

방사성 폐기물의 고정화를 위한 다상 고화체 개발연구

채수천¹⁾ · 장영남¹⁾ · 배인국¹⁾

1. 서 론

Ringwood 등(1988)은 방사성 원소를 함유하고 있는 천연광물이 안정하게 존재할 수 있다는 점을 근거로, 방사성 원소를 결정격자의 한 성분으로 고정화시킨 Synroc을 합성함으로써 결정질 매트릭스의 효시를 이루었다. 이후, 선진 각국에서는 이러한 고정화를 위한 매트릭스 개발에 박차를 가하여 왔다 (Ringwood, 1985; Ringwood et al., 1988; Vance et al., 1995; Luo et al., 1998). Synroc은 다상의 매트릭스로써, 지르코늄라이트, 홀랜드라이트, 페롭스카이트 및 티탄산화물 등으로 구성된다. 이들 각 상들은 주요한 핵종들을 선별적으로 수용시킬 수 있는 성질을 가지고 있다. 즉 홀랜드라이트는 Cs, Rb, Ba 등 분열성 산물을 지르코늄라이트는 U, Zr, Np, Pu를 그리고 페롭스카이트는 Sr과 초우라늄인 Np 및 Pu 등을 함유할 수 있다. 또한 'Rockwell International Science Center'에서 개발된 Tailored ceramics가 있는데, 이는 Synroc과 다상이라는 점에서 원리상 유사하지만, 천연광물과 거의 유사한 결정질 광물조합으로 구성되어 있으며, 방사성 폐기물과 특정 첨가제를 고온고압 하에서 소결시켜 만든 보다 다양한 종류의 '높은 완성도를 보이는 광물과 같은 결정질 상'이란 점에서 Synroc보다 폭넓은 개념으로 설명될 수 있다 (Harker, 1988). 예를 들어 Savannah River의 국방폐기물에 대한 Tailored ceramics은 마그네토플리바이트, 스피넬, 네펠린, 우라니아이트 및 강옥 등으로 구성되어 있어, 각 상들은 방사성 핵종의 종류에 따라 차별적인 수용능력을 가지고 있다는 점이 특징이다 (Ewing et al., 1995).

따라서 본 연구에서는 석류석과 스피넬의 혼합 조성으로부터 각 상들의 생성상태를 파악하고, 이들을 근거로 특정조건에서의 2가지 상들의 공존상태 및 이들의 물리화학적 특성을 연구하고자 하였다.

2. 연구방법

Fe₂O₃ (Rare Metallic Co., 3N), Cr₂O₃ (Rare Metallic Co., 3N), MnO (Rare Metallic Co., 3N) 및 NiO (High Purity Chemicals, 3N) 등 순수한 2 성분계 화합물을 정밀저울로 평량하여, 본 연구의 대상물질인 Gd₃Fe₅O₁₂ · (Ni_xMn_{1-x})(Fe_yCr_{1-y})₂O₄ (x and y=0.1-0.5)의 조성으로 혼합하였다. 혼합된 시료는 상온에서 400kgf/cm²의 압력으로 성형한 후, 1200~1400°C 범위에서 반응시켰다. 소결반응은 슈퍼칸탈 (superkanthal) 히터가 장착한 실린더형 전기로에서 20시간동안 실행되었다. 합성된 시료의 격자상수 및 상동정을 위하여, 흑연 모노크로메터 (monochrometer)가 부착된 Phillip사 (스웨덴)의 X'pert MPD X-선 분말회절기 (X-ray powder diffractometer, XRD)를 사용하였다. Cu-Kα선 튜브를 사용하였고, 가속전압 및 전류는 각각 40kV 및 30mA이었다.

주요어 : 고정화, 파이로클로어, 핵종, 재처리

- 1) 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 (chae@kigam.re.kr)
- 1) 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 (crystal@kigam.re.kr)
- 1) 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 (bae@kigam.re.kr)

3. 본 론

이들 다상의 고화체를 합성하기 위하여 각 상, 즉 석류석 ($Gd_3Fe_5O_{12}$)과 스피넬 $[(Ni_xMn_{1-x})(Fe_yCr_{y-1})_2O_4]$ 각각의 최적 합성조건을 알기 위한 예비실험을 실시하였다. 석류석의 경우, 1300°C에서 단일상을 얻을 수 있었으며, 스피넬의 경우, 1200°C ($x=0.5, y=0.9$; $x=0.5, y=0.9$; $x=0.1, y=0.5$) 및 1300°C ($x=0.5, y=0.1$; $x=0.9, y=0.5$)에서 단일상을 얻었다. 이 같은 두 상의 최적 합성조건을 근간으로, 두 상의 조성을 사용한 혼합물을 1200-1400°C인 범위로 소결하였다. 합성 결과, 모든 화학조성에서 공통적으로 페롭스카이트가 관찰되었으며, 특히 Fe의 함량이 가장 많이 첨가되었던 ($y=0.9$) 경우, 다른 조성의 경우와는 달리 Fe_2O_3 가 전혀 관찰되지 않는 대신 유일하게 석류석이 공존하는 특성을 보였다 (Table 1).

Table 1. Relative intensities of phases formed from various compositions.

No.	Conditions			Fe_2O_3 2.695Å	Pe 2.72Å	Sp 2.53Å	Gat 2.79Å
	T.	Hr	At				
<u>$Gd_3Fe_5O_{12}+(Ni_{0.1}Mn_{0.9})(Fe_{0.5}Cr_{0.5})_2O_4$</u>							
GDS-20	1200	20	Air	26	100	10	-
GDS-25	1300	20	Air	24	100	8	-
GDS-30	1400	20	Air	19	100	11	-
GDS-5	1200	20	O2	21	100	8	-
GDS-10	1300	20	O2	21	100	7	-
GDS-15	1400	20	O2	27	100	10	-
<u>$Gd_3Fe_5O_{12}+(Ni_{0.5}Mn_{0.5})(Fe_{0.1}Cr_{0.9})_2O_4$</u>							
GDS-18	1200	20	Air	20	100	20	-
GDS-23	1300	20	Air	20	100	20	-
GDS-28	1400	20	Air	20	100	16	-
GDS-3	1200	20	O2	17	100	27	-
GDS-8	1300	20	O2	17	100	23	-
GDS-13	1400	20	O2	15	100	21	-
<u>$Gd_3Fe_5O_{12}+(Ni_{0.5}Mn_{0.5})(Fe_{0.5}Cr_{0.5})_2O_4$</u>							
GDS-17	1200	20	Air	20	100	23	-
GDS-22	1300	20	Air	17	100	18	-
GDS-27	1400	20	Air	19	100	22	-
GDS-2	1200	20	O2	16	100	17	-
GDS-7	1300	20	O2	29	100	24	-
GDS-12	1400	20	O2	19	100	18	-
<u>$Gd_3Fe_5O_{12}+(Ni_{0.5}Mn_{0.5})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})_2O_4$</u>							
GDS-16	1200	20	Air	-	5	26	100
GDS-21	1300	20	Air	-	16	21	100
GDS-26	1400	20	Air	-	44	30	100
GDS-1	1200	20	O2	-	3	16	100
GDS-6	1300	20	O2	-	7	17	100
GDS-11	1400	20	O2	-	40	28	100
<u>$Gd_3Fe_5O_{12}+(Ni_{0.9}Mn_{0.1})(Fe_{0.5}Cr_{0.5})_2O_4$</u>							
GDS-19	1200	20	Air	12	100	32	-
GDS-24	1300	20	Air	12	100	29	-
GDS-29	1400	20	Air	12	100	27	-
GDS-4	1200	20	O2	13	100	34	-
GDS-9	1300	20	O2	13	100	35	-
GDS-14	1400	20	O2	20	100	41	-

각 조성별 생성상들에 대한 EDS에 의한 분석결과 (Table 2), 모든 조성에서 페로스카이트는 비교적 일정한 조성을 보인 반면, 스피넬은 $y=0.9$ 인 경우를 제외하고는 화학양론적인 조성과 상당한 차이를 보였다. 따라서 석류석과 스피넬의 혼합조성에서는 페로스카이트의 형성이 다른 상, 즉 석류석과 스피넬보다는 안정한 조건임을 지시하고 있다.

Table 2. Compositions of garnet, spinel and perovskite.

Garnet	Spinel	Perovskite
	$Gd_3Fe_5O_{12}+(Ni_{0.1}Mn_{0.9})(Fe_{0.5}Cr_{0.5})_2O_4$	
	-	$Gd_{1.0}(Fe_{0.8}Cr_{0.2})O_3$
	$Gd_3Fe_5O_{12}+(Ni_{0.5}Mn_{0.5})(Fe_{0.1}Cr_{0.9})_2O_4$	
-	$Ni_{0.5-0.6}Mn_{0.4-0.5}Fe_{1.6}Cr_{0.4}O_4$	$Gd_{1.0}(Fe_{0.7}Cr_{0.3})O_3$
	$Gd_3Fe_5O_{12}+(Ni_{0.5}Mn_{0.5})(Fe_{0.5}Cr_{0.5})_2O_4$	
-	-	$Gd_{1.0}(Fe_{0.7-0.8}Cr_{0.2})O_3$
	$Gd_3Fe_5O_{12}+(Ni_{0.5}Mn_{0.5})(Fe_{0.9}Cr_{0.1})_2O_4$	
$Gd_{3.4}Fe_{4.4}O_{12}$	$Ni_{0.5}Mn_{0.4-0.5}Fe_{2.0}Cr_{0.1}O_4$	$Gd_{1.0}(Fe_{0.9}Cr_{0.1})O_3$
(Cr: 0.2)		
	$Gd_3Fe_5O_{12}+(Ni_{0.9}Mn_{0.1})(Fe_{0.5}Cr_{0.5})_2O_4$	
-	$Ni_{0.6}Mn_{0.1}Fe_{1.9-2.0}Cr_{0.2}O_4$	$Gd_{1.0}(Fe_{0.8-0.9}Cr_{0.1-0.2})O_3$

4. 참고문헌

- Ewing, R.C., Weber, W.J. and Clinard Jr, F.W., 1995, Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. *Progress in Nuclear Energy*, 29, 2, 63-127.
- Harker, A.B., 1988, Tailored ceramics. In: *Radioactive Waste Forms for the Future*, Lutze, W. and Ewing, R.C. (Eds), 335-392. North-Holland, Amsterdam.
- 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.
- 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., Elsevier, Amst., 233.
- 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.