2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

블랜딩에 의한 폐LiCl 용융염의 고정화 특성

Immobilization Characteristics of Molten LiCl Salt Waste by Blending

김정국, 이재희, 김준형
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

건식처리 공정의 Li-환원 단계서 발생한 폐용융염(Waste salt)을 처리하기 위해 단순혼합 방식인 블랜딩 방식을 이용하였으며, 고온에서도 Cs 및 Sr과 같은 핵분열생성물을 이온교환 및 흡착하는 제올라이트 A를 고정화 매질로 선택하였다. 블랜딩은 직접-블랜더와 V-형 블랜더 장치를 이용하였으며 장시간 혼합에 있어 V-형 블랜더가 더 좋은 효율을 보였다. 따라서 V-형 블랜더를 이용하여 제조한 고정화 생성물의 결정구조 및 자유염 특성의 고찰과 반응온도 및 반응시간 등의 조업조건 변화에 의한 통한 특성규명을 수행하였다. 그 결과 직접-블랜더에서 나타나지 않았던 LiCl*H_2O 상과 NaCl이 minor 상으로 나타났고, 혼합비, r(=LiCl/zeolite)이 1.0이고 반응시간이 20 hr, 고정화 온도가 500 ℃인 조건에서 NaA 결정이 Li-NaA로 변하는 것을 확인하였다. 또, 반응시간이 10 시간인 경우는 NaCl 결정상에 비해 LiCl*H_2O 결정상의 XRD 패턴이 더 큰 intensity를 보였으며 자유염이 상대적으로 증가하였다. 이로부터 고정화 반응시간은 최소 15 시간 이상 유지시켜야함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

In order to treat a waste salt from Li-reduction of pyrochemical process, a simple blending process with zeolite A, which could incorporate fission products such as Cs and Sr, were used. A V-type blender, with better efficiency in long-time mixing, was used in investigation of a crystal structure of a salt-loaded zeolite(SLZ) and free salt, in characterization of the SLZ according to operating condition, reaction temperature and time. LiCl*H_2O and NaCl were not shown in SLZ by direct-blending, but shown as the minor phases in that by V-type blending. And, NaA phase was transformed to Li-NaA phase at a mixing ratio of LiCl to zeolite, r=1.0, reaction time of 20 hrs, and reaction temperature of 500 ℃. A XRD pattern of LiCl*H_2O in SLZ with reaction time of 10 hrs showed higher intensity than that of NaCl, and the free salt also increased more, which suggested that the reaction time should not be maintained less than 15 hrs.

1. 서 론

사용후핵연료 차세대 관리 공정은 고온의 LiCl 용융염조에서 산화물 핵연료를 전해환원에 의해 우라늄 금속으로 환원시키는 기술로 다량의 LiCl 염과 Cs, Sr과 같은 고발열성 핵분열 생성물이 함유된 폐용융염(Waste salt)이 발생한다. 이러한 폐용융염은 수용성이며, 방사선에 잘 분해되므로 폐기물 처분수용기준에 적합하도록 안정성을 높이는 처리를 해야 한다. 현재 고온 균일혼합의 하나인 블랜딩(blending) 방식이 염폐기물을 고정화시키는 한 기술로 알려져 있고, 923 K의 고온에서도 Cs, Sr과 같은 핵종을 이온교환 및 흡착하는 능력을 지닌 제올라이트 A가 가장 적당한 것으로 보고되고 있다.[1,2] 블랜더 장치로는 직접-블랜더(Direct-blender)와 V-형 블랜더(V-type blender)가 주로 사용되며, 지금까지 직접-블랜더를 이용하여 연구가 수행되어져 왔다. 그러나 직접-블랜더에 비해 V-형 블랜더가 장시간 후의 혼합율이 우수하므로[3] V-형 블랜더로의 장치 변경에 따른 블랜딩 특성 연구를 수행하고자 하였다. 본 연구에서는 먼저 직접-블랜더에서 구한 염과 제올라이트와의 적절한 혼합비인 r(=LiCl/zeolite) 1.0의 조건에서 V-형 블랜더와 비교한 후 반응온도 및 반응시간에 따른 결정구조, 자유염 특성에 대해 알아보았다.

2. 실험 장치 및 방법

본 연구에 사용된 Blending 혼합장치인 V-형 블랜더 장치를 Fig. 1에 보였다.

블랜더 장치는 스테인리스(SUS)-316으로 제조되었으며, 열전대와 연결되어 650±2℃로 조절되는 저항식 원통형 가열로 내에 위치하고 있다. 반응기의 중간에 외부로 통하는 튜브 및 차단용 밸브가 설치되었는데, 이는 실험 전 또는 중간에 반응로 내부를 진공으로 유지하기 위해 진공펌프와 연결되어 있다.

CsCl과 $SrCl_2$가 혼합된 LiCl과 미리 정한 혼합비율에 따라 탈수된 제올라이트를 블랜더에 주입한 후 밀봉시킨다. 밀봉된 블랜더 내부에서 외부로 연결된 튜브와 진공펌프를 연결시키고, 튜브에 연결된 밸브를 열어 10^{-2} torr 이하가 되도록 한 후 밸브를 닫아 진공상태를 유지시킨 상태에서 진공펌프와의 연결된 튜브를 분리하고 블랜딩 혼합기를 회전시킨다. 블랜딩 혼합기가 회전되는 가운데 가열로의 온도를 650±2°C 까지 상승시킨다. 반응온도에 이르면 회전을 중지시키고 다시 진공펌프와 연결시켜 차단밸브를 열어서 내부에 발생된 기체를 제거시켜 진공이 유지되도록 하였다.

상온까지 냉각된 블랜더는 플랜지를 분리하여 내부에 생성된 결정화 생성물, 즉 염함유 제올라이트를 회수하여 용기에 담아 밀봉한 후 글로브 박스 내에 보관하였다.

블랜딩 혼합으로 제조된 고상시료는 Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES, Perkin-Elmer, Optima 4300)를 이용하여 Cs, Sr, Al, Si 원소를, Atomic Absorption Spectroscopy (Perkin-Elmer, 3100)를 이용하여 Li, Na 원소를 분석하였다. 자유염 측정을 위해 제조된 용액 중의 Cl-ion의 분석은 Ion Chromatography (Dionex DX-100)를 이용하였다.

고정화 생성물의 결정 구조는 X-ray Diffractometer (Philips, X'pert MPD)을 이용하여 Cu-target으로 분석하였다.

자유염 측정 결과는 아래 식을 이용하여 얻었다.

Fig. 1. The photograph of V-type blender.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정구조 특성

지금까지의 직접-블랜더에 의한 폐용융염 처리 특성 결과를 보면 혼합비, r(=LiCl/zeolite)이 1.0이고, 반응온도 650 ℃, 반응시간 20 시간이었을 때 Cs와 Sr이 가장 많이 함유되는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 동일한 조건에서 V-형 블랜더와 특성을 비교한 후 V-형 블랜더의 조업조건별 특성에 대해 살펴보고자 하였다.

r=1.0, 반응온도 650 ℃, 반응시간 20 시간, 회전수 5 rpm의 동일한 조건에서 직접-블랜더와 V-형 블랜더의 결정구조 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 동일한 조건에서 rpm의 변화에 따른 결정구조 변화는 없었다.

Fig. 2를 보면 직접-블랜더에서 나타났던 Li_8Cl_2-Sod의 결정구조가 V-형 블랜더에서는 약하게 나타났고, Li-A 결정이 major 상으로 나타났다. 그리고 NaCl 및 LiCl*H_2O의 결정구조가 minor 상으로 나타나는 결과를 볼 수 있다. 이러한 결과로 직접-블랜더에 비해 V-형 블랜더에서 혼합된 제올라이트 A의 표면에 제올라이트 결정 내부에 포유되지 못한 미반응의 자유염과 폐용융염이 존재함을 알 수 있다. 직접-블랜더에서의 결과로는 제올라이트 A에서 빠져 나온 Na이온의 거동이 불확실하게 나타났었다. 이에 비해 V-형 블랜더에서 보인 NaCl과 LiCl*H_2O의 결정이 형성됨을 확인함으로써 앞서 선행된 연구결과에 대한 수정이 필요함을 시사한다. 비록 미반응의 폐용융염이 직접-블랜더에 비해 V-형 블랜더가 더 많이 존재할지라도 Cs와 Sr이 내포된 양으로 볼 때는 유사한 결과를 보였다. 또한 V-형 블랜더에서 SrO의 결정구조가 뚜렷하게 나타나는 결과를 얻었다.

지금까지 알려진 연구에 의하면 용융염과 제올라이트 A를 500 ℃에서 혼합하여 블랜딩 할 경우 제올라이트의 결정구조가 존재하는 것으로 보고되었다[4,5]. 이에 비해 본 연구의 반응온도는 650 ℃로 더 높은 온도로 설정되어 있다. 아마도 이러한 반응온도에 의해 제올라이트 결정구조가 전이되는 것으로 판단되어 동일한 조건에서 500 ℃의 반응온도를 유지한 후 그 결과를 확인하기 위한 실험을 통해 Fig. 3의 결과를 얻을 수 있었다.

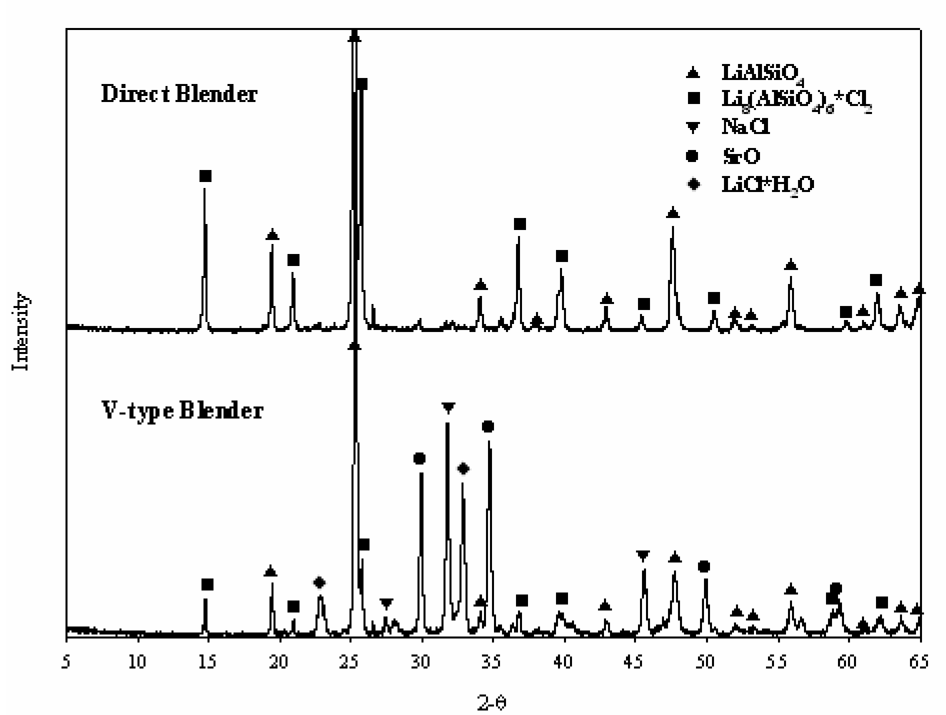

Fig. 2. The comparative XRD patterns of V-type and Direct Blender(r=1.0, LiCl+CsCl+$SrCl_2$, Zeolite 4A bead, 650 °C, 5 rpm, 20 hr).

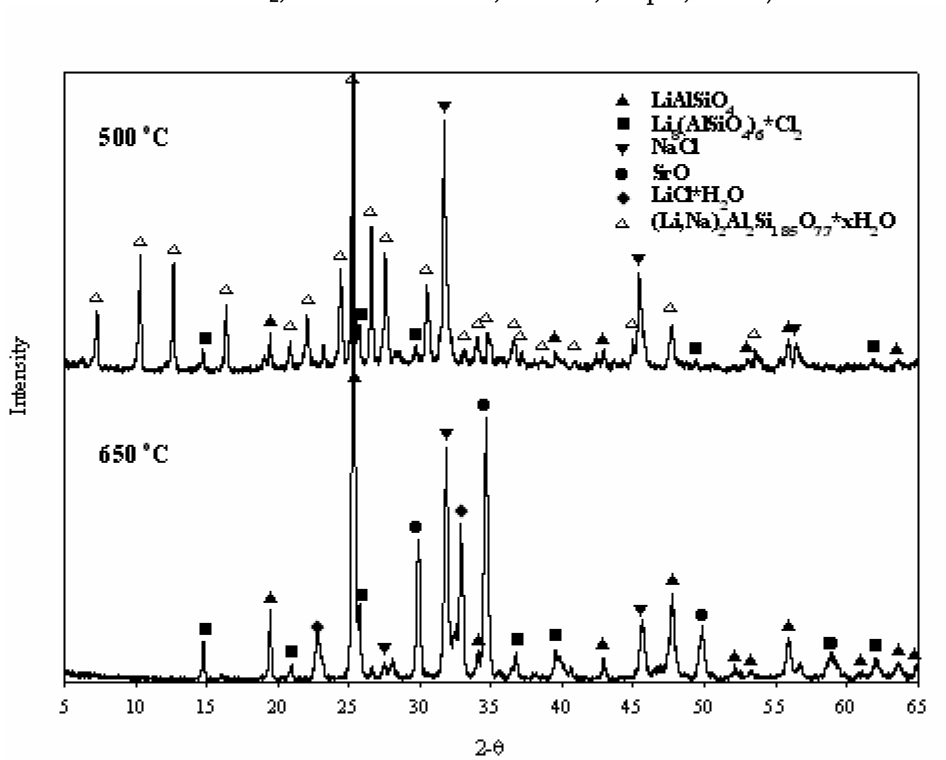

Fig. 3. The comparative XRD patterns of V-type and Direct Blender(r=1.0, LiCl+CsCl+$SrCl_2$, Zeolite 4A bead, 17 rpm, 20 hr).

Fig. 3을 보면 반응 조업온도인 500 ℃와 650 ℃의 결정구조가 상이한 차이를 보임을 알 수 있다. 500 ℃의 반응온도에서 제조된 염함유 제올라이트(Salt-Loaded Zeolite, SLZ)의 결정은 주로 제올라이트 A의 Na-이온이 일부 Li-이온으로 대체되어 Li-NaA 제올라이트가 뚜렷하게 보였다. 이에 비해 650 ℃의 반응온도에서는 지금까지 보였던 제올라이트 A의 결정구조가 사라지고 Li-A와 Li_8Cl_2-Sod 결정이 형성되고 반응온도의 영향으로 생성된 미반응의 염과 제올라이트에서 빠져 나온 Na-이온으로 인해 NaCl 및 $LiCl{*}H_2O$의 결정이 형성되는 듯하다. 하지만 500 ℃의 반응온도에서 제조된 SLZ는 Fig. 4와 같이 백색의 결정이 눈으로 확인할 수 있을 정도로 많이 생성되었다. 이러한 제올라이트 외부에의 결정으로 아마도 고정화 생성물의 표면에는 자유염이 상대적으로 적을 것으로 예상된다. 하지만 500 ℃의 반응온도에서 생성된 백색의 물질이 LiCl인지 NaCl인지에 대한 결과분석은 아직 이루어지지 않은 상태다. 이에 대한 결과해석은 후행연구에서 밝히고자 한다.

650 ℃의 반응온도에서 SLZ가 만들어지기 위한 최적의 조건을 찾기 위해 동일한 조건에서 반응시간을 10, 15, 20 시간으로 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

반응시간 변화에 따른 결정구조는 거의 유사하였으나 $LiCl{*}H_2O$의 결정구조 변화가 가장 뚜렷하게 보였다. 반응시간이 15 시간이상의 조건에 비해 10 시간인 경우 $LiCl{*}H_2O$의 결정이 NaCl 보다도 큰 결과를 보였다. 이로 인해 미반응 폐용융염이 제올라이트로부터 빠져나온 Na 이온에 비해 많기 때문에 반응이 완전하지 못한 것으로 판단된다. 따라서 Na 이온과 Li 이온의 상호 반응이 이루어지기 위해서는 15 시간 이상의 조업시간이 요구된다고 할 수 있다.

Fig. 4. The photograph of SLZ after reaction(r=1.0, LiCl+CsCl+$SrCl_2$, Zeolite 4A bead, 500 °C, 17 rpm).

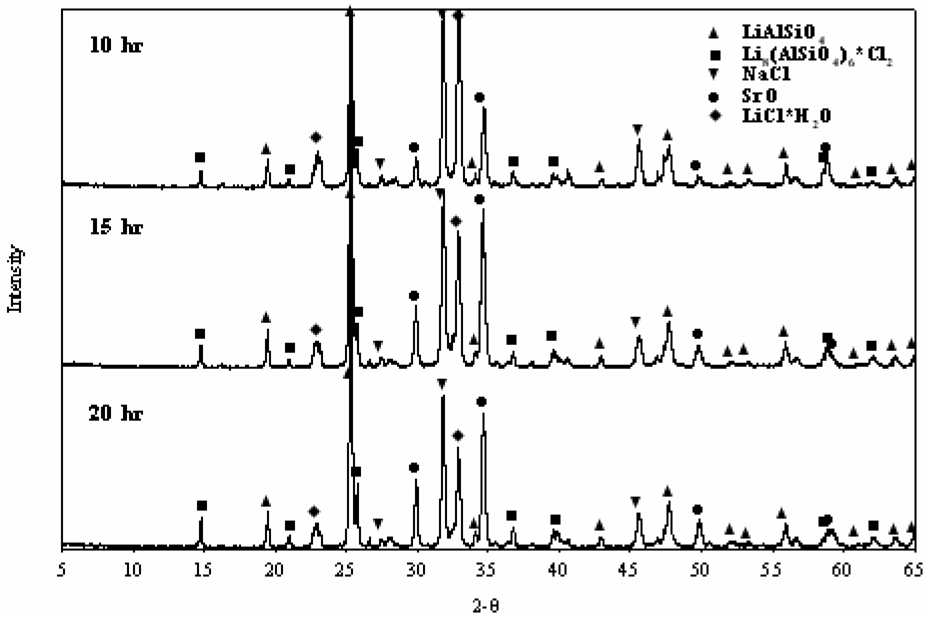

Fig. 5. The photograph of SLZ after reaction(r=1.0, LiCl+CsCl+$SrCl_2$, Zeolite 4A bead, 650 °C, 10 rpm).

3.2 자유염(Free salt) 거동 특성

블랜딩 혼합 방식으로 제조한 SLZ의 경우 제올라이트 세공이나 결정격자에 붙잡히지 않는 자유염(Free salt)의 경우 물과 접촉할 경우 쉽게 녹아 나오므로 적정 혼합비를 판단하기 위해 측정한다. 이로 인해 본 연구에서는 직접-블랜더와 V-형 블랜더에서 제조된 SLZ의 자유염을 비교하고, V-형 블랜더에서 반응온도와 반응시간에 따른 자유염의 변화에 대해 알아보았다. 이에 대한 결과를 Table 1에 요약했다.

Table 1 Effect of operating conditions on free chloride concentration

	20 hr, 650 ℃, 5 rpm		V-type Blender				
	Direct Blender	V-type Blender	20 hr, 17 rpm		650 ℃, 10 rpm		
			500 ℃	650 ℃	10 hr	15 hr	20 hr
Cl(wt.%)	9.6	10.5	6.0	12.0	16.0	12.3	8.3

Table 1에 나타난 결과를 보면 직접-블랜더에서 V-형 블랜더로의 장치변경에 따른 자유염의 변화는 그렇게 크지 않다고 판단된다. 이에 비해 V-형 블랜더에서 반응온도와 반응시간에 따른 자유염의 함량 변화는 다소 큰 변화를 보이는 결과를 얻을 수 있다. 먼저 반응온도에 대한 변화를 보면 앞에서 얻은 결정구조 변화에 대한 결과는 반응 후 제조된 SLZ 이외에 NaCl과 LiCl*H_2O 염이 다량 존재한다.

이러한 결과로 500 ℃의 반응온도에서 제조된 SLZ의 표면에 잔존하는 자유염은 상대적으로 650 ℃에서 제조된 SLZ에 비해 적을 것으로 보이고 또한 그 함량은

절반으로 감소하는 것으로 나타났다.
조업시간에 따른 자유염의 결과는 10 시간의 운전을 할 경우 16.0 wt.%의 높은 함량의 결과를 보이는 것에 비해 15 시간 이상 운전했을 때 약 4~6 wt.%가량 감소하는 결과를 얻었다. 따라서 이러한 결과로 자유염을 최소화하기 위해 최소 15 시간 이상으로 운전하는 것이 적절해 보인다.

4. 결 론

고정화 혼합비(=LiCl/zeolite), r이 1.0, 반응온도 650 ℃, 반응시간 20 hr, 회전수 5 rpm의 조건에서 직접-블랜더와 V-형 블랜더에서 제조한 고정화 생성물의 결정구조를 비교한 결과 직접-블랜더의 경우에서 보인 Li_8Cl_2-Sod 피크가 V-형 블랜더의 경우에서 제조된 것보다 감소하였고, SrO, NaCl 및 LiCl*H_2O 결정구조가 minor 상으로 생성되었을지라도 major 상인 Li-A가 나타나는 것은 유사한 결과를 얻을 수 있었다.
반응온도가 500 ℃인 경우 major 상이 Li-NaA였고, 제올라이트 A로부터 빠져나온 Na와 반응온도의 영향으로 미반응된 LiCl 염으로부터 생성된 백색의 결정이 다량 생성되는 것을 시각적으로 확인 가능하였다. 이러한 이유로 실제 SLZ 표면에 잔류하는 자유염은 상대적으로 절반가량 감소하는 결과를 얻었다.
반응시간을 10 시간으로 감소한 경우 제올라이트로부터 생성된 NaCl 이온보다 염으로부터 생성된 LiCl*H_2O 결정 피크가 더 크게 나타나는 결과를 얻었으며, 자유염의 함유량도 상대적으로 크게 나타났다. 이것은 제올라이트와 염과의 반응이 불완전하기 때문인 것으로 판단된다. 이와 같은 결과를 고려하면 SLZ 표면에 잔존하는 자유염을 최소화하기 위해서는 반응을 15 시간 이상 유지시켜야 한다.

5. 감 사

본 논문은 과학기술부의 원자력 중장기 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. Michele A. Lewis, Mark C. Hash, Candido Pereira, and John P. Ackerman, "Effect of heating on salt-occluded zeolite", American Ceramic Society Meeting and Exposition, Indianapolis Indiana, 1996.
2. Michele A. Lewis, Donald F. Fischer, and Londa J. Smith, "Salt-Occluded zeolites as an immobilization matrix for chloride waste salt", J. Am. Ceram. Soc., 76(11), pp 2826-2832, 1993.
3. A. Alexander, F. J. Muzzio, T. Shinbrot, "Segregation patterns in V-blenders", Chem. Eng. Sci., 58, pp 487-496, 2003.
4. L. R. Morss, M. A. Lewis, M. K. Richmann, and D. Lexa, "Cerium, Uranium, and Plutonium behavior in glass-bonded sodalite, a ceramic nuclear waste form", Proceedings of the 22^{nd} Rare Earth Research Conference Argonne, Illinois, 1999.
5. S. Y. Jeong, L. R. Morss, and W. L. Ebert, "Corrosion of glass-bonded sodalite and its components as a function of pH and temperature", Scientific Basis for Nuclear Management XXV Materials Research Society Fall Meeting, Boston, MA, 2001.