

α -ZrP를 이용한 방사성 폐기물 고화체 제조 및 특성평가

전성훈, 박환서, 안수나, 조인학, 안병길, 김인태

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

shjeon@kaeri.re.kr

1. 서론

원자력 발전을 통해 배출되는 사용후 핵연료 내에는 다양한 종류의 방사성 핵종을 포함하고 있다. 이러한 사용후 핵연료를 재활용하는 기술의 하나로, Pyroprocessing은 일련의 전해공정에 의해 우라늄 및 초우란 원소를 회수하는 기술로서, FPs를 포함하는 방사성 폐기물은 유리고화, 세라믹고화등을 통하여 고화처리하여 장기저장 및 영구처분하는 방향으로 여러 나라에서 연구가 진행되고 있다.

Pyroprocessing에서 배출되는 방사성 폐기물은 금속염화물로 구성되어 있으며, 소량의 Cs/Sr 및 Ln과 아울러 소량의 Ac를 포함하여 배출되며, 최종부피를 감소시키기 위해, 핵종을 선택적으로 분리 또는 농축하는 기술이 국내에서 개발되고 있다. 분리기술이 발전함에 따라, 핵종의 농축도나 분리도는 증가하게 되며, 이에 따라, bulk waste를 대상으로 하는 유리고화와 같은 고화기술보다는 특정핵종을 고정화 시킬 수 있는 세라믹고화 기술이 보다 유효한 수단으로 활용될 것으로 보여진다.

전해공정에서 발생되는 핵종은 크게, 발열성 방사성 핵종(Cs/Sr)과 상대적으로 낮은 activity를 가지는 Ln 핵종 및 알파핵종인 actinide계 핵종으로 구분될 수 있으며, 각각의 핵종의 특성에 적합한 세라믹고화매질 또는 host matrix를 찾는 것이 필요하다. Cs/Sr에 대한 대표적인 ceramic matrix로는 pollucite, heulandite, perovskite등이 있으며, Ln과 Ac의 경우에는 monazite, zircon등이 있으며, 최근 미국의 경우에는 Ac의 고정화 matrix로 pyrochlore등에 대한 연구가 이루어지고 있다.

상기의 ceramic들은 자연계에 존재하는 물질을 대상으로 연구된 것으로서, 최근에는 다양한 핵종들을 동시에 고정화 시킬 수 있는 합성세라믹 물질로 NZP(sodium Zirconium Phosphate)에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.[1]

본 연구에서는 모든 핵종에 대한 포용(accommodation)능력을 가지는 NZP를 대상으로

전해공정에서 배출되는 방사성 핵종들에 대한 고정화 능력을 확인하고자 각각의 핵종을 고정화한 NZP구조를 합성하고 그 특성을 조사하고자 하였다. 특히, 본 실험에서는 AM-ZP (amorphous zirconium phosphate)를 이용하여 각각의 핵종을 이온교환 시킨 후에 열처리공정을 통하여 NZP구조의 생성여부를 확인하고자 하였다.

2. 본론

층상구조를 갖는 α -ZrP의 화학식은 $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 로 표기되며, Zr의 금속 원자들이 거의 동일평면상에서 약간 위와 아래에 교대로 위치하여 Phosphate 그룹에 산소원자와 가교형태로 연결되어 있다. Zr원자는 6개의 산소원자와 결합하여 정팔면체를 형성하며, P원자는 4개의 산소원자와 결합하여 정 사면체를 형성하는데, 그중3개의 산소원자는 각각 다른 Zr원자와 결합하고 나머지 1개의 산소원자가 이온교환이 가능한 프로톤과 결합하고 있다. α -ZrP에 존재하는 프로톤은 다른 양이온에 의해 교환이 가능하며, 인접한 두 층 사이에서 Zr원자와 산소원자가 서로 van der waals 결합을 한다. 이러한 힘은 제올라이트에서처럼 양이온이 존재하여 전기장이 형성되는 이른바 제올라이트형 cavity가 층간내에 형성되게한다.[2]

실험에 사용된 AM-ZP는 $ZrCl_4$ 를 H_2O 에 녹인 후 2.2배 물의 H_3PO_4 와 반응시켜 하얀색 침전물로 얻어졌으며, 잔존하는 Cl-이온을 0.3M H_3PO_4 용액을 사용하여 제거 후 AM-ZP를 건조하였다. 그 후 XRD 패턴 분석을 통하여 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.[3] 제조된 AM-ZP를 방사성 희토류 염화물 수용액(CsCl, BaCl₂, SrCl₂, YCl₃, CeCl₃, PrCl₃, NdCl₃)과 7일간 상온 교반하여 반응시키고, 이온 제거 후 건조하였다.

Tg-DTA 분석을 통해 열적특성을 알아보았으며(Fig.1), 1300°C까지의 열적 변화를 확인한 후, 900°C에서 열처리 하여 XRD 분석을 통해 구조적 변화를 확인 하였다.(Fig.2)

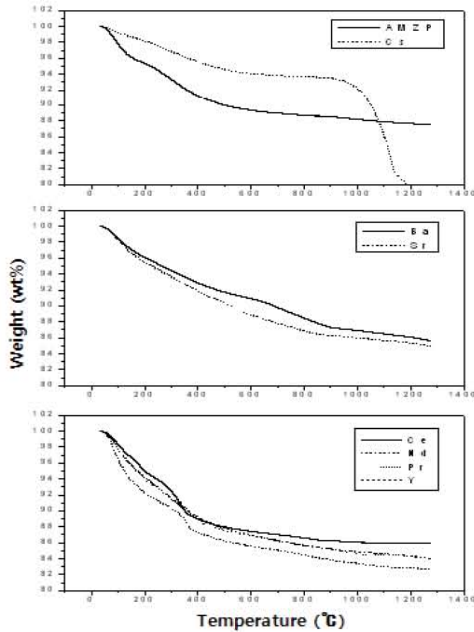


Fig. 1. Thermo gravimetric analysis of cation exchanged products.

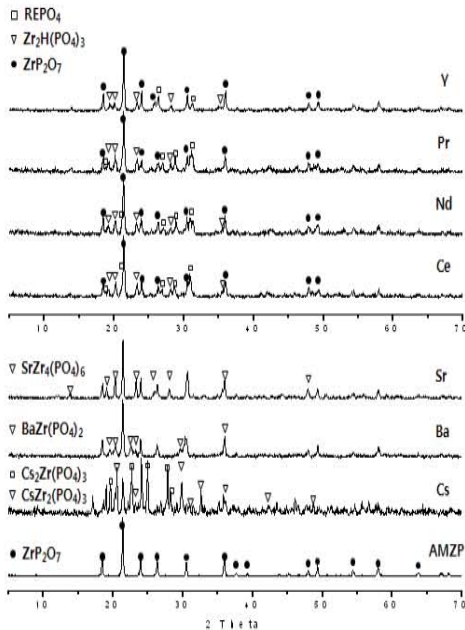


Fig. 2. XRD pattern of cation exchanged and heated products.

3. 결론

AM-ZP를 성공적으로 합성하였으며 XRD 구조

분석을 통해 이를 확인하였다. Tg-DTA분석 결과 100~200°C에서 수분이 증발하며, 300~400°C에서 결정수가 증발하는 것을 확인 할 수 있었다. 600~900°C의 온도변화는 Phosphate 그룹의 축합과정, 즉 α-ZrP가 ZrP₂O₇(zirconium pyro phosphate) 혹은 NZP(Sodium zirconium phosphate) 구조로의 상전이 과정으로 해석된다.

900°C 열처리 후 XRD 분석 결과, 3가의 양이온은 PO₄형태 혹은 ZrP₂O₇의 형태로 변화되는 것을 확인하였다. Cs/Sr/Ba과 같은 1/2족의 양이온의 경우에는 NZP와 ZrP₂O₇구조의 형태로 변하는 것을 분석하였고, 상기의 실험결과 AM-ZP는 1/2족의 방사성 핵종에 대한 고정화 능력이 있음을 확인 하였다.

4. 참고문헌

- [1] Camini Trobajo, On the Synthesis of α-Zirconium Phosphate, Chemistry of materials, 2000, 12, 1787-1790.
- [2] Jong-San Chang, Characterization of Cobalt (II)-Exchanged Synthetic α-Zirconium Phosphate, Journal of the Korean Institute of Chemical Engineering, 1989, 27, 323-330.
- [3] K. Itoh, Immobilization of cesium by crystalline zirconium phosphate, Journal of materials science, 2002, 37, 1701-1704.