

## 방사성폐기물고화체의 방사성 붕괴 생성물에 대한 열역학적 안정성 고찰: 세슘 또는 스트론튬을 포함하는 광물에 대한 연구

박태진, 백민훈, 최종원, 이용재\*, Alexandra Navrotsky\*\*

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

\*연세대학교, 서울시 서대문구 연세로 50

\*\*The University of California at Davis, One Shields Avenue, Davis, CA

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

### 1. 서론

폐기물고화체 관련 연구 중 물질화학에 근거하여 높은 밀도와 안정성을 갖는 세라믹고화체의 장점을 유리화과정에 대체해 단수명핵종들(예: Cs, Sr)을 고체화하는 폐기물고화체의 개발이 상당한 관심을 받고 있다[1]. 이런 세라믹고화체의 평가 및 개발을 위한 연구들 중 제올라이트 형태의 aluminosilicate와 더불어 titanosilicate 광물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[2,3]. 게다가, 단수명핵종들의 약 30년의 반감기를 고려하면 방사성 붕괴에 따라 존재할 수 있는 생성물, 즉 Ba, Y, Zr 등을 포함하는 고화체의 물질특성과 그 열역학적 안정성 역시 방사성폐기물고화체 연구에 매우 중요함을 알 수 있다. 그러나 현재 방사성 붕괴에 따른 붕괴생성물에 관한 연구는 상당히 부족한 것이 현실이다. 이런 연구를 위해선 광물들의 상변화 및 관련 물질들의 물질특성, 그리고 각 상에 대한 열역학적 안정성을 이해하는 것이 필수적이다.

본 연구에선 세슘 또는 스트론튬 등의 단수명핵종들을 고체화할 수 있는 광물구조의 세라믹고화체와 그 붕괴생성물의 열역학적 안정성에 대해 고찰한다. 제올라이트 형태의 aluminosilicate 광물에 대한 연구를 보완하기 위한 titanosilicate 광물 연구와 고온산화물용융액 칼로리미터를 이용한 형성엔탈피, 유리화반응엔탈피, 믹싱엔탈피 등의 측정을 소개한다. 이는 세라믹고화체의 열역학적 안정성, 유리상-결정상 간 에너지학(energetics), 각 원소들 간 고체상태 용해도의 이해에 필수적인 정보를 제공한다. 또한 도출된 결과를 토대로 세라믹고화체의 열역학적 안정성에 영향을 미치는 인자들을 비교하여 지배적 인자를 식별하고자 한다.

### 2. 본론

본 실험엔 Cs과 Sr의 제거를 위한 다중성분산화물(multicomponent oxides)을 평가하고 aluminosilicates 관련 연구를 보완하기 위해 광물구조 속의 Al 자리에 Ti이 치환된 pollucite, fresnoite, titanite 등의 titanosilicates가 사용되었다. 이 광물구조들은 SiO<sub>4</sub> 그룹의 특성에 따른 세 가지 전형적인 silicates, 즉 framework silicate, pyrosilicate, neosilicate를 대표한다 (그림 1).

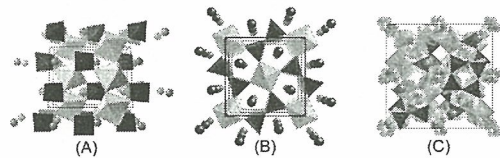


Fig. 1. Crystal structures of (A) CaTiSiO<sub>5</sub> (neosilicate), (B) Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (pyrosilicate) and (C) CsTiSi<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub> (framework silicate).

#### 2.1 베타붕괴에 따른 생성물의 열역학적 안정성

##### 2.1.1 Cs-Ba-Ti-Si-O 시스템

Cs-pollucite (CsTiSi<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub>)의 경우, 베타 붕괴에 따른 생성물의 두 가지 반응 시나리오, 즉 (1) 2Cs<sup>+</sup> = Ba<sup>2+</sup> + vacancy; (2) Cs<sup>+</sup> = Ba<sup>2+</sup> + ½O<sup>2-</sup>, 를 고려하여 시료를 준비하였다. 여기서 첫째 반응은 베타붕괴 시 광물구조 내 charge-balance를, 둘째 반응은 베타붕괴에 따른 광물구조 내 세슘과 바륨의 일대일 치환을 각각 집중적으로 고려한 시나리오라 할 수 있다.

(1)이 (2)의 경우보다 열역학적으로 불안정함이 엔탈피 측정을 통해 확인되었고, 이는 vacancy의 증가가 광물구조의 안정성에 미치는 영향이 Ba 치환의 영향보다 더 지배적 인자임을 확인해준다.

2.1.2 Sr-Y-Ti-Si-O 시스템

베타 붕괴에 따른 중간 생성물의 시나리오, 즉  $3\text{Sr}^{2+} = 2\text{Y}^{3+} + \text{vacancy}$ , 를 고려한 fresnoite ( $\text{Sr}_{2-x}\text{Y}_{2/3x}\text{TiSi}_2\text{O}_8$ )와 titanite ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_{0.67x}\text{TiSiO}_5$ ) 시료를 준비하였다. 두 광물구조 모두 Y 조성이 늘어날수록 유리화반응에 따른 고체상태 용해도가 감소하고 (그림 2), 결정화반응에 따른 구조전이가 일어남을 확인하였다. 또한 Y 치환이 증가(또는 vacancy가 증가)할수록 열역학적 안정성이 감소함을 엔탈피 측정 결과를 통해 확인할 수 있었다.

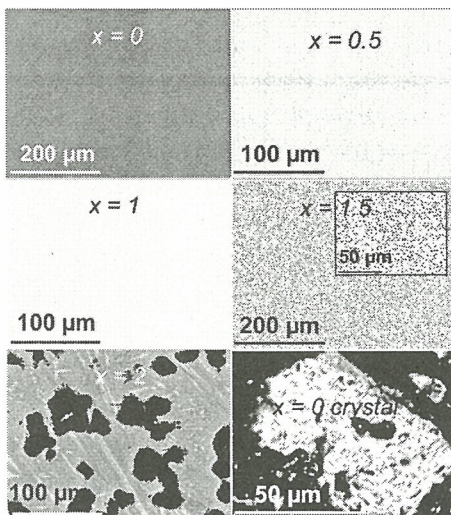


Fig. 2. BSE images of  $\text{Sr}_{2-x}\text{Y}_{2/3x}\text{TiSi}_2\text{O}_8$  sample.

2.2 유리상-결정상 간 에너지학

유리상형성능력(glass forming ability)은 방사선 손상에 의한 물질의 무결정화(amorphization) 영향을 유추하게 하고, 유리화반응엔탈피( $\Delta H_{vit}$ )를 통해 확인이 가능하다. 기존에 알려진 데이터와 본 연구의 결과를 토대로 본 2-산소 기준 (2-oxygen basis) 유리상형성능력은 다음과 같다:  $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 > \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anorthite)  $> \text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 > \text{CaTiSiO}_5$  (표 1). 이를 통해 방사선 손상 시 Sr-fresnoite 세라믹고화체가 우선적으로 유리화되고 titanite가 나중에 유리화될 것을 예측할 수 있다.

3. 결론

세슘 또는 스트론튬 등의 단수명핵종을 고체화할 수 있는 광물구조를 갖는 세라믹고화체는 유리고화체보다 높은 안정성을 갖는 반면, 베타붕괴가

Table 1. The enthalpies of vitrification ( $\Delta H_{vit}$ ).

	$\Delta H_{vit}$ (kJ/mol)	
	reported	2-oxygen basis
$\text{SiO}_2(\text{cristobalite})$	9	9
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{anorthite})$	77.8	19.5
$\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8(\text{fresnoite})$	93.8	23.5
$\text{CaTiSiO}_5(\text{titanite})$	80.8	32.3
$\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8(\text{fresnoite})$	68.5	17.1

진행될수록 열역학적 안정성이 감소하였다. 안정성에 영향을 미치는 지배적 인자는 광물구조 내 vacancy의 증가임이 확인되었다. 유리고화체의 경우 베타붕괴가 진행될수록 (구조 내 Ba 또는 Y 치환이 증가할수록) 안정성이 감소하며 고체상태 용해도가 현격히 감소해 구성성분들이 이용됨(exsolved)을 확인하였다.

4. 감사의 글

본 논문은 교육과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 연구비를 지원받아 수행되었습니다.

5. 참고문헌

[1] Ringwood, A. E.; Kesson, S. E.; Ware, N. G.; Hibberson, W.; Major, A., 1979, Immobilisation of High Level Nuclear Reactor Wastes in SYNROC, *Nature*, 278, 219-23.

[2] Kuznicki, S. M.; Bell, V. A.; Nair, S.; Hillhouse, H. W.; Jacobinas, R. M.; Braunbarth, C. M.; Toby, B. H.; Tsapatsis, M., 2001, A Titanosilicate Molecular Sieve with Adjustable Pores for Size-Selective Adsorption of Molecules, *Nature*, 412, 720-4.

[3] Maynard, P. J.; Vance, E. R.; Cann, C. D.; Doern, D. C., 1989, Crystallization of Titanosilicate Glasses for Nuclear Waste Immobilization, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 579-86.