

Fly ash를 첨가한 인산세라믹의 제조 및 특성평가

양재환, 이창화, 허철민, 전민구, 강권호
한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045
jih98@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료를 건식으로 처리하는 파이로프로세스 기술은 전기화학적 방법을 통해 산화물핵연료를 금속핵연료로 바꾸는 전해정련 및 전해환원 공정을 포함한다. 이 공정을 효율적으로 수행하기 위해 사용후핵연료를 1000 °C 이상의 고온에서 가열하여 핵분열생성물을 제거하는 고도 전처리 공정을 거치게 된다. 이 과정에서 세슘, 테크네튬, 아이오딘 등의 준휘발성 핵종들이 휘발하고 이를 fly ash, calcium, AgX 등의 필터를 이용해 포집하게 된다. 핵종을 포집한 폐 필터는 방사성 폐기물로서 적절한 고화체로 제작하여 핵종 침출을 최소화한 상태로 처분장에 보내져야만 한다. 이를 위해 시멘트, 유리 등을 이용한 다양한 고화체가 제작되고 연구되어 왔다. 폐 필터의 경우 준휘발성 핵종을 포함하므로 고온 열처리가 필요한 유리화는 적절하지 않고, 일반 포틀랜드 시멘트의 경우 기계적 강도와 내침출성, 폐기물 함유량의 측면에서 보완이 필요한 부분이 있다. 이런 측면에서 인산세라믹은 기존 시멘트의 단점을 보완할 수 있는 고화매질로서 주목을 받고 있다. 상온에서 금속산화물과 인산염의 산-염기 반응을 통해 제작되는 인산세라믹은 빠른 경화시간, 우수한 압축강도, 다양한 핵종 고정화, 고화체 내 폐기물의 높은 함유량 등의 특성을 지닌다. 특히 fly ash를 첨가할 경우 기계적 강도가 향상되는 것으로 알려져 있다[1]. 본 연구를 통해 인산세라믹 모르타르 및 fly ash를 첨가한 인산세라믹을 제조하고 미세구조 및 압축강도를 측정하여 분석하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

인산세라믹의 제조를 위해 Zn, Al, Fe, Ca, Mg 등의 금속산화물이 사용되는데 본 연구에서는 산화마그네슘 분말(MgO, Martin Marietta Specialties)을 사용하였다. MgO 분말은 1500 °C 이상의 고온에서 하소하여 비표면적을 감소시키고 분쇄한 뒤 325 mesh 체를 이용해 거른 분말을 사용하였다.

인산염으로는 KH₂PO₄(JUNSEI) 분말을 사용하였다. 산화마그네슘과 인산염의 수용액에서의 반응은 아래와 같다.



식 (1)에서와 같이 두 분말의 반응 정량비는 몰비로 1:1이지만 실제 반응에 참여하는 산화마그네슘의 양은 매우 적기 때문에 몰비를 2:1, 4:1, 6:1, 8:1 로 맞추었고, 물의 양은 전체 분말 질량의 0.2 wt%로 고정시켰다. 이렇게 준비한 분말을 물과 섞은 후 분말 용해를 위해 5-10 분 정도 저어주고 플라스틱 몰드(5×10 cm)에 부었다. 그 후 경화를 위해 등온양생기(Forced Convection Oven)에 25 °C의 온도에서 양생하였다. 또한 fly ash를 첨가한 인산세라믹의 제조를 위해 산화마그네슘과 인산염의 몰비를 6:1로 맞추고 fly ash의 질량을 전체 분말 질량의 20, 30, 40, 50 wt%로 첨가한 인산세라믹을 제조하였다. 이렇게 제조된 인산세라믹의 미세구조 및 결정상태를 분석하기 위해서 주사전자현미경(SEM, Phillips)과 X-ray 분석(Rigaku)을 이용했으며, 압축강도 측정을 위해 유압식 압축강도 측정기를 이용해 1, 3, 7, 28일의 압축강도를 측정하여 데이터를 얻었다.

2.2 결과 분석

그림 1은 산화마그네슘 비율에 따라 제조된 인산세라믹의 압축강도 측정결과를 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 시간에 따른 시효경화 현상으로 인해 점차 압축강도가 증가하는 것을 알 수 있는데, 1일의 강도에 비해 7일의 강도는 M/P = 2에서 최대 약 107 %까지 증가하는 양상을 나타낸다. 이러한 시효경화 현상은 시간에 따라 반응이 점차 진행되어 반응생성물의 양이 많아지기 때문으로 그림 2의 결과에 나타난 것처럼 시간이 지날수록 반응생성물의 peak가 점차 뚜렷해지고 강도가 증가하는 현상을 통해 확인할 수 있다. M/P의 비율이 4일 때 최대의 압축강도인 5436 psi를 보이고 있으며, 이는 일반 포틀랜드 모르타르의

압축강도인 4000 psi와 비교할 때 상당히 우수한 강도이다. 산화마그네슘과 인산염이 수용액에서 반응할 때 산화마그네슘 입자 표면 주위로 반응 생성물이 형성되고 산화마그네슘은 반응핵의 역할을 하는 것으로 보이며, 반응생성물들은 서로 결합하여 전체적으로 단단한 망목구조를 형성하는 것으로 판단된다. 산화마그네슘의 표면에서 형성된 반응생성물은 더 이상의 반응을 방해하는 방벽의 역할을 하므로 반응생성물의 양을 최대한으로 증가시키기 위해 이론비보다 훨씬 많은 마그네슘을 넣어주는 것이다. 그러나 M/P의 비율이 8 이상이면 인산염의 양이 적어서 상대적으로 반응생성물의 양이 줄어들 수 밖에 없기 때문에 오히려 압축강도는 줄어드는 것으로 여겨진다. Fly ash를 첨가한 인산세라믹의 압축강도에 대해서는 그림 3에 표현하였다. 그림의 결과에서 보듯이 최적의 fly ash 함유비율은 30 wt% 정도이며, fly ash를 첨가하지 않은 경우에 비해 대략 65% 정도의 압축강도를 보이고 있다. 이는 분말 중 fly ash로 대체된 양만큼 반응이 일어나지 못했기 때문이다. 그러나 fly ash 자체가 인산세라믹의 공극을 메워주는 충전제의 역할을 하기 때문에 그림에 나타난 것처럼 30 wt%를 첨가했을 때가 20 wt%를 첨가했을 때보다 압축강도가 높게 나타난다.

3. 결론

산화마그네슘과 인산염을 이용해 인산세라믹 모르타르를 제조하였으며, fly ash를 첨가한 고화체를 제작하여 압축강도 시험을 실시하였다. 본 연구에서 도출된 결과를 바탕으로 고건전성의 고화체를 제조할 예정이다.

4. 참고문헌

[1] A. S. Wagh, S.-Y. Jeong, D. Singh, 'High Strength Phosphate Cement Using Industrial Byproduct Ashes', French, Proceedings of the First International Conference on High Strength Concrete, pp. 542-553.

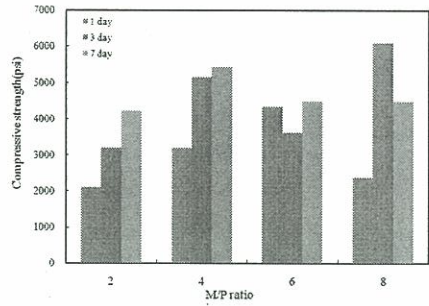


Fig. 1. Compressive Strength test result of various phosphate ceramics mortars

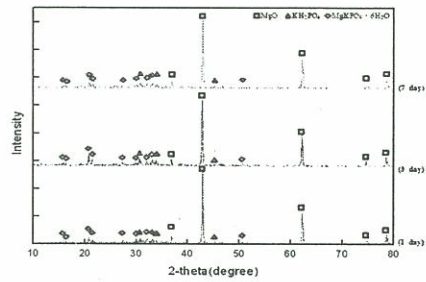


Fig. 2. XRD patterns of phosphate ceramics(M/P = 6)

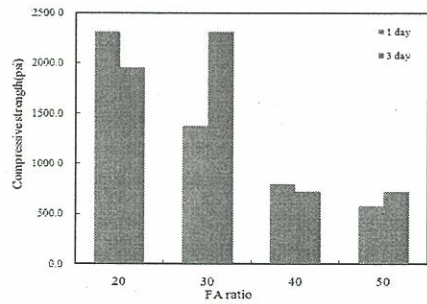


Fig. 3. Compressive Strength test result of fly ash added phosphate ceramics