

파이로프로세싱에서 발생하는 Technetium 폐기물을 담지하기 위한 텔루라이트 유리 고화체

표재영^{1*}, 이청원¹, 박환서², 양재환², 허종¹

¹포항공과대학교, 경상북도 포항시 남구 청암로 77

²한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*vywodud@postech.ac.kr

1. 서론

파이로프로세싱은 가압 경수로에서 사용된 핵연료의 우라늄과 초우라늄을 추출하여 고속로의 연료로 재활용 할 수 있도록 하는 공정이다. 파이로 공정 중 Technetium(Tc) 폐기물은 $\text{Ca}(\text{TcO}_4)_2$ 혹은 $\text{Ca}_5\text{Tc}_2\text{O}_{12}$ 의 형태로 발생된다[1]. Tc은 반감기(2.1×10^5 년)가 길고 물에 잘 녹고 쉽게 환경으로 확산 될 수 있어 안정적인 처분이 필요하다. 또한 Tc은 붕규산염 유리화 중 높은 공정온도(>1000°C)로 인해 휘발이 쉽게 발생하고 용해도(0.3wt.%)가 낮은 문제점을 가지고 있다[2].

본 연구는 저온 용융이 가능한 텔루라이트 유리를 담지체로 사용하여 Tc의 담지량이 많고 휘발이 적은 고화체 개발을 목표로 한다. 또한 라만 분광법과 X-선 흡수 분광법(XAS)을 이용하여 유리 내 Tc의 결합 구조를 규명하고자 한다. Tc은 화학적 성질이 유사한 비방사성 원소인 Rhenium(Re)으로 대체하여 실험을 진행하였다.

2. 본론

2.1 텔루라이트 유리 제조

Table 1은 본 연구에서 제조한 텔루라이트 유리의 기본조성이다. 혼합된 분말 20 g을 알루미늄 도가니에 담아 800°C에서 40 분간 용융 후 몰드에 부어 냉간하여 기본유리를 제조하였다. 이후 분쇄한 기본유리 파우더에 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 를 각각 3, 6, 9, 12wt.%를 혼합하여 730°C에서 20 분간 용융 후 냉간하여 유리를 제조하였다.

2.2 유리 기본 특성 평가

모든 샘플을 X-선 회절 분석기(XRD)를 이용하여 특정한 결정상이 생성되지 않았음을 규명하였다. 유리 조성은 X-선 형광 분석(XRF)과 유도결합 플라즈마 발광 분석법(ICP-AES)으로 분석하였다(Table 1). 열기계분석기(TMA)를 이용하여 유리전이 온도(T_g)와 열팽창계수를 측정된 결과 T_g 는 39

0°C이고 열팽창계수는 $14.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 이다.

Table 1. Nominal and analyzed glass composition. All elements were analyzed by XRF except for B analyzed by ICP-AES

Component	Nominal Composition		Analyzed (wt.%)
	(mol%)	(wt.%)	
TeO ₂	64	79.06	79.21
Al ₂ O ₃	11	8.68	8.71
B ₂ O ₃	10	5.39	5.42
Na ₂ O	8	3.84	3.84
CaO	7	3.04	2.82
Total	100	100	100.0

2.3 유리 내 레늄 담지율 분석

Table 2는 XRF를 이용하여 유리 내 레늄의 양을 분석한 결과이다. 레늄은 초기 첨가량 대비 82% 이상의 담지율을 보였다.

Table 2. Re retention in glasses with various $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ additions analyzed by XRF

Ca(ReO ₄) ₂ a addition (wt.%)	Re addition (wt.%)	Retained Re (wt.%)	Retention (%)
3	2.07	1.70	82.36
6	4.13	3.74	90.41
9	6.20	5.47	88.17
12	8.27	7.00	84.68

2.4 유리 담지체의 화학적 내구성 평가

화학적 내구성을 평가하기 위해 ASTM C 1285-2 기준에 따라 Product Consistency Test(PCT)를 수행하였다. Fig. 1은 유리 파우더를 90°C에서 7일간 침출하여 침출액 내 존재하는 원소의 양을 ICP-AES로 분석한 결과이다. $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 를 12wt.% 첨가한 유리의 Na 침출량을 제외하고는 모든 원소가 미국 Hanford 중/저준위 유리화 규제치인 2 g/m²보다 낮아 화학적으로 안정된 유리로 평가되었다.

2.5 라만 분광 분석

라만 분석을 통해 텔루라이트 유리와 레늄의 구조를 분석하였다. 텔루라이트에 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 결정 피크와 일치하는 334, 900, 980 cm^{-1} 의 피크의 세기가 증가하였다. 이는 유리 내에서 Re이 ReO_4^- 이온 형태를 유지하기 때문이다. 또한 Te-O-Te linkage로 인해 나타나는 460 cm^{-1} 피크는 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 의 첨가에 따라 변화하지 않는 것을 보았을 때 ReO_4^- 은 Te와 직접적으로 결합하지 않아 Re-O-Te와 같은 linkage가 새로이 발생되지 않음을 알 수 있었다.

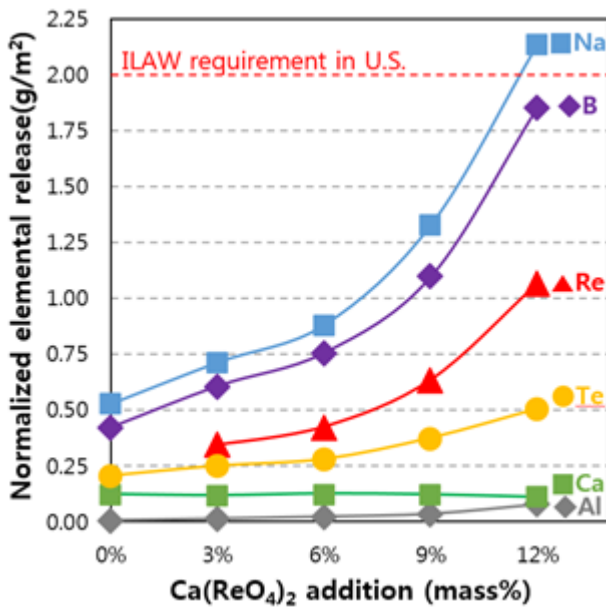


Fig. 1. Normalized releases for 7 day PCT from samples with various $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ additions.

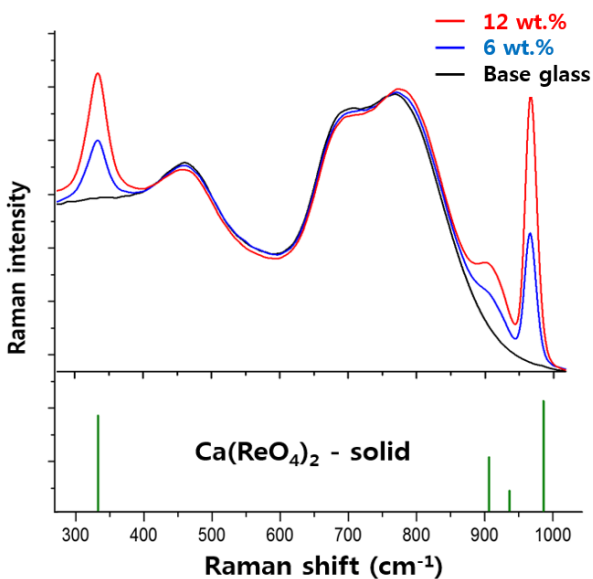


Fig. 2. Raman spectra of base glass, 6wt.%, 12wt.% samples and $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ crystal.

2.6 X-선 흡수 분광 분석

Re의 국부 구조를 X-선 흡수 분광을 사용해 분석하였다. Re L_1 -edge X-ray absorption near edge structure (XANES) 분석 결과 유리 내 모든 Re은 Re^{7+} 의 산화수로 존재했다. Re L_3 -edge X-ray absorption fine structure (EXAFS) 분석을 통해 유리 내 레늄은 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 결정과 동일하게 산소 원자 4개와 1.73Å의 거리로 결합하여 ReO_4^- 음이온 형태로 존재함을 입증하였다(Table 3).

Table 3. The EXAFS structural parameters obtained from the references, 6wt.% and 12wt.% glasses

	Coordination number	Distance(Å)
$\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$	4.0	1.72
6wt.%	4.3	1.73
12wt.%	4.4	1.73

3. 결론

파이로 공정에서 발생하는 Tc를 처분하기 위한 고화체로 텔루라이트 유리를 개발하였다. 텔루라이트 유리는 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 가 결정이나 2차상이 형성되지 않았으며 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 는 텔루라이트 유리 내에 12wt.%이상 담지가 가능하고 첨가량 대비 82%이상의 담지율을 가졌다. 또한 9wt.%까지 첨가하였을 때 화학적 내구성은 기준치 이상으로 측정되었다. 레늄은 유리 내에서 ReO_4^- 음이온 형태로 존재한다.

4. 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 원자력연구개발사업을 통해 수행 되었습니다 (NRF No. 2015M2A7A1000191).

5. 참고문헌

- [1] S. Frank et al., Waste Stream Treatment and Waste Form Fabrication for Pyroprocessing of Used Nuclear Fuel, INL, INL/EXT-14-34014 (2015).
- [2] John S. McCloy et al., Rhenium Solubility in Borosilicate Nuclear Waste Glass: Implications for the Processing and Immobilization of Technetium-99 at PNNL, Environ. Sci. Technol. 2012, 46.