

희토류 산화물 폐기물 담지용 봉산유리 개발 및 봉산유리 내 희토류 첨가 시 구조 및 침출특성 분석

김미애, 허종*

포항공과대학교, 경상북도 포항시 남구 청암로 77

*kmapl@postech.ac.kr

1. 서론

파이로 공정은 원자로 발전 후 사용후 핵연료를 재활용하여 핵연료의 활용성을 크게 증대시킬 수 있는 공정이다[1]. 파이로 공정 중 전해 제련/정련 공정에서 산화물 형태의 희토류 폐기물이 분리되며 이것을 처분하기 위한 담지체 개발이 필요하다. 세라믹[2], 유리[3], 결정화유리[4] 등이 개발되었으나 희토류 담지량이 적거나 프로세싱측면에서 어려움 단점을 가지고 있었다. 본 연구에서는 50wt% 이상의 희토류 담지가 가능하면서도 1300도/30분 용융이 가능한 봉산유리를 개발하고 그 특성을 평가하였다. 또한 봉산유리에서 희토류 첨가 여부에 따른 유리 구조 및 침출 특성의 변화를 규명하고 분석하였다.

2. 본론

2.1 희토류 담지 봉산 유리 제조

유리 조성은 Table 1과 같고, 희토류 함유량을 0에서 30mol%까지 조절하였다. 조성에 맞게 혼합한 파우더를 1300도/30분 용융하여 켄칭하여 유리를 제조하였다. Fig. 1은 제조한 유리 사진이며 희토류 담지량은 22mol%(56wt%)이상이다.

Table 1. Compositions of fabricated borate glasses

	Mol %			
	25.0	22.5	20.0	17.5
CaO	25.0	22.5	20.0	17.5
Al ₂ O ₃	18.8	16.9	15.0	13.1
B ₂ O ₃	56.2	50.6	45.0	39.4
Nd ₂ O ₃	0	10	20	30
Total	100	100	100	100



0% 10% 20% 30%

Fig. 1. Picture of fabricated glasses.

2.2 희토류 첨가 시 밀도 변화 및 구조 변화

희토류의 밀도가 다른 원소에 비해서 큰 편이기 때문에, 유리에 희토류를 첨가하게 되면 일반적으로 밀도가 증가하게 된다. 하지만 실제로 희토류원소를 첨가 시 점차 밀도가 감소하는 결과를 나타내었다(Table 2). 이를 해석하기 위해 희토류 첨가 시 유리의 구조 변화를 고려하였다. Fig. 2은 봉산유리에 희토류를 첨가할 때 가능한 2가지 봉산구조의 변화를 나타낸 Fig이다. 위 Fig는 3CN 구조가 4CN으로 변화된 것, 아래 Fig는 NBO(non-bridging oxygen)를 형성한 것이다. 아래 Fig와 같이, 희토류 첨가 시 NBO가 형성되면, molar volume이 커져서 밀도가 감소될 수 있다.

Table 2. Density of fabricated borate glasses [g/cm³]

0%	2.753
10%	2.315
20%	2.124
30%	2.036

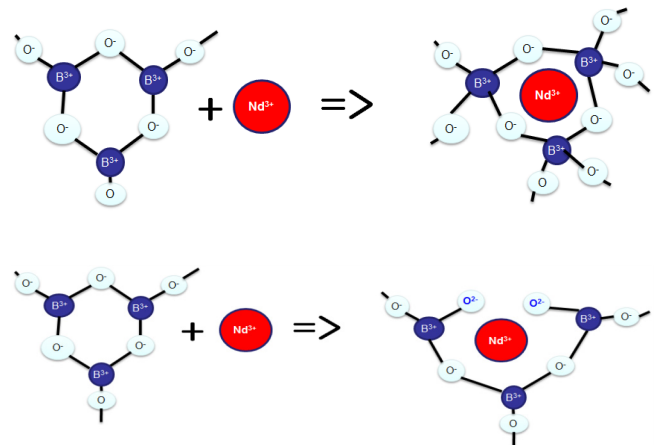


Fig. 2. glass structural changes due to Nd addition; (upper) charge compensation and (lower) NBO formation.

2.3 저온용융로 적용성

저온용융로(Cold Crucible Induction melter)란 유도 가열방식으로 유리를 용융하는 로이므로 전극의 부식을 고려할 필요가 없어 수명이 길고 고온공정이 가능하다는 장점이 있다. 한국에서는 울진에

건설 완료 후 운영허가를 받아 시운전중에 있다. 저온용융로에 용융이 가능한 유리의 스펙은 전기전도도가 0.1-1 S/cm, 점도가 10-100 poise이어야 한다. Fig. 3은 20%의 희토류를 함유한 봉산유리 시편의 전기전도를 측정된 것이다. 본 연구진이 제조한 봉산 유리는 1300도 부근에서 위 조건을 만족한다.

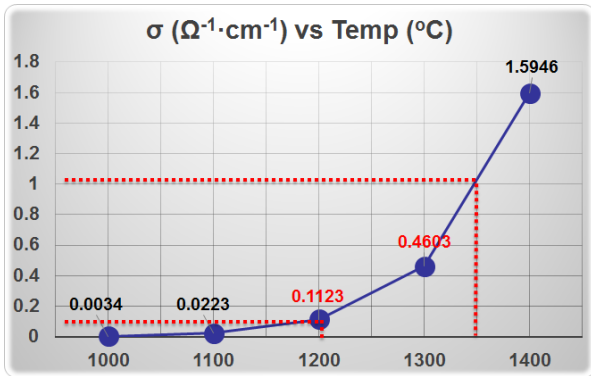


Fig. 3. electrical conductivity vs temperature of 20% Nd₂O₃-containing borate glass.

2.4 봉산유리의 침출 특성 분석

침출특성 분석을 위하여 파우더 시편을 이용하는 PCT(product consistency test) 및 벌크시편을 이용하는 MCC1(material characteristic center type 1) 분석을 수행하였다. Table 3은 7 일 간 PCT 실험 후 솔루션에 침출된 원소의 농도를 나타낸 결과이다. 0-20%의 희토류를 함유한 유리시편 전체에서, 모든 원소(Ca, B, Al, Nd)의 침출량은 미국 기준치인 2g/m²이내 였으며, 특히 희토류의 침출량은 ICP-AES의 검출한계인 0.1 ppm이하였다. Table 4는 20 일간 MCC1 실험을 수행한 후의 결과이다. 희토류에 대해서는 마찬가지로 ICP-AES의 검출한계값 이하를 나타내었다. 두 실험 모두 희토류를 첨가했을 때, 유리망목형성제인 B을 비롯한 원소의 침출량이 1/10-1/100 수준으로 줄어들었다. 이는 봉산유리에서 희토류의 첨가로 인하여 유리의 화학적 내구성이 향상됨을 지지한다. 희토류 첨가 시 조밀도가 감소하였음에도 불구하고 침출 내구성이 향상된 이유로서, 본 연구진은 침출 시 유리/용액 계면에서 형성되는 침출층(Alteration layer)에 Nd가 분포하여 다른 원소의 침출을 막기 때문이라고 제안한다.

Table 3. Normalized elemental releases [g/m²] of borate glasses obtained from PCT test

r [g/m ²]	Ca	B	Al	Nd
0%	0.469	0.677	0.002	-
10%	0.473	0.406	0.016	Lod (< 5.00 · 10 ⁻³)
20%	0.073	0.067	0.009	Lod (< 3.62 · 10 ⁻³)

Table 4. Normalized elemental releases [g/m²] of borate glasses obtained from MCC1 test

r [g/m ²]	Ca	B	Al	Nd
0%	20.25	25.91	1.57	-
20%	0.83	0.19	0.16	Lod

3. 결론

본 연구에서는 파이로공정에서 발생하는 산화물 형태의 희토류 폐기물을 처분하고자 봉산유리를 제조하였다. 1300도/30분의 공정조건에서 50wt% 이상의 담지율을 나타내었으며, 침출특성 또한 미국 기준을 만족하였다. 저온용융로에 적용하기에도 적합한 전기전도도 조건을 나타내었다. 희토류를 첨가여부에 따라서 밀도는 감소하는 경향, 침출내구성은 향상되는 경향을 보였다. 역설적인 이 거동의 원인을 희토류 첨가 시 NBO 형성 등으로 인해 유리 구조적 조밀도는 낮아지지만, 침출 과정에서 침출층 표면에 희토류가 분포하기 때문인 것으로 제안하였다.

4. 참고문헌

- [1] H.S. Lee, G.I. Park, K.H. Kang, J. M. Hur, J.G. Kim, D.H. Ahn, and E.H. Kim, "Pyroprocessing Technology Development at KAERI" Nucl. Eng. Tech, 43(4) 317-328, (2011).
- [2] B.G. Ahn, H.S. Park, I.T. Kim, Y.J. Choand, and H.S. Lee, "Immobilization of Lanthanide Oxides Waste from Pyrochemical Process", Energy Procedia, 7, 589-533, (2011).
- [3] J.H. Choi, I.H. Cho, H.C. Eun, H.S. Park, Y.Z. Cho, K.R. Lee, and J.K. Kim, "Fabrication and physical properties of lanthanide oxide glass wasteform for the immobilization of lanthanide oxide wastes generated from pyrochemical process", J. Radioanal Nucl Chem. 299, 1731-1738 (2014).
- [4] M. Kim and J. Heo, "Calcium-borosilicate glass-ceramics wasteforms to immobilize rare-earth oxide wastes from pyro-processing" J. Nucl. Mat., 467, 224-228 (2015).