

## Solidification of Molten Salt Waste by Gel-Route Pre-treatment

### 겔화 전처리법을 이용한 폐용융염의 고형화

Hwan-Seo Park, In-Tae Kim, Hwan-Young Kim, \* Seung-Kon Ryu and Joon-Hyung Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duckjin-dong, Yuseung-Gu, Daejeon

\*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon

[hspark30@hanmir.com](mailto:hspark30@hanmir.com)

박환서, 김인태, 김환영, \*유승곤, 김준형

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

\*충남대학교, 대전광역시 유성구 궁동 220번지

(Received December 02, 2004 / Approved February 17, 2005)

#### Abstract

This study suggested a new method for the solidification of molten salt waste generated from the electro-metallurgical process in the spent fuel treatment. Using binary material system, sodium silicate and phosphoric acid, metal chlorides were converted into metal phosphate in the micro-reaction module formed by  $\text{SiO}_2$  particles. The volatile element in the reaction module would little vaporized below  $1100^\circ\text{C}$ . After the gel product was mixed with borosilicate glass powder and thermally treated at  $1000^\circ\text{C}$ , Li exists as  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  separated from glass phase and, Cs and Sr would be incorporated into an amorphous phase from XRD analysis. In case of the addition of  $\text{ZrCl}_4$  to the binary system, the gel products were transformed into NZP structure considered as an prospective ceramic waste form after heat-treatment above  $700^\circ\text{C}$ . From these results, the gel-route pre-treatment can be considered as an effective approach to the solidification of molten salt waste by the confirmed process or waste form and this also would be an alternative method on the ANL method using zeolites in USA by the confirmation of its chemical durability as an future work.

---

**Key words** : Solidification, Volatile radionuclide, Sol-gel method, Pre-treatment, Metal Chloride, Waste form

#### 요약

본 연구는 사용후 핵연료의 금속전환 공정에서 발생되는 폐용융염을 고형화하는 방법으로 GRSS(Gel-Route Stabilization/Solidification)개념을 이용한 전처리법을 제안하였다. Sodium

silicate와  $H_3PO_4$ 로 구성된 물질계에서는  $SiO_2$ 에 의해 형성되는 반응모듈 내에서 휘발성 핵종은 열적으로 안정한 화합물로 전환된다. 얻어진 생성물은 붕규산 유리매질과의 반응을 통하여 Li는  $Li_3PO_4$ 로 형태로 유지되며 Cs 및 Sr은 유리매질내에 포용될 수 있다. 또한 sodium silicate,  $H_3PO_4$  및  $ZrCl_4$ 로 이루어진 물질계를 이용하여 내구성이 우수한 NZP 세라믹 고화매질을 합성하였다.  $700^\circ C$  이상에서 NZP구조가 형성되며, Cs가 Li보다 우선하여 NZP구조를 형성하였다. 이상의 결과로부터, GRSS를 이용한 폐용융염의 전처리는 단순한 공정과 열적안정성을 통하여 검증된 고화매질로 고형화가 가능토록하는 유효한 접근법이라 할 수 있으며, 수화학적 안정성의 검증을 통하여 ANL의 제올라이트를 이용한 고화법에 대한 대안이 될 것으로 기대된다.

**중심단어** : 고형화, 휘발성 핵종, 졸겔법, 전처리, 금속염화물, 고화체

## I. 서론

방사성 폐기물의 최종처분을 위한 물리적, 화학적 안정화 과정으로 고려되는 고화체 제조공정은 장기간의 외부노출이나 예측 불가능한 외부변화에도 핵종의 확산을 억제 또는 지연시킬 수 있는 매질을 효과적으로 제조하는 것과 아울러, 제조과정 중에 발생하는 이차폐기물의 최소화와 같은 공정의 안전성도 같이 고려되어야 한다. 수십 년 동안 축적된 기술과 검증된 자료로부터 공정의 응용성과 폐기물처리의 실제 적용성에 있어서, 신뢰할 만한 붕규산 유리매질은 중·저준위 및 고준위 폐기물에 대한 고화매질로 많은 나라에서 고려되고 있다. 또한 특정 원소나 조성이 존재하며, 유리화가 어려운 폐기물에 대한 하나의 대안으로 세라믹고화도 많은 연구가 진행되고 있다. 다양한 조성과 특성을 가지는 방사성 폐기물에 대해, 다양한 고화매질이 존재한다고 할지라도, 고화체로의 전환시 발생하는 처리의 불완전성이나 이차폐기물의 생성량과 관련되어 선택되어질 수 있는 고화매질은 한계가 존재하며, 고화공정의 선택성도 제한을 받게 된다. 또한 원자로나 핵연료주기 기술의 변화나 발전에 의해 새롭게 발생하는 폐기물에 대해서는 새로운 고화기술이나 핵종의 안정화 기술이 요구되며, 또 다른 고화공정이 필요하게 된다.

방사성 핵종인  $Cs^{137}$  및  $Sr^{90}$ 은 방사성 폐기물의 처리에 있어서 주요한 관리대상으로 원자력 발전을 통하여 배출되는 폐기물내에 다양한 형상으로 존재한다. Sr와 달리 Cs는 상대적으로 저온에서 휘발하는

특성을 가지는 원소로서, 유리고화와 같은 고온고화 처리과정에서 휘발의 가능성이 높으며, 배기계통에서 적절한 후처리가 필요하다. 이러한 후처리공정을 통하여 휘발성 핵종이나 기타 휘발성 중금속에 의해 접촉된 이차 방사성 폐기물이 발생된다. 이차방사성 폐기물의 저감과 공정의 안정성을 위해서는 Cs의 고형화는 비교적 저온에서 처리하는 것이 바람직하다. Lead-iron phosphate glass는 붕규산 유리보다 낮은 온도에서 용융되나, 화학적 내구성은 그에 상응하는 결과를 나타내므로, Cs와 Sr에 대한 효과적인 고화매질로서 알려져 있다<sup>1)</sup>. 또한  $CsCl$ 와  $SrCl_2$ 를 함유하는 비산재에 대한 상온복합매질인 zirconium/magnesium phosphate composite도 하나의 대안으로 제시되었다<sup>2)</sup>.

Bulk한 방사성 폐기물에 이용 가능한 상기의 고화방법과 달리 NZP(sodium zirconium phosphate)는 단일상 고온 세라믹 고화체로서, 특정 방사성 핵종을 함유하는 폐기물에 적합한 고화체이다. 알칼리, 알칼리토 및 희토류 원소와 같은 다양한 방사성 핵종들은 NZP 결정격자내에 고용체로 또는 결정격자의 구성 성분으로 포용할 수 있으며, 높은 고정화능력을 나타내므로, 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 현재까지 대부분의 연구들이 특정 원소에 대해 NZP구조를 가지는 대상물질 합성의 관점에서 이루어지고 있으며, 제조된 물질이 높은 안정성을 가진다고 하더라도 실제 폐기물의 화학적 상태에서 적용하는 것은 찾기 어렵다. K. Itoh와 S. Nakayama는 질산염으로 존재하는 Cs 및 Sr의 수용액을 기 제조된 결정

성  $\text{HZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 와 혼합하여  $700^\circ\text{C}$ 에서 NZP구조를 가지는 화합물을 제조하였다<sup>3,4)</sup>. Cs에 대해 NZP는 산화물이나 탄산화물을 이용한 슬러리반응을 경유한 소결 또는 이온교환능을 가진  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 에 Cs를 고정화시켜 열처리하여 얻는 전통적인 방법이 존재한다.

핵종의 장기적인 고정화 능력의 관점에서 신뢰할 수 있는 고화체는 한정되어 있으며, 이러한 제한성은 다양한 방사성 폐기물의 고화처리에 대한 일반적 방법이 존재하지 않음을 의미하며, 휘발성 핵종을 포함하는 폐기물에 대한 고형화/안정화 공정에 대한 안정성과 이차방사성 폐기물의 발생이라는 경제적 측면을 고려할 때, 검증된 고화공정이나 고화매질로 처리하기 위한 방사성 폐기물의 일반적 전처리 방법의 개발이 필요하다. 본 연구팀은 이러한 휘발성 핵종의 제어를 통한 검증된 고화매질이나 기존의 고화공정에 적용성을 높임과 동시에, 기존의 고화기술로 처리가 어려운 방사성 폐기물에 대한 새로운 고화공정의 개발요구에 부응할 수 있는 일반적 전처리법으로 GRSS(Gel-Route Stabilization/Solidification)의 개념을 제안하였으며 GRSS의 개념에 적합한 기본 물질계를 설정하여 열적, 수화학적 안정성을 평가하여 일반적 접근법으로서의 가능성을 확인하였다<sup>5,7)</sup>. 본 실험은 GRSS개념을 이용하여 사용 후 핵연료의 금속전화공정에서 발생하는 폐용융염을 처리코자하였다. 폐용융염내에는 약 90 wt%수준의 LiCl과 핵분열생성물인 Cs 및 Sr이 약 10 wt%수준의 염화물상태로 존재하며 그 외 미량의 악티나이드 원소들이 주로 산화물상태로 존재한다. 금속염화물의 휘발특성과 폐용융염의 알칼리원소종의 높은 조성비로 인해 만족할만한 수준의 감용특성을 가지는 고화법을 확보하기가 어렵다. 미국의 ANL에서 적용하여 실증연구가 진행중인 제올라이트를 이용한 고화법과 달리 본 실험은 GRSS의 개념을 이용하여 금속전환공정에서 발생하는 폐용융염을 전처리함으로써 휘발에 따른 불안정성을 제거하여 고온고화공정의 안정성을 높이고자 하였으며, 기본물질계의 구조적 특성과 아울러, 얻어진 생성물을 유리고화공정에 적용하기 위한 기본특성을 확보코자 하였다. 또한 유리고화매질의 대안으로 세라믹 고화체인

NZP를 제조하는 방법으로 GRSS의 개념을 이용하였다.

## II. 실험 및 실험방법

기본 물질계로서 sodium silicate(34 wt%  $\text{Na}_2\text{O}$ : 36 wt%  $\text{SiO}_2$ , Junsei, Japan)와 phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85wt% purity, Junsei, Japan)를 이용하였으며, 세라믹고화매질의 전구체 (precursor)의 합성  $\text{ZrCl}_4$ (99wt% purity, Junsei, Japan)를 사용하였다. 기본물질계를 SP로, Zr을 첨가한 물질계를 SiZP로 명명하였다. SP의 경우, 물 50ml에 sodium silicate를 녹인 A용액과 phosphoric acid를 녹인 B용액을 적절한 Si/P의 몰비로 하여, 상온에서 1시간동안 혼합하였다. 혼합된 용액은  $70^\circ\text{C}$ 에서 4시간안에 겔화되며, 얻어진 겔은 밀봉된 상태에서  $70^\circ\text{C}$ 에서 3일간 숙성(aging), 3일간 건조 후, 다시 2일동안  $110^\circ\text{C}$ 에서 건조하였다. 얻어진 시료는  $600^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 구조적특성을 확인하는 시료로 이용하였다. 처리대상 폐기물의 surrogate로서, LiCl, CsCl,  $\text{SrCl}_2$ 를 생성될 수 있는  $\text{SiO}_2$  0.1mol에 대해, 6g을 기준으로 50ml 물에 녹여 C용액을 제조하였다. B와 C용액을 먼저 혼합 후, 다시 A용액을 혼합하여 상기와 동일한 방법으로 시료를 제조하였다. 각 시료는 TG/DTA를 통하여 유리고화공정 또는 세라믹 공정상에서 열적 안정성을 확인하고자 하였다. 유리고화의 가능성을 위한 기본적 특성을 보기 위해 프랑스의 R7T7조성(54.94%  $\text{SiO}_2$ , 16.94%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 5.93  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11.9%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 4.88%  $\text{CaO}$ , 2.39%  $\text{Li}_2\text{O}$  and 3.02%  $\text{ZnO}$ )으로 봉규산유리를 제조후, 분쇄하여 건조된 겔 생성물과 30:70의 무게비로 분쇄, 혼합하여  $1000^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 열처리하였으며, SiZP는 인산과 금속염화물이 녹아 있는 B용액과 Zr이 녹아 있는 C용액을 먼저 혼합 후, 1일간 교반한 뒤, silicate가 녹아 있는 A 용액을 혼합하여 1시간 동안 다시 혼합후,  $70^\circ\text{C}$ 에서 겔화시켰다.  $110^\circ\text{C}$ 에서 2일간 건조된 시료는  $600\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 열처리하여 결정특성을 XRD분석을 통하여 확인하였다.

### III. 결과 및 고찰

기본물질계를 이용하여 제조된 혼합용액은 금속염화물의 존재하에서도 4시간 이내에 투명한 겔상을 형성하였으며, 건조후에는 부스러지기 쉬운 백색의 덩어리상으로 존재하였다. SP계에 대해 LiCl, CsCl, SrCl<sub>2</sub>를 부가하여 얻어진 건조시료의 XRD분석결과를 그림 1에 나타내었다. 부가된 금속염화물의 양과 인산과의 몰비가 증가 할수록, LiCl의 경우, LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>에서 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>로 변화되었으며, CsCl의 경우는 그 변화가 확인되지 않았으며, Sr은 주로 SrHPO<sub>4</sub>가 결정상으로 존재하였으며, 미량의 Sr(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 존재도 확인할 수 있었다. 특히, Si와 관련된 결정성 화합물은 확인되지 않았다. 알칼리 원소의 경우, 다가산인 인산과 반응하여 얻어질 수 있는 화합물은 침전반응의 경우, pH에 의존적이며, 본 실험에서와 같이 물의 증발에 의한 결정화는 금속/인산의 반응비와 아울러 수화학적 안정성에 의해 그 화학적 형태가 결정된다. Li/P의 반응비가 증가할수록 인산화합물의 주 결정상이 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>로 변화되며, 알칼리도 금속의 경우에는 Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>와 같은 화합물보다 습식반응에서 보다 쉽게 얻어지는 brushite형태의 SrHPO<sub>4</sub>가 얻어졌다. Cs의 경우, 반응비가 낮음으로 인해 그 결정특성의 변화는 확인되지 않았으나, Li와 유사한 결정특성을 가질 것으로 판단된다. 이상과 같이 기본 물질계에 부가된 각각의 금속원소들은 금속인산화합물로 전환되었으며, Si는 금속원소에 대한 전환반응에 참여할 가능성은 낮다고 할 수 있다. 폐용융염내에 Li의 존재량이 상대적으로 크다는 점에서 인산의 양과 비교하여 처리할 수 있는 최대의 양을 부가할 경우, Li는 주로 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 형태로 얻어질 수 있다. Si의 존재는 알칼리 원소의 인산염으로의 전환반응에 대한 참여보다는 겔을 형성하여 단순침전법보다 처리 및 취급이 용이한 생성물을 만들어 내는 기능을 한다. Si와 인산화합물의 형성과정에 대한 구조적 특성을 확인하기 위해 금속염화물이 부가되지 않은 시료와 금속염화물이 부가된 시료를 각각 600℃에서 2시간동안 열처리 한 후, SEM을 이용하여 얻은 미세구조를 그림 2와 3에 나타내었다. 금속염화물이 부가되지 않은 시료의 경

우, 표면은 2~5μm크기의 closed cell이 시료전체에 다양하게 분포하는 것을 확인할 수 있으며 특히, 시료의 특정부분에서는 그림 2(e)와 같이 표면에 cell들이 존재하지 않은 경우에도 내부적으로는 그림 2(f)에서

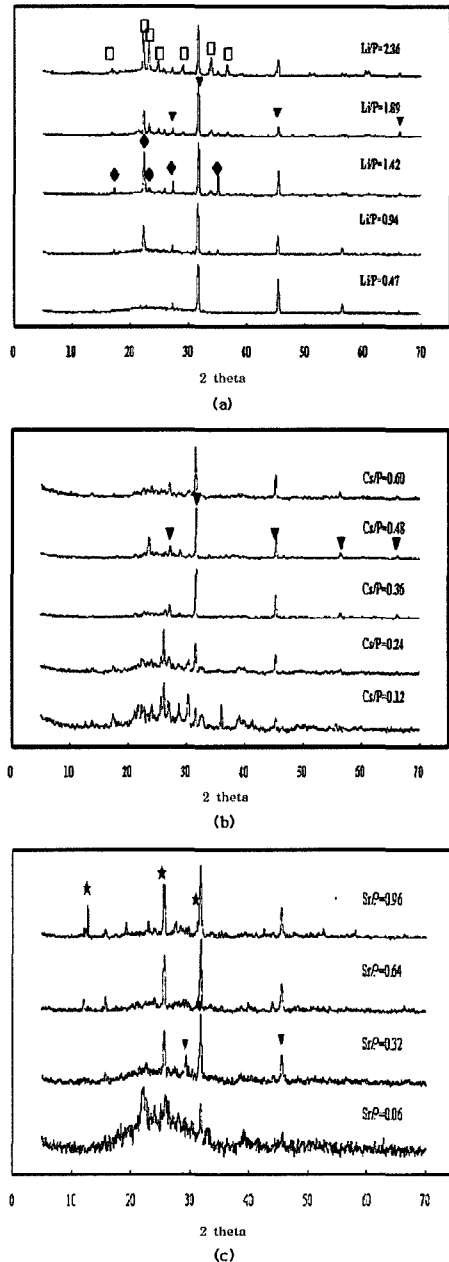


Figure 1. XRD patterns of samples dried at 110°C with different metal/phosphate ratios. (a) LiCl, (b) CsCl and (c) SrCl<sub>2</sub> in SP system(▼ NaCl, ◆ LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, □ Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ★ SrHPO<sub>4</sub>)

처럼 그림 2(a)에 나타난 것과 유사한 cell들이 존재함을 확인할 수 있다. 이러한 cell들을 형성하는 물질은 주로 100nm이하 SiO<sub>2</sub>의 입자들에 의해 이루어지며, 그림2(c)에서 확인할 수 있으며 표면은 위치에 따라 cell, 인산염, 또는 SiO<sub>2</sub>입자로 덮혀져 있는 상태로 존재하였다. 그림 3은 금속염화물을 포함하는 시료의 SEM사진을 나타낸 것이다. 금속염화물이 존재하지 않은 경우와 달리, SiO<sub>2</sub>가 만들어내는 틀의 크기는 상대적으로 균일하며, 틀 내부에는 핵종을 포함하는 인산화합물이 존재하였다. 그림3(b)의 백색상이 인산화합물이며, 열처리에 의한 부피 수축에 의해 틀

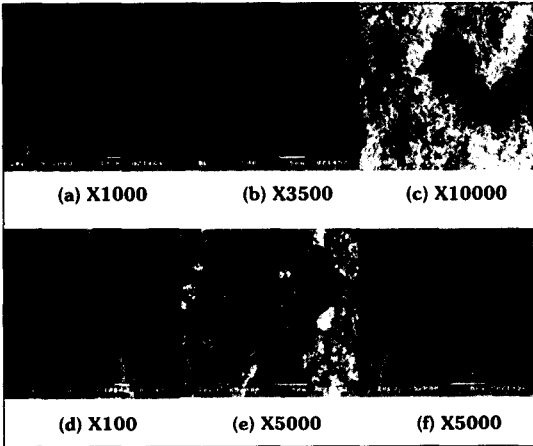


Figure 2. SEM image of heat-treated sample at 600°C, Si/P=1 without metal chloride

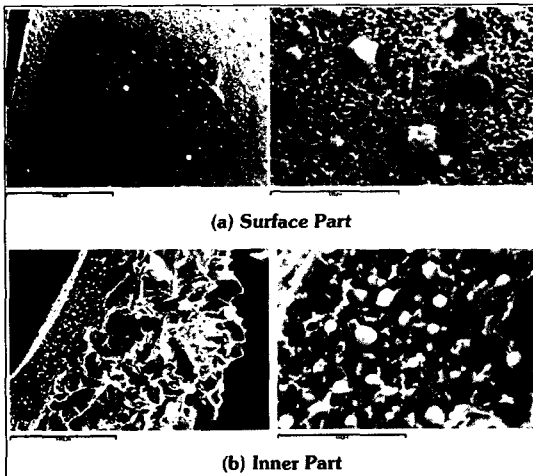


Figure 3. SEM image of heat-treated sample at 600°C, Si/P=1 with metal chlorides

을 구성하는 SiO<sub>2</sub>의 구조에 붙어 있는 형상과, 내부에 채워진 형상으로 구분되어 존재한다. Si는 인산염들과는 μm수준에서 분리되어 비정질의 입자상태로 존재하며, XRD의 결과에서 유추된 것처럼, 금속원소의 전환반응에 참여하지 않음을 알 수 있다. 즉, 기본물질계에 silicate는 겔을 형성할 수 있는 Si-O-Si network을 형성하며, network간에 존재하는 용매와 인산 그리고 금속이온들은 건조과정을 통하여 인산염으로 전환되어진다. 그림 4는 SP물질계에 CsCl을 첨가하여 얻어진 시료의 열처리에 따른 XRD pattern을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼, 건조된 시료에서 CsCl은 존재하지 않으며, Cl은 Na와 결합하여 NaCl을 형성하였다. 600°C에서는 어떠한 결정상도 나타나지 않았으며, 1000°C에서는 SiO<sub>2</sub>의 결정상인 cristobalite가 존재하였다. Cs나 Na를 포함하는 인산염은 비정질상태로 존재하며, 이러한 인산염들은 그림 3의 SEM분석의 결과처럼 SiO<sub>2</sub>의 틀구조내에 존재한다.

이상의 결과를 그림 5에 모식화하여 나타내었다. silicate는 인산염으로의 전환을 위한 구조적 공간을 제공하며, 인산은 금속이온들과 반응하는 반응물로 기능한다. SiO<sub>2</sub>가 만들어내는 공간은 하나의 반응모듈로써, 각각의 모듈내 액상의 반응조건에 따라 다양한 금속인산화합물이 형성되며, 110°C수준의 단순건조과정을 거치며 취급이 용이한 고체상으로 전환되어진다. 이러한 방법으로 얻어진 생성물의 열적특성

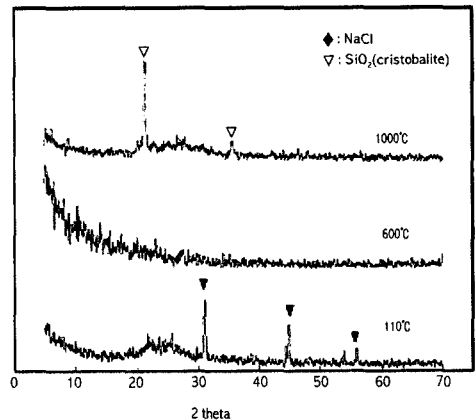


Figure 4. XRD patterns of SP material system, Heat-treatment at different temperature.

은 TG/DTA를 통해 확인하였다.  $\text{Li}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{SrHPO}_4$  등은 열처리에 의해 탈수반응이 진행되더라도 열적으로 안정한 화합물로 존재하는 화합물이며, XRD분석을 통해 그 결정상이 확인되지 않은 CsCl을 처리한 시료의 Cs/P의 비에 따른 열적 특성을 그림 5에 나타내었다. 감량특성은 200°C 이하, 200~400°C, 400~1100°C, 1100°C 이상의 온도구간에서 특징적인 변화를 관찰할 수 있다. 일반적으로 200°C이하는 자유수로 존재하는 물의 휘발에 의한 것이며, 200~400°C는 생성된 인산화합물의 탈수반응이 주를 이루며, 이 온도구간과 아울러 600°C 수준까지 비정질상으로 존재하는 Si-O-Si의 탈수반응이 진행된다. Cs의 휘발이 가능한 온도구간으로는  $\text{Cs}_2\text{O}$ 의 산화물형태로 존재할 경우, Cs는 400°C 이상에서 휘발되어지며, CsCl로 존재할 경우, 약 800°C수준에서 급격한 휘발이 일어난다. 앞서 XRD분석결과로부터, 미반응 CsCl은 확인되지 않았으며, Li나 Sr이 인산화합물로 전환된다는 사실로부터, Cs가  $\text{Cs}_2\text{O}$ 와 같은 단순산화물로 존재할 가능성은 대단히 낮다. 특히, 1100°C 이상에서 나타나는 급격한 감량특성과 Cs/P의 비가 증가함에 따라 증가되는 흡열특성의 결과로부터 Cs의 휘발에 의한 감량특성은 주로 이 온도수준에서 이루어지는 것으로 판단할 수 있다. CsCl이 부가된 시료는 CsCl이 부가되지 않은 시료에 비해, 400°C~ 900°C 수준에서 1~5wt%수준의 지속적인 감량을 보이며, 이는 그림 4의 열처리에 따른 XRD분석결과에서처럼, 알칼리 인

산유리질로의 조성에 따른 상전환의 차이로 판단된다. 실제 건조된 시료와 열처리된 시료의 Cs에 대한 습식성분분석결과는 오차 5%수준내에서 동일한 조성을 나타내었다. 습식성분분석의 제한에 의해 완전히 동일한 결과는 얻을 수 없었으나 약 1100°C 이하에서 Cs의 휘발가능성은 대단히 낮은 것으로 판단된다. 1100°C 이상에서의 휘발은 건조시료상에서 존재하는 NaCl의 휘발가능성을 고려할 수 있으나, 600°C에서 열처리된 시료내에는 NaCl의 특성피크가 확인되지 않은 사실로부터, 알칼리 인산유리질의 분해에 의한 감량으로 유추할 수 있다.

그림 6은 R7T7의 조성으로 이루어진 유리분말과 110°C에서 건조된 겔생성물을 30:70으로 혼합하여 1000°C에서 2시간동안 열처리하여 얻은 시료의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 폐용융염의 조성( W1: LiCl 90 wt%, CsCl 6.8 wt%,  $\text{SrCl}_2$  3.2 wt%)을 가진 금속염화물을 전체 물질량에 대해 약 35 wt%로 하여 처리하여 얻은 시료와 CsCl과  $\text{SrCl}_2$ 의 거동을 보기위해 LiCl이 없는 상태에서 적정 조성( W2: CsCl 68 wt%,  $\text{SrCl}_2$  32 wt%)하에서 동일한 처리량으로 얻은 시료를 비교하여 나타내었다. 얻어진 시료들은 상분리가 일부 존재하였으며, 결정질의 백색상과 반투명상의 유리질이 확인되었다. 특히 W1의 조성은 상분리 특성이 뚜렷하였으며, W2의 경우, 거시적으로 유리질을 형성하며, 소량의 백색상이 존재하였다. W1의 조성하에서는 건조시료에서는

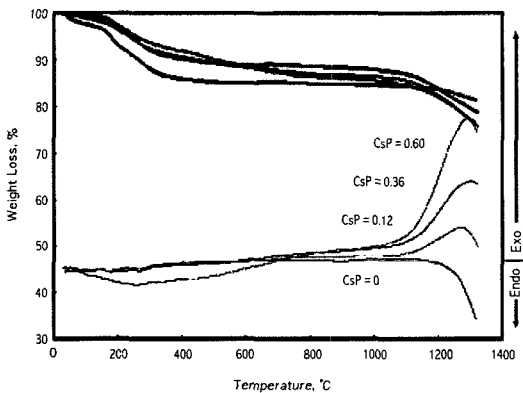


Figure 5. TG/DTA curves of samples with different Cs/P molar ratios (heating rate: 10°C/min, air flow of 200ml/min)

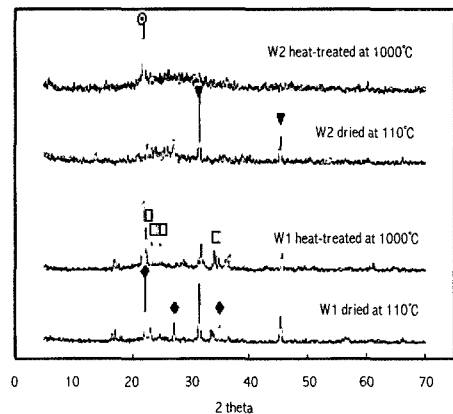


Figure 6. XRD patterns of solidified samples with borosilicate glass at different waste compositions

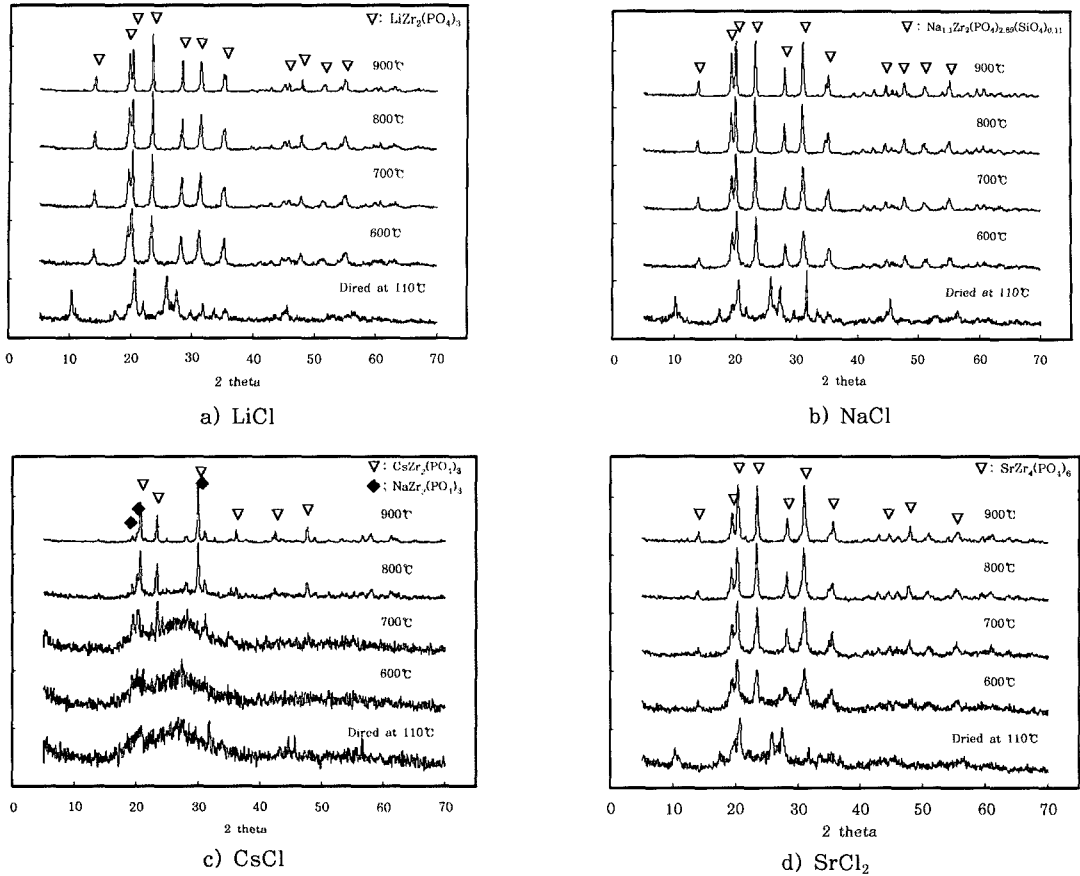


Figure 7. XRD patterns of SiZP samples heat-treated at different temperature

CsCl이나 SrCl<sub>2</sub>의 부가량이 작기 때문에 특징적인 결정특성을 확인 할 수 없었으며, LiCl은 LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>로 전환되었다. 유리분말과 혼합되어 열처리하여 얻어진 시료에는 SiO<sub>2</sub>와 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 결정질을 확인할 수 있다. W2의 경우, 건조시료에는 확인되지 않는 미량의 결정질과 NaCl의 특성피크를 확인할 수 있다. 특히, 미반응된 CsCl이나 SrCl<sub>2</sub>의 특성피크는 확인되지 않았다. 열처리 후, 시료내에는 결정성화합물로 SiO<sub>2</sub>만 존재하였으며 Cs나 Sr과 관련된 화합물은 비정질로 존재하는 것으로 나타났다. R7T7조성의 유리질이 900°C수준에서 용융된다는 점에서 용융된 붕규산유리질은 1000°C수준에서 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와는 분리된 상으로 존재하며, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 분해를 일으키지 않음을 알 수 있다. 폐용융염의 조성수준에서 XRD상으로 확인되지 않은 Cs 및 Sr의 거동을 보기위한 고농도의 Cs 및

Sr이 존재하는 시료는 붕규산 유리매질과 반응하여 비정질 상으로 전환된다는 결과는 실제 폐용융염내에 소량으로 존재하는 Cs 및 Sr이 유리매질내에 포용될 수 있음을 말해준다. 일반적인 방사성 고화체의 붕규산유리의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 포용량이 3~5%로 제한된다는 점에서 폐용융염을 인산으로 화학적 전환을 시킨다고 하더라도 붕규산유리의 수화학적 내구성에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 특히, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (solubility: 0.039g/100ml)는 수화학적으로 안정한 화합물로서, 미국의 제올라이트법에 의해 얻어질 수 있는 Li-A형 제올라이트나 또는 Li형 sodalite에 상용하는 수준의 Li에 대한 안정성을 가질 수 있을 것이다. 특히, 제올라이트법에 의해 얻어지는 최종고화체는 붕규산유리질과 제올라이트가 domain-matrix구조를 이루며 존재한다는 점에서 GRSS를 이용하여 전

처리한 시료의 최종고화체 형태는  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 의 결정질과 붕규산매질이라는 구조적으로 동일한 분포를 가질 것으로 판단할 수 있다. ANL의 제올라이트를 이용한 폐용융염의 고화처리방법에 비해 GRSS법을 이용한 처리방법은 공정의 단순성의 측면에서 보다 유리하다.

고화매질로 유리매질을 이용하는 상기의 방법과 달리, GRSS의 개념을 이용하여 알칼리 및 알칼리 원소에 대해 높은 수화학적 안정성을 나타내는 세라믹고화체로 NZP를 고려하여 기본물질계에  $\text{ZrCl}_4$ 가 부가된 시료의 열처리에 따른 결정특성을 그림 7에 나타내었다. 건조시료에서 미반응 금속염화물은 확인되지 않았으며, Cs의 경우에는 비정질  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ , 그 외 시료에서는 결정성  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 를 확인할 수 있다. Li, Na 및 Sr은  $600^\circ\text{C}$ 에서도  $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{SrZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ 이 형성되며, Cs의 경우는  $700^\circ\text{C}$ 에서부터  $\text{CsZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 가 형성되었다. Zr과 P의 반응에 의해 형성되는 비정질 또는 결정성 화합물인  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 를 이용한 이온교환실험을 통하여 이온교환용량 및 선택성은 Cs)Sr)Na)Li임을 확인하였다<sup>8)</sup>. 이러한 선택성은 폐용융내에 존재하는 금속 원소들을 고려할 경우, NZP를 이용하여 고화매질을 제조할 경우, 이온교환의 선택성에 따라 Cs)Sr)Li의 순으로 NZP구조를 형성할 수 있다. 그림 8은 LiCl과 CsCl을 1:1의 비율로 하여 NZP의 구조에서 요구되는 알칼리 금속이온의 당량비보다 60% 높은 양을 부가하여 동일한 방법으로 열처리하여 얻은 XRD pattern을 나타낸 것이다.  $900^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CsZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 와  $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 의 두 가지 종류의 NZP구조를 확인할 수 있으며, Cs를 가지는 NZP구조가 보다 높은 특성피크를 나타내었다. 이는 폐용융염을 NZP구조내에 고정화 시킬 경우, 상대적으로 소량으로 존재하는 Cs가 Li보다 우선적으로 NZP구조내에 포용될 수 있음을 말해주는 하나의 증거이다.

#### IV. 결론

폐용융염의 조성파 열적특성은 일반적인 고화공정에 직접 적용하기 어려우며 ANL의 제올라이트법과 같은 복잡한 공정을 요구하게 된다. 이러한 점에서 본 실험은 대안적인 고형화방법을 제안하였다. GRSS의

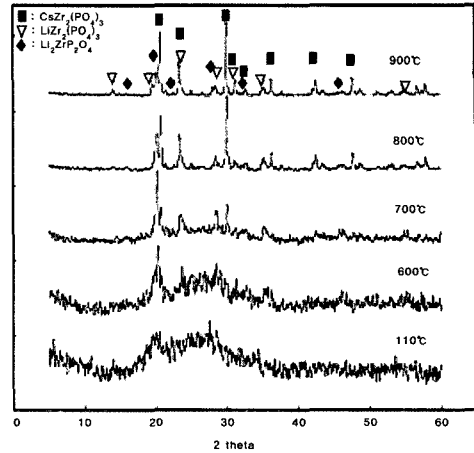


Figure 8. XRD patterns of SiZP samples with excess metal chlorides (LiCl:CsCl=1:1, 60% excess metal element)

개념을 이용하여  $110^\circ\text{C}$  수준에서 간단한 공정을 통하여 금속염화물은 금속의 종류와 인산과의 반응비에 따라 다양한 형태의 금속인산화합물로 전환되며, 이러한 화합물은  $1100^\circ\text{C}$  이하의 온도에서도 낮은 휘발 특성을 나타낸다. 붕규산유리매질을 이용한 고형화 기초실험의 결과에서 전처리를 통하여 화학적으로 전환된  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 는 붕규산유리매질 상이 분리된 형태로 존재하며, 이는 높은 알칼리량에 따른 유리형성조성 및 수화학적 안정성을 위해 추가되는 물질비를 낮추어줄 수 있을 것으로 기대된다. Li와는 달리 Cs 및 Sr의 경우는 실제 폐용융에서는 소량으로 존재하며, 붕규산유리를 이용한 고형화시 유리질내에 포용되어 고정화될 것으로 판단된다. 유리매질을 이용한 폐용융염의 고형화와 달리, NZP를 이용한 세라믹고화는 처리할 수 있는 폐기물의 양은 낮으나, 높은 내구성을 가진다는 점에서 하나의 대안으로 고려되어  $700^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 합성되었으며, 핵종이 Li보다 높은 선택성을 가짐으로 인해 안정적으로 폐용융염을 처리할 수 있을 것으로 판단된다. 이상의 결과로부터, GRSS의 개념을 이용한 전처리법은 단순공정을 통해서 폐용융염이 검증된 고화매질로 고형화가 가능토록하는 유효한 접근법이라 할 수 있다. 향후, 수화학적 안정성의 평가를 통하여 ANL의 제올라이트를 이용한 고형화보다 폐용융염의 처리에 있어 우수한 공정안정성과 단순성을 확보할 수 있을 것으로 기대된다.



## 사 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 참조문헌

1. M.G. Mesko and D.E. Day, "Immobilization of Spent Nuclear Fuel in Iron Phosphate Glass", *Journal of Nuclear Materials*, 273, 27-36, (1999)
2. Dileep Singh, Marcin Tlustochowicz and Arun S. Wagh, "Development of Zirconium/Magnesium Phosphate Composite for Immobilization of Fission Products", *Journal of American Ceramic Society*, 82(1), 43-49, (1999)
3. K. Itoh and S. Nakayama, "Immobilization of Cesium by Crystalline Zirconium Phosphate", *Journal of Material Science*, 37, 1701-1704, (2002)
4. S. Nakayama, K. Itoh, "Immobilization of Strontium by Crystalline Zirconium Phosphate", *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 1047-1052, (2003)
5. H.S. Park, I.T. Kim, H.Y. Kim, R.K. Ryu, J.H. Kim, "Stabilization/Solidification of Radioactive Waste via Gelation: Part1. Gel-forming Composition and Reaction Condition in Binary and Ternary material System.", *The Korea Society of Industrial, and Engineering Chemistry*, 2002 Autumn Meeting, (2002)
6. H.S. Park, I. T. Kim, H. Y. Kim, R. K. Ryu, J. H. Kim, "Stabilization/Solidification of Radioactive Waste via Gelation: Part6. Part7: The Effect of Molar Ratio, Water Content and Acidic Strength on Waste Fixation by Silicate and Phosphate Compounds", *The Korea Society of Waste Management*, 2003 Autumn Meeting, (2003)
7. I.T. Kim, H.S. Park, H.Y. Kim, R.K. Ryu, J.H. Kim, "Stabilization/Solidification of Radioactive Waste via Gelation: Part7. Chemical Limitations on the Waste Composition and Loadings from the Leaching Results", *The Korea Society of Waste Management*, 2003 Autumn Meeting, (2003)
8. I.T. Kim, H.S. Park, H.Y. Kim, R.K. Ryu, J.H. Kim, "Immobilization of Cs and Sr by Using Amorphous  $MxZr(PO_4)_x(HPO_4)_2 \cdot xnH_2O$ ", *The Korea Society of Waste Management*, 2004 Autumn Meeting, (2004)