Technical Paper https://doi.org/10.7733/jnfcwt.2017.15.1.83

A Basic Study on Capture and Solidification of Rare Earth Nuclide (Nd) in LiCl-KCl Eutectic Salt Using an Inorganic Composite With Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3 System

Li_2O–Al_2O_3–SiO_2–B_2O_3 구조의 무기합성매질을 이용한 LiCl–KCl 공융염 내 희토류 핵종(Nd)의 분리 및 고화에 관한 기초연구

Na-Young Kim, Hee-Chul Eun*, Hwan-Seo Park, and Do-Hee Ahn
Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

김나영, 은희철*, 박환서, 안도희
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

(Received February 15, 2017 / Revised March 14, 2017 / Approved March 21, 2017)

The pyroprocessing of spent nuclear fuel generates LiCl-KCl eutectic waste salt containing radioactive rare earth nuclides. It is necessary to develop a simple process for the treatment of LiCl-KCl eutectic waste in a hot-cell facility. In this study, capture and solidification of a rare earth nuclide (Nd) in LiCl-KCl eutectic salt using an inorganic composite with a Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3 system was conducted to simplify the existing separation and solidification process of rare earth nuclides in LiCl-KCl eutectic waste salt from the pyroprocessing of spent nuclear fuel. More than 98wt% of Nd in LiCl-KCl eutectic salt was captured when the mass ratio of the composite was 0.67 over $NdCl_3$ in the eutectic salt. The content of Nd_2O_3 in the Nd captured-composite reached about 50wt%, and this composite was directly fabricated into a homogeneous and chemical resistant glass waste in a monolithic form. These results will be utilized in designing a process to simplify the existing separation and solidification process.

Keywords: Spent nuclear fuel, Pyroprocessing, LiCl-KCl eutectic waste salt, Capturing and solidification of rare earth nuclide, Inorganic composite with Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3 system

*Corresponding Author.
Hee-Chul Eun, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: ehc2004@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-868-2712

ORCID

Na-Young Kim	http://orcid.org/0000-0002-1002-7966	Hee-Chul Eun	http://orcid.org/0000-0001-8350-2935
Hwan-Seo Park	http://orcid.org/0000-0002-0048-2690	Do-Hee Ahn	http://orcid.org/0000-0002-2661-9413

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

사용후핵연료 파이로프로세싱에서는 방사성 희토류 염화물($RECl_3$)을 함유한 LiCl-KCl 공융염폐기물이 발생되며, 핫셀시설에서 운영을 목적으로 단순한 형태의 공융염폐기물 처리공정을 개발하는 것이 필요하다. 본 연구에서는, LiCl-KCl 공융염폐기물 내 희토류 핵종 분리/고화공정의 단순화를 목적으로 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3계의 무기합성매질을 이용하여 LiCl-KCl 공융염 내 희토류 핵종(Nd)을 분리한 후 분리생성물을 바로 고화하는 시험을 실시하였다. 공융염 내 희토류 염화물($NdCl_3$) 대비 0.67의 무게비에 해당하는 무기합성매질의 양으로도 Nd 핵종을 98wt% 이상 분리할 수 있었고, 이 때 얻은 희토류 핵종 포집생성물은 약 50wt% 수준의 희토류 산화물 함량을 보유하고 있었으며, 이 포집생성물을 화학적 내구성이 우수한 단일상의 균질한 유리고화체로 제조할 수 있었다. 이 결과들은 LiCl-KCl 공융염폐기물 내 희토류 핵종의 분리/고화공정을 단순화하기 위한 방안수립에 활용될 수 있을 것이다.

중심단어: 사용후핵연료, 파이로프로세싱, LiCl-KCl 공융염폐기물, 희토류 핵종 분리/고화, Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3계 무기합성매질

1. 서론

파이로프로세싱(Pyroprocessing)은 고온의 용융염(LiCl 또는 LiCl-KCl)을 전해질로 활용하여 전기화학적 방법으로 사용후핵연료에서 유효자원으로써 재사용이 가능한 U 및 TRU (transuranic) 금속을 회수하는 공정이며, 제한적인 원자력 원료물질을 보다 효율적으로 활용할 수 있는 유망기술로서 현재 원자력기술을 보유한 많은 국가에서 연구가 활발하게 진행되고 있다[1-3]. 이러한 파이로프로세싱에서는 방사성 희토류 핵종을 함유한 폐전해질(LiCl-KCl)이 방사성폐기물로서 상당량 발생된다[3]. 이와 같은 폐전해질 내에는 방사성 핵종들이 염화물 형태로 존재하여 탄산염, 질산염, 황산염 등과 달리 강한 이온결합화합물로서 고온에서 산화물로 분해되지 않고 900℃ 이내에서 분자상태로 휘발된다[4]. 또한, 물에 대한 용해도가 높고, 최종처분을 위한 안정한 고화체의 제조가 용이하지 않기 때문에 안정한 형태로 처리하는 기술개발이 필요하다[3]. 이를 위해 현재 한국원자력연구원에서는 첨가제를 이용한 선택적 반응공정을 통해 LiCl-KCl 공융염 내 염화물 형태로 존재하는 희토류 핵종을 고화체(waste form) 제조가 용이한 안정한 형태로 분리하고 공융염폐기물을 재활용이 가능한 형태로 정제하는 기술을 개발하고 있다[5]. 그러나 이 기술을 개발하기 위해서는 공융염폐기물 내 방사성 핵종의 분리반응과 분리된 핵종의 고화체 제조 등을 위해 각각의 첨가제(반응매질, 고화매질(binding material))를 주입하여야 하며, 분리된 핵종은 균질한 형태의 고화체 제조를 위해 첨가제와의 혼합과정을 거친 후 열처리를 수행해야 하므로 공정이 복잡한 형상을 가질 수 있어 추후 원격시설에서의 적용을 고려할 때 이보다 단순한 형태의 공정을 수립하는 것이 필요하다. 이를 위한 방법 중의 하나로서 공융염 내 희토류 핵종 염화물을 선택적으로 분리한 후 열처리를 통해 바로 고화체를 제조할 수 있는 무기매질을 개발하는 것이 효과적일 수 있다.

본 연구에서는 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3 (LASB) 구조의 무기합성매질을 제조하여 공융염 내 희토류 핵종(Nd)의 포집/분리 및 고화체 제조특성을 살펴보고, 공융염 내 희토류 핵종의 분리 및 고화공정을 단순화할 수 있는 무기합성매질을 제시하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

본 연구는 공융염 내 염화물 형태의 희토류 핵종만을 선택적으로 포집/분리한 후 여기에 부가적인 고화매질의 첨가와 별도의 혼합과정이 없이 희토류 핵종 포집생성물을 바로 고화할 수 있는 무기합성매질을 제조하여 기존의 공융염 내 희토류 핵종의 분리/고화공정을 단순화하는 것이 주요한 목적이다. 이를 위해 무기합성매질의 형태로서 희토류 산화물의 고화매질로 활용되는 성분들(SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3)과 선택적 반응을 통해 공융염 내 희토류 염화물을 산화물로 전환시키는데 활용되는 첨가제(Li_2O) 등을 고려하여 Li_2O, SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3 등의 산화물들로 구성된 복합구조를 기본형태로 선정하였고[5,6], 희토류 염화물의 전환반응에 관여하는

Li_2O의 함량을 달리함에 따른 희토류 핵종의 분리특성과 이에 따른 희토류 포집생성물의 조성변화 및 고화체 제조특성 등을 평가하여 희토류 핵종에 대한 높은 분리효율과 건전성이 높은 고화체 제조를 위한 무기합성매질의 조성을 도출하고자 하였으며, 본 연구에서 제조한 무기합성매질의 세부조성은 Table 1과 같다. Table 1에서 볼 수 있듯이, 무기합성매질은 Li_2O 함량에 따라 세 가지로 구분하여 제조하였다. Free Li_2O는 Li_2O가 없는 조건으로서 기존의 희토류 산화물의 고화체를 제조할 때 사용되는 고화매질의 조성이며[6], 이를 기준으로 LiCl-KCl 공융염 내 희토류 염화물의 함량이 5wt%일 경우 희토류 염화물을 산염화물 또는 산화물 형태로 전환반응을 수행하기 위해 필요한 Li_2O의 1몰비와 1.5몰비를 고려하여(식 (1)과 (2) 참조) 이에 해당하는 함량을 가지는 조성으로 설계된 무기합성매질이 Li_2O-1과 Li_2O-1.5이다.

$$NdCl_3 + Li_2O = NdOCl + 2LiCl \quad (1)$$

$$NdCl_3 + 1.5Li_2O = 0.5Nd_2O_3 + 3LiCl \quad (2)$$

이러한 무기합성매질을 제조하기 위해 질산리튬($LiNO_3$), TEOS (Tetraethyl orthosilicate), 질산알루미늄($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), 붕산(H_3BO_3) 등을 Li_2O, SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3 등의 원료물질로 사용하였으며, 이러한 원료물질을 이용하여 무기합성매질을 제조하는 과정은 Fig. 1에 나타내었다. 먼저, 유기용매 형태의 TEOS를 제외한 각각의 원료물질들은 Table 1에 나타낸 합성매질의 조성을 고려하여 일정 몰비의 양만큼을 취한 후 각각 증류수에 용해하여 함께 혼합하였고, 혼합된 시료에 TEOS를 일정 몰비의 양으로 주입한 후 에탄올을 첨가하여 TEOS가 다른 시료들과 혼합되어 반응이 잘 진행될 수 있도록 하였다. 이 과정에서 얻은 반응생성물은 70℃에서 3일간 열처리한 후 90℃ 및 110℃에서 약 3일간 서서히 건조시켰고, 반응생성물 내 잔류하는 에탄올과 염소성분을 제거하기 위해 650℃의 전기로에서 약 12시간 동안 열처리함으로써 무기합성매질을 제조하였으며, 최종적으로 제조된 무기합성매질은 균질화를 목적으로 100 ㎛ 이하로 분쇄하였다. 이 과정을 통해 얻어진 각각의 무기매질은 목표조성 대비 무게 손실률이 모두 2wt% 미만이었으며, 이를 통해 Table 1에 나타낸 산화물 기준 목표조성이 잘 구현되었을 것으로 판단되었다.

Table 1. The Composition of the synthetic inorganic composites used in this study

(unit: wt%)

Sample Name	Li_2O	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3
Free Li_2O	-	49.96	33.43	16.61
Li_2O- 1	15.05	42.44	28.40	14.11
Li_2O- 1.5	20.99	39.50	26.40	13.11

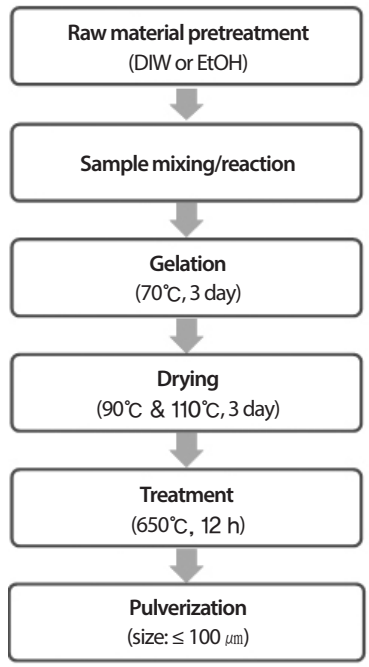


Fig. 1. Procedures for manufacturing the synthetic inorganic composite used in this study.

희토류 핵종 포집/분리시험을 위해 LiCl-KCl 공융염(Alfa Aesar, 99%, LiCl 몰비: 0.58)에 사용후핵연료 파이로프로세싱에서 발생하는 희토류 핵종 중 가장 큰 비율을 가지는 Nd를 대상으로 하여 $NdCl_3$ (Alfa Aesar, 99.9%)를 5wt% 주입함으로써 모의 공융염폐기물을 준비하였고, 일정량의 모의 공융염폐기물에 무기합성매질을 혼합하여 시험시료를 준비하였다. 이 때 무기합성매질은 모의 공융염폐기물 내 $NdCl_3$에 대한 무게비가 0.67이 되는 조건에서 혼합되었으며, 이 무게비는 공융염 내 희토류 핵종을 분리한 후 희토류 핵종을 포집한 무기합성매질 내 희토류 산화물의 함량이 약 50wt%가

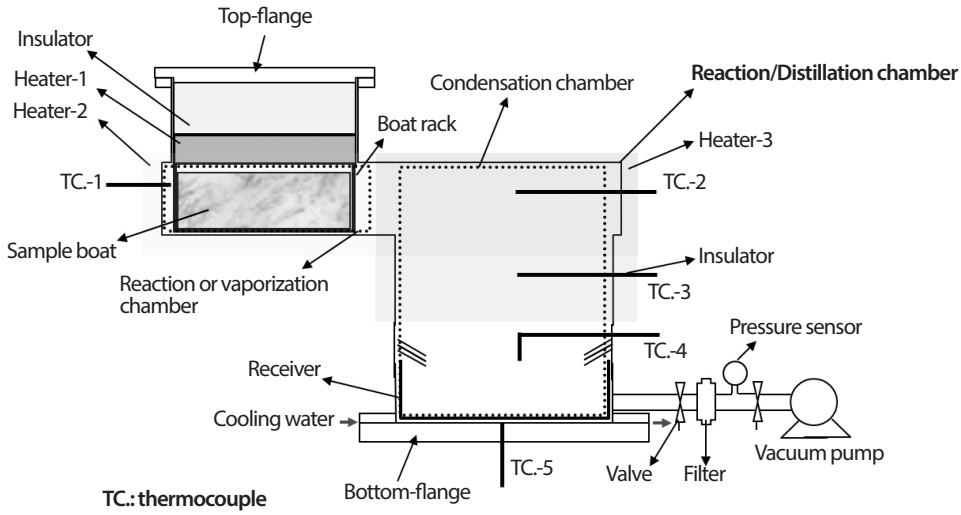


Fig. 2. A schematic diagram of the experimental apparatus used in this study for the capture test of Nd in LiCl-KCl eutectic salt.

되는 조건으로 설정한 값이다. 이는 기존 희토류 산화물 고화 공정에서의 희토류 함량과 같은 수준에서의 비교평가를 고려한 것이다[6]. 무기합성매질을 이용한 공융염 내 $NdCl_3$의 포집/분리시험은 Fig. 2에 나타낸 감압증류장치에서 실시하였으며, 세부운전방법은 다음과 같다. 먼저, $NdCl_3$를 주입한 모의 공융염폐기물 시료와 무기합성매질을 혼합한 대상시료를 알루미나 도가니에 담아 휘발용기에 넣은 후 휘발챔버 내부에 장입한다. 휘발챔버 내부의 온도를 약 450℃까지 가열한 후 $NdCl_3$과의 포집반응이 진행되도록 1시간 동안 온도를 유지하며, 이 때 장치 내부를 약 100 Torr로 감압하여 반응 중 발생되는 가스가 장치 외부로 원활히 배출될 수 있도록 한다. 이후 장치 내부를 감압조건에서 영역별로 운전조건(휘발챔버: 880~900℃, 응축챔버: 50~700℃)에 따라 가열하여 장치 내부에서 공융염의 휘발 및 응축이 진행될 수 있도록 온도구배를 조성함으로써 공융염을 Nd를 포집한 무기합성매질에서 분리한다. 이러한 포집/분리시험을 통해 얻은 Nd 포집 무기합성매질(Nd 포집생성물)은 알루미나 도가니에 담아 산화분위기의 전기로 내 1,450℃의 온도에서 2시간 동안 열처리한 후 급냉하고, 급냉 직후 500℃에서 0.5시간 동안 열처리함으로써 고화체로 제조되었다.

이상의 실험에서 얻어진 생성물들에 대한 화학적 구조를 살펴보기 위해 X-선 회절분석(X-ray powder diffraction, XRD, Rikaku, Cu Kα radiation)을 실시하였고, 전계방출 주사전기현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, FEI Company, Magellan 400)을 이용한 미세표면분석을 통해 고화체의 균질성과 고화체를 이루는 주요 성분들의 분포특성을 평가하였다. 또한 유도결합플라즈마 분광분석기(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES, Perkinelmer, Optima 8300)를 이용하여 공융염 내 희토류 포집/분리과정에서 휘발/응축을 통해 Nd 포집생성물에서 분리/회수된 공융염 내 Nd의 농도를 분석함으로써 무기합성매질을 이용한 희토류 핵종 Nd의 포집효율을 산출하였다.

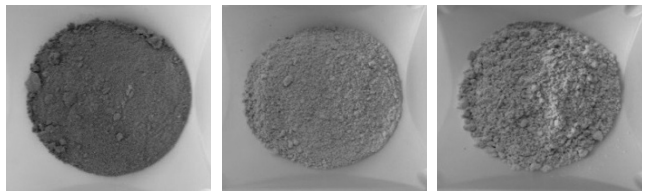
3. 결과 및 고찰

3.1 무기합성매질의 구조적 특성

모의 LiCl-KCl 공융염 폐기물 내의 Nd 핵종의 포집 및 고화시험을 실시하기에 앞서 제조한 무기합성매질의 형태 및 구조적 특성을 살펴보았다. 제조한 무기합성매질의 외형적 형태는 Fig. 3에서 보는 것처럼 Li_2O의 존재 유무에 관계없이 모두 백색을 띠는 것으로 확인되었다. 이러한 무기합성매질들의 구조적 특성을 살펴보기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서

a) Free Li_2O b) Li_2O-1 c) Li_2O-1.5

Fig. 3. Photos of the synthetic inorganic composite used in this study.



a) Free Li_2O b) Li_2O-1 c) Li_2O-1.5

Fig. 5. Photos of the Nd-captured composites.

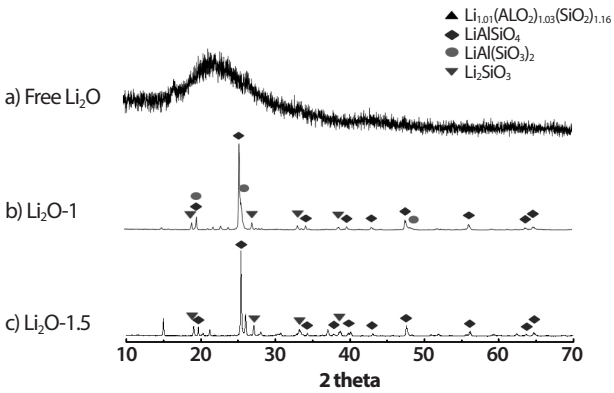


Fig. 4. XRD-patterns of the synthetic inorganic composite used in this study.

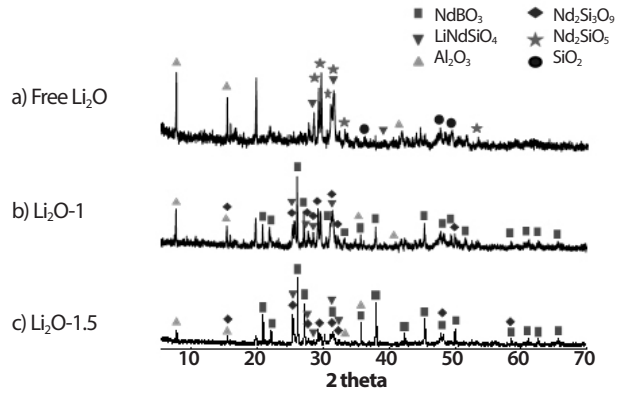


Fig. 6. XRD-patterns of the Nd-captured composites.

볼 수 있듯이 Li_2O가 함유되어 있지 않은 매질은 비정질 형태를 보였고, Li_2O를 함유한 매질은 구성성분의 차이는 존재하나 $LiAlSiO_4$를 주결정물질로 보유하고 있음이 확인되었으며, 무기합성매질의 구성물질인 붕소산화물(B_2O_3)은 확인되지 않았다. 이는 붕소산화물이 비정질로 존재하여 결정구조를 확인하는 회절분석결과에서 확인되지 않는 것으로 판단된다.

3.2 Nd 핵종 포집/분리

감압증류장치에서 무기합성매질을 이용한 공융염 내 Nd 핵종의 포집/분리시험을 실시하였으며, 이 때 얻은 포집생성물의 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 따르면, Li_2O가 함유되지 않은 무기합성매질을 이용하여 공융염 내 Nd를 포집한 경우에는 Nd 포집생성물이 짙은 회색을 띠였으며, Li_2O를 함유한 경우에는 모두 연한 보라색을 띠는 것으로 확인되었다. 일반적으로 Nd를 함유할 경우 보라색 또는 남색을 띠며, 이러한 색이 나타난 Li_2O를 함유한 매질의 경우가 Li_2O를 함유하지 않은 매질보다 Nd의 포집양이 많아 분리효율이 높을 것으로 예상되었다.

무기합성매질을 이용한 공융염 내 Nd 핵종의 분리형태를 살펴보고자 XRD를 이용한 Nd 포집생성물의 구조적 형태를 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 따르면, Li_2O가 함유되지 않은 무기합성매질을 이용하여 공융염 내 Nd를 포집한 경우에는 $LiNdSiO_4$와 Nd_2SiO_5 형태로 Nd가 분리되었음이 확인되었는데, 무기합성매질 내 Li_2O가 없는 조건임에도 $LiNdSiO_4$ 형태로 Nd가 분리된 이유는 공융염의 주성분 중 하나인 LiCl이 반응에 관여되었기 때문으로 사료된다. Li_2O를 함유한 매질의 경우에는 Nd 포집생성물들이 Li_2O의 조성과 관계 없이 유사한 결정피크를 보였으며, Nd는 주로 $NdBO_3$ 형태로 포집되었고, 일부가 $LiNdSiO_4$와 $Nd_2Si_3O_9$ 형태로 분리됨이 확인되었다. 이 중 $NdBO_3$ 형태는 예상하지 못했던 Nd의 포집형태로서 무기합성매질 내 Li_2O와 $NdCl_3$의 반응으로 생성된 3가로서 산화물 구조를 가지는 Nd_2O_3와 유사한 형태인 무기합성매질 내 B_2O_3와 반응하여 산소를 공유하는 형태로 전환된 것으로 사료되며, 실제

무기합성매질 내 B_2O_3는 Li_2O와의 반응에 의해 생성되는 Nd_2O_3와 반응하여 $NdBO_3$ 형태로 전환될 수 있을 만큼의 충분한 양으로 존재하여 상기의 전환반응이 가능할 것으로 판단된다.

상기의 Nd 핵종 포집/분리시험을 통해 회수된 염(purified salt) 내 Nd의 농도를 측정하여 무기합성매질을 이용한 LiCl-KCl 공융염 내 Nd 핵종의 분리효율을 산출하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 따르면, Li_2O를 함유하지 않은 매질을 이용한 공융염 내 Nd 핵종의 포집효율은 86.12wt%였으나 Li_2O를 함유할 경우에는 98.51~99.14wt%의 분리효율로 크게 증가되었음이 확인되었으며, 이는 Nd 포집생성물의 외형 사진의 관찰에서 예상되었던 경향과 유사함을 알 수 있다. 그러나 Li_2O를 함유한 무기합성매질 이용 Nd 핵종의 분리효율에서 Li_2O 함량의 영향은 크지 않았다. 이러한 분리효율 자료를 이용하여 산화물 형태 기준 Nd 포집생성물의 조성을 산출하였으며, 이를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있듯이 Li_2O를 함유한 매질의 경우 Nd 포집생성물 내 희토류 산화물의 함량이 50wt%에 근접하고 있다. 이는 기존의 희토류 산화물을 고화체로 제조할 때의 희토류 산화물 함량(50wt%)과 거의 일치하는 값으로서 고화체를 제조할 때 희토류 함량을 비슷한 수준에서 진행할 수 있다는 것을 의미하며, Nd 포집생성물 내 희토류 산화물의 함량이 50wt%가 되도록 이론적으로 산출한 $NdCl_3$ 대비 무기합성매질의 혼합무게비(0.67)에서 공융염 내 Nd 핵종의 포집/분리가 효과적으로 잘 진행되었음을 알 수 있다.

Table 2. Capturing efficiency of Nd in LiCl-KCl eutectic salt using the synthetic inorganic composite

No.	Efficiency (wt%)
Free Li_2O	86.12
Li_2O- 1	98.51
Li_2O- 1.5	99.14

Table 3. Composition of Nd in LiCl-KCl eutectic salt using the synthetic inorganic composite

No.	Li_2O	B_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Nd_2O_3
Free Li_2O	-	9.46	19.04	28.45	43.06
Li_2O- 1	7.64	7.16	14.41	21.53	49.26
Li_2O- 1.5	10.59	6.61	13.31	19.92	49.57

a) Free Li_2O b) Li_2O-1 c) Li_2O-1.5

Fig. 7. Photos of the waste forms.

3.3 Nd 포집생성물 고화

모의 LiCl-KCl 공융염폐기물 내의 Nd를 포집한 매질을 기존의 희토류 산화물의 유리고화체 제조온도인 1,450℃에서 용융하여 급냉한 후 500℃에서 열처리함으로써 고화체를 제조하였으며, 이 때 얻은 고화체의 외형사진을 Fig. 7에 나타내었다. Li_2O 존재 유무에 관계없이 모든 Nd 포집생성물은 외형상 Fig. 7과 같이 모두 유리고화체 형태를 띠는 것으로 예상되었다. 공융염 내 Nd 포집/분리시험 후 짙은 회색을 띠었던 Li_2O를 함유하지 않은 매질의 Nd 포집생성물의 고화체에서도 Nd의 함유를 알 수 있는 보라색이 관찰되었고, Li_2O 함유 매질들을 이용하여 얻은 Nd 포집생성물의 고화체에서는 이러한 색의 강도가 크게 나타났으며, 이와 같이

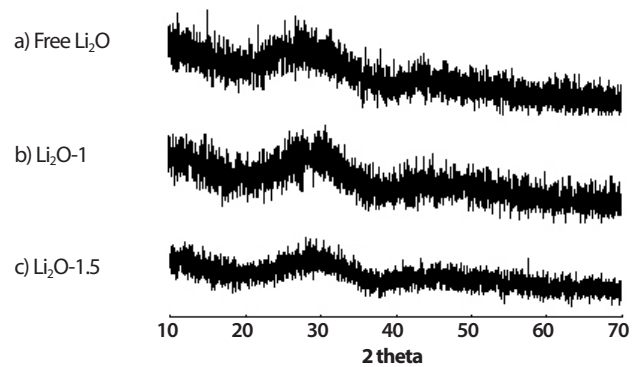
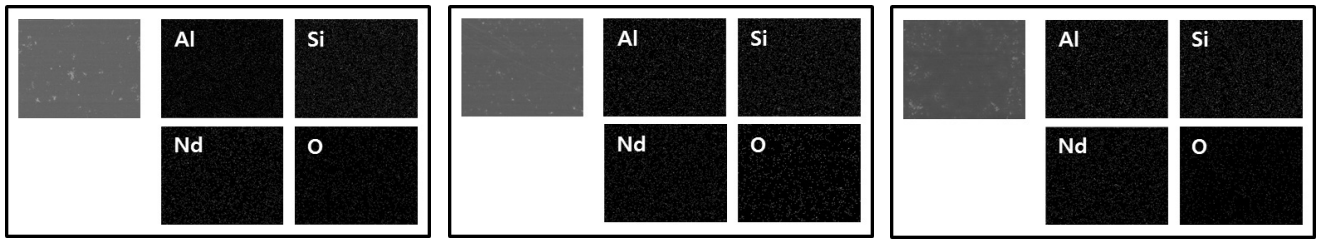


Fig. 8. XRD-patterns of the waste forms.



a) Free Li_2O b) Li_2O-1 c) Li_2O-1.5

Fig. 9. X-ray mapping micrographs of the waste forms fabricated under Air ambient condition.

육안상으로 관찰되는 색의 강도를 통해서도 고화체 내 Nd 함량의 차이가 남을 알 수 있었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 고화체의 형상은 Li_2O 함량이 높을수록 매끄러운 형상을 보였다.

상기의 고화체들의 구조적 형태를 살펴보기 위해 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 따르면 고화체 외형의 관찰에서 예상되었던 바와 같이 모든 고화체가 비정질인 유리고화체의 형상을 띄고 있음을 확인할 수 있었으며, 모든 고화체의 회절패턴이 매우 유사하였다.

고화체의 미세형상과 고화체 내 관찰 가능한 원소들의 분포특성(elemental mapping)을 살펴보기 위해 SEM-EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 고화체 단면적의 표면분석 및 원소분포형태의 분석을 실시하였으며, 그 결과는 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 모든 고화체는 거시적인 형상에서와 같이 상분리가 없는 단일상으로서 균일한 형태를 보였다. 제조한 유리고화체를 12 ㎛ 영역 내에서 원소분포형태를 살펴본 결과, 모든 원소들이 관찰영역 내에서 균질하게 분포하고 있었다. 이러한 고화체 내 미세영역에서의 분석결과를 통해, 본 연구에서 얻어진 Nd 포집생성물은 조성과 관계없이 단일상으로서 균질한 형태의 고화체로 제조될 수 있을 것으로 판단된다.

최종처분을 고려하여 제조한 고화체는 처분환경에서 지하수와의 접촉에 의해 고화체를 구성하는 성분들이 고화체 내에서 유출될 수 있으며, 이는 고화체가 지하수와 접촉하여 화학적 반응에 의해 발생되기 때문에 침출농도는 처분환경에서의 화학적 내구성을 평가하는데 좋은 척도가 된다[7]. 따라서, 고화체의 화학적 내구성을 평가하고자 고화체들을 분말화하여 침출시험(PCT-A)을 실시하였으며, 그 결과를 방사성폐기물 유리고화체인 EA glass의 침출결과와 함께

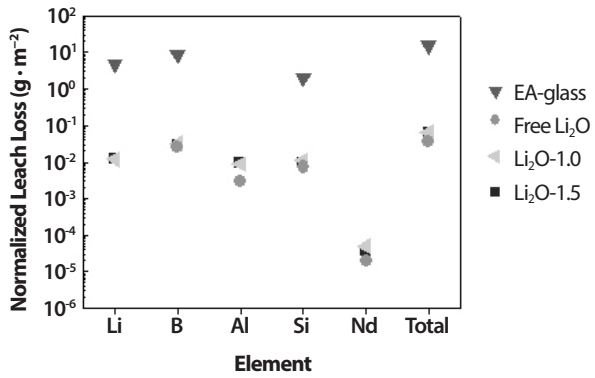


Fig. 10. Normalized mass loss ($g \cdot m^{-2}$) of consolidated forms (PCT-A test at 90℃ for 7 days).

Fig. 10에 나타내었다[8]. Fig. 10에 따르면, 모든 고화체의 침출농도는 EA glass의 경우보다 100 배 이하로 월등히 낮은 결과를 보였으며, 조성에 따른 고화체의 화학적 내구성의 차이는 크지 않았으나 Li_2O를 함유한 매질의 경우가 화학적 내구성이 조금 더 우수하였다. 이 고화체의 화학적 내구성은 비교적 높은 건전성을 가지는 희토류 인산화물 유리고화체의 화학적 내구성보다도 우수한 것이며[9], 본 연구에서 제조한 무기합성매질을 이용하여 희토류 핵종의 분리는 물론 화학적 내구성이 높은 유리고화체를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 공융염 내 희토류 핵종들의 선택적 포집과 부가적인 첨가제 주입 및 혼합 등의 과정이 없이 희토류 핵종 포집생성물을 고화할 수 있는 Li_2O-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3계의

무기합성매질을 제조하여 모의 LiCl-KCl 공융염폐기물 내 Nd 핵종의 포집 및 고화특성을 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다. Li_2O를 일정량 이상 함유한 무기합성매질을 이용하여 희토류 핵종 염화물 대비 0.67의 무게비만으로도 98wt% 이상의 높은 희토류 핵종 분리효율을 얻을 수 있었다. 이 때 얻은 희토류 포집생성물은 희토류 산화물의 함량이 약 50wt%로서 거의 근접하는 수준으로서 화학적 내구성이 비교적 우수한 단일상의 균질한 유리고화체로 잘 제조되었다. 이상의 결과들을 종합해 볼 때, Li_2O-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3계의 무기합성매질을 이용하여 LiCl-KCl 공융염폐기물 내 희토류 핵종을 효과적으로 분리 및 고화할 수 있음을 알 수 있으며, 기존의 LiCl-KCl 공융염폐기물 내 희토류 핵종 분리/고화공정을 단순화할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 미래과학창조부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(원자력기술개발사업, 2012M2A8A5025801).

REFERENCES

[1] K.R. Kim, D.H. Ahn, J.B. Shim, S. Paek, I.T. Kim, and Y. Jung, “Pyrochemical extraction analysis of an immiscible molten LiCl-KCl/Cd system”, J. Nucl. Chem., 304, 329-335 (2015).

[2] D. Rappleye, S.M. Jeong, and M. Simpson, “Application of multivariate analysis techniques to safeguards of the electrochemical treatment of used nuclear fuel”, J. Nucl. Energy, 77, 265-272 (2015).

[3] H.S. Lee, G.I. Park, G.H. Kang, J.M. Hur, J.G. Kim, D.H. Ahn, Y.Z. Cho, and E.H. Kim, “Pyroprocessing Technology Development at KAERI”, Nucl. Eng. Technol., 43(4), 317-328 (2011).

[4] B.L. Meltcalfe and I.W. Donald, “Candidate Wasteforms for the Immobilization of Chloride-Containing Radioactive Waste”, J. Non-Cryst. Solids, 348, 225-229 (2004).

[5] H.C. Eun, J.H. Choi, T.K. Lee, I.H. Cho, N.Y. Kim, J.U. YU, H.S. Park, and D.H. Ahn, “Separation Characteristics of $NdCl_3$ From LiCl-KCl Eutectic Salt in a Reactive Distillation Process using Li_2CO_3 or K_2CO_3”, JNFCWT, 13(3), 181-186 (2015).

[6] J.H. Choi, I.H. Cho, H.C. Eun, H.S. Park, Y.Z. Cho, K.R. Lee, G.I. Park, S.H. Kim, C.H. Shin, and J.K. Kim, “Fabrication and physical properties of lanthanide oxide glass wasteform for the immobilization of lanthanide oxide wastes generated form pyrochemical process”, J. Radioanal. Nucl. Chem., 299(3), 1731-1738 (2014).

[7] C.W. Kim, J.Y. Kim, S.J. Maeng, J.K. Park, and T.W. Hwang, “Evaluation of Chemical Durability of Vitrified Forms for Simulated Radioactive Waste Using Product Consistency Test(PCT) and Vapor Hydration Test(VHT)”, J. Korean Rad. Was. Soci., 4(3), 227-234 (2006)

[8] C.M. Jantzen, N.E. Bibler, D.C. Beam, C.L. Crawford, and M.A. Picket, Characterization of the defense waste processing facility(DWPF) environmental assessment(EA) glass standard reference material(U), Westinghouse Savannah River Co Report, 1-96, WSRC-TR-92-346 (1992).

[9] J.H. Choi, H.C. Eun, K.R. Lee, I.H. Cho, T.K. Lee, H.S. Park, and D.H. Ahn, “Fabrication of rare earth calcium phosphate glass waste forms for the immobilization of rare earth phosphates generated from pyrochemical process”, J. Non-Cryst. Solids, 434, 79-84 (2016).