

## 분말 소결에 의한 방사성 희토류 산화물 세라믹 고화체 제조

안병길, 박환서, 김환영, 김인태

한국원자력연구원, 대전시유성구덕진동 150번지

[bgan@kaeri.re.kr](mailto:bgan@kaeri.re.kr)

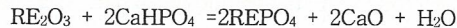
### 1. 서론

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 용융염을 매질로 사용하여 전기화학적 방법으로 우라늄, TRU, minor actinide 등을 회수한다. 이러한 공정에서 발생하는 LiCl-KCl 폐 용융염 내에 존재하는 희토류 원소를 제거한 후 재사용 가능한 용융염으로 재생하여 재순환 사용함으로써 폐기물 발생량을 크게 줄일 수 있다. 폐 용융염 재생공정은 산소분산 방법에 의한 희토류 산화물을 침전 분리 및 잔류염 증류 공정에 의해 수행되며, 발생하는 방사성 희토류 산화물은 평균입경이 약 5  $\mu\text{m}$  인 미세 분말 상이므로 최종 처분에 적합한 안정한 monolithic 고화체로 제조되어야 한다. 상업적으로 적용되는 고준위 폐기물의 유리화 방법은 봉산계 유리를 유도로에서 고화 대상 폐기물과 약 1400~1500  $^{\circ}\text{C}$ 로 용융/분해 후 용융물을 고화 드럼에 부운 후 균열을 방지하기 위한 열 처리 단계를 거쳐 고화체를 제조하게 된다. 이 방법은 고주파 유도를 위한 내부 조성물의 조절, 유지 보수, 부식에 따른 폐기물, 복잡한 구성 요소, 고온으로 인한 휘발 핵종의 포집 등과 같은 문제점이 있다.

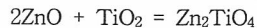
본 연구에서는 제조 공정이 비교적 단순한 in-drum 분말 소결에 의한 고화체 제조 방법을 제시하고자 한다. in-drum 소결을 위한 조건으로서 stainless steel 재질인 고화 용기의 softening 온도인 1000  $^{\circ}\text{C}$  이하에서 고화체를 제조하여야 하며, 이러한 저온 조건에서는 휘발성 핵종의 증발로 인한 문제점을 제거할 수 있는 장점이 있다. 따라서 장치의 단순성, 부식 및 휘발 억제 등을 고려하여 저온(< 1000 $^{\circ}\text{C}$ ) 공정에 의한 안정된 고화체를 제조하는 방법을 제시하고자 한다. 이러한 연구로서 새로운 고화 매질인  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4\text{-CaHPO}_4\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  계 세라믹 고화 매질을 개발하였으며, 세라믹 고화 매질에 의한 저온(100  $^{\circ}\text{C}$ ) 분말 소결에 의해 희토류 산화물 세라믹 고화체를 제조하였으며, XRD, SEM-EDS, 침출특성, 열전도도 등을 분석하였다. 이러한 결과들을 봉규산 유리 고화체 및 glass encapsulated RE-monzite 고화체와 비교 분석하였다.

### 2. 실험 및 결과

monazite 계 세라믹 고화체 제조를 위해서 phosphate 화합물 원료는  $\text{CaHPO}_4$ (CHP)를 합성하여 사용하였다. CHP를 원료물질로 사용하면 희토류 산화물을  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP)와 반응시키는 전처리 공정이 필요 없고 반응 중에 기체 발생량이 적으며 내구성이 큰 Ca 원소를 활용할 수 있는 많은 장점이 있다. CHP와 희토류 산화물과의 반응식은 다음과 같으며 동일 mole의 monazite를 합성하는 경우 ADP의 경우  $\text{NH}_3$  2 mole 및  $\text{H}_2\text{O}$  3 mole의 기체가 발생하는 반면에 CHP의 경우는 1 mole의  $\text{H}_2\text{O}$ 가 발생되므로 상대적으로 기체 발생이 매우 적다.



Binding matrix의 제조는 ZnO와  $\text{TiO}_2$ 를 기본물질로 하여 내구성이 우수한 zinc titanite 세라믹을 제조하였으며 반응식은 다음과 같다.



제조 방법은 반응 당량비로 두 물질을 막자사발을 이용하여 혼합 후 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 동안 소결하였다. 제조된 두 물질에 대한 XRD 분석결과(그림 1, 2)를 보면 순수한 물질이 합성되었음을 확인할 수 있다. monazite계 세라믹 고화체 제조는 binding matrix로 zinc titanate, monazite 합성용으로 CHP, 고화체 제조 후 잔존하는 Ca 고경화와 부가적 binding matrix로  $\text{SiO}_2$  및  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 및 염폐기물 재생공정에서 회수될 희토류 산화물 모의 조성 혼합물 ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$  59 wt%,  $\text{CeO}_2$  23 wt%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  12 wt% 및  $\text{Y}_2\text{O}_3$  6 wt%) 20 wt%를 분쇄 및 혼합하여 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 소결하여 고화체를 제조하였다.

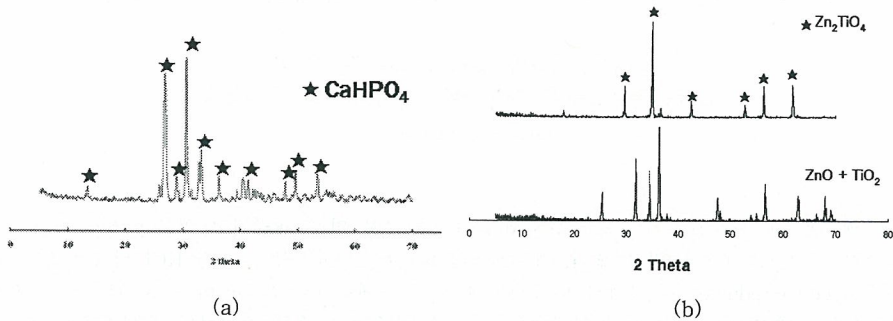


Fig.1. XRD pattern of synthesized (a) CaHPO<sub>4</sub> and (b) Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>

제조된 고화체에 대한 SEM 분석 결과 치밀한 구조로 구성되어 있으며 수 micron 크기의 pore가 존재함을 볼 수 있었다. 제작된 고화체 사진과 밀도, 열전도도 (thermal conductivity, Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) 및 비열 (specific heat, J g<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 유리가 기본인 고화체의 밀도는 약 2.3 g/cm<sup>3</sup>이며, 세라믹 고화체는 3.6 g/cm<sup>3</sup>으로 약 1.4배의 큰 밀도를 나타내었다. 또한 열전도도는 유리 고화체의 경우 약 1.0, 세라믹 고화체는 1.7 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>로서 우수한 열전도도 값을 나타내었다. 비열은 유리 고화체가 0.98, glass encapsulated monazite 고화체 0.71 및 세라믹 고화체는 0.65 Jg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>를 나타내었다.

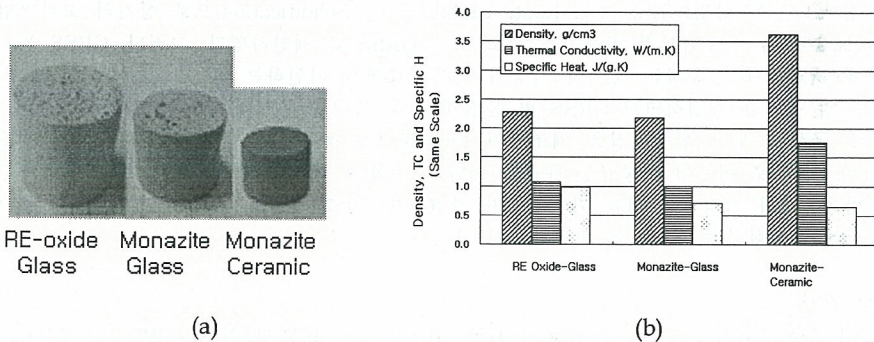


Fig. 2. Photographs of wasteforms(a), and physical properties of wasteforms.

PCT-A 침출 실험 결과 세라믹 고화체의 경우 4종의 희토류, Si 및 Ti 이온은 5 ppb 이하인 분석 한계치 이하의 값을 나타내었다. 반면에 유리 매질로 구성된 고화체는 Ce 및 Nd 이온의 경우 120 ~ 550 ppb의 농도를 나타내었다. 침출속도는 희토류 원소의 경우 유리 매질로 구성된 고화체의 경우 약 10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup>-day의 침출속도를 나타내고 있는 반면, 세라믹 고화체는 분석 한계값으로부터 10<sup>6</sup> g/m<sup>2</sup>-day 이하의 값을 나타냄으로서 내침출 특성이 매우 우수함을 알 수 있었다.

### 3. 결론

전해정련 공정에서 발생하는 폐 용융염의 재활용을 위해 분리 회수된 미 분말상의 방사성 희토류 산화물을 처분 환경에 적합한 고화체로 제조하기 위한 연구를 수행하였다. 그 결과 방사성 핵종의 휘발이 낮으며 공정을 단순화 할 수 있는 저온 (1000 °C) 조건에서 고상 반응에 의해 고화체를 제조할 수 있는 in-drum 분말 소결방법을 도출하였다. 유리 매질 자체의 문제점을 해결하기 위해서 zinc titanate를 주 성분으로 하는 세라믹 고화 매질을 개발하여 단일 공정에 의해 1000 °C 저온 조건에서 안정한 세라믹 고화체를 제조하였다. 방사성 희토류 산화물의 침출 농도는 분석한계치(5ppb) 이하로 검출되지 않았으며 분석값에 의한 침출속도는 < 10<sup>6</sup> g/m<sup>2</sup>-day로서 매우 우수한 내 침출 특성을 나타내었다. 또한 고화체의 처분환경에서 중요한 물리적 인자인 열전도 값이 1.7 W/mK로 큰 값을 나타내었다. 그리고 고화체 밀도가 3.6 g/cm<sup>3</sup>으로 유리 고화체와 비교시 약 1.6배의 volume reduction 효과를 얻을 수 있었다.