

란타나이트 인산화물 폐기물 ZIT 세라믹 고화체 특성

안병길, 박환서, 김환영, 김인태, 박근일

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111

bgan@kaeri.re.kr

1. 서론

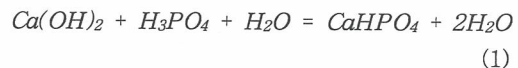
사용 후 핵연료의 재활용 및 처분 부피 절감을 위해서 용융염을 사용하는 건식공정(pyrochemical process 혹은 pyroprocessing)은 2차 방사성폐기물의 발생량이 적고 공정이 간단할 뿐만 아니라, 핵 확산에 대한 저항성이 매우 크다는 장점이 있기 때문에 미래의 핵주기 기술로서 주목받고 있다. 건식 공정 중 전해 정련 공정에서 발생하는 LiCl-KCl 폐 공융염 내에는 방사성 란타나이드 염화물이 존재하며, 이를 제거하여 공융염을 재사용 함으로써 폐기물 양을 크게 줄일 수 있다. 재생 공정에 적용되는 방법으로 폐 용융염에 (Li-K)₃PO₄를 첨가하여 90% 이상의 란타나이드 염화물을 란타나이드 인산화물로 침전 시킨 후 산소 분산 방법에 의해 잔존물을 란타나이드 산화물로 침전시킨다. 그 후 냉각 및 침전 부분을 회수하여 감압 증류에 의해 공융염을 회수한다. 최종적으로 분말상의 란타나이드 인산화물 및 산화물 혼합물이 폐기물로 발생되며, 이들 분말상의 폐기물은 처분 환경에서 장기간 건전성을 유지할 수 있는 안정한 고화체로 제조되어야 한다. 본 연구에서는 제조공정이 단순한 분말 소결 공정에 의해 장기간 건전성을 유지할 수 있는 안정한 고화체를 제조하기 위한 고화매질 연구로부터 Zn₂TiO₄가 주 성분이며 그 외 CaHPO₄, SiO₂, B₂O₃로 구성된 ZIT(Zinc Titanate) 세라믹 고화매질을 개발하였다. 구성 성분 중 CaHPO₄는 란타나이드 산화물을 보다 더 안정한 물질인 란타나이드 모나자이트(monazite)로 치환시키기 위한 반응물로 첨가하였다. 이러한 ZIT 세라믹 고화매질을 이용하여 란타나이드 폐기물 고화체를 제조하여 침출 특성, 밀도, XRD 등 고화체 특성을 고찰하였다.

2. 본론

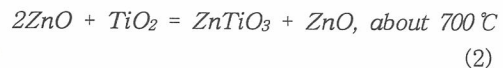
2.1 실험 방법

monazite계 세라믹 고화체 제조를 위해서

phosphate 반응물은 다음의 반응식 (1)에 따라 CaHPO₄ (CHP)를 합성하여 사용하였다. 반응 침전물인 CHP는 여러 번 세척 및 진공여과 후에 건조하여 제조하였으며 XRD분석으로 확인하였다.



Binding matrix의 제조는 ZnO와 TiO₂를 기본물질로 하여 반응식(2)에 따라 혼합 후 약 700℃에서 고상 반응시켜 ZnTiO₃와 ZnO로 구성된 매질을 제조하였으며, 이들 생성물은 최종 고화체 제조 공정인 950℃ 이상에서는 반응식(3)에 의해 내구성 우수한 Zn₂TiO₄(zinc titanite, ZNT) 세라믹으로 형성된다. 각각의 반응 생성물은 XRD 분석으로 확인하였다.



부가적 binding matrix로는 SiO₂ 및 B₂O₃를 사용하였다. 실험에 사용된 란타나이드 인산화물은 Nd(48.3wt%), Ce(34.0), La(10.) 및 Y(7.7) 인산화물로 구성된다. 실험 조건은 ZIT 고화매질을 이용하여 Ln 폐기물이 50wt% 포함된 고화체를 제조하였으며, 제조 방법은 ZIT 매질/ Ln 폐기물로 구성된 혼합물 1.2kg을 혼합 후 내경 8cm인 graphite 도가니에 넣은 후 질소 분위기에서 10℃/min의 승온 속도로 1100℃에서 4시간 동안 고상 소결(solid phase sintering) 하여 고화체를 제조하였다. 실험에 사용된 ZIT 고화매질 구성 조성(wt%)은 ZNT(66.5), CHP(11.0), SiO₂(10.0) 및 B₂O₃(12.5) 이다.

2.2 실험 결과

실험결과 얻어진 고화체 사진을 그림 1에 나타

내었으며, monolithic한 고화체 임을 확인할 수 있다. 얻어진 고화체는 무게 1.2kg, 직경 8cm이고 밀도가 약 4.2 g/cm³ 이었다. 제조된 고화체에 대한 XRD 분석결과를 그림 2에 나타내었으며, 두

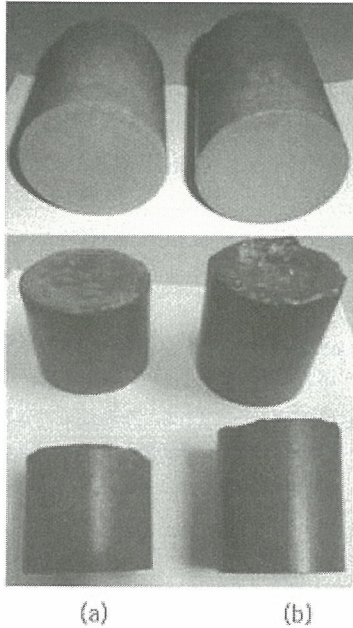


Fig. 1. Photographs of ZIT ceramic waste forms containing 50wt% of Ln waste. Ln waste; (a) Ln(PO)₄ (b) Ln(PO)₄(90wt%)+Ln Oxide (10wt%).

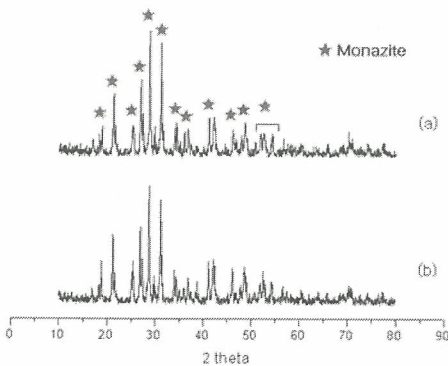


Fig. 2. XRD patterns of ZIT ceramic waste form containing 50wt% of Ln waste. Ln waste; (a) Ln(PO)₄ (b) Ln(PO)₄ (90wt%) + Ln Oxide (10wt%).

고화체 모두 란타나이드-모나자이트가 주성분인 고화체임을 알 수 있다. 처분 안정성을 파악하기 위해서 PCT-A 침출 실험방법인 고화체 분말을

중류수에 넣은 후 90℃ 항온에서 7일간 방치 후 여액을 채취 및 분석하여 Lanthanide 원소 및 매질 구성물의 침출 특성 등을 분석하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 이 그림을 보면 란타나이드 원소의 경우 10⁻⁵g/m² day 이하의 침출속도를 보임으로서 내침출성이 매우 우수함을 알 수 있다. 평균 침출속도는 10⁻³g/cm²day를 나타내었다.

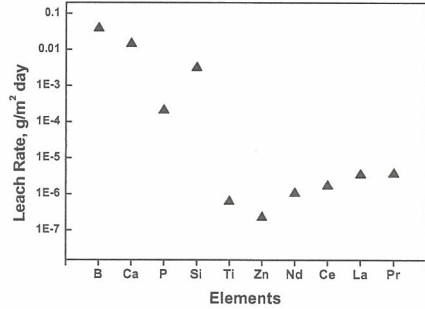


Fig. 3. Leach rate(PCT-A) of component elements of ZIT ceramic waste form.

3. 결론

전해정련 공정에서 발생하는 폐 용융염의 재활용을 위해 미 분말상의 Ln 인산화물 폐기물을 처분 환경에 적합한 고화체로 제조하기 위한 고화매질 및 고화방법에 대한 연구를 수행하였다. 그 결과 ZnO-TiO₂-CaO-P₂O₅-SiO₂-B₂O₃로 구성된 ZIT 세라믹 고화매질을 개발할 수 있었다. 또한 이러한 고화매질을 이용하여 공정과 장치가 단순한 고상 소결방법에 의해 폐기물 함량이 50wt%로서 매우 높은 1.2kg(직경 8cm) 규모의 monolithic한 고화체를 제조할 수 있었다. 이들 고화체는 란타나이드 모나자이트가 주 성분인 안정된 세라믹 고화체로서 내 침출성이 우수한 고화체를 형성하였다. 또한 밀도가 유리고화체에 비교하여 약 1.8배 크므로 처분장 활용 면에서 유리한 특성이 있음을 알 수 있다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.