

석류석 구조를 가진 고화체의 용출 특성

채수천^{1*} · 장영남¹ · 배인국¹ · 류경원² · T. S. Ioudintseva³ · S. V. Yudintsev³

¹한국지질자원연구원, ²충북대학교, ³러시아 광물광상학연구소

Leaching Properties on Waste Form with Garnet Structure

Soo-Chun Chae^{1*}, Young-Nam Jang¹, In-Kook Bae¹, Kyung-Won Ryu², T. S. Ioudintseva³
and S. V. Yudintsev³

¹Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

²Department of Earth and Environment Science, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea

³Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Staromonety 35, Moscow 119017, Russia.

Garnet has been suggested as one of the most promising material for the immobilization of radionuclide in high level waste. But data on its chemical durability are sufficiently available. Accordingly, Gd and Ce garnets were synthesized as imitators for Pu³⁺ and Pu⁴⁺ were synthesized, and their leaching rates, the parameters of the chemical durability were measured by changing the conditions. In distilled water, the ranges of leaching rates of Gd and Ce were $1.2 \times 10^{-4} \sim 4.6 \times 10^{-6}$ g/m²/day and $7.5 \times 10^{-5} \sim 1.8 \times 10^{-7}$ g/m²/day, respectively. A comparison with previous data suggests that the chemical durabilities of garnets synthesized from this study are superior to those of other waste forms. Additional leaching experiments were performed with 0.01M-HCl and 0.01M-NaOH solutions to see Gd and Ce leaching at acidic and alkalinity conditions. In 0.01M-HCl solution, the ranges of leaching rates of Gd and Ce were $2.5 \times 10^{-1} \sim 6.9 \times 10^{-3}$ g/m²/day and $3.7 \times 10^{-1} \sim 3.1 \times 10^{-3}$ g/m²/day, respectively, while were $3.1 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-6}$ g/m²/day and $1.8 \times 10^{-3} \sim 0$ g/m²/day, respectively in 0.01M-NaOH solution. It is believed that leaching data can be used in understanding chemical durabilities of waste from garnets in acidic and alkaline conditions.

Key words : garnet, leaching rate, waste form, immobilization, chemical durability

고준위 방사성 폐기물에 포함된 핵종을 고정화시킬 수 있는 유망한 물질의 하나인 석류석의 화학적 안정성에 대한 연구결과가 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 3가와 4가의 Pu의 모조제로써 Gd 및 Ce를 함유하고 있는 다양한 조성의 석류석을 합성하여 화학적 내구성의 척도인 용출실험을 실시하였다. 증류수로부터의 Gd과 Ce에 대한 모든 시료의 용출속도가 각각 $1.2 \times 10^{-4} \sim 4.6 \times 10^{-6}$ g/m²/day, 및 $7.5 \times 10^{-5} \sim 1.8 \times 10^{-7}$ g/m²/day를 보임으로써 기존의 연구된 고화체에 대한 분석 자료와 비교 시 화학적 내구성이 우수한 것으로 판단되었다. 특히 알칼리 또는 산성조건에서의 용출실험 자료가 전무한 실정인 바, 이를 보완하기 위하여 0.01M-NaOH 및 0.01M-HCl 용액을 사용한 용출실험을 수행하였다. 실험 결과, 0.01M-HCl 용액을 이용한 용출실험 결과 얻어진 Gd과 Ce에 대한 모든 시료의 용출속도는 각각 $2.5 \times 10^{-1} \sim 6.9 \times 10^{-3}$ g/m²/day 및 $3.7 \times 10^{-1} \sim 3.1 \times 10^{-3}$ g/m²/day였다. 또한 0.01M-NaOH 용액으로부터의 용출속도는 Gd과 Ce의 경우, 각각 $3.1 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-6}$ g/m²/day 및 $1.8 \times 10^{-3} \sim 0$ g/m²/day였다. 결과적으로 이들 산성과 알칼리성 조건에서의 고화체의 용출속도는 차후 고화체의 화학적 내구성에 대한 척도로써 유용하게 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

주요어 : 석류석, 용출속도, 고화체, 고정화, 화학적 내구성

1. 서 론

결정질 매트릭스는 현재 고준위 폐기물의 고정화를 위한 고화체로써 고려되고 있는 붕규산염 유리 등 비정질 물질이 시간 경과에 따라 내구성이 약화되는 단점을 보완하기 위한 대안으로 주목을 받고 있다. Ringwood 등(1988)은 방사성 원소를 함유하고 있는 천연광물이 안정하게 존재할 수 있었다는 점에 착안하여, 방사성 원소를 결정격자의 한 성분으로 고정화시킨 SYNROC (synthetic rock)을 합성함으로써 결정질 매트릭스에 대한 관심을 고조시켜, 다양한 결정질 고화체 개발에 대한 활발한 연구의 밑거름이 되었다. 지금까지 유망한 매트릭스로는 SYNROC을 포함하여, 파이로클로어, 저어론, 지르코니아, 석류석 및 페롭스카이트 등이 있다(Ringwood *et al.*, 1988; Vance *et al.*, 1995; Luo *et al.*, 1998; Burakov *et al.*, 2000; Burakov and Strykanova, 1998; Burakov and Anderson, 1998; Burakov *et al.*, 1999; 채수천 외, 2004; 채수천 외, 2003; 장영남 외, 2002; Yudintsev, 2001; Yudintsev *et al.*, 2002).

SYNROC은 다상의 매트릭스로서, 지르코놀라이트, 홀랜다이트, 페롭스카이트 및 티탄산화물 등으로 구성된다. 이들 각 상들은 주요한 핵종들을 선별적으로 수용시킬 수 있는 성질을 가지고 있다. 즉 홀랜다이트는 Cs, Rb, Ba 등 분열성 산물(fission product)을, 지르코놀라이트는 U, Zr, Np, Pu을, 그리고 페롭스카이트는 Sr과 초우라늄인 Np 및 Pu 등을 함유할 수 있다. 또한 'Rockwell International Science Center'에서 개발된 Tailored Ceramics가 있는데, 이는 SYNROC과 다상이라는 점에서 원리상 유사하지만, 천연광물과 거의 유사한 결정질 광물조합으로 구성되어 있으며, 방사성 폐기물과 특정 첨가제를 고온고압 하에서 소결시켜 만든 보다 다양한 종류의 높은 완성도를 보이는 광물과 같은 결정질 상이란 점에서 SYNROC보다 폭넓은 개념으로 설명될 수 있다(Harker, 1988). 예를 들어, 미국의 재처리시설의 하나인 사반나 리버(Savannah River)에서는 냉전종식에 따라 폐기된 원자력 무기를 해체할 때 발생된 국방폐기물(Defense Waste)을 재처리하였다. 이때 발생된 고준위 폐기물의 고정화를 위해 적용된 Tailored Ceramics는 마그네토플럼바이트, 스피넬, 네펠린, 우라나나이트 및 강옥 등으로 구성되어 있으며, 이들 각 상들은 방사성 핵종의 종류에 따라 차별적인 수용능력을 가지고 있다는 점이 특징이었다(Ewing *et al.*, 1995).

이러한 다양한 종류의 고화체 개발도 중요하지만, 이들 고화체는 지하심처에 처분되기 때문에 지하수와의 접촉에 기인된 핵종의 유출 가능성이 있다. 따라서 지하수에 대한 고화체의 내용출성이 무엇보다 중요하다. 지금까지 각 연구자들은 다양한 조건에서 용출실험 결과를 제시하였기 때문에 상호 비교하기가 용이하지 않다. 이러한 점을 고려하여 IAEA는 몇 가지 종류의 용출실험 방법을 제시하여 권장하고 있다.

석류석 구조가 고준위 방사성 폐기물 내에 함유된 핵종의 고정화에 유망한 구조의 하나로 알려져 있으나, 지금까지 석류석에 대한 용출자료는 매우 부족한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 IAEA에서 권장하고 있는 MCC-1법을 사용하여 합성된 석류석에 대한 화학적 내구성의 척도인 용출속도 자료를 제시코자 한다.

2. 실험방법

초기출발 물질인 CaCO_3 (High Purity Chemicals, 4N), Gd_2O_3 (Cerac Co., 3N), ZrO_2 (Rare Metallic Co., Ltd., 3N), Fe_2O_3 (Hayashi Pure Chemical Industries, Ltd, 3N), Al_2O_3 (Aldrich Co., 3N) 및 CeO_2 (Johnson Matthey, 3N) 등 고순도 2 성분계 화합물을 $[\text{Ca}_{1.5}\text{GdCe}_{0.5}]^{\text{VIII}}[\text{ZrFe}]^{\text{VI}}[\text{Fe}_x\text{Al}_{3-x}]^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ ($x=0-3$), $[\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}]^{\text{VIII}}[\text{Zr}_2]^{\text{VI}}[\text{Fe}_3]^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ 및 $[\text{Ca}_{2.0}\text{Ce}]^{\text{VIII}}[\text{ZrFe}]^{\text{VI}}[\text{Fe}_3]^{\text{IV}}\text{O}_{12}$ 인 조성으로 평량한 후 혼합하였다. 혼합된 시료는 상온에서 400 kg/cm^2 의 압력으로 성형한 후, $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ 범위에서 소결시켰다. 소결반응은 분위기를 조절할 수 있는 슈퍼칸탈 히터(superkanthal heater)가 장착된 실린더형 전기로에서 20시간 동안 실행되었다. 합성된 시료의 상동정을 위하여, 흑연 모노크로메터(monochrometer)가 부착된 Phillip사의 X-선 분말 회절기(Model명: X'pert MPD powder diffractometer; Cu-K α tube; accelerate volatage: 40 kV, current: 30 mA)를 사용하였다. 또한 각 상들에 대한 분포양상 및 성분분석을 위해, SEM/EDS (JSM-5300/Oxford Link ISIS EDS) 장치를 이용하였다. 이때의 가속전압은 25 kV, 빔의 크기는 $1\sim 3 \mu\text{m}$ 였으며, 오차범위는 $0.2\sim 0.4 \text{ wt.}\%$ 였다.

용출실험은 고화체의 용출실험으로 널리 사용되고 있는 MCC-1법을 사용하였다. 모든 실험은 90°C 에서 수행되었으며 이때 사용된 용액과 용출시간은 증류수의 경우 1, 3, 7, 14 및 31일, 0.01M-HCl인 경우 1, 2, 7 및 20일 및 0.01M-NaOH인 경우 1, 7 및 20일이었다. 화학적 안정도의 척도인 용출속도는 다음과 같

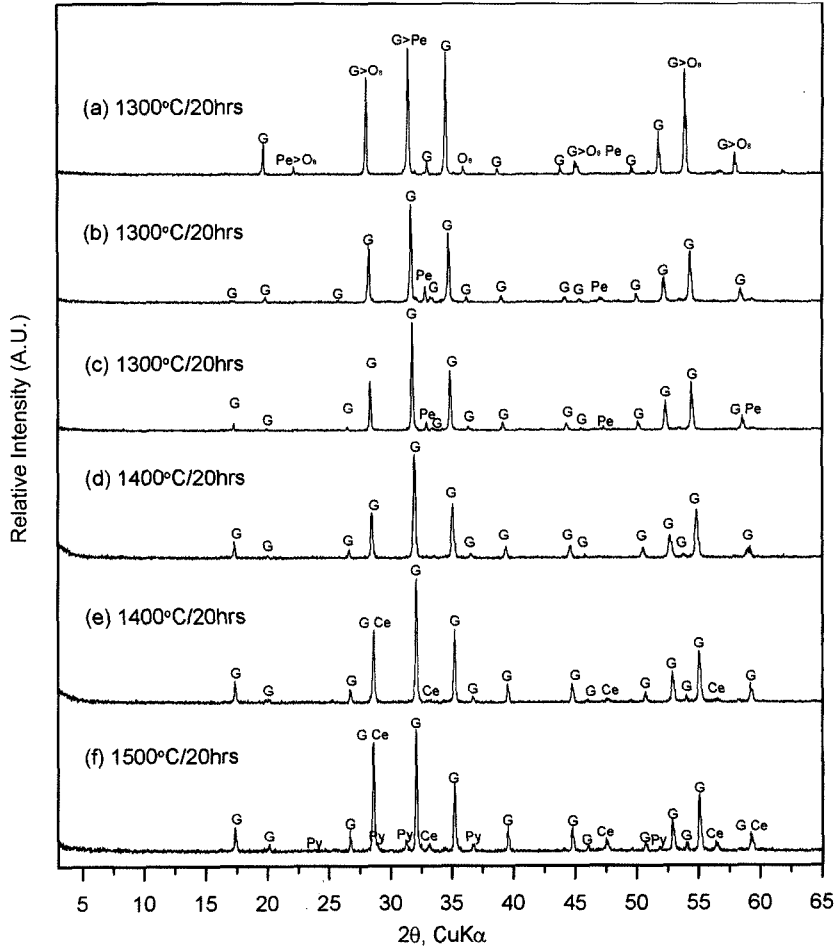


Fig. 1. XRD patterns of waste forms synthesized at optimal conditions. (a) LDS-3 ($Ca_{2.5}Ce_{0.5}Zr_2Fe_3O_{12}$; 1300°C/20 hrs) (b) LDS-4 $Ca_2CeZrFeFe_3O_{12}$; 1300°C/20 hrs) (c) LDS-2 ($Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFeFe_3O_{12}$; 1300°C/20 hrs) (d) LDS-5 ($Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFeFe_2AlO_{12}$; 1400°C/20 hrs) (e) LDS-7 ($Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFeFeAl_2O_{12}$; 1400°C/20 hrs) (f) LDS-8 ($Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFeAl_3O_{12}$; 1500°C/20 hrs). Abbreviations: G (Gamet), Pe (Perovskite), Ce (Cerianite; CeO_2), Py (Pyrochlore), O_8 ($U(NbTa)_2O_8$).

은 식에 의해 계산되었다.

$$N = (C \cdot V)/(f \cdot S \cdot d),$$

여기서 C는 용액내의 원소의 함량, V는 용액의 부피(m^3), f는 매트릭스 내의 각 원소의 중량비이다(원소 중량/고화체의 분자량), S는 표면적(m^2)이며, d는 용출 시간이다. 결과적으로 용출속도 N은 $g/m^2/day$ 로 표시된다.

3. 실험결과

3.1. 용출실험 대상 석류석

$[Ca_{2.5}Ce_{0.5}]^{VIII}[Zr_2]^{VI}[Fe_3]^{IV}O_{12}$ (이하 LDS-3로 표기)

및 $[Ca_{2.0}Ce]^{VIII}[ZrFe]^{VI}[Fe_3]^{IV}O_{12}$ (이하 LDS-4로 표기) 조성에서 최적 함성온도였던 1300°C에서 석류석이 주요 상으로 산출되지만 전자의 경우, 페롭스카이트($d=2.84\text{\AA}$) 및 $U(NbTa)_2O_8$ (JCPDS No. 29-1435)과 XRD 패턴이 동일한 함성상인 AB_2O_8 산화물, 그리고 후자의 경우 페롭스카이트($d=2.72\text{\AA}$)가 공존하였다(채수천 외, 2003; Fig. 1a and Fig. 1b). $[Ca_{1.5}GdCe_{0.5}]^{VIII}[ZrFe]^{VI}[Fe_3]^{IV}O_{12}$ (이하 LDS-2로 표기) 조성에서는 최적함성 조건이었던 1300°C에서 주요상인 상술한 조성에서와 마찬가지로 석류석과 더불어 미량의 페롭스카이트($d=2.72\text{\AA}$)가 공존하였다(채수천 외, 2005; Fig. 1c).

$[Ca_{1.5}GdCe_{0.5}]^{VIII}[ZrFe]^{VI}[FeAl_2]^{IV}O_{12}$ (이하 LDS-5로 표기) 조성의 경우, 1400°C에서 단일상의 석류석이 관

찰되었으며 (Fig. 1d), $[Ca_{1.5}GdCe_{0.5}]^{VIII}[ZrFe]^{VI}[FeAl_2]^{IV}O_{12}$ (이하 LDS-7로 표기) 조성의 경우 주요상으로써 석류석과 더불어 미량의 CeO_2 가 1400°C에서 관찰되며, 온도가 증가되어도 그 양상은 변화되지 않았다. 따라서 본 조성에서의 석류석의 최적합성조건은 1400°C인 것으로 판단되었다(Fig. 1e). $[Ca_{1.5}GdCe_{0.5}]^{VIII}[ZrFe]^{VI}[Al_3]^{IV}O_{12}$ (이하 LDS-8로 표기) 조성의 경우에는 본 실험의 최대온도인 1500에서 주요 상으로써 석류석과 더불어 미량의 CeO_2 및 파이로클로어가 공존하는 특성을 보였다(Fig. 1f). 이상과 같은 6가지 조성의 석류석으로부터 용출실험을 실시하였다.

3.2. 용출실험

고화체는 장기간 동안 지하 심처에 처분된다는 점에서 본 실험 중 가장 길었던 용출시간인 31일 간의 용출속도가 특히 중요하다. 또한 본 연구에서 3가와 4가의 Pu 모조제(imitator)로써 사용된 Gd과 Ce의 용출속도는 결과적으로 핵종의 자연계 유출속도를 간접적이거나 지시한다는 점에서 그 의의가 매우 크다.

심처 처분장에 존재하는 다양한 지하수의 특성을 고려하여 중성, 산성 및 알칼리성 용액에서의 고화체의 화학적 내구성을 측정하고자 증류수, 0.01M-HCl 및 0.01M-NaOH 용액을 사용하여 용출실험을 실시하였다.

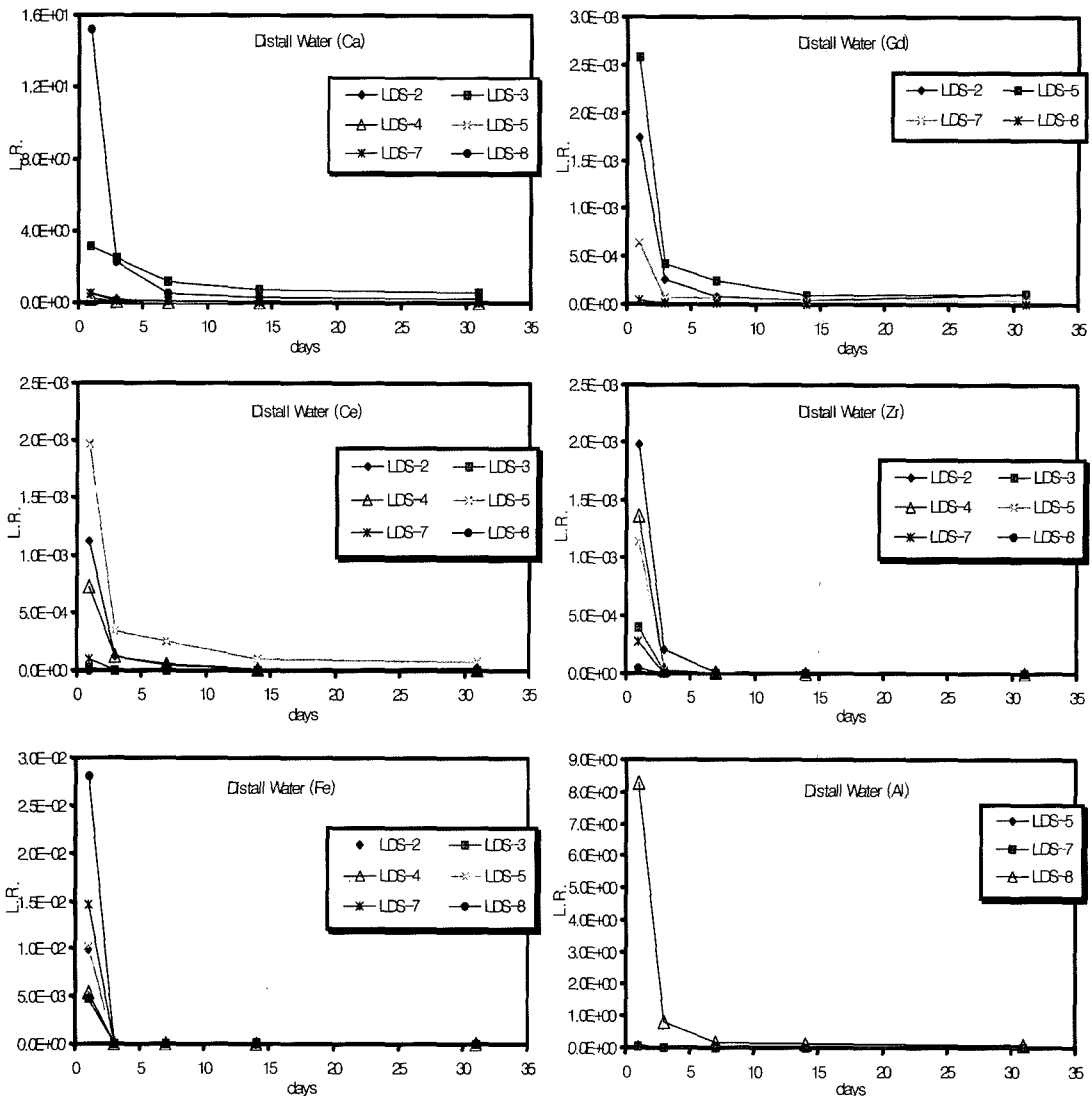


Fig. 2. Leaching rate of elements in distilled water.

Table 1. Leaching rate of garnet-structured waste forms (Unit: g/m²/day).

Days	No.	Distilled Water					0.01M-HCl				0.01M-NaOH		
		1	3	7	14	31	1	2	7	20	1	7	20
Ca													
LDS-2	5.1×10 ⁻¹	1.3×10 ⁻¹	9.7×10 ⁻²	4.8×10 ⁻²	1.2×10 ⁻²	1.7	7.4×10 ⁻¹	5.5×10 ⁻¹	3.6×10 ⁻¹	2.2×10 ⁻¹	2.2×10 ⁻²	9.9×10 ⁻³	
LDS-3	3.1	2.4	1.2	7.2×10 ⁻¹	5.8×10⁻¹	5.4	6.6	8.6×10 ⁻¹	1.9×10 ⁻¹	2.3×10 ⁻¹	6.5×10 ⁻²	1.1×10 ⁻²	
LDS-4	1.9×10 ⁻¹	3.7×10 ⁻²	8.6×10 ⁻³	1.1×10 ⁻²	4.6×10 ⁻³	2.7×10 ⁻¹	8.6×10 ⁻²	2.4×10 ⁻²	1.1×10 ⁻²	1.5×10 ⁻¹	1.8×10 ⁻²	8.6×10 ⁻³	
LDS-5	3.9×10 ⁻¹	4.2×10 ⁻²	2.6×10 ⁻²	9.6×10 ⁻³	3.9×10 ⁻³	1.3	1.6×10 ⁻¹	5.5×10 ⁻²	2.7×10 ⁻²	2.0×10 ⁻¹	2.8×10 ⁻²	1.4×10 ⁻²	
LDS-7	5.3×10 ⁻¹	1.1×10 ⁻¹	5.2×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	8.8×10 ⁻³	1.4	1.4×10 ⁻¹	5.6×10 ⁻²	2.6×10 ⁻²	2.5	5.2×10 ⁻¹	1.7×10 ⁻²	
LDS-8	15	2.2	5.0×10 ⁻¹	3.1×10 ⁻¹	2.1×10 ⁻¹	22	1.0×10	2.9	9.4×10⁻¹	24	4.2	3.0	
Gd													
LDS-2	1.7×10 ⁻³	2.6×10 ⁻⁴	7.6×10 ⁻⁵	3.5×10 ⁻⁵	1.1×10 ⁻⁴	7.3×10 ⁻²	7.1×10 ⁻²	2.9×10 ⁻¹	2.5×10⁻¹	1.1×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻⁴	4.2×10 ⁻⁶	
LDS-5	2.6×10⁻³	4.2×10 ⁻⁴	2.4×10 ⁻⁴	9.8×10 ⁻⁵	1.2×10⁻⁴	7.1×10 ⁻²	2.8×10 ⁻²	2.2×10 ⁻²	1.1×10 ⁻²	2.2×10⁻⁴	1.9×10 ⁻⁵	3.1×10⁻⁴	
LDS-7	6.3×10 ⁻⁴	7.4×10 ⁻⁵	6.9×10 ⁻⁵	3.9×10 ⁻⁵	4.7×10 ⁻⁵	4.3×10 ⁻²	1.5×10 ⁻²	9.4×10 ⁻³	6.9×10 ⁻³	1.0×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻⁵	1.3×10 ⁻⁶	
LDS-8	3.5×10 ⁻⁵	1.2×10 ⁻⁵	8.2×10 ⁻⁶	3.7×10 ⁻⁶	4.6×10 ⁻⁶	2.0×10⁻¹	8.0×10 ⁻²	2.9×10 ⁻²	3.7×10 ⁻²	1.2×10 ⁻⁴	3.6×10 ⁻⁶	8.7×10 ⁻⁶	
Ce													
LDS-2	1.1×10 ⁻³	1.2×10 ⁻⁴	4.0×10 ⁻⁵	1.6×10 ⁻⁵	1.9×10 ⁻⁵	4.5×10 ⁻²	2.1×10 ⁻¹	5.3×10 ⁻¹	3.7×10⁻¹	2.2×10 ⁻³	8.5×10 ⁻⁴	8.8×10 ⁻⁵	
LDS-3	2.8×10 ⁻⁵	3.8×10 ⁻⁶	1.6×10 ⁻⁶	4.0×10 ⁻⁷	3.6×10 ⁻⁷	9.7×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	6.0×10 ⁻²	2.7×10 ⁻³	1.6×10 ⁻⁵	0.0	
LDS-4	7.2×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻⁴	6.1×10 ⁻⁵	1.6×10 ⁻⁵	1.1×10 ⁻⁵	5.9×10 ⁻³	1.4×10 ⁻³	2.1×10 ⁻³	3.1×10 ⁻³	2.0×10 ⁻⁴	4.0×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻⁶	
LDS-5	2.0×10⁻³	3.4×10 ⁻⁴	2.5×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻⁴	7.5×10⁻⁵	4.3×10 ⁻²	2.3×10 ⁻²	1.7×10 ⁻²	1.8×10 ⁻²	5.2×10⁻³	8.7×10 ⁻⁵	1.8×10⁻³	
LDS-7	1.1×10 ⁻⁴	3.9×10 ⁻⁶	2.5×10 ⁻⁶	1.3×10 ⁻⁶	7.5×10 ⁻⁷	5.5×10 ⁻²	1.9×10 ⁻²	1.3×10 ⁻²	1.6×10 ⁻²	1.5×10 ⁻³	6.7×10 ⁻⁵	2.9×10 ⁻⁶	
LDS-8	5.6×10 ⁻⁶	1.9×10 ⁻⁶	8.0×10 ⁻⁷	4.0×10 ⁻⁷	1.8×10 ⁻⁷	1.7×10⁻¹	5.5×10 ⁻²	1.9×10 ⁻²	1.9×10 ⁻²	5.6×10 ⁻⁴	3.0×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻⁴	
Zr													
LDS-2	2.0×10⁻³	2.0×10 ⁻⁴	9.7×10 ⁻⁶	6.9×10 ⁻⁷	7.8×10⁻⁷	1.6×10 ⁻⁴	4.8×10 ⁻⁴	2.1×10 ⁻⁴	3.6×10 ⁻⁵	1.4×10 ⁻³	1.5×10 ⁻³	9.7×10 ⁻⁵	
LDS-3	4.0×10 ⁻⁴	2.5×10 ⁻⁵	3.4×10 ⁻⁶	4.6×10 ⁻⁷	7.7×10 ⁻⁷	1.6×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻⁴	5.5×10 ⁻⁵	1.3×10 ⁻⁶	4.3×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴	2.1×10 ⁻⁴	
LDS-4	1.4×10 ⁻³	3.5×10 ⁻⁵	7.0×10 ⁻⁶	6.3×10 ⁻⁷	4.3×10 ⁻⁷	3.9×10 ⁻⁴	3.5×10 ⁻⁴	2.2×10 ⁻⁴	5.1×10 ⁻⁶	2.6×10 ⁻³	2.9×10 ⁻³	3.5×10 ⁻⁴	
LDS-5	1.1×10 ⁻³	3.0×10 ⁻⁵	9.3×10 ⁻⁶	6.7×10 ⁻⁷	3.0×10 ⁻⁷	1.8×10⁻³	6.8×10 ⁻⁴	2.7×10 ⁻⁴	9.3×10 ⁻⁶	4.1×10 ⁻³	4.3×10 ⁻⁴	1.4×10⁻²	
LDS-7	2.7×10 ⁻⁴	4.5×10 ⁻⁶	6.4×10 ⁻⁷	3.2×10 ⁻⁸	1.4×10 ⁻⁷	8.1×10 ⁻⁴	4.3×10 ⁻⁴	1.1×10 ⁻⁴	6.7×10 ⁻⁶	1.2×10 ⁻³	3.2×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻³	
LDS-8	4.3×10 ⁻⁵	1.4×10 ⁻⁶	6.2×10 ⁻⁷	9.2×10 ⁻⁸	1.4×10 ⁻⁷	2.4×10 ⁻⁴	2.8×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻⁴	1.2×10⁻⁴	7.5×10⁻²	1.4×10 ⁻⁴	6.7×10 ⁻⁴	
Fe													
LDS-2	9.9×10 ⁻³	0	0	0	0	2.3×10 ⁻¹	5.3×10 ⁻²	1.6×10 ⁻²	6.2×10 ⁻³	3.0×10 ⁻²	5.6×10 ⁻⁴	9.9×10 ⁻⁵	
LDS-3	4.7×10 ⁻³	0	0	1.7×10 ⁻⁴	0	1.3×10 ⁻¹	5.2×10 ⁻²	1.2×10 ⁻²	3.1×10 ⁻³	1.4×10 ⁻²	6.7×10 ⁻⁴	3.5×10 ⁻⁴	
LDS-4	5.4×10 ⁻³	0	0	0	0	1.6×10 ⁻²	5.4×10 ⁻³	3.1×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³	7.2×10 ⁻³	5.2×10 ⁻⁴	9.0×10 ⁻⁵	
LDS-5	1.0×10 ⁻²	0	0	0	0	8.4×10 ⁻²	3.9×10 ⁻²	2.7×10 ⁻²	1.8×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	3.6×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻⁴	
LDS-7	1.5×10 ⁻²	0	0	0	0	4.2×10 ⁻¹	8.2×10 ⁻²	5.1×10 ⁻²	2.7×10 ⁻²	2.9×10 ⁻²	1.6×10 ⁻³	7.3×10⁻⁴	
LDS-8	2.8×10⁻²	0	0	0	0	9.7×10⁻¹	2.5×10 ⁻¹	5.1×10 ⁻²	4.1×10⁻²	4.2×10⁻²	2.0×10 ⁻³	7.0×10 ⁻⁴	
Al													
LDS-5	6.3×10 ⁻²	5.3×10 ⁻³	2.3×10 ⁻³	0	5.1×10 ⁻⁴	6.0×10 ⁻¹	1.7×10 ⁻¹	6.3×10 ⁻²	2.3×10 ⁻²	3.0×10 ⁻¹	4.7×10 ⁻²	4.0×10 ⁻²	
LDS-7	3.0×10 ⁻²	0	0	0	0	4.0×10 ⁻¹	1.3×10 ⁻¹	4.8×10 ⁻²	2.3×10 ⁻²	100	7.0	1.5	
LDS-8	8.3	8.1×10 ⁻¹	1.8×10 ⁻¹	1.2×10 ⁻¹	7.5×10⁻²	3.2×10	1.4×10	4.1	1.2	5.1×10	7.2	1.9	

LDS-2 (Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFeFe₃O₁₂); LDS-3 (Ca_{2.5}Ce_{0.5}Zr₂Fe₃O₁₂); LDS-4 (Ca₂CeZrFeFe₃O₁₂); LDS-5 (Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFeFe₂AlO₁₂); LDS-7 (Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFeFeAl₂O₁₂); LDS-8 (Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFeAl₃O₁₂)

3.2.1. 증류수로부터의 용출속도

증류수를 사용한 경우, 용출시점(1일 동안 용출)에서 전반적으로 높은 값을 보이지만, 시간이 지남에 따라 극단적으로 용출속도가 감소되는 경향을 보였다(Fig. 2). 각 원소별 용출속도는 용출시점(1일 간의 용출기간)과 31일 간의 용출기간동안에 Ca의 경우, 각각 15~1.9×10⁻¹g/m²/day 및 5.8×10⁻¹~3.9×10⁻³g/m²/day, Gd의 경우, 2.6×10⁻¹~3.5×10⁻⁵g/m²/day 및 1.2×10⁻⁴~4.6×

10⁻⁶g/m²/day, Ce의 경우, 2.0×10⁻³~5.6×10⁻⁶ g/m²/day 및 7.5×10⁻⁵~1.8×10⁻⁷g/m²/day였다. 또한 Zr의 경우, 2.0×10⁻³~4.3×10⁻⁵g/m²/day 및 7.8×10⁻⁷~1.4×10⁻⁷g/m²/day, Fe의 경우, 2.8×10⁻²~4.7×10⁻³g/m²/day 및 0g/m²/day, Al의 경우, 8.3~3.0×10⁻²g/m²/day 및 7.5×10⁻²~0g/m²/day인 범위를 나타내었다.

31일 간의 용출실험 결과 얻어진 Gd과 Ce에 대한 모든 시료의 용출속도가 각각 1.2×10⁻⁴~4.6×10⁻⁶g/m²/

Table 2. Leaching rate of various waste forms.

Waste Form	Loading(Wt.%)	Nuclide	Conditions	Leaching Rate
Alkali-borosilicate glass	≤15	Cs, Sr, Ln, An, metals	90°C, static, monolith	$1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$ (bulk)
Phosphate glass	6-16	Cs, Sr, Ln, An, metals	90°C, static, monolith	$1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ (Pb, Fe, P)
Aluminosilicate oxy-nitride glass	10-20	Ln, An	90°C, static, monolith, pH≤5.5	$7 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-5}$ (bulk)
SYNROC		Cs, Sr, Ln, An, metals	90°C, static, monolith	$1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}$ (Tc, An)
Alumina		Metals	250°C	$1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$
Zirconia			150°C, deionized water	$1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-8}$
Thorianite		Ln, An	25°C, pH≤7, deionized water	7.7×10^{-10}
Uraninite		Cs, Sr, Ln, An, metals	25°C, ox.	$1.9 \sim 9.6 \times 10^{-4}$
			25°C, red.	$9.3 \times 10^{-8} \sim 7 \times 10^{-10}$
Fluorapatite	10	Ln, An	25°C, pH≤4	1.1 / 100 (bulk)
Monazite	≤20	Ln, An	95°C, soxhlet	$2.7 \times 10^{-4} \sim 3.2 \times 10^{-2}$ (bulk)
NZP	≤20	Cs, Sr, Ln, An	100°C, soxhlet, powder	$1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ (bulk)
TPD		Ln, An	90°C, pH≤7	3×10^{-6} (Cm, Am)
Nepheline		Cs	25°C, pH≤7	0.5 (bulk)
Zircon	8-10	Ln, An		$3 \times 10^{-4} / 0.018$ (Si)
Sphene		Ln, An	90°C, deionized water	$9 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ (bulk)
Perovskite		Cs, Sr, Ln, An	100°C	0.2 (Ca)
Hollandite	10	Cs, Sr	9≤pH≤11, 90°C	0.6~2.5 (Cs)
Zirconolite	10-20	Ln, An	90, powder	$2 \times 10^{-7} \sim 7 \times 10^{-5}$ (Ca)
Pyrochlore		Ln, An	75, 6≤pH≤8	$2 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-5}$ (x 10 to 30)
			90°C, stat. monolit.	$8 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-5} / 2.7 \times 10^{-5}$ (Pu)
			90°C, pH≤7	
Brannerite		Ln, An	75°C, 6≤pH≤8	$1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ (x 10 to 30) (U)
Sphene glass		Cs, sr, Ln, An	10°C0, brine	1.3×10^{-4} (bulk)
Hollandite glass	10	Cs	90°C, 9≤pH≤11,	0.002~0.01 (Cs)
Zirconolite glass		Ln	90°C, deionized water	$1 \times 10^{-7} \sim 6 \times 10^{-5}$ (Ce)

day, 및 $7.5 \times 10^{-5} \sim 1.8 \times 10^{-7}$ g/m²/day를 보임으로써 기존의 분석자료(Table 2)와 비교 시 화학적 내구성이 우수한 것으로 판단되었다. 특히 LDS-8의 경우 모든 용출기간에 걸쳐 매우 낮은 용출속도를 보임으로써 본 실험에서 합성된 시료 중 가장 내용출성이 우수한 것으로 확인되었다.

3.2.2. 0.01M-HCl로부터의 용출속도

0.01M-HCl 용액을 사용한 경우, Fig. 3에서 보이듯이 용출시점(1일 동안 용출)에서 증류수로부터 얻은 결과와 유사하지만, LDS-2 시료의 경우 Gd 및 Ce의 함량은 7일 동안 용출시 가장 높은 특성을 보이고 있으며, 20일 동안의 용출시에조차 상당히 높은 용출속도를 보였다. 각 원소별 용출속도는 용출시점(1일 간의 용출기간)과 20일 간의 용출시에 Ca의 경우, 각각 $22 \sim 2.7 \times 10^{-1}$ g/m²/day 및 $9.4 \times 10^{-1} \sim 1.1 \times 10^{-2}$ g/m²/day, Gd의 경우, $2.0 \times 10^{-1} \sim 4.3 \times 10^{-2}$ g/m²/day 및 $2.5 \times 10^{-1} \sim 6.9 \times 10^{-3}$ g/m²/day, Ce의 경우, $1.7 \times 10^{-1} \sim 5.9 \times 10^{-3}$ g/

m²/day 및 $3.7 \times 10^{-1} \sim 3.1 \times 10^{-3}$ g/m²/day였다. 또한 Zr의 경우, $1.8 \times 10^{-3} \sim 1.6 \times 10^{-4}$ g/m²/day 및 $1.2 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-6}$ g/m²/day, Fe의 경우, $9.7 \times 10^{-1} \sim 1.6 \times 10^{-2}$ g/m²/day 및 $4.1 \times 10^{-2} \sim 1.8 \times 10^{-3}$ g/m²/day, Al의 경우, $32 \sim 4.0 \times 10^{-1}$ 및 $1.2 \sim 2.3 \times 10^{-2}$ g/m²/day인 범위를 나타내었다.

20일 간의 용출실험 결과 얻어진 Gd과 Ce에 대한 모든 시료의 용출속도가 각각 $2.5 \times 10^{-1} \sim 6.9 \times 10^{-3}$ g/m²/day 및 $3.7 \times 10^{-1} \sim 3.1 \times 10^{-3}$ g/m²/day를 보인다는 점에서 증류수로부터 얻은 결과보다 빠른 용출속도를 보였다. 따라서 산성을 띠는 지하수가 흐르는 처분장에 부적합한 것으로 판단된다고 생각되지만 현재까지 산성용액에 대한 용출속도 측정치가 축적되어 있지 않기 때문에 본 고에서는 이에 대한 판단을 유보하고자 한다.

3.2.3. 0.01M-NaOH로부터의 용출속도

0.01M-NaOH 용액을 사용한 경우, 용출시점(1일 동안 용출)에서 증류수나 0.01M-HCl로부터 얻은 결과와 유사하다(Fig. 4). 그러나 Gd의 용출속도는 0.01M-HCl

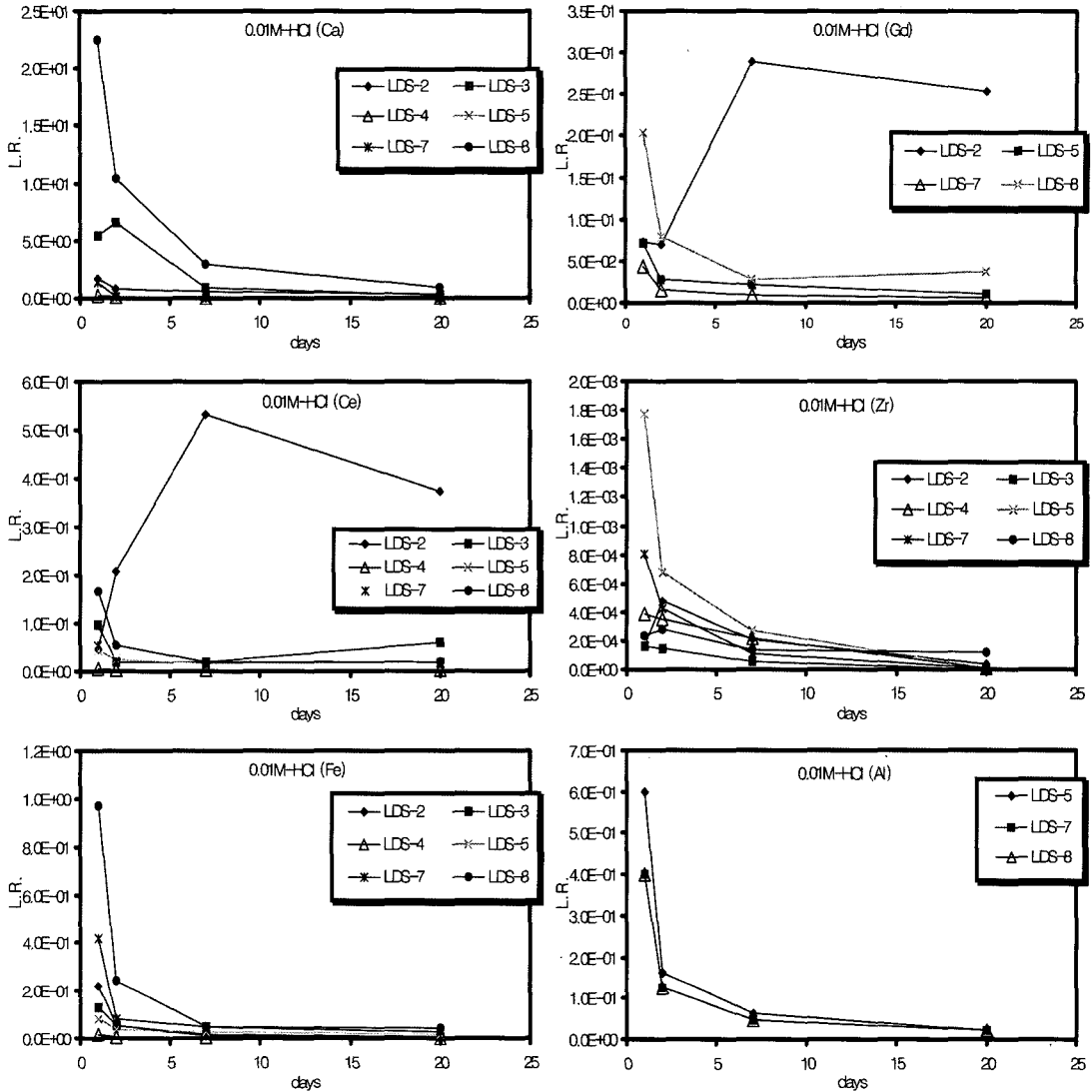


Fig. 3. Leaching rate of elements in 0.01M-HCl solution.

용액으로부터 얻은 결과와 같이, LDS-2 시료를 7일 동안 반응시 가장 높은 특성을 보인다는 점에서 유사하지만, 20일 동안의 반응시에는 다른 원소들과 유사한 값을 보인다는 점에서 차이를 보였다.

각 원소별 용출속도는 용출시점(1일 간의 용출기간)과 20일 간의 용출시에 Ca의 경우, 각각 $24 \sim 1.5 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 및 $3.0 \sim 8.6 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$, Gd의 경우, $2.2 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 및 $3.1 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$, Ce의 경우, $5.2 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 및 $1.8 \times 10^{-3} \sim 0 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 였다. 또한 Zr의 경우, $7.5 \times 10^{-2} \sim 4.3 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 및 $1.4 \times 10^{-2} \sim 1.3 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$,

Fe의 경우, $4.2 \times 10^{-2} \sim 7.2 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 및 $7.3 \times 10^{-4} \sim 9.0 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$, Al의 경우, $100 \sim 3.0 \times 10^{-1}$ 및 $1.9 \sim 4.0 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 인 범위를 나타내었다.

20일 간의 용출실험 결과 얻어진 Gd에 대한 모든 시료의 용출속도는 대체로 증류수와 유사하였으며, Ce의 경우에는 증류수와 0.01M-HCl로부터 얻어진 결과의 중간에 해당되는 값을 보였다. 특히 Ce에서의 비교적 빠른 용출속도를 보이는 LDS-5 시료를 제외한 나머지 시료들은 중성내지 알칼리성 지하수가 배태된 지역에서도 적용 가능할 것으로 보였다.

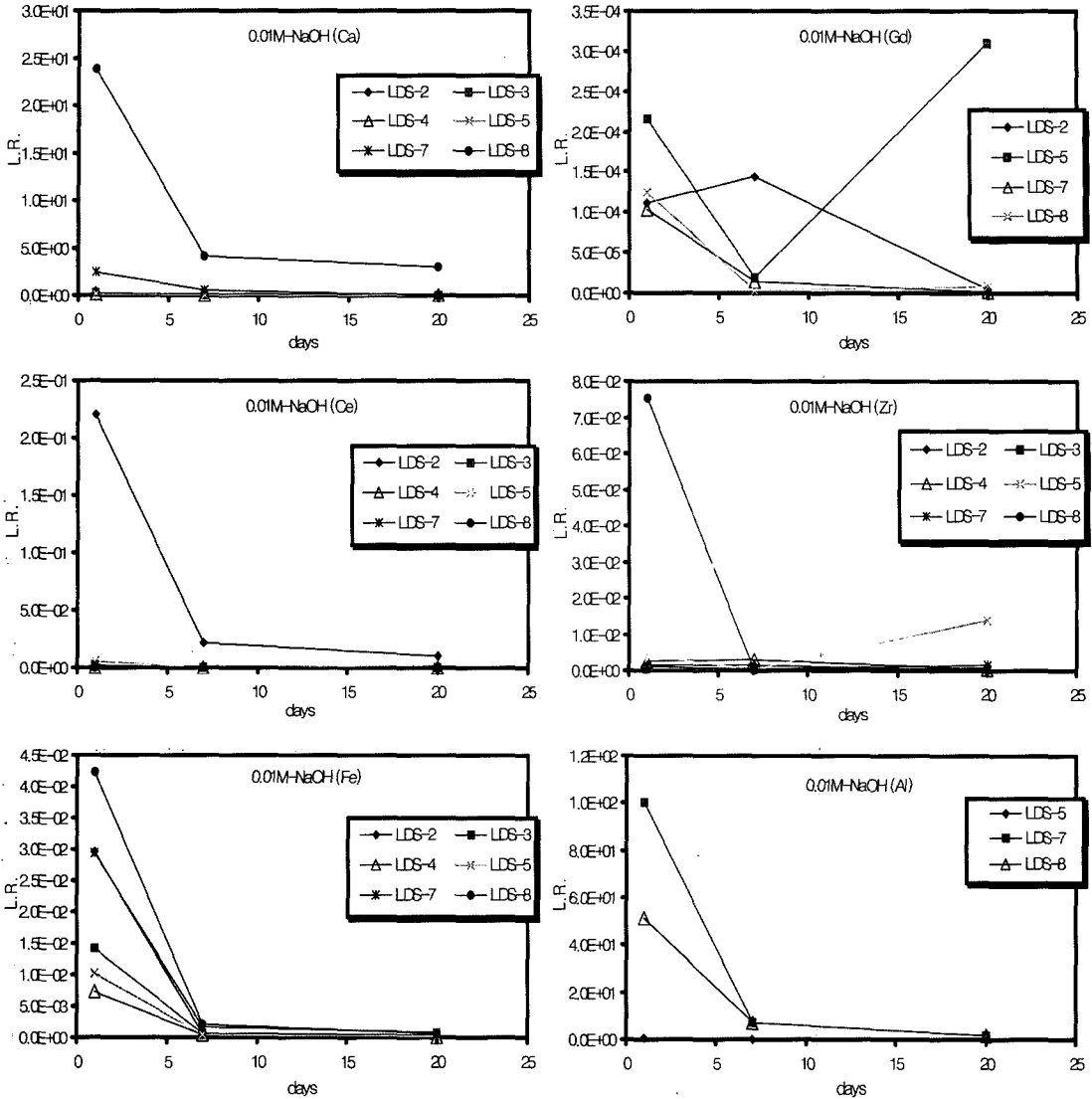


Fig. 4. Leaching rate of elements in 0.01M-NaOH solution.

3.3. 용액의 성분에 따른 표면예칭

용출전과 용출후의 용액의 성분에 따라 시료표면에 나타난 형상을 Fig. 5에서 보여주고 있다. LDS-2 및 LDS-3시료를 증류수, 0.01M-NaOH 및 0.01M-HCl 용액에 의한 용출실험 결과 대체로 용출전후의 표면의 양상은 유사하였다(Fig. 5a and Fig. 5b). 증류수를 사용하였을 경우 LDS-5에서 입도가 큰 물질이 관찰되었으며(Fig. 5d), LDS-8의 경우에는 다소 불규칙한 형상으로 예칭되었다(Fig. 5f). 0.01M-NaOH를 사용하였을 때, 전반적으로 모든 시료의 표면이 붉은 색조가 짙어지는 경향을 보였으며, 특히 LDS-7의 경우 용액과의

반응에 의한 붉은색의 반정이 관찰되었다(Fig. 5e). 또한 0.01M-HCl의 경우, LDS-4에서 다른 시료들과는 달리 갈색의 색조가 짙어지는 경향을 보였다(Fig. 5c).

4. 결 론

원자력 관련 시설물을 보유하고 있는 대다수의 나라들은 사용후 연료는 물론 이를 재처리한 후 발생되는 액상의 고준위 방사성 폐기물의 처리와 관련한 다양한 연구를 수행하여 왔다. 이러한 폐기물에 대한 처리 방법 중의 하나가 핵종을 결정격자에 고정화시키는 고화

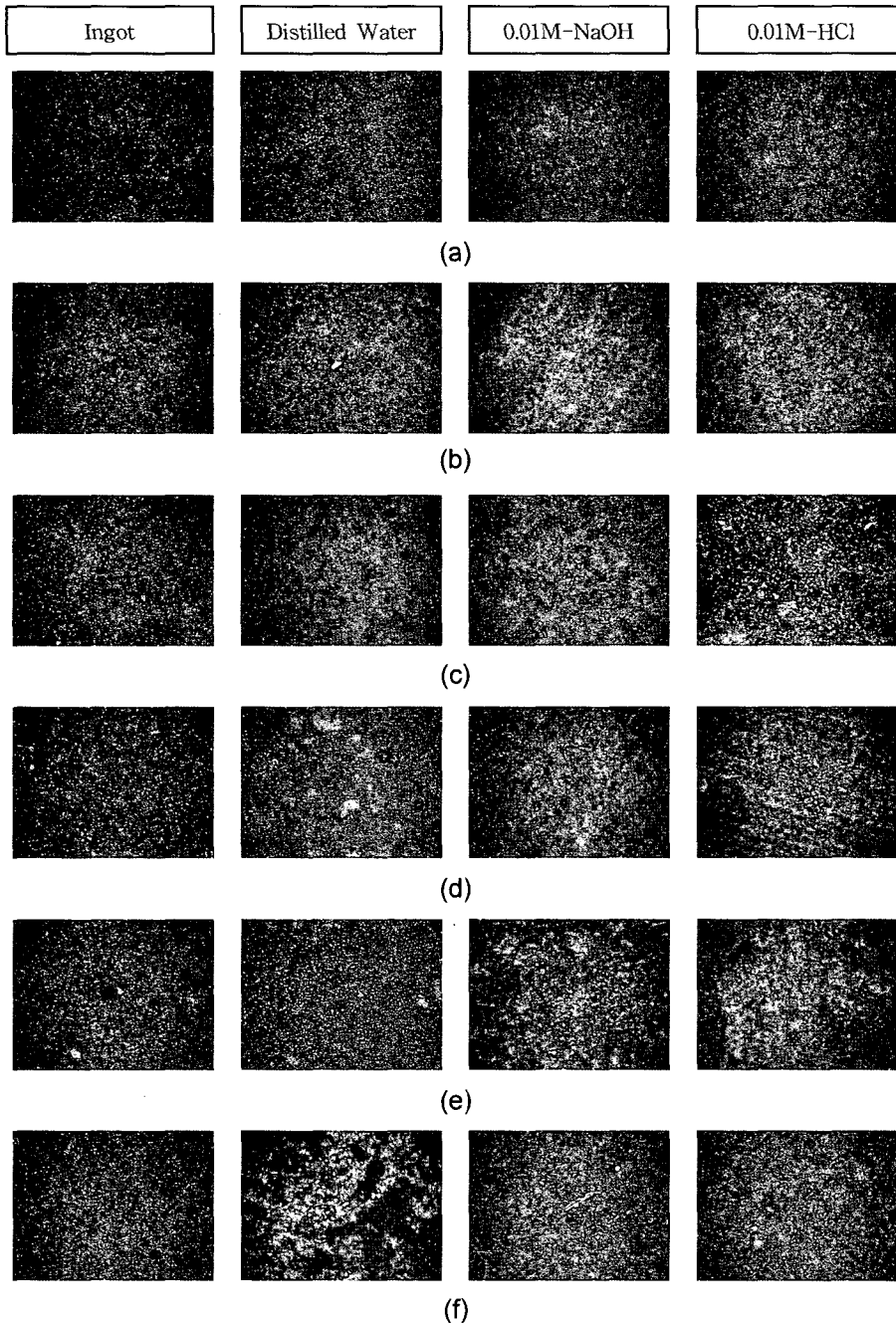


Fig. 5. Surface etching with leachant solutions. (a) LDS-2, (b) LDS-3, (c) LDS-4, (d) LDS-5, (e) LDS-7, (f) LDS-8.

체의 제조이다.

본 연구에서는 고화체로써 유망한 물질의 하나로써 간주되고 있는 석류석의 화학적 안정성에 대한 연구를 위해 3가와 4가의 Pu의 모조제로써 Gd 및 Ce를 함유하고 있는 $Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFeFe_3O_{12}$, $Ca_{2.5}Ce_{0.5}Zr_2Fe_3$

O_{12} , $Ca_2CeZrFeFe_3O_{12}$, $Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFeFe_2AlO_{12}$, $Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFeFeAl_2O_{12}$ 및 $Ca_{1.5}GdCe_{0.5}ZrFeAl_3O_{12}$ 조성의 석류석을 합성하여 화학적 내구성의 척도인 용출 실험을 실시하였다.

증류수를 사용한 용출실험을 통하여 얻어진 Gd과

Ce에 대한 모든 시료의 용출속도가 각각 $1.2 \times 10^{-4} \sim 4.6 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 및 $7.5 \times 10^{-5} \sim 1.8 \times 10^{-7} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 를 보임으로써 기존의 분석 자료와 비교 시 화학적 내구성이 우수한 것으로 판단되었다. 0.01M-HCl 용액을 이용한 용출실험 결과 얻어진 Gd과 Ce에 대한 모든 시료의 용출속도는 각각 $2.5 \times 10^{-1} \sim 6.9 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 및 $3.7 \times 10^{-1} \sim 3.1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 였다. 0.01 M-NaOH 용액으로부터의 용출속도는 Gd과 Ce의 경우, 각각 $3.1 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 및 $1.8 \times 10^{-3} \sim 0 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 였다.

특히 본 실험을 통하여 얻은 산성과 알칼리성 조건에서의 고화체의 용출속도는 현재까지 많은 연구가 수행되어 있지 않기 때문에 비교자료로서 유용할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 과학기술부 국제공동연구사업(M6-0302-00-0096)의 재정적 지원에 의하여 수행되어 이에 깊은 사의를 표한다.

참고문헌

- 채수천, 배인국, 장영남, Yudintsev, S.V. (2004) Ca-Ce-Hf-Ti-O System에서의 파이로클로어 합성. *자원환경지질*, 37권, p. 375-381.
- 채수천, 장영남, 배인국, Yudintsev, S.V. (2003) 고준위 방사성폐기물의 고정화를 위한 Fe-석류석 합성 연구. *한국광물학회지*, 16권, p. 307-320.
- 채수천, 장영남, 배인국, Yudintsev, S.V. (2005) Ca-Gd-Ce-Zr-Fe-O계에서의 석류석 합성 연구. *자원환경지질*, 38권, p. 187-196.
- 장영남, 채수천, 배인국, Yudintsev, S.V. (2002) 새로운 파이로클로어의 합성 및 결정화학적 특징. *한국광물학회지*, 15권, p. 78-84.
- Burakov, B.E. and Anderson, E.B. (1998) Development of Crystalline ceramic for immobilization of TRU wastes in V.G. Khlopin Radium Institute. Proc. of the NUCEF '98 International Conference, JAERI-Conf. 99-004(Part 1), Hitachinaka, Ibaraki, Japan, 16-17/11/98, p. 307-326.
- Burakov, B.E. and Strykanova, E.E. (1998) Garnet Solid Solution of $Y_3Al_5O_{12}$ - $Gd_3Ga_5O_{12}$ - $Y_3Ga_5O_{12}$ (YAG-GGG-YGG) as a Prospective Crystalline Host-Phase for Pu Immobilization in the Presence of Ga. Proceedings of the International Conference Waste Management'98, WM conference, Tucson, Arizona, USA, 1-5/03/1998, CD version, <http://localhost:6017/html/sess34/34-05/34-05.htm>.
- Burakov, B.E., Anderson, E.B., Knecht, D.A. (1999) Ceramic Forms for Immobilizing Pu Using Zr, Y, Al Metal Additives. Environmental Issues and Waste Management Technologies IV, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, p. 349-356.
- Burakov, B.E., Anderson, E.E., Zamoryanskaya, M.V., and Petrova, M.A. (2000) Synthesis and study of ^{239}Pu -doped gadolinium-aluminum garnet. Proceedings of Mat. Res. Soc. Symp. Proc., v. 608, p. 419-422.
- Ewing, R.C., Weber, W.J. and Clinard Jr, W. (1995) Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. *Progress in Nuclear Energy*, v. 29, p. 63-127.
- Harker, A.B. (1988) Tailored ceramics. In: *Radiative waste forms for the future*. Lutze, W. and Ewing, R.C. (Eds.), Elsevier, North-Holland, Amsterdam, Netherlands, p. 335-392.
- Luo S., Zhu X., Tang B. (1998) Actinides containment by using zirconolite-rich Synroc. In: *Proceedings of International Meeting on Nuclear and Hazardous Waste Management (Spectrum 98)*, American Nuclear Society, La Grange Park, IL, p. 829-833.
- Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Reeve, K.D., Levins, D.M., and Ramm, E.J. (1988) Synroc; Radioactive waste forms for the future. Edited by W. Lutze and Ewing, R.C., Elsevier, North-Holland, Amsterdam, Netherlands, p. 233-334.
- Vance E.R., Begg B.D., Day R.A., Ball C.J. (1995) Zirconolite-rich ceramics for actinide wastes. In: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management-XVIII*. MRS Symposia Proceedings, v. 353, p.767-774.
- Yudintsev, S.V. (2001) Incorporation of U, Th, Zr, and Gd into the garnet-structured host. Proc. of the ICEM'01 (the 8-th Int. Conf. Rad. Waste Mangement and Environ. Remed.), ICEM, Brugge, Belgium, Sept. 30-Oct. 04, 2001.
- Yudintsev, S.V., Lapina, M.I., Ptashkin, A.G., Ioudintseva, T.S., Utsunomiya, S., Wang, L.M. and Ewing, R.C. (2002) Accommodation of Uranium into the Garnet Structure. Proc. of the MRS Symp., Materials Research Society, v. 713, J11.28.1-4.