LiCl-KCl 공융염 hybrid 재생공정 발생 란탄계 폐기물의 세라믹 고화체 제조

안병길, 박환서, 김환영, 조용준
한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045
bgan@kaeri.re.kr

1. 서론

사용 후 핵연료의 재활용 및 처분 부피 절감을 위해서 용융염을 사용하는 건식공정(pyrochemical process 혹은 pyroprocessing)은 2차 방사성폐기물의 발생량이 적고 공정이 간단할 뿐만 아니라, 핵 확산에 대한 저항성이 매우 크다는 장점이 있기 때문에 미래의 핵주기 기술로서 주목받고 있다. 건식 공정 중 전해 정련 공정에서 발생되는 폐 용융염 내에는 방사성 희토류(Nd, Ce, Y 및 La) 염화물이 존재하며, 이를 제거함으로서 재사용이 가능하다. 재생 공정에 적용되는 방법으로 산소 분산방법에 의해 희토류(RE, Rare Earth) 염화물을 산화물을 침전 분리한 후 잔류물을 감압 증류하여 공융염을 회수하고 최종적으로 희토류 산화물 형태의 폐기물이 발생되며, 이들 희토류 산화물에 대한 고화체 제조 연구를 위한 다양한 연구를 수행하여 ZIT 세라믹 고화매질을 개발하였다. 산소분산 방법은 용기 부식 등의 문제점이 있으므로, 새로운 hybrid 공융염 재생 공정을 개발하였다. 이러한 재생공정은 LiCl-KCl 폐용융염에 Li_3PO_4 및 K_3PO_4를 LiCl-KCl 조성비를 유지할 수 있는 당량으로 투입하여 희토류 염화물을 RE-phosphate로 침전 회수하고, 잔존 희토류 염화물은 산소 분산 방법에 의해 RE oxide/oxychloride 혼합물로 침전되며 잔류물을 감압 증류함으로서 분말상의 RE-phosphate와 RE-oxide/oxy chloride로 구성된 새로운 희토류 폐기물이 발생된다. 이들 분말상의 희토류 폐기물은 처분 환경에서 장기간 건전성을 유지할 수 있는 안정한 고화체로 제조 되어야 한다. 본 연구에서는 희토류 산화물 대상으로 개발된 ZIT 고화매질을 상기 폐기물 고화에 적합하도록 구성 성분비를 조절하여 제조공정이 단순한 분말 소결 공정에 의해 장기간 건전성을 유지할 수 있는 안정한 고화체를 제조하기 위한 방향 설정, 고화체 제조 및 제조된 고화체의 물리.화학적 특성을 평가함으로서 최종 처분에 적합한 고화체 제조 조건을 확보하고자 한다.

2. 본론

2.1 실험 방법

monazite계 세라믹 고화체 제조를 위해서 phosphate 화합물 원료는 $CaHPO_4$(CHP)를 합성하여 사용하였다. Binding matrix의 제조는 ZnO와 TiO_2를 기본물질로 하여 내구성이 우수한 zinc titanite(ZNT) 세라믹을 제조하였으며 XRD 분석으로 확인 하였다. 부가적 binding matrix로는 SiO_2 및 B_2O_3를 사용하였다.

hybrid 공정의 조업 조건에 따라 발생되는 폐기물 특성 변화에 대비한 실험으로서 70wt%의 $REPO_4$와 30 wt%의 RE oxide/oxy chloride로 구성된 hybrid 재생 공정 폐기물의 함량 변화에 대한 ZIT 고화체 특성을 실험하였다. hybrid 공정에서 발생된 희토류 폐기물에 대한 XRD 분석결과를 그림 1에 나타내었다. 실험 조건은 일정 조성비를 갖는 ZIT 고화매질을 이용하여 희토류 폐기물의 함량(20~40 wt%) 변화(표 1)에 따른 고화체 특성을 조사하였다. 제조 방법은 시편 당 약 40g의 혼합물을 graphite 도가니에 넣은 후 질소 분위기에서 10℃/min의 승온 속도로 1100℃에서 4시간 동안 고상 소결하였다.

ZIT 매질 조성;
ZNT/ CHP/ SiO_2/ B_2O_3=70/ 7.5/ 10/ 12.5

Table 1. hybrid 공정폐기물[$REPO_4$(70wt%)+RE oxide /oxy chloride(30wt%)] 고화체 제조 조성

No.	ZIT(g)	Waste (g)	Loading (wt%)	CHP contents (g)	CHP 이론량 (g)	CHP(%)
1	100	25.0	20.0	7.5	5.6	133.3
2	100	33.3	25.0	7.5	7.5	100.0
3	100	42.9	30.0	7.5	9.6	77.8
4	100	53.8	35.0	7.5	12.1	61.9
5	100	66.7	40.0	7.5	15.0	50.0

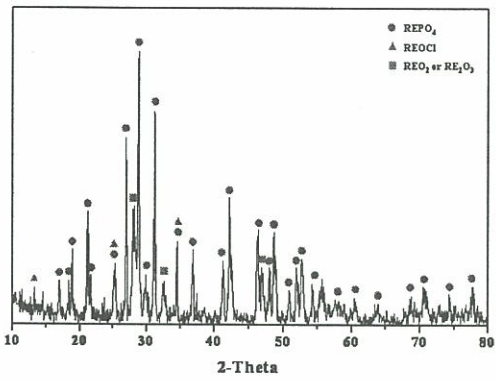

Fig. 1. XRD patterns of RE-waste from hybrid regeneration process

2.2 실험 결과

실험결과 얻어진 고화체 사진(그림 2)을 보면 monolithic한 고화체가 형성되었으며 폐기물 함량이 증가 할수록 macro pore가 많이 형성되었으며, 희토류 폐기물 내 RE-oxide/oxy-chloride를 RE-monazite로 치환하는데 필요한 CHP 이론량에 대한 실제 첨가량이 감소할수록 macro pore 형성이 많았다. 이러한 결과는 hybride 공정 발생 폐기물 내에 미 반응물들이 ZIT matrix의 softening 온도인 약 950℃에서 분해되면서 발생된 가스가 고화체 외부로 방출되지 못해서 macro pore가 형성된다고 판단된다.

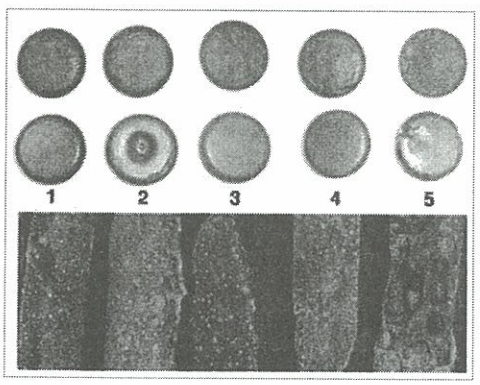

Fig. 2. Photograph of ZIT ceramic wasteforms of rare earth waste generated from hybride LiCl-KCl molten salt regeneration process according to waste loading(No. 1 20wt%, No. 2. 25wt%, No. 3. 30wt%, No.4 35wt%, No.5; 40wt%).

제조된 고화 시편에 대한 XRD 분석결과를 그림 3에 나타내었으며, 30wt% 이상의 고화체는 희토류-모나자이트와 산화물로 구성되어 있음을 알 수 있다.

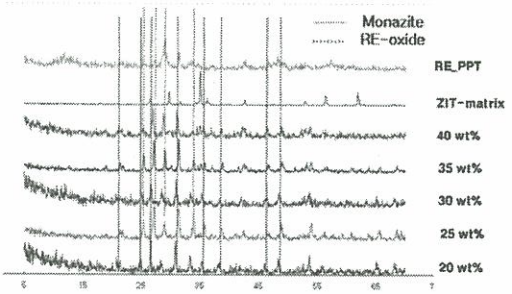

Fig. 3. XRD patterns of ZIT ceramic wasteforms

3. 결론

전해정련 공정에서 발생되는 폐 용융염의 재활용을 위해 hybrid 재생공정 발생 폐기물인 미 분말상의 RE phosphate 및 RE oxide/oxy chloride 혼합물을 처분 환경에 적합한 고화체로 제조하기 위한 연구를 수행하였다. 그 결과 미 반응물에 의한 고화체 내부에 macro pore가 다수 발생되는 현상을 보였다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 ZIT 고화매질의 softening 온도 이하에서 탈염소 반응을 유도할 수 있는 첨가물인 $AlPO_4$ 등의 물질을 ZIT 매질에 첨가하여 안정된 고화체를 제조하는 연구를 진행 중이다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.