

## 분말 소결에 의한 희토류 산화물의 고화체 제조

안병길, 박환서, 김환영, 김인태  
 한국원자력연구원, 대전시 유성구 덕진동 150번지  
 bgan@kaeri.re.kr

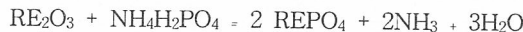
### 1. 서론

사용후 핵연료로부터 유용한 물질을 회수하는 방법에 있어서 건식기술(Pyroprocessing technology)은 핵확산 저항성이 크며, 장치가 단순하고 폐기물 발생량이 적은 장점이 있다. 건식기술에 의한 처리과정 중 전해정련 공정은 LiCl-KCl 공융염을 매질로 사용하여 전기화학적 방법으로 우라늄, TRU, minor actinide 등을 회수한다. 전해 정련 공정에서 발생하는 폐 용융염 내에는 핵분열성 물질로 희토류원소가 존재한다. 이러한 폐 용융염을 재생하여 전해정련 공정에 재활용하는 연구로서 산소 분산에 의한 희토류 핵종을 산화물(또는 oxy-chloride)로 침전 분리 후 침전 층을 감압 증류하여 공융염을 회수하는 연구가 본 과제에서 성공적으로 수행되었다. 감압 증류 후 잔존하는 희토류 산화물은 분말상으로 회수되며, 최종 처분을 위해서 물리, 화학적으로 안정된 고화체로 제조되어야만 한다. 고준위 폐기물에 대한 고화체 제조공정으로 산업적으로 개발된 방법은 붕규산 유리를 용융에 의해 고화체를 제조하는 방법으로 고온 공정 (~ 1200°C)이 요구되며, 장치의 복잡성, 유지 보수를 위한 폐기물 발생량이 많은 단점이 있다. 또한 희토류 산화물을 R7T7 glass로 1200°C에서 vitrification에 의한 고화체 제조결과를 보면 희토류 원소가 유리의 주 구성물인 Si, Ca 등과 반응하여 결정질로 존재함으로써 glass matrix를 취약하게 하는 단점이 있다.

본 연구에서는 hot-cell 내에서 모든 공정이 진행되어야 하므로 장치의 단순성, 부식 및 휘발 억제 등을 고려하여 저온(< 950°C) 공정에 의한 안정된 고화체를 제조하는 방법을 제시하고자 한다. 이러한 목적에 적합한 방법의 하나로 희토류 산화물을 ammonium di-hydrogen phosphate와 반응시켜 RE-monazite을 합성한 후 glass frit (R7T7 glass)와 혼합하여 분말 소결(powder sintering)에 의한 glass-encapsulated 고화체를 제조(~950°C)하였다. 또한 새로운 binding matrix인 CaHPO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaF<sub>2</sub> 및 CaHPO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 고화체를 제조(~950°C)하였으며, XRD 및 SEM-EDS 분석, 침출특성 등을 비교 평가하였다.

### 2. 실험 및 결과

RE-monazite 합성에 있어서 반응 온도에 따른 생성물의 특성을 XRD로 분석하였다. 반응 시간은 각각 1시간으로 하였으며, 반응 온도는 600~900°C로 하였다. 희토류 산화물과 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 분말을 반응 당량으로 섞은 후 Zircon mortar로서 완전히 혼합하였다. 반응식은 다음과 같다.



온도에 따른 반응 생성물의 XRD 분석결과인 그림 1의 (a)에서 CeO<sub>2</sub>의 경우 650°C에서 monazite의 주요 peak가 나타남을 알 수 있다. 혼합 희토류 산화물(Nd, Ce, La, Y)의 보면 동일하게 650°C 이상에서 monazite가 합성됨을 확인 할 수 있었다.

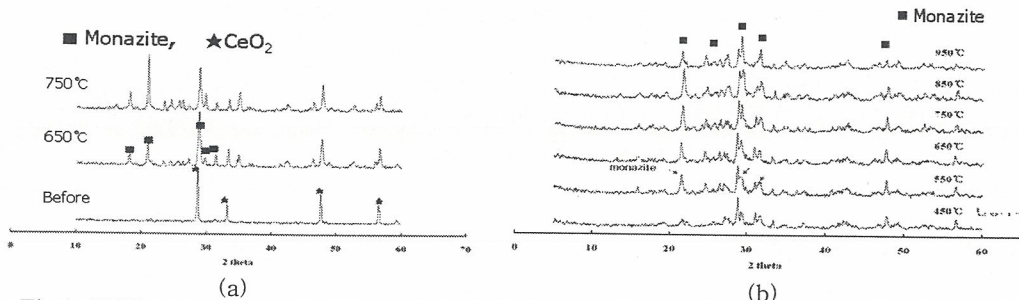


Fig.1. XRD pattern of reaction temperature. (a) Ce-monazite (b) Mixed RE-monazite

합성된 RE-monazite와 glass frit(R7T7 및 VG98)을 잘 섞은 후 질소 분위기에서 7°C/min의 승온 속도로 950°C에서 4시간 소결 후 약 10 °C/min 로 상온 까지 냉각하였다. RE 혼합물의 monazite 반응 생성물을 각각의 glass로 고화한 고화체(Monazite 고화체)의 XRD 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 이 그림을 보면 순수한 monazite 보다 glass 성분의 첨가로 인한 peak들을 볼 수 있으며, 주요 peak는 monazite로 구성되어 있음을 알 수 있다.

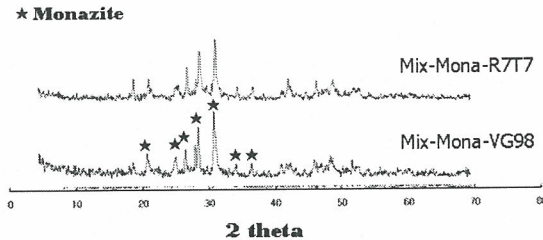


Fig.2. XRD patterns of solidified product by using mixed RE-monazite with glass frit.

또한 새로운 binding matrix인 CaHPO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaF<sub>2</sub> 및 CaHPO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 고화체(CHP-고화체) 제조 공정은 monazite 고화체 제조 공정이 같으며, CaHPO<sub>4</sub>는 calcium hydroxide와 phosphoric acid를 당량으로 반응시켜 제조하였으며, XRD 분석결과 CaHPO<sub>4</sub> 임을 확인되었다. 제조된 고화체에 대한 XRD 분석결과와 SEM 분석 사진을 그림 3의 (a), (b)에 각각 나타내었다. XRD 분석결과 monazite가 주 성분임을 알 수 있고, SEM 사진 및 EDS 분석 결과로부터 RE-monazite와 Ca-Si-F-O로 구성된 막대형 crystal(~ 2 μm) 상이 존재하였다.

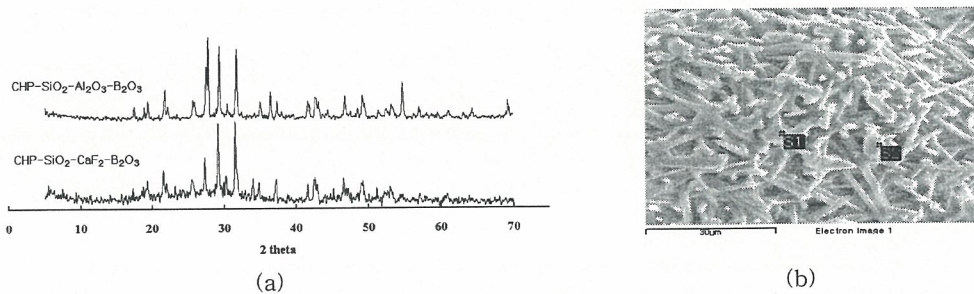


Fig.4. (a) XRD patterns and (b) SEM image of solidified product by using mixed RE-oxide with CaHPO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaF<sub>2</sub>

이들 고화체에 대한 침출 실험은 PCT(product consistency test) 방법으로 수행하였으며, 침출 여액은 ICP-mass로 분석하였다. 침출속도는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$LR_i = m_i / (f_i \cdot SA \cdot t)$$

여기서, LR<sub>i</sub>=Leach rate of ith element(g/m<sup>2</sup> day), M<sub>i</sub>=mass of ith element in leachate(g/m<sup>3</sup>), SA specific surface area(=0.0299m<sup>2</sup>/g), t=Leaching time(day)

### 3. 결론

희토류 산화물의 RE-monazite 합성에 있어서 약 650°C 이상의 반응 온도에서 Monazite가 형성되었으며, RE-monazite와 glass frit 혼합물을 약 950 °C/ 4hr 동안 분말 소결하여 monolithic한 고화체를 얻을 수 있었다. 또한 phosphate 원료로서 CaHPO<sub>4</sub>를 이용한 고화체 제조 결과 monazite 물질이 주성분인 고화체를 제조할 수 있었다. Ce 원소의 침출 속도는 monazite 고화체와 CHP 고화체의 경우 각각 ~5x10<sup>4</sup> 및 ~3x10<sup>6</sup> g/m<sup>2</sup>day 이었다. 따라서 대체로 저온 조건인 950°C에서 분말 소결에 의해 안정된 고화체 제조가 가능하였다.