

합성 석류석 및 파이로클로어에 대한 용출실험에 대한 연구

채수천, 장영남, 배인국¹⁾

1. 서 론

핵폐기물의 재처리과정에서 파생되는 액상의 고준위 폐기물 (sludges)은, 매우 위험한 핵종원소를 포함하고 있으므로 이들 핵종을 고정화시킬 수 있는 물질이 요구된다. 핵폐기물을 구성하고 있는 방사성 원소를 일련의 광물조합 내에 고정화시키려는 시도는 Hatch (1953), McCarthy (1973, 1974), McCarthy와 Davidson (1975), Roy (1975, 1977)에 의해 연구되었으며 현재는 borosilicate 및 aluminophosphate glass 등에 의한 고정화 방법이 널리 사용되고 있다. 그러나 이들 유리질매트릭스는 시간이 경과됨에 따라 결정화가 진행되어, 핵종의 보유 능력이 저하되는 등, 내구성에 있어 문제점이 제기되어 왔으며, 또한, Pu에 대하여 겨우 1 wt% 정도의 낮은 고용한계를 가진다. 이러한 단점을 해소하기 위하여, 유리질 매트릭스의 대안으로, Ringwood 등(1988)은 천연광물 중, 방사성 원소를 성분으로 갖는 경우에도 1000년 이상까지 안정하게 존재하고 있는 것에 착안하여, 광물들로 구성된 인공암석 즉, "Synroc"을 합성함으로써 결정질 매트릭스의 효시를 이루었으며, 이후 다양한 매트릭스에 대한 연구가 수행되었다. (Ringwood, 1985; Ringwood et al., 1988; Vance et al., 1995; Luo et al., 1998). 결정질 매트릭스는 실제 고준위 핵폐기물의 재처리과정에서 유래된 핵종을 안정한 지질학적 적소에 영구처분하기 위한 방법이다. 따라서 지질학적인 요인, 예를 들어 지하수와 매트릭스간의 접촉 또는 반응에 의한 핵종의 遊離 등에 대한 연구가 무엇보다도 중요하다. 그러나 현재 이러한 매트릭스에 대한 침출속도 측정자료가 상당히 빈약한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 현재까지 알려진 유망 매트릭스인 파이로클로어 (Ewing and Weber, 2000²⁾), 페롭스카이트 및 석류석 (Vlasov et al., 1987; Smelova et al., 2000; Burakov et al., 1999; Burakov and Anderson, 2000; Yudintsev, 2001)을 합성하고, 이들에 대한 용출실험을 통한 매트릭스의 안정성 및 내구성에 대한 연구를 수행하였다.

2. 연구방법

출발물질로는 Al₂O₃ (Junsei Chemical Co., 99.9%), CaCO₃ (Hight Purity Chemicals, 99.99%), TiO₂ (Rare Metallic Co., Ltd., 99.9%), ZrO₂ (Rare Metallic Co., Ltd., 99.9%), CeO₂ (Johnson Matthey, 3N) 및 Gd₂O₃ (Cerac Co., 3N) 등을 사용하였다.

초기물질의 원활한 반응 및 고밀도화를 위해 가압 성형하는 것이 바람직하므로 성형은 약 200-400kgf/cm²으로 상온압축 (cold pressing)하였다. 파이로클로어의 경우, 공기 및 산소분위기를 사용하여, 1000-1600℃에서 5-50시간 동안 소결하였다. 특히 산소분위기는 Ce-파이

주요어 : 고정화, 고준위폐기물, 재처리, 침출실험

1) 한국지질자원연구원 지질연구부 (chae@kigam.re.kr)

2) <http://www.engin.umich.edu/alumni/engineer/OOFW/radioactive.html>.

로클로어의 생성에 필요한 Ce의 최대 전하인 +4가 안정화시키는데 사용된다. 석류석의 경우, 공기 및 산소분위기를 사용하여, 900-1400°C에서 5-50시간 동안 소결하였다. 이들 분위기는 각 시스템에서의 구성원소 상 높은 산화도를 요하는 경우 사용되었다. 합성된 시료의 동정은 X-ray 회절분석기 (Phillips Co.)로, 그리고 생성상에 대한 형상 및 화학조성은 EDS 장치가 부착된 SEM (JSM-5300; attached Oxford Link ISIS EDS system)을 사용하였다. 또한 침출실험 (leaching test)을 위한 비표면적 측정은 고속 가스 흡착분석기 (High Speed Gas Sorption Analyzer; Quantachrome Co.; Model : NOVA 1000)를 사용하였고, 각 성분은 ICP-MS (Perkin Elmer; Model No. Elan 6000)를 사용하였다.

용출실험을 위하여, 소결체를 파쇄후, 80-150 μ m (100-200 mesh) 사이의 입도로 체질하고 아세톤으로 시료표면을 세척한 후, BET/krypton 방법으로 비표면적을 측정하였다. 고체표면적(비표면적 \times 시료중량)/증류수=20000의 비를 만족하는 시료량 및 증류수를 측정하여 테프론 용기에 넣고, 가열·교반장치에 넣었다. 용출실험은 7, 15, 30일 동안 수행하였으며, 실험 종료 후, 침전을 억제하기 위하여 수 ml의 HNO₃를 첨가하였다. 콜로이드를 제거하기 위하여 원심분리기를 사용하여 고체상을 제거하고 남은 여액에 포함된 원소의 함량, 즉 각 원소의 용출량을 ICP/MS법으로 측정하였다.

3. 분 론

침출실험은 페롭스카이트, 파이로클로어 (CaCeTi₂O₇, Gd₂Ti₂O₇), 및 석류석 (Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFeFe₃O₁₂, Ca_{2.5}Ce_{0.5}Zr₂Fe₃O₁₂ 및 Ca₂CeZrFeFe₃O₁₂)에 대하여 실시하였다 (Table 1 and Table 2).

페롭스카이트 (LGZ-146)는 Ti에서 7일 및 15일간 용출하였을 때, 유사한 용출속도를 나타내었으나 30일 간의 용출시에는 그 속도가 현저히 낮은 경향을 보였다. Ca는 7일간 용출시 가장 높은 경향을 보였으나 시간의 경과에 따라 점차 낮아졌으며, Ce는 7일 및 15일간의 용출시 유사한 반면 30일 간의 용출시 용출속도가 가장 높았다. Ti, Ca 및 Ce의 평균 침출속도는 각각 3.3E-08 g/m²/day, 2.3E-05 g/m²/day 1.1E-08 g/m²/day였다.

CaCeTi₂O₇ (LGZ-147)는 Ti, Ca 및 Ce 모두에서 시간 증가에 따라 점차 용출속도가 감소됨이 관찰되었다. Ti, Ca 및 Ce의 평균 침출속도는 각각 2.0E-07 g/m²/day, 3.8E-05 g/m²/day 및 1.4E-07 g/m²/day이었다.

Gd₂Ti₂O₇ (LGZ-148)는 Ti에서 7일 및 15일간 용출속도는 동일하였으며, 30일 간에서는 용출속도가 다소 감소된 경향을 보였다. Gd는 시간 경과에 따라 용출속도가 점차 감소되는 경향을 보였다. Ti, Gd의 평균 침출속도는 각각 1.3E-08 g/m²/day, 3.8E-06 g/m²/day이었다.

Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFeFe₃O₁₂는 (GAT-59), Ca은 시간 증가에 따라 점차 용출속도가 감소됨이 관찰되었다. Ce은 7 및 15일까지 시간 경과에 따라 감소되었으나, 30일 간의 침출시 다소 증가됨이 관찰되었다. Gd, Zr 및 Fe는 시간 경과에 따라 감소되었다. Ca, Ce, Gd, Zr 및 Fe 원소의 평균 침출속도는 각각 4.1E-03 g/m²/day, 1.5E-08 g/m²/day, 8.4E-09 g/m²/day, 1.9E-08 g/m²/day 그리고 6.4E-06 g/m²/day이었다.

Ca_{2.5}Ce_{0.5}Zr₂Fe₃O₁₂의 경우 (GAT-60), Ca, Ce 및 Zr은 시간 증가에 따라 점차 용출속도가

감소된 반면, Fe인 경우, 15일간의 용출시 속도가 가장 빨랐다. 각 원소별 평균 침출속도는 Ca는, $1.5E-03 \text{ g/m}^2/\text{day}$, Ce는, $2.0E-08 \text{ g/m}^2/\text{day}$, Zr는, $5.8E-09 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 그리고 Fe는, $8.2E-06 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이었다.

$\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$ 의 경우 (GAT-62), Ca은 시간 증가에 따라 점차 용출속도가 감소된 반면, Ce, Zr 및 Fe는 7일간의 용출시 속도가 가장 빨랐다. Ca, Ce, Zr 및 Fe의 각 원소별 평균 침출속도는 각각 $4.0E-03 \text{ g/m}^2/\text{day}$, $5.8E-07 \text{ g/m}^2/\text{day}$, $4.8E-07 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 그리고 $1.1E-05 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이었다.

이러한 시간에 따른 용출속도의 차이는 용출된 원소들의 침전속도와 관계가 있다. 예를 들어, 모든 상에 있어, Ca의 침출속도는 시간경과에 따라 감소되는 경향이 있는데, 이는 분석 여액 내에 Ca의 침전에 따라 함량이 감소된 것이다. 나머지 원소들은 본 실험의 중간 시간인 15일에서 다소 증가되는 경향을 보이기도 하는데, 이는 수용액 상에서 침전속도의 감소가 원인이다. 각 합성상의 원소별 용출속도는 고정화용 매트릭스로써 가장 유망한 것으로 알려져 왔던 SYNROC는 (Ca : $5.0E-03$, Ce : $5.0E-5$, Gd : $3.0E-05$)와 비교해 보면, Ca, Ce 및 Gd의 용출속도가 현저히 낮은 것을 알 수 있으며 이러한 낮은 용출속도는 본 상들이 고준위 핵폐기물의 고정화용 매트릭스로써의 우수성을 보여주는 것이다.

4. 결 론

고준위 핵폐기물의 고정화를 위해 페롭스카이트, 파이로클로어 및 석류석을 합성하고, 침출실험을 통해 각 상들의 내구성을 평가하였다.

페롭스카이트는, 평균 침출속도는 Ti는, $3.3E-08 \text{ g/m}^2/\text{day}$, Ca는, $2.3E-05 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 및 Ce는, $1.1E-08 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이었다.

파이로클로어는, $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$ 에서의 평균 침출속도는 Ti는, $2.0E-07 \text{ g/m}^2/\text{day}$, Ca는, $3.8E-05 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 및 Ce는, $1.4E-07 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이었다. $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 에서의 평균 침출속도는 Ti는, $1.3E-08 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 및 Gd는, $3.8E-06 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이었다.

석류석은, $\text{Ca}_{1.5}\text{GdCe}_{0.5}\text{ZrFFe}_3\text{O}_{12}$ 에서의 평균 침출속도는 Ca는, $4.1E-03 \text{ g/m}^2/\text{day}$, Ce는, $1.5E-08 \text{ g/m}^2/\text{day}$, Gd는, $8.4E-09 \text{ g/m}^2/\text{day}$, Zr는, $1.9E-08 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 그리고 Fe는, $6.4E-06 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이었다. $\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ 에서의 평균 침출속도는 Ca는, $1.5E-03 \text{ g/m}^2/\text{day}$, Ce는, $2.0E-08 \text{ g/m}^2/\text{day}$, Zr는, $5.8E-09 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 그리고 Fe는, $8.2E-06 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이었다. $\text{Ca}_2\text{CeZrFeFe}_3\text{O}_{12}$ 에서의 평균 침출속도는 Ca는, $4.0E-03 \text{ g/m}^2/\text{day}$, Ce는, $5.8E-07 \text{ g/m}^2/\text{day}$, Zr는, $4.8E-07 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 그리고 Fe는, $1.1E-05 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이었다.

페롭스카이트, 파이로클로어 및 석류석의 Ca, Ce 및 Gd의 평균 용출특성을 기존의 고정화용 매트릭스로써 가장 유망한 것으로 알려져 왔던 SYNROC의 경우와 비교하면, 용출속도가 현저히 낮으므로 위의 합성상들이 고준위 핵폐기물의 고정화 매트릭스로써 가능성이 크다.

5. 참고문헌

Burakov, B.E. and Anderson, E.B., 2000, Experience of V.G. Khlopin Radium Institute on synthesis and investigation of Pu doped ceramics, Plutonium Future- The

Science. AIP Conf. Proc., Melville, NY. 2000, 159-160.

Burakov, B.E., Anderson, E.B., Knecht, D.A., et al., 1999, Synthesis of garnet/perovskite-based ceramic for immobilization of Pu-residue wastes, MRS Symp. Proc., 1999, 556, 55-62.

Hatch, L.P., 1953, Ultimate disposal of radioactive wastes, Am. Sci. 41, 410-421.

Luo S., Zhu X., Tang B., 1998, Actinides containment by using zirconolite-rich Synroc. In: Proceedings of International Meeting on Nuclear and Hazardous Waste Management (Spectrum 98), American Nuclear Society, La Grange Park, IL, p.829-833.

McCarthy, G.J., 1973, Quartz-Matrix isolation of radioactive wastes, J. Mater. Sci. 8, 1358-1359.

McCarthy, G.J., 1976, High-level waste ceramics, Trans. Am. Nucl. Soc. 23, 168-169.

McCarthy, G.J., and Davidson, M.T., 1975, Ceramic nuclear waste forms: 1, Am. Ceram. Soc. Bull., 54, 9, 782-786.

Morgan, P.E.D., Clarke, D.R., Jantzen, C.M., and Harker, A.B., 1981, High-alumina tailored nuclear waste ceramics, J. Am. Ceram. Soc. Bull., 64, 5, 249-258.

Ringwood A.E., 1985, Disposal of high-level nuclear waste: a geological perspective. Mineralogical Magazine, Vol.49, Pt.2, p.159-176.

Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Reeve, K.D., Woolfrey, J.L., and Ramm, E.J., 1988, Radioactive waste forms for the future, edited by W. Lutze and Ewing, R.C., Elsev., Amst., 233.

Roy, R., 1975, Ceramic Science of nuclear waste fixation; for abstract see A., Ceram. Soc. Bull., 54, 4, 459.

Roy, R., 1977, Radiational molecular engineering of ceramic materials. J. Am. Ceram. Soc., 60, 7-8, 350-363.

Smelova, T.V., Krylova, N.V., Yudinsev, S.V., and Nikonov, B.S., 2000, Silicate matrix of actinides, Doklady of the Russian Academy of Sciences, 374, 2, 242-246 (in Russian).

Vance E.R., Begg B.D., Day R.A., Ball C.J., 1995, Zirconolite-rich ceramics for actinide wastes. In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management-XVIII. MRS Symposia Proceedings, Vol.353, Pt.2, p.767-774.

Vlasov, V.I., Kedrovsky, O.L., Nikiforov, A.S. et al., 1987, Back end of the nuclear fuel cycle. Strategies and options, Proc. IAEA Symp. M-294, Vienna, 109-116.

Table 1. Chemical compositions and leaching rates for solutions from perovskite and pyrochlores.

No	Mass Fraction				Day	Ti		Ca		Ce		Gd	
	Ti	Ca	Ce	Gd		ppb	LR*	ppb	LR*	ppb	LR*	ppb	LR*
LGZ-146	0.26	0.11	0.34		7	1.5	4.1E-08	580	3.8E-05	0.5	1.0E-08		
1500°C/ 5hrs	0.26	0.11	0.34		15	3.6	4.6E-08	590	1.8E-05	2.0	1.9E-08		
	0.26	0.11	0.34		30	1.9	1.2E-08	800	1.2E-05	1.0	4.6E-09		
Average Leaching Rate						3.3E-08		2.3E-05		1.1E-08			
	0.25	0.10	0.36		7	14.8	4.2E-07	880	6.3E-05	14.9	2.9E-07		
LGZ-147	0.25	0.10	0.36		15	10.3	1.4E-07	1090	3.6E-05	12.5	1.2E-07		
	0.25	0.10	0.36		30	4.0	2.7E-08	930	1.5E-05	1.6	7.4E-09		
Average Leaching Rate						2.0E-07		3.8E-05		1.4E-07			
	0.18			0.60	7	0.4	1.5E-08					448	5.3E-06
LGZ-148	0.18			0.60	15	0.8	1.5E-08					707	3.9E-06
	0.18			0.60	30	1.0	9.1E-09					787	2.2E-06
Average Leaching Rate						1.3E-08						3.8E-06	

* LR (Leaching rate) : g/m²/day

Table 2. Chemical compositions and leaching rates for solutions from a various garnets.

No	Mass Fraction						Day	Ca		Ce		Gd		Zr		Fe	
	Ti	Ca	Ce	Gd	Zr	Fe		ppb	LR'	ppb	LR'	ppb	LR'	ppb	LR'	ppb	LR'
GAT-59	9.00	0.10	0.12	0.26	0.15	0.37	7	127046	9.1E-03	0.6	3.7E-08	0.7	1.9E-08	0.9	4.4E-08	465	8.9E-06
	5.00	0.10	0.12	0.26	0.15	0.37	15	63326	2.1E-03	0.1	2.0E-09	0.4	4.5E-09	0.3	6.6E-09	773	7.0E-06
	1.00	0.10	0.12	0.26	0.15	0.37	30	60995	1.0E-03	0.4	5.3E-09	0.3	1.8E-09	0.5	5.9E-09	734	3.3E-06
Average Leaching Rate								4.1E-03		1.5E-08		8.4E-09		1.9E-08		6.4E-06	
GAT-60	10.00	0.19	0.13	0.00	0.35	0.32	7	84991	3.2E-03	0.7	3.5E-08			0.7	1.4E-08	296	6.6E-06
	6.00	0.19	0.13	0.00	0.35	0.32	15	51172	8.9E-04	0.9	2.2E-08			0.2	2.3E-09	1314	1.4E-05
	2.00	0.19	0.13	0.00	0.35	0.32	30	55869	4.8E-04	0.2	2.7E-09			0.2	8.6E-10	833	4.3E-06
Average Leaching Rate								1.5E-03		2.0E-08				5.8E-09		8.2E-06	
GAT-62	11.00	0.15	0.26	0.00	0.17	0.42	7	177395	8.5E-03	0.5	1.2E-08			1.0	4.0E-08	573	9.8E-06
	7.00	0.15	0.26	0.00	0.17	0.42	15	105711	2.4E-03	134.6	1.7E-06			71.9	1.4E-06	2133	1.7E-05
	3.00	0.15	0.26	0.00	0.17	0.42	30	112410	1.2E-03	0.1	5.1E-10			0.2	1.9E-09	1287	5.1E-06
Average Leaching Rate								4.0E-03		5.8E-07				4.8E-07		1.1E-05	