

LiCl-KCl 공융염 재생공정 발생 란탄계 폐기물의 세라믹 고화체 제조

안병길, 박환서, 김환영, 김인태, 조용준
한국원자력연구원, 대전시 유성구덕진동 150번지
bgan@kaeri.re.kr

1. 서론

사용 후 핵연료의 재활용 및 처분 부피 절감을 위해서 용융염을 사용하는 건식공정(pyrochemical process 혹은 pyroprocessing)은 2차 방사성폐기물의 발생량이 적고 공정이 간단할 뿐만 아니라, 핵 확산에 대한 저항성이 매우 크다는 장점이 있기 때문에 미래의 핵주기 기술로서 주목받고 있다. 건식 공정 중 전해 정련 공정에서 발생하는 폐 용융염 내에는 방사성 희토류(Nd, Ce, Y 및 La) 염화물이 존재하며, 이를 제거함으로써 재사용이 가능하다. 재생 공정은 LiCl-KCl 공융염에 Li_3PO_4 및 K_3PO_4 를 폐용융염에 투입하여 희토류 염화물을 Rare earth(RE)-phosphate로 침전 회수(약 90%)하고, 잔존 희토류 염화물(약 10%)은 산소 분산 방법에 의해 RE oxide/ oxychloride 혼합물로 침전 회수 된다. 이들 분말상의 방사성 희토류 혼합물은 최종 처분을 위해 안정한 고화체로 제조되어야 한다.

본 연구에서는 희토류 산화물 대상으로 개발된 ZIT 고화체질을 상기 폐기물 고화에 적합하도록 구성 성분비를 조절하여 제조공정이 단순한 분말 소결 공정에 의해 고화체를 제조하는 연구를 수행하였으며, 이들 고화체에 대한 XRD 및 PCT-A 침출 실험[1]을 통해 적정 ZIT 세라믹 고화체질을 도출하였다.

2. 본론

2.1 실험 방법

monazite계 세라믹 고화체 제조를 위해서 phosphate 화합물 원료는 CaHPO_4 를 합성하여 사용하였다. Binding matrix의 제조는 ZnO와 TiO_2 를 기본물질로 하여 내구성이 우수한 zinc titanite 세라믹을 제조하였으며 XRD 분석으로 확인 하였다. 부가적 binding matrix로는 SiO_2 및 B_2O_3 를 사용하였다. 고화대상 희토류 혼합물 중 RE phosphate는 안정한 monazite계 물질이며, 약 10% 존재하는 RE earth oxide/ oxychloride를 RE monazite화 하기 위한 CaHPO_4 함량은 반응

당량비로부터 5-13 wt%, zinc titanate는 64.5-72.5 wt%, SiO_2 10 wt%, B_2O_3 12.5 wt% 범위의 고화 매질 조성을 선정하였다(표 1). 폐기물 함량은 50wt%의 고 함량의 조건에서 제조하였다. 고화체 제조 공정은 상기의 조성으로 혼합 후 graphite 도가니에 넣은 후 N_2 분위기에서 분말 소결하였다. 소결 조건은 승온속도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 1100°C 에서 4시간 동안 소결한 후 전원을 차단하고 전기로 내에서 자연 냉각시켜 고화체를 제조하였다.

Table 1. Manufacturing composition of ZIT ceramic wasteforms.

	No. 1	No.2	No.3	No.4	No.5
ZnTiO ₃ (Zn ₂ TiO ₄)	72.5	70.5	68.5	66.5	64.5
CaHPO ₄	5	7	9	11	13
SiO ₂	10	10	10	10	10
B ₂ O ₃	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	100	100	100	100	100
RE_PO ₅	90	90	90	90	90
RE_Ox/Ocl	10	10	10	10	10
	100	100	100	100	100

2.2 실험 결과

제조된 ZIT 고화체 사진(그림 1)을 보면 고 함량인 50wt%의 희토류가 포함되어도 dense한 고화체를 형성함을 알 수 있고 밀도는 약 $3.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 으로 양호한 고화체를 형성하였다. 제조된 고화에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 그림 2를 보면 주 구성물이 monazite임을 알 수 있으며 RE oxide/oxy chloride가 안정한 RE monazite로 형성되었음을 알 수 있다. 고화체에 대한 내침출성(PCT-A) 실험 결과 침출액에 존재하는 원소들에 대한 ICP-MS 분석 결과를 표 2에 나타내었다. 이 표를 보면 희토류 원소와 고화체를 구성하는 주요 원소인 Zn, Ti, P는 검출되지 않았으며, Si, Ca, B 원소는 유리 고화체와 비교시 매우 소량 침출됨을 알 수 있다. 따라서 제조된 ZIT 세라믹 고화체는 방사성 물질과 고화체를 구성하는 주요

매질 원소의 침출이 없는 안정한 고화체 임을 알 수 있다. 침출액에 존재하는 Si, Ca 및 B원소에 대한 침출속도를 그림 3에 나타내었다. 이 그림을 보면 시료 4번 조성으로 제조된 고화체의 내침출성이 좋으며 대체로 $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ g/m}^2 \text{ day}$ 침출속도를 나타내고 있다.

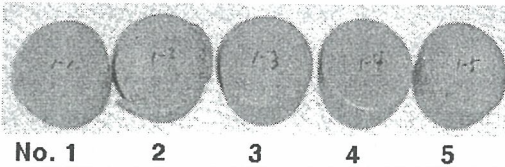


Fig. 1. Photograph of ZIT ceramic wasteforms

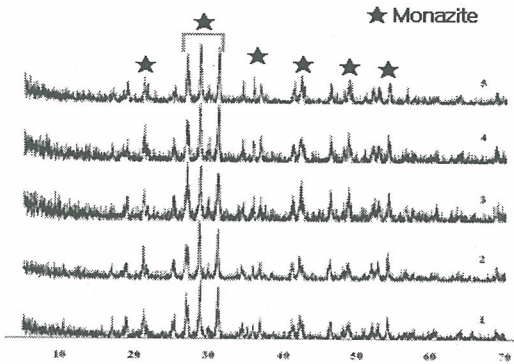


Fig. 2. XRD patterns of ZIT ceramic wasteform

Table 2. Elements concentration of PCT-A leachate by ICP-MS analysis

No.	Si	B	Ca	Zn	Ti	P	Nd	Ce	La	Y
	mg/L	mg/L	mg/L	(mg/L)						
1	0.286	49.370	12.270	0	0	0	0	0	0	0
2	0.267	34.920	11.017	0	0	0	0	0	0	0
3	0.267	64.890	24.812	0	0	0	0	0	0	0
4	2.506	25.610	7.933	0	0	0	0	0	0	0
5	0.247	109.100	11.475	0	0	0	0	0	0	0

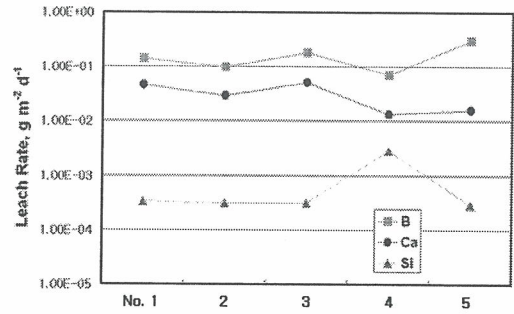


Fig. 3. Leach rate of ZIT ceramic wasteforms

3. 결론

전해정련 공정에서 발생되는 폐 용융염의 재활용을 위해 분리 회수된 미 분말상의 RE phosphate 및 RE oxide/oxy chloride 혼합물을 처분 환경에 적합한 고화체로 제조하기 위한 연구를 수행하였다. 그 결과 방사성 핵종의 휘발이 낮으며 공정을 단순화 할 수 있는 저온(1100℃) 조건에서 고상반응에 의해 고화체를 제조할 수 있는 in-drum 분말 소결방법에 적합한 고화매질을 개발하였다. 유리 매질 자체의 문제점을 해결하기 위해서 zinc titanate를 주성분으로 하는 ZIT 세라믹 고화매질을 개발하여 단일 공정에 의해 1100℃ 저온 조건에서 약 50 wt%의 폐기물 함량이 큰 안정한 세라믹 고화체를 제조하였다. ZIT 세라믹 고화체의 희토류 원소와 고화체 주요 구성물의 침출 농도는 분석한계치 이하로 검출되지 않았으며 Si, Ca, B 원소만 미량 침출되었다. 따라서 기 개발된 희토류 산화물 대상 고화매질 뿐만 아니라 새로운 재생 공정 발생 폐기물에 대한 세라믹 고화매질을 개발할 수 있었다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

[1] ASTM C 1285-94, Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear Waste Glasses: The Product Consistency Test(PCT), Annual Book of ASTM Standards, AS for Testing and Materials, WestConshohoken,PA,1995.