 바탕으로 실험조건을 설정하고 여기에 공용염의 휘발을 촉진시키고자 감압조건을 부가하였으며, 그 내용을 표 4-3에 요약하여 나타내었다. 공용염의 휘발과정에서 비활성분위기를 유지하기 위해 고순도 질소를 불어넣으면서 공용염 휘발을 수행하였다.

나. 순수 공용염 휘발/응축 특성

먼저 1000 °C, 50 torr 감압조건에서 순수 공용염의 운전시간에 따른 휘발실험 결과를 살펴보았으며, 표 4-4에 나타내었다. 표 4-4에서 볼 수 있듯이 3시간 운전시 20%의 공용염이, 7시간 운전시엔 약 38%의 공용염이 휘발하여 큰 차이를 보이지 않는 것으로 확인되었다. 이와 같이 운전시간에 따른 휘발율이 차이가 크지 않은 것은 1,000 °C에서 공용염의 휘발도가 크지 않아 시간의 증가에 따른 휘발량의 증가량 또한 크지 않기 때문인 것으로 판단된다. 이와 같이 낮은 운전온도에서 휘발된 공용염은 약 70-80%가 응축기에서 회수되고 나머지는 에어로졸 입자화되어 필터에서 회수되는 것으로 나타났다[4-6].

다음으로 감압의 정도가 순수 공용염의 휘발에 미치는 영향을 1000 °C 및 1100 °C의 온도에서 살펴보았으며, 그 결과를 표 4-4에 나타내었다. 표 4-4에서 보는 바와 같이 1000 °C에서는 감압의 정도가 순수 공용염의 휘발에 미치는 영향이 거의 없는 것으로 확인되었고, 1100 °C에서는 감압의 정도가 클수록 휘발율

이 증가되는 경향을 보였다. 이는 1000 °C에서 순수 공용염의 휘발량이 크지 않아 감압에 따른 휘발율의 변화가 거의 나타나지 않는 것이고, 이에 비해 휘발량이 비교적 크게 나타나는 1100 °C의 운전온도에서는 감압의 정도가 클수록 발생하는 휘발증기가 바로 흡인되어 순수 공용염의 휘발을 촉진시켰기 때문으로 판단된다[4-7].

마지막으로 5시간의 일정운전시간과 100 torr의 일정감압조건에서 운전온도에 따른 순수 공용염의 휘발특성 및 포집특성을 살펴보았다. 표 4-4에서 보는 바와 같이 온도의 증가에 따른 공용염 휘발율의 증가폭은 큰 것으로 나타났으며, 1100 °C에서는 순수 공용염의 99.8%가 휘발하였다. 이 결과는 공용염 평형모델식을 통해 예측한 시간보다 2시간가량 단축되었음을 알 수 있으며, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 감압조건에 의해 발생하는 염 휘발증기의 흡인이 원활하게 진행되어 평형을 이루려는 공용염의 휘발증기압에 의해 공용염의 휘발이 촉진되었기 때문으로 판단된다.

한편 휘발속도가 클 때에는 입자상으로 필터에 포집되어 회수되는 공용염의 비율이 증가하였으며, 이에 따라 응축기와 필터사이의 관내에 침적하는 염의 양 또한 증가되는 것으로 나타났고 그 양은 휘발된 염의 전체량에 5 wt%이내 이었다. 휘발된 공용염은 일반적으로 차가운 응축기의 벽에 부딪히며 응축되어 염 입자를 형성함으로써 응축기에서 포집되는데[4-8], 휘발속도가 클 경우 이러한 현상에 의한 염의 포집율이 감소함에 따라 필터에 포집되는 염의 양이 증가되는 것으로 판단되며, 응축기를 지나가는 공용염의 양이 많아짐에 따라 응축기와 필터사이의 관벽에 침적되는 공용염의 양 또한 증가한 것으로 사료된다.

이상의 실험결과, 공용염의 휘발은 대기압에서와 비교하여 감압조건으로 수행될 때 휘발시간을 단축할 수 있으며, 공용염의 휘발량의 증가에 따라 감압의 정도를 증가시켜 공용염 휘발효율을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

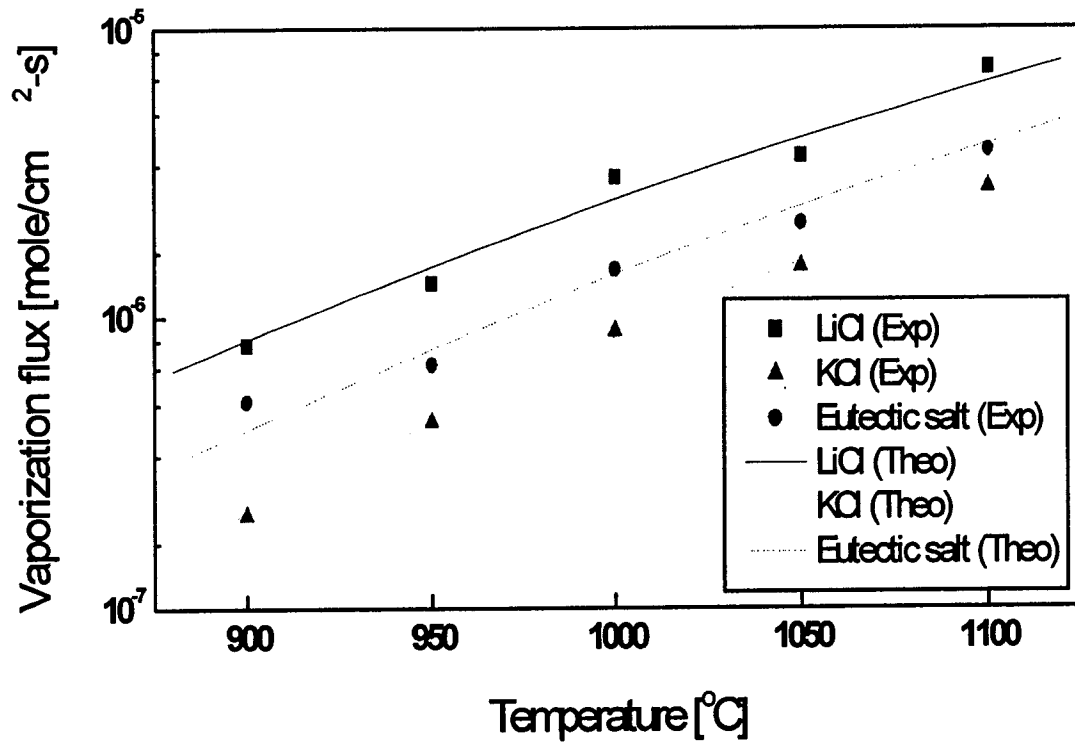


그림 4-4. 실험적으로 얻어진 vaporization flux와 이론적으로 산출된 모델식에 의해 얻어진 vaporization flux의 비교.

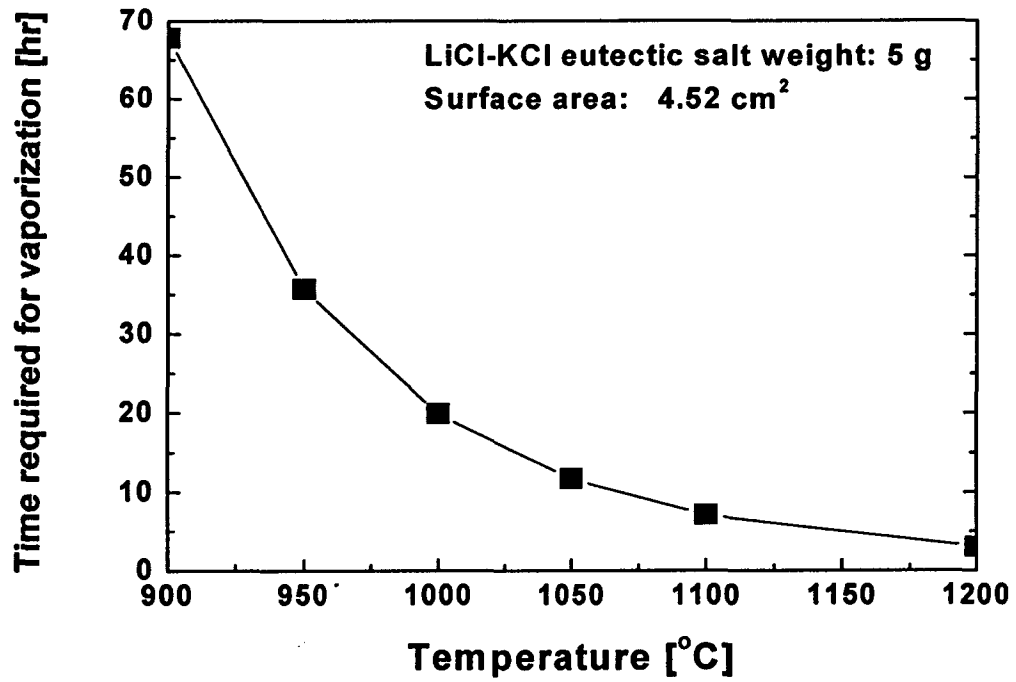


그림 4-5. vaporization flux를 이용하여 순수 공융염 5 g 휘발하는데 예측되는 소요시간.

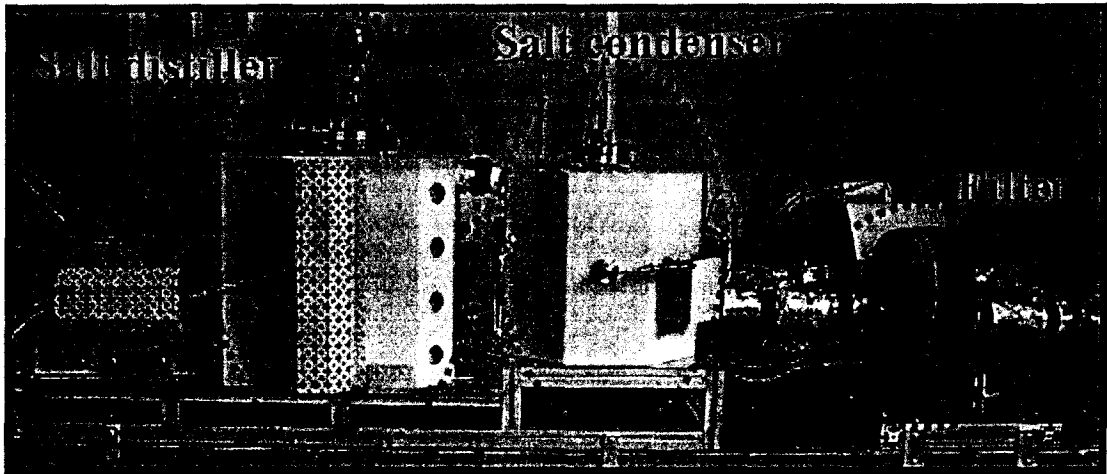


그림 4-6. 공용염 감압증류 및 응축을 위한 장치.

표 4-3. LiCl-KCl 순수 공용염 휘발/응축 실험조건

운전온도 ($^{\circ}\text{C}$)	감압 (torr)	운전시간 (hr)	시료무게 (g)	염 휘발 도가니 단면적 (cm^2)
1000-1100 (gap: 50)	50-200 (gap: 50)	3-7 (gap: 2)	4.6~5.3	4.52

표 4-4. 순수 공용염 휘발/응축회수 실험결과

운전 온도 (°C)	감압 (torr)	운전시간 (hr)	시료무게 (g)	염휘발을 (%)	응축기 회수율 (%)	필터 회수율 (%)
		3	3.1242	20.5	70.7	29.3
1000	50	5	5.2884	23.6	73.9	26.1
		7	3.6432	37.9	84.1	15.9
	50		5.2884	23.6	73.9	26.1
1000	100	5	4.8083	24.0	73.7	26.3
	200		5.0568	21.7	79.7	20.3
	50		4.7625	72.7	66.1	33.9
1100	100	3	4.7824	72.9	66.8	33.2
	200		4.6575	76.0	65.7	34.3
1000			4.8083	24.0	73.7	26.3
1050	100	5	4.8247	40.6	73.8	26.2
1100			4.8957	99.8	66.4	33.6

제 2 절 희토류 침전물 함유 공융염 휘발특성

1. 열중량분석기 (TGA)를 이용한 희토류 침전물 함유 공융염의 휘발특성

가. 실험장치 및 방법

희토류 침전물을 함유하고 있는 공융염의 감압증류에 앞서 열중량분석기 (TGA; thermogravimetric analyzer)를 이용하여 일정 승온속도에서 감압조건에 따른 공융염의 휘발특성을 살펴보고자 하였다. 그림 4-7은 본 실험에 사용된 열중량분석기를 나타낸 것이다. 실험절차는 다음과 같다. 그림 4-7에서 보는바와 같이 시료가 담겨진 알루미나 도가니를 열중량분석기의 노 (furnace)내에 장입한 후 주어진 감압조건하에서 일정한 승온속도로 온도를 증가시킨다. 이 때 비활성 분위기를 유지하기 위해 Ar 가스를 노내에 불어넣었으며, 실험이 종료된 후 휘발된 염은 하부의 응축기를 통해 회수하였다. 실험에서 사용된 시료의 양은 약 12g이었으며, 4 °C/min의 승온속도로 최대 1200 °C 까지 노내 온도를 증가시켰다. 감압은 759.5 torr, 755 torr 그리고 710 torr 등으로 변화시켜 감압에 따른 공융염 휘발특성을 실험적으로 파악하였다.

나. 감압에 따른 희토류 침전물 함유 공융염 휘발특성

열중량분석기를 통해 희토류 침전물 함유 공융염의 휘발에 대한 열적감량결과를 얻었으며, 그 결과를 그림 4-8에 나타내었다. 그림 4-8에서 볼 수 있듯이 감압의 정도에 따라 공융염의 휘발온도가 내려가고 휘발에 소요되는 시간이 감소함을 확인할 수 있었다. 감압의 정도가 가장 큰 759.5 torr (절대압 0.5 torr)에서 공융염의 휘발시작 온도는 약 740 °C였으며, 755 torr에서는 800 °C, 710 torr에서는 850 °C인 것으로 나타났다. 공융염 휘발에 소요되는 시간은 주어진 조건에 따라 감압할 경우 1시간가량이 단축될 수 있음을 보여주고 있다. 앞에서 실험을 통해 얻어진 순수 공융염의 휘발에서는 감압의 크기 (50 torr - 150 torr)에 의해 공융염 휘발에 있어 시간적 단축을 가져왔음을 확인할 수 있었다. 그러나 감압의 크기가 극도로 높을 경우 즉, 760 torr에 가까울 경우 휘발온도와 휘발소요시간의

감소폭은 급격히 증가됨을 알 수 있다. 따라서 이러한 실험결과를 바탕으로 공용염 휘발장치의 진공도를 개선시켜 희토류 침전물을 함유한 공용염의 휘발을 촉진시킴으로써 순수 공용염의 분리효율과 고준위 폐기물의 감량율을 효과적으로 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

희토류 침전물 함유 공용염의 휘발실험 종료 후 얻어진 잔류물의 양을 확인한 결과 전체무게에 약 10%인 것으로 나타났고 그 잔류물은 희토류 염화물 침전 후 물에 녹여 얻은 희토류 침전물과 유사한 분말로 존재하였으며, Ar 가스가 주입되는 본 실험조건에서 1200 ℃까지의 온도증가에 따른 무게감량이 더 이상 발생되지 않았다.

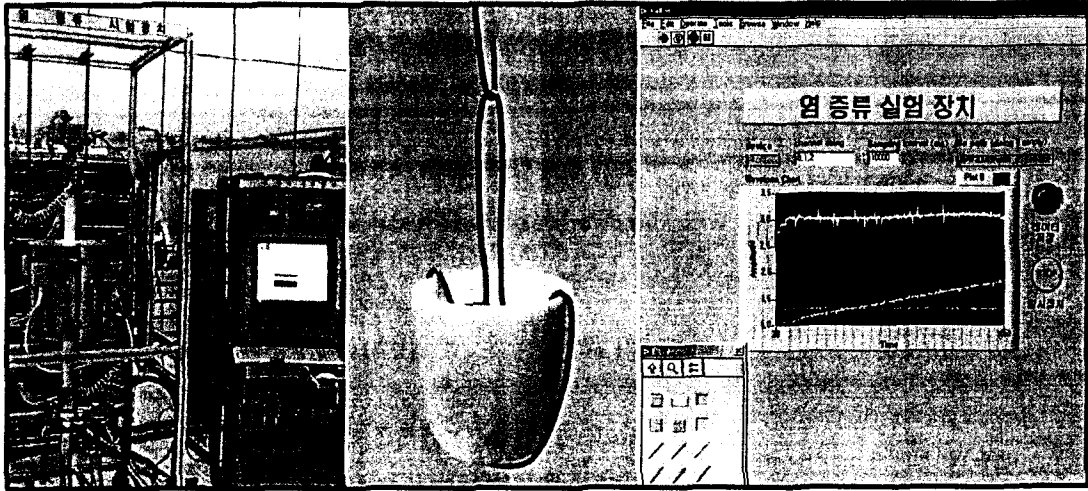


그림 4.7. 열 증류 실험장치.

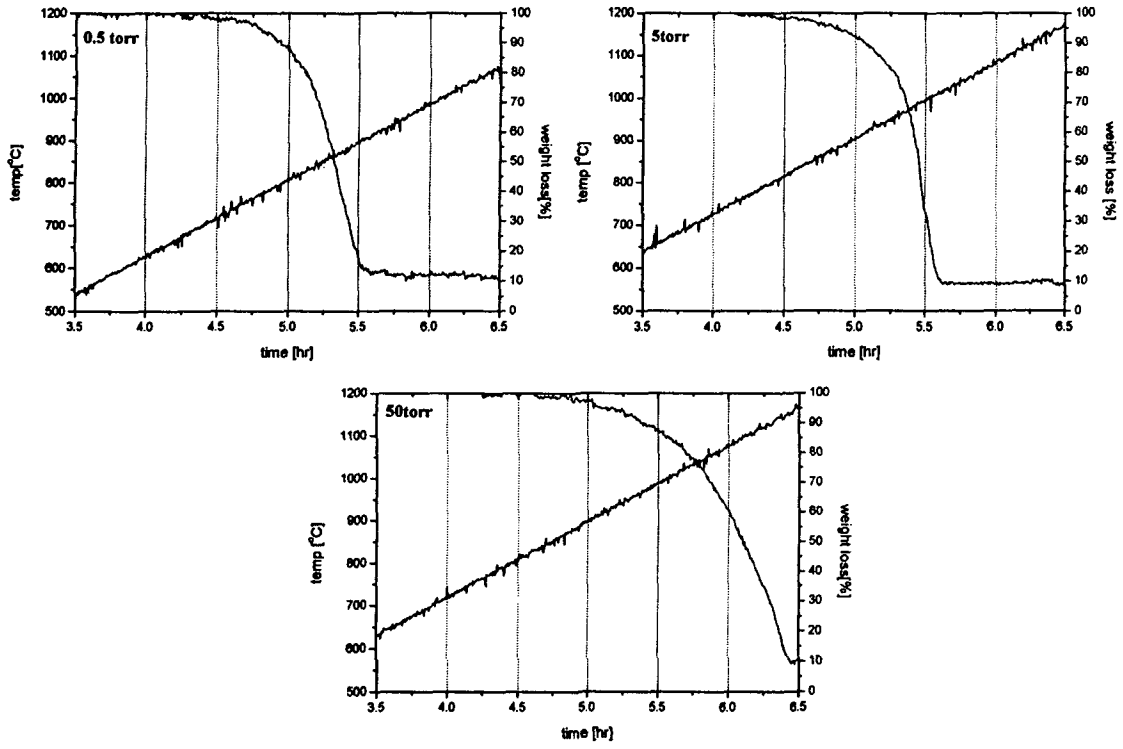


그림 4-8. 온도 및 감압에 따른 흑연류 침전물 함유 공응염의 감량특성.

2. Lab-scale 장치를 이용한 희토류 침전물 함유 공용염 휘발 및 응축특성

가. 희토류 침전물 함유 공용염 증류/응축공정 개념설정

Actinide 및 희토류 염화물을 함유하고 있는 공용염의 증류/응축에 의한 분리 회수의 전체적인 공정에 대한 흐름을 그림 4-9에 나타내었다. 공정은 먼저 산소 기체에 의한 산화공정으로 공용염 폐기물을 LiCl-KCl 성분의 액체 염상(liquid salt phase)과 희토류 산화물 또는 산염화물의 침전물상(solid precipitate)으로의 상분리 하여 대부분의 공용염을 분리해 낸다. 이후 침전물을 재가열하여 침전상에 잔류하는 LiCl-KCl을 증류한 후 응축하여 전체 LiCl-KCl을 회수하여 전해정련공정에 재활용할 수 있도록 한다. 이후 분말의 형태로 잔류하는 희토류 산화물 및 산염화물을 완전히 고온산소산화과정을 거쳐 산화물로 전환하여 고화에 용이한 희토류 산화물로 전환시킨다.

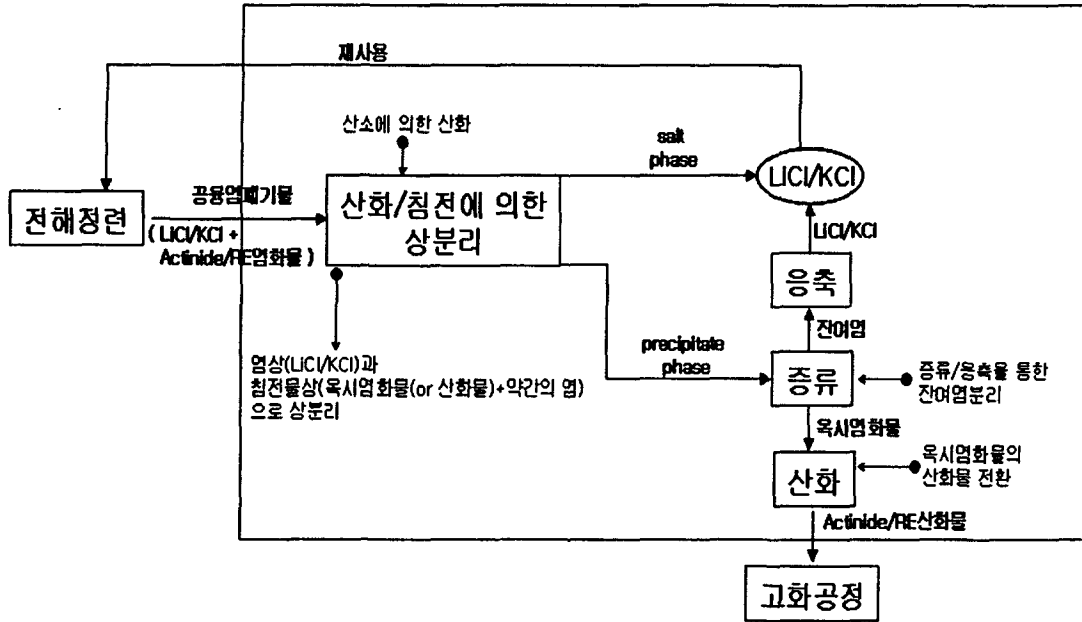


그림 4-9. 분별증류/응축공정 개념도.

나. 실험장치 및 방법

제 1절 순수 공융염 휘발실험 결과를 바탕으로 회토류 침전물 함유 공융염의 휘발을 위한 실험조건을 설정하였으며, 표 4-5에 요약하여 나타내었다. 순수 공융염 휘발실험과 달리 휘발온도는 1100 °C로 고정하였고, 휘발시간을 증가시켰으며, 단면적의 증가에 따른 휘발시간의 단축을 고려하고자 휘발용기를 표 4-5에서와 같이 두 가지를 사용하였다. 또한 순수 공융염 휘발과 마찬가지로 비활성 분위기 유지를 위해 고순도 질소를 휘발장치 내부로 불어 넣으며, 공융염 휘발실험을 실시하였다. 공융염 휘발을 위해 1절 그림 4-6에 나타낸 순수 공융염 휘발에 사용된 장치를 활용하였다.

다. 회토류 침전물 함유 공융염 휘발 및 응축특성

제작된 휘발/응축장치를 이용하여 회토류 침전물을 함유한 공융염의 휘발 및 응축실험을 수행하였으며, 그 결과를 표 4-6에 나타내었다. 운전조건은 제 1절 순수 공융염 휘발실험에서 얻어진 결과를 통해 휘발 속도가 커서 휘발효율이 높았던 1100 °C를 운전온도로 고정하였고, 도가니의 표면적 증가에 따라 공융염의 휘발량이 증가할 것을 고려하여 감압의 크기를 100 torr와 150 torr로 설정하였으며, 이러한 조건을 바탕으로 운전시간에 따른 휘발 및 응축특성을 살펴보았다.

표 4-6에서 보는 바와 같이, 4.52cm²의 단면적을 가진 도가니를 이용하여 100 torr의 감압 조건하에 운전시간을 5시간에서 9시간으로 증가시킬 경우 휘발율은 77.9%에서 90.5%까지 증가되었다. 이 결과는 순수 공융염의 휘발결과가 비교할 때 상당히 낮은 공융염 휘발율을 보이고 있음을 알 수 있다. 순수 공융염의 경우 같은 조건에서 5시간 운전시 대부분의 공융염이 휘발된 것으로 확인되었으나 회토류 침전물을 함유한 공융염의 휘발은 9시간의 운전시간에도 10% 정도가 회토류 침전물과 함께 존재함을 알 수 있다. 이와 같이 회토류 침전물을 함유한 공융염의 휘발율이 순수 공융염에 비해 낮은 이유는 회토류 침전물과 공존하고 있는 공융염이 회토류의 미세한 입자에 부착되어 있어 휘발하는데 있어 방해받기 때문인 것으로 사료된다.

이러한 회토류 침전물 함유 공융염의 휘발율을 향상시키고자 제 1절 식(4-1)에 나타낸 바와 같이 vaporization flux 큰 영향을 미치는 휘발용기의 단면적을 11.34cm²로 증가시켰으며, 이에 따라 공융염 휘발량의 증가를 고려하여 감압의

크기를 50 torr 늘린 150 torr에서 희토류 침전물 함유 공용염 휘발실험을 실시하였다. 표 4-6에서 볼 수 있듯이, 상기의 조건에서 5시간 운전시엔 79.0%의 휘발율을 보이며 이전의 실험의 결과와 큰 차이를 보이지 않았으나, 7시간 운전할 경우에는 94.5%로 이전의 실험 결과보다 약 10% 높은 휘발율을 보였으며, 9시간 운전할 경우에는 99.3%의 휘발율을 보이며 대부분의 공용염이 휘발되었음을 확인할 수 있었다. 따라서 희토류 침전물을 함유한 공용염의 휘발율을 향상시키기 위해서 휘발표면적과 이에 따른 감압의 크기를 적절히 증가시켜야 할 것이며, 이를 통해 공용염의 휘발시간을 단축시킬 수 있을 것으로 판단된다. 반면, 9시간 운전 후 얻어진 휘발 잔류물은 열중량분석기에서 공용염 휘발 후 얻어진 휘발 잔류물과 같이 희토류 염화물 침전 후 물에 녹여 얻은 희토류 침전물과 유사한 분말로 존재하는 것으로 확인되었다.

앞에서 기술한 바와 같이 RE 침전물을 함유한 공용염의 휘발율은 순수 공용염의 휘발율에 비해 낮았으나 휘발표면적과 운전압력 등을 향상시켜 99.3%정도의 휘발율을 얻을 수 있었다. 하지만 극소량의 공용염이 관내벽에 알루미늄과 결합하여 휘발하지 않고 있는 것으로 확인되었다. 이러한 현상은 공용염뿐만 아니라 알루미늄 용기를 사용한 대부분의 증금속의 휘발 또는 증류실험에서 나타나는 현상으로 고온에서 휘발성 증금속(알칼리증금속 포함)이 알루미늄과 반응하여 $M_2O \cdot Al_2O_3$ 과 같은 비휘발성 복합체를 형성하기 때문인 것으로 추측된다. 그러나 이러한 현상은 공용염의 처리량이 많아지거나 금속 용기와 같은 대체 용기를 사용하면 크게 개선될 수 있을 것으로 사료된다.

희토류 침전물 함유 공용염 휘발시 휘발되는 공용염의 응축 및 포집되는 특성을 살펴보고자 응축기 및 여과기에서 회수되는 염입자의 형상을 관찰하였으며, 그 결과를 그림 4-10 및 4-11에 나타내었다.

응축기로 유입되는 공용염 함유 기체는 그 기체의 흐름방향에 마주하는 응축기의 관벽에 충돌함으로써 그 관벽의 중심을 따라 공용염 입자의 침적이 집중적으로 발생하는 것이 확인되었다. 이를 통해 공용염 증기 함유 기체가 반응로의 상부를 벗어나면서부터 이미 공용염 증기의 핵화(nucleation)에 이은 입자성장(particle growth)이 시작되며, 이로 인해 응축기 입구에서 상당량의 관성이 큰 0.3-0.5 마이크론 이상의 염입자를 형성하게 됨으로써 관벽에 원형의 공용염 입자들이 회수되는 것으로 판단되며[4-9], 그림 4-10은 이러한 공용염 입자들의 침

적상태를 잘 보여주고 있다. 이러한 현상에 따라 침적되지 않은 공용염 증기는 응축기 출구 방향의 흐름으로 지나가면서 응축기 관벽에 닿는 일부의 공용염 증기가 관벽에 응축되어 침적되는 경향을 보였으며, 그림 4-10을 통해 확인할 수 있다.

그림 4-10에 나타낸 것과 같은 관벽에의 관성충돌에 의한 입자침적 및 응축기 접촉에 따른 침적으로 회수되고 나머지 미세한 입자들은 기체의 흐름에 따라 이후의 여과기로 이동하게 된다. 이러한 흐름과정에 증기의 냉각으로 응축기와 여과기 사이의 관벽에 일부의 염이 침적되는 것이 확인되었고, 그 외 대부분의 공용염 증기는 고성능여과기급(HEPA grade)의 여과장치에서 완전히 회수되었으며, 그림 4-11은 고성능여과장치에서 회수된 공용염 입자들의 형태를 나타낸 것이다. 응축기와 고성능여과장치에서 회수된 염은 순수 공용염 휘발실험에서 회수되었던 공용염과 유사한 형태를 가지는 것으로 보였다.

표 4-5. 희토류 침전물 함유 공융염 휘발/응축 실험조건

운전온도 (°C)	감압 (torr)	운전시간 (hr)	시료무게 (g)	염 휘발 도가니 단면적 (cm ²)
1100	100, 150	5-9 (gap: 2)	4.6~5.3	4.52, 11.34

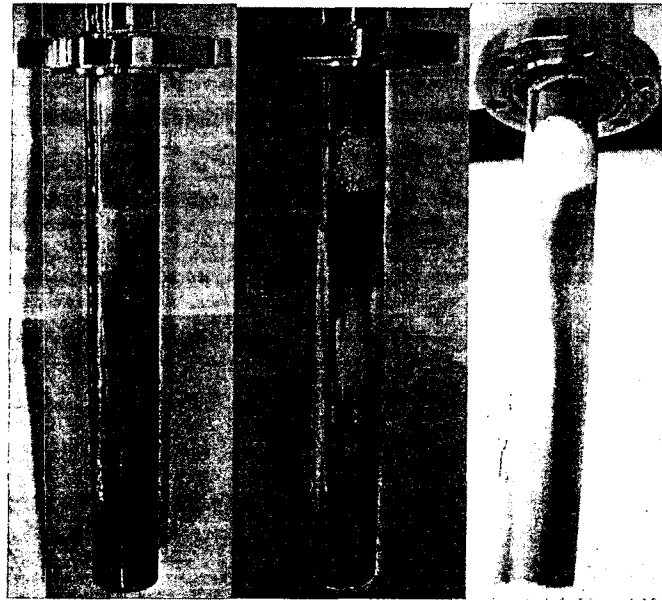
표 4-6. 희토류 침전물 함유 공융염의 고온휘발 및 응축회수 실험결과

운전온도 (°C)	감압 (torr)	운전시간 (hr)	시료무게 (g)	염 휘 발을 (%)	응축기 포집율 (%)	필터 포집율 (%)
도가니 표면적 : 4.52 cm ²						
1100	100	5	4.7217 (RE:0.5307)	77.9	63.6	36.4
		7	4.7034 (RE:0.5270)	85.8	67.7	32.5
		9	4.7569 (RE:0.4999)	90.7	58.3	41.7
도가니 표면적 : 11.34 cm ²						
1100	150	5	5.3815 (RE:0.6688)	79.0	63.6	36.4
		7	4.9050 (RE:0.6011)	94.5	61.1	38.9
		9	4.9404 (RE:0.5528)	99.3	60.2	39.8

라. 회수된 공용염의 재활용 가능성 평가

회토류 침전물 함유 공용염의 휘발은 회토류 침전물을 안정한 형태로 고화시킴은 물론 고준위 폐기물을 감량을 목적에 두고 있으며, 그 외에 휘발을 통해 회수된 공용염의 재활용이라는 중요한 목적도 더불어 가지고 있다.

본 연구에서는 회토류 침전물 함유 공용염의 감압증류실험에서 응축 및 포집되어 회수된 공용염을 질산용액에 완전히 용해하고 ICP-AES를 이용하여 그 용액의 성분을 분석함으로써 휘발을 통해 회수된 공용염의 조성을 살펴보고자 하였으며, 그 결과를 바탕으로 공용염의 순도를 살펴보고자 하였다. 표 4-7은 회수된 공용염을 용해한 용액의 조성결과를 나타낸 것이다. 표 4-7에서 볼 수 있듯이 휘발을 통해 회수된 공용염내에는 회토류 성분들이 전혀 검출되지 않는 것으로 나타났으며, Li와 K만이 다량으로 존재하는 것으로 확인되었다. Li와 K의 농도를 바탕으로 LiCl과 KCl의 무게분율로 환산하여 회수된 공용염의 조성비를 살펴 보았으며, 그 결과 또한 표 4-7에 나타내었다. 표 4-7에서 보는 바와 같이 회수된 공용염은 LiCl과 KCl로 환산시 평균 44.1 wt%와 55.9 wt%의 무게분율을 가지는 것으로 나타났으며, 이 무게분율은 전해정련공정에서 사용되는 공용염의 혼합비 (LiCl:KCl=44.2:55.8; 무게분율)와 유사함을 알 수 있다. 따라서 회토류 침전물 함유 공용염의 휘발을 통해 회수된 공용염은 재사용이 가능할 것으로 판단된다.



[실험 전] [3회 실험] [5회 실험]

그림 4-10. 응축기에서 회수된 굵은 염자의 침적 모양.

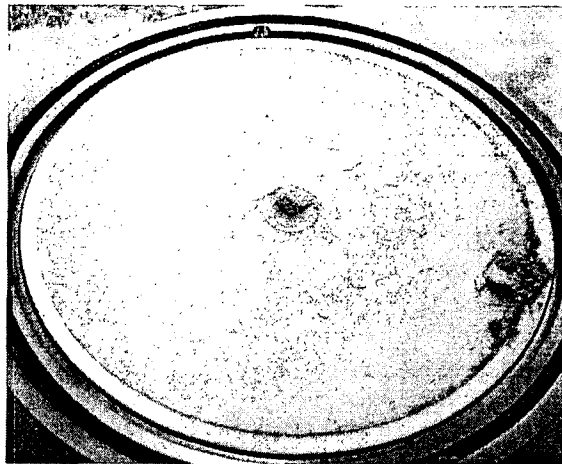


그림 4-11. 여과장치에서 회수된 미세 염입자.

3. 공유염 휘발 후 잔류하는 희토류 잔류물의 성상분석

희토류 침전물 함유 공유염의 휘발실험에서 희토류 침전물의 성상변화를 살펴 보기 위해 공유염 휘발 후 잔류물의 성상을 분석하였으며, 그 결과를 그림 4-12에 나타내었다. 그림 4-12는 공유염내 희토류 염화물 산화침전실험에서 회수된 불용성의 희토류 침전물과 희토류 침전물 함유 공유염 휘발 후 얻어진 잔류물의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그림 4-12에서 보는 바와 같이 공유염내 희토류 염화물 산화침전실험에서 회수된 불용성의 희토류 침전물과 희토류 침전물 함유 공유염에서 공유염을 휘발시킨 후 얻어진 잔류물의 XRD 패턴이 거의 일치하는 것으로 나타났으며, 공유염 휘발과정에서 희토류 침전물의 탈염이 거의 진행되지 않은 것으로 판단된다. 즉, 비활성 분위기(고순도 질소가스 주입)에서 수행된 공유염 휘발시험에서는 공유염 휘발만 진행될 뿐 희토류 산염화물의 탈염화는 발생되지 않으며, 이에 따라 희토류 침전물의 성상변화는 거의 이루어지지 않는 것으로 사료된다. 따라서 공유염 휘발 후 잔류물을 보다 안정적으로 처리하기 위해서는 탈염화 과정을 거쳐야 할 것으로 판단된다.

표 4-7. 응축공정의 통해 회수된 염의 성분분석 결과

[ppm]

Elements \ Part	응축기	필터	Limit detection
Ce	ND	ND	0.01
Eu	ND	ND	0.01
Nd	ND	ND	0.01
Pr	ND	ND	0.02
Li (LiCl wt.% 환산)	65.6 (48.4)	64.7 (39.8)	응축기와 필터 평균 : 44.1
K (KCl wt.% 환산)	225 (51.6)	315 (60.2)	응축기와 필터 평균 : 55.9

*공용염 혼합비 (LiCl : KCl wt.% 비 = 44.23 : 55.77)

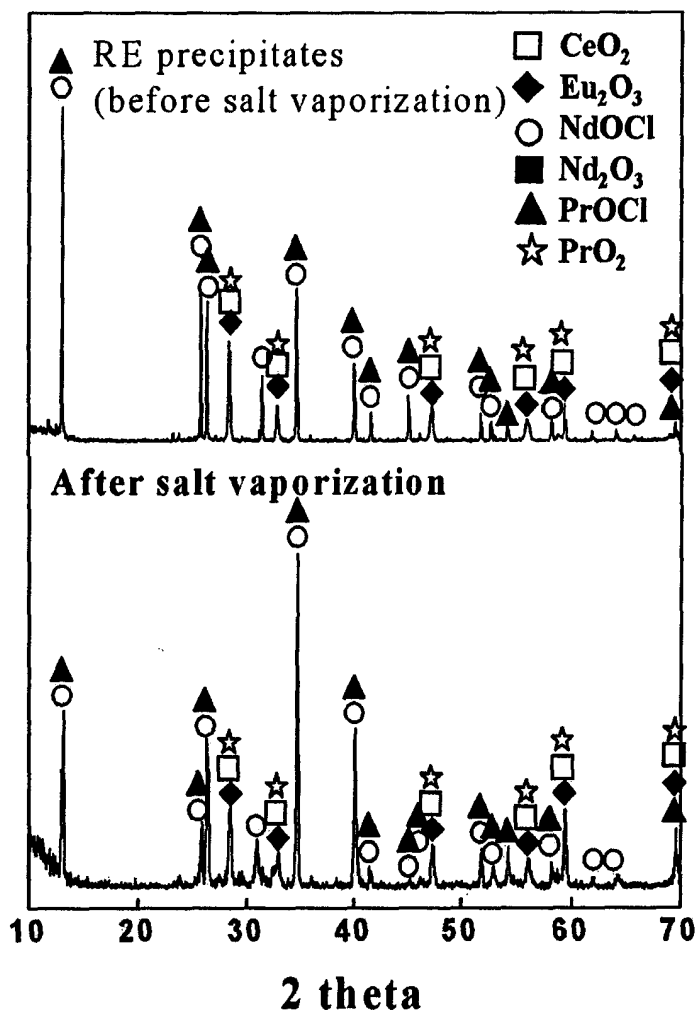


그림 4-12. 희토류 산화 침전물과 희토류 함유 공융염 휘발 후 얻어진 잔류물의 XRD 패턴.

제 3 절 희토류 산염화물 (REOCl)의 탈염화/산화 특성

제 4장 제 1절에서 살펴본 바와 같이 단일종의 희토류 염화물에 있어 산소 주입에 의한 공용염내 희토류 염화물 산화실험을 실시한 결과 Ce를 제외한 희토류 염화물은 모두 산염화물 (REOCl)의 형태로 존재함을 알 수 있었다. 이러한 산염화물은 공용염 휘발에 의한 분리과정에서도 그 형태가 거의 변화되지 않는 것으로 확인되었으며, 염소성분의 함유에 의해 고화처리시 침출의 문제점을 안고 있다. 따라서 이러한 희토류 산염화물을 고화공정의 적용에 용이하게 하고 고화대상물의 부피 및 무게를 최소화하기 위하여 염소성분을 분리해야 하는 즉, 탈염화과정을 거쳐 안정한 형태의 산화물로 전환시켜야 한다.

본 장에서는 산소 주입에 의한 공용염내 희토류 염화물의 산화실험에서 발생하는 희토류 산염화물의 산화/탈염화 특성을 살펴보고자 하였으며, 단일종의 희토류 산염화물과 다종의 희토류 침전물로 나누어 열적감량실험을 실시하였다.

1. 단일종의 희토류 산염화물의 탈염화/산화 특성

가. 실험장치 및 방법

희토류 산염화물의 탈염화/산화 특성을 살펴보기 위해 열중량분석기(SDT 2960; TA Instruments Inc.)를 이용하여 각 희토류 산염화물의 열적감량실험을 실시하였다. 단일종의 희토류 산염화물의 열적감량 실험조건은 다음과 같다. 승온속도는 분당 10 °C로 하여 1300 °C까지 노내 온도를 상승시켰으며, 1300 °C에서 2시간 동안 온도를 유지하였다. 탈염화를 위해서는 노내 분위기를 산화분위기로 유지시켜야 한다. 본 연구에서는 산소 21% 함유된 공기를 분당 100 ml의 유량으로 주입하여 산화분위기를 유도하였다. 이러한 산화분위기가 노내에 충분히 유지되도록 한 후 감량실험을 실시하였다. 열적감량을 위해 사용된 대상 시료는 공용염내 희토류 염화물 산화침전실험을 통해 얻어진 LaOCl, PrOCl, NdOCl 그리고 GdOCl 등의 산염화물이다.

나. 단일종의 희토류 산염화물의 열적감량 특성

단일종의 희토류 산염화물의 온도에 따른 열적감량은 탈염화에 의한 산화물로의 전환과정에서 발생하는 것으로 각 희토류 산염화물에 따라 각기 다른 결과를 보였으나 1300 °C에서 탈염화가 모두 이루어짐을 확인할 수 있었다[4-10]. 단일종의 희토류 산염화물의 온도에 따른 열적감량 결과는 그림 4-13에서 4-16까지 나타내었다.

GdOCl의 경우, 약 850 °C에서 무게감량이 시작되어 1200 °C에 도달하였을 때 12% 정도의 무게감량이 일어났고, 그 이후에는 더 이상의 무게감량이 발생되지 않았으며 감량이 완료되는 데까지 소요된 시간은 약 120분이었다.

NdOCl의 경우에는 약 1000 °C에서 무게감량이 시작되었으며, GdOCl보다 높은 온도인 1300 °C에서 10분가량 지난 후 무게감량이 종료되는 것으로 나타났다. 이때의 무게감량은 약 13% 인 것으로 확인되었다.

PrOCl은 1100 °C 부근에서 무게감량이 시작되었으며, 1300 °C에서 약 20분 지난 후에 무게감량이 종료되었다. PrOCl의 무게감량은 NdOCl과 같이 약 13%인 것으로 나타났다.

마지막으로 LaOCl은 다른 희토류 산염화물과 비교하여 탈염화과정이 가장

오랫동안 진행되는 것으로 나타났다. LaOCl 의 무게감량은 약 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 시작되었으며, 무게감량의 종료는 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 90분가량 지난 후에 나타나는 것으로 확인되었다. 그리고 이때 LaOCl 의 무게감량은 13.5%로 무게감량이 희토류 산염화물 중에서 가장 높았다.

이상의 실험결과에서 희토류 산염화물의 탈염화속도는 각각의 원소에 따라 다양하게 나타났으나 약 12-13%의 비슷한 무게감량을 보였으며, 무게감량이 종료된 후 열적으로 안정한 산화물형태로 모두 변화된 것으로 판단된다.

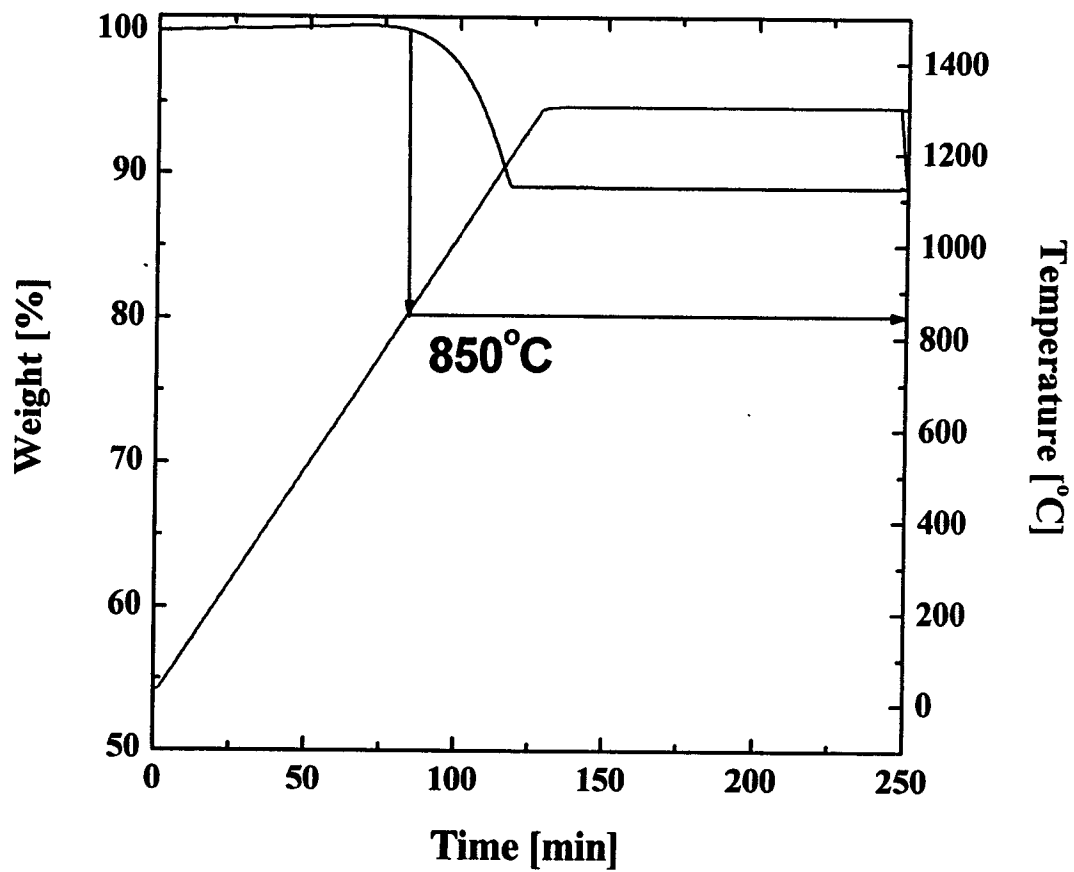


그림 4-13. GdOCl의 열적감량 그래프.

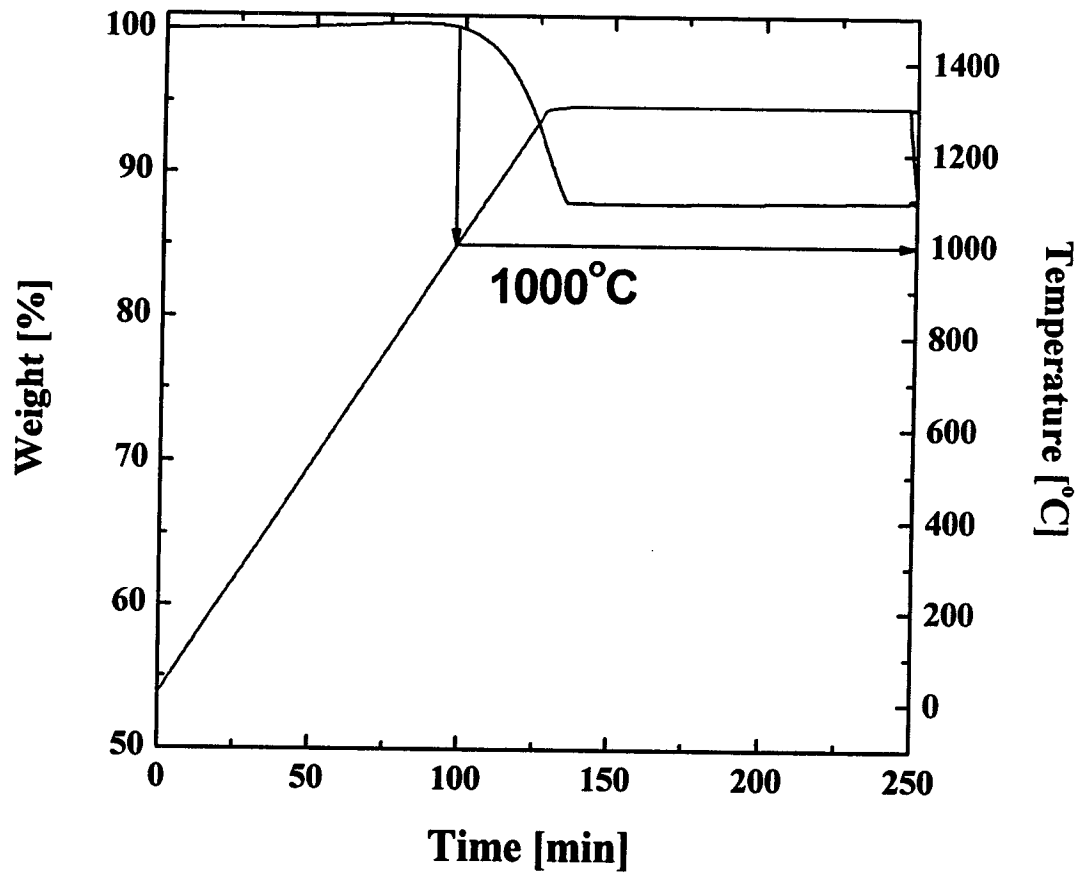


그림 4-14. NdOCl의 열적감량 그래프.

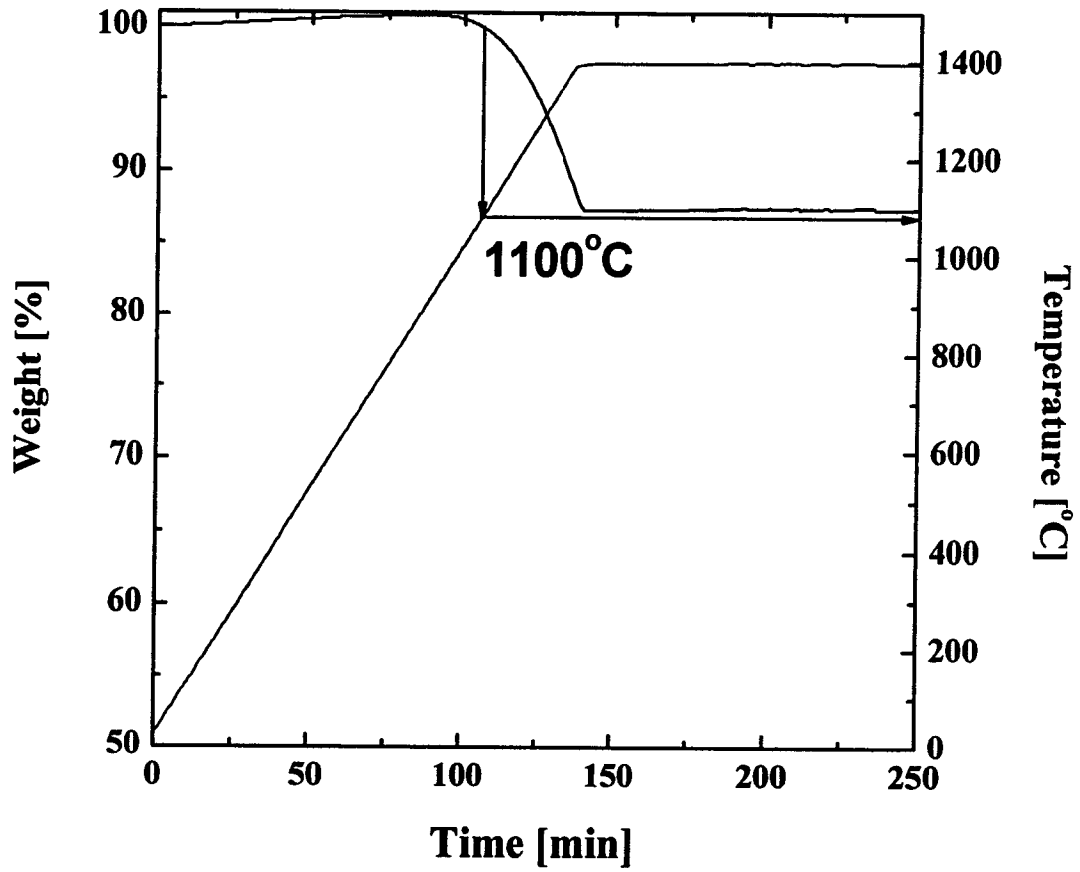


그림 4-15. PrOCl의 열적감량 그래프.

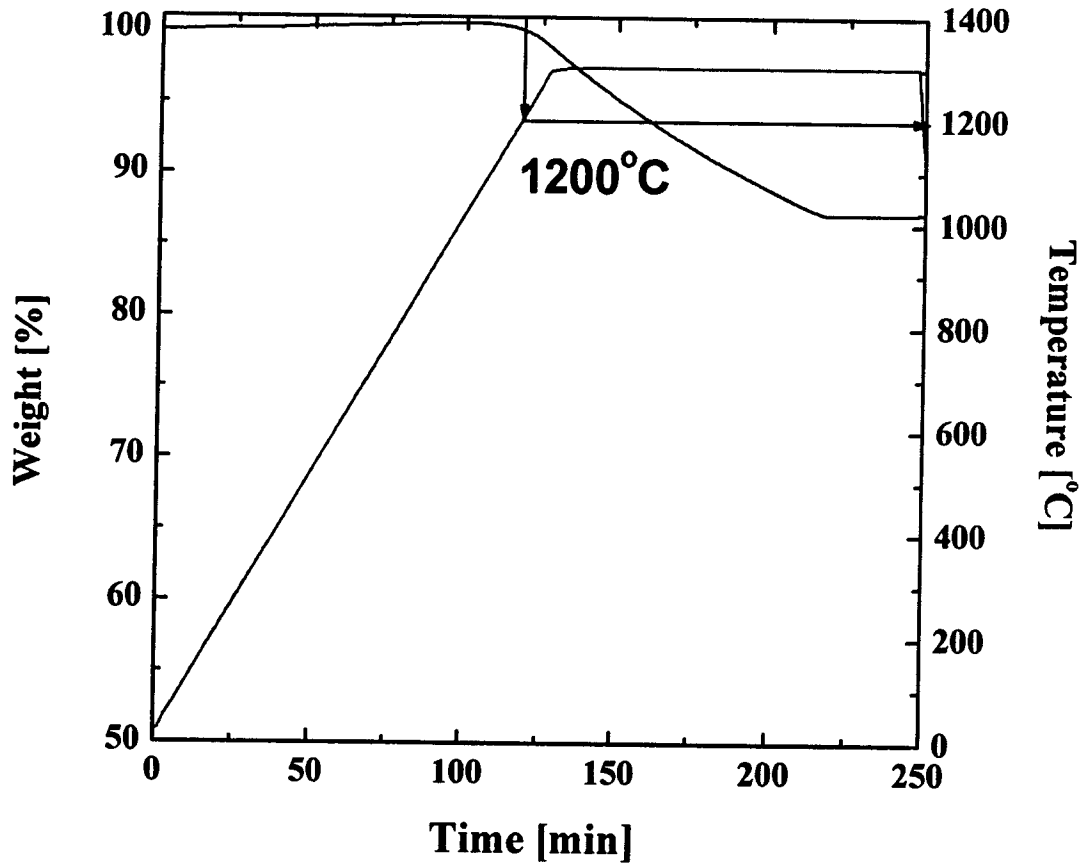


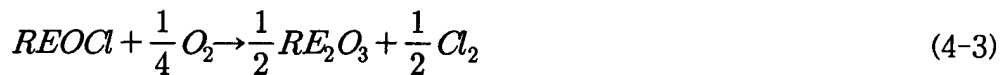
그림 4-16. LaOCl의 열적감량 그래프.

다. 희토류 산염화물의 탈염화 후 잔류물의 성상분석

탈염화에 의한 희토류 산염화물 성상변화를 살펴보고자 XRD (D8 advance; KBSI)를 이용하여 잔류물의 형태를 분석하였으며, 그 결과를 그림 4-17에서 4-20까지 나타내었다.

그림 4-17에서 4-20까지에 나타난 바와 같이 희토류 산염화물은 열적감량시험에서 예상한 대로 고온의 산화분위기에서 산화물 형태로 전환됨을 확인할 수 있었다. 그러나 그 산화물의 형태는 모두가 같지가 않았다. Gd와 Nd 그리고 La의 경우는 RE_2O_3 의 형태로 존재하였고, Pr의 경우는 Ce의 산화침전물과 같은 REO_2 의 형태로 존재하였다.

이러한 결과를 바탕으로 희토류 산염화물의 탈염화반응을 다음과 같이 두 가지의 식으로 나타낼 수 있으며[4-10], 이 반응식을 바탕으로 탈염화를 통한 무게감량을 계산한 결과 열중량분석기를 통해 얻어진 희토류 산염화물의 무게감량과 거의 일치함을 확인할 수 있었다.



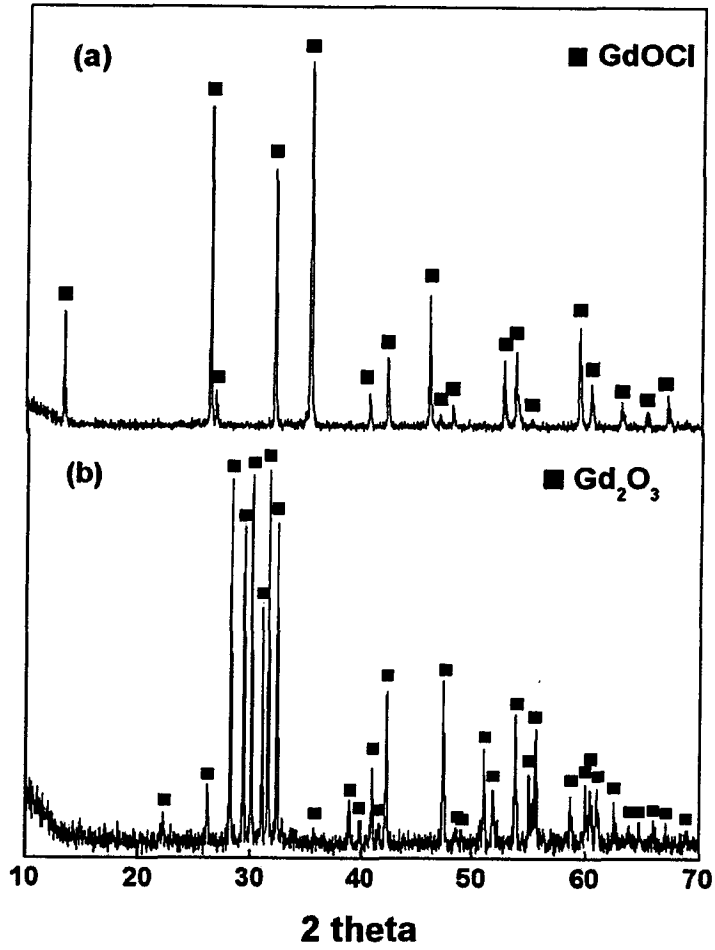


그림 4-17. GdOCl의 탈염화 전후 XRD 패턴.

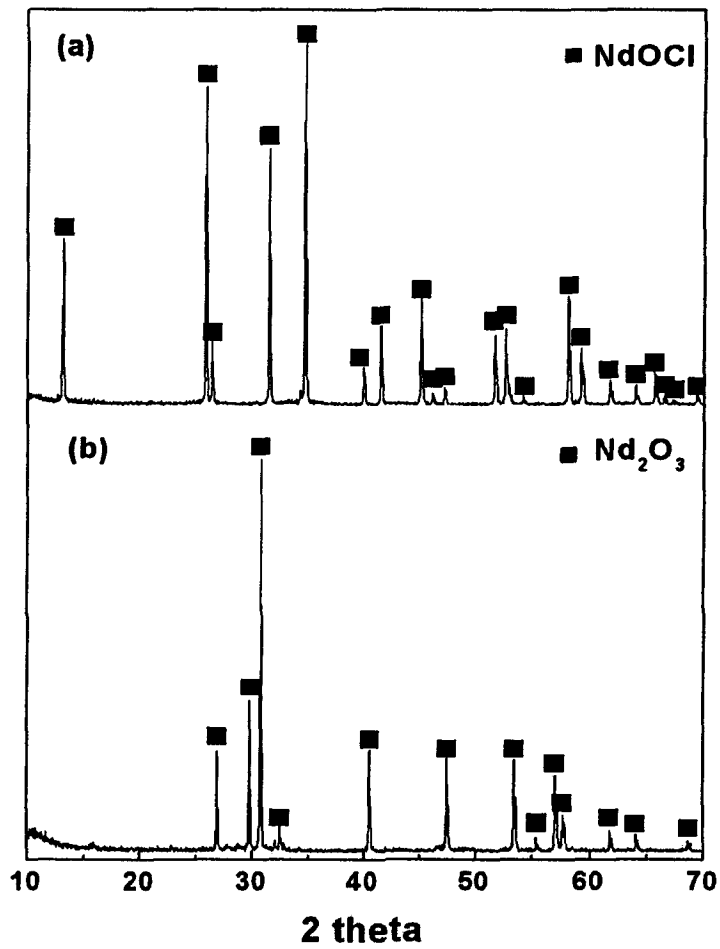


그림 4-18. NdOCl 의 탈염화 전후 XRD 패턴.

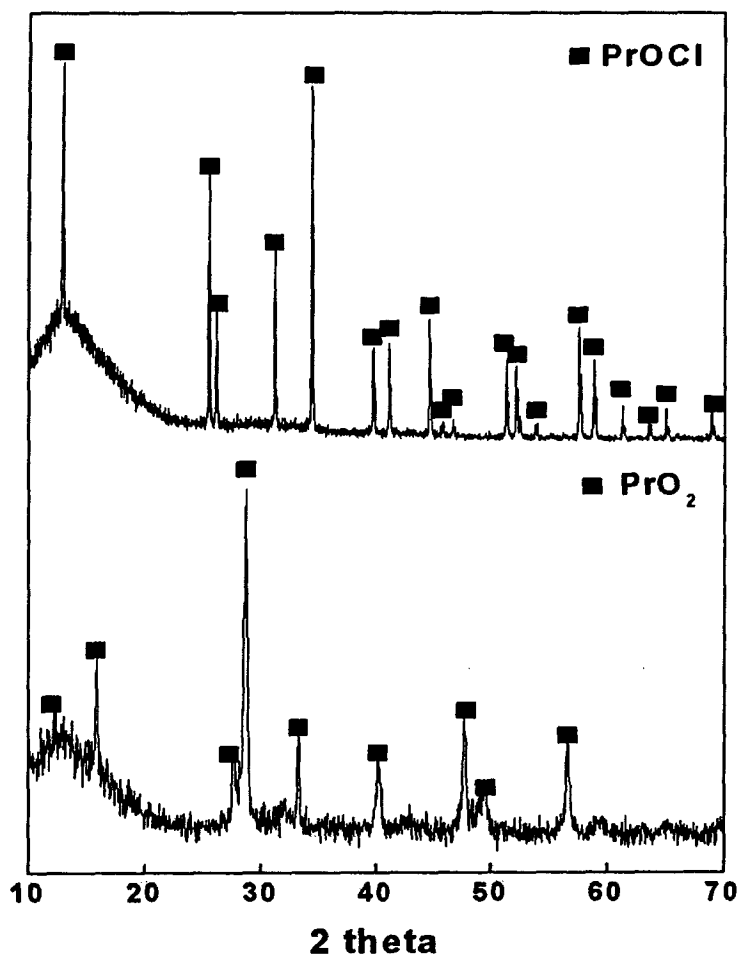


그림 4-19. PrOCl 의 탈염화 전후 XRD 패턴.

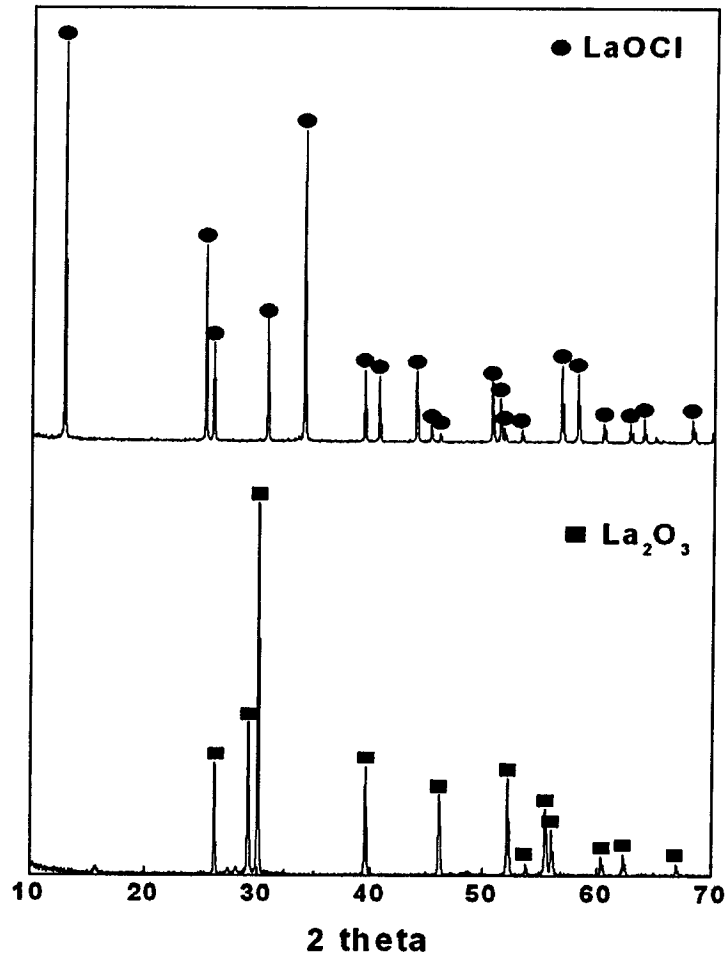


그림 4-20. LaOCl의 탈염화 전후 XRD 패턴.

라. GdOCl 및 NdOCl의 탈염화/산화 속도반응 해석

1) 배경

앞에서 단일종의 희토류 산염화물의 탈염화 특성을 살펴보았으며, 모든 희토류 산염화물이 고온의 산화분위기에서 안정한 산화물의 형태로 전환되었음을 확인하였다. 이러한 희토류 산염화물의 탈염화 및 산화에 대한 정확한 메카니즘을 해석하여 탈염화를 위한 설계인자를 살펴보고자 희토류 산염화물의 대표적인 물질인 GdOCl과 NdOCl을 대상으로 하여 비등온 열칭징 분석을 실시하였다[4-11~4-15].

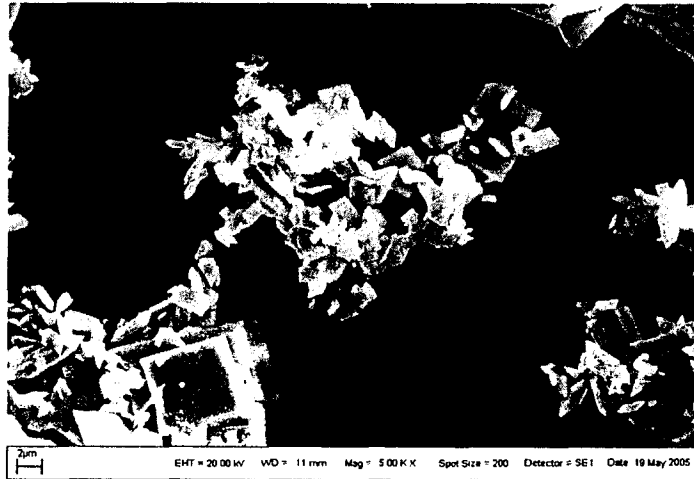
2) 실험장치 및 방법

TGA/DTA(SDT-2960, TA instruments Inc.)를 이용하여 LiCl-KCl 용융염내에서 산소분산에 의해 침전된 GdOCl과 NdOCl을 대상으로 넓은 온도범위의 반응을 쉽게 관찰할 수 있는 비등온 열칭징 분석법을 적용하여 분석하였다[4-16]. 상온에서 800 °C까지는 분당 50 °C로 가열하고 이후 1400 °C까지는 상승온도가 각각 다른 조건인 5, 10, 15, 20 °C/min로 분석하였으며, 각 조건에 대해 21, 50, 75 및 100%의 산소분위기로 TGA 실험을 수행하였다.

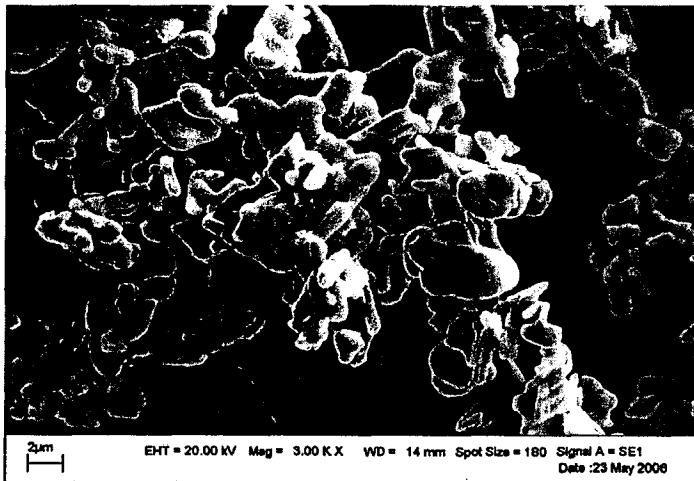
3) 결과 및 분석

GdOCl과 NdOCl의 탈염화산화반응에 따른 물리적인 형태 변화를 살펴보고자 전자현미경(SEM; scanning electronic microscope)을 이용하여 TGA 전후의 시료를 가지고 표면분석을 실시하였으며, 그 결과를 그림 4-21과 4-22에 나타내었다. 그림 4-21에서 보는 바와 같이 GdOCl은 사각 또는 육각의 평판형 입자로 구성되어 있음을 알 수 있으며, 열적감량 후 각이 없는 타원형과 유사한 형태의 입자로 변형되었다. NdOCl 또한 사각의 판형 입자로 구성되어 있고 열적감량 후에 입자내에 균열이 발생되었음을 알 수 있으며 이는 탈염화에 의한 염소성분의 휘발에서 비롯된 것으로 판단된다.

그림 4-23에서 4-26까지 TGA실험의 대표적인 결과를 나타내었다. 온도상승 속도를 빠르게 하거나 산소농도가 감소하면 반응속도가 감소하는 결과를 보여 GdOCl의 Gd₂O₃로 그리고 NdOCl의 Nd₂O₃로 탈염화산화반응은 산소의 농도에 의존하는 발열반응임을 알 수 있다.



a) GdOCl



b) Gd₂O₃

그림 4-21. GdOCl의 탈염화 전후의 SEM 이미지.



a) NdOCl



b) Nd₂O₃

그림 4-22. NdOCl의 탈염화 전후의 SEM 이미지.

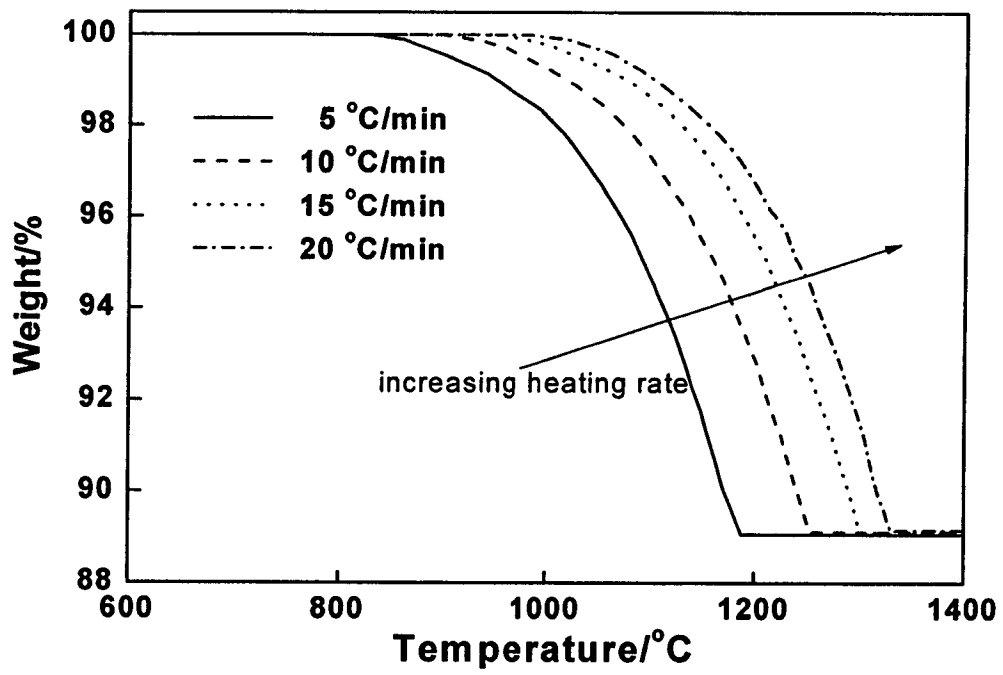


그림 4-23. GdOCl의 다양한 승온속도에 따른 무게감량곡선 (O₂ 50%).

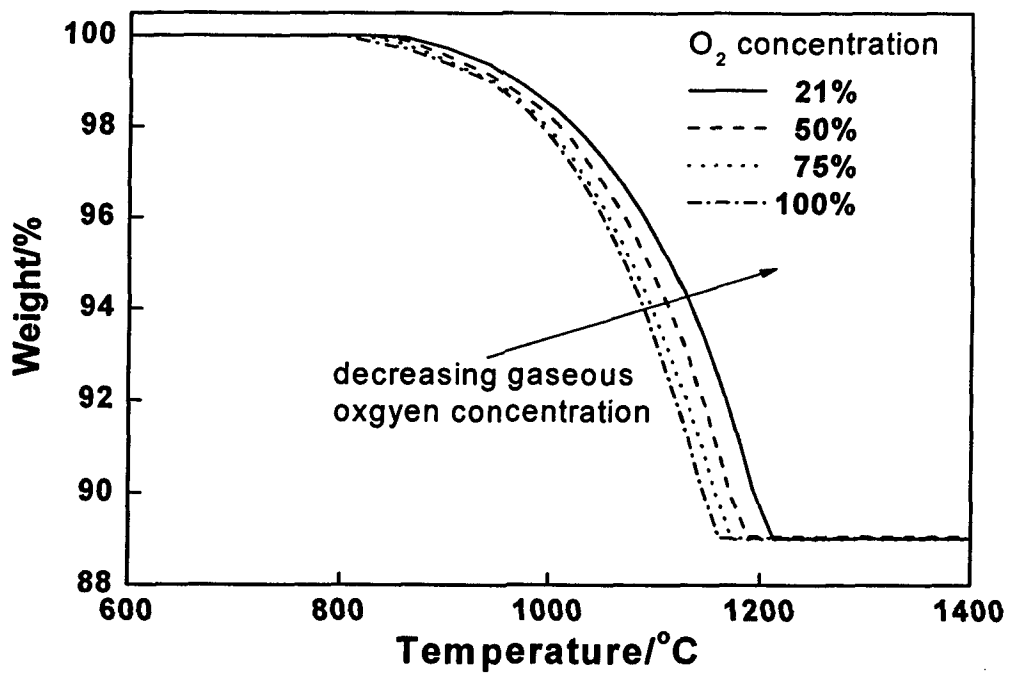


그림 4-24. GdOCl의 다양한 산소분압에 따른 무게감량곡선 (5 °C/min).

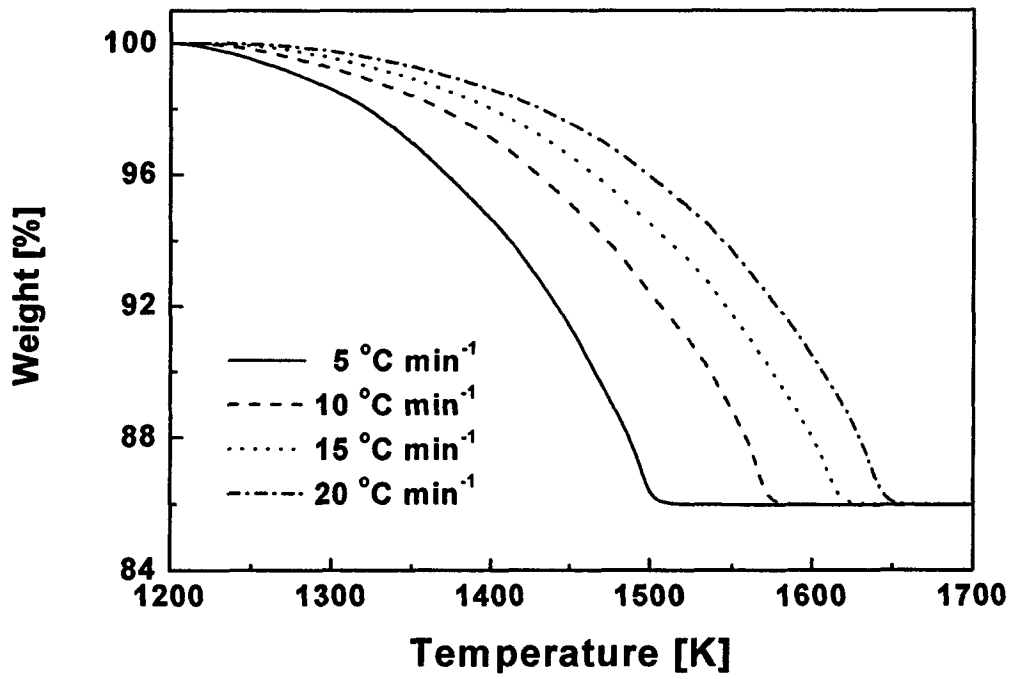


그림 4-25. NdOCl의 다양한 승온속도에 따른 무게감량곡선 (O₂ 50%).

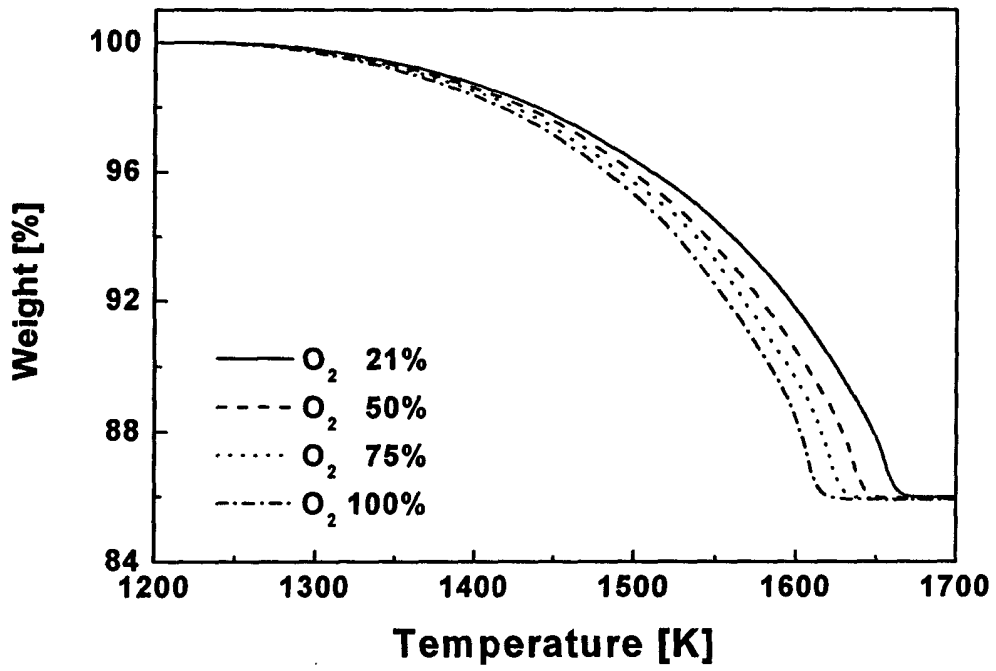


그림 4-26. NdOCl의 다양한 산소분압에 따른 무게감량곡선 (5 °C/min).

얻어진 열칭분석자료를 정리하여 얻어진 등전환율 도표(iso-conversional plot)를 그림 4-27과 4-28에 나타내고 이로부터 결정된 활성화에너지의 전환정도에 따른 변화를 그림 4-29와 4-30에 나타내었다. 활성화에너지는 반응이 진행됨에 따라 점진적으로 증가하는 경향을 보이지만 그 영향은 크지 않으므로 GdOCl과 NdOCl의 Gd₂O₃와 Nd₂O₃로의 전환반응은 단단계반응(single step reaction)임을 알 수 있었으며 얻어진 활성화에너지는 각각 137.7±4.1 kJ/mol와 228.3±1.6 kJ/mol로 산출되었다[4-17~4-20].

다양한 고체표면에서의 전환반응에 이용되는 여러 가지 모델에서 GdOCl과 NdOCl의 탈염화 산화반응의 기구에 잘 맞는 메커니즘을 얻기 위해 여러 가지 모델식에 의한 전환율을 실험결과와 함께 그림 4-31과 4-32에 비교하였다. GdOCl의 경우 여러 가지 모델식 중 1차 접촉계면 반응모델(linear contacting boundary reaction model)에 잘 따르고 이는 앞의 그림 4-21에서 나타낸 GdOCl의 평판형 결정구조에 기인되는 것으로 추정된다. 이로부터 최종적으로 얻어진 GdOCl의 산소 존재 하에 Gd₂O₃로의 전환반응의 속도식은 다음과 같이 결정되었다.

$$g(\alpha) = \alpha = 1.012 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)(p_{O_2})^{0.306} t \quad (4-5)$$

NdOCl은 여러 가지 모델식 중 3차원상의 경계반응모델 (three-dimensional phase boundary reaction model)에 잘 따르는 있음을 그림 4-32를 통해 알 수 있다. 이로부터 얻어진 NdOCl의 산소 존재 하에 Nd₂O₃로의 전환반응 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 3.6 \times 10^5 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)(p_{O_2})^{0.335} t \quad (4-6)$$

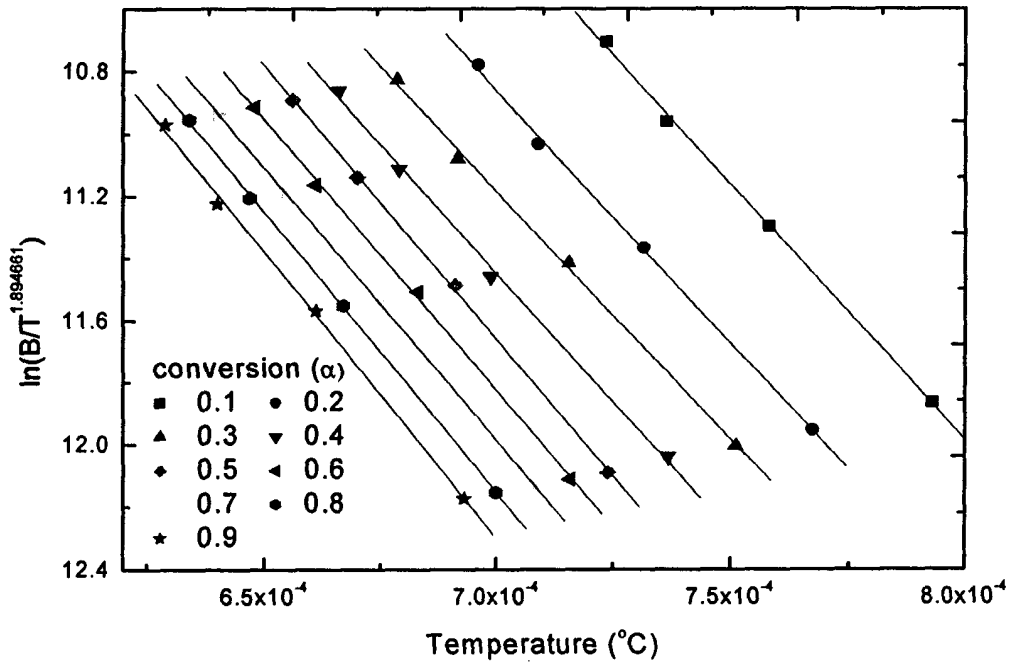


그림 4-27. 50% 산소분압 조건에서 GdOCl의 등전환율 도표 (iso-conversional plot).

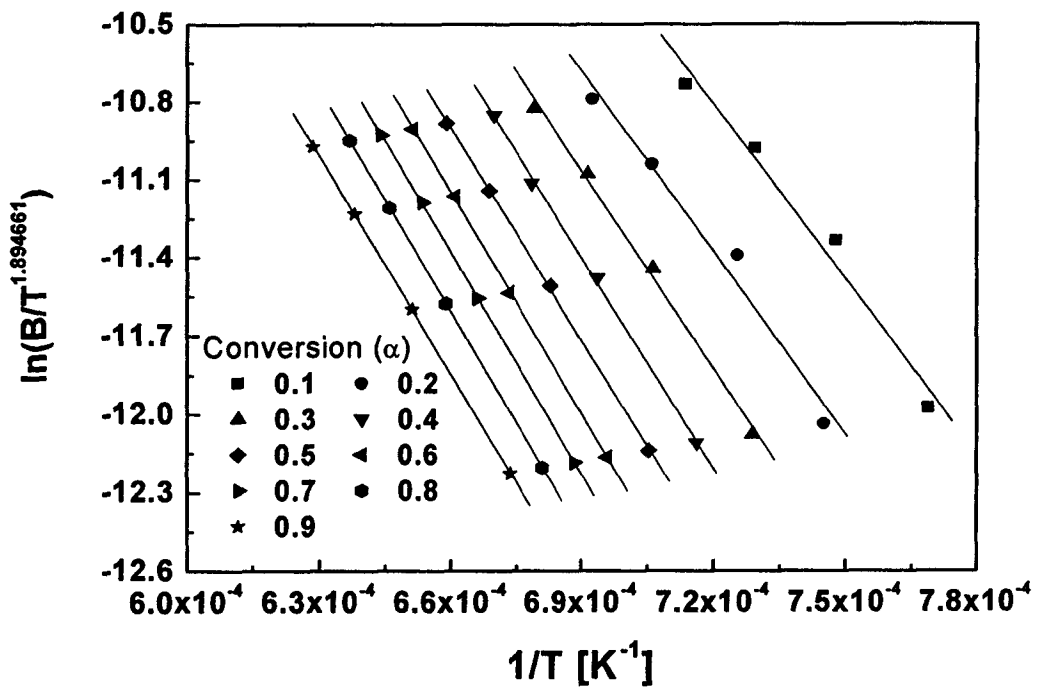


그림 4-28. 50% 산소분압 조건에서 NdOCl의 등전환율 도표 (iso-conversional plot).

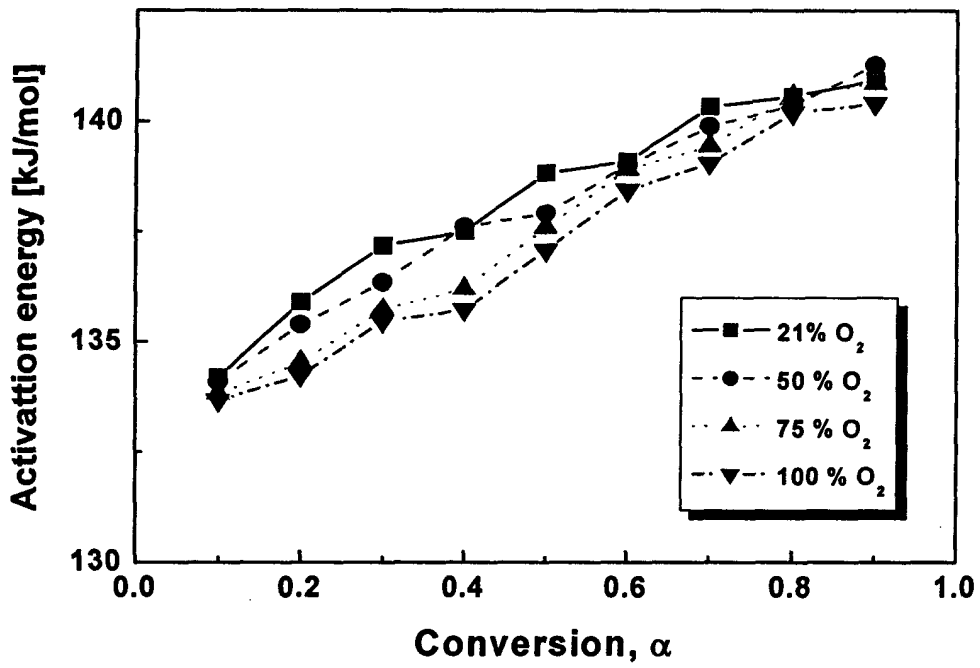


그림 4-29. 산소분압 조건에 따른 GdOCl의 탈산화반응 활성화에너지의 변화.

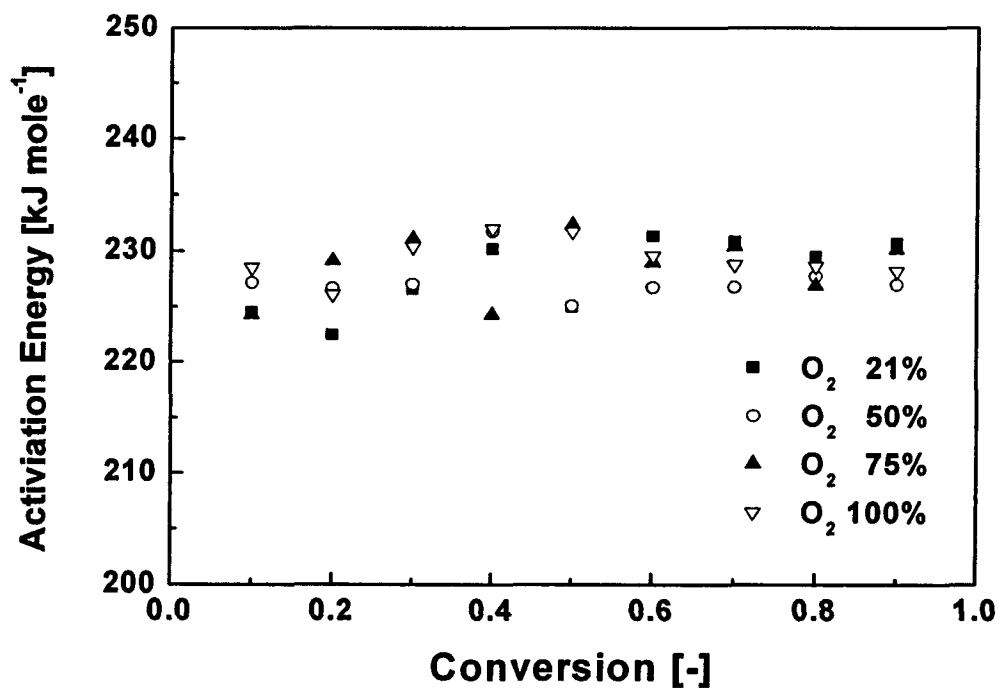


그림 4-30. 산소분압 조건에 따른 NdOCl의 탈산화반응 활성화에너지의 변화.

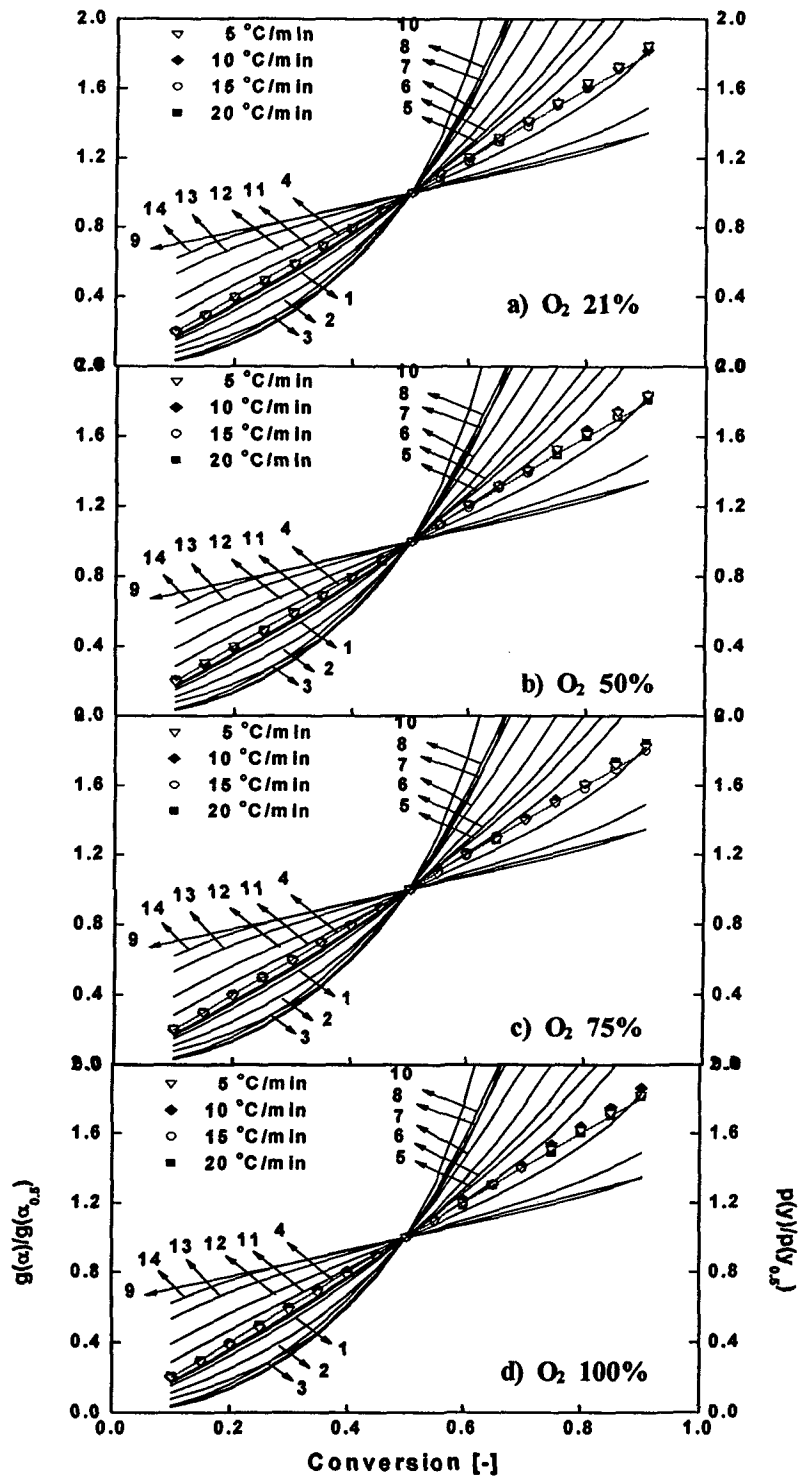


그림 4-31. 다양한 고체표면반응모델과 GdOCl의 탈염화산화반응 실험결과의 비교.

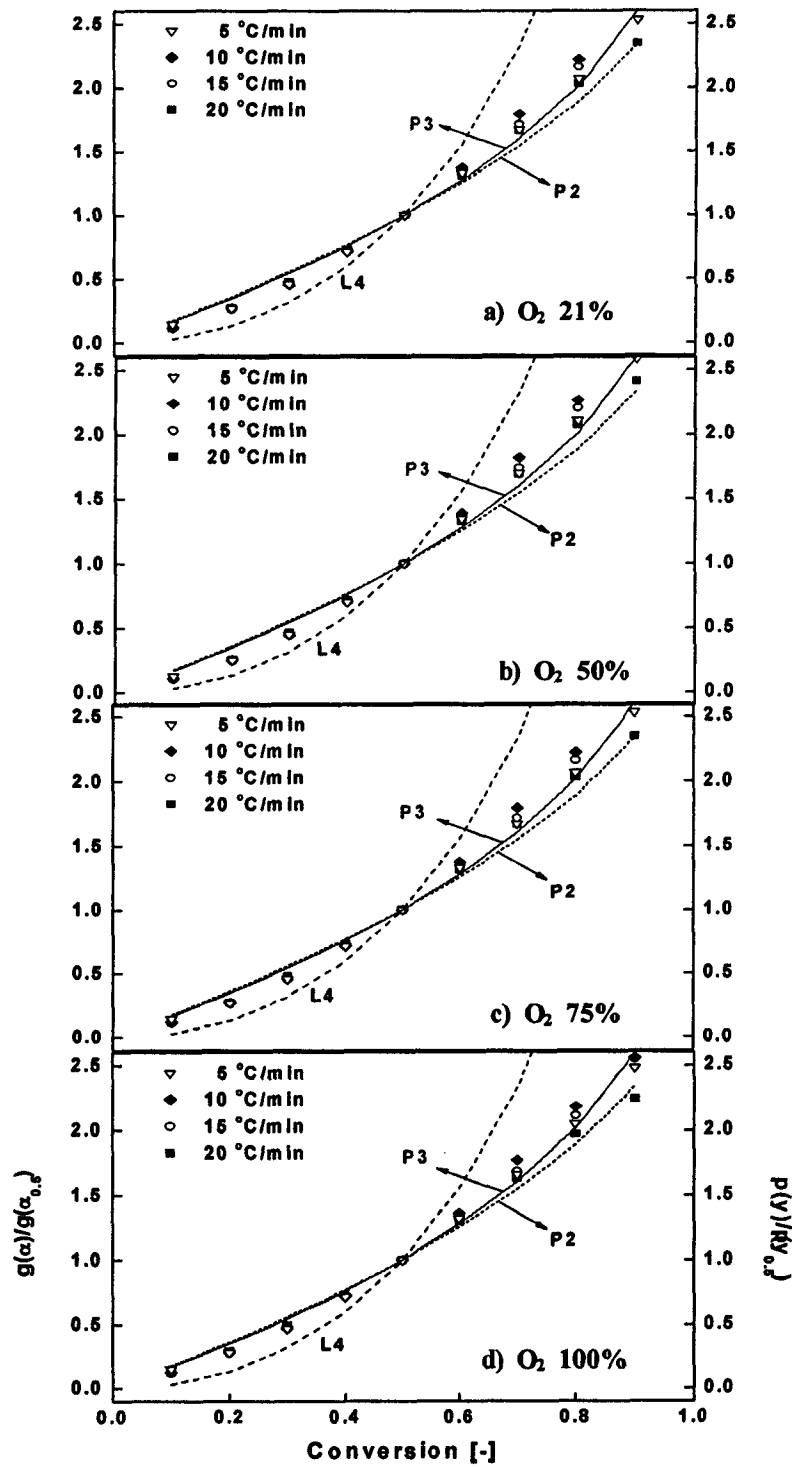


그림 4-32. 다양한 고체표면반응모델과 NdOCl의 탈염화산화반응 실험결과의 비교.

2. TGA를 이용한 다종의 희토류 산염화물의 탈염화/산화 특성

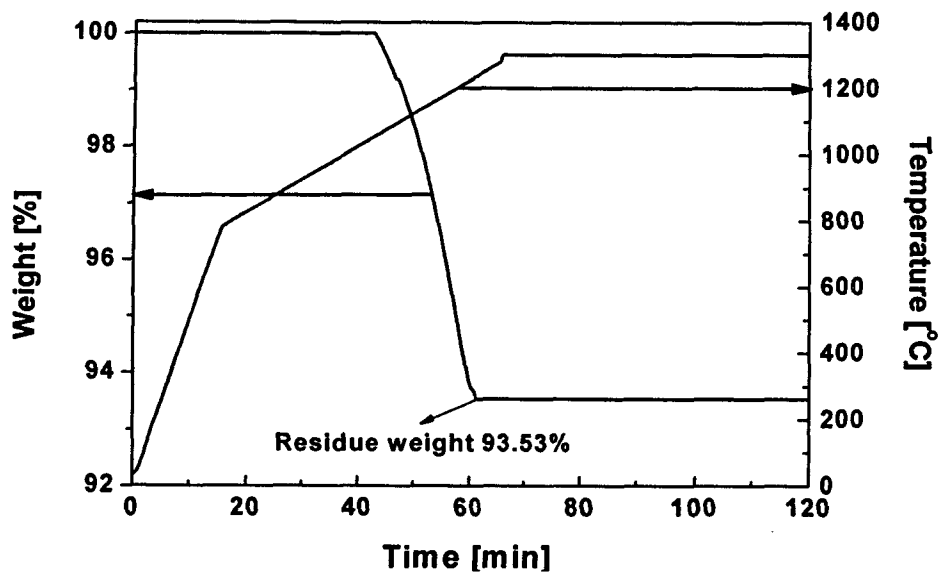
이상에서 단일종의 희토류 산염화물의 탈염화/산화 특성을 살펴보았으며, 각 희토류 원소에 따라 다양한 탈염화 반응속도를 가지고 있으나 1300 °C에서 운전 시간을 조절함으로써 탈염화 및 산화가 가능함을 확인할 수 있었으며, 탈염화과정에서 산소농도를 높여줌으로써 탈염화 종료 시간을 단축할 수 있음 또한 알 수 있었다. 이러한 단일종의 탈염화/산화 결과를 바탕으로 다종의 희토류 침전물의 탈염화/산화 특성을 살펴보려고 하였으며, 이 결과를 통해 탈염화 장치 설계 인자를 도출하고자 한다.

다종의 희토류 침전물의 탈염화는 단일종의 탈염화를 위해 사용되었던 TGA를 이용하였으며, 실험조건은 다음과 같다. 먼저 800 °C까지 분당 20 °C의 승온 속도로 온도를 올린 후 분당 5 °C의 속도로 1300 °C까지 가열하였으며, 1300 °C에서 2시간가량 유지시켰다.

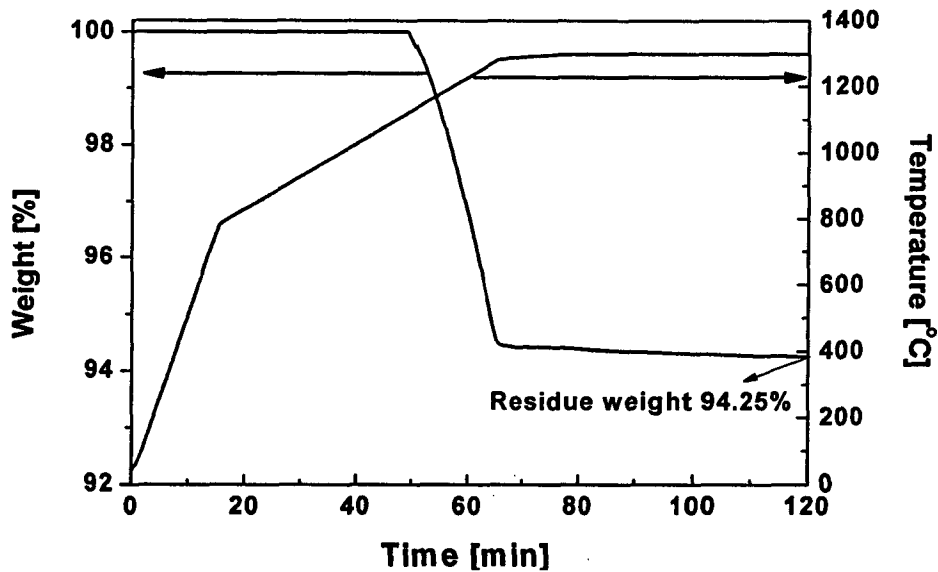
그림 4-33은 다종의 희토류 침전물과 공융염 휘발 후 얻어진 다종의 희토류 잔류물의 열적감량곡선을 나타낸 것이다. 그림 4-33에서 보는 바와 같이 침전층에서 회수된 RE 침전물은 1,000 °C 부근에서 감량 즉, 탈염이 시작되어 6.47%의 감량이 나타났으며, 공융염 휘발 후 잔류하는 RE 잔류물은 탈염이 침전층에서 회수된 RE 침전물보다 100 °C 가량 높은 1100 °C 부근에서 시작되어 5.75%의 감량을 보였다. 이와 같이 나타난 감량은 아주 미량으로 진행되어 채취되어 열중량분석에 사용된 시료내에 염산화물의 함량의 차이로 인해 나타날 수 있는 것으로 판단된다. 이러한 다종의 희토류 침전물의 무게감량은 1300 °C에 이르기 이전에 모두 종료되어 더 이상의 무게감량이 나타나지 않았다. 이러한 결과를 볼 때, 공융염 휘발시험에서 희토류 침전물의 탈염화는 진행되지 않은 것으로 사료되며 이 결과는 그림 4-12에 나타난 공융염 휘발 후 잔류하는 희토류 침전물의 XRD 패턴에서도 확인할 수 있다.

열적감량 즉, 탈염화산화반응 전후 희토류 침전물의 성상변화를 살펴보려고 XRD를 이용하여 구조분석을 실시하였으며, 그 결과를 그림 4-34에 나타내었다. 그림 4-34에서 볼 수 있듯이 희토류 침전물에 존재하였던 산염화물(NdOCl, PrOCl)은 앞의 단일종 희토류 침전물 탈염화산화반응에서 얻었던 결과와 같이 모두 산화물 형태(Nd_2O_3 , PrO_2)로 전환되었음을 알 수 있었으며, 단일종 희토류

침전물의 탈염화산화반응시 나타났던 열적 무게감량보다 다종의 회토류 침전물의 열적 무게감량이 적은이유는 다종의 회토류 침전물에 존재하는 회토류 산염화물의 비율이 단일종의 경우보다 낮기 때문인 것으로 그림 4-34를 통해 추정할 수 있다.



a) 다종의 희토류 침전물 (희토류 산염화물과 산화물)



b) 다종의 희토류 침전물 함유 공용염 휘발 후 잔류물

그림 4-33. 다종의 희토류 침전물과 염 휘발 후 잔류물의 열적감량곡선.

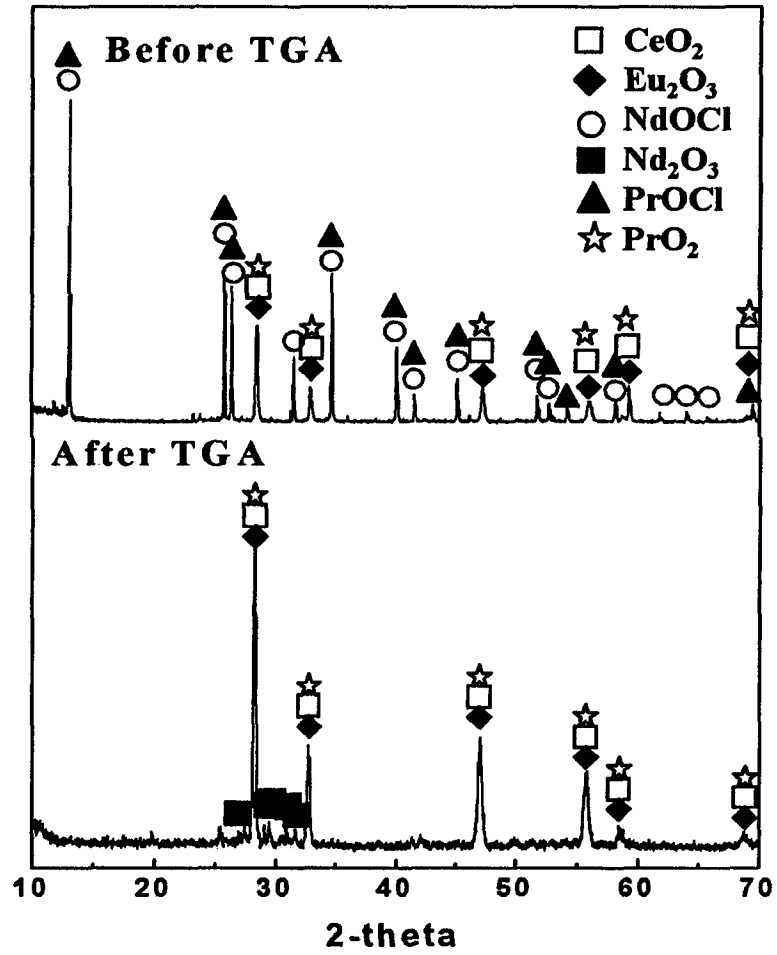


그림 4-34. 다종의 희토류 침전물의 탈염화/산화 전후의 XRD 패턴.

제 5 장 전해정련발생 LiCl-KCl 공용염 특성

제 1 절 공용염 폐기물내 TRU 및 RE핵종 특성

현재, 산화물 SF로부터 만들어진 metal ingot을 이용하여 전해 정련/제련 조작을 하였을 경우 발생하는 공용염 폐기물(LiCl-KCl)내 존재하는 TRU 및 RE함량에 대한 명확한 자료는 없다. 다만 몇몇의 code 결과와 같은 자료로부터 그 특성을 예측할 수 있다.

공용염폐기물내 포함되어 있는 TRU핵종은 ANL에서 제시한 산화물SF 처리 공정(45000 MWd/MTIHM의 burn-up, 1 MTIHM 산화물 SF)의 물질수지 결과로부터 존재 특성을 예측할 수 있고 RE의 경우는 Kim 등[J. Korea Nuclear Society, 35(4), 309-317(2003)]이 3.2wt% 농축도, 3.3GWD/tU burn-up, 10년 cooling인 산화물 SF의 특성을 ORIGEN2 code를 사용하여 계산한 결과와 JAERI에서 발표된 결과들로부터 예측할 수 있다.

TRU핵종의 경우 표 5-1에서 볼 수 있듯이 공용염폐기물내 존재하는 TRU핵종들 중에서 무게로는 Pu가 가장 많이 존재하며(90.94%) TRU들에 의한 발열량 및 방사능 기여도(분율)가 가장 큰 TRU핵종은 각각 Pu(49.3%)과 Cm(70.72%)임을 알 수 있다.

RE핵종의 경우에는 Kim 등에 의해 발표된 ORIGEN2 code 결과로부터 금속 전환 공정에서 metal ingot으로 환원된 RE가 전해 정련/제련 공정에서 분리되지 않고 모두 공용염내에 잔존한다고 가정하였을 때 공용염폐기물내에 존재하는 RE핵종은 Eu, Gd, La, Ce, Pr, Nd, Sm의 7종이 존재하게 되는데 이러한 RE핵종의 특성(발열량, 방사능) 및 공용염내 존재하는 전체 RE중 각 핵종이 차지하는 무게분율 및 발열량/방사능 분율을 표 5-2에 나타내었다. 표 5-2에서 볼 수 있듯이 가장 많은 무게를 차지하고 있는 원소는 Nd이지만 발열량 및 방사능 관점으로 볼 때는 Eu가 가장 큰 부분(Ci : 90%, W : 97%)을 차지하고 있음을 알 수 있다.

표 5-1. 공융염 폐기물내 TRU특성

특성 RE	방사능 [Ci/g]	발열량 [W/g]	무게분율 [%]	Ci분율 [%]	W분율 [%]
Np	3.643E-02	1.081E-04	4.63	5.816E-03	2.25E-02
Pu	9.195E+00	1.203E-02	90.94	2.884E+01	4.93E+01
Am	2.998E+00	9.875E-02	4.17	4.308E-01	1.85E+01
Cm	7.651E+03	2.677E+00	0.27	7.072E+01	3.23E+01
합			100	100	100

표 5-2. 공융염 폐기물내 RE특성(ORIGEN2 code 결과)

특성 RE	방사능 [Ci/g]	발열량 [W/g]	무게분율 [%]	Ci분율 [%]	W분율 [%]
Eu	4.812E+01	3.298E-01	1.21	9.0E+01	9.7E+01
Gd	1.214E-05	1.097E-08	0.31	5.8E-06	8.3E-07
Sm	3.775E-01	4.427E-05	9.60	5.6E+00	1.0E-01
La	9.084E-14	6.645E-16	12.65	1.8E-12	2.0E-12
Ce	6.902E-02	4.039E-05	22.34	2.4E+00	2.2E-01
Pr	1.300E-01	9.454E-04	12.02	2.4E+00	2.8E+00
Nd	3.881E-13	0.000E+00	41.87	2.5E-11	0.0E+00
합			100	100	100

JAERI에서 발표된 보고서에 의하면 PWR SF에는 총 9종의 RE(Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd)가 존재하며 이러한 RE핵종들이 모두 metal ingot으로 되어 전해정련/제련공정에서 분리되지 않고 모두 공용염폐기물내 잔존한다고 가정하였을 때 공용염폐기물내 존재하는 RE핵종 특성은 표 5-3과 같다.

표 5-3에서 볼 수 있듯이 JAERI의 결과는 Kim 등의 결과와는 다르게 공용염폐기물내 존재하는 RE중 가장 많은 무게를 차지하는 RE원소는 Nd(39.43%)이고 발열량 및 방사능 기여도는 Y가 각각 87%와 78%로 가장 큰 것으로 나타났다.

표 5-1에서 표 5-3까지의 자료는 모두 공용염폐기물내 존재하는 RE/TRU내 각 핵종들의 분율 및 그에 해당하는 특성들을 나타내는 자료로 공용염 폐기물내 존재하는 RE/TRU의 전체함량에 대한 정확한 정보는 현재까지는 발표된 것이 없다. 다만, ANL에서 제시한 물질수지식에 의하면 전체 공용염폐기물(101.1kg)중 TRU핵종의 무게 분율은 0.01% 그리고 RE핵종의 무게 분율은 14% 인 것으로 나타나있다.

표 5-3. 공융염 폐기물내 RE특성(JAERI 결과)

특성 RE	방사능 [Ci/g]	발열량 [W/g]	무게분율 [%]	Ci분율 [%]	W분율 [%]
Y	1.254E+02	6.949E-01	4.50	7.8E+01	8.7E+01
La	9.084E-14	6.645E-16	11.89	1.5E-13	2.2E-13
Ce	6.902E-02	4.039E-05	23.04	2.2E-01	2.6E-02
Pr	1.300E-01	9.454E-04	10.92	2.0E-01	2.9E-01
Nd	3.881E-13	0.000E+00	39.43	2.1E-12	0.0E+00
Pm	9.271E+02	3.330E-01	0.1	1.3E+01	9.2E-01
Sm	3.775E-01	4.427E-05	7.75	4.1E-01	9.6E-03
Eu	4.812E+01	3.298E-01	1.23	8.2E+00	1.1E+01
Gd	1.214E-05	1.097E-08	1.14	1.9E-06	3.5E-07
합			100	100	100

제 2 절 RE/TRU핵종의 산화특성

적정한 온도에서(700℃) 공융염폐기물 내 존재하는 RE/TRU핵종들은 산소와 반응하여 옥시염화물 또는 산화물 형태로 침전되고 침전물은 휘발/응축공정을 거치면서 산화물 형태로 변하여 최종적으로 고화처리 된다. 실험 및 모델링결과 얻어진 RE/TRU 각 핵종의 침전물과 최종 산화물 형태를 표 5-4에 나타내었다.

표 5-4. 산화/침전 및 고온산화에 의한 RE/TRU 핵종 형태

	침전물	최종산화물
RE		
Eu	EuOCl	Eu ₂ O ₃
Y	YOCl	Y ₂ O ₃
Gd	GdOCl	Gd ₂ O ₃
Pm	PmOCl	Pm ₂ O ₃
Sm	SmOCl	Sm ₂ O ₃
La	LaOCl	La ₂ O ₃
Ce	CeO ₂	CeO ₂
Pr	PrOCl	PrO ₂
Nd	NdOCl	Nd ₂ O ₃
TRU		
Np	NpO ₂	NpO ₂
Pu	PuO ₂	PuO ₂
Am	AmOCl	AmO ₂
Cm	CmOCl	CmO ₂

제 3 절 고화체 특성

최종적으로 남는 RE/TRU 산화물은 유리매질을 이용하여 고화체를 제조한 후 최종처분하게 되는데 100kg의 공융염폐기물을 기준으로하고 산화물무게와 첨가되는 유리무게의 비를 1 : 4로 하였을 때 공융염폐기물 내 RE/TRU함량에 따른 고화체의 물리적특성을 Kim등의 계산결과 및 JAERI에서 발표된 함량일 경우를 표 5-5에 각각 나타내었다.

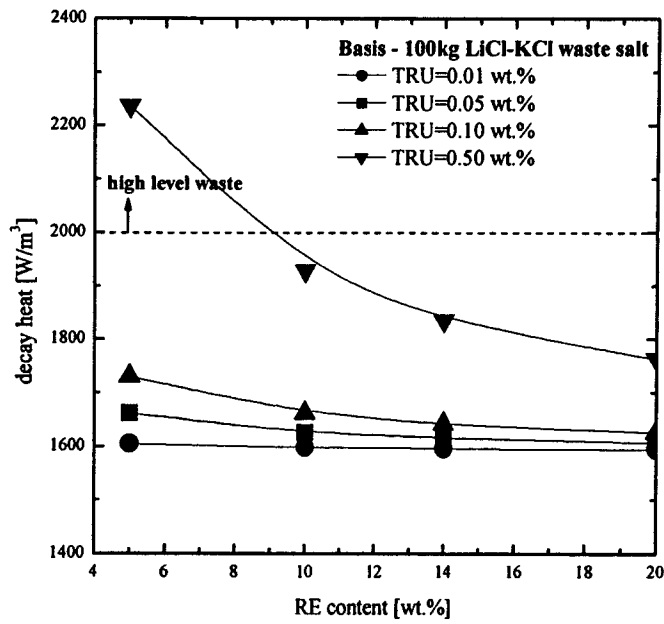
표 5-5. TRU/RE함량에 따른 고화체의 물리적 특성

(100kg 공용염 폐기물 기준)

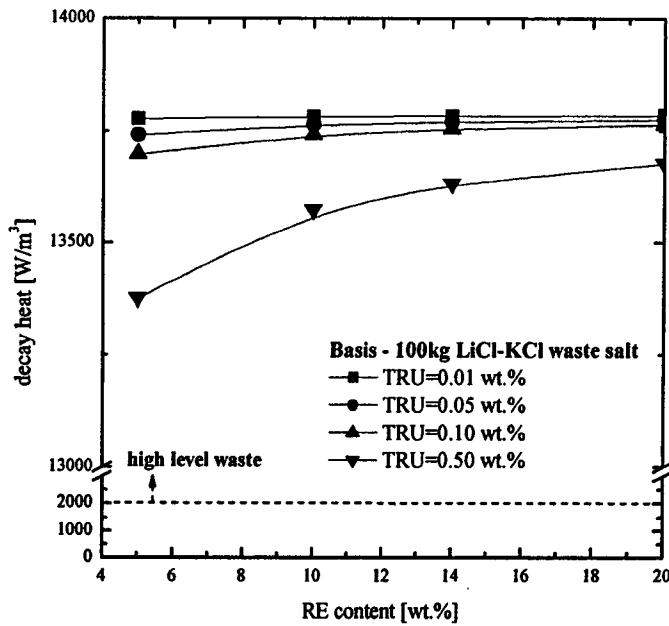
함량 [wt.%]		사용된 유리무게 [kg]	총발열량 [w]		총방사능 [Ci]		고화체 부피 [m ³]	고화체무게 [kg]
TRU	RE		Kim 등	JAERI	Kim 등	JAERI		
0.01	5	23.92	20.79	179.12	471	436	0.013	29.8
0.01	10	47.80	41.36	358.03	652	582	0.026	59.6
0.01	14	66.90	57.81	501.15	797	699	0.036	83.3
0.01	20	95.55	82.50	715.83	1014	874	0.052	119.4
0.05	5	24.10	21.68	180.01	1630	1595	0.013	30.1
0.05	10	47.98	42.25	358.91	1811	1741	0.026	59.8
0.05	14	67.08	58.70	502.04	1956	1858	0.036	83.6
0.05	20	95.73	83.38	716.72	2174	2034	0.052	119.7
0.1	5	24.33	22.79	181.12	3080	3045	0.013	30.4
0.1	10	48.21	43.36	360.03	3261	3191	0.026	60.1
0.1	14	67.31	59.81	503.15	3406	3308	0.036	84.1
0.1	20	95.96	84.50	717.83	3624	3483	0.052	119.9
0.5	5	26.14	31.68	190.92	14675	14640	0.013	32.6
0.5	10	50.02	52.25	368.92	14856	14786	0.026	62.3
0.5	14	69.12	68.71	512.04	15001	14903	0.036	86.1
0.5	20	97.77	93.39	726.72	15218	15079	0.052	121.8

고화체 제조시 첨가되는 유리 무게는 산화물 무게만의 함수이므로(산화물 무게의 4배) [표.4]에서 볼 수 있듯이 첨가되는 유리무게 및 고화체 부피/무게는 두 경우 모두 동일하다. 하지만 JAERI의 결과에는 RE에 발열량이 높은 Y가 상당량 포함되어 있으므로 모든 TRU/RE의 함량에서 Kim등의 ORIGEN2 code 결과보다 8에서 9정도의 큰 발열량을 가지는 것으로 계산되었다.

발열량 및 알파선 방출 핵종 농도는 고화체의 분류(고준위 또는 중/저준위)기준이 되는데 우리나라의 경우, 과기부장관고시 방사선방호 등에 관한 기준(02-23) 제3조에 과기부장관이 정하는 고준위방사성폐기물 값을 "반감기 20년이 상인 알파선을 방출하는 핵종으로 4,000 Bq/g 농도 및 2 kW/m' 의 열발생량"으로 정하고 있다. 제조된 고화체의 준위를 예측하고자 그림 5-1과 그림 5-2에 전해정련/제련 공정에서 발생하는 100kg의 LiCl-KCl 공용염폐기물을 기준으로 하였을 경우 공용염폐기물내 존재하는 TRU(0.01-0.5) 및 RE(5-20wt.%)함량에 따른 열발생량 과 알파선방출 핵종농도를 Kim 등의 계산결과와 JAERI 결과일 경우 모두 나타내었다.



a) Kim 등의 ORIGEN2 code 결과



(b) JAERI 결과

그림 5-1. TRU 및 RE함량에 따른 고화체의 열발생량.

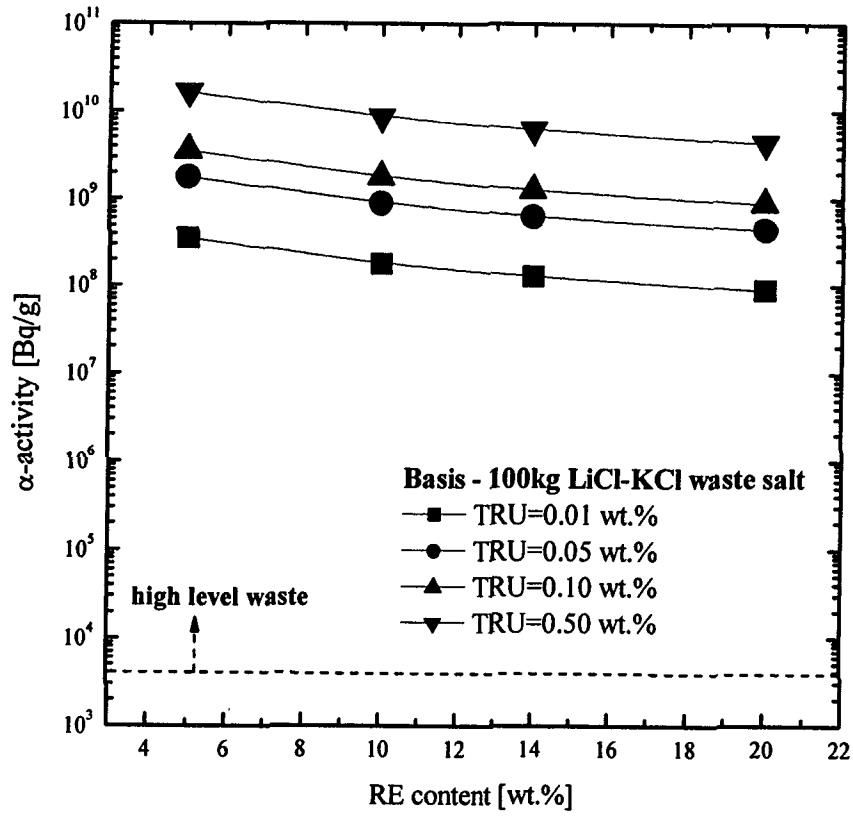


그림 5-2. TRU 및 RE함량에 따른 고화체의 알파핵종 방출농도.

그림 5-1에서 볼 수 있듯이 Kim 등의 계산결과인 경우 100kg의 공용염폐기물을 기준으로 하였을 때 TRU함량 0.5wt%, RE함량 9wt% 이하인 모든 범위에서 $2,000\text{W}/\text{m}^3$ 을 초과하지 않은 것으로 나타났으나 JAERI의 경우는 모든 계산범위에서 $2,000\text{W}/\text{m}^3$ 을 초과하는 것으로 계산되었다. 이는 RE내 포함되어 있는 원소중 고방열성인 Y원소의 존재여부에 따른 결과로 공용염폐기물 처리시 Y는 매우 중요한 고려 핵종이라 판단된다. 알파선을 방출하는 핵종(TRU, Nd, Sm) 농도는 그림 5-2에 나타내었는데 두 경우 거의 유사한 값을 나타내었으며 계산에 사용된 모든 범위에서 알파선 방출 핵종 농도는 기준의 $10^4 \sim 10^6$ 배 정도 초과하는 것으로 나타났다.

만약, ANL에서 제시한 공용염폐기물내 TRU 0.01wt.%, RE 14wt.%를 고려한다면 이때 발생하는 최종폐기물의 고화체는 Kim등의 계산결과를 적용할 경우는 발열량이 기준을 초과하지 않으므로 중/저준위로 분리되고 JAERI의 결과를 적용할 경우에는 발열량 및 알파핵종 방출농도 모두 기준을 초과하므로 고준위 폐기물로 분류될 것으로 예측된다.

제 4 절 유리고화체의 평형온도 예측

유리고화체를 직경 0.2m 그리고 높이 0.4m의 규격으로 제조한다고 가정하였을 때 자연대류(free convection)에 의한 고화체의 최대 평형온도(maximum equilibrium temperature)를 계산하였다. 여기서, 유리고화체 1개의 부피 및 넓이는 각각 0.0126m^3 , 0.2512m^2 이며 고화체 1개에 포함되는 유리무게는 31.4 kg이다.

평형온도는 수직원통에서 대기압의 공기에 의한 일반적인 자연대류의 방정식 (5-1)에서 온도차이(ΔT)를 구하고 구해진 ΔT 를 가지고 다시 열전달계수를 구하여 차이가 error bound내에 들어올 경우 계산을 종결하였다. 계산에 사용된 수식 및 방법을 아래에 설명하였다.

$$h = 1.42 \left(\frac{\Delta T}{L} \right)^{1/4} \quad (5-1)$$

$$h = \frac{q}{A \Delta T} \quad (5-2)$$

식 (5-1), (5-2)에서 h_1 과 ΔT_1 을 구함

구해진 ΔT_1 과 식 (5-3)을 이용하여 h_2 계산

$$Nu^{1/2} = 0.825 + \frac{0.387 Ra^{1/6}}{[1 + (0.492/Pr)^{9/16}]^{8/27}} \quad (5-3)$$

여기서,

$$Nu = \frac{hL}{k}$$

$$Ra = GrPr = \frac{g\beta\Delta TL^3}{\nu^2} Pr$$

k =thermal conductivity [W/m $^{\circ}$ C]

β =temperature coefficient of thermal conductivity [1/ $^{\circ}$ C]

h_1 과 h_2 를 비교하여 error bound내에 있으면 계산을 종료하고 그렇지 않으면 반복해서 계산하여 최종적인 ΔT 값 도출한다.

표 5-6에 100kg의 공용염폐기물을 기준으로 하였을 때 TRU/RE 함유량에 따

른 고화체 한 개의 발열량 및 온도차 그리고 25℃를 기준으로 하였을 때 최대평형온도를 계산한 결과를 나타내었다. Kim등의 결과를 이용할 경우 25℃의 대기 온도를 가정하였을 때 고화체의 자연대류에 의한 최대평형온도는 50℃정도 이었으나 JAERI의 결과를 이용할 경우에는 174℃정도의 값을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

표 5-6. 고화체(0.2m×0.4m) 1개의 최대 평형온도

(100kg 공용염 폐기물기준)

합량 [wt.%]		고화체 개수 [Ea]	고화체 1개당 발열양 [W/Ea]		ΔT [°C]		고화체 최대온도* [°C]		h [W/m ² °C]	
RE	TRU		Kim 등	JAERI	Kim 등	JAER I	Kim 등	JAER I	Kim 등	JAER I
5	0.01	0.8	27.379	235.113	26.8	149.9	51.8	174.9	4.064	6.247
10	0.01	1.5	27.260	235.201	26.7	149.9	51.7	174.9	4.060	6.248
14	0.01	2.1	27.223	235.222	26.7	149.9	51.7	174.9	4.059	6.248
20	0.01	3.0	27.200	235.239	26.7	149.9	51.7	174.9	4.058	6.248
5	0.05	0.8	28.336	234.507	27.6	149.5	52.6	174.5	4.092	6.244
10	0.05	1.5	27.741	234.890	27.1	149.7	52.1	174.7	4.074	6.246
14	0.05	2.1	27.567	235.004	27.0	149.8	52.0	174.8	4.069	6.247
20	0.05	3.0	27.438	235.086	26.9	149.8	51.9	174.8	4.065	6.247
5	0.1	0.8	29.508	233.761	28.5	149.2	53.5	174.2	4.125	6.240
10	0.1	1.5	28.336	234.518	27.6	149.5	52.6	174.5	4.092	6.244
14	0.1	2.1	27.994	234.733	27.3	149.7	52.3	174.7	4.082	6.245
20	0.1	3.0	27.741	234.893	27.1	149.7	52.1	174.7	4.074	6.246
5	0.5	0.8	38.170	228.265	35.0	146.4	60.0	171.4	4.343	6.210
10	0.5	1.6	32.906	231.612	31.1	148.1	56.1	173.1	4.216	6.229
14	0.5	2.2	31.315	232.624	29.9	148.6	54.9	173.6	4.174	6.234
20	0.5	3.1	30.090	233.400	28.9	149.0	53.9	174.0	4.141	6.238

* 대기온도 25°C기준

제 6 장 결 론

1. 단일 희토류해종의 산소분산에 의한 산화/침전 특성

- 희토류가 포함되어 있는 공용염 상에 산소를 분산시키면 산소이온과 희 토 류 이온 간의 반응으로 침전물이 형성되어 최종적으로 염상과 침전물상으로 분리된다. 침전물상을 분리한 후 이를 XRD를 이용하여 분석한 결과 Ce의 경우에 침전물은 산화물 (CeO_2) 형태로, 나머지 희토류염화물 ($Y/La/Pr/Nd/GdCl_3$)은 모두 옥시염화물(REOCl) 형태로 산화되어 침전되는 것을 알 수 있었다.
- 생성된 침전물에 대한 열적특성을 TGA를 이용하여 분석한 결과 희토류염화물의 침전물인 희토류 옥시염화물(REOCl)이 고온에서 산소와 반응하여 열적으로 매우 안정된 희토류산화물 즉, La_2O_3 , Y_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 그리고 Gd_2O_3 로 전환되었다는 것을 알 수 있었다.

2. 다중 희토류해종의 산소분산에 의한 산화/침전 특성

- 산소분산 시험이 종료된 후 전체 공용염층은 완전한 층분리가 발생하였다. 상부의 순수염층에는 침전물이 존재하지 않았으며 침전물층은 희토류침전물과 일부공용염의 혼합물로 존재하였다. 얻어진 침전물들의 XRD분석 결과 온도에 의한 영향은 작았으나 Pr의 경우에는 $PrOCl$ 과 PrO_2 가 혼합되어 형성된다는 것을 알 수 있으며, 최종 침전율과 침전특성은 단일성분일 경우와 다성분일 경우가 변하지 않는다는 것을 알 수 있었다. 또한 희토류염화물의 산소에 의한 침전반응에서 공정의 효율성을 증대시키기 위해서는 산소-공용염 이상흐름에 대한 정확한 제어가 필요하다는 것을 의미한다.
- 본 연구에서는 공용염내 희토류염화물을 옥시염화물 혹은 산화물 등의 침전물로 전환시킨 후 침전물과 순수공용염을 분리하는 것을 목표로 하고 있기 때문에 반응종결 후 완전한 층분리(순수염층, 침전물층)가 이루어지도록 하는 것은 매우 중요하다. 이를 위해서는 생성된 입자가 공용염 조건에서 완전 침전하는데 소요되는 시간에 대한 정보를 파악하는 것이 매우 중요하다. 일반적으로 유체 내 존재하는 입자의 자유침강속도(free settling velocity)는 Stock 법칙을 사용하여 계산할 수 있는데 이 식을 사용하여 생

성된 침전입자의 침강속도를 계산하기 위해서는 침전입자의 크기에 대한 정보가 필요하다. 침전물의 크기는 $4\mu\text{m}$ 에서 $180\mu\text{m}$ 까지의 입도범위를 나타내었으나 99%의 침전물이 $90\mu\text{m}$ 이하의 크기를 나타내었으며 평균입도는 $25\mu\text{m}$ 이었다. $2\mu\text{m}$ 의 입도를 가지는 희토류침전물이 공용염내에서 10cm 침강하는데 소요되는 시간은 약 260분 정도인 것으로 계산되었으나 이는 입자의 자유침강을 가정한 것으로 실제 침강조건과는 다르기 때문에 실제 필요한 시간은 이보다는 더 많이 소요될 것으로 판단된다.

3. 공용염 재생을 위한 희토류 침전물 함유 공용염 휘발 및 응축 특성

- 순수 공용염의 휘발은 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 활발하게 이루어지며 감압을 통해 휘발되는 증기를 즉시 흡인함으로써 공용염의 휘발율을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 희토류 침전물 함유 공용염의 휘발은 순수 공용염휘발에 비해 낮아 공용염을 휘발하는데 훨씬 더 많은 시간이 소요되는 것으로 나타났으며, 이는 희토류 침전물과 함께 존재하는 공용염이 미세한 희토류 침전물 입자에 부착되어 휘발이 쉽게 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다. 하지만 휘발단면적을 증가시키고 이로 인해 증가되는 공용염의 휘발량을 감안하여 감압의 크기를 증가시킴으로써 휘발하는데 소요되는 시간을 단축시킬 수 있었다.
- 휘발된 공용염은 응축기 입구의 응축기 관벽에서 관성충돌에 의한 침적으로 상당량이 회수되고, 기체 흐름에 따라 응축기 관벽에의 접촉에 의한 침적으로 일부가 회수되며, 나머지 미세한 공용염 입자들은 대부분 고성능여과장치에서 포집되고 일부는 여과장치 이전의 관벽에 침적되는 것으로 확인되었다. 또한 회수된 순수 공용염은 44.1 wt%의 LiCl과 55.9 wt%의 KCl로 구성되어 있어 전해정련공정에서 사용되는 공용염의 혼합비(LiCl:KCl=44.2:55.8; 무게분율)와 유사함을 알 수 있으며, 따라서 희토류 침전물 함유 공용염의 휘발을 통해 회수된 공용염은 재사용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 희토류 산염화물의 탈염화/산화 특성

- 단일종의 희토류 산염화물의 온도에 따른 열적감량은 탈염화에 의한 산화

물로의 전환과정에서 발생하는 것으로 각 희토류 산염화물에 따라 각기 다른 결과를 보였으나 1300 ℃에서 탈염화가 모두 이루어짐을 확인할 수 있었고, 탈염화속도는 각각의 원소에 따라 다양하게 나타났으나 약 12-13%의 비슷한 무게감량을 보였으며, REO_2 또는 RE_2O_3 등과 같은 안정한 산화물 형태로 전환되었다

- 공용염 휘발 후 희토류 잔류물과 공용염내 희토류 염화물 산화침전으로 얻어진 희토류 침전물의 열적감량특성을 살펴본 결과 비슷한 무게감량을 보이는 것으로 확인되었고, 이를 통해 공용염 휘발에 따른 희토류 침전물의 정상변화는 발생되지 않는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 1-1. J. J. LAIDLER et al., "Development of Pyroprocessing Technology," *Progress in Nuclear Energy*, **31**, 131-140 (1997).
- 1-2. J. J. LAIDLER et al., "Development of IFR Pyroprocessing Technology," *Global-93*, Seattle, Washington, USA, Sept. 12-17, 1061-1065 (1993).
- 1-3. C. PEREIRA and B. D. BABCOCK, "Fission Product Removal from Molten Salt Using Zeolite," ANL/CMT/CP-87995 (1996).
- 1-4. S. G. JOHNSON et al., "Process Implementation and Qualification of Electrometallurgical High Level Waste Forms," WM '01 conference, Tucson, AZ, USA, Feb. 25-Mar. 1 (2001).
- 1-5. M. F. SIMPSON et al., "A Description of the Ceramic Waste from Production Process from the Demonstration Phase of the Electrometallurgical Treatment of EBR-II Spent Fuel," *Nucl. Technol.*, **134**, 263-275 (2001).
- 2-1. Hightower, J.R., J. E. McNeesel, "Low pressure distillation of molten mixture of lithium fluorid, beryllium fluoride and zirconium fluoride of removal of rare-earth fission products", *IECPDD*, **12**(3), 232 (1973).
- 2-2. E.Garcia, W.R. Dole et al., "Distillation Separation of Actinides from Waste Salts", *Waste Minimization Technologies*, **61** (1994).
- 3-1. G.W. Shu, Y.H. Paik, *J. Korean Inst. Metals Mater*, **30**, 438 (1992).
- 3-2. G.W. Shu, Y.H. Paik, *J. Korean Inst. Metals Mater*, **30**, 981 (1992).
- 3-3. Y. Casterillejo, M.R. Bermejo, R. Pardo, A.M. Martinez, *J. Electroanal. Chem.*, **124**, 522 (2002).
- 3-4. Y. Katayama, R. Hagiwara, Y. Ito, "Precipitation of rare earth compounds in LiCl-KCl eutectic," *J. Electrochem. Soc*, **142**,

- 2174-2178 (1995).
- 3-5. D. M. Smith, M. P. Neu, E. Garcia, V. R. Dole, "Reaction chemistry of plutonium with vanadium pentoxide in molten salts," *J. of Alloys and Compounds*, **319**, 258-265 (2001).
 - 3-6. H. Hayashi, K. Minato, "Stability of lanthanide oxides in LiCl-KCl eutectic melt," *J. of Physics and Chemistry of Solids*, **66**, 422-426 (2005).
 - 3-7. V. A. Volkovich, T. R. Griffiths, D. J. Fray, R. C. Thied, "A new method for determining oxygen solubility in molten carbonates and carbonate-chloride mixtures using the oxidation of UO₂ to urinate reaction," *J. of Nuclear Materials*, **282**, 152-158 (2000).
 - 3-8. J. Braunstein, G. Manabtov, G. P. Smith, *Advances in molten salt chemistry*, vol. 2, Plenum, New York (1973).
 - 3-9. L. S. Fan, *Gas-Liquid-Solid Fluidization Engineering*, Butterworth Publisher, MA (1989).
 - 3-10. J.S. Davidson, B.O.G. Schuler, Bubble coalescence in viscous liquids, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **38**, 335-341 (1960).
 - 3-11. R. Bellman, R.H. Pennington, effects of surface tension and viscosity on taylor instability, *Q. J. App. Math.* **12**, 151-162 (1953).
 - 3-12. K.H. mangartz, Th. Pilhofer, Interpretation of mass transfer measurement in bubble columns considering dispersion of both phases, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1069-1077 (1981).
 - 3-13. Z. Renjun, J. Xinzhen, L. Baozhang, Z. Yang, Z. Laiqi, Studies on gas holdup in a bubble columns operated at elevated temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1910-1916 (1988).
 - 3-14. M.G. Adamson, P.C. Hsu, D.L. Hipple, K.G. Foster, R.W. Hopper, T.D. Ford, Organic waste processing using molten salt oxidation, G.. E. Marcelle(Eds.), in: *Proceedings of the European*

- Research Conference on Molten Salt, France, 1-22 (1998).
- 4-1. R. H. Lamoreaux, D. L. Hildenbrand, "High temperature vaporization behavior of oxides I: Alkali metal binary oxides," *J. Phys. Chem.*, **13**, 151-173 (1984).
 - 4-2. R. H. Lamoreaux, D. L. Hildenbrand, L. Brewer, "High-temperature vaporization behavior of oxides II: Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd and Hg," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16**, 419-445 (1987).
 - 4-3. J. Feldman, M. Trichon, Contribution of Metals Emissions from Radioactive Waste in Incinerators, Lecture Notes for '87 Incineration of Mixed and Low-level Waste Conference, H1-H11 (1987).
 - 4-4. J. Feldman, M. Trichon, Contribution of Metals Emissions from Radioactive Waste in Incinerators, Lecture Notes, '87 Incineration of Mixed Waste Conference, H10-H20 (1987).
 - 4-5. H. C. Yang, Y. C. Seo, J. H. Kim, H. H. Park, Y. Kang, "Vaporization Characteristics of Heavy Metal Compounds at Elevated Temperatures", *Korean J. of Chem. Eng.*, **11**, 4, 232-238 (1994).
 - 4-6. R. L. Davison, D. F. S. Natusch and J. R. Wallace, "Trace Elements in Fly Ash-Dependence of Concentration on Particle Size", *Environ Sci. & Technol.*, **8**, 1107 (1974).
 - 4-7. T. H. Kim, E. K. Choe, K. T. Kang, S. Y. Kang, "Study on the recycling of cleaning agent using vacuum distillation", *J. Korea Solid Waste Eng. Soc.*, **16**, 6, 667-663 (1999).
 - 4-8. E. Garcia, V. R. Dole, W. J. Griego, J. J. Lovato, K. Axler, Distillation separation of actinides from waste salts, *Nuclear Materials Technology 1994 report*, **61** (1994).
 - 4-9. T. Kady, M. Trichon and J. Feldman, "Heavy Metals in the Stacks: Where are they?", *Proceedings of 1991 Incineration Conference, Knoxville, TN*, 597 (1991).

- 4-10. Y. J. Cho, H. C. Yang, H. C. Eun, E. H. Kim, I. T. Kim, "Characteristics of oxidation reaction of rare-earth chlorides for precipitation in LiCl-KCl molten salt by oxygen sparging," *J. of Nucl. Sci. Tech.*, **43**, 10, 1280-1286 (2006).
- 4-11. M. Ginic-Markovic, N.R. Choudhury, J.G. Matison and D. R. G. Williams, *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, **59**, 409 (2006).
- 4-12. N. Shamara, A. K. Sood, S. S. Bhatt and S. C. Chaudhry, *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, **61**, 779-785(2000).
- 4-13. B. Saha, A. K. Maiti, A.K. Ghoshal, *Thermochimica Acta*, **444**, 46 (2006)
- 4-14. M.A. Gabal, *Thermochimica Acta*, **412**, 55 (2006).
- 4-15. B. Rodut, Ch. Borgeat, B. Berger, P. Folly, B. Alonso, J. N. Aebisher and F. Stoessel, *Journal of Thermal Analysis Calorimetry* **80**, 229-236 (2005).
- 4-16. N. Mehta and A. Kumar, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry* **83**, 2401-2405 (2006)
- 4-17. C. D. Doyle, *J. Appl. Poly. Sci.*, **4**, 639 (1962).
- 4-18. R. C. Everon, H. W. J. P. Neomagus and D. Njapha, *Fuel*, **85**, 418 (2006).
- 4-19. E. Sima-Ella, G. Yuan and T. Mays, *Fuel*, **84**, 1920 (2005).
- 4-20. T.Wanjun, L. Yuwen, Z. Hen,W. Zhiyong,W. and Cunxin, *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, **74**, 309 (2003).

제 4 부

분리된 요오드의 CaI_2 화학적 전환 및 분말 제조특성

**Characteristics of the conversion characteristics
of separated iodine to CaI_2 and its powder
fabrication**

최종 보고서

제 1 장 연구 개요

제 1 절 방사성 요오드 소멸처리 특성

장수명 핵종의 분리 및 소멸처리를 위한 대상 폐기물은 주로 초우라늄 원소 (TRU)이고 반감기가 긴 장수명 핵종인 방사성 요오드(^{129}I) 및 ^{99}Tc 가 포함되며, 본 기술 개념은 고준위 폐기물의 장기 처분에 따른 위험도를 감소시키기 위해 도입되었다[4-1~4-3]. 사용후핵연료내 포함된 핵종들중에서 장수명 핵종으로 분류하는 기준은 (1) 반감기가 100년 이상인 핵종, (2) 핵분열 수율(fission yield)이 10⁻³ 이상인 핵종, (3) 환경 위험도가 큰 핵종으로서, 이에 해당되는 핵종들은 ^{129}I , ^{99}Tc , ^{93}Zr , ^{126}Sn , ^{135}Cs , ^{107}Pd 등이다. 이를 바탕으로 일반적으로 소멸처리 대상 핵종으로는 (1) 붕괴 가속화 비(Decay acceleration ratio)가 10 이상인 핵종, (2) 소멸처리 효율이 높은 핵종, (3) 동위원소 분리가 아닌 화학적 분리가 용이한 핵종, (4) 동위원소 구성이 단순한 핵종을 기준으로 하고 있다[4-4]. 이상의 두 가지 기준을 고려할 경우 방사성 요오드(^{129}I)와 테크네슘(^{99}Tc)이 소멸처리 대상 핵종에 포함된다. 표 4-1은 소멸처리 대상 장수명 핵종들에 대한 주요 특성을 종합 정리하였다.

표 4-1. 소멸처리 대상 장수명 핵종의 주요 특성

Isotope	Decay type	Half-life, yr	Capture cross section*, b		Remark
			Fast	Thermal	
Se-79	β	6.5x10 ⁴	0.002	0.33	Non-transmutable
Tc-99		2.1x10 ⁵	0.45	9.32	Transmutable
Sn-126		1.0x10 ⁶	0.007	0.03	Non-transmutable
I-129		1.6x10 ⁷	0.35	3.12	Transmutable
Cs-135		2.3x10 ⁶	0.07	2.48	Transmutable (Costly separation)

사용후핵연료내 초우라늄 원소를 제외한 장수명 핵종 소멸처리에 대한 연구는 주로 ^{99}Tc 와 ^{129}I 에 대하여 수행 중에 있으며, 이는 두 핵종이 다른 핵종과 비교하여 원자로에서 보다 효율적으로 소멸 처리할 수 있기 때문이다. 즉 다른 장수명 핵종은 중성자 흡수 단면적이 매우 적기 때문에 소멸처리가 힘들고 Cs-135와 같은 일부 장수명 핵종은 동위원소 분리 비용이 많이 들기 때문에 소멸처리 대상에서 제외하고 있다. 하지만 Cs-135도 동위원소 분리 과정을 거치지 않고 초고속 중성자 flux를 갖춘 원자로 시스템에서 소각(incineration)이 가능하다는 연구 결과도 있다[4-5]. 방사성 요오드 중 ^{129}I 동위원소는 장기간 동안 방사능 독성에 기여하는 주된 핵분열생성물 중의 하나로 널리 알려져 있으며, 반감기는 1.57×10^7 년으로 베타 방사붕괴에 의해 감쇠한다. 후행 핵연료주기 공정 중 장수명 핵종인 ^{129}I 방사성 요오드의 발생과 관련한 공정은 크게 가압경수로 사용후핵연료를 중수형 핵연료로 제조하는 건식 재가공(DUPIC)공정, 사용후핵연료를 고온용융조건에서 리튬으로 환원시켜 우라늄 금속체로 전환하여 저장 안정성을 높이는 차세대 관리공정 및 고온용융 전해공정을 이용하여 우라늄 및 초우라늄 원소를 분리한 후 장수명 핵종을 소멸 처리하는 공정으로 나눌 수 있다. 따라서 사용후핵연료 재활용 공정으로부터 ^{129}I 의 발생량은 TRU 등과 비교하면 적은 양이지만 방사성폐기물 처리시 중요 특성으로 폐기물내 해당 핵종의 양보다도 반감기 및 처분환경에서의 이동성 등을 고려하면 ^{129}I 는 장수명 핵종이고 처분 환경에서 이동성이 매우 높으므로[4-6] 이의 소멸처리 방법은 처분장의 위해도 감소 측면에서 보면 매우 중요하다고 볼 수 있다.

연소도가 58 GWd/tHM이고 5년 냉각된 경수로 사용후핵연료 내에 요오드 함유량은 413 g/tHM로서 장수명 핵종인 ^{129}I 와 안정한 원소인 ^{127}I 로 구성되어 있으며, 가압 경수로 사용후핵연료내 두 원소간 구성비는 ^{129}I 가 약 77% ~84%, ^{127}I 이 약 16% ~23% 범위로 알려져 있다. 기타 방사성 요오드 핵종들(I-128, I-130, I-131, I-132)는 반감기가 매우 짧기 때문에 소멸처리 측면에서는 중요하지 않다. 그림 4-1에 나타낸 바와 같이, ^{129}I 소멸처리는 단일 중성자 포획에 의해 반감기가 12.36시간인 ^{130}I 이 생성되고 안정한 ^{130}Xe 로 변환($^{129}\text{I} + n \rightarrow ^{130}\text{Xe} + \beta^-$) 되며 추가적인 중성자 포획에 의해 다른 안정한 동위원소 ^{131}Xe 와 ^{132}Xe 로 변환된 후 최종적으로 안정한 기체인 ^{134}Xe 으로 전환된다[4-5~4-7]. ^{127}I 이 ^{129}I 로 변환되는 효율은 ^{128}I 이 ^{128}Xe 로 빠르게 붕괴되기 때문에 매우 낮다. 결과적으로

^{127}I 과 ^{129}I 는 중성자 포획반응으로 안정된 Xe기체로 전환된다. 열에너지 영역에서, ^{127}I , ^{129}I , ^{130}Xe 의 중성자 포획 단면적은 중성자 속도에 반비례하고 ^{129}I 는 다른 원소에 비하여 크며 자체 흡수 효과는 일반적으로 적다[4-7].

장수명핵종인 ^{129}I 의 소멸처리 관련 연구는 시료 준비 및 취급상의 어려움 뿐만 아니라 중성자 포획 단면적에 대한 불확실도 및 낮은 소멸처리율 등으로 인하여 활발한 연구가 수행되지 못하였으나 90년대 중반부터 고속 중성자로(ATW) 개발과 연계하여 관련 연구가 많이 수행되고 있다[4-1~4-3]. 여러 가지 관련 연구 중 고속 중성자로 연소도 계산을 위하여 여러 후보 표적물질에 대한 중성자 흡수/소멸 단면적에 대한 데이터의 확보가 필연적으로 필요하며, 관련 연구 동향을 요약하면 다음과 같다.

방사성요오드 소멸처리 연구는 크게 표적물질의 후보 화학적 형태에 대한 특성 분석과[4-8] 비방사성 동위원소(^{127}I)를 이용하여 제조한 표적물질의 물리적 형태 즉 펠렛, 분말 등을 이용한 중성자 조사에 의한 노내 특성 시험[4-9~12], 그리고 고온공정에서 방사성요오드 제거용 흡착제에 포집된 요오드의 회수 연구[4-13]로 나눌 수 있다. 이를 위하여 소멸처리 효율을 높이기 위한 시스템 개발 뿐만 아니라 캡슐 재질과의 반응성 및 고온에서의 열적 안전성을 확립할 수 있는 소멸처리용 표적물질의 화학적 형태에 대한 연구가 필요하다. TRU, 마이너악티나이드(MA) 이외에 장수명 핵종인 ^{129}I 소멸처리를 위해서는 적절한 표적물질을 제조하여야 하는 데, 표적물질용 요오드화합물 제조공정은 사용후핵연료 재가공 공정조건에 따라 크게 달라진다. 예를 들면, 습식 재처리시 용해조 공정내 이온성 요오드를 질산용액을 사용하여 원소 요오드 형태로 산화시켜 휘발시키며, 배기체내로 방출된 휘발성 원소요오드는 습식 및 건식방법을 사용하여 제거한다. 일반적으로 용해조 질산용액내 요오드는 환류 및 NO 기체를 사용하여 배기체내로 전량 방출시킨다. 따라서 수용액상에 존재하는 요오드의 경우는 적절한 화학반응을 통하여 표적물질 분말을 제조할 수 있다. 그러나 배기체 처리공정의 운전 용이성 및 효율성을 고려하여 습식 처리방법보다는 은교환 흡착제를 사용한 건식처리 방법을 주로 사용하고 있다. 따라서 건식방법에 의하여 요오드를 제거하는 공정의 경우 흡착제에 포함된 요오드를 분리하여 적절한 표적형태(target materials), 예를 들면 PbI_2 혹은 NaI 형태로 전환시키는 기술이 필요하다. 표적형태는 특정 중성자에 의한 물리/화학적 요구조건에 따라 달라지며[4-8], 표적물질

개발과 관련하여 흡착매질로 부터 요오드의 분리/회수에 관한 연구는 최근에 수행되고 있다[4-13].

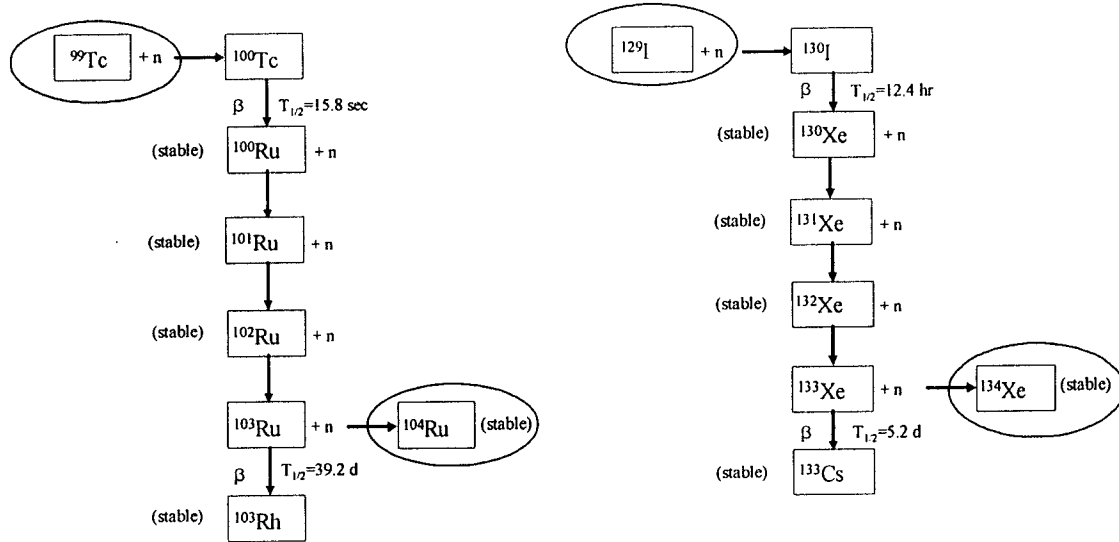


그림 4-1. Transmutation scheme of ^{129}I and ^{99}Tc .

제 2 절 ^{129}I 장수명핵종 소멸처리 최근 연구 동향

^{129}I 장수명핵종 소멸처리 연구는 2004년까지 활발히 연구가 수행되었으나 최근에는 방사성 요오드의 소멸처리 효율성이 약간 떨어져 많은 연구가 진행되지 않은 실정이다. 2003년까지 아래와 같은 분야에서 많은 연구가 수행되었으며, 세부 연구 동향에 대해서는 이미 전 단계 연구 보고서에 종합적으로 정리하였다 [4-14]

- 핵변환 효율을 높이기 위한 시스템 개발
- 캡슐 재질과의 반응성 및 고온에서의 열적 안전성을 확립할 수 있는 소멸처리용 표적물질의 후보 화학적 형태에 대한 특성 분석
- 비방사성 동위원소(^{127}I)를 이용하여 제조한 표적물질의 물리적 형태 즉 펠렛, 분말 등을 이용한 중성자 조사에 의한 노내 특성 시험
- 고온공정에서 방사성요오드 제거용 흡착제에 포집된 요오드 회수연구

따라서 본 연구와 관련하여 표 4-2에 제시된 표적물질로 고려하고 있는 여러 가지 화학적 형태에 대하여 최근의 소멸 처리 특성 평가 연구 동향을 종합하면 다음과 같다. NaI, PbI_2 및 CeI_3 표적물질에 대한 EFTTRA-T1 조사시험 결과, 세 가지 후보 물질중 NaI 형태가 낮은 요오드 밀도를 가진다 하더라도 가장 적절한 표적물질 형태로 평가하였다[4-10]. 아울러 본 연구에서 고려하고 있는 표준물질 형태인 CaI_2 를 포함한 기타 표준물질 형태들에 대하여 제조 특성 및 조사 거동에 대한 특성 평가 연구는 상대적으로 많이 수행하지 못하여 이에 대한 연구를 최근 수행하였는바, 본 시험 결과를 정리하였다[4-7].

표적물질 화학적 형태는 CuI , CaI_2 , MgI_2 및 NaI로서 주로 펠렛 형태를 사용하였는데, 이는 취급이 용이하고 요오드 밀도를 높일 수 있기 때문이다. 표적물질 제조시 ^{129}I 을 사용하는 것은 힘들기 때문에 안정한 물질인 ^{127}I 을 이용하였는데, ^{127}I 의 소멸 특성은 ^{129}I 의 소멸 특성과 유사하지만 약간의 차이는 해석이 가능하다.

표 4-2. Properties of metal iodides compounds as candidate target materials

Compound	$\sigma_{\text{metal, (b)}}^{(1)}$	$\text{NI}/10^{22}$ (cm^{-3}) ⁽²⁾	융점 (K)	금속 융점 (K)	열적 안전성	중성자 흡수	취급 용이성	제조 용이성
CeI₃	0.73	1.97	1033	-	좋음	중간	나쁨	나쁨
MgI ₂	0.064	1.94	1906	903	좋음	낮음	나쁨	중간
YI ₃	1.30	1.76	1238	-	좋음	낮음	나쁨	나쁨
NaI	0.543	1.47	934	371	중간	중간	좋음	좋음
PbI₂	0.18	1.59	683	-	낮음	중간	좋음	좋음
ZnI ₂	1.10	1.80	719	-	낮음	나쁨	좋음	좋음
CaI₂	0.554	1.62	1052	1056	좋음	중간	나쁨	좋음
CuI	?	1.78	868	868	나쁨	중간	좋음	중간
Ca(IO₃)₂	?	1.40	823	-	나쁨	중간	좋음	좋음
¹²⁷ I	6.2							
¹²⁹ I	34							

(주) 1 : Thermal cross-section of the metal component

2 : Number of iodine atoms per cm^3

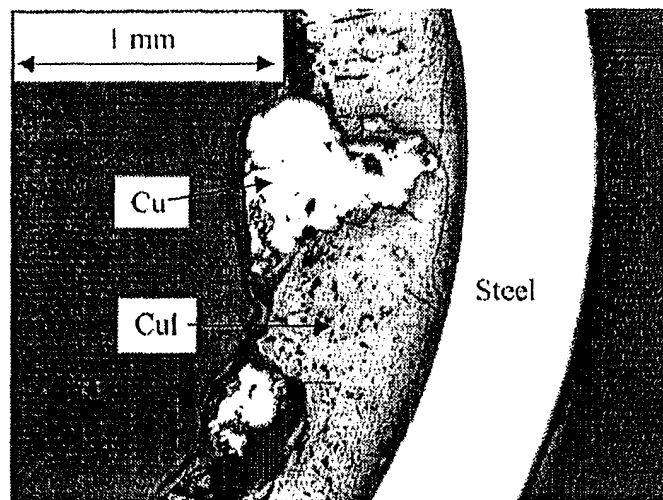


그림 4-2. Metallographic detail of CuI target material after irradiation test.

펠렛형 표적물질 제조 공정을 보면, 금속 요오드 표적물질 원료는 시약급 분말을 사용하였고 펠렛 제조 전에 NaI와 CaI₂ 분말을 400 °C 알곤 분위기에서 건조시켰으나 CuI와 MgI₂ 분말은 수화물이 없는 것으로 XRD 분석 결과에 나타났으므로 건조하지 않았다. 펠렛 직경은 5 mm로서 대부분 250 MPa에서 제조하였으나 CuI의 경우는 균열이 없고 펠렛 밀도를 높이기 위하여 400 MPa에서 제조하였다. 제조후 측정된 펠렛 밀도를 보면, NaI와 CaI₂는 92.3 ~ 92.4% T.D. (이론 밀도, Theoretical Density)이고 MgI₂는 97% T.D. 이며 CuI가 압분 압력이 높다 하더라도 가장 낮은 89.7% T.D. 로서 압분성이 상대적으로 좋지 않음을 알 수 있었다. 제조 작업은 알곤 분위기의 글로브박스에서 수행하였고, 펠렛 제조 후 AISI 316L 스틸 튜브(I.D. : 5.33mm, O.D. : 6.35 mm)에 펠렛을 장전하였으며 펠렛과 캡슐 튜브사이의 간격은 150 μ m로서, 등방향 팽창을 고려하면 약 9%의 부피 팽창시에도 문제가 없도록 하였다. 조사 시험시 금속 요오드의 열전도도, 열팽창 저항, 반경 방향 온도 분포 등을 측정하고, 조사 시험 후에는 중성자 그래픽 및 X-ray 이미지, gap내의 기체 분석, 표적물질의 화학 분석, 감마 스펙트로미터 분석 등을 통하여 표적물질 종류별로 조사 특성 및 열적 안정성을 평가하였으며, 이를 종합하면 다음과 같다.

CuI, CaI₂, MgI₂ 및 NaI 네 가지 형태의 표적물질 펠렛을 제조하고 273.23일 동안 High Flux Reactor에서 조사 시험을 수행한 결과, CuI는 그림4-2에서 나타낸 바와 같이 요오드의 증발로 인하여 금속성 Cu가 관찰되는 문제와 국부 부식 문제가 나타났지만 피복관 내부에 copper liner를 설치하여 이를 해결하였으며, 나머지 표적물질들은 대부분 만족할만한 결과를 얻어내었다. CaI₂ 표적물질은 조사시 안정성은 우수하고 높은 용점과 낮은 증기압을 나타내고 있지만 공기와 쉽게 반응하는 단점이 있고, CuI은 용해도 및 공기중 안전성은 좋으나 조사 중 부식 문제가 있으며, NaI는 I가 Xe으로 전환시 남은 Na의 용점이 조사시 온도보다 훨씬 낮기 때문에 문제가 있고, MgI₂는 여러 모로 중간 정도의 적절성을 나타내었다. 현 단계에서는 CuI가 피복관과의 반응에 의한 부식 문제를 제외하고는 적절한 표적물질로 고려하고 있다.

이상 결과를 종합하면, 대규모 소멸처리를 고려하여 표적물질을 선택하기 위해서는 표적물질의 제조, 조사 특성 및 재순환(표적 용해 후 재가공)이 용이하여야 하며, 특히 ¹²⁹I의 소멸처리 효율이 낮기 때문에 표적물질의 재순환하여 소멸

처리 효율을 높일 수 있는 방안이 필수적으로 정립되어야 한다.

제 2 장 CaI_2 화학적 전환 및 분말제조 조건 설정

본 연구에서는 사용후핵연료 재활용을 위한 핵연료 주기 기술로 고려하고 있는 pyroprocessing 및 듀픽 핵연료 기술과 같은 건식 재가공 공정중 사용후핵연료 분말화공정에서 발생하는 ^{129}I 의 소멸처리를 위한 표적물질 제조를 목적으로 기초 실험을 수행하였다. ^{129}I 의 소멸처리를 위한 여러 가지 후보 표적물질의 특성을 상호 비교한 결과, 핵종 변환 연구과제에서 선정된 방사성 요오드의 소멸처리를 위한 표적물질 화학적 형태중인 CaI_2 형태로 고려하여, 방사성요오드 흡착제로부터 분리된 요오드를 CaI_2 화학적 형태로 전환시키고 분말을 제조하기 위하여 Ca 계열 반응용매를 이용한 CaI_2 화학적 전환 특성 및 용액 증발법에 의한 분말 제조 조건을 설정하였다. 탈착된 요오드의 직접흡수에 의한 CaI_2 분말제조는 효율이 낮기 때문에 먼저 Na 계열에 의한 고효율 회수 후 Ca계열 용액과의 반응에 의한 전환법 및 회수율이 우수한 Ca 계열 용액을 선정하였으며, 두 가지 방법에 의한 요오드 화학적 전환 특성 및 제조된 분말의 특성을 상호 비교하였다. 요오드흡착제 (AgX)로부터 분리된 요오드의 CaI_2 형태 분말로 전환을 위한 용매 종류별 전환 반응 특성 분석을 위하여 수행한 주요 연구 내용은 다음과 같다.

- AgX 흡착제로부터 분리된 요오드의 CaI_2 로의 화학 전환 반응 특성 규명
 - 건식법에 의한 요오드 분리/회수 최적조건 설정
 - 요오드 이온과 Na, Ca 계열 흡수용액과의 화학적 반응특성
 - 표적물질용 압분체 제조 특성
- CaI_2 화학적 전환 및 분말 제조 조건 설정
 - NaOH 및 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 흡수용액에 요오드 회수 후 Calcium acetate precursor(CAP)를 이용한 화학적 전환 및 분말 제조 후 특성 분석
 - Calcium acetate precursor와 요오드와의 직접 반응에 의한 CaI_2 로의 화학적 전환 및 분말 제조 후 특성 분석
- 제조된 CaI_2 분말의 화학적 특성 분석
 - CAP 이용 제조된 CaI_2 형태 분말의 순도 향상을 위하여 수화물 제

거를 위한 열처리 조건 설정 및 분말 특성 분석

- 방사성 요오드인 Na^{131}I 를 이용하여 CAP와 요오드의 반응에 의한 분말로의 화학적 전환 특성 검증
- 최종 제조된 분말을 이용한 펠렛형 압분체 제조 특성 분석

제 1 절 분리된 요오드의 CaI_2 화학전환 반응 특성 규명

1. 건식법에 의한 요오드 분리/회수 최적조건 설정

방사성 요오드 제거용으로 사용되는 은교환 제올라이트(AgX)로부터 요오드 분리/회수를 위하여 개발된 추출용매를 이용한 습식법은 이차폐기물이 다량 발생하므로 이를 개선하기 위하여 건식공정을 이용한 요오드 분리/회수 조건 설정을 위한 실험을 추가적으로 수행하였다. 요오드가 흡착된 AgX-10 고체매질(1 g-I/g-AgX)로부터 수소/질소 혼합기체를 이용하여 요오드 회수를 위한 최적 조건(50% H_2/N_2 혼합기체, 온도 : 500℃, 탈착시간 : 7시간)을 설정하였으며, 흡착매질로부터 95% 이상의 요오드 회수가 가능하였다. 이상과 같이 고체매질로부터 요오드의 탈착은 용이하게 수행할 수 있으나, 표 4-2에 제시된 바와 같이 현재 장수명핵종인 요오드의 소멸처리를 위한 표적물질의 화학적 형태로 고려되고 있는 여러 후보 물질 중, NaI 형태는 요오드의 소멸후 잔류하는 Na 금속 성분의 용융점이 매우 낮아 열적 안정성에 문제가 있으며 이에 비교하여 CaI_2 형태는 열적 안전성 및 반응성 측면에서 유리하므로 이를 고려할 경우 분리된 요오드를 CaI_2 화학적 형태로 전환시키는 공정이 추가로 필요하다. 따라서 NaI 표적물질 제조 용액인 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 와 CaI_2 표적물질 제조용 후보용액으로서 CaBr_2 , CaCl_2 를 선정하여 탈착기체 내에 포함된 요오드 회수실험을 수행하였으며 이를 그림 4-3에 도식하였다. 그림에서 보는 바와 같이 분리된 요오드 기체와 Ca 계열 흡수용액과의 반응속도는 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액에 비하여 낮아 요오드 회수율은 30% 미만을 보여주었다. 이러한 결과로부터 탈착된 요오드의 직접흡수에 의한 CaI_2 분말제조는 효율이 낮기 때문에 먼저 Na 계열에 의한 고효율 회수 후 Ca계열 용액과의 반응에 의한 전환시키는 방법 개발 또는 회수율이 우수한 Ca 계열 용액의 선정 연구가 필요한 것으로 판단된다.

2. 요오드 이온과 Na, Ca 계열 흡수용액과의 화학적 반응특성

탈착된 요오드기체와 흡수용액과의 화학적 전환 반응 특성을 규명하기 위하여 흡수용액과 요오드 이온과의 반응 실험 및 반응생성물인 분말의 XRD 성분 분석을 수행하였다. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 및 CaBr_2 , CaCl_2 용액농도는 2 mol/L로 일정하게 한 후 요오드 이온농도 변화(0.001 ~ 0.05 mol/L)에 따른 반응성 실험을 수행하고 반응이 완료후 용액을 100℃에서 증발 건조하여 분말을 얻었으며 이와 같이 제조된 분말의 XRD 분석을 수행하였다.

그림 4-4에 나타낸 바와 같이 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액의 경우 NaI 로의 전환율은 매우 높아 95%이상을 나타내었으나, CaBr_2 , CaCl_2 용액의 경우는 CaI_2 형태로의 전환 반응이 빠르지 않고 또한 전환율도 높지 않았으며 그림 4-5에 나타낸 바와 같이 수화물 형태($\text{CaI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 제조된 분말 생성물을 얻어내었다. 따라서 수화물의 완전 탈수를 위한 고온공정이 추가로 필요하다.

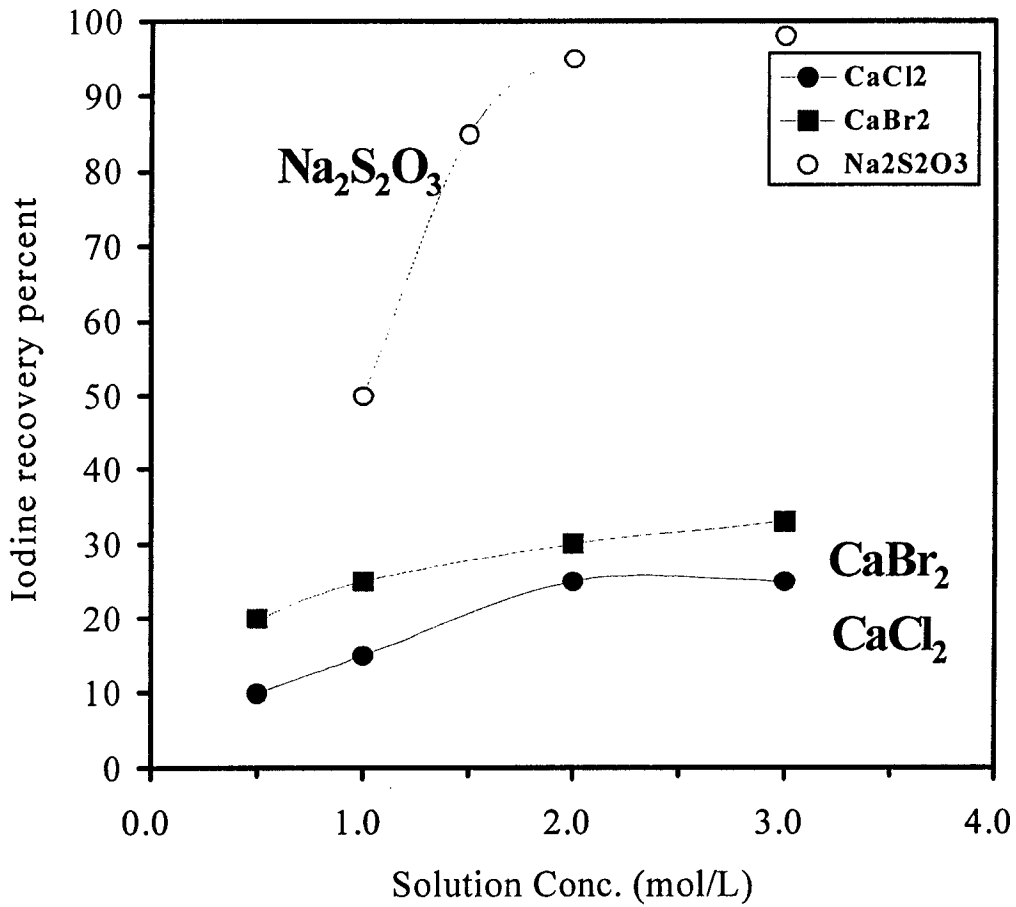


그림 4-3. 흡수용액별 요오드 회수율 비교.

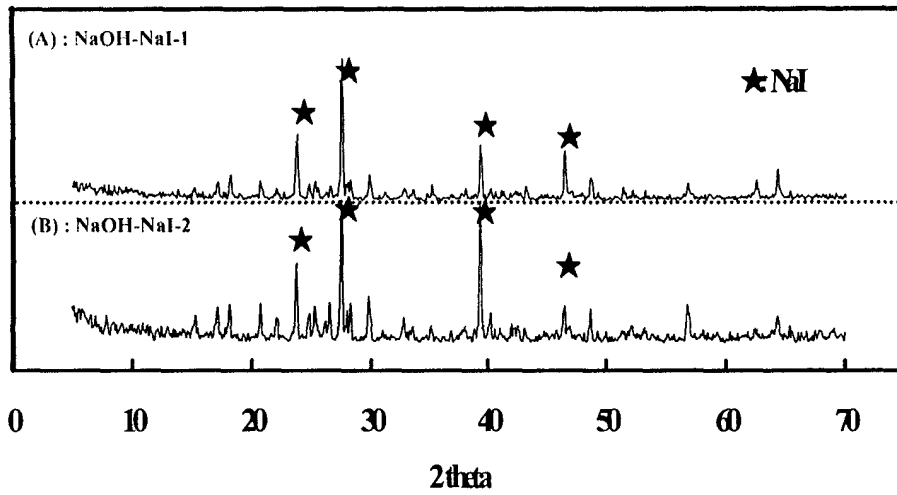


그림 4-4. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액을 이용하여 제조된 분말의 XRD 분석 피크.

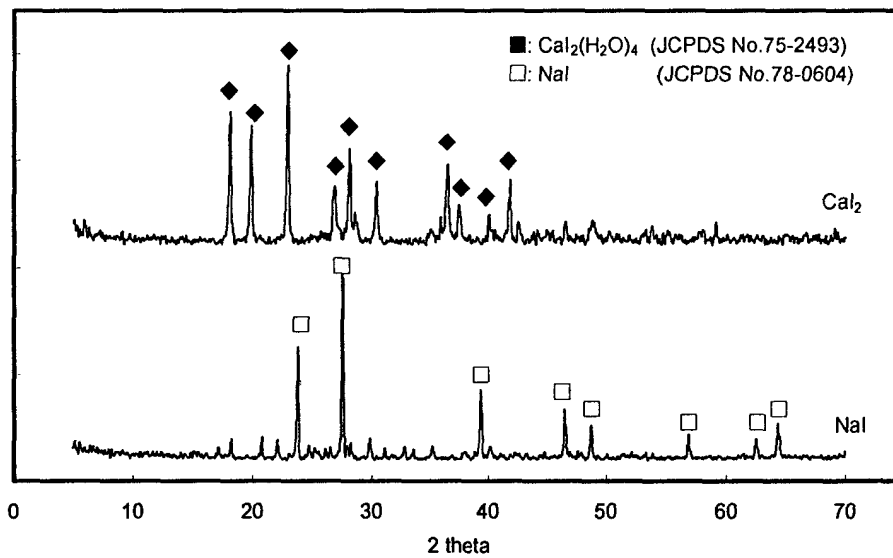


그림 4-5. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 및 CaBr_2 용액을 이용하여 제조된 분말의 XRD 분석 피크.

3. 표적물질용 압분체 제조 특성

요오드 표적물질 형태인 NaI, CaI₂의 고온에서의 열적 안정성을 평가(핵중변환 기반기술개발과제에서 수행)하기 위하여 후보 표적물질의 압분체를 제조하였다. 압분체 제조를 위한 punch die를 제작하고 압분체 펠렛의 제원은 직경 6 mm, 두께 0.5 ~1.2 mm로 변화하여 제조하였으며, 사용한 분말은 비방사성 시약으로 38~70 μ m크기의 분말을 제조하여 사용하였다. 특히 표적물질 형태 중 실린더형 및 plate 형 모두 두께를 최소로 하여 제조하고자 하였으며 최소 두께는 0.6 mm 정도였다. 제조후 특성 분석은 해당 물질이 이론밀도(Theoretical Density, T.D.)NaI 이론밀도 : 3.667 g/cc, CaI₂ : 3.956 g/cc)의 % T.D. 를 기준으로 하였다. 표적물질 제조시 주요 고려 사항은 분말 크기별 영향, 제조 가능한 최소 두께, 압분압력별 영향, 조건별 제조물질의 기학학적 밀도 등이었다. 그림 4-6 및 표 4-3은 NaI형 압분체의 압분압력별 제조결과로서 이론밀도의 92%이상인 펠렛을 얻어내어 압분성이 우수함을 보여주었다. 그러나 CaI₂형태는 공기 중에서 용해되는 조해성이 NaI보다 더 크기 때문에 압분체 두께를 0.5mm로 할 경우 압분체 밀도는 이론밀도의 88% 정도를 보여주었다(상세 데이터 표 4-4 참조).

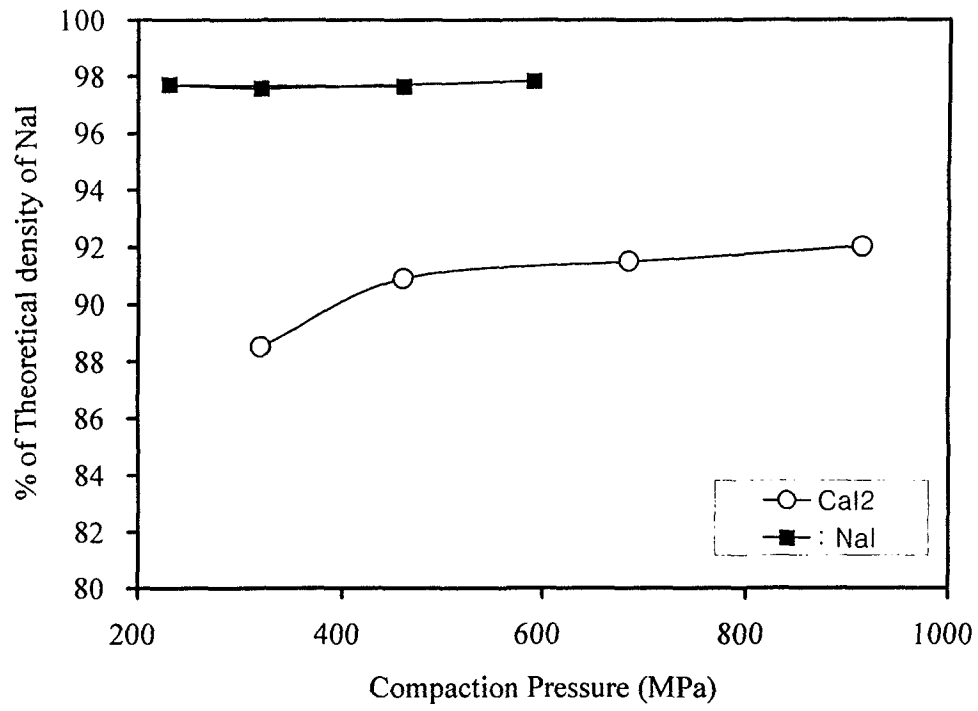


그림 4-6. 압분압력별 NaI 및 CaI₂ 압분체 펠렛의 이론밀도 % 비교.

표 4-3. 압분압력별 NaI 압분체 펠렛의 이론밀도 % 비교 상세 데이터

압분 압력 변화에 따른 압분밀도 변화 실험								
No	분말양(g)	압분압력 (Psi)	압분압력 (MPa)	압분체직경 (mm)	압분체 두께 (mm)	압분체무게 (g)	기하학적 밀도 (g/cm ³)	% of TD
1	0.4000	100	460	6.01	3.940	0.400	3.58	97.64
2	0.4000	50	230	6.01	3.880	0.394	3.58	97.71
3	0.4000	70	320	6.01	4.110	0.417	3.58	97.58
4	0.4000	130	590	6.01	3.940	0.401	3.59	97.84
5	0.0600	50	230	6.01	0.640	0.059	3.26	88.81
6	0.0611	100	460	6.01	0.630	0.0611	3.42	93.28
7	0.0655	100	460	6.01	0.710	0.0655	3.25	88.73
8	0.0608	100	460	6.01	0.640	0.0608	3.35	91.37
9	0.0646	100	460	6.01	0.680	0.0646	3.35	91.37
10	0.0652	100	460	6.01	0.660	0.0652	3.48	95.01
11	0.0615	100	460	6.01	0.620	0.0615	3.50	95.40
12	0.1140	100	460	6.01	1.130	0.1140	3.56	97.03
13	0.1297	100	460	6.01	1.290	0.1297	3.55	96.70
14	0.1164	100	460	6.01	1.150	0.1164	3.57	97.35
15	0.1164	100	460	6.01	1.170	0.1164	3.51	95.68
16	0.1124	100	460	6.01	1.130	0.1124	3.51	95.67
17	0.1205	100	460	6.01	1.180	0.1205	3.60	98.21

표 4-4. 압분압력별 CaI₂ 압분체 펠렛의 이론밀도 % 비교 상세 데이터

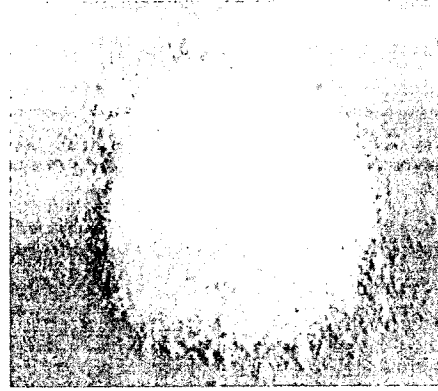
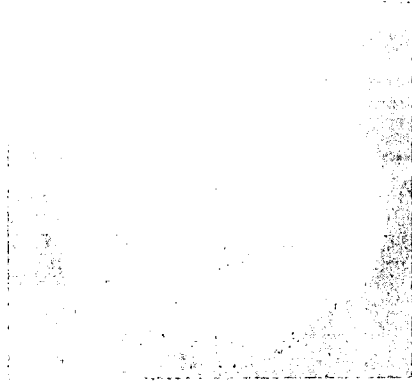
압분 압력 변화에 따른 압분밀도 변화 실험								
No	분말양(g)	압분압력 (Psi)	압분압력 (MPa)	압분체직경 (mm)	압분체 두께 (mm)	압분체무게 (g)	기하학적 밀도 (g/cm ³)	% of TD
1	0.2200	70	320	6.01	2.150	0.214	3.50	88.53
2	0.2200	100	460	6.01	2.130	0.217	3.60	90.91
3	0.2154	150	685	6.01	2.080	0.214	3.62	91.51
4	0.2418	200	914	6.01	2.230	0.230	3.64	92.03
5	0.1296	150	685	6.01	1.220	0.1237	3.58	90.39
6	0.1225	150	685	6.01	1.200	0.1212	3.56	90.04
7	0.1231	150	685	6.01	1.200	0.1200	3.53	89.15
8	0.1231	150	685	6.01	1.260	0.1259	3.52	89.08
9	0.1256	150	685	6.01	1.240	0.1246	3.54	89.58
10	0.1262	150	685	6.01	1.230	0.1252	3.59	90.75
11	0.0608	180	823	6.01	0.580	0.0574	3.49	88.23
12	0.0698	200	914	6.01	0.620	0.0612	3.48	88.00
13	0.0698	150	685	6.01	0.660	0.0655	3.50	88.48

제 2 절 CaI_2 화학적 전환 및 분말 제조 조건 설정

1. Na계열 반응용매 일차 흡수후 CAP와 반응에 의한 화학적 전환 및 분말제조

AgX로부터 탈착된 요오드기체를 CaI_2 형태로 화학전환시키기 위해서는 요오드와 반응용액과의 흡수반응이 빨라야 하고 아울러 원하는 화학적 형태로 전환이 용이하여야 한다. 1차년도 결과를 보면, CaI_2 로 요오드를 직접 화학전환시키기 위하여 CaBr_2 , CaCl_2 용액을 이용한 (2 mol/L) 분리된 요오드기체와의 직접 반응에 의한 흡수효율을 분석한 결과, 흡수효율이 약 30%로 매우 낮게 나타났는바, 분리된 요오드 기체를 우선 NaOH 및 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액을 사용하여 효과적으로 흡수시키고 선정된 Calcium acetate precursor(CAP)를 이용한 화학전환 반응특성을 고찰하였다.

우선 분리된 요오드의 NaOH 및 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액을 이용한 흡수효율은 거의 100%로 진량 회수되었으며, 용액내에 존재하는 요오드이온과 Ca계열 유기물인 CAP를 용액내에 투입하여(용액내 요오드 이온농도의 최대 3배) 24시간 반응시킨 후 증발 건조 후 분말을 얻었다. 그림 4-7은 이와 같은 방법으로 얻은 분말의 사진으로서 1차년도에 제조한 NaI 분말과 비교하여 거의 동일한 하얀색을 띄고 있었다.



(A) NaOH 용액이용 제조 분말

(B) NaOH 흡수 후 CAP 반응제조 분말

그림 4-7. NaOH 흡수 후 CAP반응에 의하여 제조된 분말과 NaI분말 비교 사진.

2. CAP와 분리된 요오드 기체와의 직접반응에 의한 화학적 전환 및 분말제조

앞서 언급한 바와 같이, NaOH 용액으로 일차 흡수 후 CaI_2 분말제조 방법은 요오드 흡수효율은 좋으나 CaI_2 로의 화학전환율이 매우 낮다. 따라서 분리된 요오드 기체와 CAP를 직접 반응시켜 CaI_2 로 화학전환 특성을 분석하였다. 이 경우 CAP 농도는 용액내로 흐르는 요오드 기체 총 양의 최대 3배까지로 설정하여 CAP 농도 변화에 따른 영향을 평가하였고, 각 단의 용액부피는 250 ml로 동일하게 하여 2단으로 흡수 반응시켰으며, 흡수반응이 완료된 후 180℃에서 유기물과 함께 용액을 증발시켜 분말을 얻어내었다. 그림 4-8은 CAP에 의한 직접전환 반응에 의하여 제조된 분말 사진으로서 NaI 형태의 분말과 비교하여 옅은 갈색을 띠고 있었다.

이상과 같이 NaOH 및 CAP를 이용하여 제조된 분말의 XRD 분석을 수행하였으며 표 4-5에 각 시료 특성을 요약하였고 그림 4-9에 도식하여 상호 비교하였다.

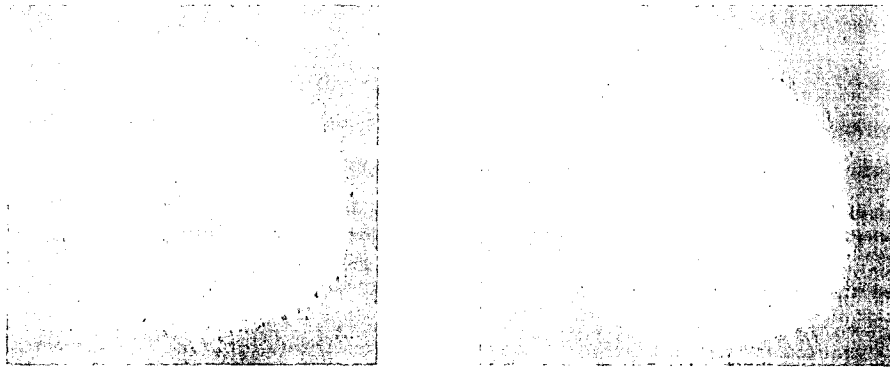


그림 4-8. CAP에 의한 직접전환 반응에 의하여 제조된 분말 사진.

표 4-5. XRD 분석 시료의 특성

시료명	제조 특성
Na-I-CAP-1	NaOH 용액(1.5 N)에 흡수시킨 후 CAP 농도를 요오드 몰농도의 3배로 하여 전환반응시켜 제조된 분말
Na-I-CAP-2	NaOH 용액(1.5 N)에 흡수시킨 후 CAP 농도를 동일 몰수로 하여 전환반응시켜 제조된 분말
CAP-1	CAP 농도를 요오드 초기 몰농도의 3배로 하여 전환반응시켜 제조된 분말
Na-I-1	NaOH 용액(1.5 N)에 흡수시킨 후 전환 반응시켜 제조된 분말
Na-I-2	NaOH 용액(1.5 N)에 흡수시킨 후 전환 반응시켜 제조된 분말

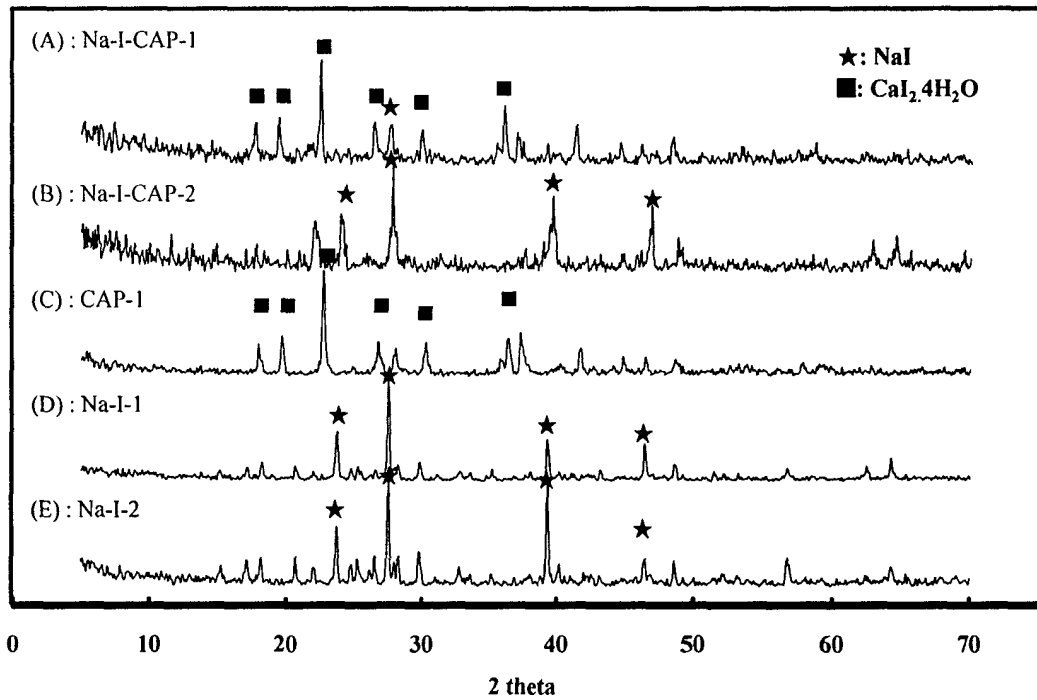


그림 4-9. 제조방법에 따른 분말의 XRD 분석 피크.

XRD 분석을 통하여 제조된 분말의 전환 특성을 보면, 먼저 NaOH 및 Na₂S₂O₃ 용액으로 요오드기체를 흡수후 제조된 분말의 XRD 분석 결과를 보면 (그림 4-9(D), (E) 참조) 거의 대부분 NaI 피크만이 검출되고 다른 불순물이 없는 것으로 나타나 95% 이상의 순도를 가지는 NaI 분말을 쉽게 제조할 수 있음을 재확인하였다. 또한 CAP 용액에 요오드를 직접 흡수시킨 후 전환반응에 의하여 제조된 분말의 XRD 분석 결과를 그림 4-9의 (A), (B)에 나타내었는데, CAP 농도를 요오드 총 몰농도와 동일하게 하고 제조된 분말(그림 4-9 (B))은 대부분이 NaI형태로서 CaI₂는 미량 존재함을 알 수 있었다. 이는 CAP 농도가 낮을 경우 CaI₂ 형태로 화학전환이 매우 어렵다는 것을 알 수 있었다. 그러나 CAP 농도를 총 요오드 몰농도의 3배로 설정하고 제조된 분말의 XRD 분석결과를 보면 (그림 4-9 (A) 및 (C))에 나타난 바와 같이 NaI 이온 및 요오드 이온의 CaI₂로의 전환율은 불순물 피크를 고려할 경우 약 80%이상으로 판단된다. 그러나 제조된 분말은 CaI₂·4H₂O 형태로서 수화물을 제거하기 위해서 TG 분석을 통하여 2차 열처리조건을 설정하였다.

제 3 절 제조된 CaI_2 분말의 화학적 특성 분석

1. CaI_2 형태 분말의 순도 향상을 위한 제조 조건 도출

앞서 언급한 바와 같이 Calcium Acetate Precursor를 이용하여 제조된 CaI_2 분말은 용액에서의 반응에 의한 영향으로 수화물이 존재하고 수화물은 표적물질용 압분체 제조시 및 소멸처리시에 큰 단점으로 작용한다. 따라서 CaI_2 분말의 순도를 향상시키기 위한 수화물 제거를 위한 열적 처리 조건 도출을 위하여 $\text{CaI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 형태 분말의 열중량 분석을 수행하였으며 이를 그림 4-10에 도식하였다.

그림 4-10에서 보여주는 바와 같이 180°C 부근에서 1차 무게 감량이 일어나고 400°C 부터 무게 감량이 크게 일어났는데 이는 유리수가 먼저 탈착되고 CaI_2 와 배위 결합 수화물은 보다 고온에서 떨어진다는 것을 의미한다. 즉 CaI_2 와 결합되어 있는 수화물을 완전 제거하기 위해서는 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 범위에서 1시간 후속처리가 필요한 것으로 나타났으며, 최종 열처리 후 무게 감량이 약 25%였는데 이는 수화물의 함량($4\text{H}_2\text{O}$)을 고려할 경우 이론 무게 감량이 약 20%인 점을 고려하면 수화물이 완전 제거된 것으로 판단된다.

이상과 같이 $\text{CaI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 형태 분말을 500°C 에서 2시간 열처리 한후 수화물을 제거하고 열처리된 분말을 XRD 분석을 수행하였으며 이를 그림 4-11에 도식하였다. 분석 결과, 그림 4-11 (B)에 나타낸 바와 같이 대부분 CaI_2 피크만 확인되어 분말 순도는 크게 증가하였으며 불순물 함량이 미미한 점을 고려하면 분말 순도는 98% 이상이 되는 것으로 판단된다.

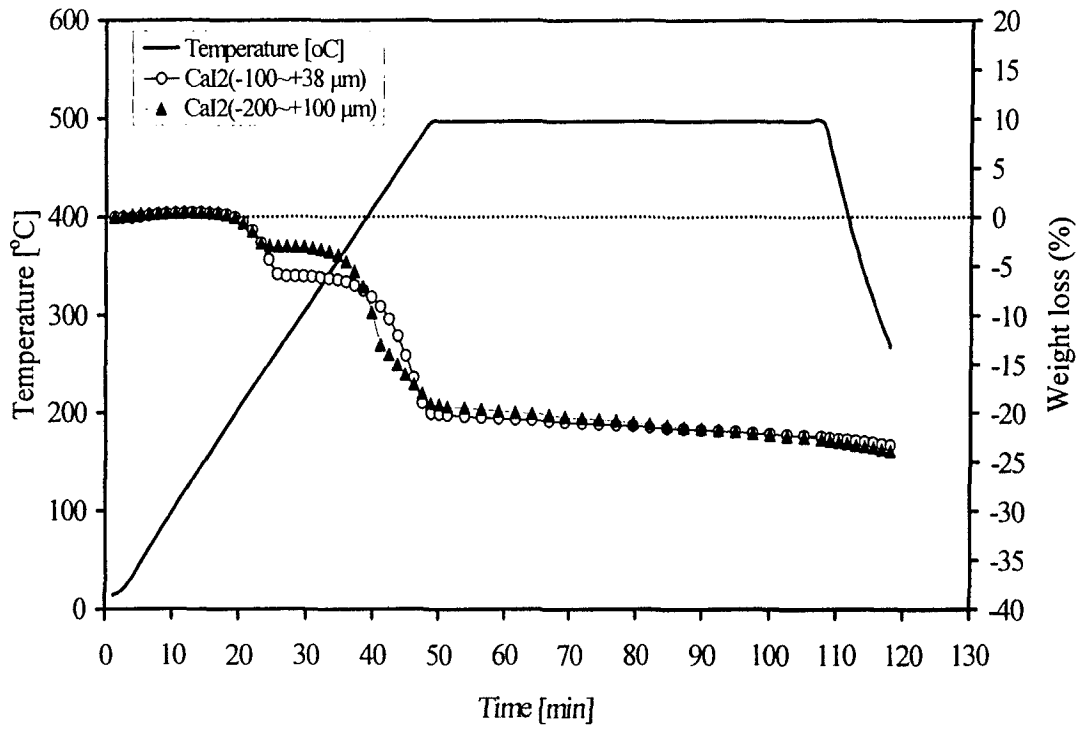


그림 4-10. 제조된 $\text{CaI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 형태 분말의 열중량 분석.

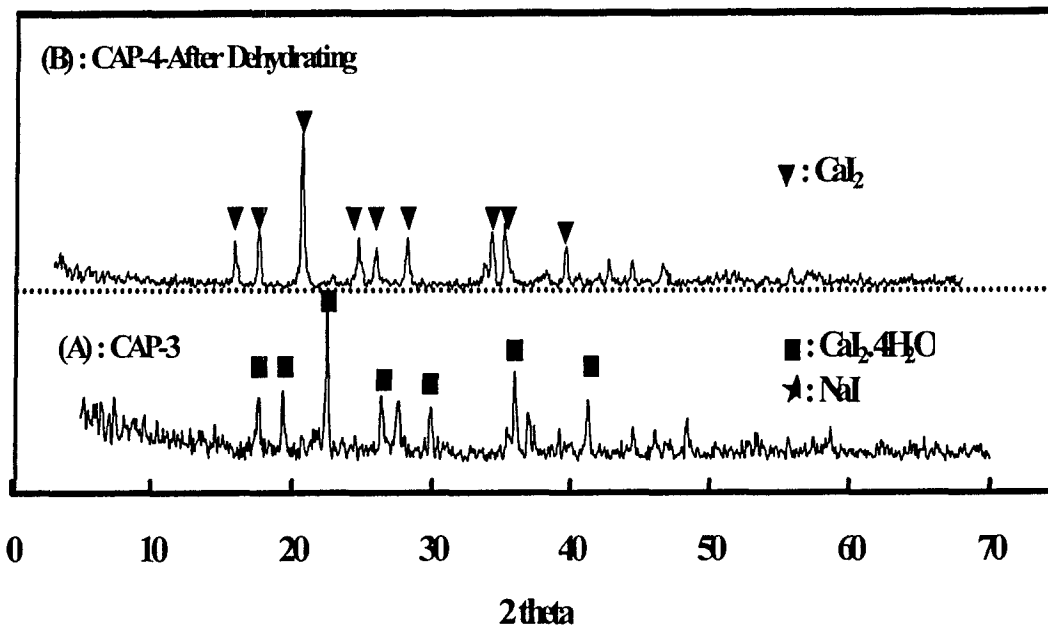


그림 4-11. $\text{Ca}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 분말의 열처리 후 제조된 분말의 XRD 분석 피크.

Na¹³¹I 방사성 요오드를 이용하여 상기에 설정된 공정조건을 적용하여 요오드 핵종의 화학전환 특성을 분석하였으며 초기 요오드의 거의 전량이 분말로 전환됨을 확인하였다. Na¹³¹I 방사성 요오드와 Na¹²⁷I를 혼합하여 요오드 총 농도가 0.05 mol/L로 제조하고, CAP 농도가 요오드 농도의 3배가 되게 주입한 후 24시간 전환 반응시키고 증발 건조 후 얻어진 분말내 ¹³¹I의 방사능을 측정한 결과 초기에 주입한 Na¹³¹I내 요오드 방사능의 약 95%로서 대부분 분말로 요오드가 전환되었음을 검증하였다.

2. 펠렛형 압분체 제조 특성

실제 요오드 장수명핵종의 소멸처리에 사용 가능하도록 최종 제조된 분말을 이용하여 펠렛형 압분체 제조 특성을 분석한 결과, 수화물을 제거시킨 분말의 압분성이 더 우수함을 나타내었다(그림 4-12 참조). 즉 수화물을 제거함으로써 압분성이 더 향상되어 이론밀도의 95% 정도의 펠렛형 압분체를 제조할 수 있었다.

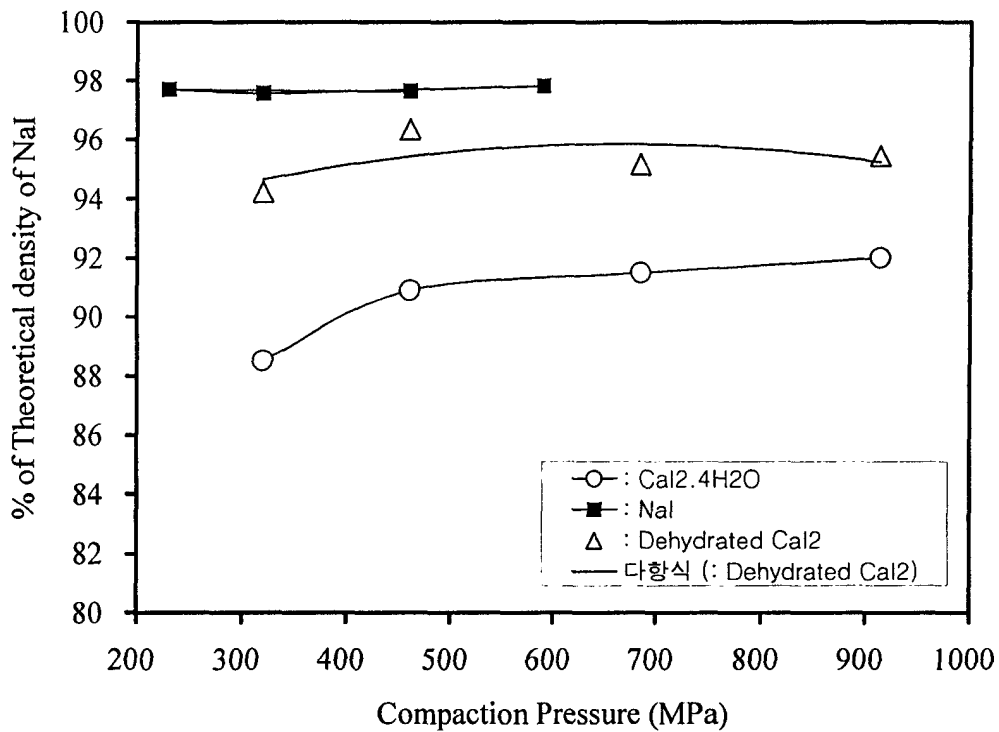


그림 4-12. 제조된 분말 이용 압분압력별 압분체 펠렛의 이론밀도 % 비교.

3. 방사성 요오드 소멸처리용 표적물질 제조 공정도

사용후핵연료 고온 voloxidation 공정으로부터 방출된 장수명 핵종인 방사성 요오드는 고온용 흡착제인 은교환 제올라이트(AgX)에 포집되며, 포집된 요오드를 소멸처리용 표적물질로 제조하기 위해서는 먼저 흡착제로부터 요오드를 회수하고 표적물질의 화학적 형태를 고려하여 제조 공정이 설정되어야 한다. 따라서 이상의 제조 실험 결과를 바탕으로 NaI 형태 및 CaI₂ 형태의 방사성 요오드 소멸처리용 표적물질 제조 공정도를 설정하고 이를 그림 4-13에 도식화 하였다.

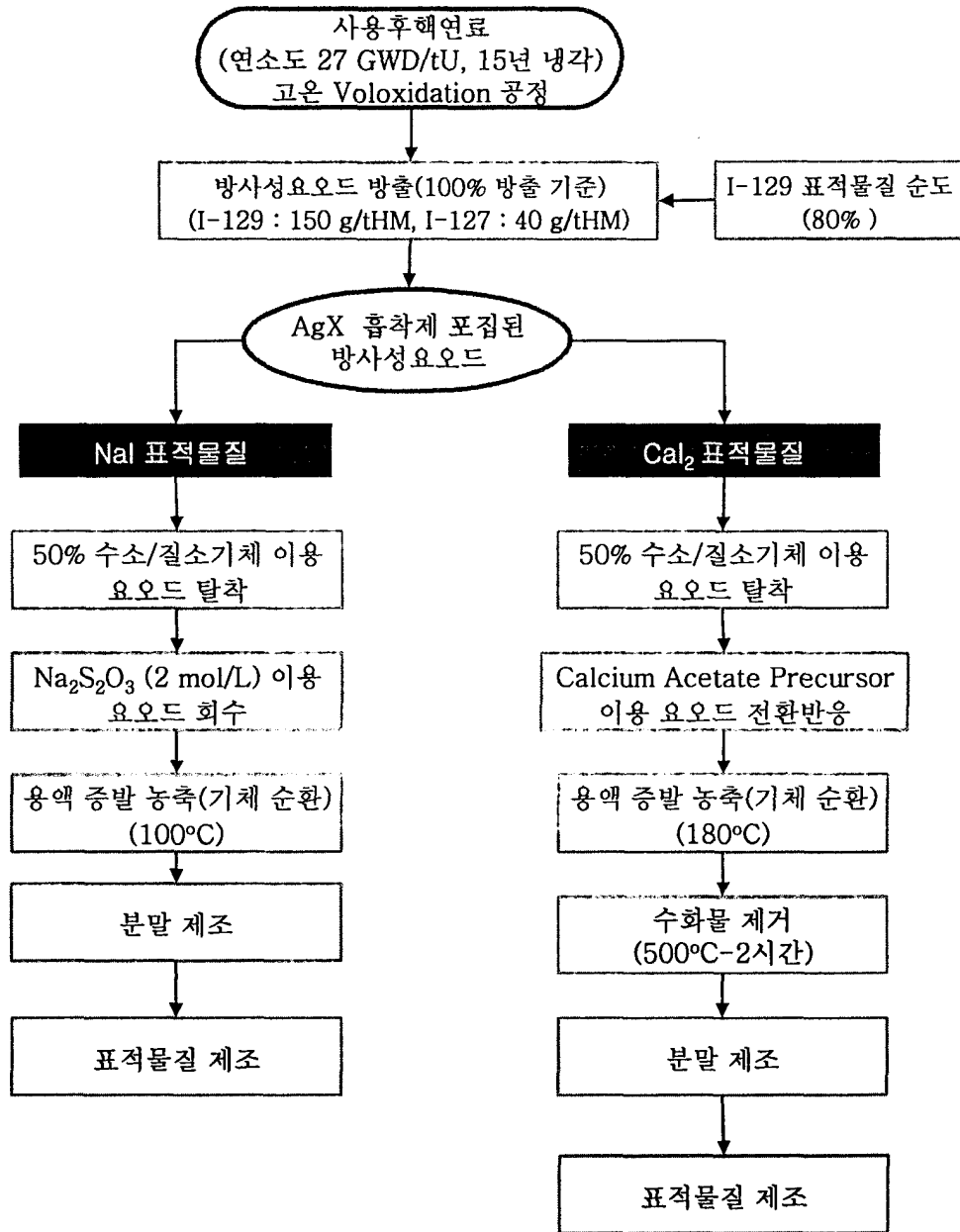


그림 4-13. 장수명핵종인 방사성 요오드 소멸처리용 표적물질 제조 공정도.

제 3 장 결 론

요오드 흡착제(AgX)로부터 분리된 요오드이온의 NaI로의 화학전환 및 용액 증발에 의한 분말제조 후 특성 분석 결과 순도 98% 이상의 NaI 분말제조가 가능함을 확인하였다.

- 분리된 요오드를 CAP 반응용매를 이용하여 직접 화학전환 반응시킨 후 제조된 분말 특성분석 결과 전환율이 약 30%인 Ca 무기물계열(CaCl_2 , CaBr_2) 반응용매보다 CaI_2 로의 전환율은 약 80%로 증대되어 90%전환율 연구목표보다 약간 낮게 나타났지만 요오드회수 및 분말제조 기본조건을 수립하였다.
- 요오드 흡착제(AgX)로부터 분리된 요오드 이온의 NaI로의 화학전환 및 분말제조하여 순도 98%이상 NaI 분말제조가 가능함을 재확인하였고, 분리된 요오드와 Calcium Acetate Precursor (CAP)와의 직접 반응에 의한 CaI_2 분말로의 화학적 전환율을 약 80%까지 증대시켰다.
- CaI_2 형태 분말의 순도 향상을 위한 제조 조건을 도출한 결과, 수화물을 완전 제거하기 위해서는 400 ~500℃ 범위에서 1시간 후속처리가 필요하며 열적 처리후 분말 순도는 98%이상이었고, Na^{131}I 방사성 요오드를 이용하여 설정된 분말 제조 공정을 검증한 결과 초기에 함유된 요오드의 거의 전량을 분말로 전환 가능하였다. 이상의 연구 결과를 바탕으로 사용후핵연료 산화처리 공정으로부터 방출된 방사성 요오드를 회수하여 장수명 핵종 소멸 처리용 표적물질로 제조하기 위한 공정도를 제시하였다.

참 고 문 헌

- 4-1. L.H. Baetsle, Impact of Fission Product Partitioning and Transmutation of Np-237, I-129 and Tc-99 on Waste Disposal Strategies, Proc. of Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Separation and Transmutation, OECD Nuclear Energy Agency, Mito city, Japan, 299(1991).
- 4-2. C.D. Shmelev, V.A. Apse and G.G. Kulikov, Nuclear Energy Generation and Waste Transmutation using an Accelerator- Driven Intense Thermal Neutron Source, Los Alamos, LA-UR-91-2601, USA (1991).
- 4-3. A.N. Shmelev, V.A. Apse and G.G. Kulikov, Some Basic Advantages of Accelerator-Driven Transmutation of Minor Actinide and Iodine-129, Proc. of International Conference on Accelerator-Driven Transmutation Technologies and Applications, Las-Vegas, July, USA (1994)
- 4-4. M. B. Setiawan and A. Kitamoto, "Study on Multi-recycle Transmutation of LLFP in Light Water Reactor", Annals of Nuclear Energy, 28(2001).
- 4-5. Youngheee Kim, T.Y. Song, W.S. Park, Reactor Physics Study on the TRU-Loaded HYPER Core, Proc. of Korea Nuclear Society, Gyeongju, July, Korea (2003).
- 4-6. J.A. Rawlins, J.J. Holmes, et al., CURE : Clean Use of Reactor Energy, Westinghouse Hanford Company, WHC-EP-0268 (1990).

- 4-7. E. Ichimura, N. Takaki, R.P.C. Schram and R.K. Meulekamp, K. Bakker, "Iodine Transmutation Studies using Metal Iodide Targets", J. of Nuclear Materials, 334 (2004).
- 4-8. Yoshiro Shirasu and Kazuo Minato, "Selection of Chemical Forms of Iodine for Transmutation of ^{129}I ", J. of Nuclear Materials, 320, 25 (2003).
- 4-9. D.W. Wootan, D.P. Jordheim and W.Y. Matsumo, "Irradiation Test of Tc-99 and I-129 Transmutation in the Fast Flux Test Facilities", Trans. ANS, 125 (1991).
- 4-10. R.J.M. Konings, "Transmutation of Iodine : Results of the EFTTRA-T1 Irradiation Tests", J. of Nuclear Materials, 244, 16(1997).
- 4-11. C. Ingelbrecht, J. Lupo, K. Raptis, T. Altzitzoglou and G. Noguere, " ^{129}I Targets for Studies of Nuclear Waste Transmutation", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A 480, 204 (2002).
- 4-12. R.P.C. Schram, K. Bakker and E. Ichimura, Iodine Transmutation Experiments in the High Flux Reactor, Golbal 2003, New Orleans, LA, USA, November, 812 (2003).
- 4-13. G. Modolo and R. Odoj, "Investigations on the Partitioning of ^{129}I from Silver-impregnated Silica in Preparation for Future Transmutation", Nuclear technology, 117, Jan. 80 (1997).
- 4-14. 박 근일, 김 인태 등, 장수명 핵종 소멸처리 기술개발-염폐기물 처리기술 개발 : 제 4 부 요오드 회수 및 표적물질 제조 기술개발, KAERI/RR-2429/2003, 과학기술부 (2003)

서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드
KAERI/RR-2819/2006			
제목 / 부제	염폐기물 처리기술개발		
연구책임자 및 부서명	김인태, 선진핵주기공정개발그룹		
연구자 및 부서명	김준형, 김환영, 김정국, 양희철, 조용준, 박근일, 이성호, 강영호, 황성찬, 김응호, 송태영, 박환서, 이재희, 은희철, 양태훈(선진핵주기공정개발그룹)		
출판지	발행기관	한국원자력연구원	발행년
			2007
페이지	487p.	도표	있음(○), 없음()
			크기
			A4
참고사항			
공개여부	공개(○), 비공개()	보고서종류	연구보고서
비밀여부	대외비(), — 급비밀		
연구위탁기관	과학기술부	계약번호	
초록 (15-20줄내외)	<p>제올라이트4A를 이용하여 Cs의 핵종제거특성을 조사하였으며, LiCl 염폐기물의 고정화조건 및 수화학적 안정성을 평가하였다. 염폐기물의 직접고화에 대한 대안적 방법으로 서운셀화법을 이용하여 염폐기물을 안정화시키고 유리매질을 이용하여 고형화시키는 방법(GRSS법)을 개발하였고 최적물질계인 Si-P-Al계를 이용하여 염폐기물을 저온에서 화학적으로 전환시켜, 높은 열적, 수화학적 안정성을 얻었으며 제올라이트를 이용한 고화 방법에 비해 두 배 이상의 높은 처리효율을 얻었다. 전해정련 공정에서 발생하는 LiCl-KCl 공용염폐기물의 재생/재활용을 위하여 산소분산 방법을 이용하는 희토류 핵종의 산화/침전 및 휘발/응축공정으로 구성되어 있는 공정을 개발하였다. 산소분산 방법을 이용하여 희토류 핵종의 99.9% 이상을 침전물로 전환시킬 수 있었으며 분리된 침전물층에서 순수공용염을 휘발/응축공정을 이용하여 회수함으로써 전체 발생 공용염폐기물 중 95% 이상의 순수 공용염을 재생/재활용할 수 있었다. 또한 최종적으로 발생된 핵종 잔류물은 고화처리가 용이한 산화물로 전환시키는 일련의 공정기술을 개발하고 각각의 단위공정에 대한 운전특성을 파악하였다. 사용후핵연료에서 방출된 방사성 요소인 포집용 흡착제(AgX)로부터 회수된 요소의 NaI, CaI₂ 형태 표적물질 제조용 고순도(> 98%) 분말 제조 및 제조공정도를 제시하고 아울러 NaI 형태를 포함한 적정 표적물질로의 화학적 전환을 위한 반응 특성 기본자료를 확보하였다.</p>		
주제명키워드 (10단어내외)	<p>염화물계 염폐기물, 제올라이트, 재생/재사용, 졸겔공정, 고화, 침출특성, 요소드분말, 산화/침전, 감압증류, 희토류염화물</p>		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.	Sponsoring Org. Report No.	Standard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/RR-2773/2006			
Title / Subtitle	Development of Waste Salt Treatment Technology		
Project Manager and Department	In-Tae Kim, Advanced Fuel Cycle Process Development Group		
Researcher and Department			
J-H Kim, H-Y Kim, J-K Kim, H-C Yang, Y-Z Cho, K-L Park, S-H Lee Y-H Kang, S-C Kang, E-H Kim, T-Y Song, H-R Jang H-S Park, J-H Lee, H-C Eun, T-H Yang (Advanced Fuel Cycle Process Development Group)			
Publication Place	Daejeon	Publisher	Korea Atomic Energy Research Institute
Page	487p.	Ill. & Tab.	Yes(<input type="radio"/>), No (<input type="radio"/>)
Note			
Open	Open(<input type="radio"/>), Closed(<input type="radio"/>)		Report Type
Classified	Restricted(<input type="checkbox"/>), <input type="checkbox"/> Class Document		Research Report
Sponsoring Org.	Ministry of Science and Technology		Contract No.
Abstract(15-20 Lines)	<p>In a research on the LiCl waste salt treatment, the characteristics on the selective removal of radionuclides and the immobilization of salt waste have been evaluated by using zeolite 4A. As an alternative for the immobilization method, the GRSS (Gel-Route Stabilization /Solidification) method was established by evaluating gel-forming material systems, thermal stability, leach-resistance and etc. For recycle/reuse of LiCl-KCl waste salt from electro-refining process, a precipitation by a reaction with oxygen and a successive distillation method were developed. By a oxygen sparging method about over 99.9% of rare-earth chlorides were converted to precipitates(oxychlorides and oxides). After phase separation(upper pure salt phase and precipitate phase). the remaining pure salt was recovered from the rare earth precipitates by a vacuum distillation and condensation process. Using these recycle/reuse technology over 95% of pure salt can be recovered. Finally, the remaining rare-earth precipitates were converted to stable oxide form which are very adequate form for final waste form fabrication. Manufacturing and flow sheet for conversion of recovered iodine from silver ion-exchanged adsorbent(AgX) to target material powder of NaI and CaI₂ was obtained. Furthermore, chemical conversion characteristics of radioiodine using the NaI isotope were evaluated by applying the established process condition.</p>		
Subject Keywords (About 10 words)	waste chloride salt, zeolite, recycle/reuse, sol-gel process, solidification, leach-resistance, CaI ₂ powder, oxidation/precipitation, vacuum distillation, rare-earth chloride		