

## 세라믹 고화매질(ZIT)에 의한 희토류산화물 고화체 제조

안병길, 박환서, 김환영, 김인태

한국원자력연구원, 대전시 유성구 덕진동 150번지

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

### 1. 서론

사용후 핵연료로부터 유용한 물질을 회수하여 고속로의 연료로 재활용하는 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 유도로서 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 단순한 분말 소결에 의한 고화체 제조방법을 제시하고자 한다. 분말 소결은 방사성 희토류 산화물과 고화매질을 혼합하여 소결 용기에 넣은 후 소결로(전기로)에서 열처리에 의해 고화체를 제조하는 공정으로 구성된다. 따라서 소결 용기(stainless steel) 소결용기의 안정성을 위해서 저온(<11000 $^{\circ}\text{C}$ ) 공정이 요구된다. 본 연구에서는 이러한 제조조건을 만족시키면서 안정된 고화체 제조를 위한 연구로서 상용 봉산계 유리인 R7T7 유리 매질로서 분말 소결에 의한 고화체를 제조한 결과 희토류 원소가 유리의 주 구성물인 Si, Ca 등과 반응하여 결정질로 존재함으로써 유리 매질을 취약하게 하는 문제점이 있었다. 따라서 유리 매질이 아닌 새로운 세라믹계 고화 매질을 개발하기 위하여 다양한 시작 물질과 조성의 변화로부터 주 구성물이 모나자이트 세라믹인 세라믹 고화체를 제조하였다. 개발된 새로운 고화매질은  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ - $\text{CaHPO}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ 계로 구성되어 있다. 이러한 세라믹 고화 매질을 이용하여 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6hr 동안 분말 소결하여 1kg 규모의 희토류 산화물 세라믹 고화체를 제조하였으며, 이에 대한 물리, 화학적 평가를 위해 침출특성, 열 전도도, XRD, SEM-EDS 등을 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 XRD 분석으로 확인 하였다. monazite계 세라믹 고화체 제조는 binding matrix로 zinc titanate, monazite 합성용으로 CHP, 고화체 제조 후 잔존하는 Ca 고정화와 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 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 소결하여 1kg 급 zinc titanate(ZIT)계 세라믹 고화체를 제조하였다.

희토류 산화물 고화체 제조 개념을 나타낸 그림 1의 (a)를 보면 주 구성물은 희토류 모나자이트( $\text{LnPO}_4$ )이며, binding matrix는 zinc titanate가 되도록 고화체 제조 model을 수립하였다. 제조된 1 kg 급 고화체에 대한 XRD 분석 결과를 보면 주 구성물이 monazite이며, 일반 공기 분위기에서 제조된 고화체의 경우 Zn 금속이 일부 존재함을 알 수 있다. 이러한 현상은 소결용기(STS)를 구성하는 금속을 산화시키면서 Zn 금속으로 환원된 것으로 판단된다. 또한 이 고화체의 절단면에 대한 SEM 분석 결과

를 나타낸 그림 2 의(a)를 보면 매우 치밀한 구조를 나타냄을 알 수 있다. 소결 후 고화체와 소결용기에 대한 사진(그림 2의 (b))을 보면 일반 공기 분위기에서 제조된 고화체의 경우 고화체 외부 표면이 소결 용기와 반응하여 표면에 부식물로 존재하며, 소결 용기가 심하게 부식되어 있음을 알 수 있다. 반면 N<sub>2</sub> 불활성 분위기에서 제작된 고화체의 경우 치밀한 monolithic 형태이며 소결용기는 부식과 형상 변화가 없고, 절단면은 광택을 유지하고 있다. 따라서 in-drum 소결 공정에서 N<sub>2</sub> 분위기를 유지시키면 STS 소결용기의 사용에 문제가 없음을 확인할 수 있었다.

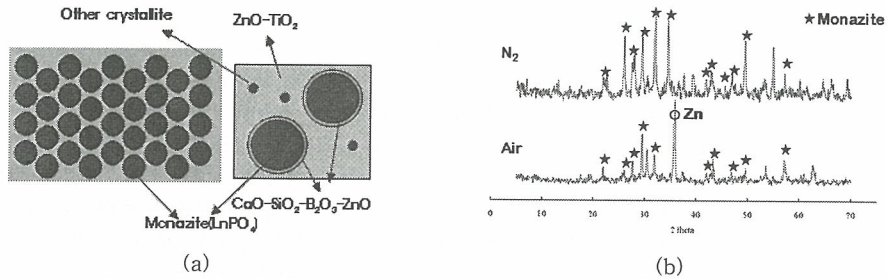


Fig.1. (a) Conceptual model for the immobilization of RE oxide waste, (b)XRD pattern of wasteforms(1kg) according to sintering atmosphere(air and N<sub>2</sub>).

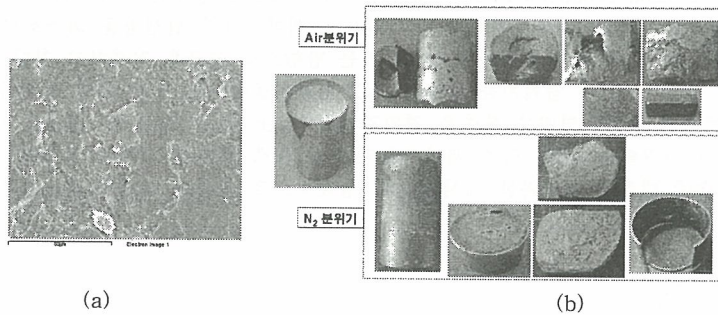


Fig. 2. (a) SEM image of the fracture surface of wasteform and (b)photographs of wasteforms(1kg) according to sintering atmosphere(air and N<sub>2</sub>).

제조된 고화체의 내침출성(PCT-A)은 희토류 산화물과 Si 및 Ti 이온은 5 ppb 이하인 분석 한계치 이하로 나타나서 <math>10^6 \text{ g/m}^2\text{-day}</math> 로서 내침출 특성이 매우 우수함을 알 수 있었다. 밀도는 4.3 g/cm<sup>3</sup> 으로 이론 밀도의 93% 에 해당하는 dense한 고화체이며, 열전도는 1.7 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>(유리 고화체 ~1.0), 비열은 0.65 Jg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>(유리 고화체 ~0.98) 로서 물리 화학적 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(1100℃) 조건에서 고상 반응에 의해 고화체를 제조할 수 있는 in-drum 분말 소결방법에 적합한 고화매질을 개발하였다. 유리 매질 자체의 문제점을 해결하기 위해서 zinc titanate를 주성분으로 하는 세라믹 고화 매질을 개발하여 단일 공정에 의해 1100℃ 저온 조건에서 1kg 급의 안전한 세라믹 고화체를 제조하였다. 방사성 희토류 산화물의 침출 농도는 분석한계치(5ppb) 이하로 검출되지 않았으며 분석값에 의한 침출속도는 <math>10^{-6} \text{ g/m}^2\text{-day}</math>로서 매우 우수한 내 침출 특성을 나타내었다. 또한 고화체의 처분환경에서 중요한 물리적 인자인 열전도 값이 1.7 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>로 큰 값을 나타내었다. 그리고 고화체 밀도가 4.3 g/cm<sup>3</sup> 으로 유리 고화체와 비교시 약 1.8배의 volume reduction 효과를 얻을 수 있었다.