



기술현황분석보고서

# Synroc의 특징 및 제조방법

A state-of-the-art report on the  
Formulation and Characterization of Synroc

h

한국원자력연구소

30 - 40

KAERI/AR-512/98

기술현황분석보고서

## Synroc의 특징 및 제조방법

A state-of-the-art report on the  
Formulation and Characterization of Synroc

한국원자력연구소

# 제 출 문

## 원 자 력 연 구 소 장 귀하

본 보고서를 "알파폐기물 소각/고화기술개발" 과제의 "고준위폐기물 고화기술개발"에 관한 "Synroc의 특징 및 제조방법"의 기술현황분석보고서로 제출합니다.

1998. 9. 17.

작 성 자 : 정 충 환, 박 지 연, 오 석 진  
(원자력재료기술개발팀/기능성재료)

김 환 영, 김 인 태  
(핵연료주기 폐기물 처리기술개발팀 /  
알파폐기물 소각/고화기술개발)

총괄 과제책임자 : 오 원 진

세부 과제책임자 : 김 준 형

책임감수위원 : 서 인 석

감 수 위 원 : 홍 계 원

## SUMMARY

Synroc (Synthetic Rock), a titanate-based ceramic originally proposed by Prof. A. Ringwood(ANU) and designed for the immobilization of high level nuclear waste (HLW), consists of three principal phases such as hollandite, zirconolite and perovskite. Nearly all the fission products and actinides in HLW can be incorporated as solid-solution in at least one of these phase. The preferred form of Synroc can be obtained up to 20 % of high level waste calcine to form dilute solid solution. The constituent minerals, or close structural analogues, have survived in a wide range of geochemical environments for periods of 20-2000 Myr while immobilizing the same elements present in nuclear waste. A dense, compact, and mechanically strong form of Synroc can be formed by hot pressing reactive precursor powders at about 1200°C and 20 MPa.

In this state-of-the-art report, formulation method and characterization of Synroc with respect to the crystal structure, the consisting substances, types, etc. were reviewed. Additionally, a new promising powder process, "Combustion Process", was proposed and the properties of the combustion-synthesized powder were described. An international co-operative program between JAERI and ANSTO, and US patents for early Synroc research in Australia were also introduced.

From the literatures review, Synroc is expected to have advantages in using as an immobilizer of HLW. Therefore, a systematic research to develop the Synroc is needed.

## 요 약 문

Synroc은 titanate-based 세라믹스로서 호주국립대학의 A. Ringwood 교수가 처음 제안한 고준위 방사성 폐기물용 고화매질이다. 주요 구성 광물상은 hollandite, zirconolite와 perovskite 이다. 고준위 방사성 폐기물중의 핵분열생성물 및 악티나이드 원소의 대부분을 고용체의 형태로 함입시킬 수 있으며, 지구화학적 환경에서 장시간동안 안정하게 존재할 수 있다.

소결온도가 1200°C에서 20MPa의 압력으로 고온고압소결을 행하면 소결체의 밀도가 높고 강도가 큰 Synroc을 제조할 수 있다.

본 기술현황분석 보고서에서는 Synroc의 제조방법, 특성 및 물리화학적 특성에 대하여 기술하였으며, 새로운 분말 제조방법인 연소합성법의 적용가능성에 대하여 알아보았다. 또한 일본과 호주의 국제공동연구 내용 및 Synroc 관련 미국특허를 요약하였다.

## 목 차

Summary	ii
요약문	iii
목차	iv
그림목차	vi
표목차	viii
제 1 장 서론	1
제 2 장 고준위 방사성 폐기물 고화매질	3
제 3 장 Synroc의 조성	5
1. Synroc의 종류	5
2. Synroc을 구성하는 광물의 특징	6
가. Hollandite ( $BaAl_2Ti_6O_{16}$ )	6
나. Perovskite ( $CaTiO_3$ )	12
다. Zirconolite ( $CaZrTi_2O_7$ )	12
라. Metal alloy	13
제 4 장 Synroc의 제조방법	14
1. 분말합성공정	14
2. 자발착화연소공정	14
가. 자발착화연소법에 의한 $CaTiO_3$ (perovskite) 분말 합성 예	18
3. 소결체 제조공정	24
가. 고온가압소결공정	24
나. 상압소결 공정	24
다. 열간등축가압소결 (Hot Isostatic Pressing) 공정	26
4. ANSTO/ANU의 Synroc 제조 공정	26
가. Slurry module and drying/calcination	28

나. 배기체 처리 -----	30
다. Powder blending and bellows filling -----	31
라. Bellows pressing -----	31
마. Canister loading -----	33
바. Process control -----	33
제 5 장 일본-호주간 국제공동연구 현황 -----	34
제 6 장 결론 -----	43
참고문헌 -----	45
부록 : Synroc 관련 미국특허 및 특허청구범위 -----	49

## 그림목차

Fig. 1. Octahedral arrangement shown along the short unit cell edge of hollandite. The small octahedral tunnels of hollandite cannot accommodate simulated waste but the large tunnels incorporate Cs and Rb. -----	8
Fig. 2. Octahedral array and elemental partitioning in perovskite. -	9
Fig. 3. HTB layer repeats and crystallochemical partitioning in zirconolite -----	10
Fig. 4. Molecular structure of glycine (a), citric acid (b), and urea (c) -----	17
Fig. 5. Flame temperature measured by two-color optical pyrometry for the combustion of glycine/nitrate La(Sr)CrO <sub>3</sub> precursors prepared at various G/N ratios -----	19
Fig. 6. XRD patterns for La(Sr)CrO <sub>3</sub> ash combusted under three glycine/nitrate ratio. -----	20
Fig. 7. XRD patterns of CaTiO <sub>3</sub> ash combusted under three glycine/nitrate ratio. (a) fuel lean, (b) stoichiometric and (c) fuel rich -----	23
Fig. 8. Dense block SYNROC is fabricated when powdered precursor (white) is compressed uniaxially at 1150°C ---	25
Fig. 9. Slurry preparation and calcination in the SYNROC demonstration plant -----	27
Fig. 10. Powder mixing and blending filling in the SYNROC demonstration plant -----	29
Fig. 11. Bellows handling and pressing operations in the SYNROC demonstration plant -----	32



Fig. 12. Preparation of Cm doped perovskite -----	36
Fig. 13. Change in density with increasing $\alpha$ -decay damage for Cm-doped perovskite -----	37
Fig. 14. XRD patterns from annealed(P12A08) and as-leached (P12BAL) Cm-doped perovskite specimens -----	37
Fig. 15. Comparison of the normalised Ca leach rate and pH with time -----	40
Fig. 16. The normalised leach rate of Cm and Ca from perovskite -	40

## 표목차

Table 1. Typical Synroc Composition -----	7
Table 2. Leach rates of Cm-doped perovskite -----	39

## 제 1 장 서 론

국내에서는 1978년 고리 1호기가 상업발전을 시작한 이래로 최근 울진 3,4호기가 준공되어 14기의 상업용 원자로가 가동 중에 있으며, 앞으로 4기의 원자로가 더 건설되어 2000년대 초반에는 18기의 상업용 원자로가 가동되고 약 1,600만 kW의 전력을 공급하게 된다. 따라서 원자력 발전량 증가에 따른 방사성 폐기물 증가는 필연적이며, 이에 따른 방사성 폐기물의 안전한 관리 및 처리, 처분기술의 확보에 대한 필요성이 크게 증대되고 있다.

방사성 폐기물은 방사성 핵종의 반감기나 붕괴에 의한 방사선 준위와 붕괴열에 따라 저준위와 고준위 폐기물로 크게 분류한다. 방사성 핵종의 반감기가 짧고 붕괴열이 없거나 적은 중·저준위 폐기물은 방사성 동위원소 이용이나 원자로의 운전 등에서 발생하며, 그 처리방법으로는 1940년대부터 처리 공정이 단순하고 경제성이 양호한 시멘트 고화법이 보편화되었고, 1950년대 이후에는 아스팔트 고화법과 플라스틱 고화법 등의 연구가 진행되었다. 반면 사용후 핵연료나 이를 재처리 할 때만 발생하는 고준위 폐기물은 저준위 폐기물에 비하여 발생량은 적지만 방사능의 준위가 매우 높고, 붕괴열에 의한 열발생이 많은 핵분열생성물과 반감기가 긴 초우라늄 핵종을 함유하고 있어, 장기간 건전성을 유지할 수 있도록 적절한 고화매질을 이용하여 고화시키고 밀봉하여 저장 및 처분하여야 한다. 고준위 폐기물에 대한 고화기술은 1950년대 후반부터 연구가 수행되어 왔으며, 현재는 양호한 침출저항성, 방사성 안전성 및 다양한 핵종을 취급할 수 있다는 이점 등으로 공정이 비교적 단순한 붕규산 유리 (borosilicate glass)를 이용한 공정이 실증단계에 있다. 이와 함께 장기적인 안정성 측면에서 유리고화 기술을 대체할 Synroc (synthetic rock), 결정화 유리 (glass ceramics), 유리/금속 복합체, tailored 세라믹스 등과 같은 대체 고화매질 및 고화체 제조 기술이 연

구되고 있다(1-4).

이 고화매질들은 다량의 폐기물을 물리/화학적으로 안정하게 함유하여야 하며, 100만년 이상 외부변화에 의한 침식이 일어나지 않고 결정상으로 방사성 물질을 보유하여야 하며, 장기간에 걸쳐 방사성 충격에 견디고, 방사성 핵종의 누출이 검출한계 이하로 장기간 유지될 수 있어야 한다.

이 고화매질들 중에서 Synroc은 자연계에서 우라늄이나 토륨과 같은 자연 방사성 동위원소를 결정격자 내에 함유하고 있는 천연광물을 구성광물로 하여 인공적으로 합성한 고화매질이다(5,6). 따라서 지중 처분시 주변의 지질학적 환경과 장기적인 안정성이 보장될 수 있다는 이점이 있다. 1978년에 호주국립대학의 Ringwood 교수에 의해서 처음 보고되었으며, ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation)를 비롯하여 일본, 미국, 캐나다, 독일 등에서 연구가 계속되고 있다. 이와 관련된 미국특허를 본 보고서의 부록에 정리하였다.

Synroc의 주요 구성광물은 zirconolite( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ), perovskite( $\text{CaTiO}_3$ ), hollandite( $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ )이며, 주성분은  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ 이다. Synroc은 제조방법이나 조성 및 첨가되는 폐기물의 종류나 함량에 따라 Synroc A, Synroc B, Synroc C, Synroc D, Synroc E 및 Synroc F로 분류된다.

본 기술현황 분석보고서에서는 고준위 방사성 폐기물 고화매질의 하나로 대두되고 있는 Synroc에 대한 구조, 물질적 특성 및 제조방법과 일본-호주의 국제공동연구 현황 및 Synroc과 관련된 중요한 미국특허를 요약하여 향후 Synroc의 개발에 도움을 주고자 한다. 한편 Synroc의 화학적, 물리적, 기계적 특성 및 조사손상 거동은 1991년에 발간된 기술현황보고서(KAERI II/AR-1/91)를 참고바라며, 본 보고서에는 포함시키지 않았다.

## 제 2 장 고준위 방사성 폐기물 고화매질

Synroc을 제외한 고준위 방사성 폐기물용 고화매질의 종류와 특성을 간단히 서술하면 다음과 같다.

붕규산 유리(Borosilicate Glass)는 대표적인 세라믹스 고화매질로서 40~50%  $\text{SiO}_2$ , 5~10%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 10~15% 알칼리 산화물을 기본 조성으로 하며, 약 20~35 wt%의 폐기물을 함유할 수 있고, 용점은 1050 ~ 1150 °C 이다. 고준위 폐액을 탈질산 공정에서 처리하여 얻어진 산화물을 900~1000 °C에서 고화체로 제조한다. 붕규산 유리는 화학적 안정성과 내방사선성이 우수하며, 다성분계의 넓은 화학조성 범위에서도 쉽게 유리화될 수 있고, 용융온도가 낮아 용융 중에 방사성 물질의 휘발을 최소화할 수 있는 장점을 갖고 있다. 반면, 물이나 고온, 고압의 증기에 의해서 실투화 (devitrification) 또는 상분리되는 경향이 있어 유리의 표면적 증가 및 핵종 침출이 증가하는 단점이 있다. 그러나 고화체 방벽 특성을 유지하는데 저장 용기 등으로 상당한 효과가 있고, 실용화 단계의 실증도 이루어져 현재로는 가장 유망한 고준위 폐기물 고화매질로 생각된다[3,4,7].

붕규산 유리와 함께 또 다른 유리 고화매질도 개발되었다[4]. 인산염 유리 고화매질은  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  및  $\text{MgO}$ 나  $\text{CaO}$ 를 주성분으로 한 유리로 붕규산 유리에 비하여 낮은 온도 (825~925 °C)에서 유리를 형성하며, 재처리 과정에서 발생된 황산염 처리에 뛰어난 성능을 갖고 있으나, 재처리 기술의 발달로 폐기물 중 황산염을 재처리 과정에 제거할 수 있게 되어 상대적으로 효용성이 감소되었다. 고규산 유리는 96% 이상의  $\text{SiO}_2$ 를 함유한 다공성 유리로 폐기물 성분을 미세기공에 흡수시키고, 900 °C에서 가열하여 고규산 유리가 폐기물 성분을 포유하도록 한다. 이렇게 처리된 유리/폐기물의 외부를 고규산 유리로 또 한번 포유 처리한다. 20~30 wt%의 폐기물을 함유할 수 있으며, 침출특성이 좋지

만, 내방사선성 등의 실증실험이 더 필요하다. Nepheline Syenite glass 는 출발원료로 nepheline, feldspar, albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) 및 microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )의 혼합물을 이용한다. 내구성은 양호하나 폐기물을 처리하는 동안 Ru이 휘발되는 단점이 있다.

결정화 유리는 유리 고화체의 실투화에 따른 단점을 보완하기 위하여 유리를 결정화시킨 고화매질이다. Celsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), eucryptite 및 perovskite 등의 결정화 유리가 있다. 침출실험 결과는 붕규산 유리와 비슷하였지만 결정화 과정을 거쳤기 때문에 열역학적으로 안정하고 장기간 저장시 우수한 건전성을 유지할 수 있다 [8].

Tailored ceramics는 알루미나를 주성분으로 한 세라믹스로서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ 와 희토류 원소를 첨가하여 제조한다. 방사성 핵종은 uraninite, spinel, corundum 및 nepheline상 등에 고용하게 된다. 제조공정은 Synroc 과 비슷하다[9-10]. FUETAP 콘크리트는 포트란트 시멘트와 비산재 (fly ash), 모래 등을 탈질산된 폐기물과 함께 혼합시키고  $100^\circ\text{C}$ , 0.1 MPa 이상의 압력으로 24시간 유지시킨 뒤,  $250^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 수분을 제거하여 얻어진 콘크리트로서 약 25% 까지 폐기물을 함유할 수 있다 [11].

이외에도 고알루미나-고칼슘 유리, fluoride 유리, 점토 등이 고려되고 있으며, 방사성 폐기물의 외부를 고화매질로 감싸는 다중방벽 고화매질로 열분해 탄소와 탄화규소, Pb/Sb/Sn 합금에 붕규산 유리 bead를 첨가한 vitromet 및 aluminosilicate 혹은 titanate와 금속 서메트 (cermet) 등이 연구되고 있다[4].

## 제 3 장 Synroc의 조성

### 1. Synroc 종류

Synroc은 그 제조방법이나 조성, 또는 첨가되는 폐기물의 종류나 함량에 따라 분류된다[12-18]. 보통 Synroc을 구성하는 광물의 주성분은  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $BaO$ ,  $CaO$  이다. 개발된 Synroc에 대해서 그 종류와 광물조성을 요약하면 다음과 같다.

Synroc A 는 위에서 언급한 주성분 외에  $K_2O$ 와  $SiO_2$ 가 첨가된 소결체이다. 약  $1300^{\circ}C$  에서 용융과 응고되어 제조되며, 구성광물은 주광물 외에 leucite ( $KAlSi_2O_6$ ), kalsilite ( $KAlSiO_4$ ), Ba-feldspar ( $BaAl_2SiO_3$ ) 가 함께 존재한다. 폐기물 원소들 중 희토류 원소와 악티나이드 원소는 대부분 zirconolite와 일부 perovskite에 고정되며, Sr은 perovskite에, Cs과 Rb은 kalsilite와 leucite에 고정된다. Kalsilite와 leucite는 알카리에 약한  $SiO_2$ 를 다량 함유하고 있어 높은 온도와 압력의 지하수가 존재하면 성질을 안정하게 유지할 수 없다. Synroc B는 주 구성광물들로만 이루어져 있으며, 폐기물이 첨가되지 않은 주성분만으로 제조된다. 폐기물의 화학적 고정특성을 향상시키기 위하여 제조과정 중에 약간의  $TiO_2$ 와  $Al_2O_3$ 를 더 첨가하기도 한다. Synroc A의 단점을 보완하고자 개발하였다. Synroc C 는 Synroc B와 주성분 및 제조방법은 같으며, 상업용 재처리 공장에서 발생하는 고준위 폐기물을 고정화할 목적으로 개발되었다. 약 10~20 wt%의 폐기물을 함유한다. Synroc D 는 주요 구성광물은 perovskite, zirconolite, nepheline ( $NaAlSiO_4$ ) 및 spinel 이며, hollandite가 추가되기도 한다. 약 60~70 wt%의 폐기물을 함유할 수 있으며, 군사용 재처리 공장에서 발생하는 고준위 폐기물을 고정화시키기 위하여 개발되었다. Synroc E 는 구조상으로는 Synroc C와 비슷하며, 3가지 주요광물로 구성되어 있고, 60% 이상의 rutile ( $TiO_2$ )을 갖고 있다. 이에

따라 광범위한 pH 영역 및 온도범위에서 내침출성이 높기 때문에 암염 층이나 심해 퇴적층에 처분을 하고자 할 때 적합한 고화매질이며, 5~10 wt% 의 폐기물을 함유한다. Synroc F 는 90% 이상의  $\text{CaUTi}_2\text{O}_7$  과 hollandite 및 rutile로 이루어졌으며, 핵분열 생성물 함유량이 적어서 재처리하지 않는 상업용 사용후 핵연료를 50 wt% 이상 함유하여 고화하고자 개발되었다.

Synroc B와 C 조성 및 simulated radwaste의 조성은 표 1과 같다.

## 2. Synroc을 구성하는 광물의 특징

Synroc을 구성하는 주요 구성광물은 zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ), hollandite ( $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ ), perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ) 이며 [12-24], 이들 광물은 그들의 결정 격자 내로 고준위 방사성 폐기물에서 존재하는 대부분의 원소를 고정할 수 있다. Fig. 1, 2, 3에 주요 구성광물의 결정구조를 나타내었으며, 이에 대한 특성을 요약하면 다음과 같다.

### 가. Hollandite ( $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ )

자연산 Hollandite는  $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$ 으로 표시되며 여기서 Mn은  $2^+$ ,  $3^+$ ,  $4^+$  이다. Synroc B에서는  $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ 의 화학식으로 표시되는데  $\text{Mn}^{+2}$ 와  $\text{Mn}^{+4}$ 가  $\text{Al}^{+3}$ 과  $\text{Ti}^{+4}$ 로 각각 치환된 형태이다.

$\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ 는  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 반응하여 형성된다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 약  $800^\circ\text{C}$ 부터 그 양이 감소하기 시작하고,  $\text{BaTiO}_3$ 는 그 양이 급격히 감소하여  $900^\circ\text{C}$  이상에서  $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ 이 형성되기 시작한다. 그 후  $1100^\circ\text{C}$ 에서 모든  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ 이 없어지고,  $1200^\circ\text{C}$  에서  $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ 이 완전히 형성된다.



Table 1. Typical Synroc Composition

Component	Amount(wt%)	Component	Amount(wt%)
Synroc-B		Synroc-C	
TiO <sub>2</sub>	59.5	Synroc-B	85
ZrO <sub>2</sub>	11.4	Simulated radwaste	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	Additional TiO <sub>2</sub>	4-5
BaO(BaCO <sub>3</sub> )	7.2	Additional Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-1
CaO(CaCO <sub>3</sub> )	15.9		
Simulated Radwaste			
CeO <sub>2</sub>	9.7	ZrO <sub>2</sub>	14.3
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.3	Cs <sub>2</sub> O	8.4
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.4	SrO	6.2
MoO <sub>2</sub>	16.3	NiO	2.8
FeO	9.6		
			----- 100.0

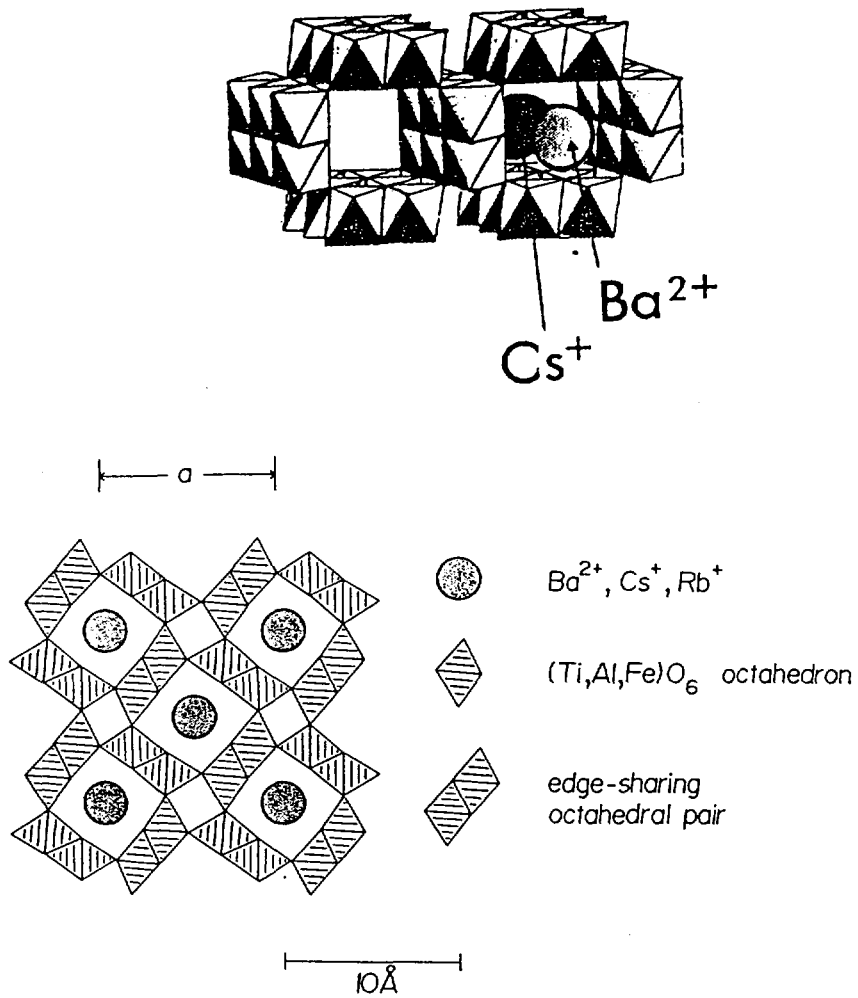


Fig. 1. Octahedral arrangement shown along the short unit cell edge of hollandite. The small octahedral tunnels of hollandite cannot accommodate simulated waste but the large tunnels incorporate Cs and Rb.

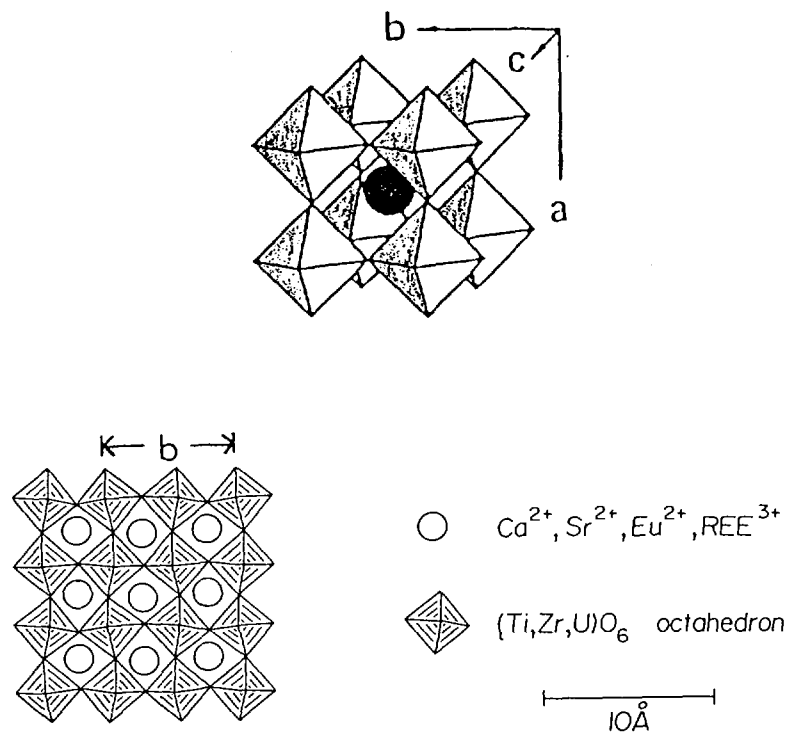


Fig. 2. Octahedral array and elemental partitioning in perovskite.

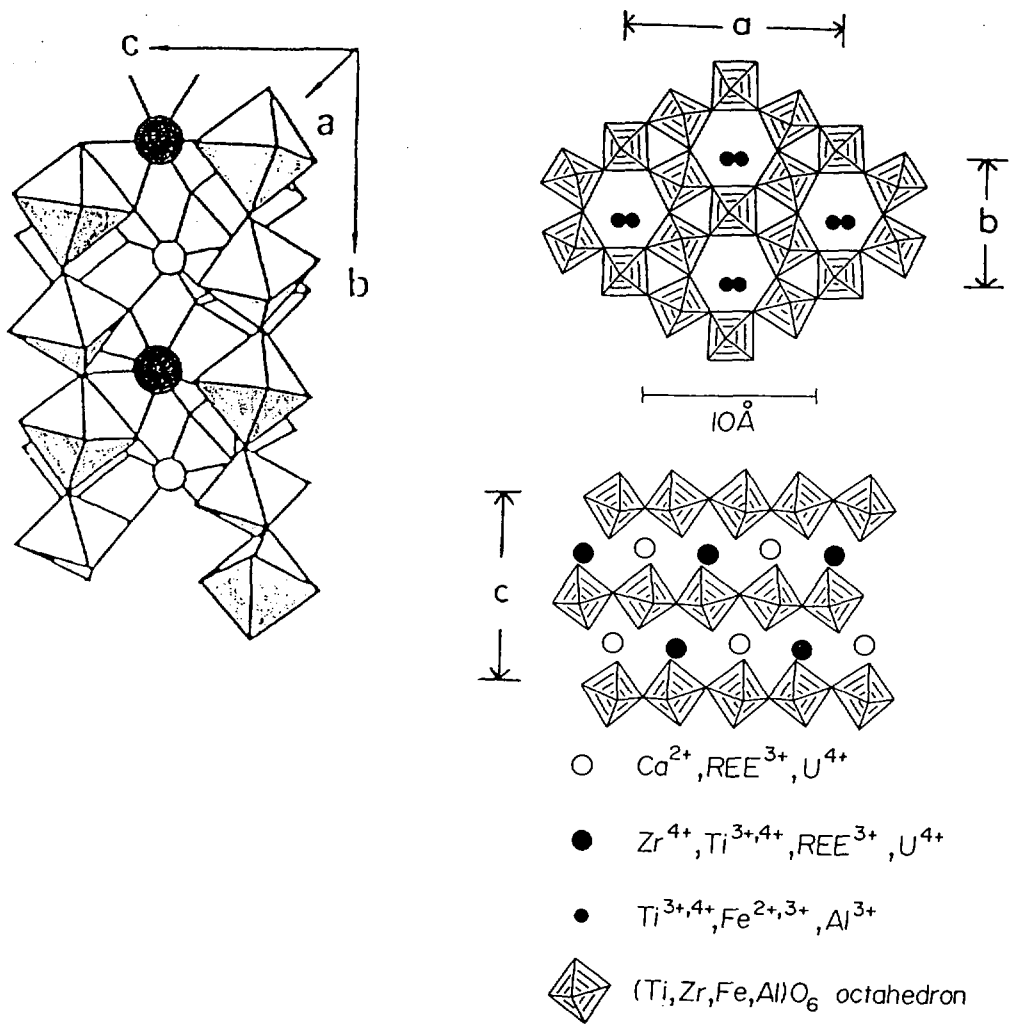


Fig. 3. HTB layer repeats and crystallochemical partitioning in zirconolite

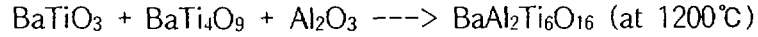
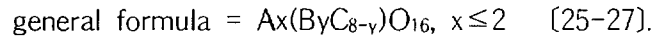


Fig. 1은 hollandite의 구조를 보여주는데 Ti(Al)-O로 구성된 팔면체가 만드는 고리 내에 Ba이 위치한 구조이며, tetragonal이나 monoclinic 구조를 형성하는데 전자는 c축, 후자는 b축에 따라 팔면체 배열을 형성하면서 축에 따라 tunnel구조를 갖는다. 각 site에 치환될 수 있는 양이온은 다음과 같다.



A cations (mono-, di-valent)

+1 : K, Na, Ag, Rb, Tl, Cs

+2 : Sr, Ba, Ra, Pb

B and C cations (di-, tri-, tetra-, penta-valent)

+2 : Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe

+3 : Al, Cr, Fe, Ga, Rh, Mn, Ti, In

+4 : Ti, Sn, Mn, Si, Mo, Tc, Ge

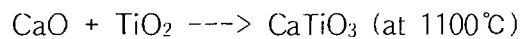
+5 : Sb

hollandite 구조 내에서는 방사성 핵종 중 주로 Cs이 Ba과 치환되며, 고용량은 2~5 wt% 정도이다. hollandite의 Cs에 대한 치환 및 침출 저항력은 결정구조와 관계가 깊다. 치환은 단지 축과 평행한 narrow channel을 통한 1축 확산으로만 일어날 수 있다. 따라서 Ba<sup>+2</sup>이온과 팔면체 간의 강한 결합으로 인해서 Cs이온이 구조 내에 갇히게 된다. 즉, 단일원자 이온은 축과 평행한 tunnel 내에서 완전히 갇히게 되어서 외부로 확산이 어려워 침출이 어렵게 된다. Hollandite는 이온치환능력과 방사성 핵종 침출에 대한 저항성이 비교적 크기 때문에 Synroc에서 'key component'이며, 핵종과 치환으로 형성되는 고용체는 Cs<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>, SrAl<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>, K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub> 등이 있다.

#### 나. Perovskite (CaTiO<sub>3</sub>)

Perovskite 구조는 ABO<sub>3</sub> 형태로서 A원자 반경이 B원자 반경보다 충분히 커야하고, B-O 팔면체는 단위정의 모서리에 위치하고 중앙의 큰 공공에는 A원자가 존재하게 된다[28]. 매우 안정한 고용체를 광범위하게 형성할 수 있는 광물로서, CaTiO<sub>3</sub> 형태로 존재한다.

화학양론적으로 CaO와 TiO<sub>2</sub>를 혼합해서 소결하면 perovskite가 형성된다. 이 반응은 1100°C 에서 16시간정도 하소함으로써 완전히 형성되는데 약 1000°C 에서도 XRD상으로 CaTiO<sub>3</sub>의 형성을 확인할 수 있다.



주로 3가의 악티나이드계 원소 및 희토류 원소를 고정하며, 특히 크고 가벼운 희토류원소를 잘 고정하여 zirconolite보다 perovskite에 더 많이 고정되어 있다. 예를들어, 3<sup>+</sup>의 Ce는 (r=1.34 Å) zirconolite보다 perovskite에 12배 정도 더 많이 존재하며, Gd은 (r=1.25 Å) 2배 정도이다. Fig. 2에 perovskite의 구조를 나타내었는데, Ca자리에 Sr<sup>+2</sup>, Ba<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup>, (REE)<sup>+3</sup>, Y<sup>+3</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Cm<sup>+3</sup>, Am<sup>+3</sup>, Pu<sup>+3</sup> 등이 치환 될 수 있으며, Ti 자리에는 Nb<sup>+5</sup>, Zr<sup>+4</sup>, Mo<sup>+4</sup>, U<sup>+4</sup>, Sn<sup>+4</sup>, Th<sup>+4</sup>, Cr<sup>+3</sup>등이 치환될 수 있다[29,30]. 치환되어서 나타내는 형태는 다음과 같다.

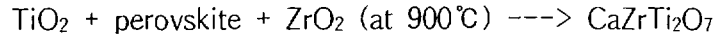
- Sr이 치환되면 : SrTiO<sub>3</sub>
- REE가 치환되면 : REE AlO<sub>3</sub> or REE Ti<sup>3</sup>O<sub>3</sub> 형태
- U+4가 치환되면 : Ca<sub>0.5</sub>U<sub>0.5</sub>Ti<sup>+3</sup>O<sub>3</sub> 형태
- Na+가 치환되면 : Na<sub>0.5</sub>REE<sub>0.5</sub>Ti<sup>+4</sup>O<sub>3</sub> 형태

#### 다. Zirconolite (CaZrTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

Zirconolite는 CaZr<sub>x</sub>Ti<sub>3-x</sub>O<sub>7</sub> (0.8 < x < 1.37)로 존재하며[31], 보통 일반적인 분자식으로 CaZrTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>로 표기한다. Zirconolite에는 결정구조에

따라 달리 불리며, 단사정을 일반적으로 zirconolite라 하고 trigonal을 zirkelite, orthorhombic을 polymignite라 한다.

Zirconolite는 perovskite 구조로부터 형성된다. 800°C에서 ZrO<sub>2</sub>가 perovskite와 반응하여 약 900°C부터 형성되기 시작하며, TiO<sub>2</sub>는 anatase에서 rutile로 변화하고 zirconolite는 1200°C 에서 완전히 형성된다.



이들은 hexagonal tungsten bronze (HTB) 층을 이루어 그 사이의 Ca 자리에는 Sr과 희토류 원소가 치환될 수 있고, Zr자리에는 U이나 Th를 비롯한 3<sup>+</sup>나 4<sup>+</sup>의 악티나이드 원소가 치환된다 (Fig. 3 참조).

#### 라. Metal alloy

Synroc의 제조분위기는 환원분위기이다. 따라서 이러한 분위기로 인하여 고준위 방사성폐기물에 함유된 희금속 (noble metal; Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Te, Ni and some Fe)이 환원되어 생기는 alloy인 Mo-rich, Ru-rich나 PdTe-rich상들이 submicron size로 분산되고 titanate 상에 완전히 포유되어 불용화 효과를 얻을 수 있다. 보통 20 wt% 폐기물을 함유한 Synroc에 약 5% 정도 존재한다. 이외에도 미량의 다른 titanates상, aluminates상, phosphate상들이 존재한다.

위와 같은 Synroc을 구성하는 광물은 사용후핵연료의 재처리 과정에서로부터 발생하는 고준위 방사성 폐기물에 포함된 여러가지 핵종 중에서도 반감기가 비교적 길면서 또한 우리인간에 대한 방사성 독성이 강한 Cs, Sr, 악티나이드 원소 등을 잘 고정할 수 있으며, 그에 대한 내침출성도 비교적 크다고 알려져 있다.

## 제 4 장 Synroc 제조방법

### 1. 분말합성공정

Synroc 분말의 제조방법은 몇가지가 보고되고 있다. Oxide route라고 불리는 방법은 요업공정상 가장 널리 이용되는 방법으로 Synroc 구성광물 성분을 산화물 형태나 carbonate 형태로 기계적 혼합을 한 후, 습식 ball mill하여 슬러리를 만들고, 이 슬러리에 고준위 방사성폐기물을 첨가하고, 과잉의 질산을 첨가하여 잔여 탄산염을 질화(nitrate화) 하여 제거한다. 이 슬러리를 건조시킨 후, 750~900℃의 환원성 분위기로 하소하여 분말을 제조한다. 이 방법은 비교적 간단하나 제조된 분말로 치밀한 소결체를 얻기 위해서는 높은 소결온도 (고압소결시 1250℃)가 필요하며, 또한 소결체 미세구조나 화학적 성질이 비교적 균질하지 못하여 준 안정상(metastable phase)이 입계 등에 형성되기 쉬운것으로 알려져 있다[29]. 이러한 미세구조적 불균일성이나 준 안정상의 존재는 Synroc의 내침출성과 같은 구조적 건전성에 나쁜 영향을 주게 된다.

다른방법은 sandia route로서, Ca, Ba, Al과 고준위 방사성폐기물이 첨가된 질산용액에 Ti와 Zr의 화합물을 첨가한 후 공침한 후 건조하여 분말을 제조하는 방법이다. 이 방법으로 제조된 분말은 oxide route법으로 제조된 분말 보다도 분말의 화학적인 균질성이 높고 분말크기가 작게 제조되어 분말의 표면적이 크기 때문에 소결시 소결온도가 낮아도 비교적 균일한 소결체를 얻을 수 있는 장점이 있다[20,32]. 최근에는 자발착화연소공정을 이용한 방법이 Patil 등에 의해 보고되었다[33].

### 2. 자발착화연소공정

전통적으로 사용되어 온 다성분계 원료 분말의 제조에는 각각의 구



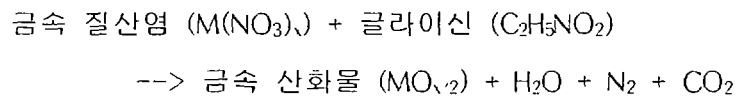
성 화합물을 1000°C 이상의 온도에서 반응시키는 고상 반응법이 주로 이용되어 왔다. 그러나 고상 반응법은 조성의 균일성을 얻기 힘들고 높은 반응온도 때문에 고강도의 응집체가 형성되어 이를 분쇄하는 과정에서 불순물 유입이 문제가 된다. 균일한 조성의 미세한 분말을 얻기 위해 최근 졸-겔법, 공침법, 분무건조법 등과 같은 습식 화학법이 개발되고 있으나 이러한 방법들에 의해 얻어진 분말은 보통 비정질 형태이기 때문에 결정질 산화물을 얻기 위해서는 역시 고온에서의 하소과정이 필요하다. 최근 새로운 습식 화학법으로서 발열 산화-환원 반응을 이용한 세라믹스 분말의 제조가 연구되고 있다 [34,35]. 이 방법은 자발착화 연소반응법 (combustion process)라 불리며, 자체연소에 의한 고온 반응과 많은 가스 방출량 때문에 미세한 결정질 분말을 얻을 수 있으며, 다양한 형태의 단성분계 및 다성분계 산화물 분말 제조에 응용될 수 있다 [36]. 자기연소반응법 (self-propagating high temperature synthesis)은 다음 식과 같은 반응에 의해 생성된 열을 이용하여 일단 연소가 시작되면 외부에서 에너지 유입 없이도 지속적으로 반응이 진행된다.



자발착화 연소반응법은 위 방법의 한 종류에 해당되는 공정으로 산화제와 연료의 적절한 혼합을 통한 로켓 추진 기술에 그 유래를 들 수 있다. 이 방법의 가장 중요한 장점들은 다음과 같다. (1) 고온에서 분말이 합성되기 때문에 하소를 행하지 않고도 바로 결정상을 얻을 수 있다. (2) 출발물질이 분자 단위로 금속이온간의 결합이 이루어져 있기 때문에 균일한 화학양론성과 원하는 상을 쉽게 형성할 수 있다. (3) 고온에서 연소되기 때문에 순도가 높은 분말이 형성될 수 있다. 그러나 이렇게 합성된 분말들은 조성, 화학적량, 결정상 등과 같은 화학적 특성들은 요구조건을 쉽게 충족시킬 수 있지만, 상대적으로 성형과 소결이 용이

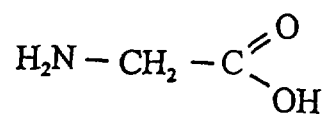
한 분말이 갖추어야 할 물리적인 요구조건들을 만족시키기에는 아직은 해결되어야 할 문제점이 남아 있다. 왜냐하면, 연소반응온도가 금속 질산염과 연료 종류 및 양에 따라 결정되기 때문에 반응온도를 임의로 조절하기가 힘들다. 즉, 질산염이나 연료 종류에 따라 실제 연소온도가 낮아 결정상이 형성되지 않을 수도 있으며, 반대로 너무 고온에서 연소반응이 진행되어 입자의 과성장과 입자들간의 강한 응집이 형성되어 활성이 감소된 분말이 형성될 수도 있다.

자발착화 연소반응법 중의 하나라고 할 수 있는 글라이신-질산염 (glycine-nitrate) 법은 산화제로서 금속 질산염, 연료로서 글라이신 ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ )을 사용하는 방법으로 다음과 같은 반응식으로 표현할 수 있다.

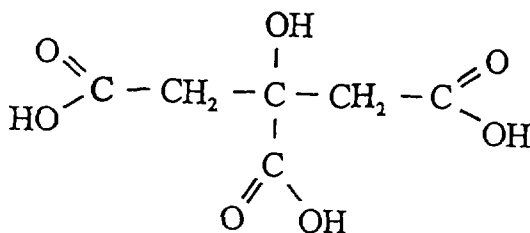


글라이신-질산염 법에 의한 산화물 분말의 제조는 다음과 같다. 증류수에 금속 질산염과 글라이신을 녹이고, 이 수용액을 끓이면 물이 증발됨에 따라 점도가 높은 농축 액이 형성된다. 글라이신이 착화될 온도에서 용액이 가열되면 연료는 연소되고, 동시에 금속의 산화 반응이 지속적으로 진행되며 산화물 분말이 형성된다. 반응생성물은 워터와 같이 많은 양의 기체 방출을 수반하므로 다공성이며 쉽게 부서지는 산화물 분말이 된다. 글라이신은 질산 이온에 의해 산화되는 연료 역할뿐만 아니라 물의 증발에 따른 금속 이온의 불균일 침전을 억제하는 효과를 갖는다. 글라이신 분자는 Fig. 4(a)와 같이 한쪽 끝이 카르복실산기 (carboxylic acid group)로 되어 있고, 다른 쪽 끝은 아민기(amine group)로 구성되어 있는데, 알칼리와 알칼리 토금속은 카르복실산기에 의해, 전이 금속은 아민기에 의해 효과적으로 배위됨으로써 물이 완전히 증발

(a) Glycine



(b) Citric acid



(c) Urea

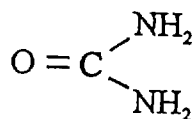


Fig. 4. Molecular structure of glycine (a), citric acid (b), and urea (c)

하더라도 선별적인 침전이 일어나지 않는다. 자발착화 연소반응법의 연료로서 사용될 수 있는 물질은 다양하지만 글라이신과 함께 우레아나 구연산이 많이 사용된다. 그러나 우레아나 구연산은 Fig. 4(b), (c)와 같이 반응기가 아민기나 카르복시산기로만 이루어져 있기 때문에 원리적으로 적용가능한 계가 한정된다는 단점이 있다. 우레아만을 연료로 하면 글라이신-질산염 법과 같이 연료와 염의 수용액을 제조하여 가열 농축시킬 경우, 80℃ 이상에서 분해되어 암모니아를 형성하는 특성이 있기 때문에 착화합물이 파괴되어 연소반응이 발생하지 않을 수 있으므로, 500℃ 로 내에서 출발염과 연료를 균일 혼합시킨 paste를 용융시켜 연소반응을 유도해야 하는 단점이 있다.

자발착화연소반응에서 조절 가능한 공정 변수의 하나는 글라이신과 질산화물 비, 즉 연료와 산화제 비이다. 이 비는 연소시 연소 불꽃의 온도, 연소 속도와 생성분말의 형상 및 조성에 영향을 미친다[37]. Fig. 5는 글라이신과 질산염의 비를 달리하여 La(Sr)CrO<sub>3</sub> 분말을 합성할 때 생성되는 불꽃의 온도를 측정한 결과이다. 산화제와 연료비가 화학적량이 될 때 연소 불꽃 온도가 가장 높았으며, 결정질 분말이 얻어진다[35]. 반면 연료량이 화학적량 비보다 크거나 작을 경우 얻어지는 분말은 Fig. 6과 같이 결정질과 비정질이 혼합된 형태가 된다. 즉 질산염과 연료 비가 연소온도에 영향을 미치는 중요한 요소임을 알 수 있다.

자발착화 연소반응법에 의한 산화물 분말 제조는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CeO<sub>2</sub>, ruby, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, ZrO<sub>2</sub>/NiO, ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>3</sub> (여기서 M은 알칼리토류 또는 전이금속), YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 등에 대해 보고되고 있다[38].

가. 자발착화연소법에 의한 CaTiO<sub>3</sub> (perovskite) 분말합성 예

자발착화연소합성법을 이용하여 Synroc 구성광물 중의 하나인

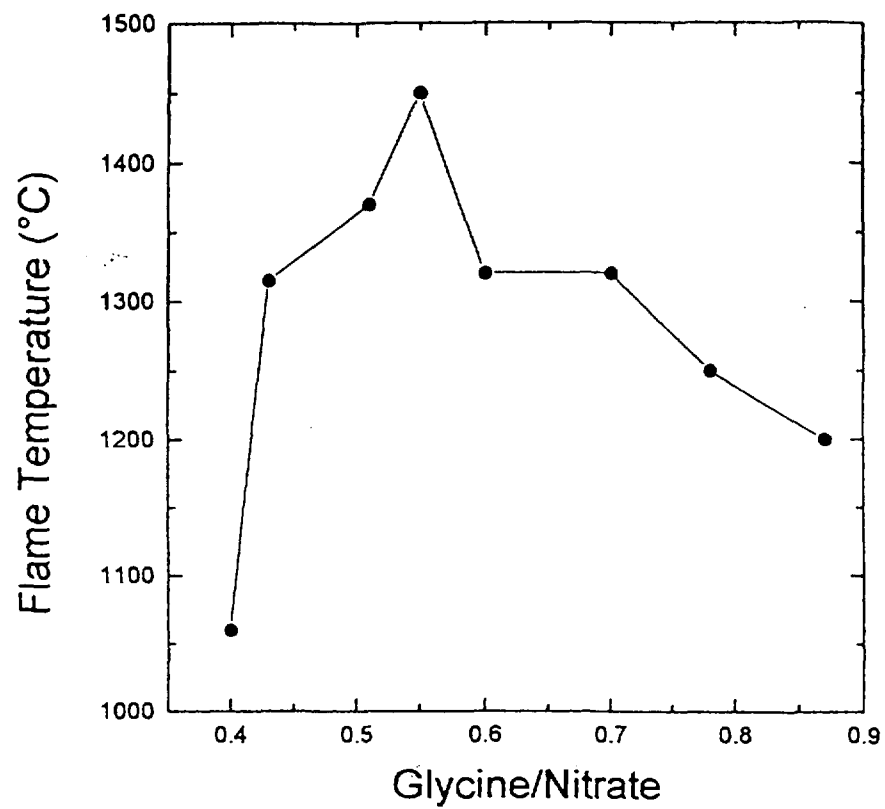


Fig. 5. Flame temperature measured by two-color optical pyrometry for the combustion of glycine/nitrate La(Sr)CrO<sub>3</sub> precursors prepared at various G/N ratios

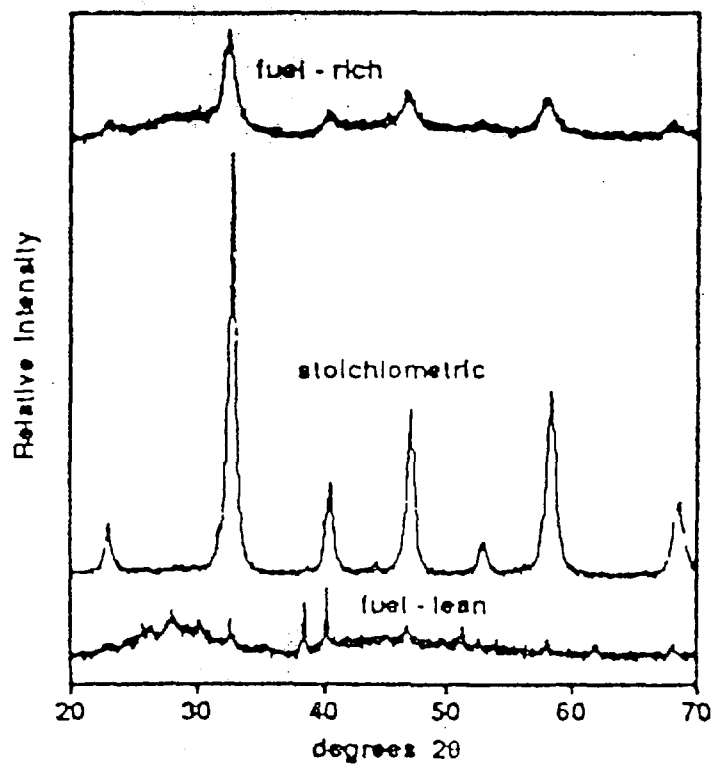


Fig. 6. XRD patterns for La(Sr)CrO<sub>3</sub> ash combusted under three glycine/nitrate ratio.

$\text{CaTiO}_3$  분말을 합성하여 보았다. 또한 고용될 수 있는 방사성 폐기물 중의 하나인 Sr을  $\text{CaTiO}_3$ 에 30 mol%까지 첨가하여 자발착화연소반응으로 분말을 합성하였다. 앞에서도 언급한 바와 같이 자발착화연소반응법에서는 산화제인 금속질산염이 출발원료로 사용된다. Ca은 질산염의 형태로 쉽게 구할 수 있으나, Ti은 질산염의 형태로 존재하지 않기 때문에 다른 염을 이용하여 질산염의 제조가 선행되어야 한다.

$\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 출발원액으로  $\text{TiCl}_4$  원액을 사용하였으며, 이 원액은 공기 중의 수분과의 반응성이 매우 강며, 강열한 발열반응을 일으키면서 염산가스를 방출하기 때문에 공기 중에서 안정한 수용액을 만들기 위해서는 각별한 주의가 요구된다. 2 mol의  $\text{TiCl}_4$  용액을 안정한 수용액으로 만들기 위해서 먼저 완전히 건조된 3000 ml의 3구 플라스크에  $\text{TiCl}_4$  원액(99.9%) 2 mol (약 370 g)을 아주 천천히 투여한 후 증류수로부터 제조된 얼음조각을 3 g/분 정도 속도로 첨가하여 서서히 반응시켰다. 완전히 수화과정이 끝난후 수용액 농도를 2 M로 조절하였다.  $\text{TiCl}_4$  수용액에서 250 ml를 취하여 증류수 250 ml를 첨가하여 농도를 희석시킨후 산/염기 중화방법을 이용하여 28%의 암모니아를 증류수 250 ml에 희석시킨 암모니아수를 위의 용액에 첨가하여 강하게 교반하였다. 이 경우 흰 침전이 형성되었으며, 1 시간이상 교반한 후 침전액의 pH를 측정하여 pH 값이 13 이상인 강알칼리 용액으로 하였다. 그 후 남아있는  $\text{Cl}^-$  이온과  $\text{NH}_4^+$  이온을 제거하기 위하여 증류수로 여러번 세척하고 여과하여 titanium hydroxide를 만들었다. 이 침전을 61%의 질산 300 ml에 천천히 녹였으며, 맑은 질산수용액이 되도록 하였다.

위의 방법으로  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  용액을 제조하여 출발용액으로 사용하였다.  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  용액에  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  와 연료를 첨가하여 연소합성에 필요한 수용액을 제조하였다. 연소합성에 시용될 수용액을 계속 교반하면서 증류수가 완전히 날아갈 때까지 가열하면 점도가 높고 산성도가 높은 농축

액이 형성되며, 이 농축액이 연료가 분해되는 온도에 도달되면 연료는 자연발화 되어서 연소되며 동시에 금속질산염과의 산화/환원반응이 지속적으로 진행되어 산화물 분말이 형성된다. 연료와 금속질산염의 첨가량은 S.R. Jain 등이[39] 제안한 반응계의 반응식에 따른 계산법에 의해서 전체 반응물 중에서 즉 연료와 금속질산염의 산화될 수 있는 원자가(oxidizing valence)와 환원될 수 있는 원자가(reducing valence)를 계산하여 조절하였다. 자발착화 연소합성법으로 얻어진 분말의 특성은 X-선 회절분석, 주사(투과 전자현미경)를 사용하여 분석하였다.

Fig. 7은 글라이신 양에 따라 합성된  $\text{CaTiO}_3$  분말의 X선 회절분석 결과이다. 연료 양이 산화/환원 정량비에 맞는 화학정량 조성일 경우에  $\text{CaTiO}_3$  형성이 이루어졌으며, 연료가 과량인 때도  $\text{CaTiO}_3$  분말이 형성되었으나 탄소 잔유물이 다소 남아 있음을 알 수 있었다. 연료가 부족한 경우는 미반응물이 존재하였으며, 이는 연료부족으로 인한 연소시의 온도감소로 미반응물이 남았다고 사료된다.

폐기물의 한 원소인 Sr의  $\text{CaTiO}_3$ 에 대한 고용특성을 살펴보기 위하여 같은 연료조건으로 Sr을 30 mol%까지 첨가하여 자발착화연소반응으로 Sr이 고용된  $\text{CaTiO}_3$  분말을 합성하였다. 이 경우 Sr의 첨가에 따른 연소거동의 차이로 인하여 연료가 화학정량인 경우에도 미반응물이 존재하였으며, 연료가 과량의 경우에는 연소합성이 완전히 일어나서 Sr이 고용된  $\text{CaTiO}_3$ 가 형성되었다.

위의 결과에서부터 자발착화연소법을 이용하면 Synroc의 한 구성광물인  $\text{CaTiO}_3$ 를 합성할 수 있음을 확인할 수 있으며, Sr이 첨가된 경우에도 Sr이 고용된  $\text{CaTiO}_3$  분말을 합성할 수 있음을 알 수 있었다. 즉 질산염으로 발생되는 고준위 폐기물을 자발착화연소반응을 이용하면 간단한 공정으로 Synroc 고화매질의 출발분말로 합성하여 공정의 단순화를 이룰수 있으리라 기대된다.



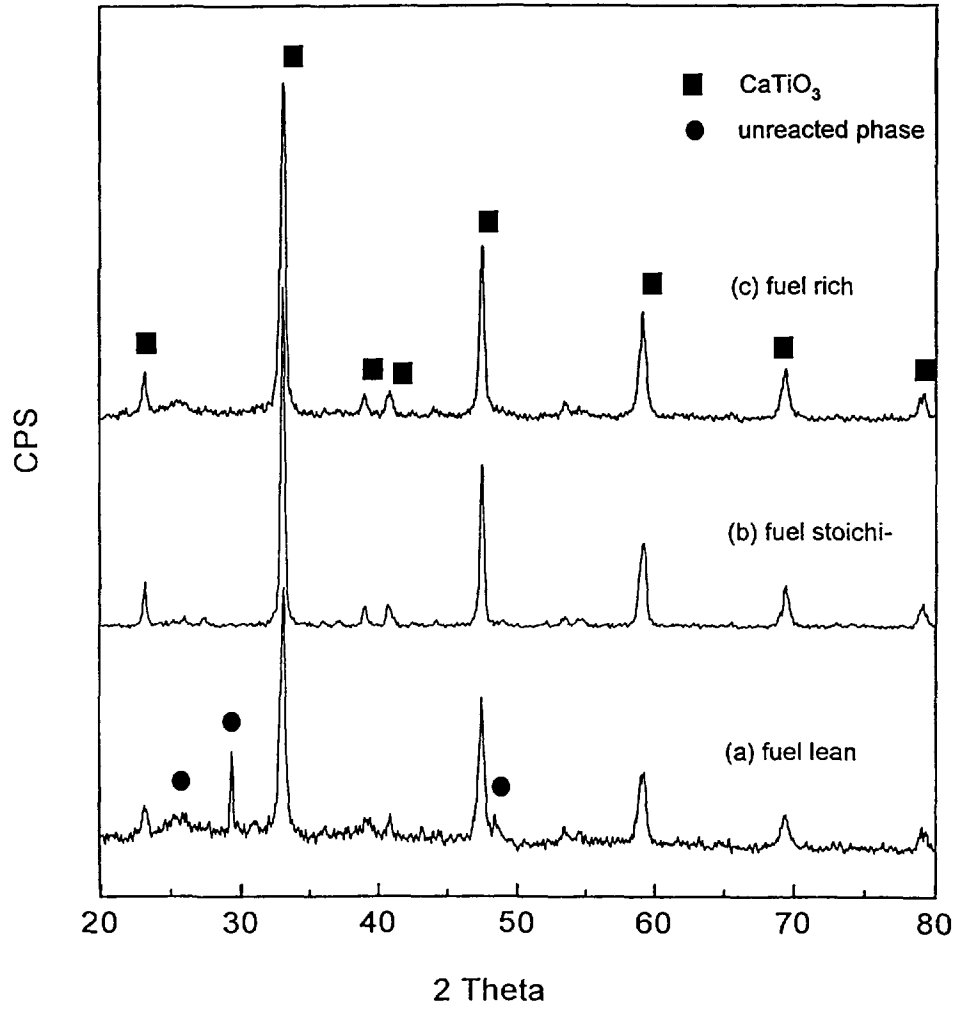


Fig. 7. XRD patterns of CaTiO<sub>3</sub> ash combusted under three glycine/nitrate ratio. (a) fuel lean, (b) stoichiometric and (c) fuel rich

### 3. 소결체 제조공정

#### 가. 고온가압소결공정

흑연 die와 punch를 사용한 고온가압 소결방법(hot pressing : 온도와 압력(일축가압)을 동시에 가하여 소결하는 방법)으로써 ANSTO/ANU[29]와 JAERI[31]에서 실험실적 조건에서 사용한 방법이다. 이 방법은 초기분말을 제조한 후 소결온도 1150~1200℃, 소결시간 1~2시간, 소결압력은 14~56 MPa로 하여 이론밀도의 99%이상인 Synroc 소결체를 제조할 수가 있다.

ANSTO에서 시도한 고온가압소결공정은 'in-can hot pressing'이라 불리며[40,41], 'bellow type' (주름형) 통을 이용하여 고온가압소결법이였다. 먼저 stainless steel bellow를 사용하여 통 내에 출발물질을 넣고 1150~1200℃의 온도에서 14~21 MPa의 압력을 가해서 bellow가 균일하게 붕괴되어 궁극적인 모양이 'pan-cake'형태가 되도록 열과 압력을 가한다.(Fig. 8) 이런 형태의 'pan-cake'를 영구처분용기에 한개씩 넣어서 제염후 지중처분한다. 이 때 사용되는 bellow형 통 지름과 높이는 다양하다.

#### 나. 상압소결 공정

상압소결공정은 Solomah[42-44]등에 의해 보고되었다. 먼저 초기분말을 pellet 형태로 일차성형을 한 후 300 MPa이상의 압력으로 냉간 등축가압 (Cold Isostatic Pressing, CIP)하여 만든 성형체를 1220~1280℃에서 8시간 이상 소결을 한다. 이 방법은 소결시 외부압력이 가해지지 않아 긴 소결시간이 요구된다.

상압소결의 경우는 성형체 제조시 성형체의 이동 및 취급에 따른 Active cell 내의 오염문제와 시료 무게당 많은 소결체가 생기게 되므로 surface to mass ratio가 커서 소결시 방사성 핵종(Cs, Ru 등) 증발에 의

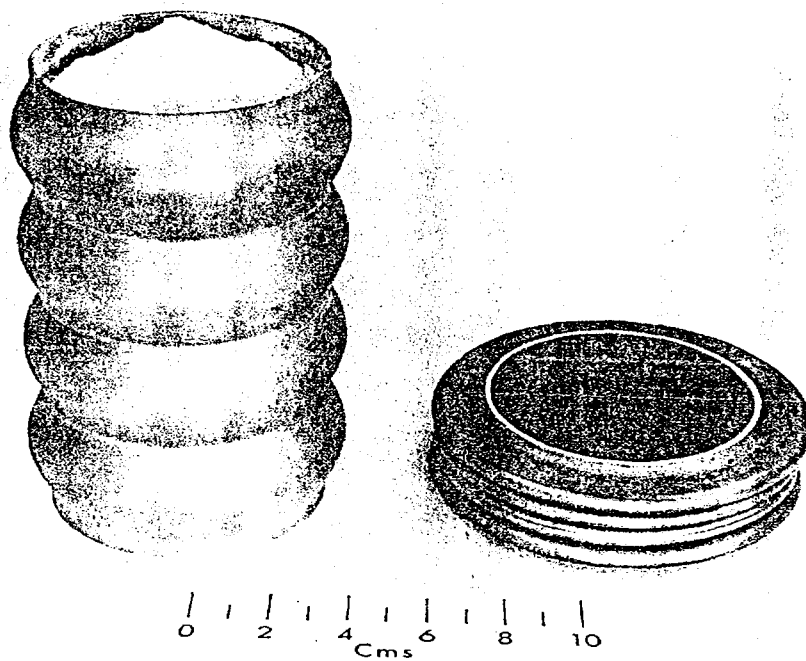


Fig. 8. Dense block SYNROC is fabricated when powdered precursor (white) is compressed uniaxially at  $1150^{\circ}\text{C}$

한 오염증가 등의 문제가 야기될 수 있다.

#### 다. 열간등축가압소결 (Hot Isostatic Pressing) 공정

보통 1330~1360℃ 에서 압력전달 매체 (불활성 가스 : 질소, 아르곤 등)에 160 MPa의 압력을 걸어서 성형체를 소결한다[45,46].

열간등축가압소결의 경우는 높은 압력과 온도가 필요하므로 공정의 안전성 결여 및 수용성 (acceptibility) 문제가 대두된다.

#### 4. ANSTO/ANU의 Synroc 제조 공정

1982년부터 ANSTO는 Synroc제조에 관한 non-radioactive plant를 건설하였다[47]. 공정설비는 시간당 10~20 wt%의 모의 산화 폐기물을 함유한 Synroc 10 kg이 처리되도록 설계되었다. Fig. 9에서 전 공정에 대한 흐름도를 나타내었으며, 9단계로 나눌 수 있다.

- 1) Slurry module로서 precursor slurry와 산화폐기물을 혼합하는 공정
- 2) rotary calciner에서 슬러리를 건조시키고 750℃ 환원분위기에서 질화물을 분해시키는 하소 공정
- 3) Off-gas module 로서 calciner에서 방출되는 가스를 취급하는 공정
- 4) Powder blending module 로서 하소된 분말에 2 wt%의 티타늄분말을 혼합시키는 공정
- 5) Bellow filling module 로서 혼합된 분말을 stainless steel bellow에 분배하는 공정
- 6) Cold pressing 공정
- 7) Hot pressing stage 로서 bellow형 통이 완전히 'pan-cake'의 형태로 되며, Synroc구성광물이 완전히 형성되어 고형체 형태로 치밀화가 되는 공정

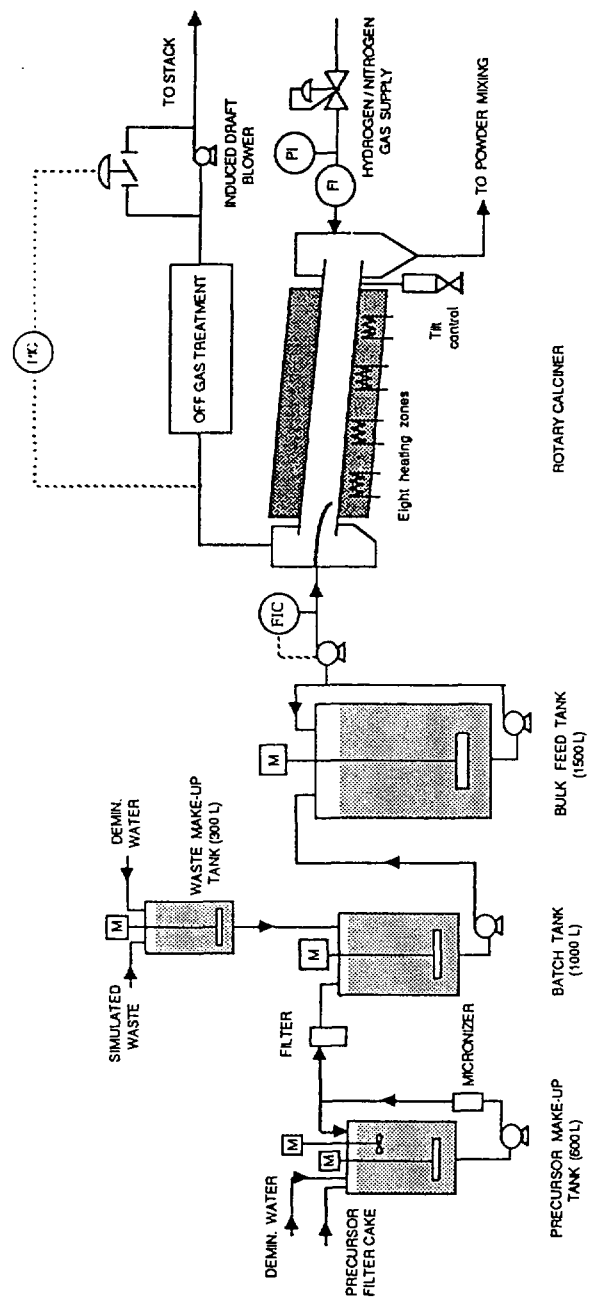


Fig. 9. Slurry preparation and calcination in the SYNROC demonstration plant

8) 열응력에 의한 Synroc의 균열을 최소화시키는 controlled cooling furnace 공정

9) Canister loading station으로서 'pan-cake' 형태로 만들어진 bellow를 disposal canister에 넣는 공정.

위의 공정중 대부분은 hot cell 내에서 원격조정으로 이루어지며, 각 단계별로 상세한 설명하면 다음과 같다.

#### 가. Slurry module and drying/calcination

Fig. 10에 이 단계의 개략도를 나타내었다. slurry module 에서는 stainless steel tank내에 precursor slurry와 고준위방사성폐기물을 첨가하는데 batch operation은 1일에 한번만 하게 된다. 먼저 metal alkoxide와 anhydrous ethanol과 혼합한다. Metal alkoxide는 Ti-tetra (iso-propoxide) ( $Ti(OC_3H_7)_4$ ), Zr-tetra (n-butoxite) ( $Zr(OC_4H_9)_4$ ), Al-tri (sec-butoxite) ( $Al(OC_4H_9)_3$ )들로 구성되어있다. Alkoxide와 ethanol의 혼합 비율은 1.0 : 1.0~1.4이고 교반기가 부착된 반응조에서 혼합된다. 여기에 Ca와 Ba의 적당량을 첨가하기 위하여 별도의 반응조에 증류수와  $Ca(OH)_2$ ,  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 를 넣고 교반한 후 alkoxide 교반물에 첨가하여 low speed turbine이나 high shear disperer로 혼합 시킨후 batch tank로 옮긴다. 이 슬러리에는 alcohol이 다량 존재하기 때문에 이를 제거하기 위해 spray drier에서 건조하거나, 수차례 세척해 준 다음 여과한다. 이때 spray drying된 분말은 직접 액체 방사성 폐기물에 첨가되어 다음 공정으로 넘어가지만 여과만 한 경우는 액체 폐기물을 첨가하여 다시 슬러리를 제조한 후 다음 공정으로 옮긴다. 이 방법이 현재까지는 가장 적절한 분말제조 방법이다. 이 때 고준위방사성폐기물은 waste make-up tank에서 사전에 준비가 된 후 batch tank에서 슬러리와 혼합되게 된다. 그 후 이 혼합물은 하소공정 바로전의 bulk feed tank로 옮겨져서 calciner에 옮겨질 때까지 계속 교반된다. 건조와 하소공정은 최종생산물의 모든 성

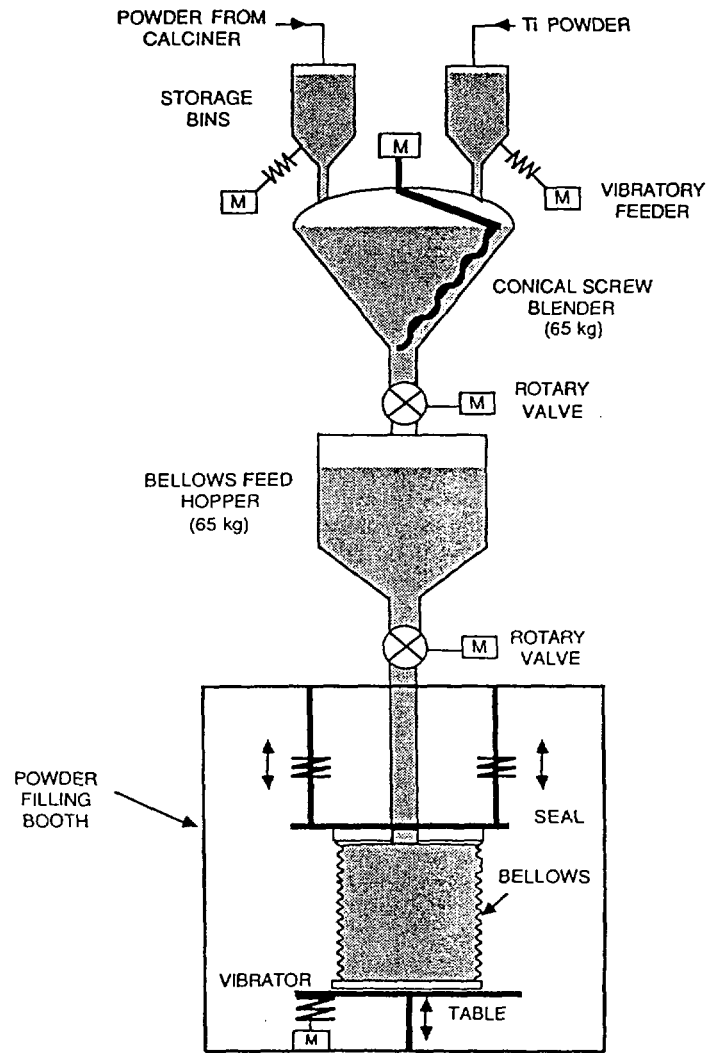


Fig. 10. Powder mixing and blending filling in the SYNROC demonstration plant

질에 영향을 줄 수 있는 중요한 공정이다. 이 공정에서 사용할 수 있는 설비기기는 fluidized bed, rotary calciner, spray drier 등이 있으나 여기서는 rotary calciner를 선택하였다. 그 이유는 건조 및 하소공정을 단일공정으로 취급할 수 있으며 연속작업이 가능하다는 것이다. Calciner가 구비해야 할 제원은 다음과 같다.

- ° 최고온도 : 900℃
- ° 생산속도 : 10 kg solid/h
- ° 재 질 : 310 grade stainless steel
- ° 치 수 :  $\phi$  300 mm, L 700 mm
- ° 가열조건 : 80kW resistance-heated refractory furnace  
8 개의 heating zone 설정
- ° 유입 slurry 양 : 30 ℓ/h
- ° 분 위 기 : 환원분위기 ( $N_2 + 3.5 \text{ vol\% } H_2$ )

이러한 calciner 내에서는 다음의 세가지 반응이 이루어진다.

- (가) 건조 ; 슬러리는 calciner에 유입되자마자 급격히 건조된다. (130~135℃) 이 때 calciner벽에 생기는 slurry cake은 rabble-bar로 제거한다.
- (나) 탈질산 ; 질화물은  $NO_x$ 를 발생하고 산화물의 형태가 된다. 이 때 생기는 가스는  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $NH_3$  등이 생기므로 정화처리를 한 다음 대기로 방출한다.
- (다) 하소 ; 약 750℃ 에서 5시간 동안 하소가 된다. 잔류 질화물의 분해 및 Synroc 광물의 형성이 시작되며, leachable phase가 생기지 않도록 환원분위기를 유지하며, 내부압력을 부압으로 유지하는 것이 중요하다.

#### 나. 배기체 처리

Off-gas module는 Synroc제조 전 공정에서 나오는 가스에 방사



성 물질이 소량 함유될 가능성이 있으므로 가스를 정화처리한 후 대기로 방출한다.

#### 다. Powder blending and bellows filling

하소된 분말은, 고온가압소결시 산소를 포획하게되는 티타늄 분말 (2 wt%, 50  $\mu\text{m}$ )과 섞인다. Fig. 11에 blending 공정과 bellow filling 을 나타내었다. 두개의 storage bin에서 한개는 하소된 분말을 담고 있고, 다른 하나는 티타늄 분말을 담고있다 (< 300 mesh). 이후 두 분말은 conical screw blender에서 다시 혼합된다. 빈 stainless steel bellows으로 혼합된 분말이 rotary valve를 통해서 나누어지고 이 때 filling operation 이 수행되는 중간중간에 vibratory compaction을 한다. 또한 spring loaded sealing system은 분말의 부유를 막아준다. bellow의 위 상한선의 10 mm전까지 분말이 충전되면 분말충전은 끝나게된다. 그 후 powder feed hole을 용접하여 봉하고 제염을 한다.

#### 라. Bellows pressing

고온가압소결전의 예비압축(pre-pressing) 공정은 직접 고온가압소결을 하는 것 보다는 다음과 같은 장점이 있다.

- 가) 분말상태 보다는 충전율 하게되면 Synroc의 열확산계수를 증가시킬 수 있기 때문에 가열시간이 단축된다.
- 나) 고온가압소결공정시 장비의 높이가 낮아진다.
- 다) 예비압축이 bellow를 견고하게 해주어, 고온가압소결시 bellow의 뒤틀림을 막아준다.
- 라) 예기치 않았던 bellow의 파손에서도, 압분체의 경우는 분말보다 취급상 유리하다.

예비압축을 하게되면 bellow의 원래높이의 2/3정도까지 축소된다. 그 후 bellow는 alumina spray booth로 옮겨져서 alumina분말을 바른후 소결을

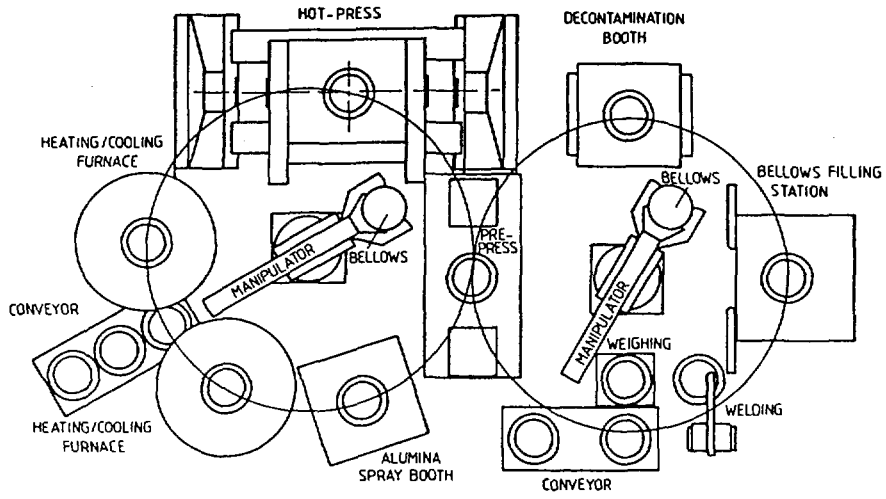


Fig. 11. Bellows handling and pressing operations in the SYNROC demonstration plant

행한다. 이와같이 하는 이유는 소결시 소결장치에 bellow가 부착되는 것을 막기 위한 것이다. (active plant에서는 bellow의 재질이 non-sticking Inconel을 사용하므로 필요가 없다.) 이 plant에서는 preheating/cooling furnace 가 두 개 있다. 하나의 preheating furnace는 고압소결시 각 bellow의 소결시간을 단축시켜준다. Bellow는 preheating furnace에서 1150℃ 까지 가열 시킨 후 manipulator로 bellow를 hot press의 pad에 올려놓고 가스방출 tube를 off-gas connector에 연결하도록 한 다음 압력을 가하면서 2시간 정도 유지하여 이론밀도에 가깝도록 소결을 행한다. 소결 후, bellow 냉각시 발생할 수 있는 열응력을 최소화 하여 균열의 형성을 최소화 해야 하기 때문에 bellow의 냉각과정이 매우 중요하다. 매우 뜨거운 bellow는 또 다른 preheating/ cooling furnace로 옮겨져서 Synroc자체의 균열이 생기지 않게끔 서서히 냉각된다. 위의 모든 공정은 매우 어려운 공정이며 모든 조건이 주의깊게 조절되어야 한다.

#### 마. Canister loading

압축소결된 bellow를 지중처분용기에 담는 공정이다. Active plant에서는 stainless steel canister에 압축소결된 bellow를 넣고 그 주위공간에는 열전도도가 좋은 재료(예, 납)를 충전시킨다. 그 후 용기를 봉하여 제염후 지중처분 하게된다.

#### 바. Process control

Synroc 제조공정 중 off-gas filter blowback, powder blending, bellows filling, decontamination, cold and hot pressing 및 bellow 취급조작등은 PLCs (programmable logic controllers)에 의해서 조절된다.

## 제 5 장 일본-호주간 국제공동연구 현황[48]

일본과 호주는 고준위 방사성폐기물 고화체 취급에 관한 국제공동연구와 제조공정 기술개발에 관하여 공동연구를 수행하고 있다. 1985년에 양국간에는 국제공동연구 (Phase I)가 시작되었으며, Phase I의 합의된 연구목적과 연구내용은 첫째로, 일본의 JAERI(Japan Atomic Energy research Institute)와 호주의 ANSTO(Australian Nuclear Science and Technology Organisation) 간의 인적교류를 통한 정보교환기구의 설립이었으며, 둘째로, 2단계인 Phase II 프로그램을 1990년에 시작하여 1995년에 종결한다는 내용이다. Phase I 연구기간동안에는 주로 인력의 교류와 정보교환이 진행되었다.

Phase I 연구 종료후, 1990년부터 시작된 Phase II 프로그램은 많은 연구인력의 교류가 우선 수행되었고, 그 연구 목적은 크게 3가지로 구성되었다.

- a) Studies on Cm-doping of Synroc containing simulated PW-4b wastes
- b) Joint research on the use of Synroc to immobilize the long-lived, transuranic elements
- c) Studies on the behavior of Synroc under repository conditions.

또한 Phase II 연구와 관련된 양국의 주된 연구활동은 다음과 같다.

- 1) characterization and subsequent testing of both Cm-doped Synroc containing PW-4b simulated waste and Cm-doped single phase zirconolite and perovskite
- 2) initiation of studies on naturally-occurring zirconolites to study the long-term durability of this mineral phase over geological time.

JAERI측의 연구내용은 1) 표준형 Synroc의  $\alpha$ 선 조사실험과 HLW를 보유

능력에 대한 평가, 2) Hot cell 내에서의 TRU elements를 포함하는 Synroc 시편 제조, 3) TRU 침출 및 고착 기구에 관한 기초연구 등이며, ANSTO측의 연구는 1) Synroc의 방사선 조사거동연구, 2) TRU elements의 침출거동 및 기구에 대한 최적화에 관한 연구등이다.

Phase II에서 수행된 몇가지의 연구결과를 요약하였다.

### 1. Studies on single phase perovskite samples

고준위 방사성폐기물에서 악티나이드 원소는 Synroc의 구성성분인 perovskite나 zirconolite상에 고용되기 쉽다. Synroc에 Cm-244를 고용하여  $\alpha$ -decay damage effect를 연구하였다.

Fig. 12는 Cm이 고용된 perovskite 제조에 관한 실험방법을 나타낸 것이다. 먼저 Cm (0.8165g)을 40g의 농질산에 녹인다.  $\text{CaTiO}_3$ 의 제조를 위하여  $\text{Ca(OH)}_2$ 와 TIPT(titanium isopropoxide)를 혼합하여 만든 슬러리에 Cm이 녹아있는 질산을 혼합한다. 이 슬러리 혼합체의 pH는  $\text{NH}_4\text{OH}$ 로 조절하여 pH=9로 조절한다. 질소분위기 하에서 건조 후에 건조된 슬러리는  $750^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 Ar- 4%  $\text{H}_2$ 분위기에서 하소한다. 하소된 분말은 97%의 회수율을 나타내었다. 하소분말은 질소분위기하에서 고온 가압소결을  $1250^\circ\text{C}$ , 29MPa로 2시간동안 하였다. 고온 가압소결동안 무게감소는 1.3-1.4% 정도이었다.

Cm이 첨가된 perovskite의 물리적 특성중에 하나인 밀도와 XRD 분석을 행한 결과를 보면,  $750^\circ\text{C}$ 에서 하소된 하소분말의 Pour density는  $0.53 \text{ g/cm}^3$  이고 Tap density는  $1.09 \text{ g/cm}^3$  이었으며, 고온 가압소결후 소결체의 평균밀도는  $4.083 \text{ g/cm}^3$  이었다. 소결후 약  $7 \times 10^{16} \alpha \text{ decay/g}$ 의  $V$  조사를 받은 후의 시편의 밀도변화는 Fig. 13과 같다. 조사량이 증가함에 따라서 밀도의 감소가 일어났다.

Fig. 14는 침출시험 후의 시편의 표면과 이 시편을  $800^\circ\text{C}$ 에서 서냉한 후의 연마면의 XRD 분석결과이다. 서냉된 소결체의 경우 대부분이 perovskite상으로 분석되었으며, “\*”된  $(\text{Cm,Pu})\text{O}_2$ 가 미량 분석되었다. 침

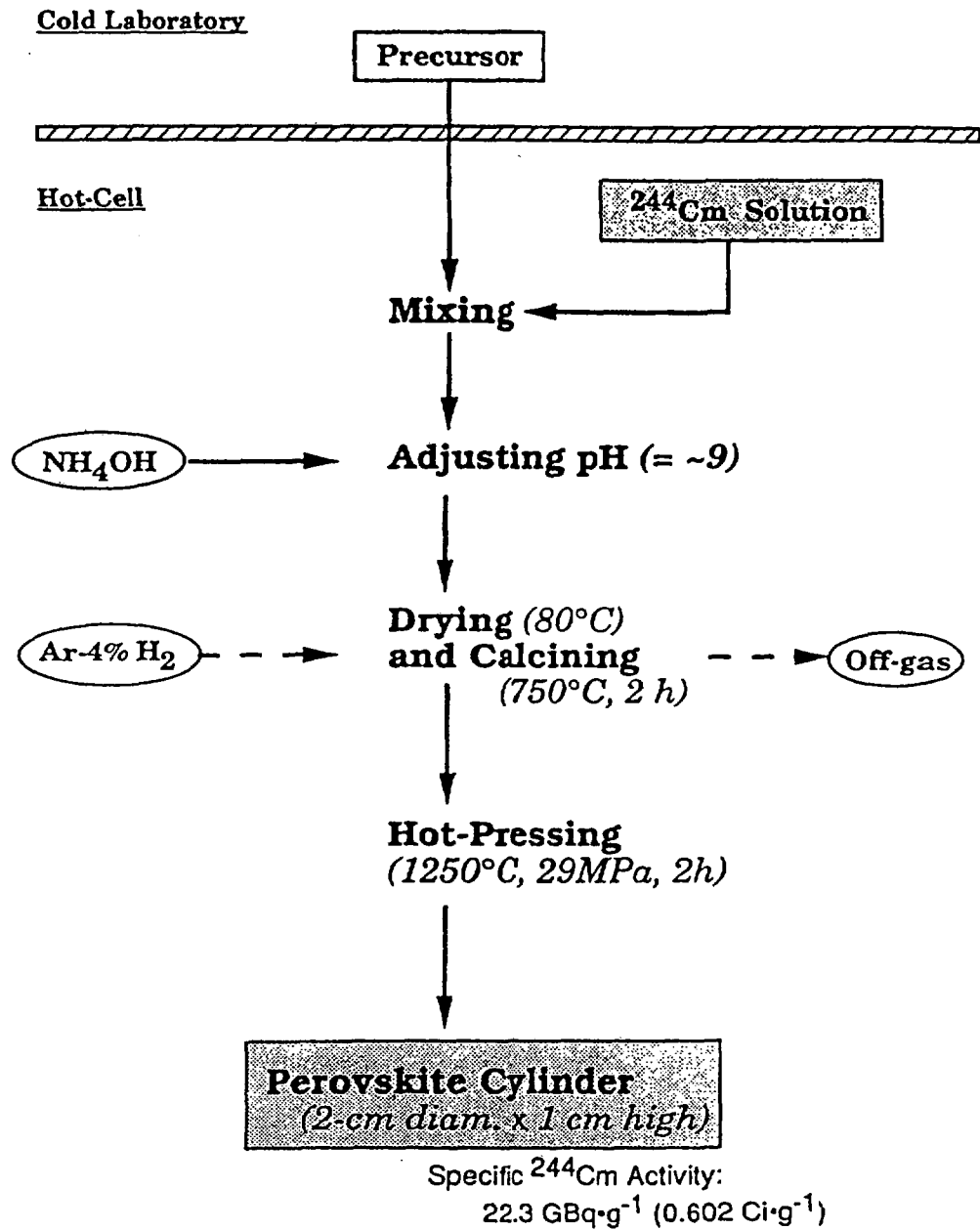


Fig. 12. Preparation of Cm doped perovskite

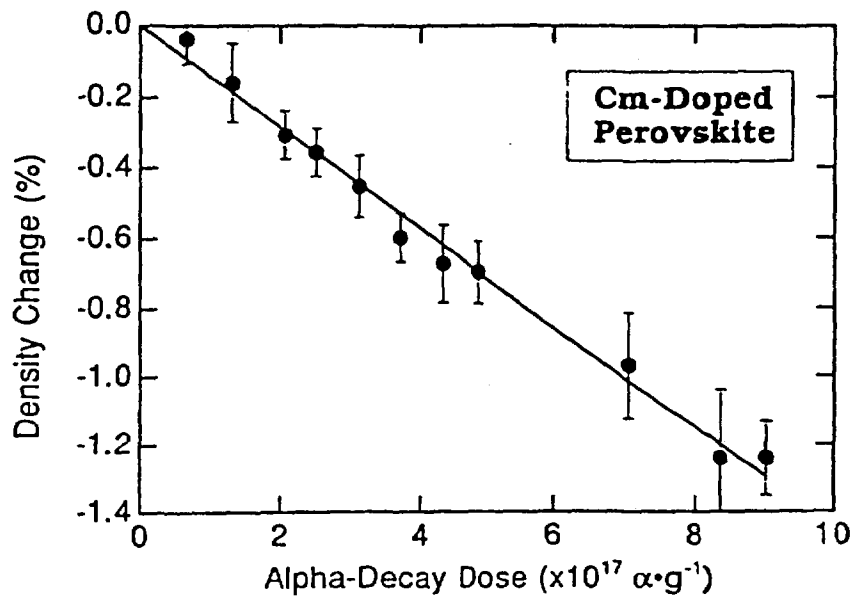


Fig. 13. Change in density with increasing  $\alpha$ -decay damage for Cm-doped perovskite

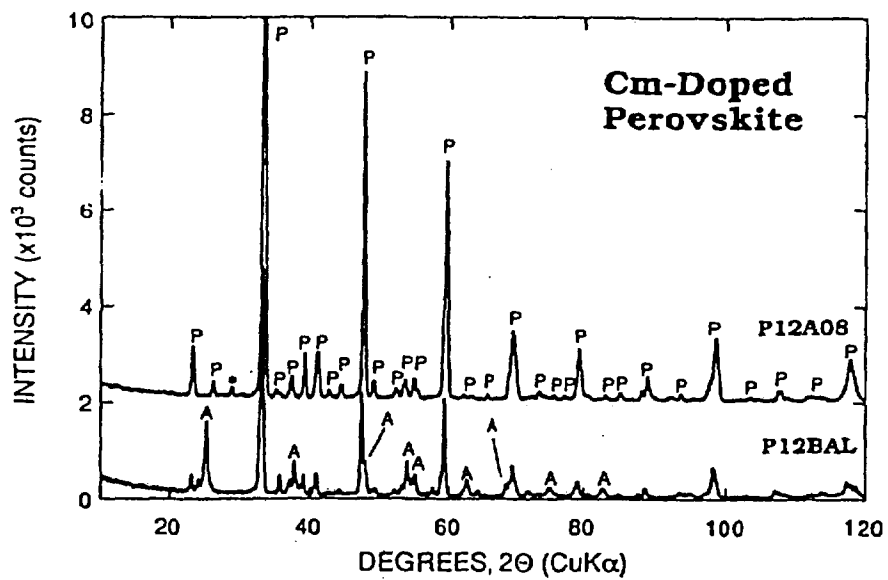


Fig. 14. XRD patterns from annealed(P12A08) and as-leached (P12BAL) Cm-doped perovskite specimens

출시험 후에는 시편 표면에  $\text{TiO}_2$  (anatase)상이 분석되었으며, 이는 침출에 따른 시편표면의  $\text{TiO}_2$  막의 형성에 따른 것으로 분석되었다.

Table 2는 고온 가압소결시편의 침출시험 후의 무게감소에 관한 실험치이다. 또한 Fig. 15는 침출액의 pH에 따른 Ca이온의 침출률의 변화를 표시한 것이다. 1), 2), 3)은 시편의 조사선량이 각각 1.6, 4.0 그리고  $8.3 \times 10^{17} \alpha$  decay/g 이었다. 침출시간이 증가할수록 침출률은 감소하였으며, Cm doped perovskite상에서의 Ca의 침출률은 침출시간에 따라서 증가하였으나, 시간이 25일 이후에는 감소되었다. 침출시간이 길어지면 침출된  $\text{Ca}^{+2}$ 이온이 산성의 침출액과 중화반응을 일으키게 된다. Fig. 16은 Cm-244와 Ca이온의 침출률을  $\gamma$ -ray spectrometry로 분석한 것이다. Ca와 Cm의 침출거동은 서로 비슷하였으나, 초기 침출거동은 Cm의 침출률이 Ca의 침출률보다 적었다.

이외에도 일본과 호주간의 Phase II 는 여러연구가 진행되었으며 그 내용에 대한 요약을 아래에 나타내었다.

- 1) The Cm-doped reference Synroc (Synroc-C containing simulated PW-4b waste) containing simulated PW-4b waste prepared in the hot-cell facility at JAERI has the expected phase distribution and physical properties. Leach rates of inactive elements from this material are comparable to those prepared in the open laboratory; however, further work is required to determine the effect of Cm-loading on the Cm leach rate
- 2) Sample of the reference Synroc after an equivalent storage age of 13,000 years exhibit Ba and Mo leach rates which are similar to those for cold Synroc samples. Leach rates of Cs and most affected by  $\alpha$ -decay damage being a factor of between 5 and 10 higher than that for 50 year sample. The increase in Ca and Sr leach rates is smaller than that of Cs.



Table 2. Leach rates of Cm-doped perovskite

Specimen Name	Leach Rate*		Leach Rate# B (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	(A/B)x100 (%)	Dose (α-decays g <sup>-1</sup> )
	A (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	B (g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )			
P1-3B	0.93	1.28		73	1.6 × 10 <sup>17</sup>
P2-2B	1.47	1.77		83	1.6 × 10 <sup>17</sup>
P2-5B	1.97	2.08		95	1.6 × 10 <sup>17</sup>
Average	1.46	1.71			
P1-2B	1.88	2.07		91	4.0 × 10 <sup>17</sup>
P1-4B	2.22	2.43		91	4.0 × 10 <sup>17</sup>
P2-3B	2.43	2.46		99	4.0 × 10 <sup>17</sup>
Average	2.18	2.32			
P1-3A	2.98	3.04		98	8.3 × 10 <sup>17</sup>
P2-2A	2.94	3.02		97	8.3 × 10 <sup>17</sup>
P2-4A	2.85	2.78		103	8.3 × 10 <sup>17</sup>
Average	2.92	2.95			

\*A: Derived from CaO weight loss

#B: Derived from total weight loss

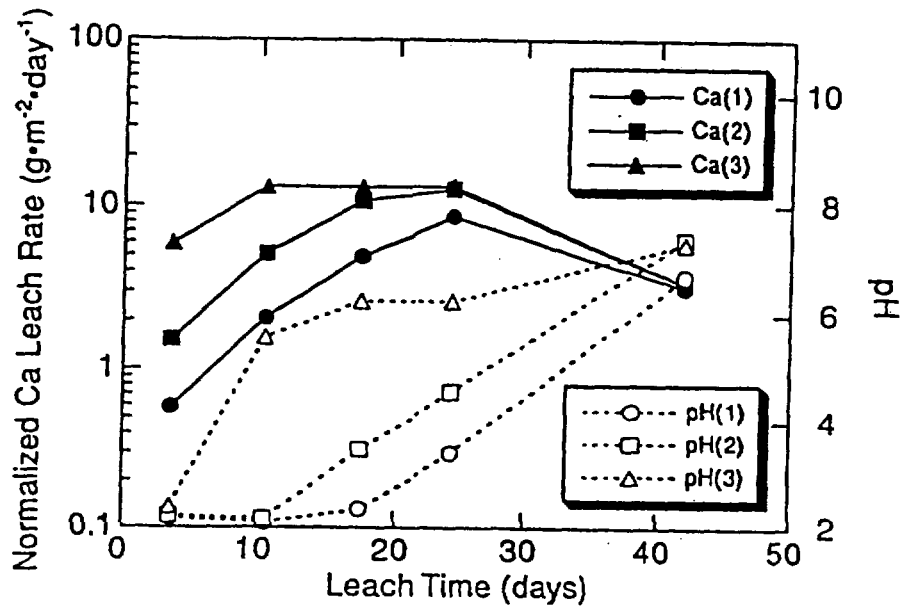


Fig. 15. Comparison of the normalised Ca leach rate and pH with time

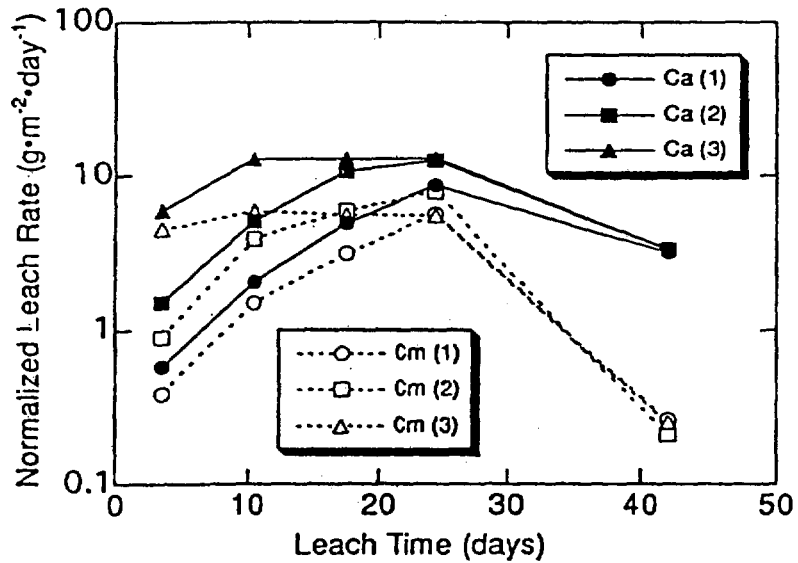


Fig. 16. The normalised leach rate of Cm and Ca from perovskite

- 3) Cm leach rates from the Synroc are unaffected by  $\alpha$ -decay damage, and are instead apparently controlled more strongly by the pH of the leachant.
- 4) The density of the Cm-doped reference Synroc decreased linearly with dose and showed no evidence of macro-cracking. Storage of the samples at 200°C reduced the change density per unit  $\alpha$  dose by a factor of 2 compared to that of the sample stored at room temperature.
- 5) Studies of Np leach rates of Np-doped Synroc made at ANSTO established that the solution leach rate under oxic conditions was a factor of 10 higher than under anoxic conditions and that the presence of Boom clay did not markedly affect the leaching behavior of Np under anoxic conditions.
- 6) Samples Cm-doped perovskite and zirconolite were prepared but other phases were present in parts of the zirconolite and perovskite specimens. In the extension to the Phase II program there will be a sample and technology interchange program between ANSTO and JAERI to resolve this issue.
- 7) Initial studies of the kinetics and mechanisms of leaching from Synroc have established that releases are not congruent and that future modelling studies will need to include allowances for the effect of hydrated layers on the surface of the specimens on elements release.
- 8) Extensive studies were made of crystal-chemical incorporation of rare earth and actinides in zirconolite by XRD and elpetron

microscopy.

- 9) Development of a zirconolite-rich ceramics has reached the stage where good microstructures and very good leaching behaviour of samples containing Nd and U have been obtained.
- 10) Studies of naturally-occurring zirconolites have established that these are visible analogues for the zirconolite phase in Synroc. The major projects on the crystal chemistry and radiation damage of zirconolite have been completed. However, additional work on: mineralogy petrology, and geochemistry of zirconolite bearing rocks with emphasis on PTX conditions under which the phase has survived; use of SIMS to determine the stable and radiogenic isotope systematics of altered Zirconolites; durability studies of zirconolite; determination of the annealing kinetics of radiation-damaged zirconolite and experimental studies of the effect of radiation damage on the dissolution of zirconolite need to be carried out.

이상은 일본의 JAERI와 호주의 ANSTO 간의 Synroc에 대한 공동연구의 내용이며, 현재 3년간의(1996-1998) 공동연구가 계속 수행중이다.

## 제 6 장 결 론

고준위 방사성폐기물용 고화매질로서 연구된 재료는 많으나, 현재까지는 붕규산 유리만이 그 유용성이 입증되어 있으며, 고화처리 공정 개발도 유리화 공정은 거의 실용화 단계까지 연구가 진전되어 있다. 한편 최근에 연구되기 시작한 Synroc의 경우도 방사성 폐기물 고화매질로서의 재료 자체의 우수한 성질 때문에 적용 가능한 재료이다.

고화체에서 요구되는 성질 중 중요한 것은 고화체의 침출거동과 내방사선성이다. Synroc은 현재 유용성이 입증된 붕규산 유리보다 방사성 핵종과 구성원소에 대한 내침출성이 비교적 높고, 처분장의 지질학적 조건에 따른 지하수의 조성변화에 대한 침출률의 변화가 적으며, 광범위한 pH구역에서 비교적 안정하게 유지되고, 지하수 유속의 변화에 대해 Synroc의 침출성에는 큰 변화가 없다. 또한 장기적 안정성 측면에서 볼 때, 고온, 고압에서의 물리, 화학적 변화가 적어서 고온까지( $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ) 침출성의 변화가 거의 없다. 따라서 붕규산 유리와는 달리 장기적인 공학적 인공방벽의 필요성이 감소할 것이다. Synroc이 지닌 이러한 내침출성은 지중처분시 그 만큼 radiological source-term이 적다는 것을 의미하므로 처분안정성에 매우 중요한 factor가 된다. 또 방사선의 영향을 오랜기간 동안 받아도 물리, 화학적 변화가 적다. 이러한 좋은 성질에도 불구하고 Synroc은 Active plant에 적용시, 제조 방법이 분말제조에서부터 최종산물까지 복잡하여 아직은 실험실적 단계에 머무르고 있다. 현재까지 연구, 개발된 제조공정은 고온가압소결을 이용한 것이 가장 적합한 방법으로 보고되고 있다. 그러나 본 연구진에서는 비교적 공정이 단순한 자발착화연소법을 이용하여 Synroc고화매질의 출발분말의 형태로 빠른 시간 내에 합성하여 Synroc 제조공정의 단순화를 기하고자 연구 중이며, 자발착화연소법은 Synroc제조시 공정단순화 및 자동화에 적합한 공정이 될 수 있다고 사료된다.

· 고준위방사성폐기물의 고화 처리에는 안정성, 건전성 및 경제성과 관련된 고도의 기술이 필요하며, 보다 높은 신뢰도를 구축하기 위해서는 관련재료 및 제조공정에 대한 체계적이고도 지속적인 연구가 필요하다.

## 참 고 문 헌

1. Radioactive Waste Forms for the Future, Ed. by W. Lutze and R.C. Ewing, North-Holland Physics Pub., Amsterdam 1988.
2. Radioactive Waste Management, Ed. by Y.S. Tang and J.H. Saling, Hemisphere Pub., New York, 1990.
3. V.M. Obersby, "Nuclear Waste Materials," in Materials Science and Technology vol.10B Nuclear Materials, Ed. by B.R.T. Frost, pp 391~442, Weinheim, 1994.
4. 박 현수 외, "고준위 방사성 폐기물의 대체고화체 특성," KAERI-NEMAC/ AR-6/92, 한국원자력연구소, 1992.
5. A.E. Ringwood, S.E. Kesson, K.D. Reeve, D.M. Levins and E.J. Ramm, "Synroc," pp 233~334 in Ref. 43.
6. 정충환, 최종원, 황주호, 전관식, "고준위 방사성 폐기물 고화체인 SYNROC," 요업재료의 과학과 기술, 6(1), 64~80, 1991.
7. W. Lutze, "Silicate glasses," pp 1~160, in Ref. 43.
8. P.J. Hayward, "Glass-Ceramics," pp 427~494, in Ref. 43
9. A.B. Harker, "Tailored Ceramics," pp 335~392, in Ref. 43.
10. P.E.D. Morgan, D.R. Clarke, C.M. Jantzen and A.B. Harker, "High-Alumina Tailored Nuclear Waste Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 64, 249~258 (1981).
11. E.W. McDaniel and D.B. Delzer, "FUETAP concrete," pp 565~588, in Ref. 1.
12. A.E. Ringwood, S.E. Kesson, N.G. Ware, W.D. Hibberson and A. Major, "The SYNROC process: A geochemical approach to nuclear waste immobilization", Geochem. J., 13, 141, 1979.
13. A.E. Ringwood, S.E. Kesson, N.G. Ware, W.D. Hibberson and A. Major, "Immobilization of high level nuclear reactor wastes in SYNROC," Nature 278, 219, 1979.
14. W. Lutze and R.C. Ewing, Radioactive Waste Forms for the Future, North-holland, p.233-334, 1988.

15. C.L. Hoenig and R. Rozsa, UCRL-53195, 1981.
16. J. Campbell, C.L. Hoenig, F. Bazan, F. Ryerson, M. Guiman, R.V. Konyonenburg and R. Rozsa, "Properties of SYNROC-D Nuclear Waste Form: A-State-the-Art Review", UCRL-53240, 1982.
17. J.A. Cooper, P.R. Cousens, R.A. Lewis, S. Myhra, R.L. Segall, R.ST.C. Smart, P.S. Turner and T.J. White, "Microstructural of Synroc C and E by Electron Microscopy", *J.Am.Ceram.Soc.*, 68(2) 64, 1985.
18. T. Inoue and M. Tsukamoto, "高レベル廃棄物の 新固化技術の 技術開発の 現状", *原子力工業*, 34(1), 45, 1988.
19. A.E. Ringwood, V.M. Oversby, S.E. Kesson, W. Sinclair, N.G. Ware, W.D. Hibberson and A. Major, *Nucl. Chem. Waste Manage.*, 2, 287, 1981.
20. R.G. Dosch and A.W. Lynch, "Solution Chemistry in Synroc Preparation", SAND 80-2375, 1981.
21. K.D. Reeve, D.M. Levins, E.J. Ramm and J.L. Woolfrey, "Immobilization of high-level radioactive waste in SYNROC, in *Advances in Ceramics*(American Ceramic Society, Columbus, OH), vol 8. pp200-208, 1983.
22. C.L. Hoenig and R. Rozsa, UCRL-85032, 1981.
23. W. Sinclair, G.M. McLaughlin and A.E. Ringwood, "The structure and chemistry of a barium titanate hollandite-type phase", *Acta Cryst.*, B36, 2913, 1980.
24. W.J. Buykx, D.J. Cassidy, C.E. Webb and J.L. Woolfrey, "Fabrication studies on perovskite, zirconolite, barium aluminum titanate and Synroc-B", *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 60(12) 1284. 1981.
25. K.D. Leever, D.M. Levins, B.W. Seatonberry, R.K. Ryan, K.P. Hart and G.T. Stevens, Final report on fabrication and study of SYNROC containing radioactive waste elements, Report No. AAEC/C60, 1987.
26. A.E. Ringwood and P.M. Kelly, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* 319, 63, 1986.
27. A.G. Solomah, *Nucl. Tech.* 62, 311, 1983.
28. K.D. Reeve, D.M. Levins, E.J. Ramm and J.L. Woolfrey, The development and evaluation of SYNROC for high-level waste



- immobilization, in : Proc. IAEA/CEC/NEA Int. Symp. on the Conditioning of Radioactive Wastes for Storage and Disposal, Utrecht, The Netherlands (IAEA, Vienna) pp. 375-390, 1982.
29. D.M. Levins, K.D. Reeve, W.J. Buykx, R.K. Ryan and B.W. Seatonberry, Fabrication and performance of SYNROC, Spectrum 1986, Proc. Int. Topical Meeting on Waste Manage., Niagara Falls, USA (American Nuclear Society, Pittsburgh, PA) p. 1137
  30. MCC, Nuclear Waste Materials Handbooks; US Report No. DOE/TIC-11400 (Materials Characterization Center, Handford, WA), 1983.
  31. H. Mitamura, T. Murakami, T. Bamba and T. Amaya, Nucl. Tech., 73, 384, 1986.
  32. J.K. Johnstone, "The Sandia Solidification Process", SAND 78-0663, 1978.
  33. M.Muthuraman and K.C.Patil, Mater.Resear.Bull., 31(11), 1375, 1996.
  34. S. B. Bhaduri, R. Radhakrishnan, and D. Linch, "Synthesis of Nanocrystalline Alumina and Alumina-Zirconia Composites by a Combustion Assisted Process," Ceram. Eng. Sci. Proc., 15(5) 694-701, 1994.
  35. L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, and J. L. Bates, "Ultra-Fine Powders Using Glycine-Nitrate Combustion Synthesis"; pp. 117-126 in Proc. of the 15th Annual Conference of Fossil Energy Materials, 1991.
  36. L. A. Chick, G. D. Maupin, G. L. Graff, L. R. Pederson, "Redox Effects in Self-Sustaining Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders"; pp.159-164 in Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol.249, 1992.
  37. L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas, and G. J. Exarhos, "Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders," Mater. Lett., 10(1,2) 6-12, 1990.
  38. J. J. Kingsley and L. R. Pederson, "Combustion Synthesis of Perovskite LaCrO<sub>3</sub> Powders Using Ammonium Dichromate," Mater. Lett., 18, 89-96, 1993.

39. S.R.Jain and K.C. Adiga, *Combustion and Flame*, 40: 71-79, 1981.
40. E.J. Ramm and K.D. Reeve, Demonstration of SYNROC fabrication scaleup on a non-radioactive basis, in: *Proc. Topical Meeting on the Treatment & Handling of Radioactive Wastes*, Richland, p 312, 1982.
41. E.J. Ramm and A.G. Ringwood, *Fabrication Method for In-Can Hot Pressing of SYNROC*, Canadian Patent No. 1207968, 1986.
42. A.G. Solomah and L.R. Zumwalt, *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 35, 191, 1980.
43. H. Palmour, T.M. Hare, J.C. Russ, C.B. Boss, A.G. Solomah and A.D. Batchelor, *Subsolidus Sintering of SYNROC: II. Materials Selection, Process Improvements, Waste Form Evaluations*, Report No. NCSU-81-3 (North Carolina State Univ.), 1981.
44. A.G. Solomah, R. Odoj and E. Merz, *Radioact. Waste Manage. Nucl. Fuel Cycle* 4, 343, 1984.
45. J.P. Evans and E.L. Paige, *Preliminary Studies on Fabrication Routes for SYNROC*, AERE-R9991, 1980.
46. T. Murakami, *Nucl. Chem. Waste Manage.*, 5, 269, 1985.
47. K.D. Reeve and A.G. Ringwood, *The SYNROC process for immobilizing high level nuclear wastes*, in *Radioactive Waste Management*, Vol. 2, pp. 307-324, 1984.
48. T. Banaba and K.P. Hart, "Japan-Australia cooperative program on research and development of technology for the management of high level radioactive wastes : phase II," JAREI-Tech-96-024, 1996.
49. A.F. Ringwood, "Treatment of high level nuclear reactor wastes," US Pat. 4,274,976, 1981.
50. A.F. Ringwood, "Process for the treatment of high level nuclear wastes," US Pat. 4,329,248, 1982.
51. E.J. Ramm, W.J. Buykx, A.E. Ringwood, "Preparation of particulate radioactive waste mixtures," US Pat. 4,778,626, 1988.
52. E.J. Ramm, "Method of producing impregnated synthetic rock precursor," US Pat. 4,806,279, 1989.
53. E.J. Ramm, W.J. Buykx, J.G. Padgett, A.E. Ringwood, "Hot pressing of bellows like canisters," US Pat. 4,808,337, 1989.

## Appendix

Synroc 관련 미국특허 요약 및 특허청구범위

**4274976 : Treatment of high level nuclear reactor wastes[49]**

**INVENTORS** : Ringwood ; Alfred E., Red Hill, Australia

**ASSIGNEES** : The Australian National University, Australia

**ISSUED** : June 23, 1981

**FILED** : July 3 , 1979

**ABSTRACT** : A process for immobilizing high level radioactive waste (HLW) calcine comprises the steps of :

(1) mixing the HLW calcine with a mixture of oxides, the oxides in the mixture and the relative proportions thereof being selected so as to form a mixture which, when heated and then cooled, crystallizes to produce a mineral assemblage containing well-formed crystals capable of providing lattice sites in which elements of the HLW are securely bound, the crystals belonging to or possessing crystal structures closely related to crystals belonging to mineral classes which are resistant to leaching and alteration in appropriate geological environments and including crystals belonging to the titanate classes of minerals; and

(2) heating and then cooling the mixture so as to cause crystallization of the mixture to a mineral assemblage having the elements of the HLW incorporated as solid solutions within the crystals thereof.

A mineral assemblage having elements of HLW calcine incorporated within the crystals thereof is also disclosed.

**CLAIMS** :

1. A process for immobilizing high level radioactive waste (HLW) calcine which comprises the steps of :

(1) mixing said HLW calcine in a minor proportion with a mixture of oxides, the oxides in said mixture and the relative proportions thereof being selected so as to form a mixture which, when heated and then cooled, crystallises to produce a mineral assemblage containing well-formed crystals capable of providing lattice sites in which elements of said HLW are securely bound, the crystals belonging to or possessing crystal structures closely related to crystals belonging to mineral classes which are resistant to leaching and alteration in appropriate geological environments and comprising crystals belonging to or

possessing crystal structures closely related to at least two of the titanate mineral classes selected from the group consisting of perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ), zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ) and hollandite-type ( $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ ) mineral classes ; and

(2) heating and then cooling said mixture so as to cause crystallization of the mixture to a mineral assemblage having the elements of said HLW incorporated as solid solutions within the crystals thereof.

2. A process according to claim 1 wherein said minor proportion of said HLW calcine is less than 30% by weight.

3. A process according to claim 2, wherein said minor proportion of said HLW calcine is 5-20% by weight.

4. A process according to claim 1 wherein the oxides and the relative proportions thereof in said mixture of oxides are selected to form a mixture of oxides having a melting point of less than  $1350^\circ\text{C}$ , and said heating step comprises heating said mixture of HLW calcine and said oxides to a temperature sufficient to melt said mixture.

5. A process according to claim 1, wherein the heat treatment of said HLW/oxide mixture is carried out under mildly reducing conditions.

6. A process according to claim 5, wherein the heat treatment is carried out in the presence of a metal.

7. The process of claim 6 wherein said metal is nickel.

8. A process according to claim 5, wherein the heat treatment is carried out under a reducing atmosphere.

9. A process according to claim 8, wherein the reducing atmosphere is a gaseous atmosphere containing no free oxygen and containing a reducing gas.

10. The process of claim 9 wherein said reducing gas is hydrogen and/or carbon monoxide.

11. A process according to claim 1 wherein the oxides and the relative proportions thereof in the mixture of oxides are selected to that said mixture of oxides may be heated to a temperature in the range of  $1000\sim 1500^\circ\text{C}$ . without extensive melting of said mixture, and said heating step comprises heating said mixture of HLW calcine and said oxides to a temperature in the range of  $1000\sim 1500^\circ\text{C}$ . without extensive melting.

12. A process according to claim 1, wherein said mineral assemblage further contains crystals belonging to or possessing crystal structures closely related to at least one of the mineral classes selected from the group consisting of barium feldspar ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), leucite ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ), kalsilite ( $\text{KAlSiO}_4$ ), and nepheline

(NaAlSiO<sub>4</sub>).

13. A process according to claim 12, wherein said mineral assemblage contains crystals belonging to, or possessing crystal structures closely related to a combination of mineral classes selected from the group of combinations consisting of perovskite-hollandite-barium felspar-zirconolite-leucite-kalsilite, perovskite-hollandite-barium felspar-zirconolite-leucite, perovskite-hollandite-barium felspar-kalsilite-zirconolite, and perovskite-hollandite-barium felspar-nepheline-zirconolite.

14. A process according to claim 13, wherein said mineral assemblage comprises a perovskite-zirconolite-hollandite-barium felspar-kalsilite-leucite composition.

15. A process according to claim 1, wherein said oxides comprise at least four members selected from the group consisting of CaO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, BaO, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and SrO, one of said members being TiO<sub>2</sub> and at least one of said members being selected from the sub-group consisting of BaO, CaO and SrO.

16. A process according to claim 15, wherein said mixture is comprised of at least five members selected from said group, one of said members being TiO<sub>2</sub>, at least one of said members being selected from the sub-group consisting of BaO, CaO and SrO, and at least one of said members being selected from the sub-group consisting of ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

17. A process according to claim 15, wherein in said group of oxides from which said oxides are selected, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is replaced partly or completely by the oxides of Fe, Ni, Co or Cr.

18. A process according to claim 1 wherein said mineral assemblages correspond essentially to crystals belonging to, or possessing crystal structures closely related to the perovskite and the hollandite-type mineral classes.

19. A process according to claim 1, wherein said mineral assemblage consists essentially of crystals belonging to, or possessing crystal structures closely related to the zirconolite and the hollandite-type mineral classes.

20. A process according to claim 1 wherein said mineral assemblage consists essentially of crystals belonging to, or possessing crystal structures closely related to the perovskite, zirconolite and the hollandite-type mineral classes.

21. A process according to claim 1, wherein said oxides comprise at least three members selected from the group consisting of BaO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O,

CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SrO, one of said members being TiO<sub>2</sub> and at least one of said members being selected from the sub-group consisting of BaO, CaO and SrO.

22. A process according to claim 21 wherein said mixture is comprised of at least four members selected from said group, one of said members being TiO<sub>2</sub>, at least one of said members being selected from the sub-group consisting of BaO, CaO and SrO, and at least one of said members being selected from the sub-group consisting of ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

23. A process according to claim 21 wherein in said group of oxides from which said oxides are selected, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is completely or partly replaced by the oxides of Ni, Co, Fe or Cr.

24. A mineral assemblage containing a minor proportion of immobilized high level radioactive wastes, said assemblage comprising crystals belonging to or having crystal structures closely related to crystals belonging to mineral classes which are resistant to leaching and alteration in appropriate geological environments and comprising crystals belonging to or possessing crystal structures closely related to at least two of the titanate mineral classes selected from the group consisting of perovskite (CaTiO<sub>3</sub>), zirconolite (CaZrTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) and hollandite-type (BaAl<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>) mineral classes, and said assemblage having elements of said high level radioactive waste incorporated as solid solutions within the crystals thereof.

25. A mineral assemblage according to claim 24, further containing crystals belonging to, or possessing crystal structures closely related to at least one of the mineral classes selected from the group consisting of barium feldspar (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), leucite (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), kalsilite (KAlSiO<sub>4</sub>), and nepheline (NaAlSiO<sub>4</sub>).

26. A mineral assemblage according to claim 25 containing crystals belonging to, or possessing crystal structures closely related to a combination of mineral classes selected from the group of combinations consisting of perovskite-hollandite-barium feldspar-zirconolite-leucite-kalsilite, perovskite-hollandite-barium feldspar-zirconolite-leucite, perovskite-hollandite-barium feldspar-kalsilite-zirconolite and perovskite-hollandite-barium feldspar-nepheline-zirconolite.

27. A mineral assemblage according to claim 24, containing crystals belonging to, or possessing crystal structures closely related to a combination of the mineral classes perovskite-zirconolite-hollandite.

**4329248 : Process for the treatment of high level nuclear wastes[50]**

INVENTORS : Ringwood; Alfred E., Red Hill, Australia

ASSIGNEES : The Australian National University, Australia

ISSUED : May 11, 1982

FILED : Feb. 26, 1980

ABSTRACT : A process for immobilizing high level waste (HLW) sludge containing aluminium and/or iron compounds which comprises the steps of :

(1) mixing the sludge with a mixture of oxides, the oxides in said mixture and the relative proportions thereof being selected so as to form a mixture when heated at temperatures between 800°C and 1400°C. crystallizes to produce a mineral assemblage containing (i) crystals capable of providing lattice sites in which the fission product and actinide elements of said HLW sludge are securely bound, and (ii) crystals of at least one inert phase containing excess aluminium and/or iron, said crystals belonging to or possessing crystal structures closely related to crystals belonging to mineral classes which are resistant to leaching and alteration in appropriate geologic environments ; and

(2) heating and then cooling said mixture under reducing conditions so as to cause crystallization of the mixture to a mineral assemblage having the fission product and actinide elements of said HLW sludge incorporated as solid solutions within the crystals thereof, and the excess aluminium and/or iron crystallized in at least one inert phase.

A mineral assemblage containing immobilized HLW sludge containing aluminium and/or iron compounds incorporated within the crystals thereof is also disclosed.

CLAIMS

1. A process for immobilizing high level nuclear waste containing a major proportion of aluminium and/or iron compounds which comprises the steps of (1) mixing the waste with a minor proportion of a mixture of oxides selected from the group consisting of  $TiO_2$ ,  $ZrO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SrO$  and  $BaO$ , at least one of the selected oxides being from the group consisting of  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  and  $SiO_2$ , the oxides in said mixture and the relative proportions thereof being



selected so as to form a mixture which when heated at temperatures between 800°C and 1400°C. crystallizes to produce a mineral assemblage containing (i) crystals belonging to or possessing structures closely related to the titanate mineral classes capable of providing lattice sites in which the fission product and actinide elements of said waste are securely bound, and (ii) crystals thermodynamically compatible with said crystals (i) comprising at least one non-radioactive phase containing aluminium and/or iron, said crystals (i) and (ii) belonging to or possessing crystal structures closely related to crystals belonging to mineral classes which are resistant to leaching and alteration in geologic environments; and (2) heating at a temperature within said range and then cooling said mixture under reducing conditions so as to cause crystallization of the mixture to a mineral assemblage having the fission product and actinide elements of said waste incorporated as solid solutions within the crystals (i) thereof, and aluminium and/or iron crystallized in said at least one non-radioactive crystal phase (ii).

2. A process according to claim 1, wherein said waste is mixed with from about 20 to 40% by weight of said mixture of oxides.

3. A process according to claim 1, wherein said heating and cooling is carried out under reducing conditions such that said iron is maintained dominantly in a divalent state.

4. A process according to claim 1, wherein said mineral assemblage contains crystals belonging to or possessing structures closely related to the mineral classes selected from the group consisting of perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ), zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ), and a hollandite-type mineral ( $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ ).

5. A process according to claim 1, wherein said mineral assemblage comprises crystals belonging to or possessing structures closely related to at least one of the mineral classes selected from the group consisting of perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ) and zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  -  $\text{CaUTi}_2\text{O}_7$  solid solution).

6. A process according to claim 1, wherein said crystals (ii) include at least one phase selected from the group consisting of hercynite ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ), ferrite ( $(\text{Ni,Fe,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) and ulvospinel ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) and their solid solutions, ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ), pseudo-brookite solid solutions ( $\text{Al}_2\text{O}_5$ - $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ), hollandite solid solutions ( $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ - $\text{Ba(Fe,Ti)Ti}_6\text{O}_{26}$ ), a davidite-type mineral ( $\text{BaAl}_2\text{Fe}_8\text{Ti}_{13}\text{O}_{38}$ ) and corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

7. A process according to claim 1, wherein said at least one non-radioactive phase includes hercynite-rich spinel or ferrite spinel.

8. A process according to claim 1, wherein said mixture of oxides comprises at least three members selected from the group consisting of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  and  $\text{BaO}$ , at least one of said members being selected from the subgroup consisting of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ .

9. A process according to claim 8, wherein said mixture of oxides comprises at least two members selected from the group consisting of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO}$ , at least one of said members being selected from the subgroup consisting of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ .

10. A process according to claim 1 wherein the waste contains  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in excess of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on a weight basis and the mixture of added oxides comprises  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{CaO}$  in proportions chosen so that the mineral assemblage comprises hercynite-rich spinel, perovskite and zirconolite.

11. A process according to claim 1 wherein the waste contains  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in excess of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on a weight basis and the mixture of added oxides comprises  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{CaO}$  in proportions chosen so that the mineral assemblage comprises hercynite-rich spinel and zirconolite.

12. A process according to claim 1 wherein the waste contains  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in excess of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on a weight basis and the mixture of added oxides comprises  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{CaO}$  in proportions chosen so that the mineral assemblage comprises ferrite spinel, perovskite and zirconolite.

13. A process according to claim 1 wherein the waste contains  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in excess of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on a weight basis and the mixture of added oxides comprises  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{CaO}$  in proportions chosen so that the mineral assemblage comprises ferrite spinel and zirconolite.

14. A mineral assemblage containing immobilized high level nuclear waste containing a major proportion of aluminium and/or iron compounds, said assemblage comprising crystals (i) belonging to mineral classes which are resistant to leaching and alteration in geologic environments having a fission product and actinide elements of said nuclear waste incorporated as solid solutions within the crystals thereof, said crystals (i) comprising crystals belonging to or possessing structures closely related to at least one of the mineral classes selected from the group consisting of perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ) and zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ - $\text{CaUTi}_2\text{O}_7$  solid solution), and crystals (ii) thermodynamically compatible with said crystals (i) containing aluminum and/or iron crystallized in at least one non-radioactive phase.

15. A process for immobilizing high level nuclear waste containing high

concentrations of Al, Fe, Mn, Ni and Na compounds which compounds constitute a major proportion of the waste which comprises the steps of (1) mixing the waste with a minor proportion of a mixture of oxides selected from the group consisting of TiO<sub>2</sub>, ZrO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SrO and BaO, at least one of the selected oxides being from the group consisting of TiO<sub>2</sub>, ZrO and SiO<sub>2</sub>, the oxides in said mixture and the relative proportions thereof being selected so as to form a mixture which when heated at temperatures between 800°C and 1400°C crystallizes to produce a mineral assemblage containing (i) crystals belonging to or possessing structures closely related to the titanate mineral classes capable of providing lattice sites in which the fission product and actinide elements of said waste are securely bound, and (ii) crystals of at least one non-radioactive phase containing aluminium, iron, manganese, nickel and sodium, said crystals (ii) including crystals belonging to or possessing structure closely related to the nepheline (NaAlSiO<sub>4</sub>) mineral class, said crystals (i) and (ii) belonging to or possessing crystal structures closely related to crystals belonging to mineral classes which are resistant to leaching and alteration in geologic environments, and (2) heating at a temperature within said range and then cooling said mixture so as to cause crystallization of the mixture to a mineral assemblage having the fission product and actinide elements of said waste incorporated as solid solutions within the crystals (i) thereof, and the aluminium, iron, manganese, nickel and sodium crystallized in the crystals (ii), said heating and cooling being conducted under redox conditions such that the manganese and nickel are dominantly present in the divalent state.

16. A process according to claim 15, wherein said waste is mixed with from 20 to 40% by weight of said mixture of oxides.

17. A process according to claim 15, wherein said heating and said cooling are carried out at reducing conditions such that said manganese and/or nickel are maintained dominantly in a divalent state and said iron is maintained dominantly in a divalent or trivalent state.

18. A process according to claim 17, wherein said reducing conditions are such that the oxygen fugacity lies near the nickel-nickel oxide buffer.

19. A process according to claim 15, wherein said crystals (i) comprise crystals belonging to or possessing structures closely related to the mineral classes selected from the group consisting of perovskite (CaTiO<sub>3</sub>), zirconolite (CaZrTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), and a hollandite-type mineral (BaAl<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>).

20. A process according to claim 15, wherein said crystals (i) comprise crystals belonging to or possessing structures closely related to at least one of the mineral classes selected from the group consisting of perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ) and zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ - $\text{CaUTi}_2\text{O}_7$  solid solution).

21. A process according to claim 15, wherein said crystals (ii) comprise at least one phase selected from the group consisting of hercynite-rich spinel ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$ ), corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), pseudo-brookite solid solutions ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ ), and hollandite solid solutions ( $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ - $\text{Ba}(\text{FeTi})\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ ).

22. A process according to claim 15, wherein said crystals (ii) comprise at least one phase selected from the group consisting of ferrite-spinel (composed principally of the end members  $\text{NiFe}_2^{\text{II}}\text{O}_4$ - $\text{MnFe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ - $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{TiO}_4$ - $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$ ), ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ), ulvospinel ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_4$ ), ferropseudo-brookite ( $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ ), hollandite ( $\text{Ba}(\text{Al},\text{Fe}^{\text{III}},\text{Fe}^{\text{II}},\text{Ni},\text{Ti})_2\text{-Ti}_6\text{O}_{16}$ ) and a davidite-type mineral ( $\text{Ba}(\text{Fe}^{\text{III}},\text{Al})_2\text{-Fe}_8^{\text{III}}\text{Ti}_{13}\text{O}_{38}$ ).

23. A process according to claim 15, wherein said crystals (ii) include hercynite-rich spinel or ferrite spinel.

24. A process according to claim 15, wherein said mixture of oxides comprises at least four members selected from the group consisting of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ , at least one of said members being selected from the subgroup consisting of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ .

25. A process according to claim 24, wherein said mixture of oxides comprises at least three members selected from the group consisting of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , at least two of said members being selected from the subgroup consisting of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ .

26. A process according to claim 15 wherein the waste contains  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in excess of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on a weight basis and the mixture of added oxides comprises  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$  in proportions chosen so that the mineral assemblage comprises hercynite-rich spinel, perovskite, zirconolite and nepheline.

27. A process according to claim 15 wherein the waste contains  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in excess of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on a weight basis and the mixture of added oxides comprises  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$  in proportions chosen so that the mineral assemblage comprises hercynite-rich spinel, zirconolite and nepheline.

28. A process according to claim 15 wherein the waste contains  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in excess of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on a weight basis and the mixture of added oxides comprises  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$  in proportions chosen so that the mineral assemblage comprises ferrite spinel ( $(\text{Mn},\text{Ni},\text{Fe})^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ ), perovskite, zirconolite and

nepheline.

29. A process according to claim 15 wherein the waste contains  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in excess of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on a weight basis and the mixture of added oxides comprises  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$  in proportions chosen so that the mineral assemblage comprises ferrite spinel, zirconolite and nepheline.

30. A process according to claim 15 wherein the waste contains  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in excess of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on a weight basis and the mixture of added oxides comprises  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$  in proportions chosen so that the mineral assemblage comprises hercynite-rich spinel, perovskite, zirconolite, nepheline and a pseudo-brookite-type solid solution ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\text{FeTiO}_5$ ).

31. A process according to claim 15 wherein the waste contains  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in excess of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on a weight basis and the mixture of added oxides comprises  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  and  $\text{SiO}_2$  in proportions chosen so that the mineral assemblage comprises hercynite-rich spinel, perovskite, zirconolite, nepheline and a hollandite type solid solution ( $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}$ - $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Ni},\text{Mn},\text{Ti})_2\text{-Ti}_6\text{O}_{16}$ ).

32. A process according to claim 15 wherein the waste contains  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in excess of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on a weight basis and the mixture of added oxides comprises  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$  in proportions chosen so that the mineral assemblage comprises ferrite spinel  $(\text{Mn},\text{Ni},\text{Fe})^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ , perovskite, zirconolite, nepheline, ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ) and pseudo-brookite solid solution ( $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ).

33. A process according to claim 32 wherein the mixture of added oxides also comprises  $\text{BaO}$  and the mineral assemblage also comprises a complex davidite-type mineral  $\text{Ba}(\text{Al},\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{-Fe}_8^{\text{II}}\text{Ti}_{13}\text{O}_{38}$ .

34. A process according to claims 1 or 15 wherein the selected mixture of oxides is mixed directly with a high level nuclear waste sludge without preliminary drying or calcining of the sludge.

35. A mineral assemblage containing immobilized high level nuclear waste containing Al, Fe, Mn, Ni and Na compounds, said compounds constituting a major proportion of said waste, said assemblage comprising crystals (i) belonging to mineral classes which are resistant to leaching and alteration in geologic environments and having fission product and actinide elements of said waste incorporated as solid solutions within the crystals thereof, said crystals (i) belonging to or possessing crystal structures closely related to at least one of the mineral classes selected from the group consisting of perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ) and zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ - $\text{CaUTi}_2\text{O}_7$  solid solution), and crystals (ii)

containing Al, Fe, Mn, Ni and Na, said crystals (ii) including crystals possessing crystal structures belonging to or closely related to the nepheline ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) mineral class.

36. A mineral assemblage according to claim 35, wherein said crystals (ii) include hercynite-rich spinel or ferrite spinel.

**4778626 : Preparation of particulate radioactive waste mixtures(51)**

INVENTORS : Ramm; Eric J., Lilli Pilli, Australia

Buykx; Wilhelmus J., Engadine, Australia

Ringwood; Alfred E., Redhill, Australia

ASSIGNEES : Australian Nat'l Univ. of Acton, both of, Australia

Australia Nuclear Science & Technology Organisation, both of,  
Australia

ISSUED : Oct. 18, 1988

FILED : Oct. 27, 1986

ABSTRACT : A dry, pourable particulate mixture of nuclear waste and synthetic rock-forming components is produced by supplying the rock forming components in dry particulate form to a mixer, supplying the nuclear waste in liquid phase and operating the mixer to distribute the waste substantially uniformly through the synthetic rock components; the mixture is calcined to produce a precursor powder which is adapted to be used in a hot pressing process to form synthetic rock throughout which the radioactive nuclear waste is distributed and immobilized. A reducing gas atmosphere is preferably maintained in the calcining process stage, the gas being for example pure hydrogen or a mixture of hydrogen in nitrogen in proportions which are non-explosive. A screw type or paddle type conveyor can be used for the mixing and calcining stages although the calcining can be effected in a vertically downwardly directed tube device having associated heating means such as microwave heating.

CLAIMS

1. A process for providing particulate material suitable for the formation of synthetic rock under heat and pressure, comprising :

supplying synthetic rock-forming components in dry particulate form to a continuous mixer adapted to advance particulate material along a mixer path from an inlet to an outlet ;

supplying radioactive nuclear waste in liquid phase to the particulate components at locations spaced along the mixer path and operating the mixer to cause the waste to be substantially uniformly distributed through the

synthetic rock components and at the same time heating the synthetic rock components and waste to maintain a substantially dry particulate material along said mixer path ;

calcining the substantially dry particulate material to produce in powder form a precursor comprising synthetic rock forming components and radioactive nuclear waste distributed therethrough, the precursor being adapted to be used in a hot pressing process to form synthetic rock throughout which the radioactive nuclear waste is distributed and immobilized.

2. A process as claimed in claim 1 wherein an off-gas system is provided and operated for collecting and processing water vapor, other vaporized components and entrained particulate matter from the radioactive waste synthetic rock mixture.

3. A process as claimed in claim 1 wherein the mixer used is selected from the group consisting of a screw conveyor mixer and a rotating paddle, each such mixer having an approximately horizontally directed mixing path.

4. A process as claimed in claim 1, and wherein the calcining is effected in a calcining stage downstream of the mixer at temperatures substantially greater than those prevailing in the mixer.

5. A process as claimed in claim 4 and wherein temperatures of the order of 300°C. are used in the mixer and temperatures of the order of 750°C. are used in the calcining stage.

6. A process as claimed in claim 4 wherein the calcining stage is effected in a rotary kiln downstream of a separate apparatus for effecting the mixing stage.

7. A process as claimed in claim 1 wherein the calcining stage is provided at a downstream portion of a substantially horizontal conveyor having rotating means for advancing the particulate material, the conveyor having an upstream portion which provides the mixing stage.

8. A process as claimed in claim 1 wherein the calcining stage is effected in a tubular calciner having a substantially vertically downwardly directed duct.

9. A process as claimed in claim 8 and wherein the calcining stage includes the use of microwave heating means.

10. A process as claimed in claim 1 and further comprising the preliminary step of forming the synthetic rock components as an aqueous slurry dewatered to form a damp cake of solid particles, drying said damp cake at relatively low temperatures compared with those used in the subsequent process stages, and



manipulating the powder to be in a flowable form.

11. A process as claimed in claim 10, and wherein the process includes precompaction of said damp cake to form the synthetic rock components into granulated form, and presintering at a temperature of the order of 300°C. to improve the mechanical strength of the granules, whereby a flowable product is provided.

12. A process as claimed in claim 1 further comprising the preliminary step of forming the synthetic rock components into a slurry and spray drying the slurry to form fine particles, and presintering the fine particles at temperatures of the order of 300°C. to provide a feed stock in powder form for said mixer.

13. A process as claimed in claim 1, further comprising a preliminary step wherein the synthetic rock components are formed in a sol-gel process, followed by sintering the material at temperatures of the order of 300°C. to produce a flowable powder.

14. A process as claimed in claim 1, further comprising maintaining a non-explosive reducing gas atmosphere in the calcining stage and circulating the gas through an off-gas system and providing operating means to remove any radioactive components in the off-gas.

15. A process as claimed in claim 14 and wherein the reducing gas is selected from the group consisting of substantially pure hydrogen, a mixture of hydrogen and nitrogen and comprising at least 80% hydrogen, and a mixture of hydrogen and nitrogen comprising approximately 3% hydrogen, all percentages being by weight.

16. A process as claimed in claim 1 further comprising:

(a) filling bellows-like containers in sequence with the calcined product in a pouring process, the containers each having a bellows-like cylindrical side wall;

(b) closing each bellows-like container in turn with a lid and welding the container closed; and,

(c) effecting hot uniaxial pressing of each container in turn to cause densification of the contents of the container and the formation of synthetic rock with the radioactive waste immobilized therethrough.

**4806279 : Method of producing impregnated synthetic rock precursor{52}**

INVENTORS : Ramm; Eric J., Lilli Pilli, Australia

ASSIGNEES : Australian Atomic Energy Commission, both of, Australia  
Australian National University, both of, Australia

ISSUED : Feb. 21, 1989

FILED : Dec. 1 , 1986

ABSTRACT: A vibratory processing arrangement including an apparatus comprising three main stages. Namely, a high level waste vibrating impregnator, a vibrating calciner and a vibratory powder mixer. The waste impregnator comprises a downwardly inclined trough having flexible mountings and a vibrator at its upstream end, a hood structure and a series of liquid sprays connected to a high level waste supply tube. The vibratory calciner comprises a downwardly inclined tube connected to a downstream discharge tube. The discharge tube has an inlet pipe for entry of reducing gas. The reducing gas passes upwardly through the tubes to a gas discharge take-off tube near the upstream end of the downwardly inclined tube. A vibrator is tuned to provide the desired flow rate through the downwardly inclined tube. Calcined discharged powder falls downwardly into the vibratory mixer, which has a vibratory actuator and flexible mountings. Titanium powder is introduced into the vibratory mixer through a secondary inlet and is intimately mixed with the calcined discharged powder before being discharged into respective canisters.

CLAIMS

1. A method of producing impregnated synthetic rock precursor comprising :  
feeding particulate synthetic rock precursor into a vibratory conveying means having an elongated path along which the particulate material is progressively moved under vibration,  
spraying the particulate material with a liquid comprising radioactive waste over an extended region of the elongated path such that the liquid is absorbed into the particulate material which continues to advance to the discharge end of the device,  
applying heat over an extended region of said elongated path for

maintaining the synthetic rock precursor in a substantially dry state and causing evaporation of water contained in said liquid, and discharging the impregnated synthetic rock precursor.

2. A method as claimed in claim 1 characterised by the continuous vibratory conveying means having an elongated path extending from spaced upstream and downstream ends.

3. A method as claimed in claim 1 or claim 2 characterised by a temperature of the order of 300°C. being established in the synthetic rock precursor passing along said elongated path.

4. A method as claimed in claim 3, characterised in that the conveying means used has a generally trough-like form and has a vibrating element connected thereto near its upstream end, the downstream end of the vibratory conveyor being mounted and supported in flexible mountings and remaining substantially stationary.

5. A method as claimed in claim 5, characterised by the conveyor means using a multiplicity of spray heads spaced along and above said elongated path for spraying said liquid.

6. A method as claimed in claim 5 and characterised by including taking synthetic rock precursor in powder form and forming the precursor into a granulated form and supplying the granulated form of the precursor to be fed into said vibratory conveying means.

7. A method as claimed in claim 6, further characterised by advancing said impregnated synthetic rock precursor in flowable particulate form into an elongated downwardly inclined tubular duct, establishing vibration of the tubular duct and applying high level heating so as to calcine the synthetic rock precursor during its passage along said duct, and discharging the calcined synthetic rock precursor at the downstream end of the duct.

8. A method as claimed in claim 7 and characterised in that said applied high level heating establishes a temperature of the order of 750°C. in the synthetic rock precursor passing down the duct.

9. A method as claimed in claim 7 and characterised in that said step of establishing vibration of the tubular duct is effected by a vibrator unit connected to the downstream region of the tubular duct, the upstream end of the tubular duct being mounted in flexible mountings and the method further comprising adjusting the frequency of vibrations to control the flow rate of the synthetic rock precursor.

10. A method as claimed in claim 9 and characterised by using a gas circulation system through said tubular duct and controlling the atmosphere within the tubular duct, gas extracted from the tubular duct being filtered to remove volatile radioactive components taken up from the radioactive waste content of the synthetic rock precursor.

11. A method as claimed in claim 10 and characterised by mixing titanium powder into the discharged calcined synthetic rock precursor by using a vibratory conveyor which is downwardly inclined in the downstream direction, the titanium powder being mixed into the synthetic rock precursor near the upstream end of said vibratory conveyor.

12. A method of producing canisters containing compacted, impregnated synthetic rock precursor, the precursor being impregnated with radioactive waste and the canisters being adapted to be treated in a hot pressing operation whereby the radioactive waste is immobilised in a matrix of synthetic rock in the canisters, the method characterised by processing synthetic rock precursor by a method as claimed in claim 11 and further comprising pouring the synthetic rock precursor into a canister having a generally cylindrical form with a bellows like cylindrical wall and flat end walls, closing the canister after pouring the synthetic rock precursor into the canister and effecting a cold precompaction by uniaxial pressing along the axis of the canister.

13. A method as claimed in claim 12 and characterised in that the cold precompaction of each bellows canister is effected using an apparatus comprising a hydraulic press having an upwardly acting ram with a refractory facing thereon for supporting the bottom of the canister, a fixed top abutment, a heating zone immediately below the abutment and adapted to surround the bellows container during the hot uniaxial pressing process and a retractable platen adapted to be inserted laterally into the press below the heating zone such that a bellows canister can be placed on the refractory facing and partially compressed at ambient temperature by upward displacement of the hydraulic press, the platen being removable to permit the press to be displaced upwardly to a higher level whereby the bellows-like canister is inserted within the heating zone and abuts against the top abutment.

14. A method as claimed in claim 8 and characterized in that said step of establishing vibration of the tubular duct is effected by a vibrator unit connected to the downstream region of the tubular duct, the upstream end of the tubular duct being mounted in flexible mountings and the method further

comprising adjusting the frequency of vibrations to control the flow rate of the synthetic rock precursor.

**4808337 : Hot pressing of bellows like canisters (53)**

INVENTORS : Ramm; Eric J., Lilli Pilli, N.S.W. 2229, Australia  
Bukyx; Wilhelmus J., Engadine, N.S.W. 2233, Australia  
Padgett; John G., Engadine, N.S.W. 2233, Australia  
Ringwood; Alfred E., Redhill, A.C.T. 2603, Australia

ASSIGNEES : none

ISSUED : Feb. 28, 1989

FILED : July 14, 1986

ABSTRACT : A compressible bellows type metal canister is used in a hot pressing process for immobilizing high level radioactive nuclear waste material in the form of synthetic rock, the canister comprises a base wall and a corrugated bellows side wall of generally circular cross-section, concentrically arranged within the corrugated side wall is a cylindrical liner. In the center of the base wall a conically-tapered aperture is provided with a filter plug. Diametrically opposed apertures are provided in the base wall and are connected by an outlet pipe for removal of waste gases.

CLAIMS

1. A method of forming synthetic rock incorporating radioactive waste wherein precursor materials for the synthetic rock mixed with radioactive waste are placed in a metal canister, the wall of which includes a bellows like wall structure, the method comprising heating the canister and its contents and maintaining a sufficiently elevated temperature during the application of axial pressure to the canister to cause the formation of synthetic rock and the discharge of gases, and characterised by using a canister including a discharge duct connected to an exhaust gas processing system for discharging gases from within the canister.

2. The method according to claim 1, wherein upstream of the discharge duct a filter structure is provided within the canister and the filter structure retains good gas permeability at high temperature and prevents any solid material escaping from the canister during densification of material being compressed therein.

3. The method according to claim 2, wherein the filter structure comprises a

cap-like structure having apertures therein and co-operating with a base end wall of the canister which has an aperture therein leading to the discharge duct, a cavity being defined between the aperture and the cap and incorporating a filter material whereby ingress of synthetic rock forming materials into the filter during compression of the canister is substantially avoided.

4. The method according to claim 1, wherein the discharge duct is in the form of a bore extending through a base end wall of the canister and terminating in a pipe adapted to be connected to a gas processing system.

5. The method according to claim 1, wherein the discharge duct is in the form of a slot-like recess in the bottom of a base end wall of the canister, the discharge duct is an operating position being closed by co-operation with an upper face of a pressure pad located on the hydraulic ram.

6. The method according to claim 1, wherein a cylindrical screen is provided confining the particulate material to a central zone of the canister and preventing the ingress of this material into the region of the convolutions of the bellows like structure in the cylindrical side wall.

7. The method according to claim 1, wherein the discharge duct terminates in a pipe which communicated with a gas extraction manifold and a suction is applied to enable reliable salvaging of all discharged gas.

8. The method according to claim 7, wherein the pipe is an L-shaped pipe fitting having a horizontal limb rotatably mounted in sealing engagement in the base end wall of the canister and connected to the discharge duct; an arm of the L-shaped pipe fitting extending at right angles to this horizontal limb is adapted to be rotated from an upwardly directed transport position to a downwardly directed location by pivotal action whereby an open tip of the pipe is inserted through a slot in a side wall of an upwardly directed tube which forms the manifold for the extraction system.

9. A method of forming synthetic rock incorporating radioactive waste wherein precursor materials for the synthetic rock mixed with radioactive waste are placed in a metal canister, the canister as being claimed in claim 1, the method comprising heating the canister and its contents and maintaining a sufficiently elevated temperature during the application of axial pressure to the canister to cause the formation of synthetic rock and the discharge of gases.

서 지 정 보 양 식					
수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드		
KAERI/AR-512/ 98					
제목/부제	Synroc의 특징 및 제조방법				
연구책임자 및 부서명	김준형 (핵연료주기폐기물 처리기술개발팀/ 알파폐기물 소각/고화기술개발)				
연구자 및 부서명	정충환, 박지연, 오석진 (원자력재료기술개발팀/기능성재료) 김환영, 김인태 (핵연료주기폐기물 처리기술개발팀/ 알파폐기물 소각/고화기술개발)				
발행지	대전	발행기관	원자력연구소	발행일	1998. 9.
페이지	75 p	도표	유 (o), 무 ( )	크기	26 cm
참고사항	97년 원자력중장기 과제				
비밀여부	공개 (o), 대외비( ), —급비밀	보고서종류	기술현황분석보고서		
연구위탁기관		계약번호			
<p>초록 (300단어 내외)</p> <p>Synroc은 titanate-based 세라믹스로서 호주국립대학의 A. Ringwood 교수가 처음 제안한 고준위 방사성폐기물 고화매질이다. 주요 구성상은 hollandate, zirconolite와 perovskite 이다. 고준위 방사성폐기물중의 핵분열생성물 및 악티나이드 원소의 대부분을 고용체의 형태로 고착할 수 있으며, 지중에서 장시간동안 존재할 수 있다.</p> <p>소결온도가 1200°C에서 20MPa의 압력으로 고온가압소결을 행하면 소결체의 밀도가 높고 강도가 큰 Synroc을 제조할 수 있다.</p> <p>본 기술현황분석보고서에서는 Synroc의 제조방법, 특성 및 물리화학적 특성에 대하여 기술하였으며, 새로운 분말제조방법인 연소합성법의 적용가능성에 대하여 알아보았다. 또한 일본과 호주의 국제공동연구내용 및 Synroc 관련 미국특허를 요약하였다.</p>					
주제명 키워드 (10단어 내외)					
Synroc, 고준위폐기물 처리, 자발착화연소법, 분말합성					



## BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.	Sponsoring Org. Report No.	Standard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/ AR-512/ 98			
Title/Subtitle	Fabrication method and Characterization of Synroc		
P.M. & Div.	Joon-Hyung Kim		
Researcher & Dept.	Choong-Hwan Jung, Ji-Yeon Park, Seok-Jin Oh Hwan-Young Kim, In-Tae Kim		
Pub. Place	Taejon	Pub. Org.	KAERI
Page	75 p	Ill. & Tab.	Yes (o), No ( )
Pub. Date	1998.9.	Size	26cm
Note	-		
Classified	Open (o), Outside ( ), -Class	Report Type	State-of-the-art Report
Sponsoring Org.		Contract No.	
<p>Abstract (about 300 words)</p> <p>Synroc (Synthetic Rock), a titanate-based ceramic originally proposed by Prof. A. Ringwood (ANU) and designed for the immobilization of high level nuclear waste (HLW), consists of three principal phases such as hollandite, zirconolite and perovskite. Nearly all the fission products and actinides in HLW can be incorporated as solid-solution in at least one of these phase. A dense, compact, and mechanically strong form of Synroc can be formed by hot pressing reactive precursor powders at about 1200°C and 20 MPa.</p> <p>In this state-of-the-art report, formulation method and characterizations of Synroc with respect to the crystal structure, the consisting substances, types, etc. were reviewed. Additionally, a new promising powder process, "Combustion Process", was proposed and the properties of the combustion synthesized powder were described. An international co-operative program between JAERI and ANSTO, and US patents for early Synroc research in Australia were also introduced.</p>			
<p>Subject Keyword (about 10 words)</p> <p>Synroc, high level nuclear waste, combustion process, powder processing</p>			