

## 휘발성 금속염화물 함유 란타나이드 산화물의 고형화

박환서, 조인학, 박현혜, 안병길, 김환영, 김인태, 조용준

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

[hspark72@kaeri.re.kr](mailto:hspark72@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

파이로프로세싱 공정에서 발생하는 염폐기물내에는 Cs/Sr 및 희토류 산화물이 방사성 핵종으로 존재한다. 산화물 핵연료의 경우에는 Cs/Sr을 포함하는 LiCl-폐기물과 희토류원소를 포함하는 LiCl-KCl 염폐기물이 발생하는 반면에, 금속연료의 경우에는 LiCl-KCl내에 언급된 대부분의 방사성 핵종이 존재하게 된다. 이러한 방사성 폐기물의 처분부피를 감소시키기 위해서 방사성 핵종만을 선택적으로 제거하고 순수염을 재활용하는 기술이 연구되어 지고 있다. LiCl염폐기물은 결정화 기술을 통하여 90%이상의 염이 재활용되고 나머지 10%가 고화처리되어 최종처분되어진다. 산화물 핵연료처리를 위한 파이로프로세싱공정의 LiCl-KCl폐기물은 산소분산 및 잔류염의 휘발을 통해 99%이상 회수되어 재활용되고 나머지 잔류 희토류산화물만 고화처리하여 처분되어진다. 반면에, 금속연료의 처리과정에서 발생하는 공용염내에는 Cs/Sr 및 희토류 원소를 모두 포함하고 있으며, 하나의 제거기술로는 처리가 쉽지 않아 복합적인 제거기술연구가 KAERI와 INL에서 공동으로 연구가 수행중에 있다. 이러한 폐기물에 대해서 공용염을 결정화기술을 이용할 경우, 물질계가 복잡하여 모든 방사성 핵종을 농축시키는 데에는 한계가 있어 희토류 원소를 제거하기위해서 동일한 산소분산법을 사용하고, 다시 결정화를 통하여 Cs/Sr등을 농축하는 연구가 수행되어왔다. 그러나, 산소분산에 의한 침전층내에는 방사성 핵종인 Cs/Sr등이 공존하기 때문에 휘발처리하여 재활용하기가 쉽지 않다. 따라서, 휘발성 핵종을 포함하는 침전층을 안정하게 고화하는 연구가 필요하다.

방사성 폐기물로서 희토류산화물은 열적 안정성과 수화학적 안정성을 동시에 가지고 있어 그자체로도 매우 안정한 화합물이며 이를 고형화하기 위한 공정 온도에 현실적 제한은 없으나, 본 연구에서 다루는 휘발성 금속염화물을 포함하는 희토류 산화물로 구성된 폐기물의 경우에는 기존의 고온고화공정기술을 적용하기가 어렵다. 이러한 점에선 본 연구는 휘발

성 핵종의 열적 불안정성을 제거하고 고온에서 고화할 수 있는 방법을 제안하고자 하였다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험방법

LiCl-KCl공용염 폐기물내 주요 희토류원소중에서 무게 및 방사능의 중요도를 고려하여 고화대상으로 Y, La, Nd, Ce 산화물을 선정하였다. 금속염화물을 함유하는 모의 희토류산화물 침전층은 침전층내에 존재하는 공용염의 양을 고려하여 10wt% 금속염화물과 50wt% 금속염화물로 하였다. 이러한 폐기물을 고화하기위해서, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(SAP)물질과 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>(CaPS)를 aluminium(III) chloride hexahydrate, TEOS, calcium nitrate 그리고 phosphoric acid를 원료로 하여 솔젤법에 의해 50°C/70°C/90°C/110°C/650°C의 젤형성/숙성/건조/열처리의 단계를 거쳐 분말상으로 제조하였다.

모의 폐기물과 SAP의 반응성을 확인하기 위해 고화매질/폐기물과의 반응비를 변화시켜 650~850°C의 범위에서 반응시켜 반응생성물에 대해 XRD분석을 수행하였다.

CaPS의 경우 각각의 희토류 산화물에 대하여 반응비와 온도를 변화시켜 반응특성을 확인하고자 하였다. 또한 CaPS와 모의 폐기물의 무게비를 2~4로 변화시켜 혼합후 650°C에서 반응시킨 후, TGA분석을 통하여 열감량특성을 확인하였다.

또한 CaPS와 염화물이 없는 희토류 산화물만을 혼합하고 다시 유리매질을 혼합 및 열처리하여 고형화시료를 제조하였다 이때 희토류산화물의 waste loading은 약 33wt%내의이며, 1200°C에서 제조되었다. 이렇게 제조된 시료의 내구성은 PCT-A 침출시험법을 이용하여 평가하였다.

#### 2.2 실험결과

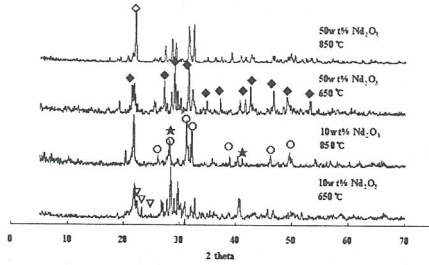


Fig. 1. XRD patterns of reaction products between CaPS and simulated waste(O:apatite (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>),◆:Monazite(NdPO<sub>4</sub>),▽:Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ◇:SiO<sub>2</sub>,★:KCl)

Fig 1은 CaPS를 이용하여 650°C와 850°C에서 반응시킨 시료의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼, Nd의 경우에는 monazite로 전환되는 것을 확인하였으며, Li의 경우에는 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K는 결정상은 확인되지 않았으며 미반응의 KCl이 확인되었다. 또한 CaPS내 Ca는 apatite로 전환되며 이때 일정부분의 Cl이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. KCl을 제외한 대부분의 원소들이 열적으로 안정한 형태의 화합물을 전환되는 것을 확인하였다. KCl의 주어진 반응비에서 상대적으로 많은 폐기물량을 의미하며 이를 확인하기 위해, 반응비에 따른 열감량특성을 확인하였다.

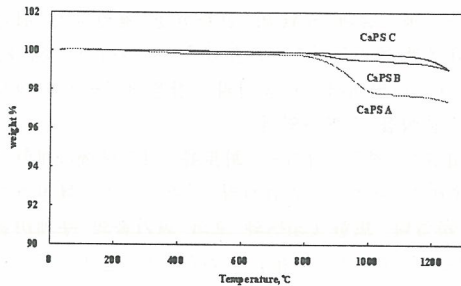
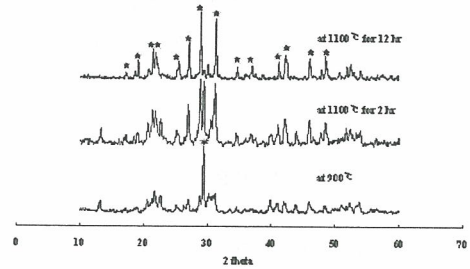


Fig. 2. Thermogravimetric analysis of products prepared at 650°C and CaPS/salt=2 (Measurement condition: 200ml-O<sub>2</sub>/min, 10°C/min)

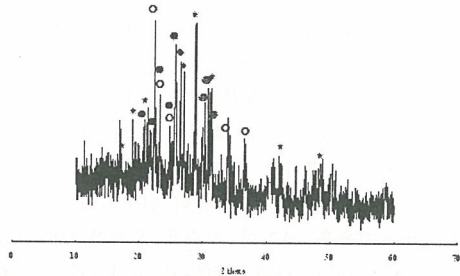
Fig. 2는 CaPS의 조성을 달리하고 CaPS와 금속염화물의 무게비를 2로하여 동일한 온도조건에서 반응시킨 시료의 열감량특성을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼, CaPS C가 1200°C이하에서 1wt%이하의 감량을 나타내는 것을 확인하였다.

Fig. 3은 SAP과 희토류산화물이 포함된 폐기물에 대한 반응후 생성물의 XRD pattern을 나타낸

것이다.



(a) SAP + CeO<sub>2</sub>



(b) SAP + salt + CeO<sub>2</sub>

Fig. 3. XRD patterns of reaction products between SAP and rare earth oxide waste

그림에서 보는 것처럼, SAP은 CeO<sub>2</sub>와 반응하여 monazite를 형성하나, salt의 존재유무에 따라 반응온도가 다르게 나타났다. salt가 없는 경우에는 900°C 이상에서 생성되는 반면에 salt가 존재하는 경우에는 650°C에서도 monazite가 형성되었다. 이러한 현상은 CaPS에서도 동일하게 나타났다. 각각의 반응실험후 고화체를 제조하여 침출실험한 결과, CaPS의 경우에는 SAP에 비해 상대적으로 알칼리 원소에 대해서는 낮은 침출저항성을 나타내었으나, 희토류의 고정화관점에서는 란타나이드의 고정화 물질인 apatite형성의 측면에서 유리하다.

### 3. 결론

본 연구에서는 휘발성 핵종을 함유하는 란타나이드계 산화물의 고화를 위한 기초반응특성을 조사하였다. 이로부터, 침전층내에 금속염화물이 많은 경우에는 salt의 안정화관점에서 SAP이 보다 유리하며, salt의 양이 적은 경우에는 CaPS가 보다 고화관점에서 보다 유리한 것으로 확인되었다. 현재, 고화체의 물리적 특성 및 내구성에 대한 여러 가지 시험방법이 진행 중에 있다.