

란단계 산화물의 세라믹 고화체 제조

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

1. 서론

사용후 핵연료로부터 유용한 물질을 회수하여 고속로의 연료로 재활용하는 방법에 있어서 건식기술(Pyroprocessing technology)은 핵확산 저항성이 크며, 장치가 단순하고 폐기물 발생량이 적은 장점이 있다. 건식기술에 의한 처리과정 중 전해정련 및 전해제련 공정은 LiCl-KCl 용융염을 매질로 사용하여 전기화학적 방법으로 우라늄, TRU, minor actinide 등을 회수한다. 이들 공정에서 발생하는 LiCl-KCl 방사성 폐 용융염 내에 존재하는 란단계 원소를 제거한 후 재사용 가능한 용융염으로 재생하여 재순환 사용함으로써 폐기물 발생량을 크게 줄일 수 있다. 원자력연구원에서 개발된 폐 용융염 재생공정은 산소분산 방법에 의한 희토류 산화물을 침전 분리 및 잔류염 증류 공정으로 구성되어 있다. 재생공정에서 발생하는 방사성 란단계 산화물은 평균입경이 약 5 μm 인 미세 분말 상이므로 최종 처분에 적합하도록 monolithic한 고화체로 제조되어야 한다. 그러나 발생 폐기물이 방사성 희토류 산화물만으로 구성된 고화체 제조에 관련 연구가 거의 전무한 상태이다. 유리 고화체 제조 방법의 적용성 연구로부터 희토류 산화물이 유리의 주요 구성물인 Si, Ca 등과 반응하여 결정질을 형성하여 유리 고화체를 구성하는 망목구조가 붕괴됨으로서 불안정한 고화체가 형성됨을 알 수 있었다.

본 연구에서는 상기와 같은 유리 매질의 문제점 해결을 위해서 zinc titanate를 주성분으로 하는 ZIT 고화 매질을 개발하여 단일 공정에 의해 1100 $^{\circ}\text{C}$ 저온 조건에서 안정한 세라믹 고화체를 제조하였다. 고화체 제조는 공정이 단순한 분말 소결에 의한 고화체 제조방법을 적용하였다. 이러한 세라믹 고화 매질을 이용하여 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6hr 동안 분말 소결하여 1kg 규모의 희토류 산화물 세라믹 고화체를 제조하였으며, 이에 대한 물리, 화학적 특성을 분석하였다. 또한 실험규모 고화체 제조에 대비하기 위해서 소결용기 및 소결 방법에 대해 고찰하였다.

2. 본론

2.1 실험 방법

monazite 계 세라믹 고화체 제조를 위해서 phosphate 화합물 원료는 CaHPO_4 를 합성하여 사용하였다. Binding matrix의 제조는 ZnO 와 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. 이러한 구성 물질들을 이용한 screen test로부터 ZIT 고화매질을 개발하였다. 재생공정에서 회수될 희토류 산화물의 모의 조성은 Origen code로부터 계산하였으며 조성은 Nd_2O_3 59 wt%, CeO_2 23 wt%, La_2O_3 12 wt% 및 Y_2O_3 6 wt%로 구성되어 있다. ZIT 고화체 제조에 있어서 소결용기, 소결 분위기 등에 대한 영향을 파악하기 위해서 20wt%의 희토류 산화물이 포함된 약 1.2 kg 규모의 고화체를 분말 소결공정에 의해 제작하였다. 소결용기는 Stainless steel (STS) 304 용기(내경 83 x 높이 150 x 두께 1mm)를 사용하였다. 고화체 소결공정은 N_2 및 Air 분위기에서 각각 수행하였으며, 승온속도를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하여 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 동안 소결하여 고화체를 제조하였다.

2.2 실험 결과

제조된 ZIT 및 유리 고화체의 내침출성(PCT-A) 실험 결과를 그림 1에 나타내었다. 이 그림을 보면 희토류 원소의 경우 유리 매질로 구성된 고화체의 경우 약 10^{-4} $\text{g}/\text{m}^2\text{-day}$ 의 침출속도를 나타내고 있는 반면, ZIT 세라믹 고화체는 분석 한계 값으로부터 10^{-6} $\text{g}/\text{m}^2\text{-day}$ 이하의 값을 나타냄으로서 내침출 특성이 매우 우수함을 알 수 있다. 제조된 고화체에 대한 물리적 특성 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 유리 고화체의 밀도는 약 2.3 g/cm^3 이며, ZIT 세라믹 고화체는 4.6 g/cm^3 으로 약 2배의 큰 밀도를 나타내었다. 또한 열전도도는 유리 고화체의 경우 약 1.0, ZIT 세라믹

고화체는 $1.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 로서 우수한 열전도도 값을 나타내었다. 비열은 유리 고화체가 0.98, ZIT 세라믹 고화체는 $0.65 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 를 나타내었다. 이러한 결과들로부터 ZIT 세라믹 고화체는 우수한 특성을 나타내었으며, 특히 처분시 열전도도가 큼으로 고화체 내부 center line temperature를 저하시킬 수 있는 특성이 있으므로 발열성 핵종에 의한 열적 손상을 줄일 수 있다.

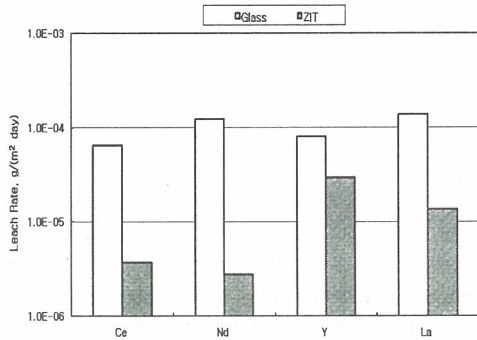


Fig. 1. Leach rate of rare-earth elements according to PCT-A leach test.

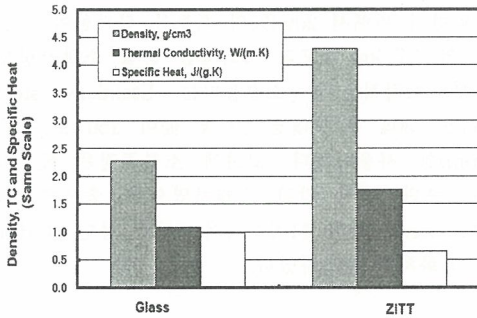


Fig. 2. Density, thermal conductivity and specific heat of wasteforms.

ZIT 고화 매질에 의한 고화체 제조에 있어서 재활용이 가능한 소결용기 도출에 대한 연구로서 희토류 산화물의 혼합 분말이 소결과정 중에 용기 하단부에서 소결체를 형성하고 소결용기 상단부에는 소결 물질이 존재하지 않음으로서 그림 3 과 같이 상부가 재활용이 가능한 소결용기를 설계할 수 있으며, 하단부 고화체는 처분 용기에 적층 함으로써 폐기물 발생량을 줄일수 있는 방법을 도출하였다.

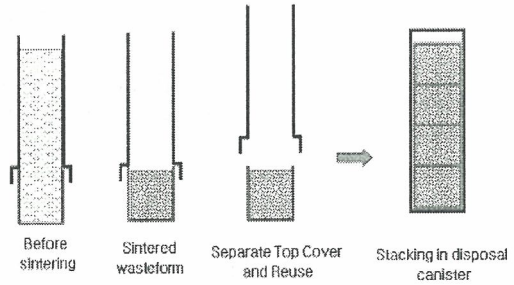


Fig. 3. Schematic drawing of re-usable crucible.

3. 결론

전해정련 공정에서 발생되는 폐 용융염의 재활용을 위해 분리 회수된 미 분말상의 방사성 희토류 산화물을 처분 환경에 적합한 고화체로 제조하기 위한 연구를 수행하였다. 그 결과 방사성 핵종의 휘발이 낮으며 공정을 단순화 할 수 있는 저온(1100°C) 조건에서 고상 반응에 의해 고화체를 제조할 수 있는 in-drum 분말 소결방법에 적합한 고화매질을 개발하였다. 유리 매질 자체의 문제점을 해결하기 위해서 zinc titanate를 주성분으로 하는 세라믹 고화 매질을 개발하여 단일 공정에 의해 1100°C 저온 조건에서 안정한 세라믹 고화체를 제조하였다. ZIT 세라믹 고화체의 희토류 원소의 침출 농도는 분석한계치(5ppb) 이하로 검출되지 않았으며 분석값에 의한 침출속도는 $10^{-6} \text{ g/m}^2\text{-day}$ 이하로서 매우 우수한 내 침출 특성을 나타내었다. 또한 고화체의 처분환경에서 중요한 물리적 인자인 열전도 값이 $1.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 로 큰 값을 나타내었다. 또한 실규모 고화체 제조에 대비한 상부 캡의 재 사용이 가능한 소결 용기를 도출할 수 있었다.