

파이로 건식처리공정 발생 희토류 산화물 및 인산화물 고화를 위한 고화매질 개발

최정훈*, 은희철, 이기락, 조인학, 이태교, 김나영, 박환서, 안도희

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*mrchoijh@kaeri.re.kr

1. 서론

후행 핵연료주기에서 발생하는 방사성 폐기물은 고방사성, 고방열성 특징으로 인해 폐기물의 처분 방법에 관하여 활발히 연구가 수행되고 있다. 사용 후핵연료로부터 U/TRU 등을 회수하여 SFR 등의 차세대 원자로의 연료로 재사용하고, 방사성 폐기물의 발생량 및 처분면적을 줄이기 위하여, 한국원자력연구원에서는 파이로 건식처리공정(Pyrochemical process)을 개발 중에 있다.[1-3] LiCl 및 LiCl-KCl 용융염을 전해매질로 사용하는 파이로 건식처리공정은 전해환원, 전해정련 및 전해제련 공정으로 구성되며, 일련의 전기화학 공정처리 후 전해매질 내에는 방사성 핵종이 누적된다. 특히, 전해정련 및 제련공정에서는 LiCl-KCl 공융염이 염폐기물로 발생하게 되며, 공정이 진행됨에 따라 LiCl-KCl 공융염 내에는 방사성 희토류 핵종이 다량 농축되어 존재하게 된다. 이러한 희토류 염화물을 함유한 공융염 폐기물 감축을 위해서 희토류 핵종을 분리/제거한 후 정제된 공융염을 전해정련 공정에서 재사용하고, 분리된 희토류 핵종은 장기건전성이 확보된 형태의 고화체로 제조하여 최종 처분해야 한다.

공융염 폐기물 내 존재하는 희토류 핵종은 용융염 내 이온상태로 존재하고 있어 물리적인 방법으로 분리가 어렵기 때문에, 희토류 염화물을 공융염 내에서 불용성 화합물인 희토류 산화물 혹은 희토류 인산화물로 전환 후 제거하는 것에 관한 연구가 수행되고 있다. 희토류 염화물을 산소분산 혹은 산화제 투입을 이용하여 희토류 산화물로 전환하거나, K_3PO_4 - Li_3PO_4 인산화제를 이용하여 희토류 인산화물로 전환이 가능하게 된다. 이때 발생하는 폐기물은 희토류 산화물 및 희토류 인산화물이며, 각각의 공정에 대비하여 희토류 폐기물을 안정한 형태의 고화체로 제조하기 위한 고화매질을 개발할 필요가 있다.

본 연구에서는 파이로 건식처리공정에서 발생하는 희토류 산화물 및 인산화물을 안정한 형태로 고화하기 위하여, Alumino-borosilicate glass 및 Calcium phosphate glass계열의 유리매질을 이용

하여 고화체를 제조하여 물리적 특성 분석을 수행하였다.

2. 본론

2.1 실험 방법

희토류 산화물을 고화하기 위하여 SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 system의 고화매질을 이용하였다. 구체적인 제조 방법은 다음과 같다. 50wt%의 고화매질 (SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3) 및 50wt%의 희토류 산화물을 mortar를 이용하여 grinding 및 mixing을 한 후, graphite 도가니에 tapping을 하며 충전하였다. 가열로에 도가니를 장입 후, 불활성 가스인 Ar으로 치환 후, $6^\circ C/min$ 의 승온속도로 $1,450^\circ C$ 까지 승온 후 4 시간 유지하였다. 상온으로 서서히 냉각한 후, graphite 도가니에서 희토류 산화물 고화체를 분리하였다. 희토류 인산화물을 고화하기 위하여 CaO - P_2O_5 계열의 유리매질을 이용하였다. CaO , $NH_4H_2PO_4$, 및 고화대상 물질인 $NdPO_4$ 를 waste loading별로 혼합/미분쇄 후 $500^\circ C$ 에서 두 시간 반응하여 $NH_4H_2PO_4$ 의 분해반응을 통해 P_2O_5 를 공급하였다. 유리화를 위하여 $1,100^\circ C$ 로 승온하여 용융 후, graphite plate에 decanting 후 급랭하여 희토류 인산화물 고화체를 제조하였다.

2.2 결과 및 고찰

파이로 건식처리공정의 공융염폐기물 핵종분리공정에서 발생하는 희토류 산화물 및 인산화물을 안정한 형태로 고화하기 위하여, 희토류 산화물의 경우 SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 system을 이용하여 희토류 산화물 고화체를 제조하였으며, 희토류 인산화물의 경우 CaO - P_2O_5 system의 유리매질을 이용하여 희토류 인산화물 고화체를 제조하였으며, 각 고화체의 제조특성 및 물리적 특성 분석을 수행하였다. Fig. 1 (a) 및 (b)에 나타난 것처럼 각 고화매질을 이용하였을 경우, 희토류 산화물 및 인산화물 고화체는 거시적으로 상분리 없는 유리고화체를 형성하고 있는 것을 확인할 수 있었다. XRD 분석 결과, 각 고화체 모두 비정질 피크를 나타냄으로서 유리

화공정 중 결정질 생성 없이 비정질의 유리고화체를 형성한 것을 확인할 수 있었다. SEM분석에서도 상분리 및 특별한 geometric morphology가 관찰되지 않고, 균일한 상을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 희토류 산화물 및 인산화물 폐기물의 waste loading에 따른 고화체 제조 특성을 확인한 결과, 희토류 산화물 고화체의 경우 50wt%까지 희토류 산화물을 고화할 수 있었다. 희토류 인산화물 고화체의 경우, 40wt%까지는 clear한 glass 상을 나타내는 것을 확인할 수 있었으나, 50wt%에서는 상분리가 일어나 glass phase를 형성하지 못하는 것을 확인할 수 있었다. XRD 결과로부터 0-40wt%까지는 특정 회절 피크가 관찰되지 않아 glass phase를 형성하고 있는 것을 확인할 수 있으나, 50wt%의 경우, 고화대상 물질인 NdPO_4 가 고화매질과 용융되지 않고 원래의 상을 유지하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 각 고화체의 밀도를 Archimedes 원리를 이용하여 측정하였다. 측정결과 희토류 산화물 고화체의 경우 $3.6\sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ 이었으며, 희토류 인산화물 고화체의 경우, $2.6\sim 3.1 \text{ g/cm}^3$ 의 밀도를 나타내었다. 또한 TMA 및 DSC 분석을 통하여 각 고화체의 유리전이 온도 분석을 수행하였다.

3. 결론

본 연구에서는 파이로 건식처리공정의 공융염폐기물 핵종분리공정에서 발생하는 희토류 산화물 혹은 인산화물을 고화하기 위하여, 각 고화매질을 이용하여 희토류 산화물 고화체 및 희토류 인산화물 고화체를 제조하였다. 희토류 산화물 고화체의 경우 waste loading 50wt%까지, 희토류 인산화물 고화체의 경우 waste loading 40wt%까지 유리고화체를 형성하는 것을 파악하였고, 밀도 및 유리전이 온도 분석을 수행을 통하여 각 고화체의 물리적 특성 분석을 수행하였다.



Fig. 1. (a) Rare earths oxide glass waste form, (b) Rare earths phosphate glass waste form.

4. 참고문헌

- [1] H.S. Lee, J.M. Hur, J.G. Kim, D.H. Ahn, Y.Z. Cho and S.W. Paek, "Korean Pyrochemical Process R&D activities", Energy Procedia, 7, 391-395 (2011).
- [2] H.S. Lee, G.I. Park, K.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, 317-328 (2011).
- [3] H.S. Lee, G.I. Park, J.W. Lee, K.H. Kang, J.M. Hur, J.G. Kim, S.W. Paek, I.T. Kim and I.J. Cho, "Current Status of Pyroprocessing Development at KAERI", Sci. Tech. Nucl. Install., 2013, 1-11 (2013).