

KAERI/RR-2127/2000

최종보고서

고준위 폐기물 처리·전환 기술개발 Development of High-Level Radioactive Waste Treatment and Conversion Technologies

장수명핵종 전환공정 개발

Development of Chemical Conversion
Process of Long-Lived Radionuclides

연구기관
한국원자력연구소

과학기술부

제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀 하

본 보고서를 “고준위 폐기물 처리·전환 기술 개발” 과제 (세부과제 “장수명핵종 전환공정 개발”)의 최종보고서로 제출합니다.

2001. 5 . . .

주관연구기관명 : 한국원자력연구소

주관연구책임자 : 유 재 형

연 구 원 : 박 진 호

연 구 원 : 이 병 직

연 구 원 : 강 영 호

연 구 원 : 김 응 호

연 구 원 : 권 상 운

연 구 원 : 우 문 식

연 구 원 : 심 준 보

연 구 원 : 안 병 길

연 구 원 : 황 두 성

연 구 원 : 황 성 찬

요 약 문

I. 제 목

장수명핵종 전환공정 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

원자력 발전은 전력을 생산하는 동시에 우리가 원치 않는 방사성 폐기물도 함께 발생시키고 있다. 방사성 폐기물에는 저준위 원전 폐기물뿐만 아니라 고준위 폐기물에 해당하는 사용후핵연료도 포함하고 있는데 이는 수천년 이상의 장기간에 걸쳐 방사선을 방출하는 장반감기 핵종들을 다량 함유하고 있다. 그러므로 고준위 폐기물은 궁극적으로 지하 심층에 처분되어야 하는데, 처분 후 장기간의 주변 환경 감시가 필요하고 천재지변으로 인하여 미래에 방사성 핵종들이 생활환경으로 누출될 수 있는 위험성(risk)마저 내포하고 있다.

그러나 한가지 다행스러운 것은 초우라늄 원소(TRU)나 I-129, Tc-99 와 같은 장수명 핵종들은 인위적으로 핵종변환시킬 수 있고 그렇게 함으로써 반감기가 짧은 핵종 또는 방사능을 띠지 않는 안정 핵종으로 바꿀 수 있는데, 이를 소위 “소멸처리기술”이라 일컫는다. 따라서 소멸처리된 방사성 폐기물은 처분 후 수백년이 지나면 천연에 존재하는 우라늄광 정도의 방사능 수준으로 감소하기 때문에 방사성 폐기물 처분에 따른 환경 오염 가능성을 크게 줄일 수 있다. 장반감기 핵종 가운데 일부 초우라늄 핵종은 핵분열성을 띠므로 핵연료로 사용됨과 동시에 소멸시킬 수 있다. 즉, 초우라늄 원소도 우라늄과 마찬가지로 핵분열에 의하여 반감기가 짧은 핵종으로 바뀌게 되는데, 지금까지의 연구 결과에 의하면 초우라늄 원소는 열 중성자속보다 고속 중성자속에서 핵분열시키는 것이 소멸처리에 더 큰 효과가 있음이 나타나고 있다. 한편, I-129, Tc-99와 같은 핵분열 생성물은 열중성자속에서 중성자 포획에 의하여 각각 안정 핵종인 Xe-130, Ru-100 등으로 바뀔 수 있으므로 핵연료가 아니고 중성자 표적(target)으로 만들어 소멸시킬 수 있다.

장수명 핵종을 핵변환시켜 단수명 핵종으로 바꾸기 위해서는 먼저 장수명 핵종을 단수명 핵종으로부터 분리할 필요가 있다. 사용후핵연료 또는 고준위 폐기물 등의 장수명 핵종을 함유하고 있는 방사성 물질이 일차 처리 대상물이며 그 처리 과정에 요구되는 기술 요건들은 여러 가지가 있다. 즉, 핵확산 저항성을 포함한 기술적 가능성, 처리 과정의 용이성, 경제성 및 안전성 등을 만족시킬 수 있어야 하는데 이는 결코 쉬운 일이 아니며 장기간에 걸쳐 실용화시킬 수 있는 기술 개발이 필요하다.

한편, 핵변환로에 사용될 TRU 핵연료의 화학적 형태도 여러 가지가 고려되고 있다. 즉, metal, nitride, molten salt 등이 그 대상물질로 구상되고 있는데, 이 중 어떤 것이 가장 적합한가 하는 것은 충분한 기초연구가 수행된 이후에 합당하게 결정되어야 할 것이다. 그러나 본 연구에서는 일단 molten salt를 제1 대상물질로 가정하여 전환 목적물로 삼았으며, 따라서 oxide 또는 metal로부터 molten fluoride로 전환시키는 연구를 수행하였다. molten salt를 핵연료로 사용하기 위해서는 핵연료 물질과 중성자와의 상호작용 관점에서 salt의 화학적 형태로 fluoride가 적합하다는 것이 이미 60~70년대 미국의 molten salt reactor 개발 과정에서 규명된 바 있기 때문에 fluoride를 대상으로 전환 및 처리 연구가 수행되었다. 따라서 본 연구에서는 불화물 제조기술 개발을 위시하여 불화물 상태에서의 TRU 회수, TRU/RE 상호분리, 불화물 용융염 재생 등에 관한 기초연구를 실험 위주로 수행하였다. TRU 회수를 위해서는 습식법으로도 여러 가지 방법이 있으나 이는 핵확산에 저촉될 수 있기 때문에 본 연구에서는 핵확산 저항성을 가지고 있는 고온전해분리법을 중심으로 기술 개발을 시도하였다. 고온전해분리법은 '비교적 낮은 공용점을 갖는 용융염을 전해질로 삼아 TRU가 양극에서 용해, 음극에서 석출되는 원리를 이용한 것이다. 용융염에 용해되는 여러 가지 금속 물질 가운데 산화환원 전위가 낮은 것부터 음극에 석출되기 시작하며, 이 원리에 의하여 악틴족 원소를 다른 원소보다 우선적으로 석출시켜 회수할 수 있다. 한편, 이 과정에서 알카리 및 알카리토 금속들은 용융염에 남아 있기 때문에 용융염 처리 과정에서 이들을 제거하여야만 용융염을 다시 재사용할 수 있고 또 방사성 폐기물의 발생량도 줄일 수 있으므로 궁극적으로 건식처리법의 경제성을 높일 수 있다.

우리나라는 1978년 고리 #1가 상용 원자력 발전을 시작한 이래, 현재 원자력 발전용량 13.7 GWe에 해당하는 세계 9위의 원자력 발전 대국이며 그동안 누적되어 온 사용후핵연료가 4700여톤 (2000년 말 현재)에 이르고 있다. 또 고화처리된 원전 폐기물만 하더라도 57,000여드럼에 이르고 있으며 이는 모두 소내 저장고에 임시 보관되어 있다. 그동안 원전 폐기물 처분장의 후보지를 찾기 위하여 정부, 지방자치단체, 한국전력공사, 한국원자력연구소를 비롯한 여러 기관에서 엄청난 노력을 기울여 왔으나 지역 이기주의와 환경 단체의 반대에 부딪혀 번번히 수포로 돌아가고 말았다. 방사능 준위가 낮은 저준위 폐기물의 처분 문제까지도 이러한 마당에 하물며 미래의 고준위 폐기물의 처분 문제는 더욱 더 어려운 난관에 부딪치리라는 것은 쉽게 유추되는 일이다. 더구나 고준위 폐기물을 포함한 사용후핵연료는 세계 어느 나라도 아직 처분을 시도한 바가 없고, 단지 그 안전성에 관한 연구 개발에만 심혈을 기울이고 있을 뿐이다. 작금의 이러한 상황을 살펴보면 P·T cycle의 개발은 실로 중요한 의미를 가지고 있으며 여러 선진국에서 많은 관심을 기울이고 있는 것은 당연한 귀결이다. 또 이 분야의 기술은 어느 한 나라가 전체 기술을 모두 다 개발하기에는 그 경제적 부담이 너무 크기 때문에 여러 나라가 힘을 합쳐 공동으로 개발하는 계획이 구상되고 있다. 우리나라도 앞으로 이 분야의 국제 공동 연구에 적극적으로 참여하여 선진국과 대등한 기술 수준을 확보할 계획이며 그렇게 되기 위하여 우선 자체 기술 수준과 연구의 질을 한층 더 높여 나가고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

위에서 언급한 연구개발 목적 및 필요성에 의거하여 1997.4~2001.3 동안 수행한 연구는 건식 단위 기술 개발에 초점을 맞추었으며 불화용융염 열역학 DATA-BASE 구축, 불화물 제조, 전해정련, 전해제련, 환원추출, 열가수분해(steam pyrohydrolysis) 등의 연구를 다음과 같이 비방사성 실험 위주로 수행하였다.

■ 불화용융염의 열역학적 DATA-BASE 구축

불화용융염의 열역학적 DATA-BASE 구축은 본 연구개발의 효과적인 연구 수행을 위한 기초자료로 작성되었다. DATA-BASE의 주요 내용으로 금속불화물의 Gibbs' Free Energy, Heat Capacity 등과 같은 열역학 자료와 점도, 증기압과 같은 물성 자료 등이 조사되었다. 특히 불화용융염에서 금속불화물의 용해도를 예측할 수 있는 상태도(phase diagram)가 체계적으로 조사되었다. 아울러 본 연구에 사용되는 액체 금속들의 열역학 자료들도 함께 조사되었다.

■ 불화물 제조

사용후 핵연료 중에 함유된 여러 원소들에 대한 불화물 제조 기술을 개발하기 위하여 불화물 제조 실험 장치를 제작하고, 불화반응 실험을 통해 다양한 원소의 불화 특성을 조사하였다.

■ 전해정련

Cyclic voltammetry 측정 실험으로 NdF_3 , GdF_3 , EuF_3 의 분해전압을 측정하였다. 금속의 전착 실험은 Zr, Y, Eu, Nd, Gd에 대하여 수행하였고, 우라늄과 몇가지 란탄족 금속을 섞어 FLINAK과 FLICA 용융염에 대한 분리 성능을 파악하였다.

■ 전해 제련

$LiF-BeF_2$ 용융염에서 전이금속(Nb, Zr)과 우라늄을 분리하기 위하여 각각의 원소에 대한 분해전압 측정 및 전착 실험을 수행하였다. 이때 사용된 전극은 부식성을 고려하여 니켈 전극을 사용하였다. 전착 특성을 파악하기 위하여 전압, 전류, 온도에 대한 영향도 조사하였다. 그리고 전해제련 장치의 제작 및 취급 기술을 확보하는 실험을 수행하였다.

■ 환원추출

$LiF-BeF_2$ 용융염상에서 TRU와 희토류 원소를 분리하기 위한 공정으로 Li 환원제에 의한 환원추출 거동을 실험하였다. 실험에 사용된 불화 용융염은

LiF-BeF₂이며 환원 대상 불화물은 ZrF₄ 등 6 종류로 하였다. 용융염상에서 불화물의 환원 특성을 반응온도, 반응시간 및 환원제 함량 변화에 따라 실험하였으며, 용융염상과 금속 용매상에서의 분배거동을 조사하였다. 그리고 금속 용매에서 환원 금속들의 거동을 고찰하였다.

■ 열가수분해

고온에서 열가수분해 반응을 이용하여 금속산화물 형태로 침전시키기 위한 실험을 수행하였다. 가수분해 반응에 의한 침전분리공정의 타당성을 확인하기 위하여 열역학적 자료를 수집 및 분석하였다. 기초실험으로 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염에서 ZrF₄를 열가수분해시켜 ZrO₂ 산화물로 제조하는 실험을 수행하였다. 아울러 고온 실험 장치의 부식성 및 안전성을 고려한 장치 재질 선정 및 취급을 위한 연구도 수행하였다.

■ 용융염 재생

장수명핵종 전환 기술의 단위공정인 전해정련 및 환원추출 공정에서 발생하는 폐용융염은 그 속에 고방열 및 고방사능을 띠는 Cs 및 Sr 원소가 누적될 경우 재순환이 곤란하다. 본 연구는 장수명핵종 전환공정에서 발생하는 폐용융염으로부터 Cs 및 Sr 원소를 제거하여 용융염의 재순환 가능성을 검토하기 위한 기초연구로 수행되었다. 불화 용융염 매질이 갖는 독특한 특성 및 Cs, Sr 원소의 화학적 특성 등으로 인해 본 연구에서는 전기화학적 환원에 의한 불소 용융염으로부터 Cs 및 Sr 원소를 제거하는 방안에 대해 cyclic voltammetry 방법 및 액체 음극을 사용하는 정전위 전해 (potentiostatic electrolysis) 실험을 통해 조사하였다.

■ 국제공동연구

핵확산 저항성을 갖는 건식 분리 기술 연구개발의 일환으로 FLINAK (LiF-NaF-KF) 불화용융염 매질을 이용하여 마이너 악티나이드 원소군을 분리/회수하는 전해정련 실험을 수행하였다. 이 실험은 화학적 성질이 유사하여 상호 분리가 곤란한 마이너 악티나이드와 희토류 원소의 분리 특성을 조사코자 한 것이다. 글로브박스 내에서 773K의 FLINAK 용융염에 마이너 악티나이드 불화물, GdF₃ 및 NdF₃ 용질을 약 0.3 mol%씩 첨가시켜 가며

potential 0~-2.3V (vs. Ni Q.R.E.)의 범위에서 cyclic voltammetry 방법으로 voltammogram을 얻었다. 또한 마이너 악티나이드 및 희토류 원소가 포함된 FLINAK 용융염을 사용하여 환원전위 범위, -0.8~-2.0V에 걸쳐 0.2V씩 순차적으로 인가전위를 올려가며 정전위 전해 (potentiostatic electrolysis) 실험을 수행하고 각종 원소의 전해석출 거동을 살펴보았다.

IV. 연구개발결과

■ 불화용융염의 열역학적 DATA-BASE 구축

기존 물리화학 DATA-BASE인 HSC, JANAF Table, FACT, NEA data-base, TAPP 등에 수록된 불화용융염 관련 물리화학 자료와 문헌상(ORNL, ANL, LANL 등)에 발표된 물리화학 자료들을 수집하여 본 DATA-BASE를 구축하였으며 그 결과는 별도의 기술보고서로 출간하였다.

■ 불화물 제조

삼상 반응법은 반응식에 포함되는 원소의 경우 반응속도가 느려서 사용 후핵연료의 불화 공정으로 부적합한 반면, 기-고 반응법은 공정이 다소 복잡하지만 효율적으로 불화물을 제조할 수 있었다. 희토류 원소 및 전이 원소 등은 비교적 빠른 속도로 반응하였고, 귀금속 원소는 불화 반응이 전혀 진행되지 않았다. 따라서 귀금속 원소는 용해 공정에서 쉽게 분리할 수 있었다.

■ 전해정련

란탄족 금속 불화물의 분해전압은 순수한 FLINAK의 경우 - 1.85V, EuF_3 은 -1.8V, NdF_3 는 - 1.52V, GdF_3 는 - 1.78V로 측정되었다. 금속의 전해정련 실험에서 Zr은 FLINAK 용융염에서 전착이 잘 이루어졌으나 기타 란탄족 금속 불화물은 전착되지 않았다. 그 이유는 그들의 분해전압이 용융염 그 자체의 분해전압보다 높아 용융염이 먼저 분해되기 때문인 것으로 보인다. 이러한 현상을 억제하기 위하여 용융온도는 높지만 분해전압이 매우 높은 FLICA를 전해질로 사용했을 경우에는 양호한 결과를 얻었다.

■ 전해 제련

불소 용융염(LiF-BeF₂)에 용융되어 있는 전이금속 및 우라늄의 전해제련 실험을 수행하였다. 본 연구에서는 문헌 및 자료를 이용하여 분리 대상 불화물의 전해 특성을 평가하였고 전해제련 실험을 위한 전해 실험장치의 제작 및 개량을 하였다. 그리고 LiF-BeF₂ 용융염에서 전이금속(Nb) 및 Zr, 우라늄, Y(TRU대체원소), Ce(란탄족 대표원소)에 대한 각 원소의 분해전압을 측정하였다. 분해전압은 500℃에서 20mv/sec 주사 속도로 측정한 결과, NbF₅, ZrF₄, UF₄, YF₃, CeF₃에 대해 각각 -0.3, -1.35, -1.4, -1.6, -1.7 volt이었고, LiF-BeF₂ 용융염의 분해전압은 -1.55 volt이었다. 이 결과로부터 전해제련법으로 원소간의 상호 분리가 가능함을 확인하였다. 특히 우라늄의 경우 인가전압 -1.4 volt에서 분리효율이 가장 높았다. 전류효율은 인가전류량이 낮을수록, 그리고 실험 온도 500℃에서 가장 높았다.

■ 환원추출

LiF-BeF₂ 용융염상에서 Li 환원제에 의한 환원추출 거동을 실험하기 위하여 회분식 환원추출 장치를 제작하였다. 실험에 사용된 장치는 알곤 분위기를 유지하면서 교반 속도 조절(20~200rpm)이 가능하며 환원제 투입 및 반응기 내부를 관찰하기 위한 관과 시료 채취부로 구성하였다. 환원제로 사용된 Li의 화학적 활성(chemical activity)을 감소시키기 위해서 제조된 Li-Bi (30-70 at. %)의 XRD 분석 결과, 상온에서의 합금조성은 Bi-LiBi (40-60 at.%)로서 금속간 화합물로 존재하였다. 2 성분계 실험에서 TRU와 유사한 환원거동을 나타내는 ZrF₄의 분배계수는 NdF₃ 보다 약 10⁴ 배 큼을 확인하였다. 다중 불화물의 시간에 따른 환원실험 결과, 약 3~4 시간 후 평형에 도달하였고 환원 온도별 실험 결과, 온도 증가에 따라 Zr의 분배 계수가 증가하는 경향을 보였다.

■ 열가수분해

열역학적 기초자료(JANAF table등) 및 HSC 열역학 계산 코드를 이용하여 금속 불화물의 열가수분해에 의한 분리공정의 타당성을 검토하였다.

그 결과 Zr, 우라늄 불화물은 600°C 이하에서 열가수분해 반응이 가능하며, 란탄족 금속 불화물은 1400°C 이상에서 열가수분해 반응이 가능하였다. ZrF₄ 화합물에 대한 열가수분해반응 실험 결과, 550°C에서 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염에 3시간 반응시켰을 때 전환율은 95%이었다. 그리고 CeF₃의 경우는 1100°C에서 열가수분해 반응이 일어나지 않았으며 이는 열역학적 계산값과 일치하였다. 그리고 진공증류법을 이용하여 950°C, 1x10⁻³ torr에서 침전산화물과 란탄족 불화물을 완전하게 분리할 수 있었다. 또한 부수적으로 탈질까지 열가수분해 반응과 함께 동일 반응기에서 수행할 수 있었다.

■ 용융염 재생

폐용융염으로부터 Cs 및 Sr의 제거 기술 현황을 조사한 바에 의하면 외국에서는 폐염소 용융염으로부터 이들 원소의 제거에 제올라이트에 의한 흡착 공정이 연구된 바 있으며, 정제된 용융염은 재순환이 가능한 것으로 밝혀졌다. 그러나, 폐불소 용융염 내 FP 제거를 위한 흡착 공정의 적용은 불소 용융염의 반응성으로 인해 산화물인 제올라이트의 구조가 파괴되므로 곤란하다. 따라서 본 연구에서는 산소와 수분이 매우 낮은 농도로 제어되는 알곤 글로브박스를 제작하여 이 글로브박스 내에서 모든 전해 실험을 수행하였다. 500°C에서 CsF 및 SrF₂ 용질의 농도를 약 1 mol%로 하여 여러 가지 주사속도(scanning rate)로 실험을 하였다. 실험에서 얻은 Cyclic Voltammogram(CV)으로부터 용질인 Cs 및 Sr의 불소 용융염 내에서 산화환원 반응 특성 및 확산계수 등에 대한 정보를 얻을 수 있었다. 또한 Pb 액체 음극을 사용한 불소 용융염의 전해환원에 의한 FP의 제거에서는 Pb-Sr 및 Pb-Cs 금속간 화합물 형성에 의하여 Cs 및 Sr 불화물의 표준 분해전압이 저하되는 것으로 파악되었다.

■ 국제 공동연구

마이너 악티나이드 전해정련 연구는 영국의 AEA Technology와 국제 공동 연구로 수행하였다. 전해 실험에 사용한 마이너 악티나이드 불화물은 AEAT의 Harwell 시설에서 마이너 악티나이드 금속이나 그 산화물로부터 합성하였다. 실험에서 얻은 Cyclic Voltammogram으로부터 FLINAK 용융염의 순도를 확인하였으며, 용질이 첨가되지 않은 FLINAK 용융염의 CV 피크 형태에 대해

여 주사속도의 영향은 없었고 재현성 있는 결과를 얻을 수 있었다. FLINAK 용매의 분해전압은 약 $-1.95V$ (vs. Ni Q.R.E.)로 측정되었다. 작용전극의 재료로 사용된 순도 99.9% 이상인 니켈은 본 실험 조건 하에서 안정성이 있음을 확인하였다. FLINAK 용매에 마이너 악티나이드, Gd 및 Nd 등을 순차적으로 첨가시킨 용융염 혼합물계 각각에 대한 CV 특성피크를 얻었으며, 이 피크들은 $-0.8 \sim -2.0V$ (vs. Ni Q.R.E.)에 걸쳐 정전위 전해 실험의 거동을 사전 예측하는 데 활용되었다. 또한, 온도 773K에서 니켈선 음극과 마이너 악티나이드 금속을 양극으로 사용한 정전위 전해 실험으로부터 각각의 환원 전위에서 전착물을 얻었고, 전해시간 변화에 따른 연속적인 응답전류 변화의 거동도 얻었다. 각 인가전위에서 얻은 음극 전착물 및 채취한 용융염 시료의 표준 γ -spectroscopy, ICP-OES 분석 결과로부터 FLINAK 불소 용융염 내 마이너 악티나이드 원소의 분해전위 및 전착 특성 등을 파악하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

장수명 핵종을 단수명 핵종으로 바꾸는 과정은 다음과 같다. 즉, ①소멸처리 대상물 선정 → ②장수명 핵종분리 → ③화학 전환 → ④핵변환로 장전, 연소 → ⑤핵변환로 배출 → ⑥잔존 장수명 핵종 회수 → ③④⑤⑥반복 수행. 따라서 본 연구에서 얻어지는 연구 결과는 위의 과정에서 ②③⑥의 기술 확립에 기여할 것이다. 또 기술 개발은 단계적으로 수행할 필요가 있는데 기술 개발 단계를 크게 분류해 보면 (i)기술적 타당성 검증 → (ii)건설처리 단위기술 개발 → (iii)고온용융염 취급기술 개발 → (iv)공정 확립 → (v)실증시험 → (vi)기술완성과 같다. 따라서 본연구의 제1단계에서 수행한 연구결과는 이 가운데 (ii)에 적용될 것이며 향후 (iii)~(vi)의 과정을 순차적으로 개발함으로써 기술의 완성에 이를 수 있고 궁극적으로 P-T cycle의 완성을 이루어 고준위 폐기물 관리 기술을 혁신시킬 수 있을 것이다.

고준위 폐기물 관리에 있어 P-T cycle 이 적용된다면 이는 여러 가지 측면에서 실로 엄청난 이점을 가져올 수 있을 것이다. 그러나 일부 계층에서는 영구처분 방안과 비교해 볼 때 기술개발 비용과 소멸처리 비용이 추가로 더 들어가야 하기 때문에 경제성 측면에서 이 기술의 매력은 없다고 주장하

지만 이는 아래에 기술한 경제적 正의 효과로 충분히 만회할 수 있을 것으로 전망되고 있다(1999년 미국 DOE에서 발간한 “A Roadmap for Developing Accelerator Transmutation of Waste Technology” 참조). 우리나라 입장에서 장수명 핵종 소멸처리 효과를 기술적, 경제적, 사회적 측면에서 살펴보면 다음과 같이 요약해 볼 수 있을 것이다.

i) 기술적 측면

우리나라는 아직 사용후핵연료의 궁극적인 관리 방안 (재활용/영구처분)을 결정하지 못 하고 있다. 그러나 본 기술 개발이 완성된다면 사용후핵연료 관리에 대한 국가 정책 결정을 명확하게 할 수 있을 것이다. 이와 아울러 폐기물의 재활용 효과와 핵비확산에 대한 투명성도 함께 제시할 수 있을 것이다. 또 분리된 우라늄은 천층처분이 가능하기 때문에 처분 조건을 대폭 완화시킬 수 있고 이는 처분의 용이화와 처분 비용의 절감으로 이어져서 경제적 측면에서도 이점을 가져올 것이다.

ii) 경제적 측면

TRU는 핵변환 과정에서 소멸되는 동시에 에너지원으로 활용되어 전력 생산을 가능케 하므로 이는 P-T cycle의 경제성 분석에서 두가지 측면의 正의 효과를 가져온다. 한가지는 생산된 전력 그 자체의 경제적 가치이고, 또 하나는 장수명 핵종의 소멸에 의한 처분 용이성 증가와 처분 후의 환경오염 위험도 (risk) 제거로 인한 처분 비용 저감 가능성, 또한 우라늄의 천층처분에 따른 처분 비용의 절감이다.

iii) 사회적 측면

우리나라는 국토가 좁고 인구 밀도가 높기 때문에 방사성폐기물 처분장

후보지를 물색하기가 결코 용이하지 않다. 또 어느 지방이나 주민들의 지역이기주의가 팽배하여 원자력을 포함한 혐오 시설의 인근 유치를 극력 반대하고 있어 이는 심각한 사회적 문제로 대두되고 있다. 이와같이 방사성 폐기물 관리가 매우 어려운 실정에 놓여 있으며 정치적, 사회적 문제로까지 확대되고 있는 바, 장차 소멸처리기술이 실현된다면 이는 원자력 사업에 대한 대국민 신뢰성을 크게 회복시킬 수 있는 계기가 될 수 있을 것이며 무엇보다도 장수명핵종의 누출에 의한 환경 훼손 가능성을 근본적으로 제거해버림으로써 미래의 환경 보전을 꾀할 수 있다는 데에 그 의의가 크다고 하겠다.

여 백

SUMMARY

(영문요약문)

I. PROJECT TITLE

Development of Chemical Conversion Technology of Long-lived Radionuclides

II. OBJECTIVE AND IMPORTANCE

Nuclear power generation produces electricity and radioactive wastes as well, but the latter one is not desirable. Out of the radioactive wastes, there are spent fuels that contain an appreciable amount of long-lived radionuclides. These high-level radioactive wastes should be disposed of in a deep underground repository, requiring long-term environmental monitoring around the disposal site because there is the risk of radionuclide release into the environment due to a probably natural disaster. However, it is fortunate that the long-lived radionuclides can be artificially transmuted to short-lived or stable nuclides by the technology of so-called "nuclear transmutation". The radiotoxicity of the transmuted waste would be greatly reduced to the level of natural uranium ore in several hundred years, otherwise it will take several hundred thousand years if it depends only on natural decay. Some transuranium nuclides are fissionable and thus they will be able to serve as fuel materials while being transmuted by nuclear fission. It is known that they undergo easier fission in fast neutron flux rather than in thermal neutron flux. On the other hand, the long-lived fission products such as I-129 and Tc-99 can be transformed into such stable nuclides Xe-130 and Ru-100, respectively, by the neutron captures which occur more

favorably in thermal neutron flux. Therefore, they can be loaded as irradiation targets other than nuclear fuels in the transmutation system.

Before transmutation, however, the long-lived radionuclides must be partitioned from nuclear wastes and then converted into a suitable fuel or a target for transmutation. As for partitioning technology, it is desired that several requirements should be met in order to favorably practicalize it into the P-T cycle. The general requirements being considered in a few countries lie in technical feasibility, proliferation resistance, safety, safeguards and economy, etc. Intensive studies will be needed to overcome those difficulties. In parallel with partitioning, a transmutation fuel must be also developed for transmutation. Such types of transmarine fuel as metal, nitride, and molten salt are taken into account in some countries. In this study, however, molten salt was chosen as an objective fuel type because an accelerator driven subcritical reactor is being studied as a parallel R&D project in KAERI. If a molten salt is chosen as a fuel type, then the material of molten salt should be fluoride in the aspect of interaction between fuel material and neutron. This was already studied in the development of molten salt reactor in the ORNL during the period of 1960s and 1970s. Accordingly, the studies of electrorefining, electrowinning, molten salt regeneration, and data base establishment in this work were all based on fluorides. The preparation of fluorides from metals and oxides were also examined in this study. The electrorefining and electrowinning were chosen as key technologies for partitioning actinide groups, which can be applied as proliferation resistant technologies. When a eutectic fluoride salt containing various actinides and fission products is electrolysed, actinide elements can be preferably deposited on the cathode at a certain electropotential, enabling the recovery of actinide elements

in a group. The difference in Gibbs free energy of formation of each fluoride enables the selective deposits of metals by controlling the electropotential between the anode and cathode. The alkaline and alkaline earth elements retained in the medium salt must be removed in the process of salt regeneration in order to recycle the medium salt, which reduces the radioactive waste generation and thus ultimately raises the process economy.

Since the Kori #1 entered commercial nuclear power generation in 1978, Korean nuclear power generation capacity has gradually increased, accounting for 13.7 GWe as of the end of 2000, which is ranked as 9th in the world. The cumulated spent fuels and solidified low-level waste are about 4700 MT and 57000 drums, respectively, that are all stored at AR storage facilities. In the mean time, a lot of efforts have been made from relevant sectors of government, local autonomy government, KEPCO and KAERI in Korea in order to find a suitable candidate site for the low-level waste repository, but it has never succeeded yet due to strong objection of local resident people as well as environmental movement groups. So it is inferred that a high-level waste repository would cause more severe objections in siting in the future. In addition, no other countries in the world have ever disposed high-level wastes including spent fuels even though quite intensive studies for safe disposal are being carried out. With this background in Korea, the technology of P•T cycle may be a meaningful alternative for the spent fuel management in the future since it will serve as a useful method to eliminate most of the long-lived radionuclides by transmutation before disposal. However, it will take a long time and lots of cost to develop and practicalize the technology. Therefore, a preparation of international joint development plans is being taken into account in several countries in order to reduce the economic burden for relevant R&D. In KAERI, we are

also so eager to join international programs in this area in order to increase the potentials of technology.

III. CONTENTS AND SCOPE OF THE PROJECT

This study has been carried out during Apr. 1997 - Mar. 2001 with a focus on the development of unit processes of pyrochemical partitioning. The work scope touched upon is as follows: establishment of physicochemical data base of various metal fluorides, preparation of fluorides, electrorefining, electrowinning, salt regeneration, and steam pyro hydrolysis, etc. The experimental work was done with lab-scale inactive tests.

■ Establishment of physicochemical data base for metal fluorides

The physicochemical properties of various metal fluorides were collected from literature and such existing data bases as HSC, JANAF table, FACT, NEA data base, and TAPP etc. The data base includes the Gibbs' free energies of formation, heat capacities, and some physical properties such as viscosities and vapor pressures for various metal fluorides. Some phase diagrams of eutectic molten fluorides are also plotted.

■ Preparation of metal fluorides

A gas-solid type fluorination system was prepared in order to measure reaction yields and rates at various reaction conditions. Such metals and metal oxides as were selected to test their reaction behaviors with HF and/or H₂ in the fluorination.

■ Electrorefining

Decomposition potentials of lanthanide fluorides NdF_3 , GdF_3 , and EuF_3 were obtained by the cyclic voltammetry in the molten salt electrolysis. Electrodeposition experiments were then carried out with zirconium, yttrium, europium, neodymium, and gadolinium using two types of medium salts, namely, FLINAK and FLICA.

■ Electrowinning

Some electrowinning equipment was prepared with Nickel electrodes that are corrosion resistive in molten fluorides. Niobium and zirconium were chosen as objective materials to be electrolysed because the former is a representative of transition metals and the latter can be used as a surrogate of uranium, the decomposition potentials of Niobium and zirconium were measured in the medium LiF-Bef_2 . Then electrodeposition tests were conducted at various conditions and the effects of electropotential, current, and bath temperature on deposition behavior were investigated.

■ Steam pyrohydrolysis

Precipitation of metal oxides by steam hydrolysis in a molten salt was tested in order to investigate its feasibility as a partitioning method of the actinide group. ZrF_4 was chosen as a surrogate material and its oxidation behavior was investigated.

■ Regeneration of the medium salt

The medium salt is contaminated by fission products in the

partitioning process and thus it must be cleaned up in order to be recycled to the process, Recycling of the salt will reduce radioactive waste generation and finally increase the process economy. In this work, cesium and strontium were chosen as major contaminants of the molten salt and their removal was studied by means of the potentiostatic electrolysis. Cesium and strontium can be removed from the salt by being electrochemically reduced to metal form and then transported into the liquid cathode such as molten lead.

IV. R&D RESULTS

- Establishment physicochemical data base for metal fluorides

The collected data were systematically rearranged and published as a separate data base report. This data base will serve as a guideline in plotting experimental schemes of various unit processes.

- Preparation of metal fluorides

The gas-solid reaction of fluorination from metals was compared with the three-phase(gas-molten salt-solid) reaction in terms of reaction rate. Though the former is a little more complicated than the latter in process, it was proved to be more efficient in the aspect of reaction rate. The gas-solid reactions for rare earth and transition metals were found to be fast, but noble metals were never fluorinated in the system, enabling them to be easily separated in the following dissolution process.

- Electrorefining

The decomposition potentials of EuF_3 , NdF_3 , and GdF_3 in FLINAK

were measured as -1.85V , -1.52V , and -1.78V , respectively, while that of the medium salt itself was obtained as -1.85V . This result shows that the lanthanide would not be well separated from the molten salt by electrodeposition because FLINAK itself tends to be decomposed together with lanthanide fluorides. In this work, therefore, FLICA, that has comparatively higher decomposition potential and higher eutectic temperature, was replaced as a medium salt, showing a good deposition behavior for the lanthanide.

■ Electrowinning

Electrowinnings of niobium, and zirconium was tested by using $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ as a medium salt. First, the decomposition potentials of niobium, zirconium, uranium, yttrium, and cerium were measured by means of voltammetry at 500°C and 20 mv/sec scanning rate. The results were obtained as -0.3 , -1.35 , -1.4 , -1.6 , -1.7 V , respectively, for NbF_5 , ZrF_4 , UF_4 , YF_3 , and CeF_3 , while -1.55 V for medium salt itself. Based on these results, the electrodeposition of niobium with zirconium anode was conducted to obtain a favorable deposition on the cathode. Zirconium, then, was deposited on the cathode by using beryllium anode.

■ Steam pyrohydrolysis

The feasibility of oxidation of fluorides in a molten salt by steam hydrolysis was investigated by using the thermodynamic data base of HSC and JANAF table to give a favorable information that zirconium and some actinide fluorides can be oxidized and precipitated below 600°C . In the experiments with zirconium in $\text{LiF} - \text{BeF}_2 - \text{ZrF}_4$, 95% of transformation occurred in three hours at 550°C . After precipitation of oxide, the salt components, even when lanthanide fluorides were included, could be removed by vacuum evaporation at 950°C , 1×10^{-3} torr.

■ Regeneration of the medium salt

Though used medium salts of molten chlorides were reported to have been cleaned up by the adsorption with zeolites. However, molten fluorides are so reactive with zeolites, destroying the oxide structure of zeolites. Therefore, another method was introduced and tested in this work. The potentiostatic electrolysis was put to test in a specially designed glove box. As a result, decompositions of CsF and SrF₂ occurred at lower potentials than their standard decomposition potentials obtained from the cyclic voltammetry, which seems to be ascribed to the formation of such inter-metallic compounds as Pb-Sr and Pb-Cs in the molten lead.

V. PROPOSALS FOR APPLICATION

Long-lived radionuclides are transmuted to short-lived radionuclides by the following steps : ① selection of an object for transmutation ② partitioning of long-lived radionuclides ③ conversion to fuel/target ④ transmutation ⑤ unloading and transportation to the recycle system ⑥ repeat of ③④⑤⑥. Accordingly, the results of this work will contribute to the steps of ②③⑥. The development of partitioning technology should also be done stepwise as (i) feasibility study (ii) development of pyro-unit processes (iii) development of the technology for molten salt treatment (iv) establishment of pyroprocess (v) demonstration test (vi) practicalization. This work corresponds to the step of (ii) in the series of technology development steps. If a P-T cycle is adopted to the management of high-level wastes, it will bring a lot of benefits in economic and social points of view apart from the technological aspects. However, some people insist on that the P-T cycle does not have any economic merits on account of that it needs additional cost for technology development as well as partitioning and transmutation itself. But, on the contrary with that insists, there are also some

positive factors that can recuperate the economic loss (refer to the report " A Roadmap for Developing Accelerator Transmutation of Waste Technology " issued by US DOE in Oct. 1999). The positive factors postulated under the Korean situation can be summarized as follows :

i) Technological aspect

The ultimate policy (Recycle or Final Disposal) for spent fuel management in Korea has not been decided yet. However, if the P-T cycle is based on the non-proliferation as well as has an economic benefit in the future, it will contribute to the decision of the final policy. In addition, the transparency of non-proliferation for the recycle of nuclear wastes would be revealed as well. The separated uranium would be disposed of in a shallow land repository, greatly mitigating regulative disposal conditions and therefore lowering the disposal cost.

ii) Economic aspect

Two positive effects can be brought from the P-T cycle in an economic point of view. One of them is the electricity itself coming from the power generation by the transmutation system and another one is cost reduction in final disposal assigned by the elimination of long-lived radionuclides as well as the implementation of shallow land disposal of uranium.

iii) Social aspect

Since Korea has a small territory whereas the population density is high, it is not so easy to find a suitable candidate site for the repository of nuclear wastes. In addition, regional egoism of resident people is so large in every district and it hampers the building of disgested facilities in their vicinity. Under this background, the transmutation technology will serve as the most favorable alternative

in the management of high-level wastes in Korea and do the role of recovering credibility for nuclear safety. Furthermore, it has a great advantage in terms of diminishing the risk of environmental contamination by the probable release of radionuclides from the repositories.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	1
Chapter 2. State of the arts	4
Chapter 3. R&D contents and results	16
Section 1. Metal fluoride preparation	16
1.1 Introduction	16
1.2 Fluorination availability of various elements	17
1.3 Fluorination by three-phase reaction	20
1.4 Fluorination by gas-solid reaction	30
1.5 Conclusion	61
Section 2. Electrowinning	62
2.1 Equipment	62
2.2 Decomposition potential for $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ZrF}_4$	62
2.3 Decomposition potential for $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{NbF}_5$	67
2.4 Decomposition of $\text{LiF}-\text{BeF}_2$	68
2.5 Recovery of Zr from $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ZrF}_4$	70
2.6 Decomposition potential of UF_4	82
2.7 Effects on the separation of uranium	83
Section 3. Electrorefining	87
3.1 Decomposition potential of metal fluorides	87
3.2 Experimental	94
3.3 Preparation of multi-stage glove-box	121
Section 4 Reductive extraction	128
4.1 Introduction	128
4.2 Theoretical background	128
4.3 Experiment	134
4.4 Results and discussion	144
4.5 Concluding remarks	163

Section 5. Separation of oxides by pyrohydrolysis and vacuum distillation	165
5.1 Conversion process	165
5.2 Precipitation of ZrO ₂ by pyrohydrolysis from LiF-BeF ₂ -ZrF ₄	179
5.3 Leaching of ZrO ₂ from LiF-BeF ₂ -ZrF ₄ /ZrO ₂ by using distilled water	208
5.4 Recovery of ZrO ₂ from LiF-BeF ₂ -ZrF ₄ /ZrO ₂ by vacuum distillation	225
5.5 Conclusion	252
Section 6. Regeneration of molten salt	255
6.1 Theory and literature review	255
6.2 Experimental	262
6.3 Results and discussion	267
6.4 Conclusion	309
Section 7. International Joint Research	310
7.1. Introduction	310
7.2. Properties of LiF-NaF-KF Fluoride Molten Salt	311
7.3. Experimental	312
7.4. Results and Discussion	320
7.5. Conclusions	332
Chapter 4. Attainment of the R&D objective	333
Chapter 5. Applicability of the results	337
Chapter 6. References	339
Appendix	345

LIST OF TABLES

Table 1-1. The most suitable reaction models for the fluorination of Zr and some rare earth oxides	52
Table 2-1. Experimental conditions and results of decomposition voltage measured	82
Table 3-1. Approximation free energies of formation selected fluorides and chlorides at 725°C	87
Table 3-2. Standard electromotive forces for single, solid, or molten metallic fluorides	93
Table 3-3. The yield and current efficiency on temperature	101
Table 3-4. Comparison of rare earth concentration between salt and deposit	119
Table 4-1. Initial conditions for the equilibrium reductive extraction experiment at 500°C	138
Table 4-2. Properties of the chemical reagents	140
Table 4-3. Initial conditions for the reductive extraction experiment	141
Table 4-4. Initial conditions for the reductive extraction experiment	141
Table 4-5. Initial conditions for the reductive extraction experiment	142
Table 4-6. Initial conditions for the equilibrium reductive	142
Table 4-7. Solubilities of the metals in liquid Bi	149
Table 5-1. Physical properties of various metal fluorides	177
Table 5-2. Experimental conditions for pyrohydrolysis of ZrF ₄ in the LiF-BeF ₂ -ZrF ₄ molten salt	184
Table 5-3. Experimental conditions and results of the vacuum distillation.	234
Table 5-4. Physical constants of some compounds	245

Table 6-1. Oxidation potential vs HF/H ₂ electrode, LiF-BeF ₂ molten salt, T=1000 K (Calculated thermodynamic data for ATW)	259
Table 6-2. Effect of potential scan rate on cathodic peak potential ($E_{p,c}$) and half-peak potential($E_{p/2,c}$) Cs with the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C	281
Table 6-3. Effect of potential scan rate on anodic peak potential ($E_{p,a}$) and half-peak potential($E_{p/2,a}$) Cs with the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C	281
Table 6-4. Effect of potential scan rate on cathodic peak potential ($E_{p,c}$)and half-peak potential($E_{p/2,c}$) Sr with the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C	284

LIST OF FIGURES

Fig. 1-1. Gibbs' free energies for various fluoride formations from metals	18
Fig. 1-2. Gibbs' free energies for various fluoride formation from oxides	19
Fig. 1-3. Schematic diagram of 3-phase fluorination system	25
Fig. 1-4. Dissolution fractions for various mole fractions of HF	26
Fig. 1-5. Dissolution fraction of Zr vs. HF mole fraction	27
Fig. 1-6. Effect of loading condition of Zr on dissolution fraction	28
Fig. 1-7. Comparison of dissolution fraction of Zr, UO ₂ and CeO ₂	29
Fig. 1-8. Two stage process for fluorination	31
Fig. 1-9. Schematic diagram of gas-solid reactor	32
Fig. 1-10. XRD patterns for the fluorination of zirconium particles (a) before fluorination, (b) after fluorination	35
Fig. 1-11. Effect of total gas flowrate on fluorination of Zr	36
Fig. 1-12. Effect of mole fraction of HF gas on fluorination of Zr	37
Fig. 1-13. Fractional conversion of Zr vs. temperature	39
Fig. 1-14. Effect of zirconium particle diameter on the fractional conversion	40
Fig. 1-15. Fractional conversion of Zr vs. $t/t_{0.5}$ calculated from various solid state reaction equations	41
Fig. 1-16. Arrhenius plot for hydrofluorination of zirconium particles	43

Fig. 1-17. Reaction time to fluorinate zirconium sphere calculated from three dimensional diffusion - controlled model	44
Fig. 1-18. Calibration chart for the measurement of CeF_3 content.	46
Fig. 1-19. Fractional conversion of CeO_2 particles ($5\mu m$) at 300 and 500°C	47
Fig. 1-20. Fractional conversion of CeO_2 particles (3mm) at 300, 400 and 500°C	48
Fig. 1-21. Hydrofluorination of CeO_2 by three phase reaction and gas-solid reaction methods	49
Fig. 1-22. Fractional conversion of CeO_2 vs. $t/t_{0.5}$ calculated from various solid state reaction models	53
Fig. 1-23. Fractional conversion of Eu_2O_3 particles with time	54
Fig. 1-24. Fractional conversion of Eu_2O_3 vs. $t/t_{0.5}$ calculated from various solid state reaction models	55
Fig. 1-25. Fractional conversion of Nd_2O_3 particles with time	56
Fig. 1-26. Fractional conversion of Nd_2O_3 vs. $t/t_{0.5}$ calculated from various solid state reaction models	57
Fig. 1-27. XRD patterns for the hydrofluorination reaction of Ag (a)Ag powders, (b)fluorination at 500°C, 5h, (c)fluorination at 700°C, 5h	58
Fig. 1-28. XRD patterns for the hydrofluorination reaction of Pd(a)Pd powders, (b)fluorination at 500°C, 5h (c)fluorination at 700°C, 5h	59
Fig. 2-1. Schematic diagram of experimental apparatus for electrowinning.	63
Fig. 2-2. The photograph of experimental apparatus for electrowinning of molten salts.	63
Fig. 2-3. Decomposition voltage of $LiF-BeF_2-ZrF_4$ molten salt with scan rate : 500°C	65
Fig. 2-4. Decomposition voltage of $LiF-BeF_2-ZrF_4$ molten salt with temperature; 20mV/sec.	66

Fig. 2-5. Decomposition voltage of LiF-BeF ₂ -NbF ₅ , LiF-BeF ₂ -ZrF ₄ and LiF-BeF ₂ molten salts; 20mV/sec, 500°C.	67
Fig. 2-6. Deposition of LiF-BeF ₂ salt with applied voltage; 5 hours, 500°C.	69
Fig. 2-7. XRD patterns of LiF-BeF ₂ molten salts with applied voltage.	70
Fig. 2-8. Voltammetric scanning of the molten salts ;20mV/sec,500°C.	73
Fig. 2-9. Deposition of LiF-BeF ₂ salt with applied voltage.	74
Fig. 2-10. XRD patterns of LiF-BeF ₂ salt deposited with applied voltage.	74
Fig. 2-11. Deposition of Zr metal with applied voltage.	76
Fig. 2-12. Concentrations of Li, Be, Zr deposited with applied voltage.	76
Fig. 2-13. Deposition of Zr metal with applied current.	79
Fig. 2-14. Current efficiency of Zr metal deposited with applied current.	80
Fig. 2-15. Deposition of Zr metal with temperature of molten salt bath.	80
Fig. 2-16. Current efficiency of Zr metal deposited with temperature of molten salt bath.	81
Fig. 2-17. Deposition of LiF-BeF ₂ -UF ₄ salts with applied voltage.	85
Fig. 2-18. Separation ratio of Li,Be, and U with applied voltage; 500°C.	85
Fig. 2-19. XRD patterns of the U-metal deposited and the LiF-BeF ₂ -UF ₄ salt.	86
Fig. 3-1. The typical cyclic voltammogram for FLINAK	88
Fig. 3-2. The typical cyclic voltammogram for EuF ₃	88
Fig. 3-3. The typical cyclic voltammogram for NdF ₃	89
Fig. 3-4. The typical cyclic voltammogram for GdF ₃	89
Fig. 3-5. The effect of decomposition voltage on temperature	90
Fig. 3-6. Systematic diagram of experimental apparatus	95
Fig. 3-7. The leak of molten salt through graphite pore	96
Fig. 3-8. The broken graphite crucible by anode effect	97
Fig. 3-9. The effect of current variation by anode effect	97

Fig. 3-10. Cyclic voltammogram of zirconium fluoride	105
Fig. 3-11. Deposits obtained from electrorefining of zirconium metal(FLINAK, 550°C)	106
Fig. 3-12. Deposition rate on the applied voltage	106
Fig. 3-13. Zirconium recovery yield on applied voltage	107
Fig. 3-14. Zirconium and nickel concentration in deposit on applied voltage	108
Fig. 3-15. Chronopotentiogram at low applied voltage	108
Fig. 3-16. Chronopotentiogram at high applied voltage	109
Fig. 3-17. The deposit fallen off from the cathode(bottom part)	110
Fig. 3-18. Chronopotentiogram for yttrium deposition(FLINAK)	111
Fig. 3-19. Chronopotentiogram for yttrium deposition(LiF-NaF)	111
Fig. 3-20. The cyclic voltammogram of FLICA	112
Fig. 3-21. The deposit of yttrium in FLICA	112
Fig. 3-22a. Chronopotentiogram for europium deposition	113
Fig. 3-22b. Chronopotentiogram for europium deposition	114
Fig. 3-22c. Chronopotentiogram for europium deposition	114
Fig. 3-23. Chronopotentiogram for mixed metal deposition	115
Fig. 3-24. Chronopotentiogram for mixed metal deposition(FLICA)	116
Fig. 3-25. Deposits of mixed metal	116
Fig. 3-26. Chronopotentiogram at -1.6V	117
Fig. 3-27. Chronopotentiogram at - 1.4V	117
Fig. 3-28. Chronopotentiogram at - 1.2V	118
Fig. 3-29. Deposition rate of mixed metal on applied voltage	119
Fig. 3-30. The zirconium and uranium concentration in deposit	120
Fig. 3-31. The photograph of glove-box	125
Fig. 3-32. The systematic design of glove-box	126
Fig. 3-33. The control system of glove-box	127

Fig. 4-1. Phase diagram of LiF - BeF ₂ system	131
Fig. 4-2. Viscosity of the BeF ₂ -LiF salt at 600°C	132
Fig. 4-3. Temperature dependence of the surface tension of LiF-BeF ₂ binary melt	133
Fig. 4-4. Schematic drawing of the apparatus for reductive extraction	135
Fig. 4-5. Binary phase diagram of Li - Bi system	136
Fig. 4-6. Sample preparation for the measurement of reduced metal behavior in the Bi phase	143
Fig. 4-7. Concentration variations of Zr and Nd in LiF-BeF ₂ with the addition of Li at 500°C	145
Fig. 4-8. Distributions of Zr and Nd between LiF-BeF ₂ (67-33 mol%) and bismuth phase at 500°C	146
Fig. 4-9. Concentration variations of fluoride elements in LiF-BeF ₂ with the reduction time at 500°C	147
Fig. 4-10. Concentration variations of reduced metals in Bi with the reduction time at 500°C	148
Fig. 4-11. Concentration variations of fluoride elements in LiF-BeF ₂ with the reduction time at 600°C	150
Fig. 4-12. Concentration variations of reduced metals in Bi with the reduction time at 600°C	151
Fig. 4-13. Concentration variations of fluoride elements in LiF-BeF ₂ with the reduction time at 700°C	152
Fig. 4-14. Concentration variations of reduced metals in Bi with the reduction time at 700°C	153
Fig. 4-15. Concentration variations of fluoride elements in LiF-BeF ₂ reduction time at 700°C	155
Fig. 4-16. XRD patterns of Li-Bi(30-70 at %) alloy	156

Fig. 4-17. XRD patterns of Zr in the Bi phase.	157
Fig. 4-18. XRD patterns of Nd in the Bi phase.	157
Fig. 4-19. EPMA analysis of top(A), 2nd(B), 3rd(C), and bottom(D) layers of Bi-phase after reductive extraction of multi- component fluorides by Li ...	160
Fig. 4-20. Spectrum analysis of the spot of figure 4-19(C)	161
Fig. 4-21. Distributions of reduced metals in the Bi phase	162
Fig. 4-22. XRD patterns of reduced metals in the Bi phase	164
Fig. 5-1. The gas-fluoride separation process	167
Fig. 5-2. A reprocessing cycle of molten salt blanket fuel	168
Fig. 5-3. A conceptual flow sheet of metal fuel cycle for blanket fuel	171
Fig. 5-4. Gibb's free energy of formation for the reaction of $UF_4 + F_2 = UF_6$ with temperature.	172
Fig. 5-5. Gibb's free energies of formation for various pyrohydrolysis of metal fluorides with temperature	175
Fig. 5-6. Gibb's free energies of formation for various pyrohydrolysis of lanthanide fluoride with temperature	176
Fig. 5-7 SEM photograph of the $LiF-BeF_2-ZrF_4$ salt and ZrO_2 formed by pyrohydrolysis	177
Fig. 5-8. Gibb's free energies of formation for the reduction of various metal fluorides with temperature	178
Fig. 5-9. Photograph of experimental apparatus for pyrohydrolysis	180
Fig. 5-10. Schematic diagram of experimental apparatus for pyrohydrolysis	180
Fig. 5-11. Photograph of experimental apparatus for vacuum distillation	182
Fig. 5-12. Schematic diagram of experimental apparatus for vacuum distillation	182
Fig. 5-13. Conversion ratio of ZrF_4 to ZrO_2 with reaction time.	187

Fig. 5-14. The change of mean particle size of ZrO ₂ with reaction time.	187
Fig. 5-15. Particle size distribution of ZrO ₂ with reaction time.	188
Fig. 5-16. Estimated variation of dissolved-oxide concentration with ZrF ₄ content in (2LiF-BeF ₂)/ZrF ₄ salt saturated with ZrO ₂	188
Fig. 5-17. SEM photographs of ZrO ₂ formed by steam pyrohydrolysis with reaction time.	190
Fig. 5-18. XRD pattern of ZrO ₂ formed by steam pyrohydrolysis; 2hours reaction, 600°C.	191
Fig. 5-19. Conversion rate of ZrF ₄ to ZrO ₂ with H ₂ O feed rate.	192
Fig. 5-20. Efficiency of reaction of ZrF ₄ to ZrO ₂ with H ₂ O feed rate at 600°C.	193
Fig. 5-21. Mean particle size of ZrO ₂ with H ₂ O feed rate.	193
Fig. 5-22. SEM photographs of ZrO ₂ formed with H ₂ O feed rate by steam pyrohydrolysis.	195
Fig. 5-23. XRD pattern of ZrO ₂ formed by steam pyrohydrolysis; 16.7 ml-H ₂ O/h,600°C.	195
Fig. 5-24. Conversion ratio of ZrF ₄ to ZrO ₂ with reaction temperature	197
Fig. 5-25. Mean particle size of ZrO ₂ with temperature.	197
Fig. 5-26. Particle size distribution of ZrO ₂ with reaction temperature.	198
Fig. 5-27. SEM photographs of ZrO ₂ formed with temperature by pyrohydrolysis.	199
Fig. 5-28. Conversion ratio of ZrF ₄ to ZrO ₂ with Ar-gas flow rate.	200
Fig. 5-29. Mean particle size of ZrO ₂ with Ar-gas flow rate.	201
Fig. 5-30. Particle size distribution of ZrO ₂ with Ar-gas flow rate	202
Fig. 5-31. SEM photographs of ZrO ₂ formed by pyrohydrolysis with Ar-gas flow rate	203
Fig. 5-32. Conversion ratio of ZrF ₄ to ZrO ₂ with cooling time.	204
Fig. 5-33. Mean particle size of ZrO ₂ with cooling time.	205

Fig. 5-34. Particle size distribution of ZrO_2 with cooling time.	205
Fig. 5-35. SEM photographs of ZrO_2 formed by steam pyrohydrolysis with cooling time	207
Fig. 5-36. XRD patterns for $LiF-BeF_2-ZrF_4$ molten salt.	211
Fig. 5-37. XRD patterns of $LiF-BeF_2-ZrF_4$ molten salt and after made by pyrohydrolysis; 2 hours, $600^\circ C$	212
Fig. 5-38. Calculated and measured concentrations of dissolved $Li(a),e(b), Zr(c)$ with added weight of $LiF-BeF_2-ZrF_4$ molten salt in 20ml distilled water at room temperature.	215
Fig. 5-39. Concentration dissolved Zirconium in 20ml distilled water with added weight of ZrO_2 at room temperature	217
Fig. 5-40. Calculated and measured concentrations of dissolved (a)Li, (b)Be, (c)Zr with added weight of $LiF-BeF_2-ZrF_4/ZrO_2$ molten salt	220
Fig. 5-41. XRD pattern of ZrO_2 after leaching of $LiF-BeF_2-ZrF_4/ZrO_2$	220
Fig. 5-42. Concentrations of Li, Be, Zr element of $LiF-BeF_2-ZrF_4/ZrO_2$ dissolved in 100ml distilled water	222
Fig. 5-43. Photographs of SEM of leaching process for $LiF-BeF_2-ZrF_4 /ZrO_2$ molten salt in distilled water;(a) before leaching,(b) during leaching(5hr), (c) after leaching (31hr)	224
Fig. 5-44. TG trace of LiF powder in flowing $Ar(10ml/min)$; heating rate $10^\circ C/min$	227
Fig. 5-45. TG trace of BeF_2 powder in flowing $Ar(10ml/min)$; heating rate $10^\circ C/min$	228
Fig. 5-46. TG trace of ZrF_4 powder in flowing $Ar(10ml/min)$; heating rate $10^\circ C/min$	229
Fig. 5-47. TG and DTA traces of ZrO_2 powder in flowing $Ar(10ml/min)$; heating rate $10^\circ C/min$	230
Fig. 5-48. TG and DTA traces of $LiF-BeF_2$ molten salt in flowing $Ar(10ml/min)$; heating rate $10^\circ C/min$	231

Fig. 5-49. TG and DTA traces of LiF-BeF ₂ -ZrF ₄ molten salt in flowing Ar(10ml/min); heating rate 10°C/min	232
Fig. 5-50. XRD patterns of ZrO ₂ recovered by vacuum distillation.	234
Fig. 5-51. Photographs of condensed phase on the cover and the wall of vacuum distillation reactor.	235
Fig. 5-52. Schematic diagram of reactor of vacuum distillation and condensed phase with position located on reactor inside	236
Fig. 5-53. Temperature of reactor inside with depth of thermocouple from flange	236
Fig. 5-54. XRD patterns of condensed phase at position I, II, III on reactor wall	238
Fig. 5-55. TG and DTA traces of LiF-BeF ₂ -ZrO ₂ molten salt in flowing Ar(10ml/min); heating rate 10°C/min	239
Fig. 5-56. TG and DTA traces of mixed ZrO ₂ /NH ₄ F salt in flowing Ar(10ml/min); heating rate 10°C/min	240
Fig. 5-57. TG-DTA traces of LiF-BeF ₂ -ZrO ₂ /NH ₄ F salt in flowing Ar(10ml/min); heating rate 10°C/min	241
Fig. 5-58. SEM photographs of the molten salt and residual oxide (a) before, (b) during,(c) after vacuum distillation..	243
Fig. 5-59. XRD patterns of LiF-BeF ₂ -ZrF ₄ /ZrO ₂ (low) before,(upper) after vacuum distillation	243
Fig. 5-60. TG-DTA traces of LaF ₃ powder	244
Fig. 5-61. TG-DTA traces of LiF-BeF ₂ -LaF ₃ molten salt	246
Fig. 5-62. TG-DTA traces of NH ₄ F powder	247
Fig. 5-63. TG-DTA traces of LiF-BeF ₂ -ZrF ₄ /NH ₄ F salt	248
Fig. 5-64. TG-DTA traces on thermal decomposition of Ce(NO ₃) ₃ in Ar gas	250
Fig. 5-65. TG-DTA traces on thermal decomposition of LiF-BeF ₂ - Ce(NO ₃) ₃ in Ar gas	250

Fig. 5-66. XRD patterns of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ decomposed by thermal decomposition in LiF- $\text{BeF}_2/\text{NH}_4\text{F}$ molten salt; 700°C, Ar-gas	251
Fig. 6-1 Standard potential and separation factor of various halogenized metals in the fluoride and the chloride melts	260
Fig. 6-2 Schematic diagram of the electrolysis cell for the regeneration of spent fluoride salts	264
Fig. 6-3 Schematic diagram of the electrolysis cell and furnace	268
Fig. 6-4 Photograph of the electrolysis cell assembly and crucible support in the glove box	268
Fig. 6-5 Schematic diagram of the glove box	269
Fig. 6-6 Photograph of the glove box and the electrolysis equipment	269
Fig. 6-7 Photograph of the counter, reference, and working electrodes before electrolysis	272
Fig. 6-8 Photograph of the electrolysis cell installed in the glove box	272
Fig. 6-9 Photograph of the electrodes, stirrer blade, and salt sample after electrolysis ...	273
Fig. 6-10 Photograph of the salt in alumina crucible after electrolysis tests. (a) Pure FLINAK salt, and (b) FLINAK-Cs salt	273
Fig. 6-11 Cyclic voltammogram of the tungsten electrode in the pure LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Scan rate = 5, 20, 50, 200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	275
Fig. 6-12 Cyclic voltammogram of Cs ion with the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Potential window: (a) 0~-1.7V, (b) 0~-1.8V, Scan rate = 5, 20, 50, 200, 300 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	276
Fig. 6-13 Comparison of three kinds of cyclic voltammograms using the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Pure and Cs (0.3 mol%) containing salts. Scan rate = 5 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	277

Fig. 6-14 Cyclic voltammogram of Cs with the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Effect of potential window on Cs reduction-oxidation peak. Scan rate: (a) 5, (b) 20, (c) 50 mV · s ⁻¹	279
Fig. 6-15 Cyclic voltammogram of Sr ion with the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Potential window:(a) 0~-2.0V, (b) 0~-2.1V. Scan rate = 5, 20, 50, 100, 200, 300 mV · s ⁻¹	282
Fig. 6-16 Cyclic voltammogram of Sr with the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Effect of potential window on Sr reduction-oxidation peak. Scan rate: (a) 5, (b) 20, (c) 50 mV · s ⁻¹	285
Fig. 6-17 Cyclic voltammograms of pure (a, b) and Cs ion (c) with the tungsten electrode in the LiF-BeF ₂ eutectic melt at 500°C. Scan rate = 50 mV · s ⁻¹	288
Fig. 6-18 Cyclic voltammograms of pure (a) and Cs ion (b) with the tungsten electrode in the LiF-BeF ₂ eutectic melt at 500°C. Various scan rate: 50, 70, 100, 200, 300, 500, 1000 mV · s ⁻¹	289
Fig. 6-19 Cyclic voltammograms of Sr ion with the tungsten electrode in the LiF-BeF ₂ eutectic melt at 500°C in the range of 0.5 ~-2.0 V.	291
Fig. 6-20 Cyclic voltammograms of Sr ion with the tungsten electrode in the LiF-BeF ₂ eutectic melt at 500°C. Effect of potential window range (a),Sr ion addition (b) and scan rate (c) on peak shape	292
Fig. 6-21 Cyclic voltammogram of Cs with the liquid Pb electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. (a) effect of number of cycle on peak shape, (b) effect of scan rate. Scan rate: 1-100, 2-200, 3-300, 4-500 mV · s ⁻¹	295
Fig. 6-22 Potentiostatic electro-reduction of Cs with the liquid Pb electrode at various cathodic potential in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C	296
Fig. 6-23 Potentiostatic electro-reduction of Cs liquid the liquid Pb electrode at -1.7V in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C	297

Fig. 6-24	Cyclic voltammograms before and after potentiostatic electrolysis of Cs ion in the LiF-NaF-KF eutectic melt at -1.7V and 500°C	299
Fig. 6-25	Trial electrolysis of Sr ion with liquid Pb cathode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. (a) potentiostatic, (b)galvanostatic, and (c) linear sweep voltammetric methods	300
Fig. 6-26	Potentiostatic electro-reduction of Sr with the liquid Pb electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at -0.2V and 500°C	301
Fig. 6-27	Linear sweep voltammogram of Sr with the liquid Pb electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. (a) before,(b) after potentiostatic electrolysis. Scan rate : 50 mV · s ⁻¹	302
Fig. 6-28	Potentiostatic electro-reduction of Sr with the liquid Pb electrode at various cathodic potentials in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C	304
Fig. 6-29	Cyclic voltammograms before and after potentiostatic electrolysis of Sr ion in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Scan rate : 50 mV · s ⁻¹	306
Fig. 6-30	Cyclic voltammograms before and after potentiostatic electrolysis of Sr ion in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Scan rate : 5 mV · s ⁻¹	307
Fig. 7-1	The electrodes and support rod with BN tube	313
Fig. 7-2	The TRU metal in the tungsten anode basket (a) Before, (b) after potentiostatic electrolysis	313
Fig. 7-3	Schematic diagram of the electrolysis cell assembly	315
Fig. 7-4	The electrolysis cell. (a) The lid with electrodes and stirrer blade, (b) cell assembly, (c) crucible and alumina tray	317
Fig. 7-5	The electrolysis cell assembly in the glove box	318
Fig. 7-6	Cyclic voltammograms of the LiF-NaF-KF eutectic melt containing impurities (a) and Nickel ion at 500°C. Scan rate = 100 mV · s ⁻¹	321

Fig. 7-7	Cyclic voltammograms of the LiF-NaF-KF eutectic melt after electrolytic cleaning (a) and showing salt decomposition peak (b). Scan rate = $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	323
Fig. 7-8	Potentiostatic electrolysis for cleaning of the impure salt at -0.2V	324
Fig. 7-9	Cyclic voltammograms of the LiF-NaF-KF eutectic melt without impurities. (a) Salt decomposition peak at -1.9V and (b) no impurity peak in the range of $0 \sim -1.85\text{V}$	325
Fig. 7-10	Cyclic voltammograms of TRU in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C . Potential window = $0 \sim -2.0\text{V}$ (a) and $0 \sim -1.9\text{V}$ (b). Scan rate = $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	327
Fig. 7-11	Cyclic voltammograms of TRU in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C . Potential window = $0 \sim -1.45\text{V}$ and scan rate = $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	328
Fig. 7-12	Potentiostatic electrolysis of the LiF-NaF-KF melt containing TRU at various potentials	329
Fig. 7-13	Potentiostatic electrolysis of the LiF-NaF-KF melt containing TRU, Gd and Nd at various potentials	331

여 백

목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 국내외 기술 개발 현황	4
제 3 장 연구개발 내용 및 결과	16
제 1 절 금속불화물 제조 기술 개발	16
1. 서론	16
2. 원소별 불화 반응 가능성 조사	17
3. 삼상 반응법에 의한 불화물 제조	20
4. 기-고 반응법에 의한 불화물 제조	30
5. 결 론	61
제 2 절 전해제련	62
1. 전해제련 장치	62
2. LiF-BeF ₂ -ZrF ₄ 분해전압 측정	62
3. LiF-BeF ₂ -NbF ₅ 분해전압 측정	67
4. LiF-BeF ₂ 용융염의 전착실험	68
5. LiF-BeF ₂ -ZrF ₄ 용융염에서 Zr 분리	70
6. LiF-BeF ₂ 용융염에서 UF ₄ 의 분해전압 측정	82
7. 우라늄 분리에 미치는 영향 평가	83
제 3 절 전해정련	87
1. 불화염의 분해전압 측정	87
2. 실험	94
3. 다단 Glove-Box제작	121
제 4 절 환원추출	128
1. 서 문	128
2. 이론적 배경	128

3. 실험 방법	134
4. 실험결과 및 고찰	144
5. 결론	163
제 5 절 열가수분해 및 진공증류에 의한 산화물 분리	165
1. 장수명핵종 전환공정	165
2. LiF-BeF ₂ -ZrF ₄ 용융염에서 열가수분해에 의한 ZrO ₂ 침전	179
3. LiF-BeF ₂ -ZrF ₄ +ZrO ₂ 용융염에서 증류수를 이용한 ZrO ₂ 침출	208
4. LiF-BeF ₂ -ZrF ₄ +ZrO ₂ 용융염에서 진공증류에 의한 ZrO ₂ 회수	225
5. 결 론	252
제 6 절 용융염 재생	255
1. 이론 및 문헌 고찰	255
2. 실험	262
3. 결과 및 고찰	267
4. 결론	309
제 7 절 국제공동연구	310
1. 서문	310
2. LiF-NaF-KF 불화물 용융염의 물성	311
3. 실험	312
4. 결과 및 고찰	320
5. 결론	332
제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도	333
제 5 장 연구개발 결과의 활용 계획	337
제 6 장 참고문헌	339
부 록	345

ABBREVIATION

FLICA : LiF-CaF₂

FLINAK : LiF-NaF-KF

LANL : Los Alamos National Laboratory

MA : Minor Actinide

MSRE : Molten Salt Reactor Experiment

NHE : Normal Hydrogen Electrode

ORNL : Oak Ridge National Laboratory

Q.R.E : Quasi Reference Electrode

RE : Rare Earth

SHE : Standard Hydrogen Electrode

TRU : Transuranium

XRD : X-Ray Diffraction

제 1 장 서 론

장수명핵종을 핵변환시켜 단수명핵종으로 바꾸기 위해서는 먼저 장수명핵종을 단수명핵종으로부터 분리할 필요가 있다. 사용후핵연료 또는 고준위 폐기물 등의 장수명핵종을 함유하고 있는 방사성 물질이 일차 처리 대상물이며 그 처리 과정에 요구되는 기술 요건들은 여러 가지가 있다. 즉, 핵확산 저항성을 포함한 기술적 가능성, 처리 과정의 용이성, 경제성 및 안전성 등을 만족시킬 수 있어야 하는데 이는 결코 쉬운 일이 아니며 장기간에 걸쳐 실용화시킬 수 있는 기술 개발이 필요하다.

핵변환로에 사용될 TRU 핵연료의 화학적 형태에 있어 외국에서는 여러 가지를 고려하고 있다. 즉, metal, nitride, molten salt 등이 그 대상물질로 구상되고 있는데, 이 중 어떤 것이 가장 적합한가 하는 것은 충분한 기초연구가 수행된 이후에 합당하게 결정되어야 할 것이다. 그러나 본 연구에서는 일단 molten salt를 제1 대상물질로 가정하여 전환 목적물로 삼았으며, 따라서 oxide 또는 metal로부터 molten fluoride로 전환시키는 연구를 수행하였다. molten salt를 핵연료로 사용하기 위해서는 핵연료 물질과 중성자와의 상호작용 관점에서 salt의 화학적 형태로 fluoride가 적합하다는 것이 이미 60~70년대 미국의 molten salt reactor 개발 과정에서 규명된 바 있기 때문에 fluoride를 대상으로 전환 및 처리 연구가 수행되었다.

따라서 본 연구에서는 이 분야의 연구개발을 국내에서는 처음 시도하기 때문에 기술의 타당성과 실용화 가능성을 검증하기 위하여 실험적 고찰을 위주로 한 기초연구부터 수행하였다. TRU 회수를 위해서는 습식법으로도 여러 가지 방법이 있으나 이는 핵확산에 저촉될 수 있기 때문에 본 연구에서는 핵확산 저항성을 가지고 있는 고온전해분리법을 중심으로 연구개발을 수행하였다. 고온전해분리법은 비교적 낮은 온도의 공용점을 갖는 용융염을 전해질로 삼아 TRU가 양극에서 용해, 음극에서 석출되는 원리를 이용한 것이다. 용융염에 용해되는 여러 가지 금속 물질 가운데 산화환원 전위가 낮은 것부터 음극에 석출되기 시작하며, 이 원리에 의하여 악티늄 원소를 선택적으로 석출시켜 회수할 수 있다.

위에서 언급한 연구개발 목적 및 필요성에 의거하여 1단계(1997. 4~

2001.3)에 수행한 연구는 건식 단위 기술 개발에 초점을 맞추었으며, 금속 불화물에 대한 물리화학적 DATA-BASE 구축, 불화물 제조, 전해정련, 전해제련, 환원추출, 열가수분해(steam pyrohydrolysis) 등의 연구를 비방사성 실험 위주로 수행하였고 그 연구 결과를 본 보고서에 수록하였다. 한편, 금속 불화물에 대한 물리화학적 DATA-BASE 는 효과적인 연구 계획을 세우고 실험 결과를 분석하기 위한 참고 자료로 준비하였으며 그 양이 방대하여 별도의 보고서로 발간하였다.

금속 또는 금속산화물로부터 용융 불화물을 제조하는 방법은 크게 두 가지를 생각할 수 있다. 하나는 기-고-액 삼상반응으로 고체상태의 금속이나 산화물이 불화물 매질 내에서 불화/용융이 동시에 일어나는 반응이고 또 하나는 고체상태의 금속이나 산화물을 기-고 반응에 의해서 불화물로 제조한 후 용융염 매질에 용해시키는 방법으로 본 연구에서는 이 두 가지 방법을 비교 검토하였다.

전해제련법과 전해정련법은 모두 용융염 매질에서 전기분해를 통하여 목적 성분을 음극에 선택적으로 석출시킴으로써 타성분과 분리하는 방법이다. 따라서 이 방법을 적용하면 악티늄 원소들을 선택적으로 음극에 석출시켜 회수할 수 있다. 단, 전해제련법에서는 양극으로 희생전극(전극 차체가 매질에 용해되면서 전자를 방출함)을 쓴다는 점이 전해정련법과 다르다. 전해제련 실험에서는 기본 매질로 LiF-BeF₂ (454 °C에서 공용점 가짐)염을 선정하고 우라늄, 지르코늄, 나이오븀 등의 전착 특성을 파악함으로써 악티늄 원소, 특히 우라늄의 분리 회수 가능성에 대한 검증에 시도하였다. 이 때 전극으로는 불화염에 대한 부식성이 크지 않은 니켈 음극을 선택하였고 양극으로는 나이오븀 전착의 경우 지르코늄봉, 우라늄과 지르코늄 전착의 경우는 베릴륨봉을 각각 선택하였다. 한편 전해정련에서는 기본 매질로 FLINAK과 FLICA 두 용융염의 적용을 비교하였으며 양극과 음극 모두 니켈을 사용하였다. 실험에서는 위의 두 용융염 매질을 사용하였을 때 란탄족불화염과 불화우라늄의 전착 특성을 파악하고자 하였다. 아울러 국제공동연구를 통하여 FLINAK 매질 하에서 란탄족 원소와 초우라늄 원소의 전착 특성도 파악하였으며 실험 결과를 본 보고서에 수록하였다.

환원추출에 의한 초우라늄 원소와 란탄족 원소의 상호분리도를 예측하기

위하여 초우라늄 원소 대용으로 지르코늄을 선정하여 LiF-BeF₂ 용융염상과 환원금속용매인 Li-Bi상 사이의 분배 거동을 실험적으로 고찰하였으며 상호 분리 가능성을 확인하였다. 이와 함께 고온에서 열가수분해 반응을 이용하여 금속산화물 형태로 침전시키기 위한 실험도 수행하였다. 먼저 가수분해 반응에 의한 침전분리공정의 타당성을 확인하기 위하여 열역학적 자료를 조사 분석하였으며 기초실험으로 지르코늄을 선정하여 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염에서 ZrF₄를 열가수분해시켜 ZrO₂ 산화물로 제조하는 실험을 수행하였다.

한편, 전해과정에서 알카리 및 알카리토 금속들은 용융염에 남아 있기 때문에 용융염 처리 과정에서 이들을 제거하여야만 용융염을 다시 재사용할 수 있고 또 방사성 폐기물의 발생량도 줄일 수 있다. 따라서 본 연구에서는 불화 용융염 매질이 갖는 독특한 특성 및 Cs, Sr 원소의 화학적 특성 등을 근거로 하여, 불화 용융염으로부터 Cs 및 Sr 제거 방안을 찾기 위하여 납-액체 음극을 사용한 정전위 전해 (potentiostatic electrolysis) 실험을 수행하였다.

제 2 장 국내·외 기술개발 현황

제 1 절 서 론

고준위폐기물에 포함된 장수명핵종은 환경적으로 매우 위해하고, 처리 및 처분을 자연적인 해결책에 의존할 경우 수 만년이 요구된다. 핵종 소멸처리 기술개발을 통해 장수명핵종을 단수명 또는 안정한 핵종으로 변환시킨다면 고준위폐기물의 영구처분 후 관리기간이 대폭 줄어들며, 처분에 따르는 환경관리와 사회적 부담을 크게 줄일 수 있을 것이다.

장수명핵종을 분리하여 핵변환시키고자 하는 소멸처리연구는 1970년대 초부터 시작되었으나, 장수명핵종 분리의 경제적 부담과 1970년대 말 부각된 핵비확산 정책으로 연구 활동이 급속히 위축되었다. 1980년대 말 사용후핵연료 처분에 대한 관심의 고조와 더불어 일본이 국제공동연구 프로그램을 제시하면서 국제적 관심과 연구활동이 증가하기 시작하였다. 1990년대 초에는 프랑스가 국책연구로 소멸처리 연구를 시작하였고 1999년에는 미국이 국가 연구 프로그램(ATW)으로서 소멸처리 연구를 시작하게 되었다.

고준위폐기물의 영구처분 및 안전관리 측면에서 고준위폐기물에 포함된 장수명 핵종들을 소멸처리시키는 개념이 제시된 이후 1980년대부터 이의 실현을 위해 습식법을 이용하여 장수명핵종을 분리하려는 기술이 개발되기 시작하였다.

1990년대에 습식공정이 액체폐기물, 특히 방사화된 유기성 액체폐기물을 다량 발생시키고 또한 공정 규모가 비교적 크다는 문제점이 노출되면서 폐기물 양과 공정 규모가 비교적 작은 건식공정 특히 용융염을 이용한 고온 분리공정의 개발 필요성이 제기되었다. 이러한 요구사항을 만족시키기 위해 습식과 건식을 혼용한 혼합공정이 개발되기 시작하였다. 일본은 전력중앙연구소(CRIEPI)에서 CRIEPI 공정, 미국은 ANL에서 UREX 공정, 프랑스는 CEA에서 습/건식 혼합 공정을 개발하는 연구를 수행하였다.

1990년대 중반부터 비핵확산 공정의 중요성이 강조되면서 습식과정을 거치지 않고 건식과정만으로 사용후핵연료로부터 장수명핵종을 분리하여 미입계로에서 소멸시키려는 개념이 도출되었다. LANL은 1990년대 중반 사용후핵

연료를 불화시키고 고온 불소용융염하에서 전해제련을 이용하여 우라늄과 전이원소를 제거한 다음 미임계 소멸처리로에서 장수명 핵종을 소멸처리 시키는 기술을 제시하였다.

건식 분리공정은 미국 ANL이나 러시아 RIAR에서의 일부 파일럿 규모의 실증연구를 제외하고는 그 외의 모든 연구가 현재 실험실 규모의 수준에 머물고 있다. 건식 분리기술이 장수명핵종의 소멸처리에 실용화되기까지는 앞으로 많은 연구개발 노력이 요구되고 있다.

본 장에서는 건식법에 의한 장수명핵종의 분리 기술에 대한 국내·외 기술 개발 현황을 간략히 서술하였다.

제 2 절 국내·외 기술 개발 역사

미국의 주요 원자력 연구기관인 ORNL, ANL, BNL 등에서는 군사용 고준위 폐기물에서 장수명핵종 특히 TRU 원소를 제거하고, 핵무기의 해체에서 발생하는 TRU 원소를 처리하기 위하여, 가속기/미임계로 형태의 ATW 시스템을 개발하고 있다. 미국의 건식 분리공정에 대한 주요 연구내용으로는 ANL-East에서 고온 용융법에 의한 TRU (TRansUranium)의 분리 연구가 추진되었으며, 염소 용융염 매질에서 금속연료의 전해정련에 대한 글로브박스 내에서의 연구를 1980년대 중반에 시작하였다. 회수하고자 하는 악티늄족 원소의 종류(U 또는 Pu)에 따라 두 가지 형태의 음극 (고체 및 액체 Cd)을 선정하여야 한다는 결과를 얻었으며, 전해정련 장치의 개선을 위한 연구를 꾸준히 진행시켜 왔다.

프랑스에서는 고속증식로를 핵변환 연구목적으로 전환하여 MOX 연료에 TRU 원소들을 혼합하여 연소하는 시험을 계획중이며, 고준위폐기물로부터 TRU를 회수하는 기술을 개발하고 있다. CEA에서는 악티나이드와 핵분열 생성물의 건식 분리기술 개발을 수행해 왔으며, 현재까지 추진된 분야는 HF에 의한 산화물의 불소화, 약 750℃에서 $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$ 에 대한 불화물의 용해, Mg 환원제의 존재 하에서 금속용매에 의한 악티나이드의 추출 및 추출 공정을 위한 유도로 (cold crucible) 반응기의 개발 등이 있다.

일본에서는 JAERI, JNC 및 CRIEPI 등이 주축이 되어 기초연구 및 개발 활

등이 꾸준히 진행되어 왔다. 습식 재처리에서 나오는 고준위 폐기물로부터 TRU를 분리, 회수하기 위한 탈질, 염소화, 다단추출 등의 건식 분리공정 등이 있으며, 다단 추출에 의한 분리실험 결과, LiCl-KCl/Bi 계에서 각 TRU의 99% 이상을 회수할 수 있다는 결과를 얻었다. 1990년대 중반 이후부터는 JAERI가 추축이 되어 질화물 연료를 건식 분리공정과 결합시키는 핵연료주기 연구를 염소 용융염을 사용하여 실험실 규모로 수행하여 왔다.

러시아는 미국과 비슷한 수준의 핵군비를 갖추고 있고 TRU 및 핵분열생성물을 제조, 분리 및 정제하는 설비를 보유하고 있다. 러시아의 용융염 취급에 대한 경험은 1950년대 Ekaterinbourg에 있는 고온 전기화학 연구소의 설립과 더불어 시작되었다. 우라늄, 토륨 및 모의 핵분열 생성물에 대한 염화물 용융염 매질 내에서 연구로 용융염의 구조분석, 전기화학 및 속도론 등과 같은 다양한 범위의 실험실적 연구가 수행되어 왔다. RIAR 연구소의 전기화학 공정 실험실에서 UO₂ 및 MOX 연료의 가공 및 재처리를 위한 일련의 기본 조업을 구축하기 위해 1964년부터 건식 공정개발을 착수하였으며, 현재는 주로 산화물연료의 가공을 위해 넵티늄 및 아메리슘의 거동에 대한 연구에 초점을 맞추고 있다.

국내에서 건식법을 이용한 장수명핵종의 분리를 위한 연구는 1990년대 중반에 처음으로 시작되었으며, 실험실 규모의 연구가 현재까지 진행되어 오고 있다. 1990년대 후반 들어 국가 후행 핵주기 정책은 핵비확산성이 강화된 핵주기 기술을 요구한다는 점과 이에 보다 적합한 소멸개념은 플루토늄 분리를 하지 않는 TRU 소멸이라는 점이 부가되면서 TRU를 소멸대상으로 하는 소멸처리 개념이 정착되었다. 최근 들어서 사용후 핵연료의 처리/처분에 대한 정책 결정시점이 차츰 가시권에 들어오고 보완적 기술 수단으로 소멸처리에 대한 사회 일각의 관심이 점증하기 시작하면서 이에 대한 국내 연구 활동도 점진적으로 증가하고 있다.

국내에서 이루어진 건식법에 의한 장수명핵종 분리 연구는 한국원자력연구소를 중심으로 이루어 졌으며, 국내 기관 위탁 연구 및 국제 공동 연구도 일부 수행되었다. 한국원자력연구소에서 수행해온 연구는 고온 용융분리 공정개발에 필요한 원소의 불화물의 물리/화학적 특성 및 열역학자료의 data base화, 금속 및 산화물의 불소화, 전해정련 및 제련에 의한 우라늄 제거,

환원추출에 의한 희토류 원소 제거 그리고 용융염 재생 등이다. 또 서울대와 전해모델 개발을 위한 공동연구를 수행중이며, 전해정련에 의한 TRU 회수연구를 한-영 국제공동으로 수행하였다. 전체적으로 국내 기술수준은 아직 기초단계에 불과하여 선진국과의 기술수준의 차이는 매우 크다고 할 수 있다.

제 3 절 세부 공정별 국내·외 기술개발 현황

용융염을 채택한 건식법은 각 국가별로 공정의 구성에서 차이가 있으나, 할로겐화, 전해정련 및 제련, 환원추출, 용융염 재생 등의 단계로 나눌 수 있다. 이들 세부 기술들에 대한 국내외 기술 개발의 동향을 좀더 상세하게 기술하면 다음과 같다.

1. 불화물 제조

대부분의 건식 공정은 기초 용융염에 사용후 핵연료를 용해하기 위하여 할로겐화 공정이 필요하며, 기초 용융염에 따라 불화 혹은 염화 공정으로 나누어진다. 염화 공정은 미국의 ANL, ORNL, 러시아의 RIAR 및 일본의 CRIEPI 등에서 연구되었다. 불화공정은 ORNL, CEA에서 연구되었다. 불소 용융염은 염소 용융염에 비해 공용점이 높지만, 증기압이 낮아서 악티늄 원소의 취급에 유리하고, 불화물의 결합에너지가 커서 더 안정하다는 측면이 있으며, 국내에서도 이를 채택하여 연구를 수행중이다.

불화 공정은 염화 공정에 비해 늦게 개발되었으며, ORNL에서는 사용후핵연료를 직접 불화시키는 공정을 제시하였다. 최근에는 CEA에서 불소 용융염을 도입하여 PUREX 공정에서 얻어진 고농도의 핵분열 생성물이 함유된 용액으로부터 Minor actinide(MA)를 분리하기 위한 공정을 제안하였다. ORNL이 제안한 불화 공정은 용융염 내에 분쇄된 사용후핵연료를 넣고, HF 기체를 공급하여 불화와 제조된 불화물의 용융염에 대한 용해가 동시에 이루어지도록 하는 삼상불화법에 해당된다. 이 공정에 대한 시험 결과는 보고되어 있지 않았다. CEA에서 개발한 공정은 PUREX 공정에서 얻어진 고농도의 핵분열

생성물이 함유된 용액을 배소, 증류시켜서 얻어진 산화물 분말을 HF 기체를 이용하여 불화시키는 과정으로 이루어진다. 불화 과정에서 F₂ 기체를 이용하면 6가의 우라늄 불화물이 생성되어 기화되기 때문에 이를 피하기 위해 HF 기체를 사용하였다. 성능실험은 특별히 고안된 반응기에서 700℃ 이하에서 배소시켜 얻어진 고체분말과 HF 기체를 사용하여 수행하였다. 실험 결과 대부분의 란타늄족과 악티늄족 원소들은 500℃에서 불화되었으며, 부식생성물은 부분적으로만 불화되었고, 백금족 원소들은 온도에 관계없이 전혀 불화되지 않았다.

국내에서는 한국원자력연구소에서 1997년부터 불화기술의 개발을 위한 연구를 수행해 왔다. 한국원자력연구소에서는 불소계 용융염 중에서 공용점이 낮고, BeF₂가 불화물 중 중성자 흡수 단면적이 작기 때문에 LiF-BeF₂ 시스템을 기초 용융염으로 선정하고, 불화 반응 연구도 이를 기준으로 하였다. 초기에는 LANL이 제안한 삼상 반응법에 의한 불화반응 연구를 수행하였으며, 용융염 내에서 산화물 및 금속 형태의 물질을 HF 가스와 반응시켰다. 반응실험 결과 HF 가스 유량 제어가 어렵고, 반응식에 수소가 포함된 원소의 반응 분율이 극히 낮아서, LANL이 제안한 삼상 반응법은 사용후핵연료를 불화시키는 공정으로 채택하기 어렵다는 결론을 얻었다. 이에 따라 한국원자력연구소에서는 기-고 반응법에 의한 불소화 공정을 제안하고, 이 방법을 확인하는 연구를 수행하였다. 특별히 고안한 반응기에서 다양한 원소의 금속 혹은 산화물을 HF 기체에 의해 불화시키는 반응실험 결과 백금족 원소를 제외하고는 효과적으로 불화물을 제조할 수 있었으며, 각 원소의 불화 특성을 조사하여 불화공정의 기본 기술을 확립하였다.

2. 전해제련

미국에서는 1970년대 후반에 불소 용융염을 연료 및 운반체로 사용하는 원자로(MSBR)를 운전 시 발생하는 네오디뮴과 지르코늄 금속을 전착시켜 제거하는 방법을 제시하였다. 그러나 장수명 핵종 소멸처리를 위한 건식공정에서 전해제련에 의한 우라늄 분리 기술은 거의 전무한 상태이다. 단, 미국에서 1995년도에 ATW 개념으로 HLLW로부터 전이금속과 지르코늄 그리

고 우라늄을 LiF-BeF₂ 용융염에서 제거하기 위한 개념적인 공정을 제시한 바 있다. 일본에서는 1990년초부터 일본 CRIEPI에서 장수명핵종의 균분리 및 전환공정을 제시하였다. 균분리공정 중 단위공정으로 전해제련기술을 이용하여 악티늄 금속을 분리하고 있는 정도다.

한국원자력연구소에서는 세계적인 핵확산방지 정책에 입각하여 1997년 후반부터 ATW공정개념을 기초로 새로운 건식 균분리공정 연구를 위한 장수명핵종 전환 공정개발을 수행하였다. 이 과제의 단위공정 중 전해제련법을 이용하여 LiF-BeF₂ 용융염에서 핵분열성 물질인 우라늄 및 전이금속(Nb, Zr 등)을 제거하였다. 한국원자력연구소는 2000년까지 장수명핵종 전환공정 개발을 위한 연구결과 중 고온(~700℃)에서 전해제련법을 이용하여 특정원소(Nb, Zr, U, Ce, Y)에 대한 분리특성 연구를 수행하였고, 독성과 부식성이 강한 불소 용융염(LiF-BeF₂)을 취급할 수 있는 장치 및 취급기술을 확보하였다.

3. 전해정련

건식정련기술은 작은 용량에서도 실용화가 가능한 한 단계공정이고 간단한 설비로 이루어져 있으므로 매우 소요공간이 작은 기술이다. 또 사출성형법과 합쳐서 연료사이클 설비를 원자로와 일체화 할 수 있다. 즉, 핵비확산을 중시하여 고속로의 부속건물을 원자로 건물과 일체화하여 원자로에서 나온 사용후핵연료를 해체하고 재처리하여, 연료로 성형가공하고 다시 원자로에 장입할 것이라는 원자로와 연료사이클을 일체화한 설계 구상이 되고, 이를 IFR (Integral Fast Reactor) 계획이라고 하였다. 그 특징을 열거하면 다음과 같다.

- 격심한 중성자원 핵종을 분리할 수 없는 재처리기술을 이용하기 때문에 이를 보급시킬지라도 기본적인 핵확산 저항성이 확보된다.
- 극히 저비용의 연료처리가 실현된다.
- 사용후 연료 및 추출 악티나이드의 수송문제가 불필요하고 핵물질의 관리가 쉽다.
- 저 비용으로 간단한 연료제조법을 채택하여 핵주기 비용을 절감할 수 있다.

- 금속연료를 채택한 원자로는 높은 증식율을 얻을 수 있으므로 미래의 자원확보 측면에서 이상적이다.

건식전해정련 기술은 원래 미국의 알곤 국립연구소(ANL)에서 개념확립 및 실증시험을 완료하였고 이 기술을 일본의 CRIEPI에서 전수 받았다. 그 내역을 보면 다음과 같다.

○ 미국의 연구개발 현황(ANL)

- 1984년 : 연구개발계획수립(기초 기술은 LANL에서 전수 받음)
- ~ 1994년 : 연구개발 및 20kg-HM/batch규모 장치 제작
- 1995년 : 건식전해정련에 의한 재처리 실증

○ 일본의 개발현황(CRIEPI)

- 1984 ~ 1985년 : ANL과 접촉
- 1988년 : DOE와 계약 체결(기초 기술 전수)
- 현재 : 10kg-HM/batch급 전해장치로 기본자료 구축 중

한편 국내에서는 수년 전부터 아주 기초적인 전해정련 실험을 수행 중에 있으나 그 규모가 수십-g/batch로서 아직 초보적인 단계이다.

4. 환원추출

프랑스의 CEA에서는 PUREX 공정에서 발생하는 농축 폐액으로부터 악티나이드와 FP의 분리를 위한 건식 분리기술 연구가 진행되고 있다. 농축 폐액은 질산 이온을 제거하기 위해서 고온 증류 공정을 거친다. 이 공정에서 휘발성이 큰 세슘과 루비듐은 배기체 처리 공정에서 회수된 후 유리화 공정으로 보내진다. 그리고 잔존하는 모든 산화물들은 불화물로 처리하게 된다. 이들 불화물들은 $\text{CaF}_2\text{-LiF-MgF}_2$ 불화 용융염에 용해시킨다. 그 후 환원력이 작은 금속인 아연과 반응시키면 백금족 및 몰리브덴 불화물은 금속으로 환원되어 금속용매상인 아연에 용해된다. 액체 금속은 불화 용융염과 쉽게 분리된다. 그 후 불화 용융염에 존재하는 악티나이드는 환원금속 용매에 존재하는 환원제인 마그네슘 또는 알루미늄과 반응하여 액체 금속상으로 보내진다. 이들 환원 반응에 의해 MgF_2 또는 AlF_3 가 형성된다. 환원추출 공정에 있어서, 높은 용해 온도로 인한 환원금속의 휘발을 막기 위해

서 고려되고 있는 불화 용융염은 $\text{CaF}_2\text{-LiF-MgF}_2$ 계이다. 조성비에 따라 22% CaF_2 - 36% LiF - 42% MgF_2 의 경우는 용융온도가 672°C 이며, 43.7% CaF_2 - 56.3% LiF 의 경우는 769°C 의 용융온도를 갖는다. 이와 같은 조성의 불화 용융염과 다른 조성에 대해서도 현재 연구가 진행 중이다. 백금족 금속 및 폴리브덴 환원추출 실험은 비방사성 물질을 이용하여 실험실 규모로 진행 중이다. 악티나이드 환원추출 실험에 있어서 란타나이드 대체물로 란타늄을 악티나이드 대체물로 우라늄을 사용하였다. 실험실 규모의 연구로부터 금속 용매와 환원제를 아연으로 했을 때 우라늄/란타늄 분리계수 60을 얻었다. 그리고 금속용매를 비스무스로 하고 환원제를 아연으로 한 경우 우라늄/란타늄 분리계수는 120의 값을 나타내었다. 또한 알루미늄 환원제에 의한 환원추출 실험에 있어서 금속 용매가 Cu-Al의 경우는 5000, Cu-Al-Zn의 경우는 10,000의 분리 계수를 나타내어 금속 용매의 영향 또한 크다는 것을 알 수 있었다. 이상과 같이 CEA에서는 악티나이드와 핵분열 생성물의 분리를 위한 건식 분리기술 개발로서, $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$ 용융염과 금속 용매(Zn, Cu-Al, 또는 Cu-Al-Zn 등)에서 마그네슘 환원제에 의한 악티나이드의 추출이 연구 중이다. 또한 가열방식에 있어서 고주파 유도로를 이용한 반응기 개발 등이 진행 중이다.

일본의 경우는, 경수로 사용후핵연료의 재처리로 인해 발생하는 고준위 액체 폐기물에 존재하는 넵투늄, 플루토늄, 아메리슘 및 큐륨 등과 같은 TRU 물질을 대상으로 고온 건식 공정이 연구되고 있다. TRU 물질을 고준위 액체 폐기물로부터 분리하여 단수명핵종으로 변환시키는 연구를 일본 원자력연구소(JAERI), 일본 핵연료개발공사(JNC) 및 전력중앙연구소(CRIEPI)에 의해 공동으로 시작하였다. JAERI는 동력로 연료순환과 P-T순환이 포함된 이중연료순환(double strata fuel cycle)에 대한 개념을 제안하여 1) 분리공정의 개발, 2) 핵변환시스템의 설계연구, 3) 양성자 가속기(proton accelerator)의 개발, 4) 염화물연료제조 및 염화물연료의 열화학 재처리의 개발, 5) 핵변환시스템의 개발과 관련된 기초연구를 수행하고 있다. JNC는 악티나이드 재순환에 관련된 연구로서 1) MA가 첨가된 연료노심 및 MA의 취급기술 개발, 2) HLW로부터 MA 회수 및 핵연료 제조공정으로의 MA의 공급시스템의 개발, 3) MA가 포함된 핵연료 설계 및 제조 연구를 수행 중이다.

전력중앙연구소는 1) 고온야금 분리공정에 의한 MA의 분리, 2) U-Pu-Zr계 금속 핵연료에 MA를 혼합하여 고속로 핵연료 주기에 MA의 재순환 방안에 대해서 연구가 진행 중이다. 환원추출에 관련하여 전력중앙연구소는 용융염을 LiCl-KCl(59-41 mol %)로 하고 금속 용매로서 카드뮴 또는 비스무스, 환원제는 리튬으로 하여 회분식 환원추출 실험을 수행하였다. 이 실험으로부터 우라늄, 넵투늄, 희토류(이트륨, 란타늄, 세륨, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸 및 가돌리늄)의 분배거동을 금속 용매인 카드뮴과 비스무스에 대해 비교하였으며 열역학적인 고찰이 수행되었다. 또한 다단 환원추출을 모사한 다단 회분식 추출 실험을 수행하였다. 결과적으로 LiCl-KCl/Cd 계에서 두 단계의 환원추출과 LiCl-KCl/Bi 계에서의 다단 환원추출의 조합을 통해 탁월한 분리 효과를 얻을 수 있었다.

국내의 환원추출에 대한 연구는 전무한 상태로, 본 과제에서 1999년부터 수행되었다. 환원추출장치를 설계/제작하여 리튬에 의한 불소 용융염 내에 존재하는 TRU 불화물을 선택적으로 환원시켜 란타나이드와 분리하는 공정으로 ZrF_4 및 NdF_3 를 대표 원소로 하여 분배특성 실험을 수행하여 지르코늄의 선택적인 분리 가능성을 평가하였다. 환원 대상 불화물을 6종(ZrF_4 , NdF_3 , CeF_3 , EuF_3 , GdF_3 및 YF_3)으로 하여 불화물의 환원 반응시간 및 리튬 환원제 함량에 따른 용융염상과 금속 용매상에서의 환원에 의한 분배거동이 연구되었다. 환원 추출과 관련하여 필요한 선행 연구는 고온용융염/액체 금속의 선정에 위한 회분식 환원 추출 연구와 분리 정제율을 높이기 위한 다단 환원 추출 연구이다. 또한 국내 실정상 TRU를 실험에 직접 이용하기에는 어려움이 있으므로 TRU와 유사한 환원 분배거동을 갖는 물질에 대하여 다양한 실험을 국내에서 먼저 수행하고, 그 결과를 이용한 국제 공동연구가 필요하다.

5. 열가수분해 및 진공증류에 의한 산화물 분리

고온 용융염에서 열가수분해에 의한 금속분리 기술은 연구 보고된 사례는 매우 적다. 지금까지 열가수분해 반응에 의한 산화물 침전 분리연구는 LiF-BeF₂-ThF₄ 용융염 중에서 PaF₃를 분리하기 위하여 실험한 예는 있으나,

금속의 분리공정 개념을 가지고 연구한 결과는 아직 보고된 적이 없다. 단 1997년 러시아의 ITEP 연구소에서 주관하여 ISTC에 제출한 고준위 폐기물을 가속기로 소멸처리하는 공정을 제시하였다. 이때 소멸처리 전단계에서 열가수분해 반응과 진공증류법을 이용하여 고준위 폐기물로부터 장수명핵종 및 란탄족을 분리하는 개념적인 공정을 VNIINM 연구소에서 제안하였다. 그러나 러시아 VNIINM 공정은 ZrF_4 -NaF 용융염에서 희토류 원소를 열가수분해시켜 침전 산화물을 만들 때 열역학적인 계산결과는 반응온도를 1400°C 이상 가열하여야한다. 따라서 고온에서 내열성 및 내부식성 등을 고려하여 반응 장치의 재질 선정 문제점과 함께 경제적인 문제가 있을 것으로 판단된다. 한국원자력연구소에서는 이러한 문제점을 해결하는 방법으로 LiF-BeF₂ 용융염의 온도가 600°C일 때 Zr 및 TRU 원소를 수증기로 열가수분해하여 침전 산화물을 만들었다. 침전산화물을 포함하는 용융염을 여과시켜 여과액을 LiF-BeF₂ 용융염과 희토류 불소화합물을 950°C에서 진공 증류시켜 분리하는 공정의 타당성 검토 및 기초실험을 수행하였다.

6. 용융염 취급기술

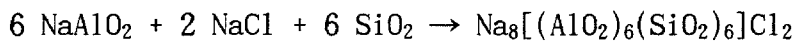
장수명핵종의 소멸처리 목적으로 사용후 원전연료로부터 이들 마이너 악티나이드를 회수하기 위해 적용하는 건식 처리단계에서 수십 회에 걸친 회분식 조업을 마친 뒤 전해정련조 (Electrorefiner) 내에 누적되어 있는 핵분열생성물 (FP)로부터 나오는 많은 방출열과 높은 방사능 준위로 인해 전해정련조는 조업 한도를 초과하게 된다. 이 때 알카리족은 알카리토 금속족 FP와 함께 용융염 내에 남는다. 이와 같이 전해정련을 되풀이한 용융염 속에는 다량의 FP가 축적되기 때문에 전해조의 온도제어 및 회수물로 FP가 유입되는 것을 막기 위해서 일정 횟수의 회분식 조업 후에는 FP를 제거하여 주거나 새로운 용융염으로 교환해주어야 한다.

용융염은 그 속에 잔류되는 FP를 제거하기 위하여 제올라이트가 충전된 칼럼 층을 통과시킨다. 전하수가 큰 양이온은 수분이 제거된 Li-K형 제올라이트-A에 강하게 흡착된다. 세슘과 요오드도 역시 덜 강하지만 제거되는 것으로 나타났다. FP가 침적되어 있는 제올라이트는 최종 폐기물 형태로 만들기 위하여 추가 처리된다. 폐기물 형태 내 TRU 함량은 낮을 것으로 예측된

다. 이 폐기물 중에 중요한 장수명 방사능은 Se-79, I-129 및 Cs-135가 될 것이다. 총 알파 방사능은 10 nCi/g 보다 낮아야 하는 기준이 적용된다. 침적 제올라이트는 표면의 염으로써 상당한 양의 전해질을 가지고 있다. 이와 같은 염의 손실은 진행되는 각 쌍의 산화 (CdCl₂에 의한) 및 환원 (리튬에 의한) 단계에 의해 생성되는 염과 균형을 이루게 된다. 전해질 내 리튬/칼륨의 비는 FP의 제거에 사용된 제올라이트의 리튬 및 칼륨 함량의 조절에 의해 유지된다.

또한 FP는 제올라이트-A에 염화물로 흡착시켜 이것을 유리 성분과 혼합하여 고온 (500 - 600℃) 및 고압 (약 70 기압) 조건에서 유리 고화시켜 폐기물 형태로 만든다. 미국의 알곤연구소에서는 위의 방법이 채택되고 있다.

그리고 일본의 CRIEPI에서는 염화물을 내포하고 있는 천연의 소달라이트 (sodalite)라고 불리는 광물과 유사한 것을 합성하였으며 그 속에 FP를 흡착시키는 기술을 개발하고 있다. 응고된 폐용융염을 같은 뒤 NaAlO₂ 및 SiO₂ 와 혼합하고 이 혼합물을 약 2,200 기압으로 압축한다. 이 압축물을 아래와 같은 반응에 의해 소달라이트 구조로 만들기 위하여 온도 700-900℃ 정도에서 약 200시간 동안 가열한다.



이들은 둘 다 염화물을 직접 고화시키는 방법이며 고화체의 제조법과 침출성 실험 등 특성평가 단계에 와 있다. 다른 한편 프로세스는 복잡하여지나 염화물을 산화물로 전환시킨 뒤 이미 많은 실적이 있는 유리 고화체를 만드는 방법도 고려되고 있다.

한편, 세슘이나 스트론튬 불화물 (CsF, SrF₂)을 함유한 불화물계 폐용융염은 제올라이트 등과 같은 실리카 재료로 구성된 흡착제와 강한 반응성을 갖는 것으로 알려져 있다. 이로 인해 산화물인 제올라이트의 구조가 파괴되기 때문에 제올라이트에 의한 흡착처리 방법은 사용이 곤란하다.

핵분열생성물의 인산나트륨에 의한 침전 처리 방법은 러시아에서 개발된 것으로 NaCl-KCl 염화물 용융염에 적용되었는데, 세슘 이온이 침전되지 않는 단점 때문에 용융염의 정제에는 장애가 되는 것으로 알려져 있다. 용융염 내 금속 불순물은 NaZr₂(PO₄)₃의 첨가에 의해 양이온 치환반응이 일어나

며 불순물 금속이 침전물로 된다. 이 침전물은 고용체 (solid solution)를 형성하는데, 1200-1400℃의 온도에서도 안정하며 내방사선의 성질이 있다고 한다. 이렇게 만든 침전물은 처분시키기 위해 다음과 같은 조성의 유리고화체로 만든다. 인산염 75%, Al_2O_3 10%, NaF 5% 및 AlF_3 10%로 구성된다. 현재까지 방사성 핵종이 약 15% 정도 들어간 세 종류의 유리고화체를 만들어 침출시험을 진행하고 있다.

폐염화물 용융염의 전해환원에 의한 FP의 제거기술은 LiCl-KCl 폐용융염 내 존재하는 리튬 및 알칼리족이나 알칼리토 금속족의 FP를 액체 음극 속으로 환원시켜 제거한 뒤 이 과정에서 회수한 리튬과 정제된 용융염을 재순환시킨다. 이 방법은 일본의 CRIEPI에서 개발하는 기술로 액체 금속 속으로 제거된 FP는 산화물로 전환시킨 뒤 이 산화물을 회수하여 B_2O_3 및 SiO_2 와 혼합시켜 유리고화체로 만들어 처분하는 개념이다.

그리고, 러시아에서도 높은 전류밀도를 사용하는 전해환원 방법에 의해 NaCl-KCl 용융염 내 불순물을 환원시켜 제거하는 기술을 개발하고 있는데, 전해환원에 의해 알칼리족 금속을 음극에 석출시킨다. 이렇게 석출된 알칼리족 금속은 용융염 내 금속 불순물과 화학적 반응성이 매우 커서 이들 금속 이온들을 금속 상으로 변환시켜 반응기의 바닥에 가라앉힌다. 따라서 이 방법은 전해환원 및 화학적 환원반응이 동시에 이루어지는 개념이다. 이 기술은 우라늄, 플루토늄 및 아메리슘 등의 악티늄족 금속과 철, 납의 제거에도 효과적인 것으로 밝혀졌다.

제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

제 1 절 불화물 제조 기술개발

1. 서론

장수명 핵종 전환기술의 목표는 사용후핵연료 내에 존재하는 장수명 핵종군 원소들을 분리하고 소멸처리용 연료에 적합한 형태의 물리 화학적 형태로 전환시켜, 최종적으로 핵변환로에서 단반감기 또는 안정 핵종으로 변환시키는 것이다[1-1]. 장수명 핵종군 원소들을 분리하는 공정은 크게 습식법과 건식법으로 나누어지며, 건식법은 핵확산에 대한 저항성이 높고, 2차 폐기물 생성량이 적으며, 공정이 차지하는 용적이 적다는 등의 장점이 있다.

건식법에서 사용되는 분리 용매는 용융염이 많이 사용되며, 불소계 용융염과 염소계 용융염이 연구되고 있다. 불소계 용융염은 화학적 안정성이 높고, 증기압이 낮다는 측면에서 상대적으로 우수하여 본 연구에서 채택되었다. 불소계 용융염 중에서 LiF-BeF₂ 시스템은 공융점이 낮기 때문에 장수명 핵종 분리 공정의 조업에 효과적이며, 용융염 형태의 연료가 채택될 경우 BeF₂가 불화물 중 중성자 흡수 단면적이 작기 때문에 2 성분계로 구성된 용융염 연료로서 가장 적합하다[1-2].

불화 공정은 전해분리의 전 단계로 전해분리의 대상 용융염을 제조하는 공정에 해당하며, 사용후핵연료 성분이 용해되어 있는 기초 용융염을 제조한다. 사용후 핵연료의 불화를 위해서는 기초 용융염 내에서 불화와 용해가 동시에 이루어지는 삼상 불화 공정과 먼저 불화시킨 후 제조된 불화물을 다시 기초 용융염에 용해하는 2 단계 불화 공정이 있다.

본 연구에서는 미국 LANL(Los Alamos National Lab.)에서 제안한 3상 불화 공정과 공정이 다소 복잡하지만 조업온도가 낮다는 등의 여러 가지 장점이 있는 2 단계 불화 공정의 두 가지 방법으로 불화 특성을 조사하고, 새로운 개념의 불화 공정을 제시하였다. 삼상 불화공정에서는 사용후핵연료를 구성하는 여러 가지 성분들 중 피복재로 사용되는 지르코늄, UO₂ 및 CeO₂의 불화 실험을 수행하였다. 2 단계 공정에서는 희토류 원소를 포함한 다양한 원소의 금속 혹은 산화물을 선정하여 기-고 반응법으로 불화 연구를 수행

하였다.

2. 원소별 불화 반응 가능성 조사

사용후 핵연료 원소의 불화에 대한 기본자료 획득을 위해 반응 실험에 앞서 열역학적 반응 가능성을 조사하였다. 사용후 핵연료에는 다양한 원소의 금속 및 산화물이 함유되어 있다. Fig.1-1과 1-2는 각각 금속과 산화물이 HF 기체와의 반응에 의하여 불화물이 생성될 때의 온도별 Gibbs의 자유에너지 값을 나타낸 것이다. Gibbs의 자유에너지 값이 음수일 때만 반응이 진행되므로, 이 그림을 이용하여 반응 가능성을 예측할 수 있으며, 반응 가능 온도 역시 예상이 가능하다. 또 Gibbs의 자유에너지 값의 절대값으로 반응 속도를 어느 정도 예측할 수 있다. 그러나 실질적으로 반응속도는 온도와 고체 반응입자의 크기 등에 의존하므로 반응실험을 통해 측정하여야 한다.

Fig.1-1에서 보면 귀금속 원소의 경우 전 온도 범위에서 Gibbs의 자유에너지 값이 양의 값을 가짐을 볼 수 있으며, 이들 원소들은 HF 기체와의 반응이 일어나지 않는다. 따라서 사용후핵연료에 포함되어 있는 이들 원소들은 용융염에 용해되지 않고, 고체 상태로 존재하므로 전해분리 등의 방법을 사용하지 않고도 분리할 수 있는 가능성이 있다.

Fig.1-2는 산화물의 Gibbs의 자유에너지 값을 나타낸 것으로 많은 원소들이 음의 값을 나타낸다. 그러나 ZrO_2 의 경우 $700^\circ C$ 에서 양의 값에 접근하여, 이 온도 이상에서는 반응이 진행되지 않는다. 따라서 불화 공정의 조업온도를 잘 조정할 필요가 있다.

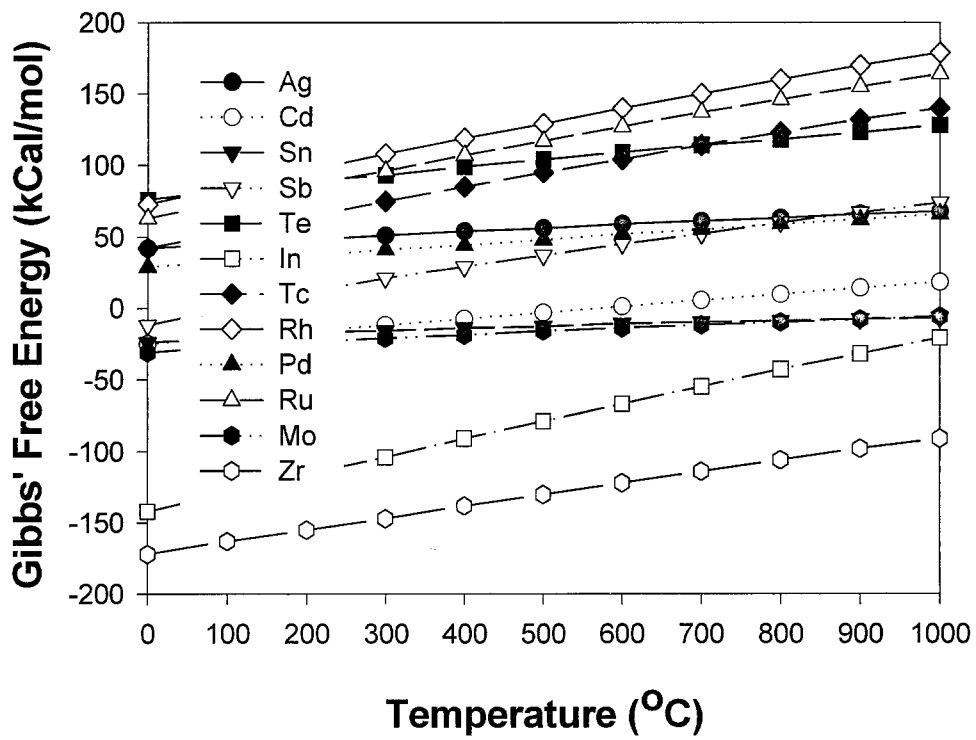


Fig. 1-1. Gibbs' free energies for various fluoride formations from metals.

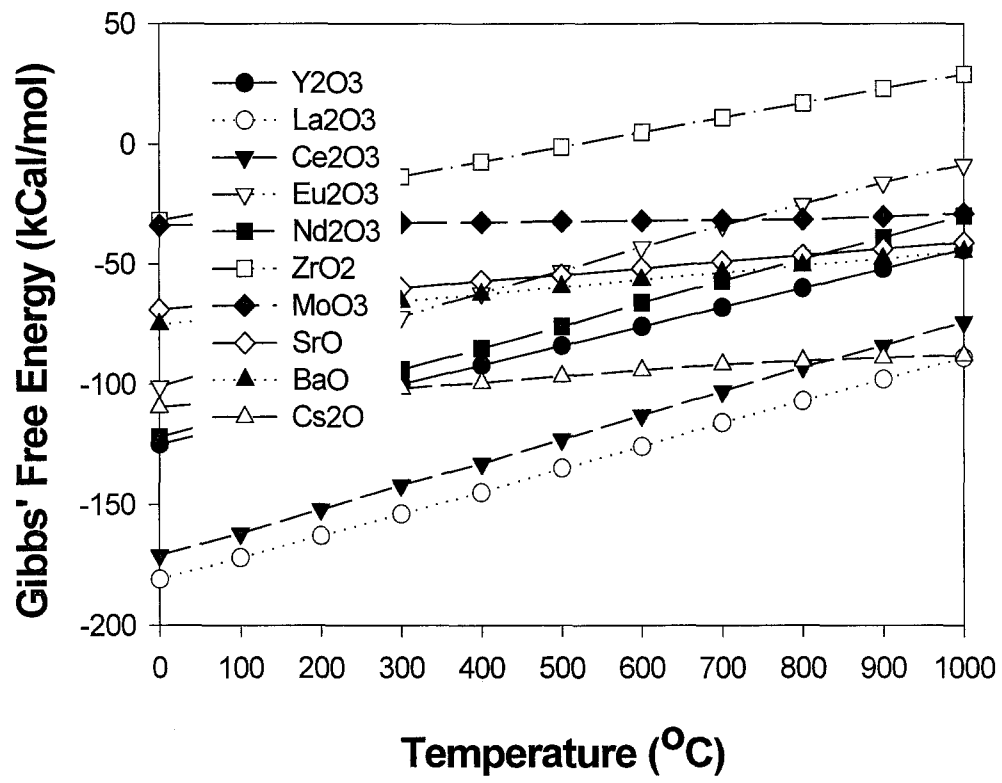


Fig. 1-2. Gibbs' free energies for various fluoride formations from oxides.

3. 삼상 반응법에 의한 불화물 제조

가. 서언

미국 LANL에서 제안한 3상 반응법에 의한 불화 특성을 조사하기 위해 삼상 반응장치를 제작하고, 반응실험을 통하여 불화 특성의 조사 및 공정의 타당성을 조사하였다. 금속산화물인 UO_2 와 CeO_2 그리고 금속 지르코늄을 선정하여 LiF- BeF_2 용융염 상에서 불화 반응실험을 수행하였다. 지르코늄은 핵연료 펠렛의 피복 물질 성분이며, CeO_2 는 Minor actinide 및 Pu의 산화물과 불화 거동이 유사할 것으로 예측되기 때문에 대체 연구물질로 선정되었다.

나. 장치제작 및 실험

금속 및 금속 산화물의 불화 실험에 사용되는 용융염을 제조하기 위해 순도 99.9%의 LiF와 BeF_2 가 사용되었다. 고체반응물은 분말을 사용할 경우 용융염 내에서 분산되어 분석에 어려움이 있기 때문에 그 크기가 분산되지 않을 정도로 커야 하며, 99.9%의 원통형 지르코늄(L6.55x5.00mm)과 99.9%의 덩어리 형태 CeO_2 를 사용하였다. 기체 반응물로는 99.99%의 무수 HF가스와 도가니의 부식 방지용 환원성 분위기를 만들기 위해 99.99%의 H_2 를 함께 사용하였다.

Fig.1-3은 실험에 사용된 장치의 개략도이다. 용융염 상에서 금속산화물 및 금속의 불화 반응의 자료를 획득할 목적으로 약 20g 정도의 용융염을 용해, 불화반응시킬 수 있는 장치로서 불활성 분위기 유지를 위한 외부용기(tubular type)는 석영 재질로, 내부 반응기인 도가니(25cc), HF의 기화/공급 장치 그리고 배기가스 처리 라인은 HF에 의한 부식성을 고려하여 모넬 합금으로 제작하였다. 상부에는 아크릴 재질의 글로브 박스(60cm x 60cm)를 설치하고 불활성 분위기로 유지하여 시료채취 및 반응기 설치/제거 등을 위한 공간으로 활용할 수 있도록 제작하였다.

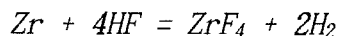
반응실험을 위하여 미리 용융염을 제조하였다. 도가니에 공용점이 454℃인 67:33mol%의 비로 혼합한 LiF와 BeF_2 를 넣고 700℃까지 가열하여 용융시

킨 후 용융염 내에 잔존하는 수분 제거를 위해 용융염의 온도를 550℃로 하강시키면서 HF와 H₂를 약 30분간 공급하였다. 공급된 기체의 총 유속은 736 Ncc/min으로 일정하게 유지하였으며, HF와 H₂의 공급비는 HF의 물분율을 0.323으로 고정시켰다. 이 온도에서 지르코늄과 금속산화물을 첨가한 후 3시간 동안 HF와 H₂를 공급하면서 불화 실험을 수행하였다. 모든 실험은 산소의 함량을 50ppm이하로 조절된 글로브 박스 안에서 수행하였으며, 분석용 시료는 Ni봉을 사용하여 국자형으로 제작된 시료 채취기를 이용하여 채취하였다. 공급된 HF 중 미반응 가스는 약 200℃로 가열된 NaF bed와 KOH bed를 사용하여 흡착 및 중화처리 하였다. 시료는 1N 질산에 용해한 후 ICP를 사용하여 금속 농도를 분석하였으며, XRD를 사용하여 불화물로의 전환 여부를 확인하였다.

다. 결과 및 고찰

(1) 지르코늄의 불화 반응

지르코늄과 HF 사이의 반응식은 다음과 같으며, 550℃에서의 Gibbs의 자유에너지는 527.8 KJ/mol로 넓은 온도 범위에서 반응이 가능할 것으로 예측된다. 그러나 이 반응식은 지르코늄 금속과 HF이 직접 반응할 때의 경우이고, 용융염 내에서 반응이 일어나는 3상(phase) 반응에서는 달라질 수 있다.



지르코늄의 불화 반응을 조사하기 위한 실험 조건을 요약하면 다음과 같다.

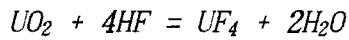
- 반응온도 : 550℃
- 반응시간 : 3hr
- 총 기체(HF+H₂) 공급유량 : 736 Scc/min
- HF 공급유량 : 128~311 Scc/min
- Mole fraction of HF : 0.174 ~ 0.423
- 지르코늄의 양 및 표면적 : 약 3g, 489mm²

용융염 상에서 일어나는 지르코늄의 불화 반응은 먼저 용융염에 용해된 HF 또는 유리된 상태로 존재하는 잉여 HF 가스에 의하여 지르코늄이 불화된 후 생성된 불화물이 불소용융염에 용해되는 두 단계의 반응으로 이루어질 것으로 추정된다. LiF-BeF₂-ZrF₄의 상평형도[1-3]로부터 LiF와 BeF₂의 몰비가 67:33 일 때 ZrF₄의 용해도를 추정한 결과 약 40 mol%까지 용해가 가능한 것으로 밝혀져 HF에 의해 불화된 ZrF₄는 빠른 속도로 용융염에 용해될 것으로 사료된다.

Fig.1-4는 HF의 공급량 변화에 따른 지르코늄의 불화 분율의 변화를 나타낸 것으로 반응 시간에 따라 불화 반응량은 선형적으로 증가함을 알 수 있다. Fig.1-5는 공급된 HF의 몰분율 변화에 따른 지르코늄의 불화 속도를 나타낸 것이다. 지르코늄의 불화 속도는 HF 몰분율의 증가에 따라 증가하다가 HF의 몰분율이 0.323에 이르면 더 이상 증가하지 않음을 볼 수 있다. 실험에 의해 생성된 불화물의 양은 상평형도로부터 추정할 수 있는 용해도 보다 매우 낮은 값이다. 따라서 생성된 불화물은 즉시 기초 용융염에 용해되어, 불화 반응에 비하면 용해는 매우 빠르게 이루어질 것이다. 이로부터 삼상반응에 의해 지르코늄을 불화시킬 때 불화반응이 율속 단계인 것으로 추정할 수 있다. 600°C에서 LiF와 BeF₂의 몰비가 70:30 인 용융염에서의 HF의 용해도는 1.39×10^{-5} mol/cc[1-4]로 용해도가 작고, 실험 시 과잉의 HF를 공급했음에도 지르코늄의 불화 속도가 이보다 느린 걸로 미루어 용융염에 대한 HF의 용해 속도 또한 매우 느린 것으로 추정된다. 이 같은 용융염에 대한 HF의 낮은 용해도로 볼 때 용해된 액상과 고상의 반응이 아니고 HF가스와 지르코늄이 직접 접촉하는 기-고 반응으로 가정할 수도 있으나, 지르코늄의 불화/용해 실험 후 시료의 형상을 목측한 바에 의하면 그 크기가 균일하게 축소되어 고-액 반응임을 예측할 수 있다. 그러나 Fig.1-6에 나타낸 것처럼 시료를 기체 공급관에 매달아 실험한 결과 지르코늄의 용해 속도는 약 15% 증가한 점을 고려하면 지르코늄과 용융염에 용해된 HF가 반응한 고-액 반응과 더불어 적은 양이지만 HF가스와 지르코늄이 직접 접촉하는 기-고 반응도 함께 이루어졌음을 알 수 있다.

(2) UO₂ 및 CeO₂의 불화 반응

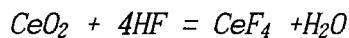
UO₂는 HF와 아래와 같은 반응으로 진행되며, 600℃ 이하에서는 Gibbs자유 에너지가 음의 수치를 보여 불화가 가능하다는 것을 알 수 있으며, UO₂의 불화 반응을 위한 실험조건을 요약하면 다음과 같다.



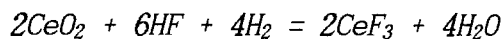
- 반응온도 : 550℃
- HF 공급량 : 238 Scc/min
- HF/H₂ = 0.48
- UO₂의 양 : 약 5.7g

Fig. 1-7은 공급된 HF의 몰분율이 0.323일 때 시간에 따른 UO₂의 불화 분율을 나타낸 것으로 시간에 따라 선형적으로 증가하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 지르코늄에 비해 불화/용해량이 반응이 종료되었을 때 약 5.2%로 지르코늄의 24.2%에 비해 상대적으로 적은 양이 불화되었다.

CeO₂는 HF와 다음과 같은 반응이 일어날 것으로 예측할 수 있으나 세륨 불화물은 통상 3가가 안정하여 CeF₃의 형태로 존재한다.



이 반응식에 대한 Gibbs 자유에너지는 양(+)의 값을 가지며 열역학적으로 반응이 불가능하다. CeO₂를 HF 기체로 불화 하려면 아래와 같이 수소를 첨가하여야 하며, 생성물인 Ce 불화물은 3가인 CeF₃가 얻어진다.



이 반응식에 대한 Gibbs 자유에너지는 550℃에서 444 kJ/mol이고, 넓은 온도 범위에서 반응이 진행될 수 있을 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위해 다음의 조건하에서 반응실험을 수행하였다.

- 반응온도 : 550℃
- HF 공급량 : 238 Scc/min
- HF/H₂ = 0.48
- CeO₂의 양 : 약 3.1g

CeO₂의 불화 반응 실험 결과가 Fig.1-7에 나타나 있으며, 반응분율은 최대 0.19%로 지르코늄이나 UO₂에 비해 극소량만이 불화되었다. 이는 Ce을 환원시키기 위해서는 H₂가 사용되는데 LiF-BeF₂ 용융염 상에서 H₂의 용해도가 매우 낮기 때문인 것으로 추정되며, 삼상 반응법에 의해서는 CeO₂의 불화가 불가능하다는 것을 알 수 있다.

라. 결론

본 연구에서는 LANL이 제안한 삼상 반응공정의 타당성을 평가하기 위해 반응 실험장치를 고안 및 제작하고, 지르코늄, UO₂ 및 CeO₂에 대한 불화 반응 실험을 수행하였다. 지르코늄의 경우 불화 반응이 빠른 속도로 잘 이루어지며, UO₂의 경우에도 불화가 용융염 내에서 비교적 잘 진행되었다. 그러나 Minor actinide의 대체 연구물질인 CeO₂의 경우 반응속도가 극히 느리다는 결과를 얻었다. 따라서 연구결과들을 종합해보면 삼상 반응법에 의한 금속 및 산화물의 불화 공정은 공정이 단순하다는 장점이 있지만, 불화에 수소가 필요한 원소들은 불화 속도가 너무 느리고, 용융염이 들어있는 반응조 내부로 반응 가스를 안정적으로 공급하기가 어렵다는 단점이 파악되어, 불화 공정으로 채택하기 힘들다는 결론을 얻었다.

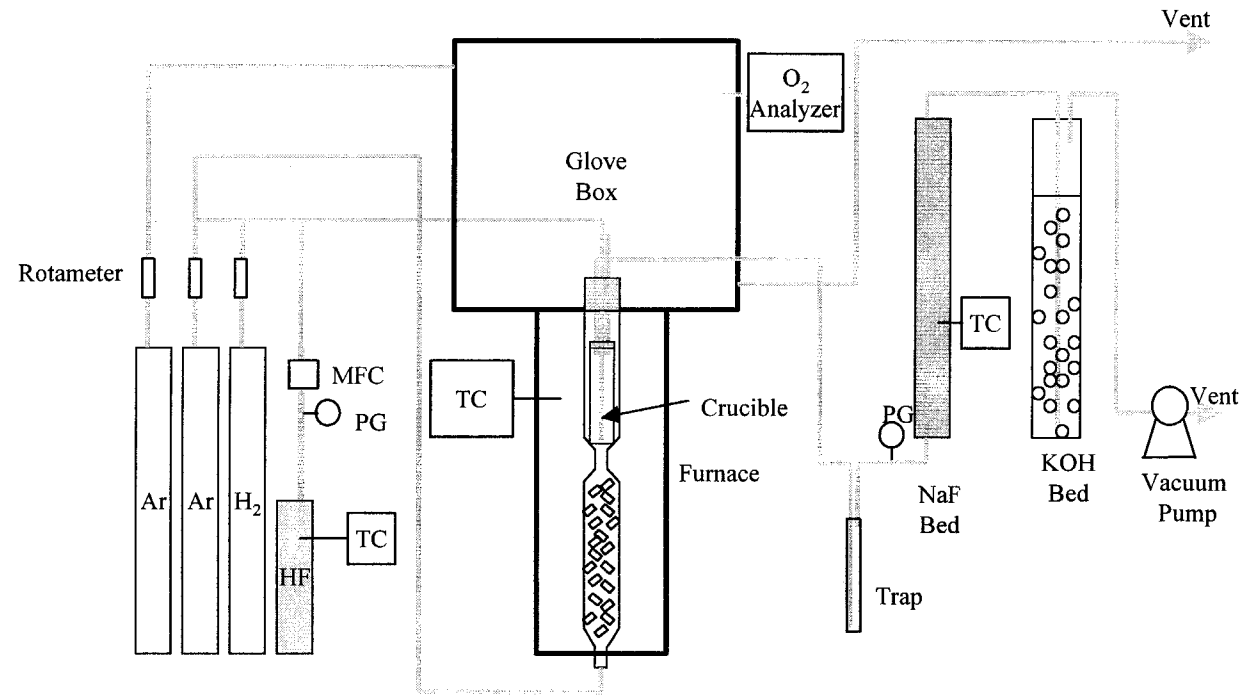


Fig.1-3. Schematic diagram of 3-phase fluorination system.

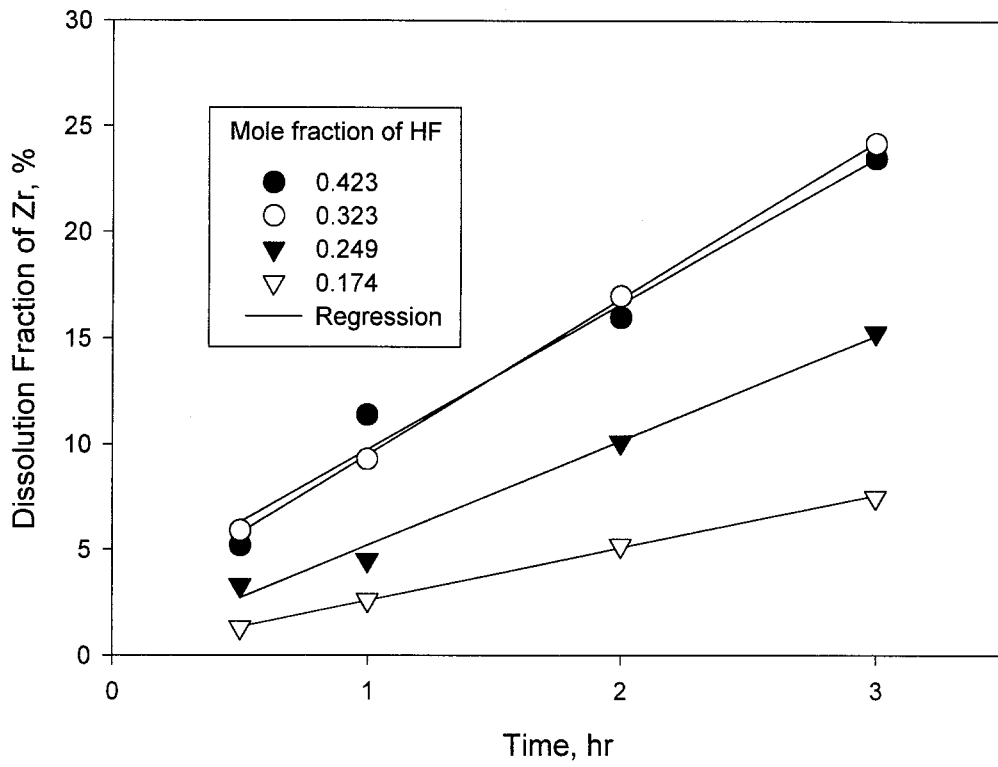


Fig. 1-4. Dissolution fractions for various mole fractions of HF.

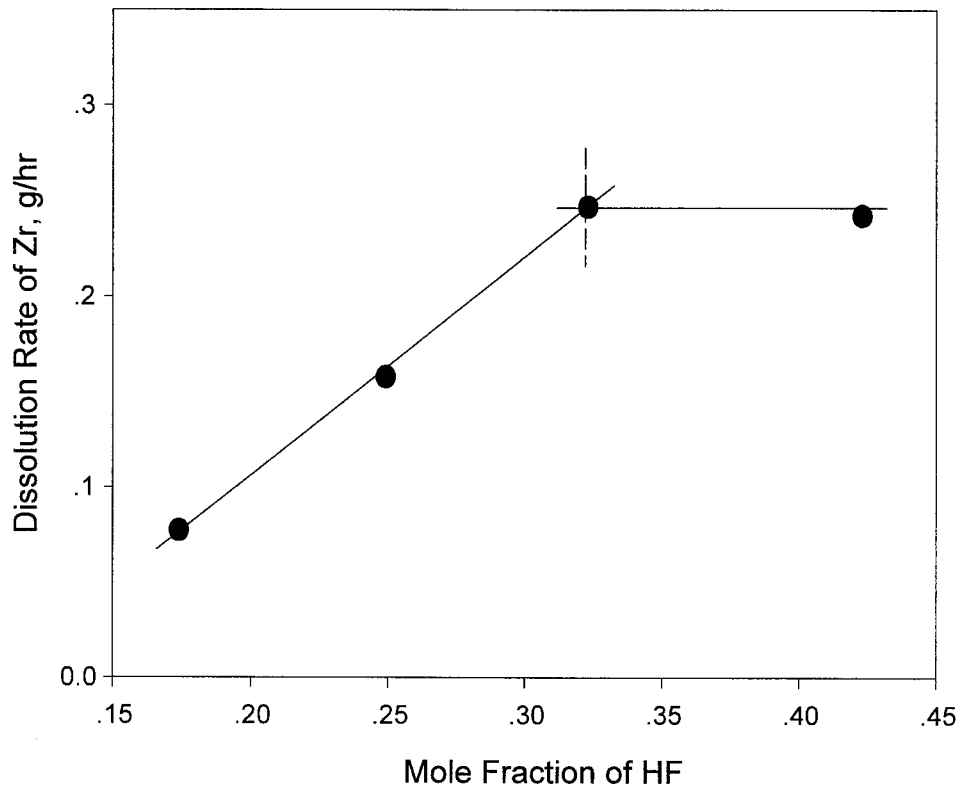


Fig. 1-5. Dissolution fraction of Zr vs. HF mole fraction.

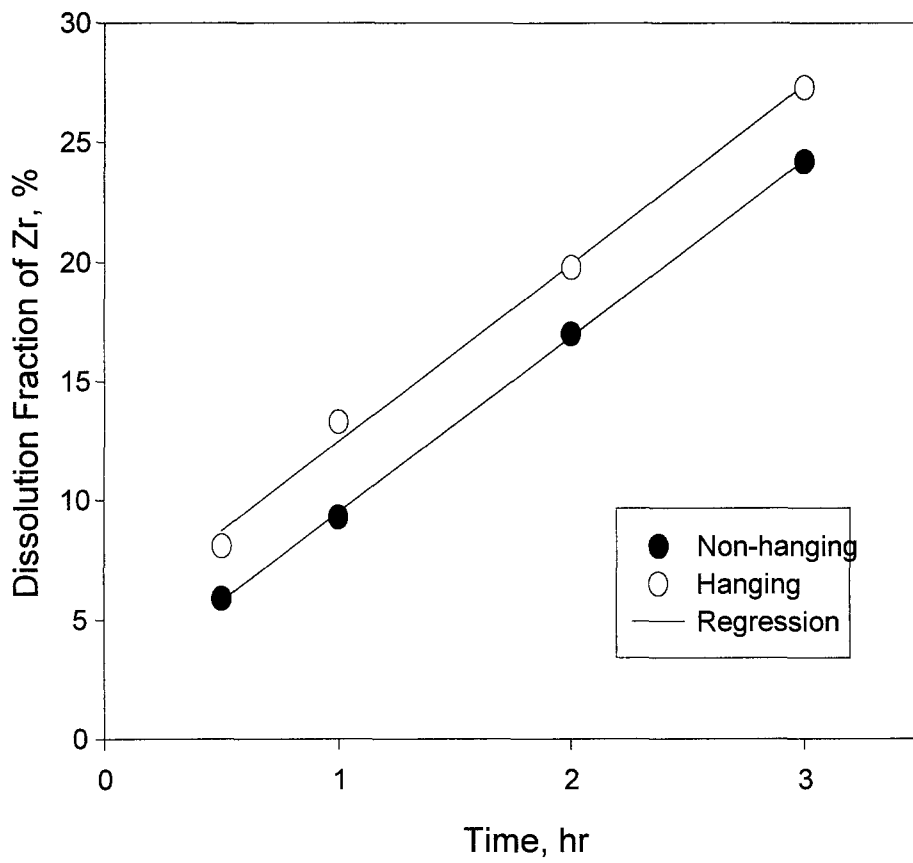


Fig. 1-6. Effect of the loading condition of Zr on the dissolution fraction.

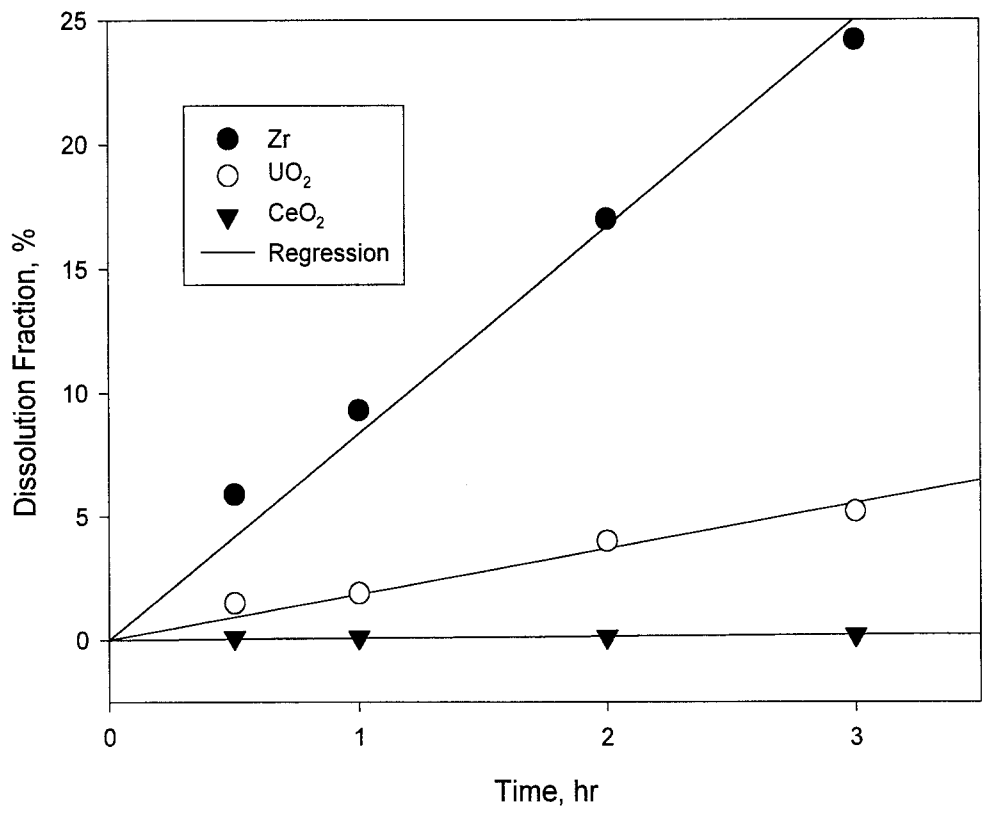


Fig. 1-7. Comparison of the dissolution fractions of Zr, UO₂ and CeO₂.

4. 기-고 반응법에 의한 불화물 제조

가. 서언

본 연구에서는 삼상 반응법에 의한 공정의 단점을 보완하기 위하여, 기-고 반응법에 의한 불화물 제조 연구를 수행하였다. Fig.1-8에 본 연구에서 제안한 기-고 반응법의 개념도를 나타내었다.

나. 장치제작 및 실험

기-고 반응에 의한 불화 실험을 수행하기 위하여 Fig.1-9와 같은 장치를 제작하였고, 반응기 및 불화수소 가스의 공급을 위한 튜브는 모넬합금 재질을 사용하였다. 금속 및 산화물을 불화시키기 위하여, 지르코늄 금속 혹은 산화물과 HF 기체를 반응시켰으며, 불화 연구에 사용한 실험 장치는 Fig. 1-9에서처럼 기체 공급장치, 기-고 반응기 및 폐기체 중화 장치 등으로 이루어진다. 기-고 반응기는 직경 3인치(schedule #80), 길이 70cm의 모넬합금 튜브를 사용하여 제작하였고, 반응기의 가열을 위해 반응기 외부에 Tubular furnace를 설치하였다. 반응기 입출구 플랜지의 기밀 유지를 위해 테플론 가스킷을 이용하였고, 가스킷을 고열로부터 보호하기 위해 반응기 양끝에 수냉식 코일을 설치하였다. 수냉식 코일로 냉각수의 공급은 저온 항온조를 이용하였으며, 항온조에 장착되어 있는 펌프를 사용하여 공급하였다. 반응기의 높이를 기체 공급 장치와 같도록 하기 위하여 반응기를 지지하는 furnace의 받침은 상하로 움직일 수 있도록 제작하였다.

반응물은 99.9%의 직경 6.35 및 1.0mm 의 지르코늄 금속과 99.99%의 무수 HF 기체가 이용되었으며, HF 기체는 Ar 기체와 혼합하여 공급하였다. 기체 반응물인 HF 기체와 희석 기체인 Ar기체의 유량은 각각 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 제어하였다. HF의 경우 실린더에 들어 있는 액체 상태의 기체를 약 70℃로 가열하여 기체만을 조심스럽게 300ml의 Buffer chamber로 이송한 뒤 다시 100℃로 온도를 올려서 MFC에 공급하였다. HF 기체 및 Ar 기체의 혼합은 각 기체가 MFC를 지난 후에 이루어졌다. 공급된 혼

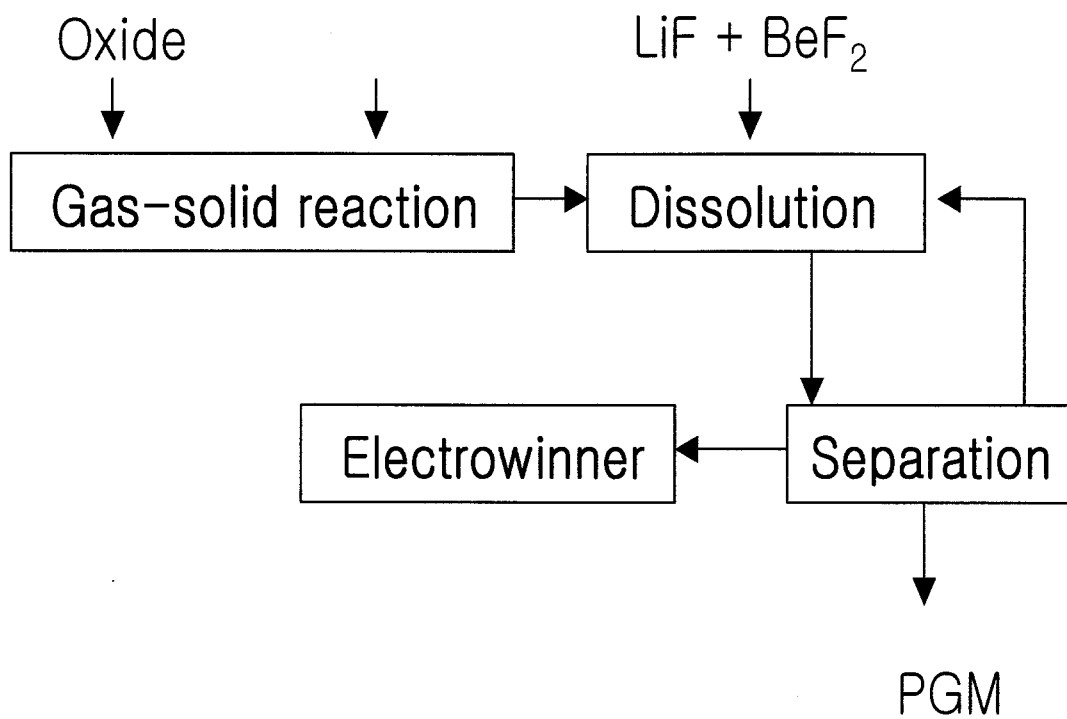


Fig. 1-8. Two stage process for fluorination.

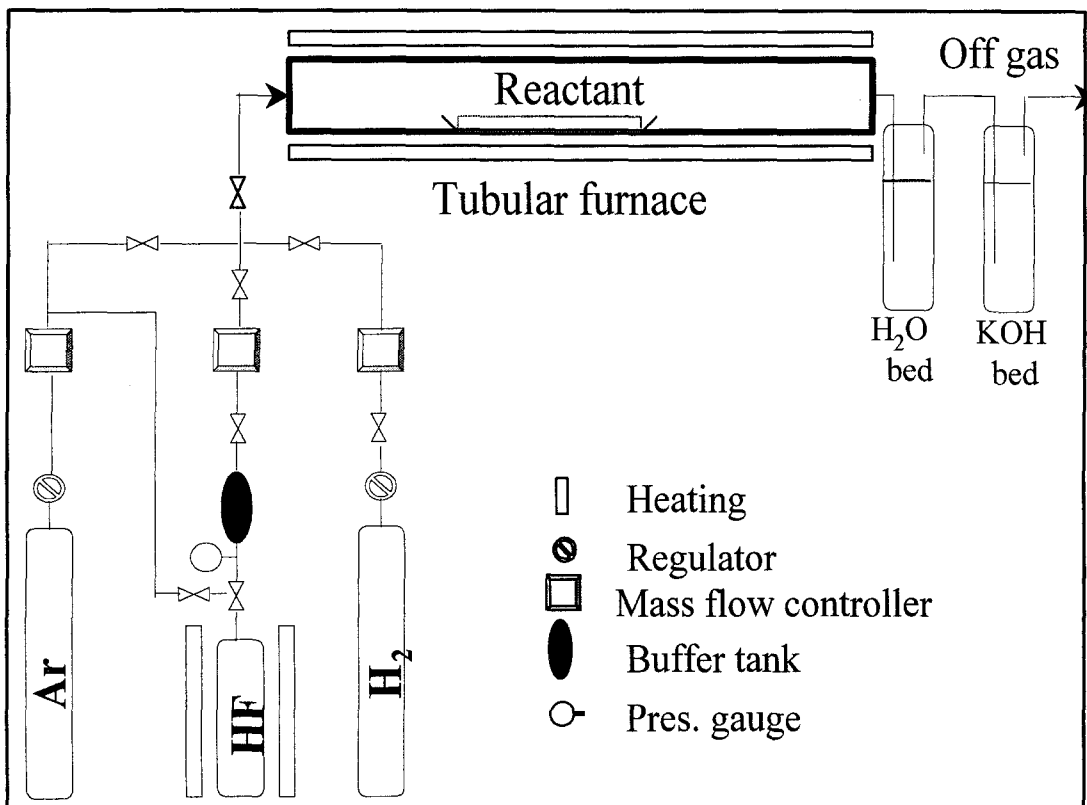


Fig. 1-9. Schematic diagram of gas-solid reactor.

합기체의 총 유속은 100 - 500 Nml/min으로 변화시켰으며, HF 기체의 몰 분율은 0.083 - 0.5의 범위에서 변화시켰다. 반응 시간은 10- 600 min 그리고 반응 온도는 150 - 800℃의 범위에서 변화시켰다. 매 실험 때마다 고체 반응물인 지르코늄 약 1g을 모넬합금 재질로 제작한 도가니에 담아 반응기에 넣었다.

실험은 먼저 고체반응물을 반응기에 넣고, 아르곤기체를 공급하면서 반응 온도까지 가열하였고, 반응 온도에 이른 뒤에도 잔존하는 수분 등의 제거를 위해 1시간 정도 아르곤기체를 공급하면서 온도를 유지하였다. 전환율은 반응물 입자의 크기가 큰 경우 반응 전후의 질량 변화로 계산하고, 이를 확인하기 위하여 반응생성물을 질산에 녹인 후 ICP를 이용하여 농도를 측정하였다. 또 반응물의 입자가 작은 경우 XRD를 사용하여 ESP(External Standard Method)의 방법을 이용하여 불화물로 전환된 분율을 측정하였다. 반응기 출구로 배출되는 미반응 HF기체의 처리를 위해, 배출가스를 water bed를 통과시킨 후 KOH bed에서 중화시켰다. 또 HF 기체의 독성이 심하기 때문에 모든 실험은 Walk-in type hood 내에서 수행하였다.

다. 결과 및 고찰

건식법에 의해 장수명 핵종들을 분리하는 하는 과정은 나라마다 약간씩 차이가 나며, 불소용융염을 사용하는 경우에는 첫 번째 단계가 불화 공정이고, 이 공정은 금속 혹은 금속 산화물을 불소용융염 형태로 변환시키는 과정이다. 제조된 불소 용융염은 전해정련, 전해제련 및 환원추출 등의 전기 화학적 공정을 거치면서 소멸처리로의 연료에 필요한 원소들만 남게 된다. 불화 공정은 다음 공정인 전기화학적 공정에서 취급하게 될 여러 성분이 용해되어 있는 불소 용융염을 제조하는 중요한 공정이다. 불화 공정은 금속과 금속 산화물들을 불화시킨 후 제조된 불화물을 매질 용융염(LiF-BeF₂)에 용해하는 과정이다. 본 연구에서는 새로 제안한 공정인 기-고 반응법을 이용하여, 10여가지 원소에 대한 불화 반응실험 수행하고 HF 기체에 의한 불화 특성을 조사하였다. 각 반응 물질(원소)에 대한 반응 실험을 통하여 반응 특성 파악 및 반응속도를 측정하여, 기-고 반응에 의한 불화 공정을 평가하고, 공정의 기초 설계자료를 마련하였다. 특히 각 물질별로 반응 모델을 구

함으로써 반응속도 및 반응 소요시간 등을 정량적으로 예측할 수 있도록 하였다.

(1) 지르코늄 금속 및 산화물

선정된 원소 중 지르코늄은 우라늄의 대체 연구물질(surrogate material)이며, 핵연료의 피복재료이다. 지르코늄과 HF 기체의 반응식은 다음과 같으며, Gibbs자유에너지는 0℃에서 -719, 500℃에서 -543, 그리고 1,000℃에서 -380 kJ/mol이다. 따라서 Gibbs의 자유에너지 값으로 판단하면 매우 넓은 온도 범위에서 반응이 가능하지만, 반응속도 등을 고려하여 실제로 반응이 효율적으로 이루어질 수 있는 온도범위가 찾아져야 한다.

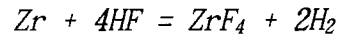


Fig.1-10은 지르코늄의 불화 반응이 일어나는 과정에 대한 XRD pattern의 변화 모습이다. (a)는 반응전의 지르코늄, (b)는 반응이 끝나 완전히 불화물로 바뀐 후의 모습을 조사한 결과를 나타낸 것이다.

직경 1 mm 지르코늄 입자 1 g을 600℃ 에서 불화 반응시킬 때 Ar과 HF 기체를 합한 전 기체유량(total gas flow rate)이 불화 반응에 미치는 영향을 Fig.1-11에 나타내었으며, 200 ml/min 이상의 유량에서는 기체 유량이 반응 속도에 미치는 영향이 일정하였다. 따라서 본 연구에서의 모든 실험은 300 ml/min의 기체유량에서 수행하였다.

반응 기체인 HF의 몰분율이 불화 반응에 미치는 영향을 조사하였으며, 이를 위해 직경 1 mm 크기의 지르코늄 입자 약 1 g을 600℃에서 불화 시키는 실험을 수행하였고, 그 결과를 Fig.1-12에 나타내었다. 몰분율이 증가함에 따라 전환율이 증가하였으며, 몰분율이 0.1 까지는 전환율이 비교적 큰 속도로 증가하다가, 점차 증가 속도가 완만해졌다. 본 연구에서는 실험 결과의 상호비교를 위하여, HF 기체의 몰분율을 0.33으로 고정하고 실험을 수행하였다.

직경 1mm 크기의 지르코늄 입자를 불화시키는 과정에서 시간에 따른 전환율을 Fig.1-13에 나타내었다. 직경 1 mm인 입자의 600℃에서의 전

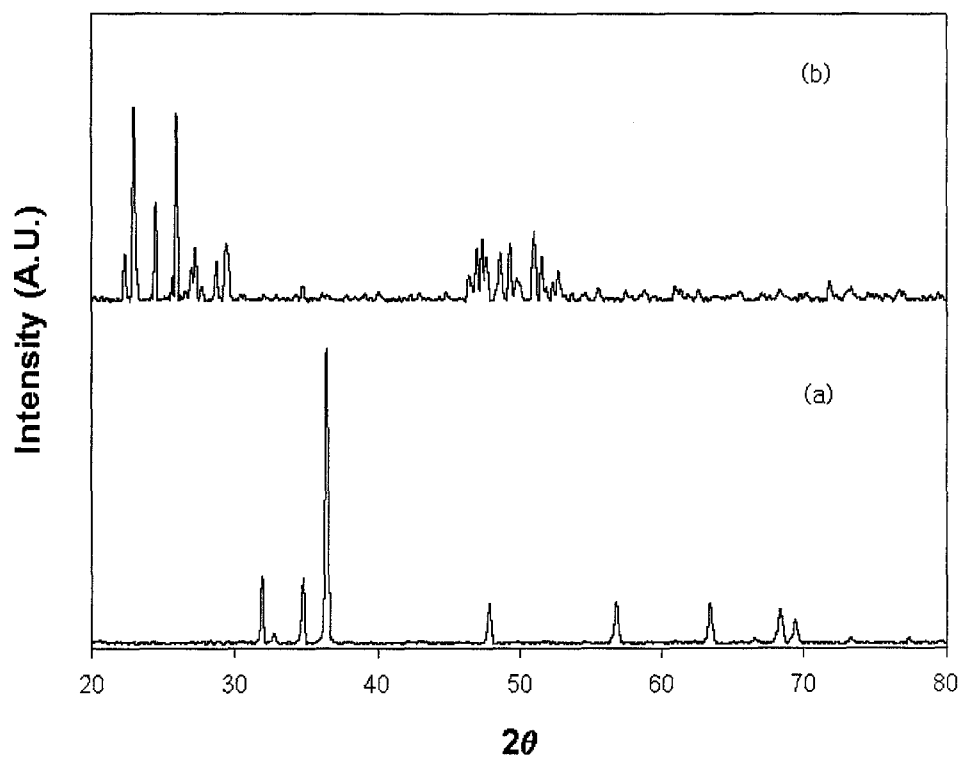


Fig. 1-10. XRD patterns for the fluorination of zirconium particles (a) before fluorination, (b) after fluorination.

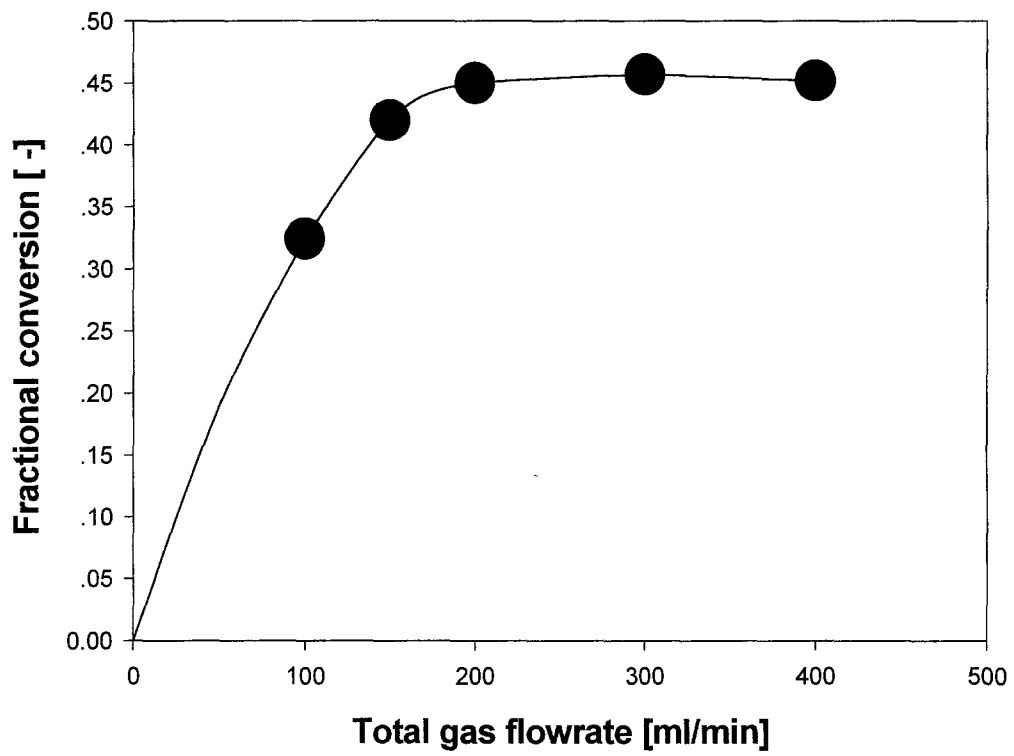


Fig. 1-11. Effect of total gas flowrate on the fluorination of Zr.

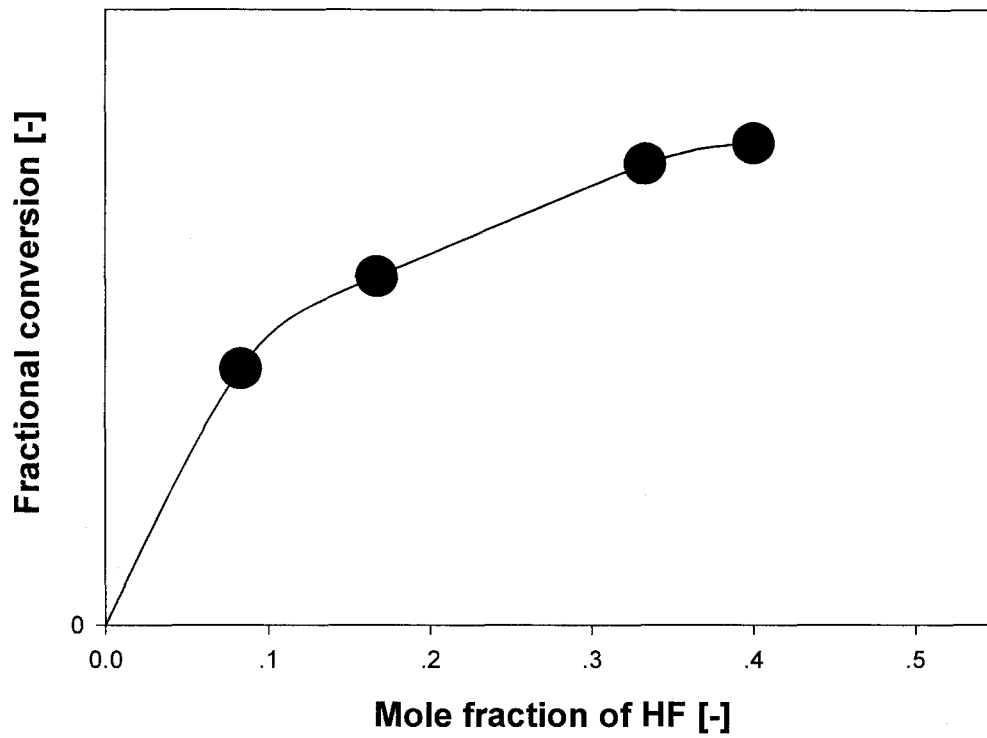


Fig. 1-12. Effect of mole fraction of HF gas on the fluorination of Zr.

환율이 1시간 후 약 46%이며, 50%에 이르는데 약 1시간20분이 소요되었다. 이보다 온도가 낮으면 전환율이 점차 낮아졌으며, 전환율이 50%에 이르는 시간이 550℃와 500℃에서 각각 약 2시간 30분과 3시간 30분으로 늘어났다. 이로부터 반응 온도가 상승하면 반응속도 측면에서 유리해질 것으로 예상되지만, 반응온도가 700℃ 이상이 되면 반응 생성물인 ZrF₄의 일부가 승화되어 반응기 벽에 고착되는 현상이 발견되었다. 따라서 지르코늄의 불화 공정은 이보다 낮은 온도에서 운전되어야 한다는 것을 알 수 있었다. Fig.1-14에 직경이 다른 두 가지 입자의 시간에 따른 전환율을 나타내었다. 직경 6.35 mm인 입자의 경우 5시간이 흘러도 약 15%에 불과하였으며, 이처럼 입자 크기에 따라 불화 반응에 소요되는 시간이 크게 달라진다는 결과를 얻었다. 이상의 결과를 종합해보면 지르코늄 입자 크기와 반응온도를 적절하게 조절하면 기-고 반응법은 지르코늄 금속을 불화물로 전환시키는 효과적인 방법으로 사료된다.

반응 속도를 알아보기 위해 먼저 적합한 모델을 선정하는 작업이 필요하며, 본 연구에서는 reduced time - 전환율 곡선을 이용하여 일반적으로 많이 이용되는 기-고 반응 모델들을 대상으로 실험 값과 가장 가까운 모델을 선정하였다[1-5]. 고려한 모델들은 Diffusion controlled model, Phase boundary model, Order of reaction model 그리고 Nucleation and growth model 등이었다 [1-5~1-10]. Fig.1-15에 위의 모델에 해당하는 Reduced time과 전환율의 관계를 나타내었으며, 본 연구의 실험결과 얻어진 실험치와 비교한 결과 Ginstling과 Brounshtein이 제시한 3D(3-dimensional) diffusion - controlled model과 가장 잘 일치하였다 [1-6,1-7]. 3-D diffusion - controlled model의 전환율과 반응시간과의 관계는 다음 식을 따른다.

$$D(\alpha) = (1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3} = (k/r^2)C_{HF}t \quad (1-1)$$

여기서 α 는 전환율, k 는 속도상수, r 은 고체반응물(sphere)의 반경, C_{HF} 는 반응기체중 HF의 몰분을 그리고 t 는 시간을 나타낸다. (1-1)식을 실험치와 비교할 때, Reduced time($t/t_{0.5}$) 스케일을 이용하는 것이 편리하며, $t_{0.5}$ 는

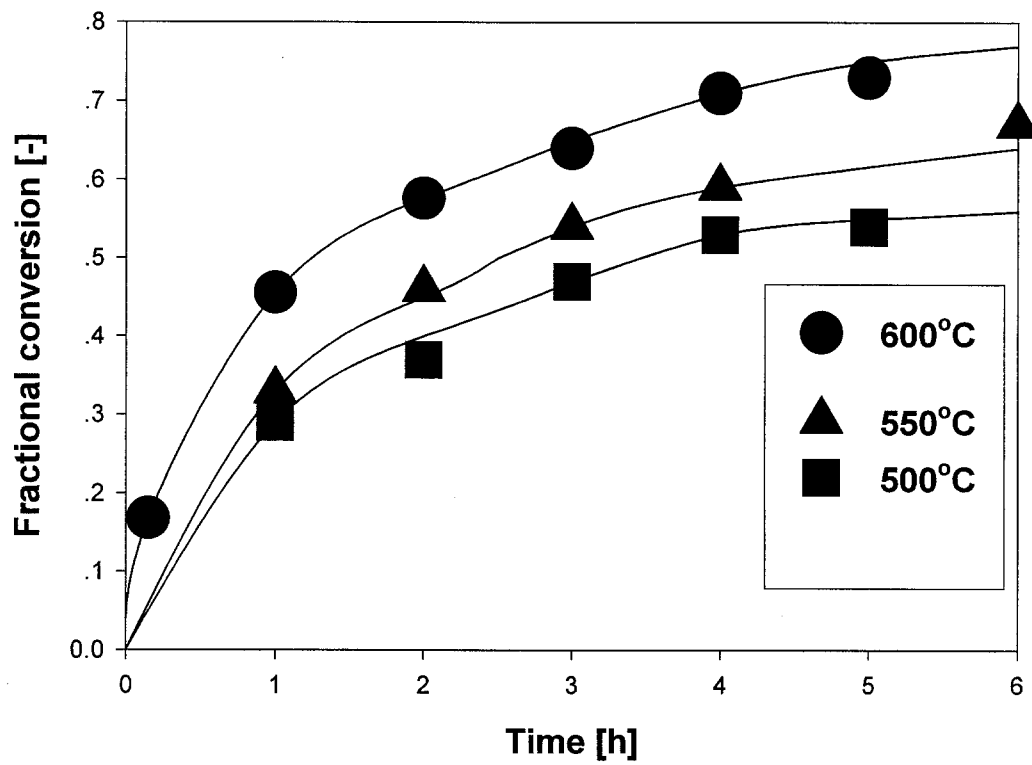


Fig. 1-13. Fractional conversion of Zr vs. temperature.

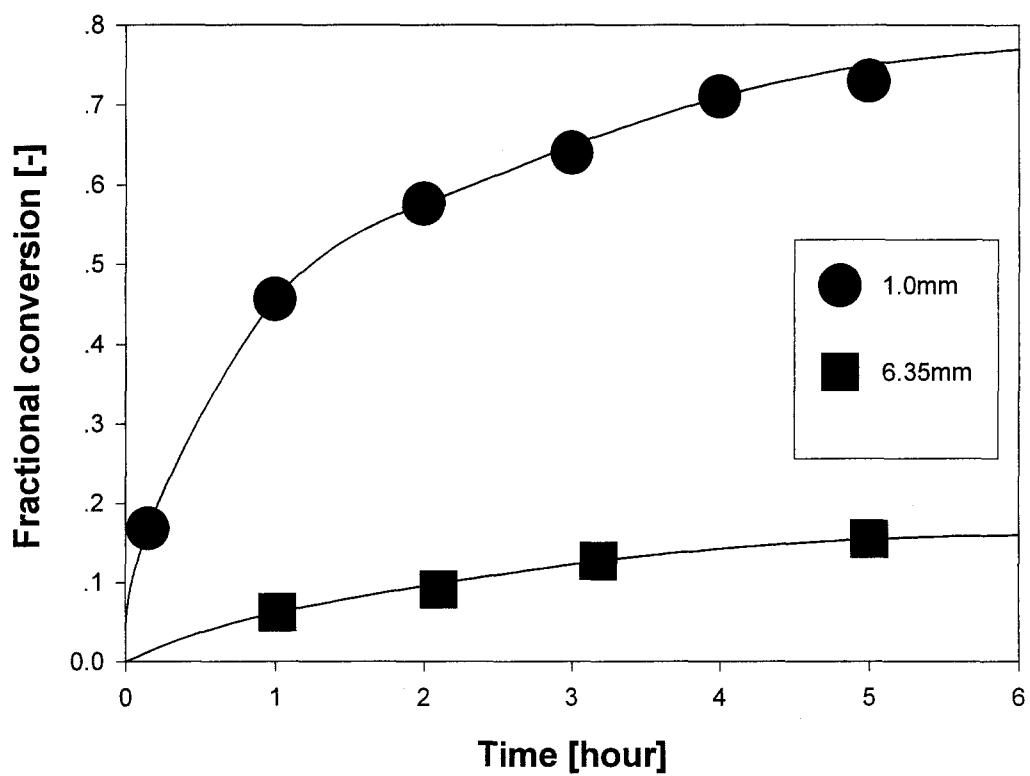


Fig.1-14. Effect of zirconium particle diameter on the fractional conversion.

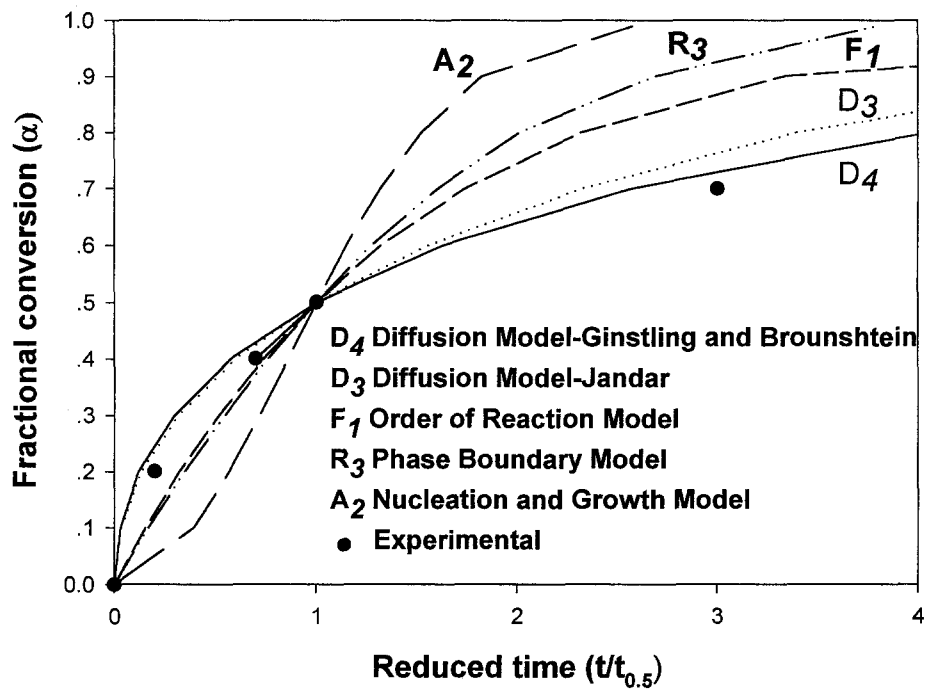


Fig.1-15. Fractional conversion of Zr vs. $t/t_{0.5}$ calculated from various solid state reaction equations.

$\alpha = 0.5$ 에 상응하는 시간을 의미한다. $\alpha = 0.5$ 일 때

$$D(0.5) = 0.0367 = (k/r^2)C_{HF}t_{0.5} \quad (1-2)$$

이 되며, (1)식과 (2)식으로부터

$$D(\alpha) = 0.0367C_{HF}(t/t_{0.5}) \quad (1-3)$$

가 얻어진다.

(1-1)식 혹은 (1-3)식을 이용하여 속도상수 k 를 구할 수 있다. 실험결과를 이용하여 각 온도별로 속도상수를 구했으며, (1-1)식 (1-2)식을 각각 이용하여 구한 속도상수는 일치하였다. Fig.1-16은 $\ln k$ 와 $1/T$ 의 관계를 나타낸 Arrhenius plot이며, 기울기로부터 활성화 에너지를 구하였다. 얻어진 활성화 에너지는 56 kJ/mol이었다.

(1-1)식을 이용하여 지르코늄 입자가 100% 전환되기 위해 필요한 시간을 예측하였으며, 반응 온도가 600°C일 때 지르코늄 입자의 직경에 따라 계산된 소요시간을 Fig.1-17에 나타내었다. 직경이 1 mm 일 때는 약 11시간, 6.35 mm일 때 460시간 그리고 직경이 10 mm이면 약 1,140시간이 소요될 것으로 예상되며, 이 결과로부터 불화 공정의 반응 소요시간 단축을 위해 사후핵연료를 분쇄하는 과정에서 되도록 입자의 크기를 작게 하여야 한다는 것을 알 수 있었다.

지르코늄 산화물인 ZrO_2 의 경우 반응생성물에 ZrF_4 및 $ZrOF_2$ 가 섞여 있어서 반응의 진행이 어렵게 되고, 반응속도가 느려서, 반응실험을 진행할 수 없었으며, 이를 해결하기 위한 지속적인 연구가 필요하다고 사료된다.

(2) 희토류 산화물

희토류 원소는 핵변환로의 연료를 제조하는 과정에서 제거되어야 할 주요 대상 물질이다. 본 연구에서는 희토류 원소의 불화 특성을 조사하기 위해 CeO_2 , Eu_2O_3 및 Nd_2O_3 를 선정하여 반응실험을 수행하였다.

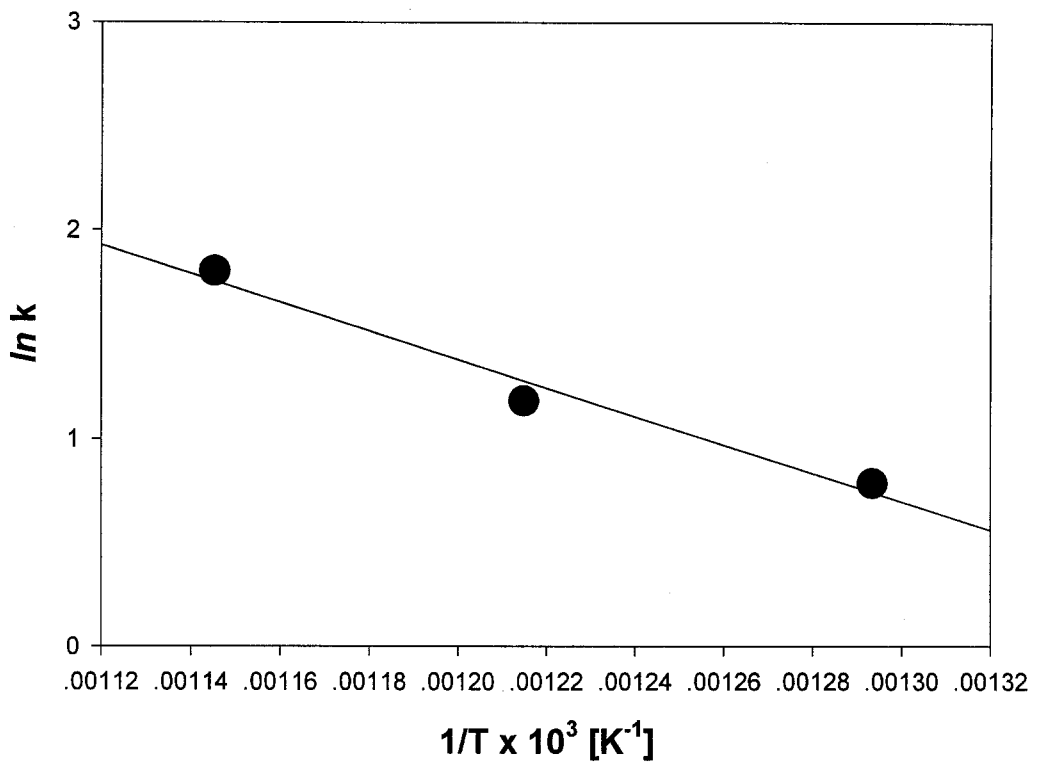


Fig.1-16. Arrhenius plot for the hydrofluorination of zirconium particles.

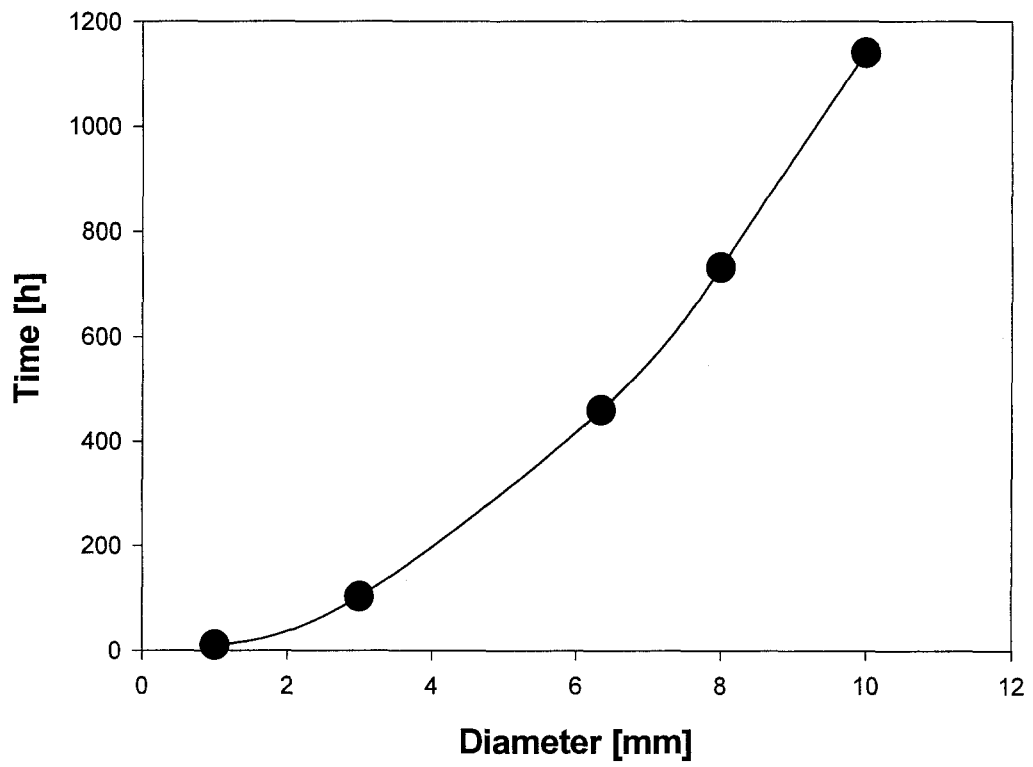
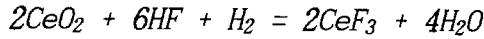
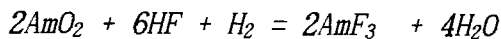
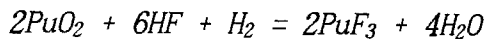
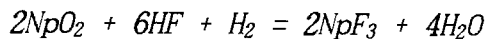


Fig. 1-17. Reaction time for complete fluorination of zirconium sphere in the three dimensional diffusion - controlled model.

CeO₂는 Minor actinide 원소의 대체 연구물질이며, 삼상 반응법에서도 언급한 것처럼 HF 기체와 반응할 때 수소가 필요하다. 그 반응식은 다음과 같다.



사용후핵연료에 존재하는 장수명 핵종들 중에서 악틴 족 원소인 넵투늄, 플루토늄, 아메리슘등의 산화물이 불화되기 위해서는 역시 수소가 필요하며, 그 반응식은 CeO₂와 유사하다.



CeO₂의 불화 특성 조사를 위하여 지르코늄 금속의 경우와 유사한 실험을 수행하였으며, 약 5 μm와 3mm의 두 가지 입자 크기를 선정하여 각각 기-고 반응기에서 불화 반응 실험을 수행하였다. 이를 위해 고체 반응물과 HF 기체를 반응시켰으며, 매 실험 후 전환율의 측정은 XRD를 이용하였다. 이를 위해 미리 표준 시료를 제조 후 검정곡선을 작성하였다. Fig.1-18은 XRD 피크의 CPX 값을 검정곡선을 나타낸 것으로 비교적 선형성이 좋았다.

5 μm 입자의 경우 CeO₂의 불화 반응은 Fig.1-19에서처럼 매우 빠른 시간 내에 반응이 완료되며, 300℃에서 40분 이내에, 그리고 500℃에서 약 25분 이내에 전환율이 100%에 이르렀다. 직경 약 3mm의 입자를 반응시킨 결과를 Fig.1-20에 나타내었으며, 반응시작 후 60분에 전환율이 50%에 이르렀다.

Fig.1-21에 삼상 반응에 의한 방법과 기-고 반응에 의한 CeO₂의 불화 특성을 비교하였다. 기-고 반응의 경우에는 반응시작 후 60분 이내에 전환율이 50%인 반면, 삼상 반응법의 경우 180분 후에도 불과 0.2%에 머물렀다. 이는 삼상 반응의 경우 HF와 H₂ 기체가 일단 용융염내에 용해된 후 액상에서 고체 반응물과 반응하며, H₂기체의 경우 LiF- BeF₂에 대한 용해도가

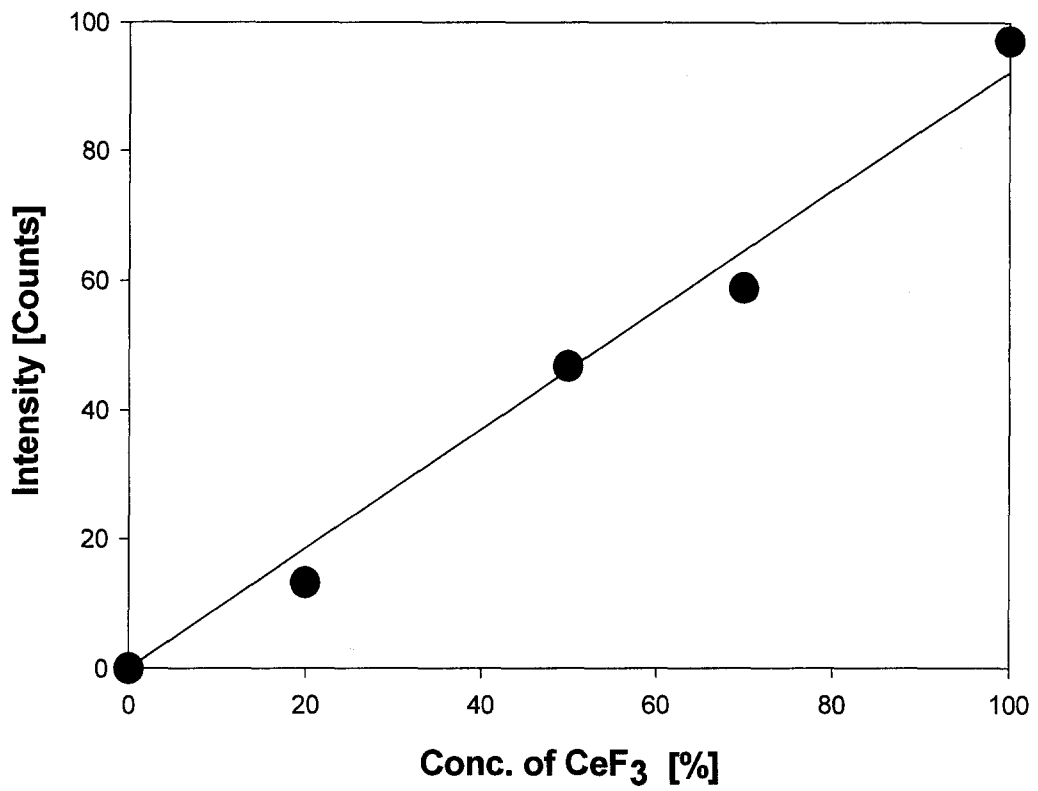


Fig. 1-18. Calibration chart for the measurement of CeF₃ content.

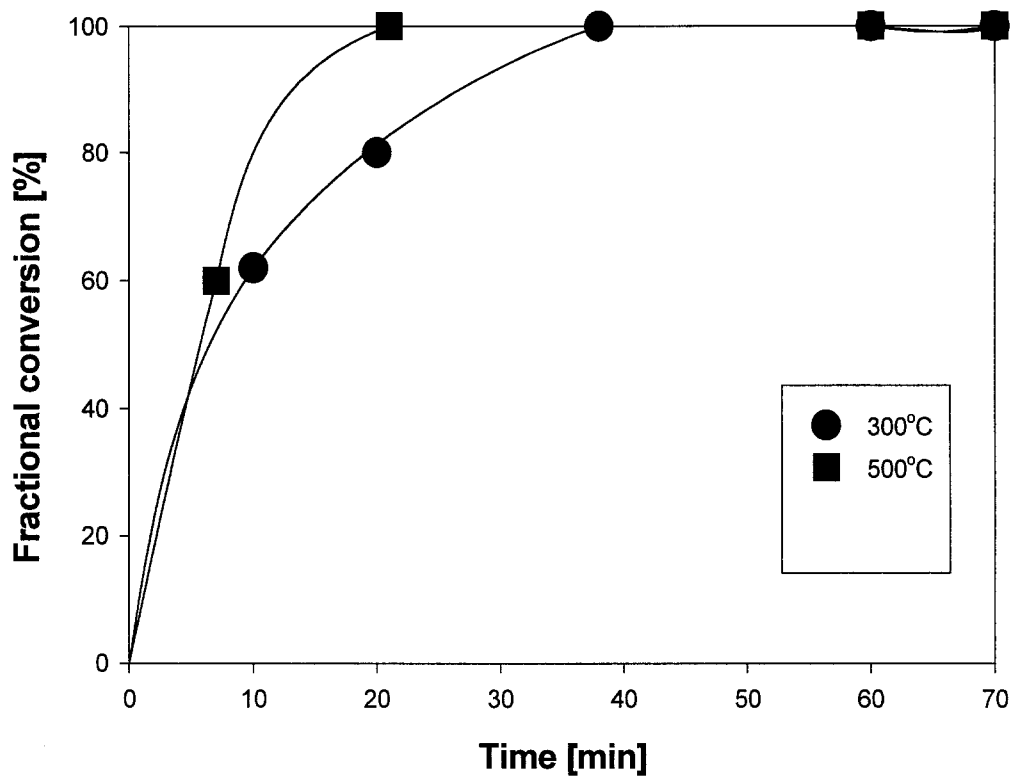


Fig. 1-19. Fractional conversion of CeO_2 particles ($5 \mu\text{m}$) at 300 and 500°C.

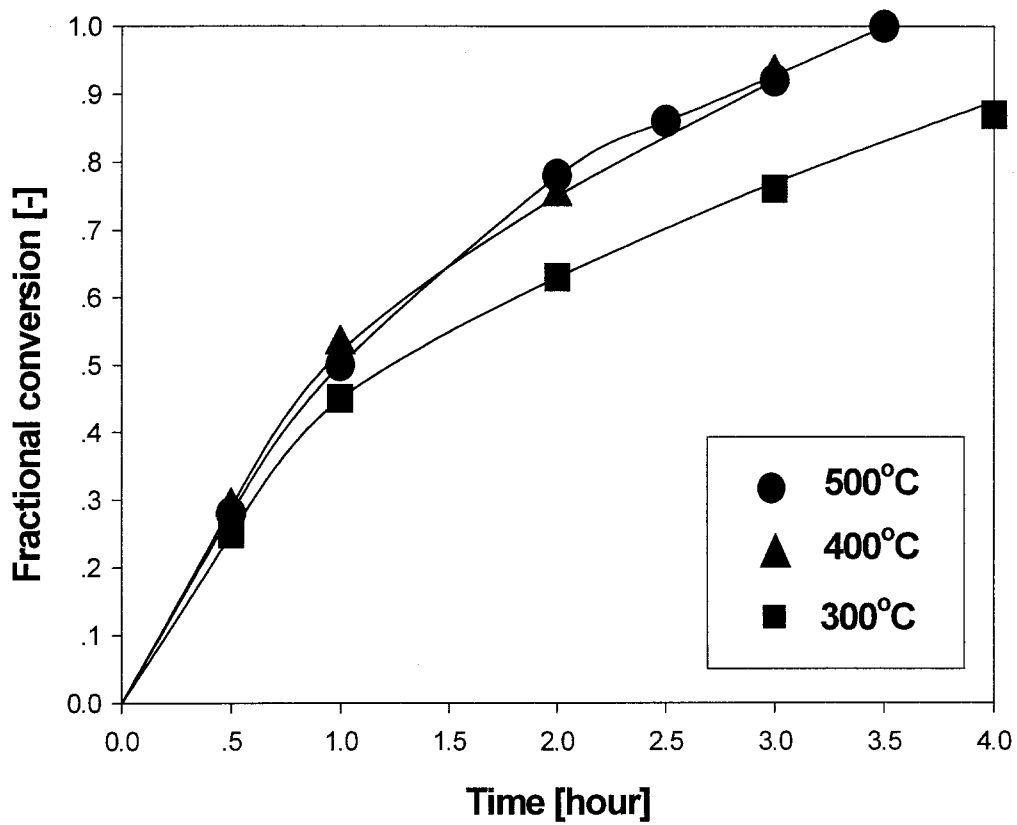


Fig. 1-20. Fractional conversion of CeO_2 particles (3mm) at 300, 400 and 500°C.

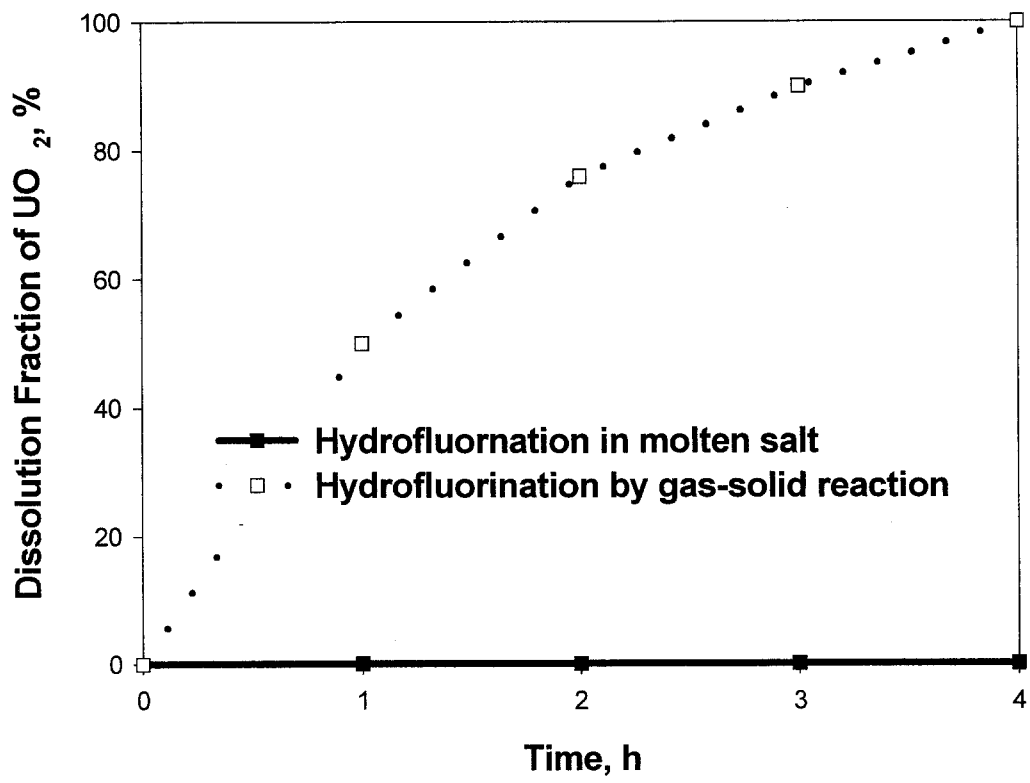


Fig.1-21. Hydrofluorination of CeO_2 by three phase reaction and gas-solid reaction methods.

매우 낮아서 반응속도가 늦은 것으로 판단된다. 따라서 위의 결과로부터 불화 반응에 수소가 포함되는 경우에는 기-고 반응에 의해 불화시킨 후 다시 생성된 불화물을 용융염에 용해시키는 공정이 이용되어야 한다는 결론을 얻을 수 있다.

반응 속도를 알아보기 위해 먼저 적합한 모델을 선정하는 작업이 필요하며, 본 연구에서는 reduced time - 전환율 곡선을 이용하여 일반적으로 많이 이용되는 앞에서 언급된 기-고 반응모델들을 대상으로 실험 값과 가장 가까운 모델을 선정하였다. Fig.1-22에 위의 모델에 해당하는 Reduced time 과 전환율의 관계 곡선을 나타내었으며, 본 연구의 실험결과 얻어진 실험치와 비교한 결과 Phase boundary controlled(reaction controlled) model에 가장 적합하였다. Phase boundary controlled model의 전환율과 반응시간의 관계는 다음 식을 따른다.

$$R(\alpha) = [1 - (1-\alpha)^{1/3}] = (u/r)t \quad (1-4)$$

여기서 α 는 전환율, u 는 계면(interface)의 이동속도, r 은 고체반응물(sphere)의 반경 그리고 t 는 시간을 나타낸다. (1-4)식을 실험치와 비교할 때, reduced time($t/t_{0.5}$) 스케일을 이용하는 것이 편리하며, $t_{0.5}$ 는 $\alpha = 0.5$ 에 상응하는 시간을 의미한다. $\alpha = 0.5$ 일 때

$$R(0.5) = 0.2063 = (u/r)t_{0.5} \quad (1-5)$$

이 되며, (1-4)식과 (1-5)식으로부터

$$R(\alpha) = 0.2063 (t/t_{0.5}) \quad (1-6)$$

가 얻어진다.

(1-4)식과 (1-6)식을 이용하여 CeO_2 입자가 100% 불화되기 위해 필요한 시간을 예측하였다. 직경이 1mm 일 때는 500℃에서 약 1.6시간, 10mm일 때 16시간이 소요될 것으로 계산되었다.

CeO₂ 를 제외한 희토류 원소들은 불화 과정에서 수소를 필요로 하지 않으며, 따라서 불화 특성도 다르다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 Eu₂O₃와 Nd₂O₃ 를 선정하여 불화 특성을 조사하였다. Fig.1-23과 24는 각각 Eu₂O₃ 입자를 HF 기체와 반응시켰을 때의 온도별 전환율과 반응모델을 찾는 그림이다. 반응 속도가 빨라서 400℃에서 10분 이내 그리고 350℃에서 60분 이내에 반응이 종료되었으며, Order of reaction model을 따르는 것을 알 수 있다. Fig.1-25와 26은 각각 Nd₂O₃ 입자를 HF 기체와 반응시켰을 때의 온도별 전환율과 반응모델을 찾는 그림이다. Nd₂O₃ 역시 반응 속도가 빨라서 300℃에서 20분 이내에 반응이 종료되었으며, Nucleation and growth model을 따르는 것을 알 수 있다. 이처럼 원소의 종류에 따라 반응모델들도 달라지며, 본 연구에서 반응실험에 의해 조사된 지르코늄 및 희토류 산화물의 반응모델을 Table 1-1에 정리하였다.

(3) 귀금속류 및 기타 원소의 불화 실험

백금족 원소(platinum group metal)를 포함하는 귀금속류 원소들은 열역학적으로 Gibbs의 자유에너지 값이 양의 값을 갖기 때문에 불화 반응이 일어나지 않을 것으로 예상된다. 본 연구에서는 귀금속 원소들을 대표하여, Ag 및 Pd를 선정하여 불화 반응 실험을 수행하였으며, 이들 두 원소를 각각 기고 반응기에 넣고, 500-800℃에서 장시간 반응시켰다. Fig.1-27과 1-28은 Ag 및 Pd를 700℃에서 5시간 반응시키기 전 후의 XRD pattern의 변화 모습이다. 반응 전후에 전혀 변화가 없으며, 불화물로 전환되지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서 불화 공정에서 귀금속류는 기초 용융염에 녹지 않고, 반응조의 바닥에 고여 있어 전해 분리 공정으로 이송하기 전에 분리도 가능할 것으로 생각된다.

SrO₂의 경우 반응속도가 매우 빠르며, 완전 불화에 180℃에서 5분 정도 소요되었으며, Sn의 경우 녹는 온도가 약 230℃ 이지만 그 온도 이하에서도 소결 현상으로 인해 입자들이 녹아 액체처럼 되어서 반응 속도가 매우 느려지며, 계속적인 연구를 통해 이의 해결 방법 필요하다고 사료된다.

Table 1-1 The most suitable reaction models for the fluorination of Zr and some rare earth oxides.

Compound	Reaction model	Remarks
Zr	3-D diffusion - controlled model	Activation energy: 56 kJ/mol
CeO ₂	Phase boundary model	
Nd ₂ O ₃	Nucleation and growth model	
Eu ₂ O ₃	Order of reaction model	

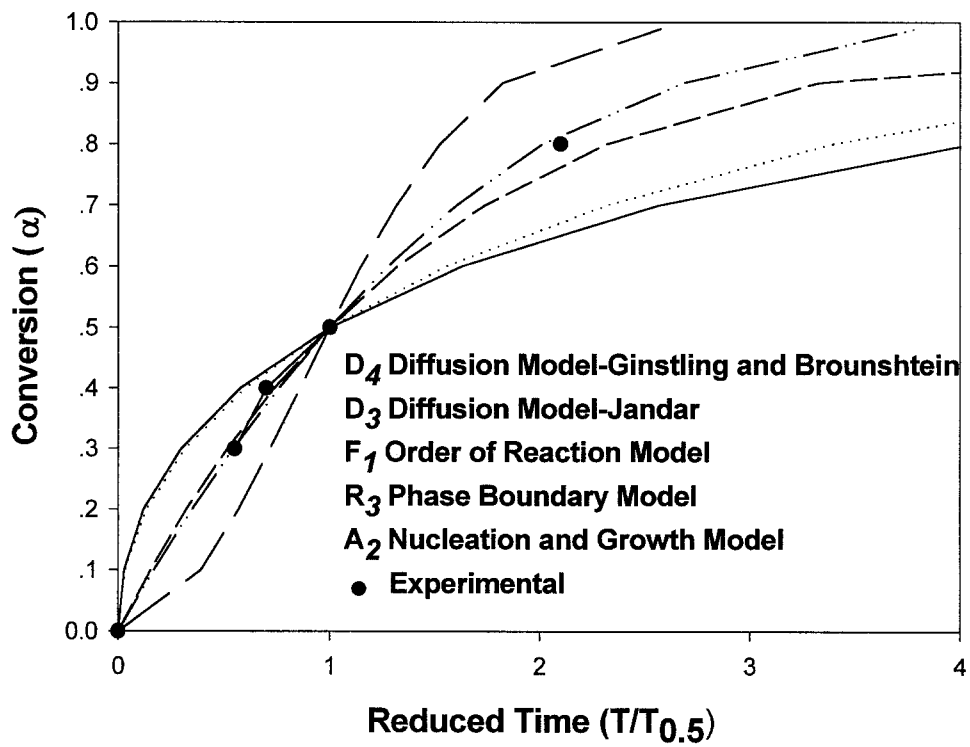


Fig.1-22. Fractional conversions of CeO_2 vs. $t/t_{0.5}$ calculated from various solid state reaction models.

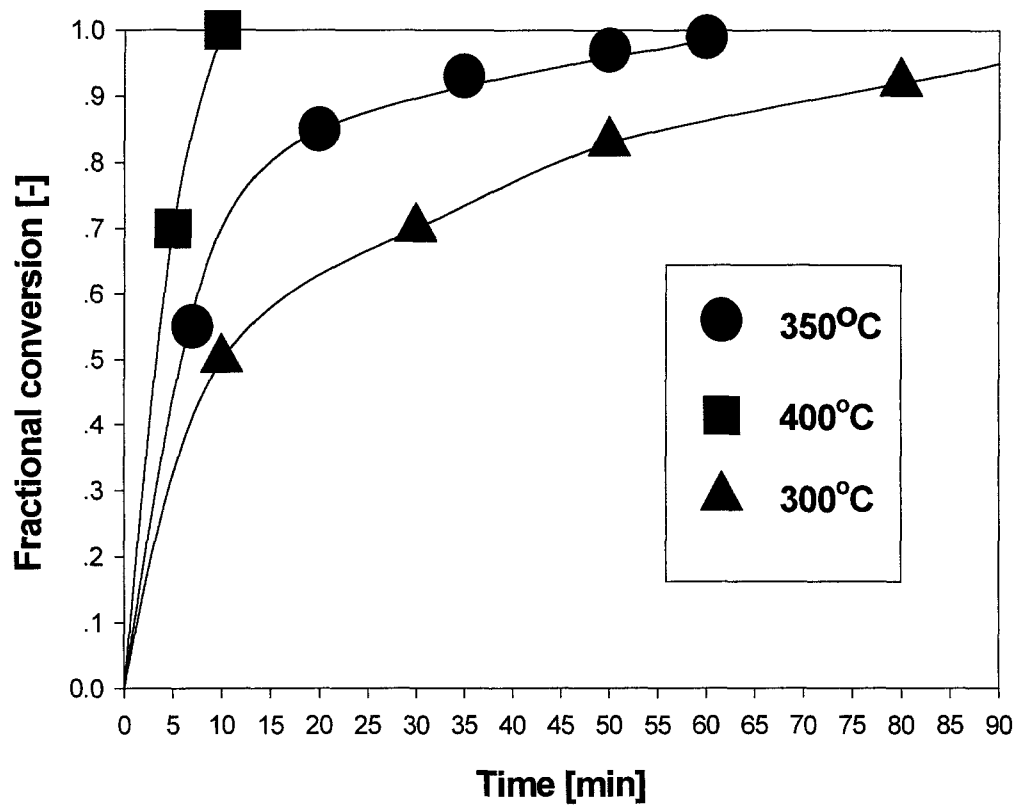


Fig.1-23. Fractional conversions of Eu_2O_3 particles with time.

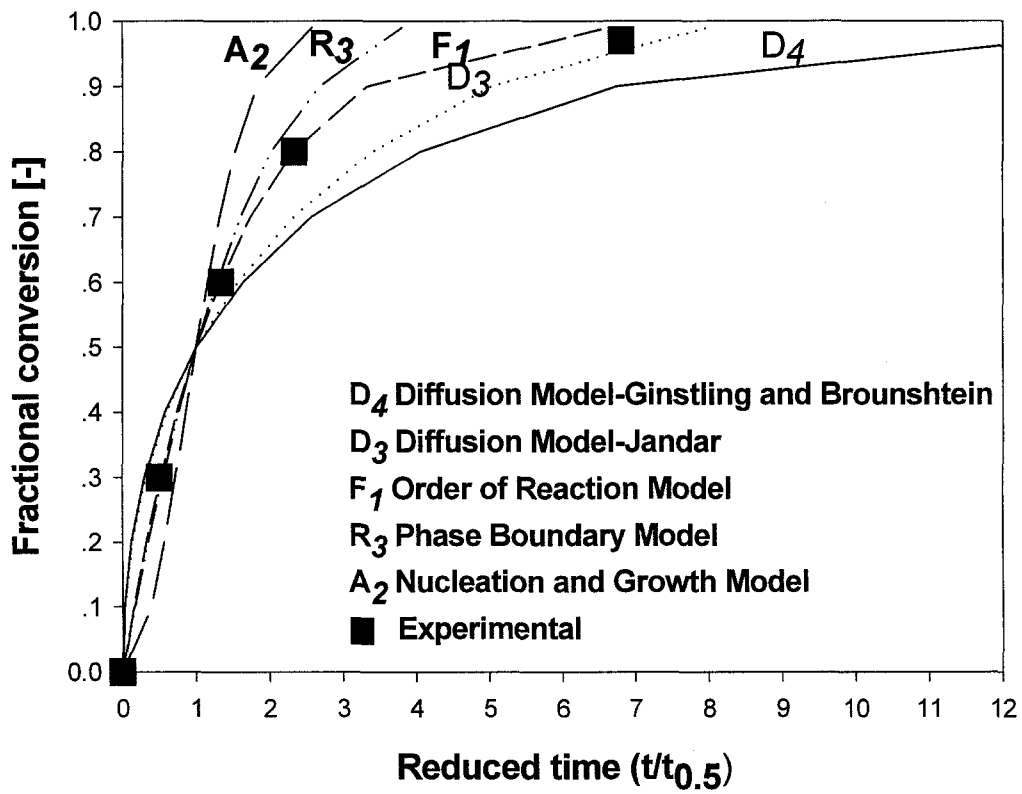


Fig.1-24. Fractional conversions of Eu_2O_3 vs. $t/t_{0.5}$ calculated from various solid state reaction models.

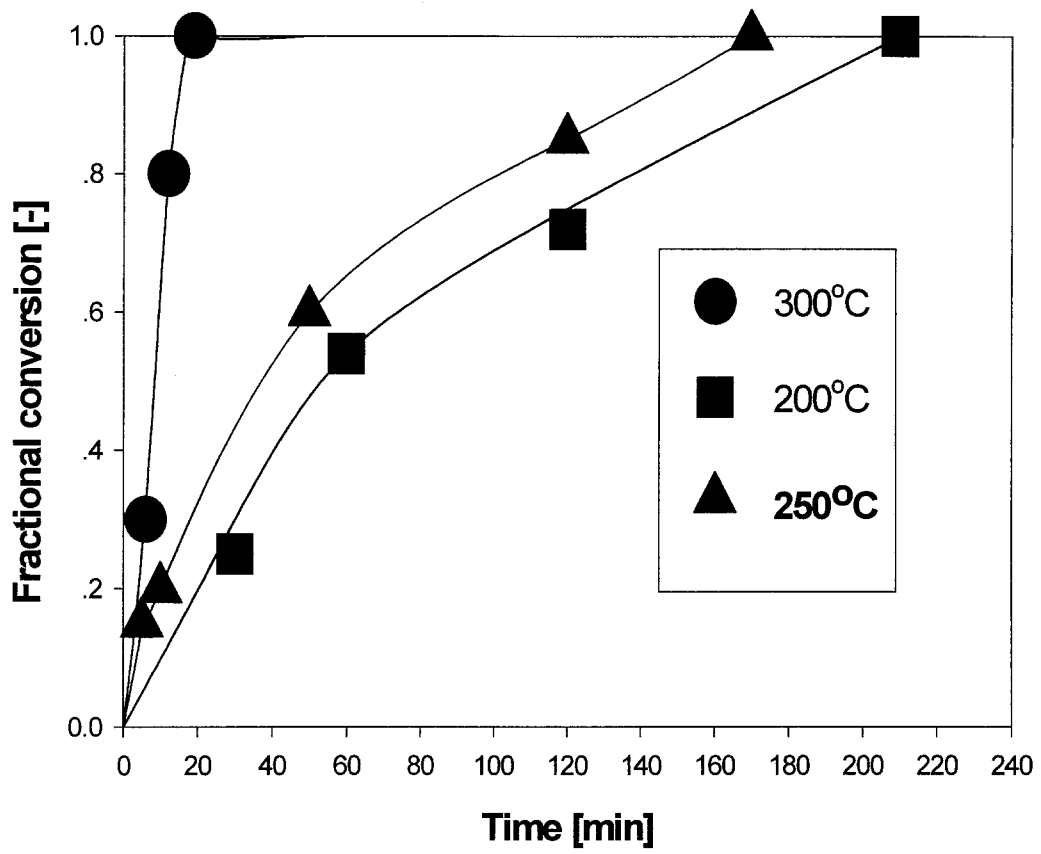


Fig.1-25. Fractional conversions of Nd_2O_3 particles with time.

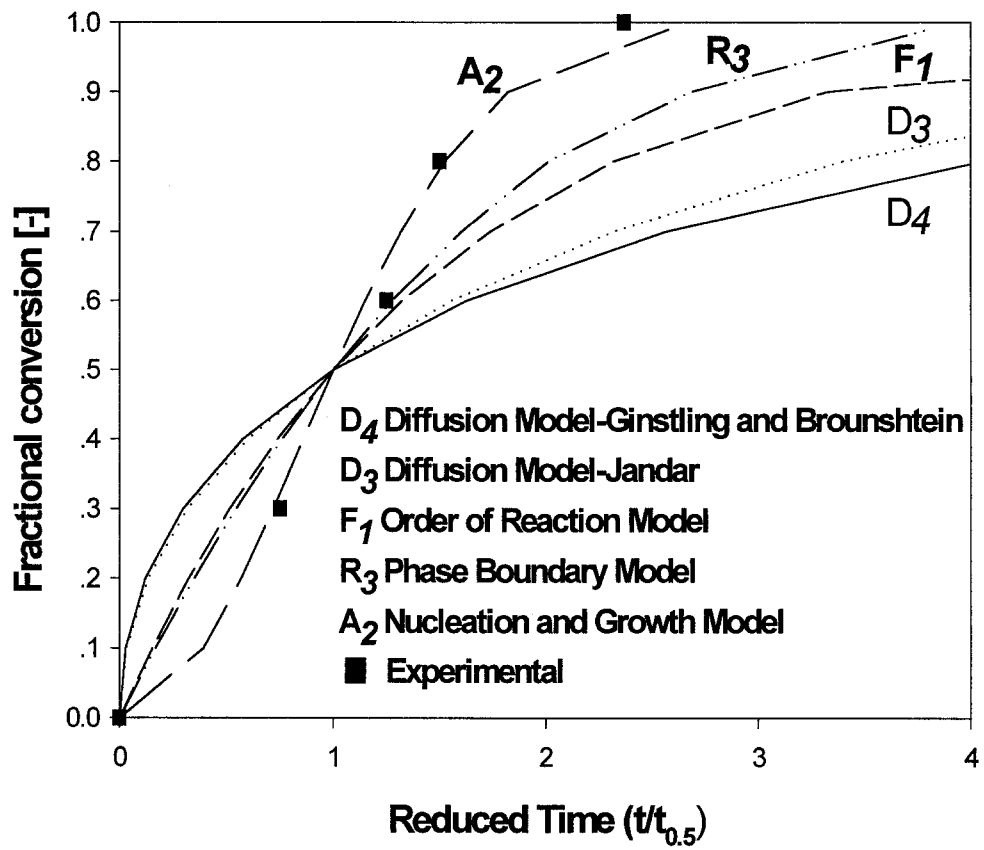


Fig.1-26. Fractional conversions of Nd_2O_3 vs. $t/t_{0.5}$ calculated from various solid state reaction models.

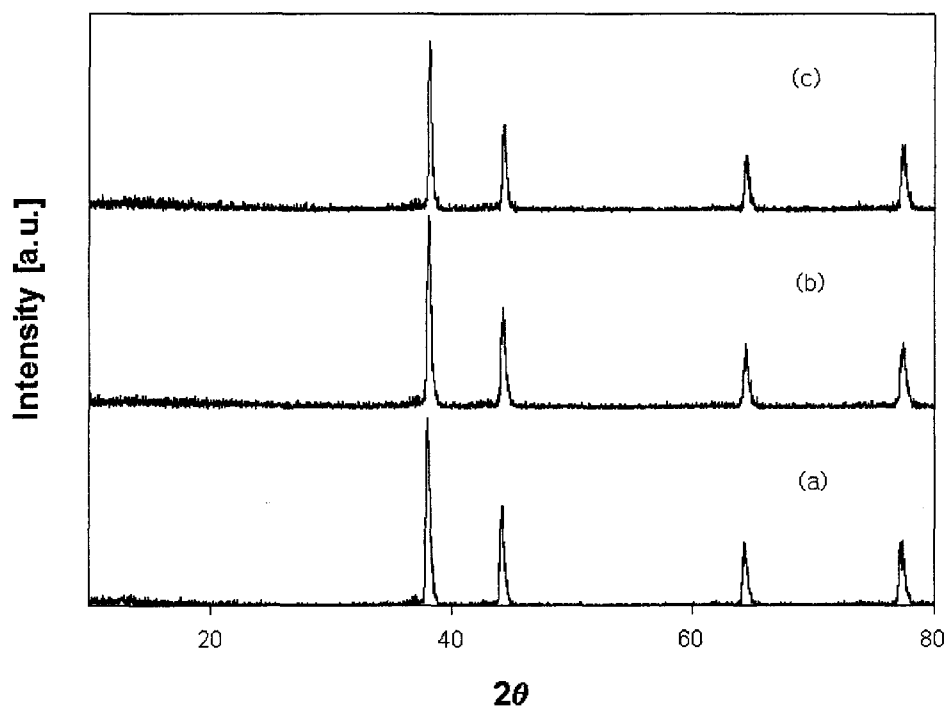


Fig.1-27. XRD patterns for the hydrofluorination reaction of Ag
(a)Ag powders, (b)fluorination at 500°C, 5h,
(c)fluorination at 700°C, 5h.

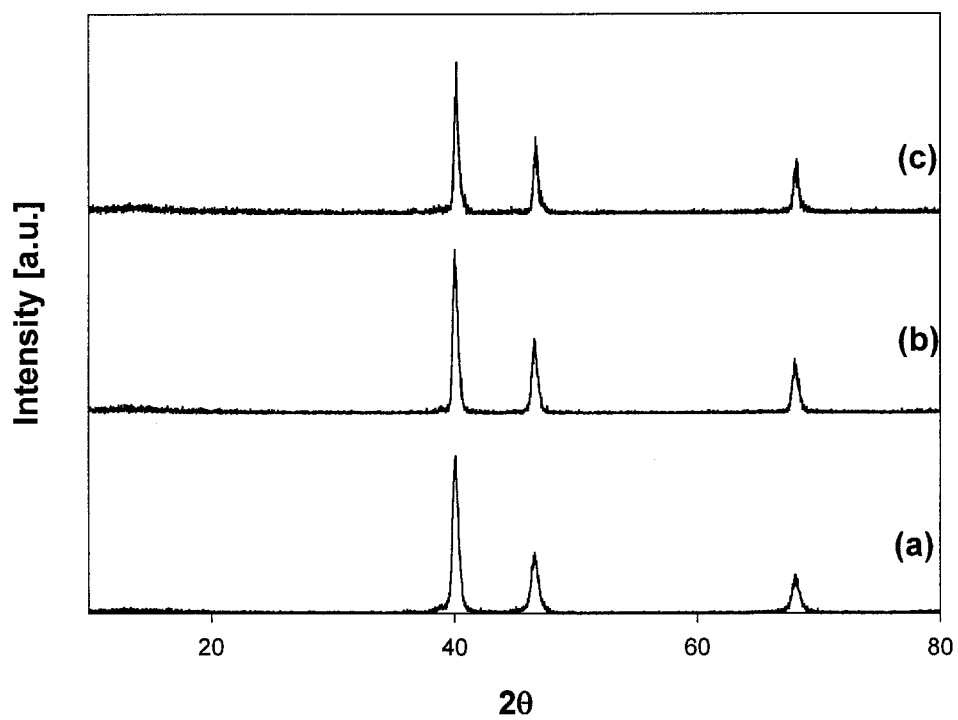


Fig.1-28. XRD patterns for the hydrofluorination reaction of Pd
(a)Pd powders, (b)fluorination at 500°C, 5h,
(c)fluorination at 700°C, 5h.

라. 결론

본 연구에서 제안한 기-고 반응법에 의해 여러 원소의 불화 특성을 조사하였다. 삼상 반응법에서는 불화가 어렵던 CeO_2 의 경우에도 쉽게 반응이 진행되었고, 다른 희토류 원소들 및 지르코늄 등의 전이 원소의 경우에도 입자 크기와 반응온도를 적절하게 조절하면 불화 반응이 잘 진행되었다. 따라서 기-고 반응법은 2 단계 공정 (불화와 제조된 불화물의 용융염에 대한 용해)으로 다소 복잡하지만, 불화 속도가 빠르고, 운전이 용이하여, 금속 및 금속 산화물들의 불화에 효과적인 공정이라는 결론을 얻을 수 있었다.

5. 결 론

사용후 핵연료와 고준위 방사성 폐액중에 함유된 원소들의 불화를 위한 연구를 수행하였다. LANL이 제안한 삼상반응법과 본 연구에서 새로 제안한 기-고 반응법을 이용하여 여러 원소의 반응 실험을 통하여 다음의 결과를 얻었다.

- 삼상 반응법에서는 지르코늄 및 UO_2 의 경우 불화 반응이 용융염 내에서 빠른 속도로 잘 이루어졌으나, Minor actinide의 대체 연구물질인 CeO_2 의 경우 반응속도가 극히 느리다는 결과를 얻었으며, 이는 반응식에 포함된 수소의 용융염에 대한 용해도가 낮기 때문이다.
- 삼상 반응법은 불화 반응식에 수소가 포함된 원소들은 불화가 불가능하고, 용융염 내로 반응 기체를 공급할 때 유량 제어가 어렵다는 점을 고려하면 불화 공정으로 채택하기 힘들다.
- 기-고 반응법에서는 공정은 다소 복잡하지만, 희토류 원소 및 전이 원소 등 여러 원소들을 효과적으로 불화시킬 수 있었으며, 기체 유량 제어에서 삼상 반응법보다 유리하였다.
- 귀금속류의 원소는 불화 반응이 일어나지 않으며, 이 결과를 이용하여 기초 용융염에 불화물을 용해 후 바닥에 침전된 귀금속 원소를 분리할 수 있었다.

제 2절 전해제련

1. 전해제련 장치

본 실험에서 사용한 전해제련 장치는 Fig.2-1과 Fig.2-2와 같다. 주요 구성부분으로는 전기로와 반응기, 아르곤(Ar) 가스 공급장치, 배출가스 포집장치, 진공펌프, potentiostat, 개인용 컴퓨터 및 기록계 등으로 구성되어 있다. 외부 반응기는 type 310 S 강을 사용하였고, 내부 반응기는 고온에서 불소화합물에 내부식성이 강한 100ml(ID.6 x H.6mm) 니켈(nickel) 용기를 사용하였다. 전극으로 양극의 경우 베릴륨(Be)금속을 니켈 바구니(nickel basket(ID.15 x H.30mm))에 넣어 사용하였고, 음극과 기준전극은 1/4" Ni-튜브(tube) 한쪽 끝을 용접하여 봉(rod)형태로 만들어 사용하였다. 그리고 전극과 반응기 사이의 기체의 누출을 막기 위한 차폐는 테프론(teflon)을 가공하여 사용하였다. Ar 가스는 볼 타입의 유량계(flowmeter)를 이용하여 정량적으로 공급하였다. 반응기의 내외부 온도는 각각 K-type과 R-type의 열전대를 사용하여 측정하였다.

2. LiF-BeF₂-ZrF₄ 분해전압 측정

본 실험 목적은 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염에서 전해제련법으로 지르코늄 금속을 분리하기 전에 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염에서 ZrF₄의 분해전압을 측정하여 기초 자료를 확보하는 것이다.

가. 실험 방법

실험장치는 1항의 Fig.2-1,2-2와 같은 전해제련 장치를 사용하였고, 측정 장치는 미국 EG&G사의 Potentiostat 270A를 사용하였다. 그리고 사용 전극은 1항에서 설명하였듯이 양극의 경우 Ni-basket(Be)사용하였고, 음극 및 표준전극의 경우는 Ni-튜브를 사용하였다.

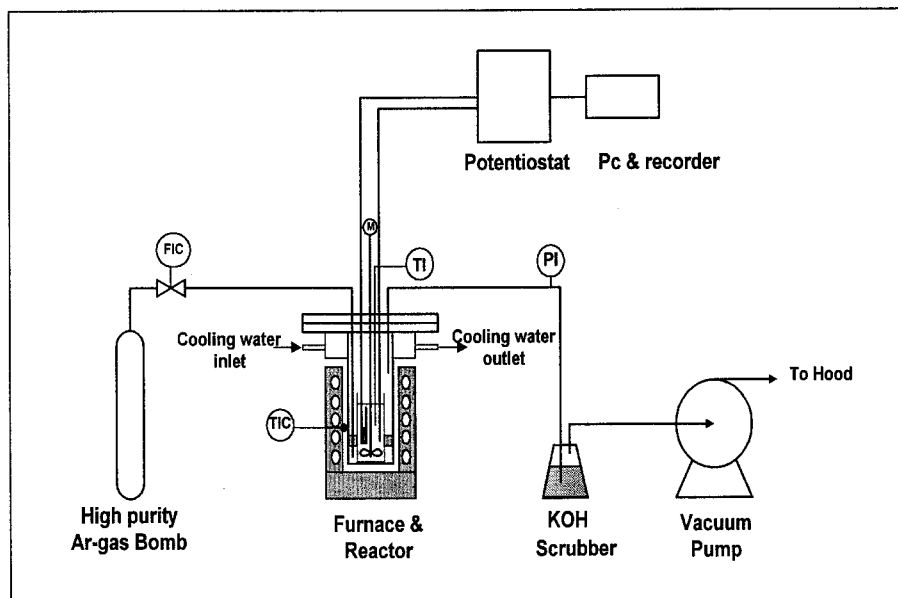


Fig.2-1. Schematic diagram of experimental apparatus for electrowinning.

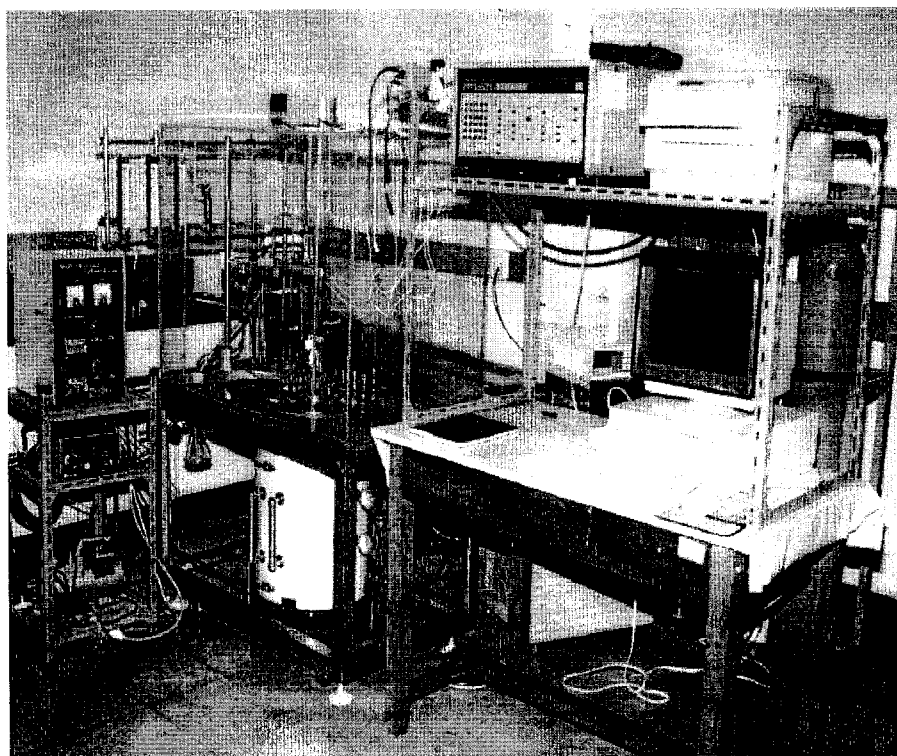


Fig.2-2. The photograph of experimental apparatus for electrowinning of molten salts.

분해전압 측정 방법은 LiF-BeF₂-ZrF₄(67-27-6mol%) 용융염의 분해전압 측정을 위하여 500℃에서 Cyclic voltammetry법으로 측정하였고 주사범위 (scanning range)를 0~-2.0 volt로 하였다. 분해전압 측정 시 주사속도 (Scan rate)의 영향을 파악하기 위하여 주사 속도를 1, 10, 20, 50, 100, 150, 200 mV/sec로 변화시키며 측정하였다. 그리고 분해전압이 용융염의 온도에 따라 변화하는 특성을 파악하기 위하여 용융염의 온도를 500, 600, 700℃로 변화시켜 분해전압을 측정하였다. 마지막으로 전해 매질인 LiF-BeF₂(72-28mol%)와 지르코늄 함유 매질인 LiF-BeF₂-ZrF₄(67-27-6mol%)의 분해전압을 500℃에서 주사속도 20mV/sec로 측정하여 구성 성분의 영향을 조사하였다.

나. 실험 결과

(1) 주사속도의 영향

Fig.2-3은 주사 속도가 감소할수록 분해전압 곡선의 변곡점이 분명하며 잔류 전류량이 적게 보인다. 이러한 현상은 주사 속도가 커지면 전해에 기인하는 전류나 정전기적인 전류가 전위에 비례하기 때문으로 생각된다. 즉 주사 속도가 증가하면 단위시간당 전위차가 증가하기 때문에 전류의 흐름이 증가하여 잔류전류의 양이 증가하여 분해전압 곡선이 기준선(base line)으로부터 이탈되는 것으로 생각된다. 따라서 분해전압을 측정할 때 주사 속도를 느리게 하는 것이 원칙이나 본 연구에서는 소요시간과 변곡점의 식별정도를 고려하여 주사 속도를 20mV/sec로 결정하였다. 또한 Fig.2-3에서 주사 속도가 증가할수록 -0.6Volt, -0.8Volt, -1.0Volt부근에서 곡선의 봉우리가 나타나고 있다. 이러한 현상은 앞에서 설명한 잔류전류가 형성되어 물체의 고-액체상의 경계면에서 전기 2 중층이 형성되었기 때문이다. 전기 2중층은 축전지와 같은 것으로 축적된 전하는 전위에 비례하거나 전기 2 중층의 표면적에 비례한다[2-1].

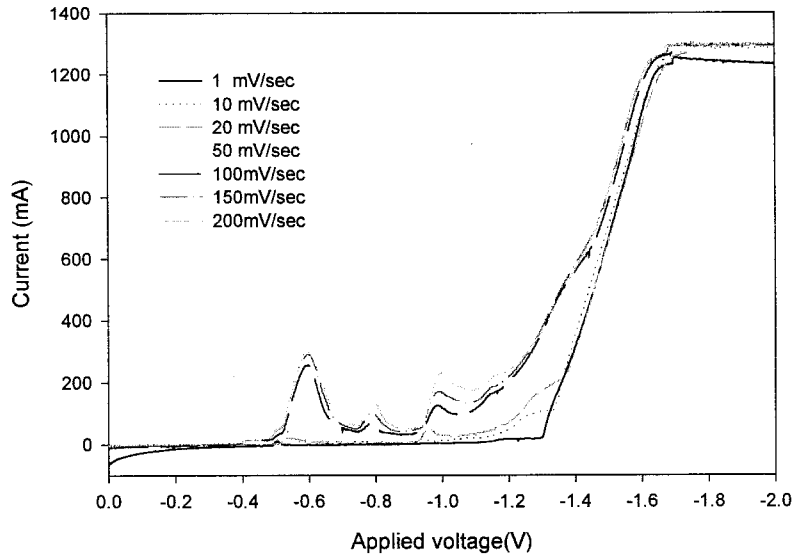


Fig.2-3. Decomposition voltage of LiF-BeF₂-ZrF₄ molten salt with scan rate; 500℃.

(2) 용융염 온도의 영향

Fig.2-4에서 온도가 증가할수록 금속 이온의 활동도가 증가하여 상대적으로 분해전압은 감소하였다. 일반적으로 용융염의 온도가 증가하면 용융염의 점도가 감소하게 된다[2-1]. 그리고 용융염의 점도는 금속의 수율에 영향을 미친다. 점도가 작으면 석출금속의 배합이 쉽고 미립자를 형성하여 액중에 산란되는 양이 적어진다. 따라서 가능하면 작은 점도를 갖는 용융염을 만들기 위하여 용융염의 온도를 증가시킬 필요가 있다. 그러나 온도가 높으면 전해 석출된 금속이 그 금속 중에 용해 확산하는 현상이 발생하는데 이것을 금속무(metal fog)현상이라 한다. 그리고 용융염 전해에서 금속을 효율적으로 얻기 위하여 금속무 현상이 일어나지 않도록 하여야 하며 이를 위하여 전해온도를 내리거나 적당한 염을 첨가하여야 한다. 본 실험에서는 고온 가열시 소모되는 열량 및 반응기의 부식성과 용융염의 물리화학적인 안전성(ZrF₄의 휘발)을 고려하여 최대한 낮은 온도인 공용점 부근(500℃)에서 실험하였다.

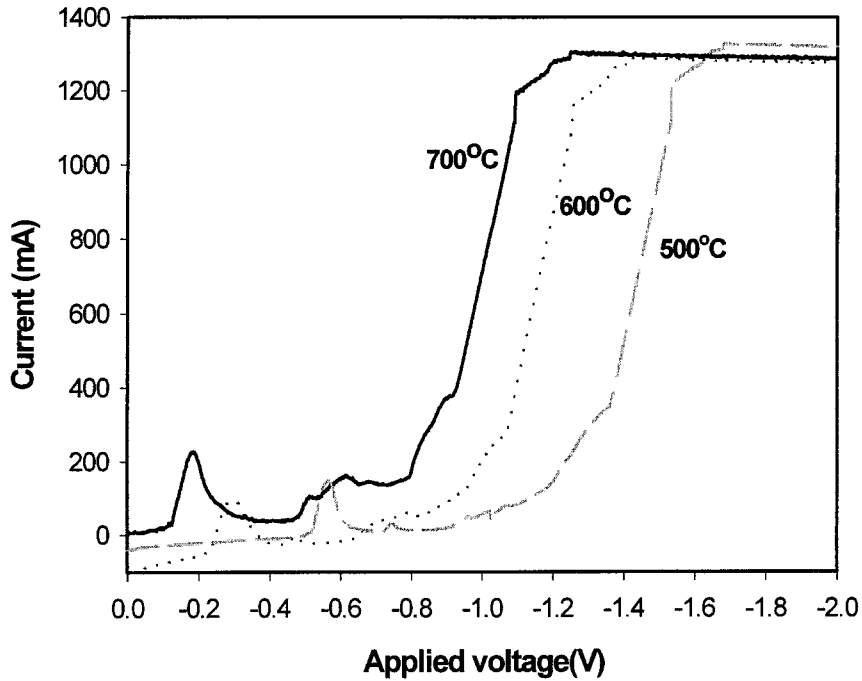


Fig.2-4. Decomposition voltage of LiF-BeF₂-ZrF₄ molten salt with temperature; 20mV/sec.

(3) 용융염 조성 성분의 영향

Fig.2-5에서 용융염에 용융되어 있는 금속 불화물의 조성 성분에 따라 분해전압의 차이가 있음을 알 수 있다. 즉 LiF-BeF₂ 분해전압은 -1.55volt 부근이고 LiF-BeF₂-ZrF₄의 분해전압은 -1.35volt 부근이었다. 이러한 현상은 ZrF₄의 자유에너지가 LiF와 BeF₂보다 낮기 때문으로 판단된다. 따라서 용융염속에 용융되어 있는 금속불화물의 성분과 조성에 따라 분해전압은 변화할 것이다. 그러나 분해전압의 순서는 변화하지 않을 것이다.

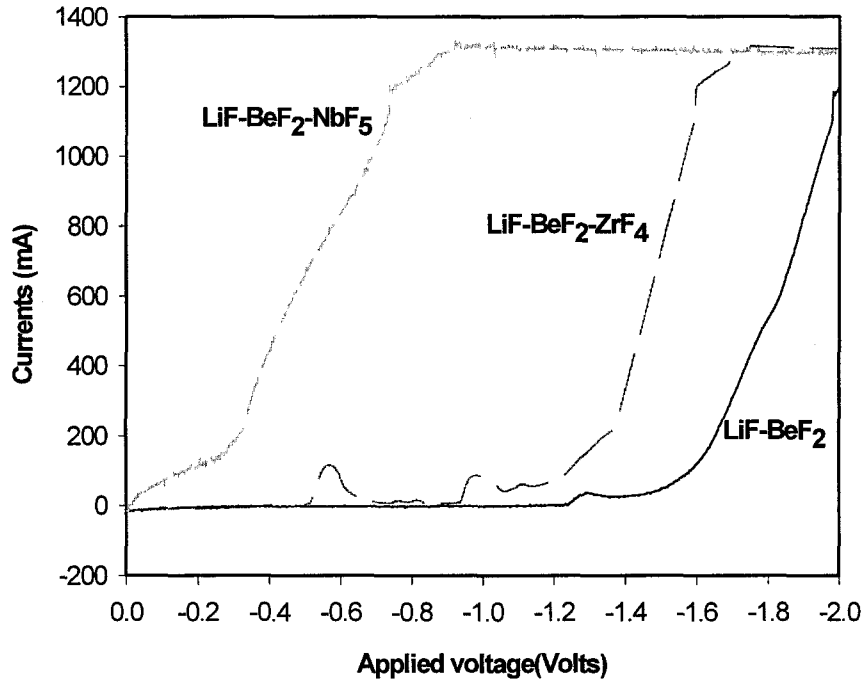


Fig.2-5. Decomposition voltage of LiF-BeF₂-NbF₅, LiF-BeF₂-ZrF₄ and LiF-BeF₂ molten salts; 20mV/sec, 500 °C.

3. LiF-BeF₂-NbF₅ 분해전압 측정

본 실험은 전해제련 방법으로 우라늄과 지르코늄 금속을 용융염에서 분리하기 전에 Zr-양극을 사용하여 소멸처리로의 증성자 효율을 극대화하기 위하여 증성자 단면적이 큰 전이금속(Mo, Nb 등)을 분리할 필요가 있다. 본 실험은 MoF₄ 시약을 시증에서 구할 수 없어 전기 화학적 특성이 비슷한 NbF₅ 화합물로 대체하여 실험하였다.

가. 실험 방법

본 실험에 사용한 실험장치는 1항에서 설명한 것을 사용하였다. 그리고 시료는 LiF-BeF₂-NbF₅ (67-27-6mol%) 용융염을 사용하였으며, 실험조건은 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염의 분해전압 측정 조건과 동일하게 하였다.

나. 실험 결과

Fig. 2-5에서 LiF-BeF₂-NbF₅ (67-27-6mol%) 용융염의 분해전압 측정 결과는 -0.32volt 부근이었고 잔류 전류가 약간 있었다. 그림에서 측정된 NbF₅의 분해전압을 ZrF₄의 분해전압과 비교할 때 분해전압 차가 약 -1volt 정도로 크게 낮다. 따라서 전이금속과 지르코늄은 전해제련 방법으로 상호 분리가 가능함을 확인할 수 있었다.

4. LiF-BeF₂ 용융염의 전착실험

본 실험 목적은 Fig. 2-5에서 측정한 것처럼 LiF-BeF₂ 용융염도 일정한 분해전압을 갖는다. 따라서 용융염욕으로 사용하고 있는 LiF-BeF₂ 용융염이 전착되기 시작하는 인가전압(applied voltage) 이하에서 용융염욕에 용융되어 있는 금속 불화물을 분리할 필요가 있다. 따라서 본 실험은 LiF-BeF₂ 용융염이 인가전압에 따라 니켈 음극에 전착되는 현상을 파악하여 금속 불화물을 분리하는 데 필요한 기초자료로 활용하고자 실험하였다.

가. 실험 방법

본 실험에 사용한 실험장치는 1항에 설명한 바와 같다. 그리고 용융염 조성 및 시료량은 LiF-BeF₂(72-28 mol%)화합물을 1회 실험할 때 91g을 사용하였다. 실험에 사용한 용융염욕의 온도는 500℃로 하였고, 전해제련 시 외부의 산소 및 수분의 유입을 차단하고 내부 반응가스를 배출시키기 위하여 고순도 Ar 가스(순도:99.999%)를 250ml/min으로 공급하여 사용하였다. 이때 사용전극은 1항에서 설명하였듯이 양극의 경우 Ni-basket에 베릴륨(Be) 금속을 0.8g 넣어 사용하였고, 음극 및 기준전극은 Ni-튜브 사용하였다. 그리고 Zr 금속의 전착 실험 전에 분해전압을 측정하기 위하여 Cyclic voltammetry를 이용하여 분해전압을 측정하였다. 측정조건은 인가전압 범위를 0~-2.0 volts로 하였고, 주사 속도를 20mV/min하여 측정하였다.

LiF-BeF₂ 용융염욕 자체를 전착시키기 위하여 potentiostat 270A를 사용하였고 Chronoamperometry 법을 사용하여 전착 실험을 수행하였다. 전착 실험 조건은 인가전압의 변수를 -1.124, -1.40, -1.5, -1.7 volts로 하여 각각 5 시간 동안 전착시켰다.

나. 실험 결과

Fig.2-6은 인가전압이 -1.5volt이상에서 LiF-BeF₂ 용융염은 Ni-음극에 전착되기 시작함을 보여준다. 그리고 Fig.2-5에서 확인한 것처럼 LiF-BeF₂ 용융염의 분해전압(-1.5volt 부근)과 일치하고 있음을 알 수 있다. 그리고 Ni-음극에 전착된 시료를 막자사발에 갈아 분말 상태로 XRD 분석한 결과 Fig.2-7과 같이 Li₂BeF₄와 LiF이었다. 이처럼 음극에 LiF-BeF₂ 용융염욕 자체가 전착되는 현상은 용융염을 구성하고 있는 화합물이 고온에서 전해제련 시 불소원소가 분리되어 이온상태로 존재할 가능성이 크다고 판단된다. 따라서 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염에서 Zr 금속의 분리 영역은 LiF-BeF₂ 용융염이 전극에 전착되기 시작하는 -1.5 volt이하에서 분리하는 것이 타당할 것으로 판단된다.

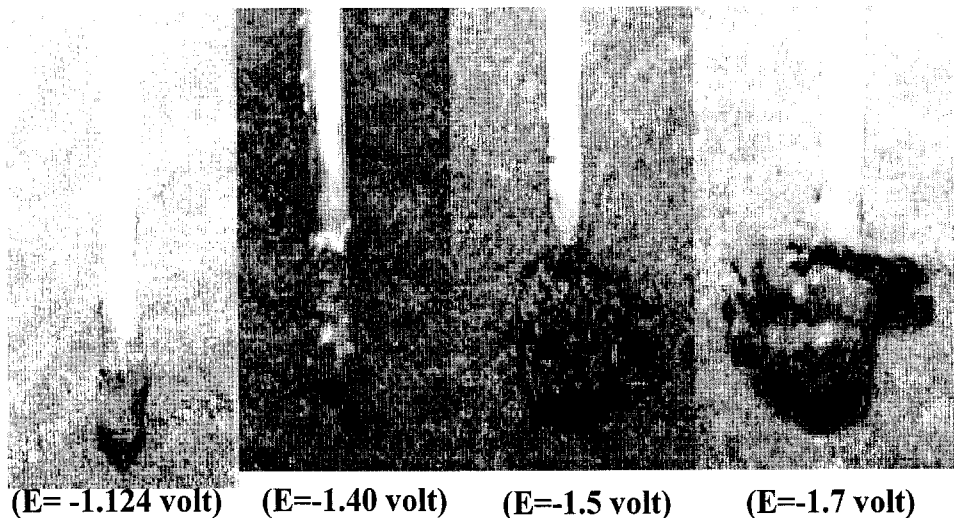


Fig.2-6. Deposition of LiF-BeF₂ salt with applied voltage :5 hours, 500°C.

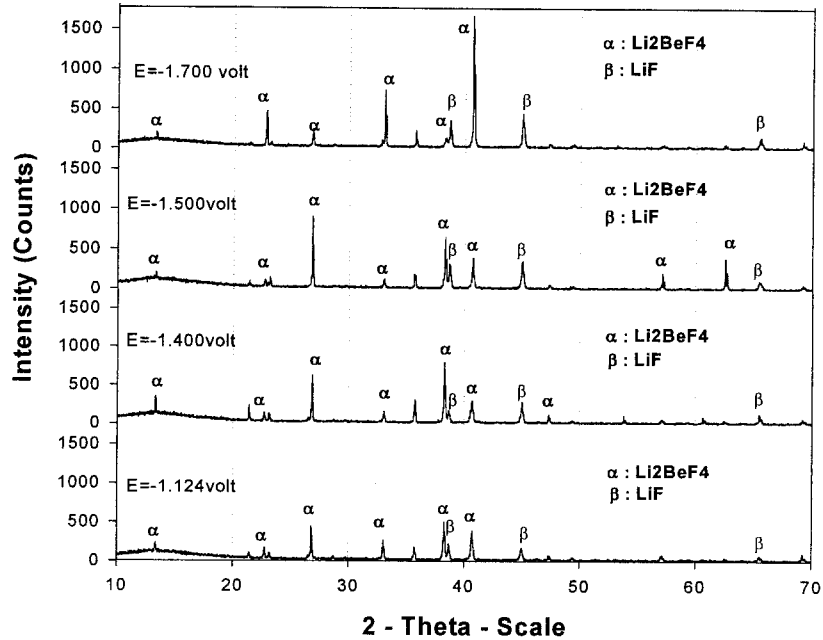


Fig.2-7. XRD patterns of LiF-BeF₂ molten salts with applied voltage.

5. LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염에서 Zr 금속 분리

본 실험 목적은 전해제련법을 이용하여 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염에서 Zr 금속을 분리하기 위하여 인가전압, 인가전류, 온도의 변화에 따라 전류효율과 같은 전착 특성을 파악하고자 하였다.

가. 실험 방법

(1) 시 약

용융염 제조에 사용한 LiF, BeF 및 ZrF₄는 순도 99.95%인 Aldrich사 제품을 사용하였다. 초기 시약 및 반응기에 존재할 수 있는 수분 및 산화물 제거를 위하여 순도 95%인 Shinyo Pure Chemical사 제품의 NH₄F를 사용하였다. 그리고 전해제련 실험동안 반응기 내부의 수분 및 반응기체를 배출시

키고 반응기 외부에서 수분 및 산소의 유입을 차단하기 위하여 고순도 (99.999%) 아르곤(Ar) 가스를 반응기 내부에 공급하였다.

(2) 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치는 1항에 설명한 바와 같다.

(3) 실험 절차

본 실험에서 사용한 용융염의 시약 조성은 LiF-BeF₂ (72-28 mol%)와 LiF-BeF₂-ZrF₄ (67-27-6 mol%)이며, 시료량은 91g/batch씩 사용하였다. 용융염 제조는 내부 반응기에 용융염 시약과 NH₄F 시약을 혼합하여 넣고, 외부 반응기를 완전히 잠근 다음, 350ml/min의 유량으로 Ar 가스를 공급하여 수분 및 반응가스를 배출시켰다. 그리고 전기로를 이용하여 3°C/min 속도로 500°C까지 외부 반응기를 가열하였다. 500°C까지 가열 후 1시간정도 열 속성시킨 다음 양극을 용융염에 잠기게 하였다. 그리고 1시간 후 용융염의 분해전압을 측정하였다. 이때 전극의 위치를 고정시켜 전극간의 거리는 1cm를 유지하였고, 용융염에 잠기는 음극의 표면적을 4cm²가 되도록 유지하였다. 본 실험에서 분해전압을 측정하기 위하여 Perkin Elmer사의 model-273A인 potentiostat를 이용하여 순환 전압-전류법(cyclic voltammetry)으로 측정하였다. 이때 주사전위(scanning potential) 범위는 0~-2volt로, 주사 속도(scanning rate)는 20mV/sec로 측정하였다. LiF-BeF₂ 용융염욕의 전착(electrodeposition) 특성을 파악하기 위하여 500°C에서 환원 전위인 인가전압을 -1.12, -1.4, -1.5, -1.7volt로 변화시켜 5시간 동안 전착시켰다. 그리고 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염에서 Zr 금속의 전착특성을 파악하기 위하여 인가전압, 인가전류(applied current), 그리고 반응온도 영향에 대한 전착 실험을 수행하였다. 즉 인가전압에 대한 실험은 반응기 내부온도가 500°C일 때 환원전위 -1.124, -1.4, -1.5, -1.6volt로 변화시켰고, 인가전류에 대한 실험은 500°C에서 150, 300, 700, 950mA로 변화시켰다. 그리고 반응온도에 대한 실험은 500, 600, 700°C에서 300mA 인가전류를 가하며 전착시켰다. 이

때 인가전압 및 전류 그리고 온도에 대한 실험 시 각각 5시간동안 전착시켰다. 시료 분석은 음극에 전착된 용융염을 상온으로 냉각 후 분석하였다. 이때 시료의 정성분석을 위하여 X-선 회절분석기(XRD)는 Siemens사의 model D-500을 사용하였고, 시료에 포함되어 있는 Li 금속 농도를 측정하기 위하여 Perkin Elmer사의 model AAS-3100인 원자흡수분광분석기(AAS)를 사용하였다. 그리고 Be, Zr 금속을 분석하기 위하여 Jobin Yvon(프랑스)사의 model JY-38 plus인 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP)를 사용하였다. XRD 분석 시 용융염 시료는 막자사발에서 갈아 분말상태로 분석하였다. 이때 광원은 $\text{CuK}\alpha$ 이었고, 전압은 40kV이며, 전류는 40mA 그리고 주사범위(2θ)는 15-70° 이었다.

나. 실험 결과

(1) LiF-BeF₂ 용융염의 전해특성

LiF-BeF₂ 용융염욕에 용융되어 있는 금속 불화물(예, ZrF₄)을 분리하기 위하여 먼저 LiF-BeF₂ 용융염의 전해특성, 즉 분해전압을 측정할 필요가 있다. 일반적으로 전해조에서 양극과 음극사이에 전압을 인가하여 전극간에 흐르는 전류는 전압-전류곡선으로 그려보면 알 수 있다. 초기에는 약간의 전류가 통할 수 있지만 특정 전압에서 급격히 전류가 흐르기 시작하였다. 이때 전압을 분해전압이라 하며, 실제 전해제련 시 분해전압 이상으로 인가 전압을 가할 때 전극에서 산화-환원반응이 일어나기 때문이다[2-2].

본 실험에서 용융염욕으로 사용한 LiF-BeF₂ 용융염과 ZrF₄가 용융되어 있는 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염의 분해전압을 측정한 결과는 Fig.2-8에 나타내었다. 여기서 LiF-BeF₂ 용융염과 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염의 측정된 분해전압은 각각 환원전위 -1.55volt와 -1.35volt 부근이었다. 그리고 LiF-BeF₂ 용융염의 분해전압이 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염의 분해전압 보다 환원전위가 더 낮았다. 따라서 이론적으로는 LiF-BeF₂ 용융염욕에 용융된 ZrF₄ 화합물을 전해제련하기 위한 인가전압 범위는 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염의 분해전압(-1.35volt)과 LiF-BeF₂ 용융염욕의 분해전압(-1.55volt)사이에서 결정할 필요가 있다.

만일 인가전압을 -1.55volt 이상으로 가할 경우 LiF-BeF_2 용융염이 음극에 전착될 수 있다. 실제로 LiF-BeF_2 용융염의 분해전압 이상을 가하였을 때 LiF-BeF_2 용융염이 전착되는 것을 확인하기 위하여 인가전압을 -1.12volt 에서 -1.7volt 까지 변화시켜 5시간 동안 음극에 전착시켰다. 그 결과를 Fig.2-9에 나타내었다. 인가전압이 -1.4volt 까지는 용융염이 거의 전착되지 않았고 -1.5volt 에서 용융염이 전착되기 시작하여, -1.7volt 에서 많은 양이 전착되었다. 그리고 인가전압에 따라 음극에 전착된 용융염을 XRD분석한 결과는 Fig.2-10과 같다. 인가전압에 관계없이 모두 LiF 와 Li_2BeF_4 화합물로 존재하였으며, 이 화합물은 500°C 에서 LiF-BeF_2 용융염계의 상평형도의 화합물과 일치하였다[2-3]. 이 실험결과에서 LiF-BeF_2 용융염의 분해전압이 -1.5volt 이상 일 때 음극에 전착되고 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 LiF-BeF_2 용융염에 용융되어 있는 금속화합물을 분리할 때 분리효율을 높이기 위해서는 인가전압은 LiF-BeF_2 용융염의 분해전압, 즉 -1.55volt 보다는 낮아야 하고 분리할 물질의 분해전압보다는 높은 환원전위가 필요하다.

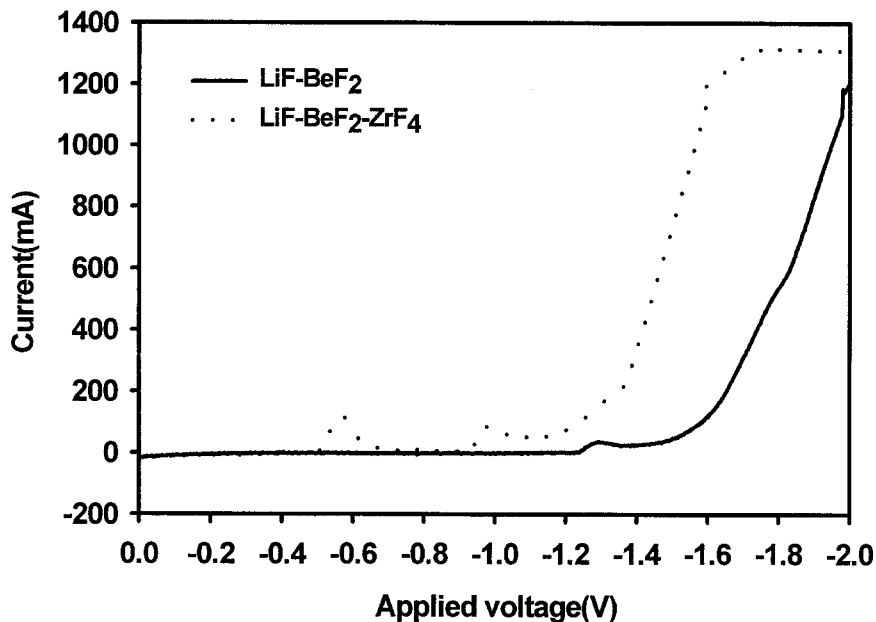


Fig.2-8. Voltammetric scanning of the molten salts; 20mV/sec , 500°C .

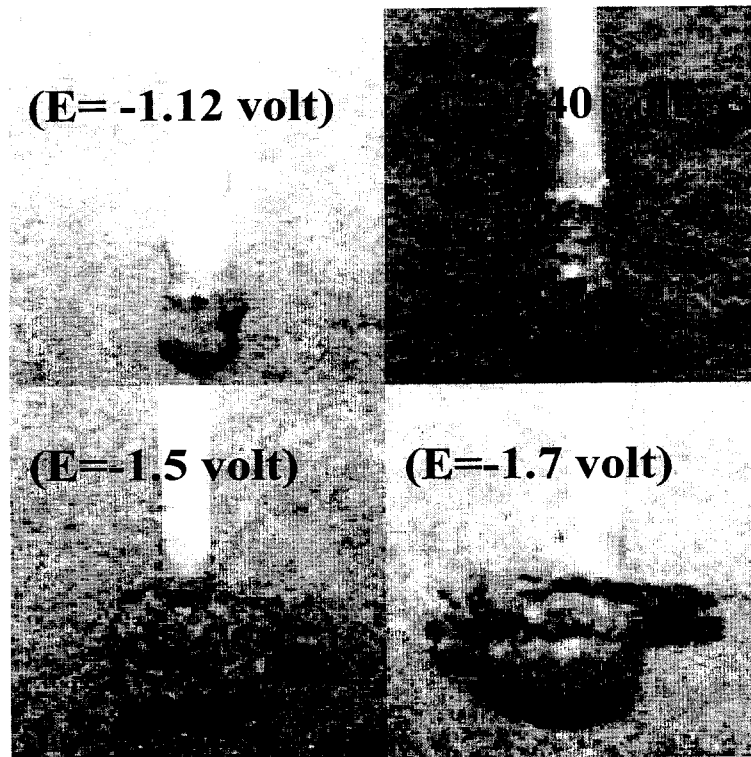


Fig.2-9. Deposition of LiF-BeF₂ salt with applied voltage.

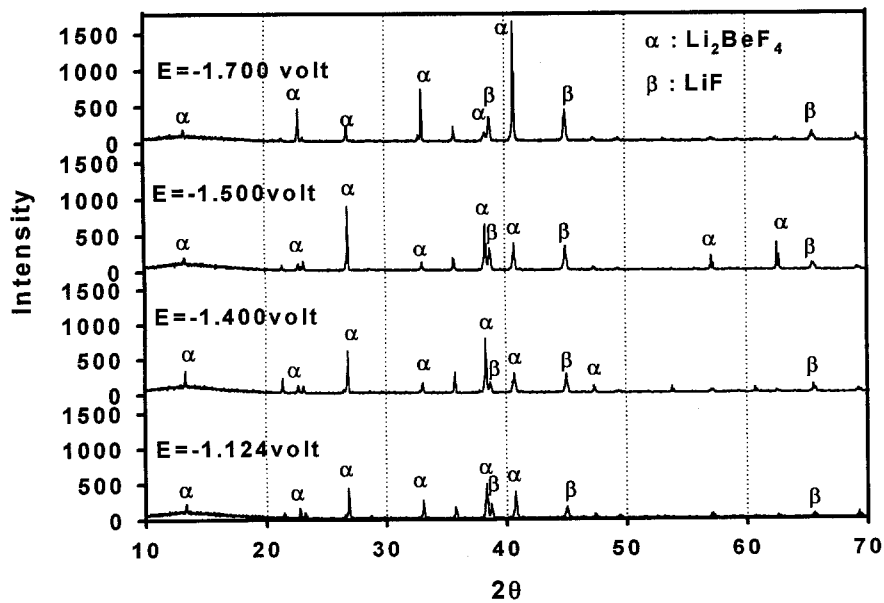


Fig.2-10. XRD patterns of LiF-BeF₂ salt deposited with applied voltage.

(2) 인가전압의 영향

LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염에서 인가전압에 따라 Zr 금속의 분리 특성을 파악하기 위하여 (1)항에서 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염의 분해전압을 -1.35volt로 측정하였다. 그리고 인가전압의 허용범위는 -1.35~-1.55volt 사이라는 것을 확인하였다. 그래서 분해전압 -1.35volt를 기준으로 인가전압을 변화시켜 Zr 금속의 분리효율을 측정하였다. Fig.2-11은 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염에서 Zr 금속을 분리하기 위하여 인가전압을 변화시켜 5시간 동안 음극에 전착시킨 용융염 사진이다. Fig.2-11에서 -1.12volt 인가전압은 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염의 분해전압(-1.35volt)보다 높기 때문에 용융염이 음극에 거의 전착되지 않았으나, 인가전압이 분해전압보다 약간 낮은 -1.4volt에서 음극에 용융염이 전착되기 시작하여 인가전압이 -1.12, -1.4, -1.5, -1.6volt일 때 5시간 동안 음극에 전착된 용융염은 각각 0.5, 5.8, 8.7, 9g이었다. 이와 같이 인가전압이 분해전압보다 높을 때와 낮을 때 전극에 부착되는 현상을 Fig.2-12에 나타내었다. 이것은 인가전압에 따라 음극에 전착된 용융염의 리튬(Li), 베릴륨(Be), 지르코늄 금속의 농도를 습식분석(AAS 및 ICP)한 결과이다. 그리고 전해제련 전후의 실험결과를 비교하기 위한 초기 용융염의 리튬, 베릴륨, 지르코늄의 주입된 농도는 각각 11.5, 5.9, 14.3wt%이다. 적용전압이 -0.4~-1.1volt 사이에서는 음극에 전착된 리튬, 베릴륨 금속의 농도가 각각 10.5, 5.3wt%로서 초기 농도와 비슷하였다. 그러나 지르코늄 금속농도는 21.4wt%이며 초기 농도보다 약 50%정도 증가하였다. 이러한 현상은 전압을 인가하기 전에 분해전압을 측정하기 위하여 전압을 -2volt까지 인가되어 음극 주변에 지르코늄 금속의 농도가 상대적으로 높아지기 때문으로 생각된다. 실제 음극에 전착된 용융염은 0.5g 정도로 전착량을 거의 무시할 수 있으며, 전극에 소량 전착되어 있는 것은 인가 전류에 의한 전착보다는 물리적 부착현상으로도 볼 수 있다. Fig.2-12에서 인가전압이 -1.4volt로서 분해전압보다 높을 때 Li, Be금속의 농도는 각각 10.8, 5.3wt%로 초기 용융염의 농도와 거의 유사하였으나, 지르코늄 금속농도는 24.6wt%로 증가하였다.

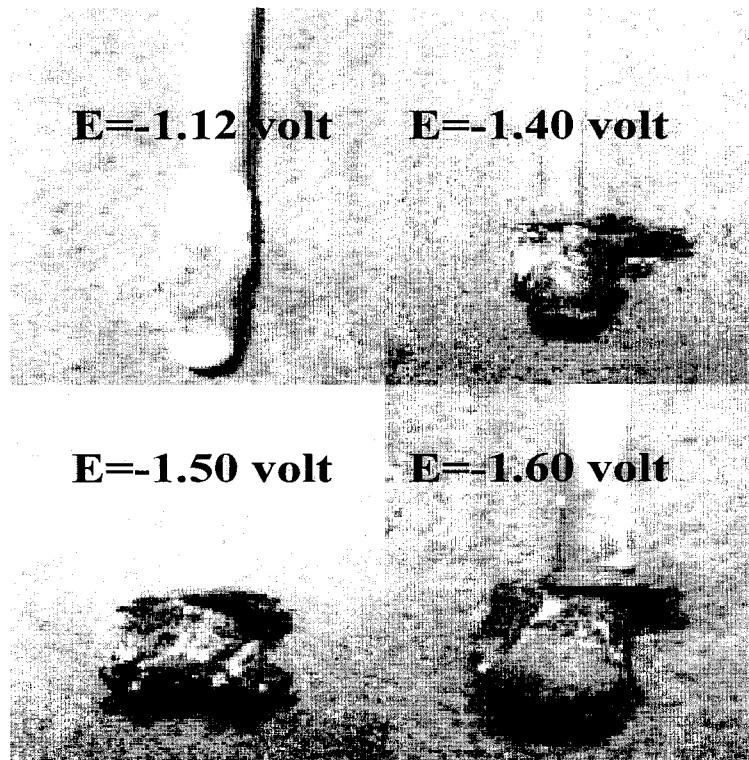


Fig.2-11. Deposition of Zr metal with applied voltage.

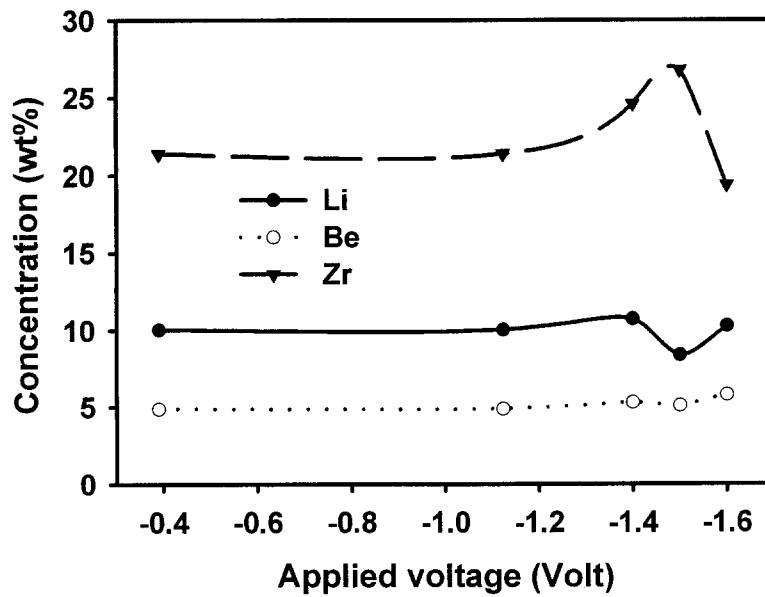


Fig.2-12. Concentrations of Li, Be, Zr deposited with applied voltage.

그리고 인가전압이 -1.5volt 일 때 Li, Be 농도는 각각 8.6, 5.1wt%로 초기 농도보다 감소하는 경향이 있었으나 지르코늄 농도는 26.8 wt%로 증가하였다. 그러나 인가전압이 -1.6volt 일 때 리튬, 베릴륨 농도는 10.3, 5.8 mol%로 초기농도와 비슷한 반면 Zr 농도는 19.3 mol%로 낮아졌다. 이러한 현상은 인가전압이 -1.5volt 일 때는 LiF-BeF_2 용융염의 분해전압 (-1.55volt)보다는 낮으나 $\text{LiF-BeF}_2\text{-ZrF}_4$ 용융염의 분해전압(-1.35volt)보다 높아 Zr 금속이 상대적으로 많은 양이 전착된 반면 Li, Be 금속은 전착되지 않아 용융염의 초기 농도와 비슷한 것으로 생각된다. 그러나 인가전압이 -1.6volt 일 때는 LiF-BeF_2 용융염의 분해전압(-1.55volt)보다 높아 음극에 Li_2BeF_4 화합물이 이온 상태로 전착되기 시작하여 음극에 전착량은 증가하지만 Zr 농도가 상대적으로 감소한 것으로 판단된다. 따라서 상기 (1)항과 (2)항을 종합한 결과 $\text{LiF-BeF}_2\text{-ZrF}_4$ 용융염에서 Zr 금속을 분리하기 위한 적용전압의 범위는 $-1.4\sim-1.5\text{volt}$ 사이로 생각된다.

(3) 인가전류의 영향

Fig.2-13은 $\text{LiF-BeF}_2\text{-ZrF}_4$ 용융염에서 Zr 금속을 분리하기 위하여 인가전류에 따라 음극에 5시간 동안 전착시킨 용융염이다. Fig.2-13에서 인가전류가 150, 300, 700, 950mA로 증가할 때 전착된 용융염의 양은 각각 2.0, 2.4, 4.6, 12.7g으로 증가하였다. 이처럼 인가전류가 증가할수록 음극에 전착되는 전체양이 증가하는 이유는 전극반응에서 물질의 이동량은 전기량에 비례하기 때문이다[2-4]. 그리고 Fig.2-13에서 인가전류가 150~700mA에서는 음극에 용융염의 전착량이 소량씩 전착되고 있으나 950mA에서는 전착량이 상대적으로 크게 증가하고 있다. 이러한 이유는 일반적으로 인가전류가 증가할수록 전착량은 증가하나 인가전류가 매우 높아지면 음극에 용매 즉 용융염의 이온이 동시에 환원되어 전착되기 때문이다[2-5]. Fig.2-14는 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 온도에서 인가전류에 따라 음극에 전착된 Zr 금속에 대한 전류효율 (current efficiency)을 나타내고 있다. 전류효율은 전극반응에서 사용된 전기량 중 전기화학반응에 직접 이용된 전기량을 확인할 수 있으며 다음 (2)식과 같이 정의할 수 있다[2-6].

$$\text{전류효율(\%)} = \frac{\text{실제 석출량}}{\text{이론 석출량}} \times 100 \quad (2)$$

여기서, 실제 석출량은 음극에 전착된 용융염의 총량 무게를 측정한 다음, 일정량을 취하여 분리금속(Zr)을 습식 분석하여 총량 무게로 환산한 값이다. 그리고 이론 석출량은 (3)식으로 표현되는 파라데이 법칙을 이용하였다[2-7].

$$W = \frac{M}{nF} it \quad (3)$$

여기서 W는 물질의 이동량(g), M은 금속(Zr)의 원자량, n은 전자 몰수, F는 파라데이 상수, i는 전류(A), t는 시간(sec)이다. Fig.2-14에서 인가전류가 높을수록 지수 함수적으로 전류효율이 감소하고 있었다. 즉 인가전류가 150, 170, 300, 700, 950mA일 때 전류효율은 각각 97.1, 92, 57, 45, 46%이었다. 이처럼 전류효율이 감소하는 이유는 인가전류가 높아지면 음극에, Zr 금속 이외의 용융염속 이온이 동시에 환원되어 전착되기 때문이다. 즉 LiF-BeF₂ 용융염속 Zr 금속이 전착되는 것 이외에 부반응으로 Li₂BeF₄ 이온이 전착되고 있기 때문이다.

(4) 온도의 영향

Fig.2-15는 반응온도에 따라 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염에서 Zr 금속을 분리하기 위하여 인가전류 300mA에서 5시간 동안 음극에 전착시킨 용융염의 사진이다. 온도에 따른 용융염의 전착량은 온도가 증가할수록 감소하였다. 즉 500, 600, 700℃에서 각각 2.9, 2.0, 0.44g이었다. 이처럼 온도가 증가할수록 전착량이 감소하는 이유는 ZrF₄ 화합물이 600℃부근에서 기화하여 [2-7] 용융염에 용융되어 있는 ZrF₄ 농도가 상대적으로 낮아지기 때문이며, 700℃에서는 휘발량이 더욱 증가하여 전착되는 양이 크게 감소한 것으로 판단된다. Fig.2-16은 반응온도에 따라 음극에 전착된 용융염 중 Zr 금속에 대한 전류효율이다. Fig.2-16에서 온도가 증가할수록 음극에 전착된 Zr 금

속에 대한 전류효율은 급격히 감소하고 있다. 즉, 온도가 500, 600, 700℃ 일 때 전류효율은 각각 65, 47, 12%이었다. 일반적으로 반응온도가 증가할 수록 물질전달 속도가 증가하여 전류효율이 증가한다[2-5]. 그러나 ZrF_4 의 경우 앞에서 설명한 것처럼 600℃ 부근에서부터 ZrF_4 가 휘발되어 온도가 증가할수록 전류효율이 감소하는 것으로 생각된다. 따라서, Zr 금속분리를 위한 최적 온도는 $LiF-BeF_2-ZrF_4$ 의 공융점에 가까운 500℃ 부근으로 판단된다.

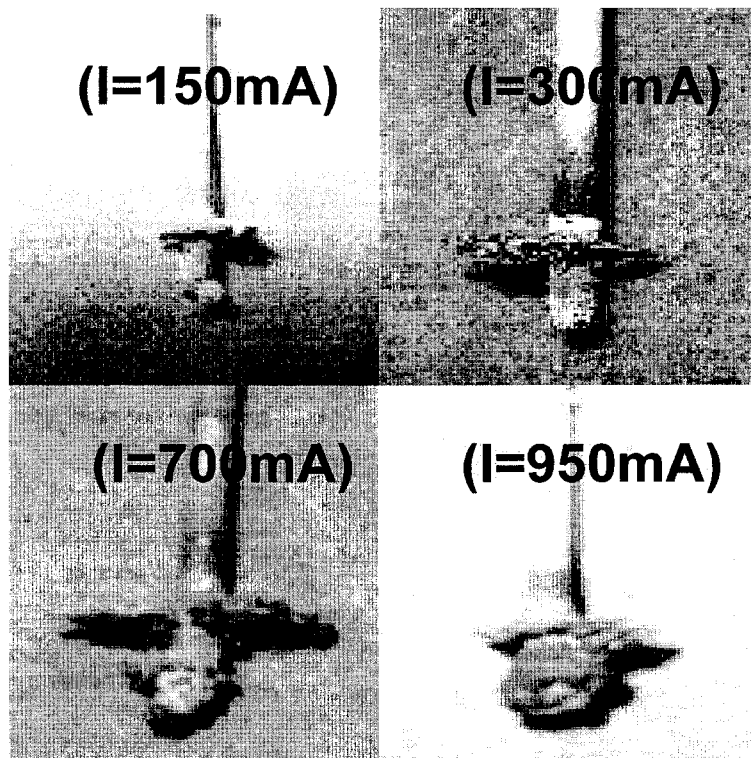


Fig.2-13. Deposition of Zr metal with applied current.

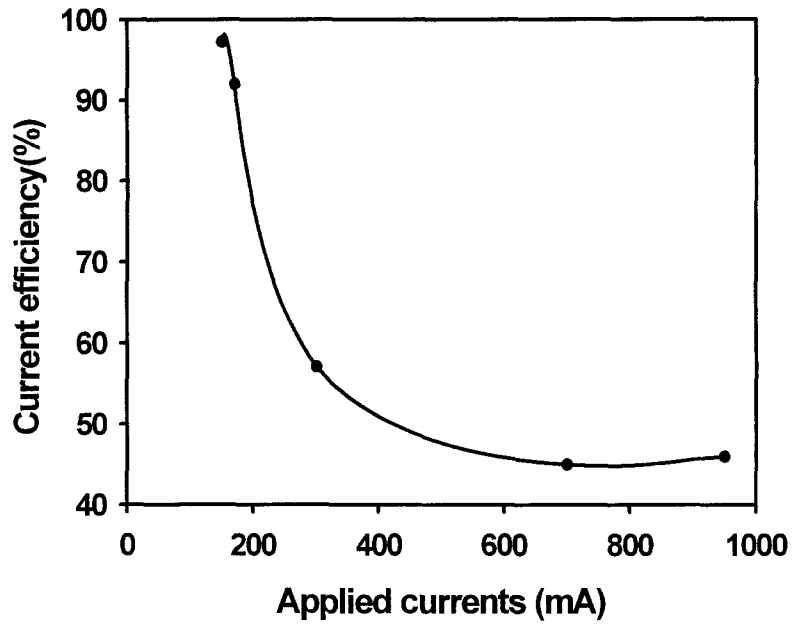


Fig.2-14. Current efficiency of Zr metal deposited with applied current.

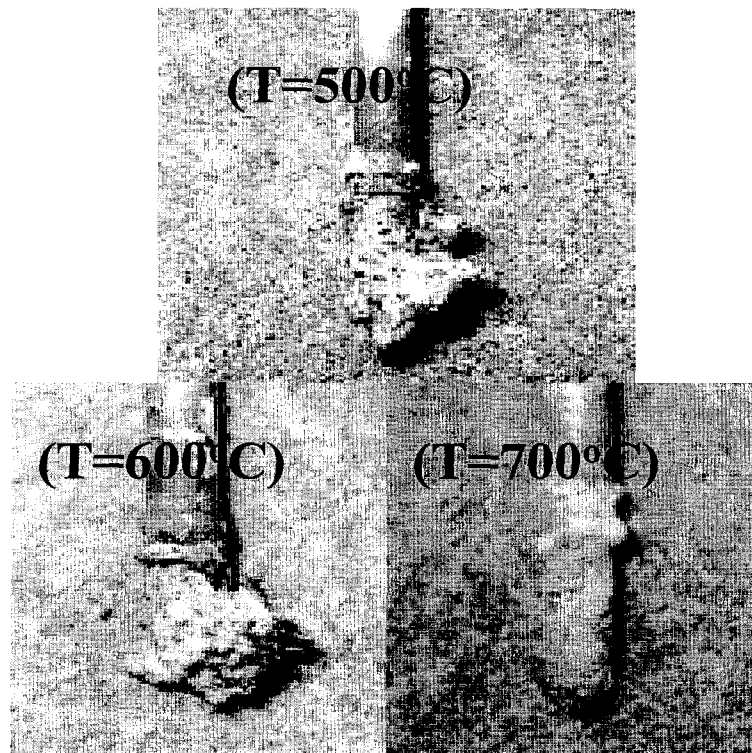


Fig.2-15. Deposition of Zr metal with temperature of molten salt bath.

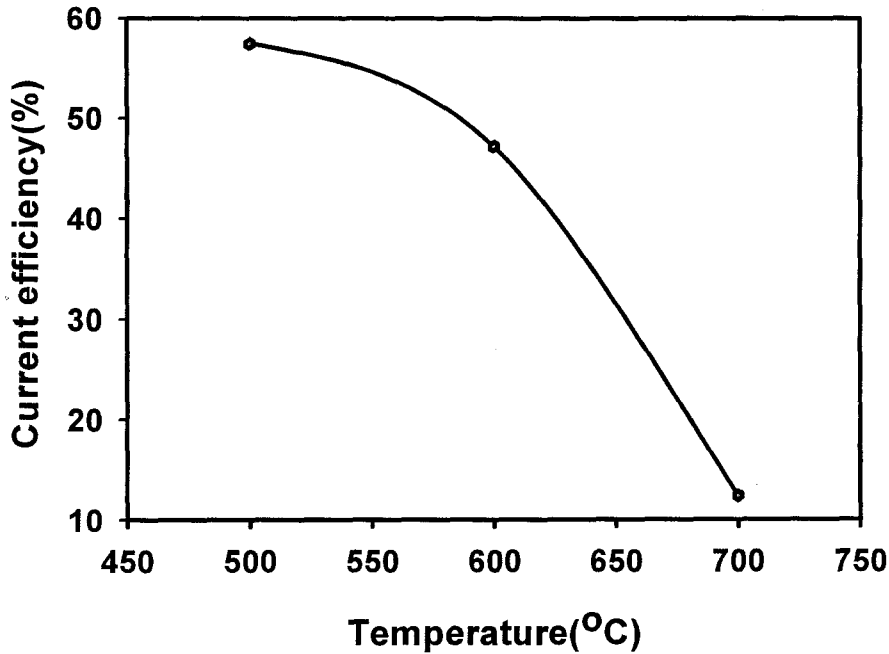


Fig.2-16. Current efficiency of Zr metal deposited with temperature of molten salt bath.

(5) 결론

전해제련법을 이용하여 LiF-BeF₂-ZrF₄(67-27-6mol%) 용융염에서 Zr 금속 분리실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다. 1) LiF-BeF₂(72-28mol%)와 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염의 분해전압을 측정한 결과 각각 -1.55volt와 -1.35volt 부근이었다. 2) Zr 금속의 분리효율을 증가시키기 위하여 인가전압은 -1.4~-1.5volt 사이가 적당하였다. 3) 인가전류를 증가할수록 음극에 전착되는 전착량이 증가하였으나, 전류효율은 지수 함수적으로 감소하여 950mA일 때 46%까지 감소하였다. 4) 반응온도가 증가함에 따라 전착량과 전류효율이 감소하였다. 즉 500, 600, 700°C에서 전착량은 각각 2.9, 2.0, 0.44g이었고, 전류효율은 각각 65, 47, 12%이었다. 이유는 ZrF₄가 600°C 부근에서부터 기화하기 시작하기 때문으로 생각된다.

6. LiF-BeF₂ 용융염에서 UF₄의 분해전압 측정

본 실험의 목적은 전해제련법을 이용하여 LiF-BeF₂-UF₄ 용융염에서 우라늄 금속을 분리하기 위하여, 분해전압의 측정 및 우라늄 분리특성을 확인하고자 하였다. 본 실험의 내용은 우라늄 금속 분리 시 희토류 금속의 방해작용을 파악하기 위하여 LiF-BeF₂ 용융염에 단일화합물(NbF₅, UF₄, CeF₃, YF₃)를 각각 용융시켜 분해전압을 측정하였다.

가. 실험 방법

실험장치는 1항의 Fig. 2-1, 2-2와 같은 전해제련 장치를 사용하였다. 그리고 측정 장치는 미국 EG&G사의 Potentiostat 270A를 사용하였다. 사용 전극은 1항에서 설명하였듯이 양극(anode)의 경우 Ni-basket(Be)을 사용하였고, 음극(cathode) 및 표준전극의 경우는 Ni-튜브를 사용하였다.

분해전압 측정방법은, Table 2-1과 같이 LiF-BeF₂ 용융염에 UF₄, YF₃, CeF₃, NbF₅ 불소화합물을 용해시켜 분해전압 측정하였다. 분해전압 측정은 500℃에서 Cyclic voltammetry을 사용하여 측정하였고, 주사범위(scanning range)는 0~-3.0 volt로 하였다. 분해전압 측정 시 주사속도는 20 mV/sec이었다.

Table 2-1. Experimental conditions and results of decomposition voltage measured.

시료 조성	실험 조건	실험 결과
-LiF-BeF ₂ -UF ₄ (70.8-28.4-0.8mol%)	-온도 : 500℃, -주사속도: 20mv/sec -Ar-가스 분위기 -양극 : Zr, Be-금속 -음극 및 기준전극 : Ni-rod	분해전압: E= -1.4volt
-LiF-BeF ₂ -YF ₃ (68-27-5 mol%)		분해전압 : E= -1.6volt
-LiF-BeF ₂ -CeF ₃ (67.6-27.4-5 mol%)		분해전압 : E= -1.7volt
-LiF-BeF ₂ -NbF ₅ (67.6-27.4-5 mol%)		분해전압 : E= -0.3volt

나. 실험 결과

앞에서 LiF-BeF₂, LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염의 분해전압을 측정한 결과 각각 -1.55, -1.35volt 부근이었다. 그리고 본 실험에서 측정한 NbF₅, UF₄, YF₃, CeF₃의 분해전압은 table 2-1과 같이 각각 -0.3, -1.25, -1.6, -1.7, volt부근이었다. 따라서 LiF-BeF₂ 용융염에 상기 화합물과 UF₄가 공용되어 있을 때 화합물 상호간에 방해효과 없이 분리가 가능하였다. 그리고 LiF-BeF₂ 용융염에 NbF₅, ZrF₄, UF₄, YF₃, CeF₃ 화합물을 반응기에 모두 용융시켜 공용염 분해전압을 측정한 결과 0 ~ -1.17volt 사이에서 인가전압 대 전류의 관계는 비례(직선)관계를 가졌다. 즉 인가전압이 -0.27, -1.17volt일 때 측정된 전류는 각각 1.27×10^{-3} , 1.2A이었다. 혼합된 용융염의 분해전압이 직선성을 가지며, 낮은 이유는 모든 금속불화물의 분해전압의 영역이 중복되기 때문으로 판단된다. 그러나 낮은 분해전압 영역에서 분해전압이 낮은 금속 불화물부터 순서에 따라 완전히 분리하면 각각의 금속은 분리 가능하게 된다.

7. LiF-BeF₂ 용융염에서 U 금속 분리영향 평가

본 실험 목적은 전해제련법을 이용하여 LiF-BeF₂-UF₄ 용융염에서 우라늄 금속을 분리하기 위한 분리특성을 파악하는 것이다. 그리고 우라늄 금속 분리 시 YF₃(악티늄족 대체원소)와 CeF₃(란타넘족 대체원소)와 방해작용 없이 상호 분리 가능성 평가하는 것이다.

가. 실험 방법

본 실험에 사용한 시료의 조성은 LiF-BeF₂-UF₄ (70.8-28.4-0.8 mol%)을 사용하였다. 실험 조건은 반응온도 500°C에서 5시간 동안 전착시켰다. 이때 사용된 전극은 양극은 Ni basket에 베릴륨 금속을 넣어 사용하였다. 그리고 음극 및 기준전극은 니켈 봉을 사용하였다. 반응기는 Ar-가스 분위기에서 실험하였다. 실험 변수는 인가전압을 -0.8, -1.2, -1.4, -1.55, -1.6, -1.8

volt로 변화시켜 측정하였다. 그리고 전극에 부착된 시료와 용융염 욕의 시료 분석은 성분분석의 경우 XRD분석을 하였고 농도분석은 AA 및 ICP분석을 하였다. 그리고 전극에 전착된 모양은 사진 촬영을 하여 비교하였다.

나. 실험 결과

Fig.2-17은 인가전류에 따라 음극에 전착된 용융염의 사진이다. Fig.2-17에서 인가전압이 증가할수록 전착량이 증가하고 있다. 특히 인가전압이 -1.4 volt부터 많은 양이 전착되기 시작하고 있다. 이러한 현상은 6항에서 측정된 UF_4 의 분해전압과 일치하고 있다. 그리고 Fig.2-18은 인가 전류에 따라 음극에 전착된 용융염을 습식 분석 결과를 초기 시료의 농도와 비교한 결과이다. 즉 분리비는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{분리비} = \frac{\text{전착된 용융염 중 특정 원소의 농도}}{\text{초기 시료에 주입된 특정 원소의 농도}}$$

상기 식을 이용하여 인가전압에 따른 분리비를 계산한 값이 Fig.2-18이다. Fig.2-18에서 UF_4 의 분리비는 인가전압이 -1.4 volt 부근에서 분리 효율이 가장 양호함을 알 수 있었다. 그리고 인가전압을 -1.4 volt 이상으로 증가시킬 때 음극에 용융염이 전착되는 총량은 증가하나 우라늄의 농도가 상대적으로 감소하여 결국 분리효율이 감소하고 있음을 확인하였다. 이러한 현상은 일정 인가전압 이상에서는 $LiF-BeF_2-ZrF_4$ 전착실험 결과와 같이 $LiF-BeF_2$ 용융염욕이 전착되기 시작하기 때문이다.

Fig.2-19는 음극에 인가전압 -1.4volt에서 5시간 전착시킨 다음 전착된 용융염(work)과 용융염 욕(salt)를 XRD 분석한 결과이다. Fig.2-19에서 피크의 세기를 기준하여 비교할 때 salt 중에는 우라늄원소의 농도가 낮으나, 전착된 용융염에는 상대적으로 우라늄의 농도가 높게 나타나고 있다.

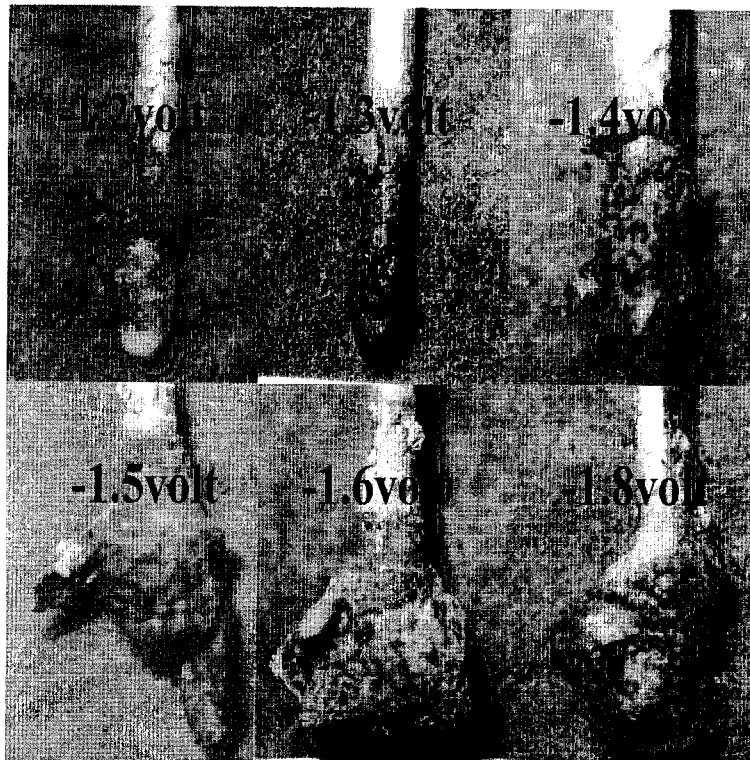


Fig. 2-17. Deposition of LiF-BeF₂-UF₄ salts with applied voltage.

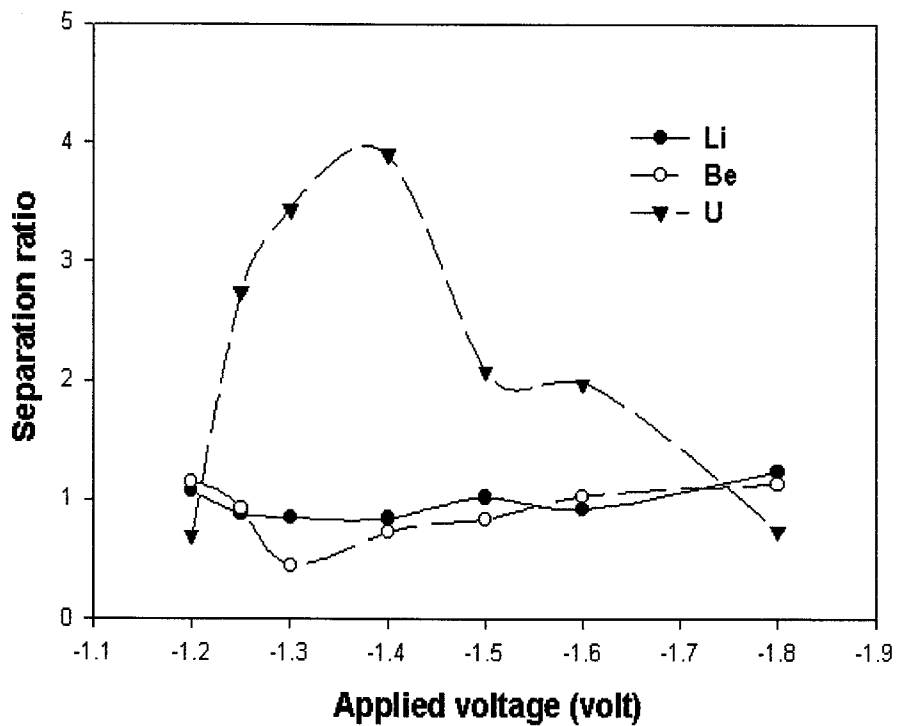


Fig. 2-18. Separation ratio of Li, Be, and U with applied voltage; 500°C

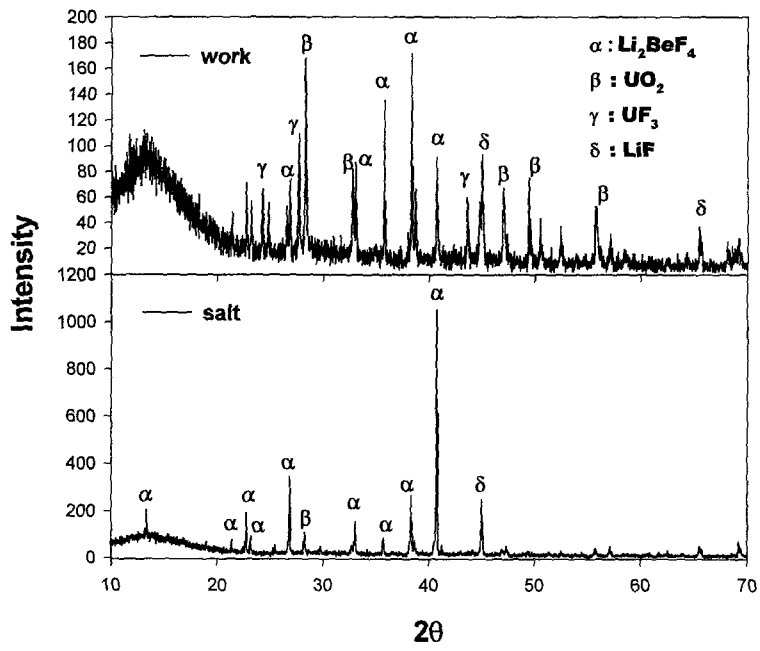


Fig.2-19. XRD patterns of the U-metal deposited and the $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$ salt.

제 3 절 전해정련

1. 불화염의 분해전압 측정

용융염중의 불화물 이온이 음극에서 분해/전착되기 위해서는 일정한 세기의 전압이 필요하다. 이 특성은 각 금속 또는 음극의 종류에 따른 고유의 특성으로서 cyclic voltammogram을 측정하여 알아낼 수 있다. 즉, 전압을 점차 증가시키면 전류가 거의 일정하게 나타나다가 어느 지점에서 전류가 갑자기 상승하는데 이 때의 전압을 분해전압이라고 한다.

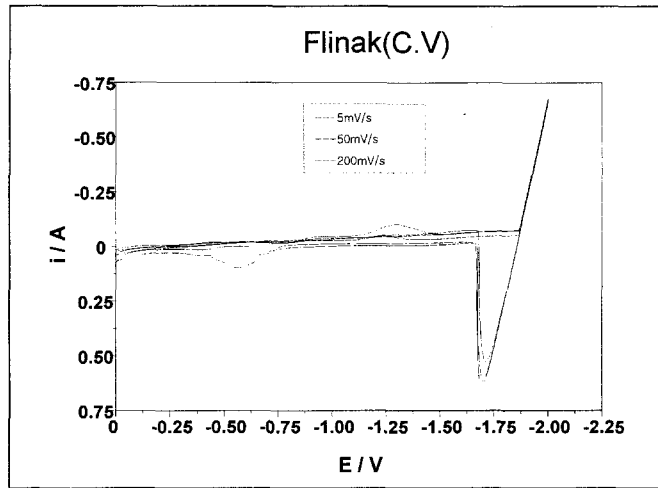
LiF(46.5 mol%)-NaF(11.5mol%)-KF(42mol%)의 용융염을 550°C로 용해시킨 후 측정한 cyclic voltammogram은 Fig. 3-1과 같다. 그림에서 보면 용융염은 -1.85V에서 분해가 시작된다. 이때 Table 3-1에서 보는 바와 같이 구성 성분중 생성자유에너지(Gibbs' Free Energy of Formation)가 가장 낮은 KF의 분해전압이라고 생각할 수 있다.

Table 3-1. Approximation free energies of formation selected fluorides and chlorides at 725°C (in kcal/g-atom of halogen)

Halides	-ΔF	Halides	-ΔF	Halides	-ΔF	Halides	-ΔF	Halides	-ΔF	Halides	-ΔF
CaF ₂	125	KF	110	NpF ₄	90	BaCl ₂	84	PaCl ₃	63	AlCl ₃	46
BaF ₂	123	AmF ₃	110	AlF ₃	89	KCl	81	PuCl ₃	59	ZnCl ₂	35
LiF	122	PuF ₃	107	PuF ₄	88	LiCl	79	ThCl ₃	59	TaCl ₂	28
LaF ₃	121	NpF ₃	102	SiF ₄	84	CaCl ₂	78	MgCl ₂	58	SiCl ₄	28
CeF ₃	120	ThF ₄	101	TaF ₅	75	NaCl	76	ZrCl ₂	56	HCl	24
NaF	112	ThF ₃	100	UF ₆	69	LaCl ₃	67	NpCl ₃	55		
AcF ₃	112	UF ₃	95	ZnF ₂	68	AmCl ₃	67	UCl ₃	53		
PaF ₃	111	UF ₄	94	HF	65	CeCl ₃	66	ThCl ₄	53		
MgF ₂	111	ZrF ₄	93	PuF ₆	65	AcCl ₃	63	UCl ₄	46		

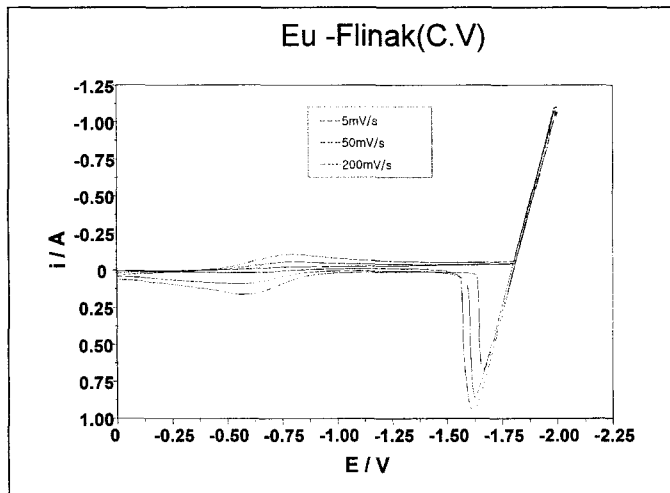
그런데 장수명핵종중 란탄족 핵종들은 TRU와 분리하기가 매우 어렵다. 그래서 란타나이드 핵종중 특히 분리가 어려운 몇 가지 핵종에 대한 분해전압

을 측정하기 위하여 cyclic voltammogram을 작성하였다. 그 결과를 Fig. 3-2, 3, 4에 나타내었다.



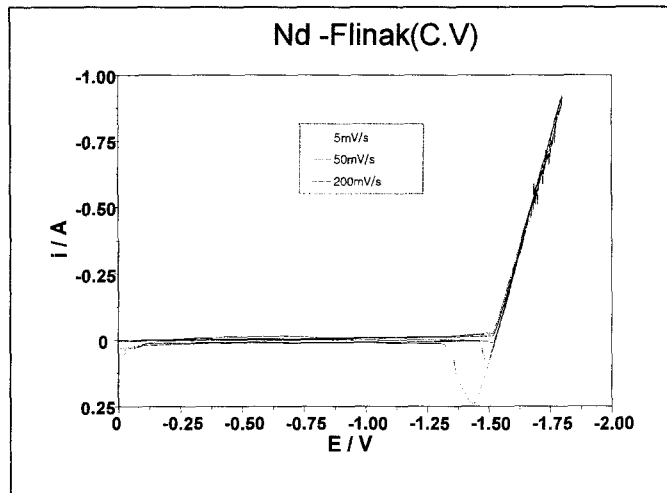
- Molten Salts(mol %) : LiF(46.5)-NaF(11.5)-KF(42)
 - Potential Window : -1 ~ -2V
 - Cathode Electrode : Ni (OD3.2, Depth 26mm)
 - Reference Electrode : Ni (OD 3.2)
 - Temp. : 550 °C

Fig. 3-1. The typical cyclic voltammogram for FLINAK



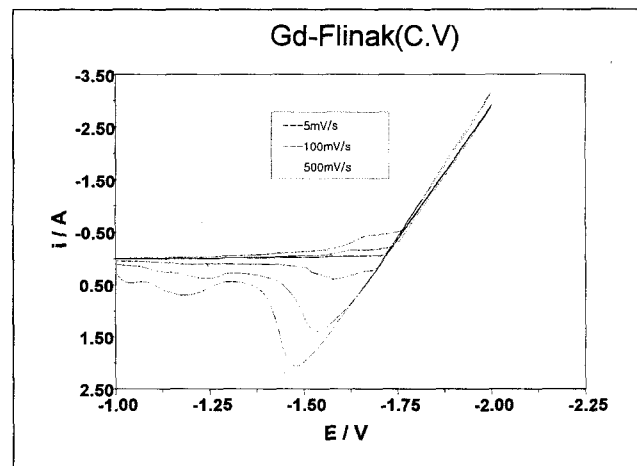
- Molten Salts(mol %) :
 LiF(46.5)-NaF(11.5)-KF(42)-EuF3(1.1)
 - Potential Window : -1 ~ -2V
 - Cathode Electrode : Ni (OD3.2, Depth 31mm)
 - Reference Electrode : Ni (OD 3.2)
 - Temp. : 550°C

Fig. 3-2. The typical cyclic voltammogram for EuF₃



- Molten Salts(mol %) :
 LiF(46.5)-NaF(11.5)-KF(42)-NdF₃(1.1)
 - Potential Window : 0 ~ -1.8V
 - Cathode Electrode : Ni (OD3.2, Depth 18mm)
 - Reference Electrode : Ni (OD 3.2)
 - Temp. : 550 °C

Fig. 3-3. The typical cyclic voltammogram for NdF₃



- Molten Salts(mol %) :
 LiF(46.5)-NaF(11.5)-KF(42)-GdF₃(1.4)
 - Potential Window : -1 ~ -2V
 - Cathode Electrode : Ni (OD3.2, Depth 26mm)
 - Reference Electrode : Ni (OD 3.2)
 - Temp. : 550 °C

Fig. 3-4. The typical cyclic voltammogram for GdF₃

측정 결과, 각각의 분해전압은 FLINAK base(KF) = - 1.85, EuF_3 = -1.8V, NdF_3 = -1.52V, GdF_3 = -1.78V이었다. 또한 온도의 변화에 따른 분해전압의 변화는 Fig. 3-5와 같이 온도 증가에 따라 분해전압이 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 용융염의 온도 증가에 따른 점도의 감소, 즉, 저항의 감소 때문이라고 생각할 수 있다.

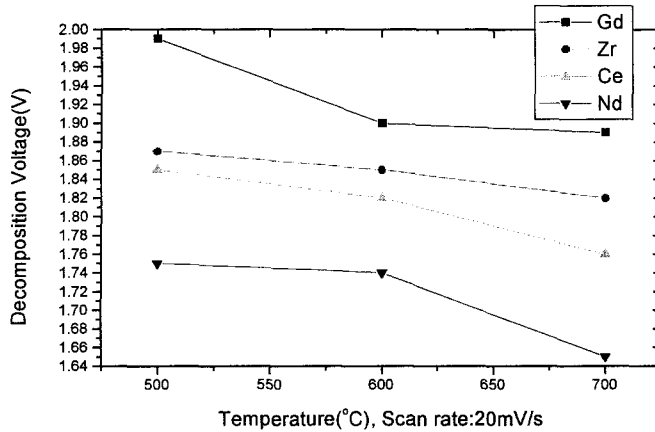
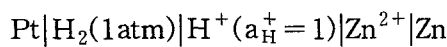
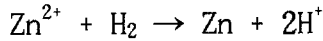
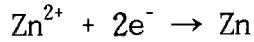


Fig. 3-5. The effect of decomposition voltage on temperature

전해반응은 분해전압 이상에서 이루어져야 하는데 이를 기전력 (Electromotive Force)이라 한다. W. J. Hamer 등[3-1,2]은 이를 이론적으로 기전력을 계산하였다. 전극의 전위는 왼쪽에 표준수소전극(standard hydrogen electrode, SHE or normal hydrogen electrode, NHE)을 가지며 오른쪽에는 대상으로 하는 전극을 가진 전지의 기전력으로 전이된다. 이 표준 수소전극은 수소 압력이 단위 fugacity(H_2 를 이상기체라고 가정하면 1 atm)이고, 전해질 용액의 수소이온 활동도가 1인 전극이며, 이 수소전극의 전위는 관례상 0 V로 규정하며 $\text{Pt}|\text{H}_2(1\text{atm})|\text{H}^+(a_{\text{H}^+}=1)$ 로 표시한다. 전지의 기전력은 우측 전극의 전위에서 좌측 전극의 전위를 뺀 것이므로 아연 전극으로 전지를 구성하였다면, 아연 전극(Zn^{2+}/Zn)의 전위는 다음 전지의 기전력으로 표시된다.



이 전지의 반응은 다음과 같다.



이 때 전지반응에 참여하는 화학성분의 활동도가 모두 1인 경우 여기에 나타나는 각 전극의 전위를 표준전극전위(standard electrode potential)라 한다.

용융전해질의 이론적 분해전압은 전해질, 두 전극(한 전극은 용융염의 음이온에 가역적이고, 다른 전극은 용융염의 양이온에 가역적)으로 이루어진 galvanic cell의 가역적 기전력(EMF: electromotive force)에 해당한다. 이 때 용융 전해질과 두 전극은 단위활동도와 단위 fugacity의 표준상태이다. 가역적 기전력은 다음의 관계식으로 용융염의 생성자유에너지와 관련이 있다.

$$E^0 = -\Delta F_f^0/nF \quad (3-1)$$

여기서 ΔF_f^0 는 전해질의 표준생성자유에너지이고, E^0 는 표준 기전력, F 는 패라데이상수, n 은 전기화학반응에 관여하는 패라데이의 수이다.

이론 분해전압과 실제 측정치는 전해질과 전극의 화학적 상호작용, 비 표준상태에서 전극의 변화, 전극의 분극 등의 여러 가지 변수 때문에 일치하지는 않는다.

여기서는 염화물 용융염에 대한 이론적인 고찰을 진행한다. cell은 두 전극과 용융염화물로 이루어져 있는데, cell의 기전력, 즉 금속/금속염화물/염소기체는 화학반응에 대한 자유에너지변화에 관계 있다.



이 자유에너지변화에 따르면 금속염화물, 금속 그리고 기체가 표준상태에 있다면 생성자유에너지, ΔF_f^0 , 와 생성열은 다음 식으로 관계된다.

$$\Delta F_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S^0 \quad (3-2)$$

여기서 ΔS^0 는 화학반응의 생성물과 반응물의 엔트로피의 차이이다.

298.16K 이상의 온도에서 ΔF_f^0 를 얻기 위하여 다음의 식이 사용된다

$$\frac{d\left(\frac{\Delta F_f^0}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H_f^0}{T^2} \quad (3-3)$$

그러나 ΔH_f^0 는 온도의 함수이고 다음 식으로 표현되는 생성물과 반응물의 열용량 차이에 의존된다.

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_0^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (3-4)$$

여기서 ΔH_0^0 은 298.16K에서 생성열로부터 계산할 수 있고 ΔC_p 는 다음의 경험 식에서 얻을 수 있다.

$$\Delta C_p = \Delta a + (\Delta b)T + \frac{\Delta c}{T^2} \quad (3-5)$$

여기서, a, b, c는 알려진 값이다. 위 식을 대입하면

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_f^0 - (\Delta a)T - \frac{(\Delta b)T^2}{2} + \frac{\Delta c}{T} \quad (3-6)$$

이 결과를 생성자유에너지 식에 대입하면

$$\Delta F_f^0 = \Delta H_0^0 - (\Delta a)T \ln T - \frac{(\Delta b)T^2}{2} + IT \quad (3-7)$$

이 식을 보면 ΔF_f^0 는 온도의 함수로 주어진다. 만약 ΔF_f^0 와 ΔH_f^0 가 어느 온도에서 알 수 있다면 적분상수 I는 계산할 수 있다. 위의 식은 25°C에서 chloride 또는 금속에 대한 상태의 첫 번째 변화, 즉 첫 번째 변이(first transition), 생성물(metallic chloride)과 반응물(metal and chloride)의

용융 또는 증발온도까지 ΔF^0_r 를 계산하는데 유효하다.

계산 결과는 Table 3-2와 같은데 살펴보면 실제의 분해전압과 많은 차이가 있는 것으로 나타났다. 계산 결과는 단지 상대적으로만 비교할 수 있는 자료라고 판단한다.

Table 3-2. Standard electromotive forces for single, solid, or molten metallic fluorides(E^0 , V)

Metal ion	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C	800 °C	1000 °C
Eu ²⁺	5.874	5.834	5.795	5.756	5.602	5.453
Li ⁺	5.617	5.564	5.512	5.461	5.256	5.071
Ca ²⁺	5.646	5.603	5.560	5.517	5.350	5.182
Sr ²⁺	5.643	5.602	5.562	5.522	5.364	5.203
Ba ²⁺	5.588	5.547	5.507	5.468	5.310	5.154
La ³⁺	5.448	5.408	5.368	5.329	5.174	5.020
Ce ³⁺	5.376	5.335	5.295	5.255	5.097	4.938
Nd ³⁺	5.286	5.245	5.204	5.164	5.004	4.843
Na ⁺	5.170	5.119	5.068	5.017	4.818	4.529
Gd ³⁺	5.236	5.198	5.161	5.123	4.977	4.836
K ⁺	5.070	5.017	4.965	4.913	4.674	4.355
Y ³⁺	5.135	5.097	5.059	5.022	4.876	4.735
Mg ²⁺	5.056	5.013	4.969	4.926	4.746	4.567
Eu ³⁺	5.048	5.010	4.973	4.935	4.790	4.648
Cs ⁺	4.783	4.733	4.682	4.632	4.367	4.055
Th ⁴⁺	4.600	4.565	4.529	4.494	4.355	4.220
Zr ³⁺	4.493	4.458	4.424	4.389	4.255	4.123
Be ²⁺	4.435	4.407	4.379	4.352	4.247	4.073
Zr ⁴⁺	4.276	4.242	4.208	4.175	4.045	3.964
U ⁴⁺	4.252	4.217	4.183	4.149	4.015	3.881
Fe ²⁺	3.126	3.094	3.062	3.030	2.905	2.780
Cd ²⁺	3.068	3.035	3.002	2.969	2.826	2.605

2. 전해정련 실험

가. 실험 장치 및 방법

본 실험에 사용된 장치는 Fig. 3-6의 도면과 같이 제작하였다. 장치의 외부는 스테인레스강(STS304)으로 제작하였으며 전극(양극, 음극 및 참조전극), 교반기 및 용융염 시료 채취공 등 상부의 reducer는 swagelok제품을 사용하였고, 도가니는 용융염을 용융상태에서 약 500g정도 취급할 수 있는 크기($\phi 95 \times H95$)로 제작하였다.

장치는 공기 및 수분의 접촉을 피하기 위하여 공기 및 수분이 약 10ppm으로 유지되는 glove-box 내에 넣어 조립하였다. 전해실험중에는 교반기로 용융염을 혼합하였고, 반응기 내부를 불활성 분위기로 유지하기 위하여, 그리고 증발되는 염의 증기를 외부로 배출시키기 위하여 고순도의 아르곤 가스를 purging하였다. 전해실험 때 니켈로 제작된 basket형태의 양극에는 대상금속을 넣었으며, 이들 금속을 용해(산화)시키기 위해 금속의 불화물을 용융염에 첨가하였다. 전착이 일어나는 음극 및 참조전극 역시 니켈봉을 사용하였으며 실험중 전기의 누전을 방지하기 위하여 swagelok reducer와 전극 사이에 알루미늄 튜브를 고정시켰다. 전해실험은 4시간 동안 수행하였다.

나. 반응기의 선정

고온을 유지하고 있는 불화물욕은 매우 부식성이 강하기 때문에 부식성에 강한 흑연도가니를 사용하였다. 그러나 흑연도가니는 Fig. 3-7에서 보는 바와 같이 흑연의 미세한 세공으로 용탕이 누출되었다. 이를 방지하기 위하여 pyro-coated graphite를 사용하였는데, 용탕의 누출은 방지하였으나 염화물 및 불화물염의 특징인 양극효과가 발생하여 반응기가 Fig. 3-8과 같이 파손되었다. 이때의 전류곡선은 Fig. 3-9에 제시된 바와 같이 아주 높게 상승하였다.

양극효과(anode effect)란 탄소전극/할로겐화물욕계에서 잘 일어나는

현상이다. 이 현상은 양극에서 탄소와 할로겐이 반응하여 할로겐화 탄화수소가 발생하며 이로 인하여 전극과 욕 사이에 얇은 기체 피막이 생성하고,

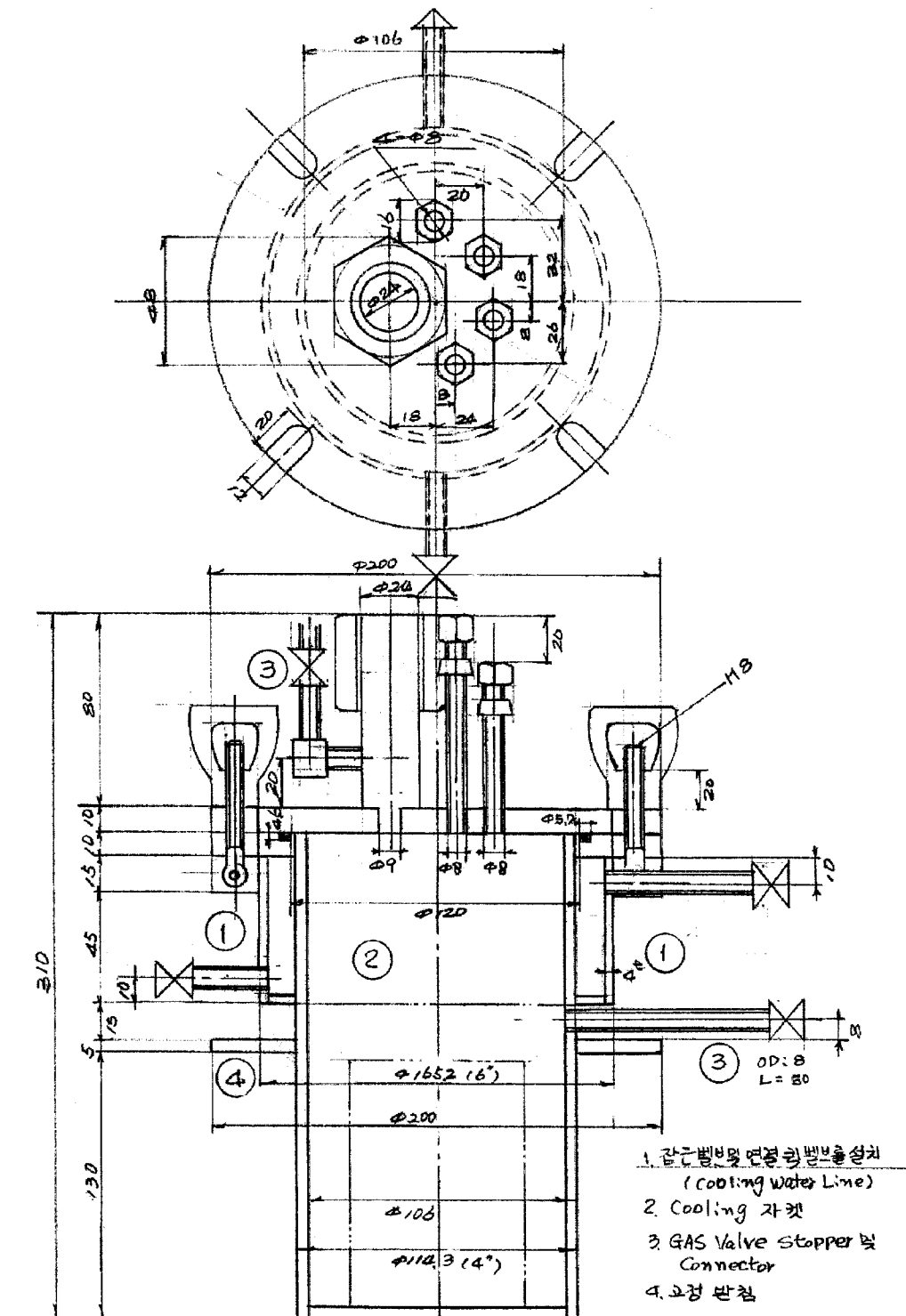


Fig. 3-6. Systematic diagram of experimental apparatus

전극과 욕 사이의 전류흐름을 방해하여 전류는 공급되지만 흐르지 않으므로 아크가 발생하는 현상이다[3-3].

용융염전해에서는 전극반응속도는 크지만 과전압은 작은 용융염전해 특유의 양극효과라고 하는 전압강하가 있다. 전해전류를 어느 정도 이상으로 통하면 양극에서 발생하는 기체가 양극표면을 덮게 되고, 이로 인해 방전이 일어난다. 기포가 나간 후에 양극의 일부에 전류가 집중되고 국부 가열되어 부근의 용융염이 다시 증발/기화되어 다시 양극효과의 원인이 된다. 즉, 양극효과는 전해욕을 과열시키고 에너지를 소비하기 때문에 좋지 못한 결과를 초래한다.

따라서, 양극효과가 발생하는 전류밀도가 클수록 전해의 범위가 넓어 바람직하다. 이 전류밀도의 관계는 전해염의 종류와 조성 및 전해온도에 의존한다. 염이 순수할 때에는 한계전류밀도의 값이 작다. 일반적으로 용융염 중에 산화물이나 규소염이 있으면 이 한계전류밀도의 값이 커진다. 그러므로 양극효과는 온도를 높이거나 전극을 전해욕으로부터 분리시키거나 또는 반대방향으로 전류를 흐르게 하여 방지한다[3-4].

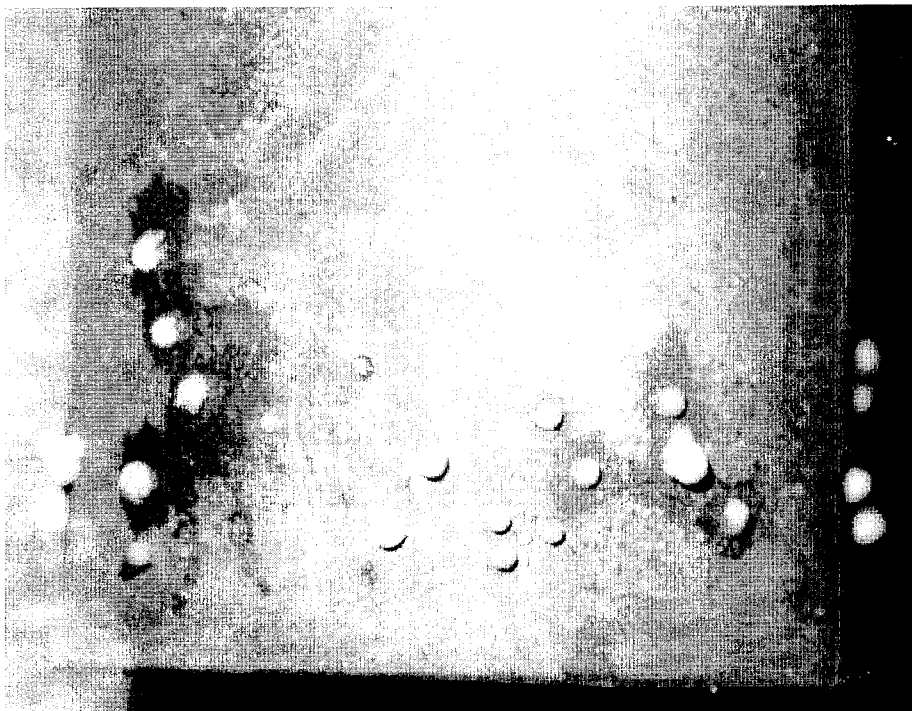


Fig. 3-7. The leak of molten salt through graphite pore

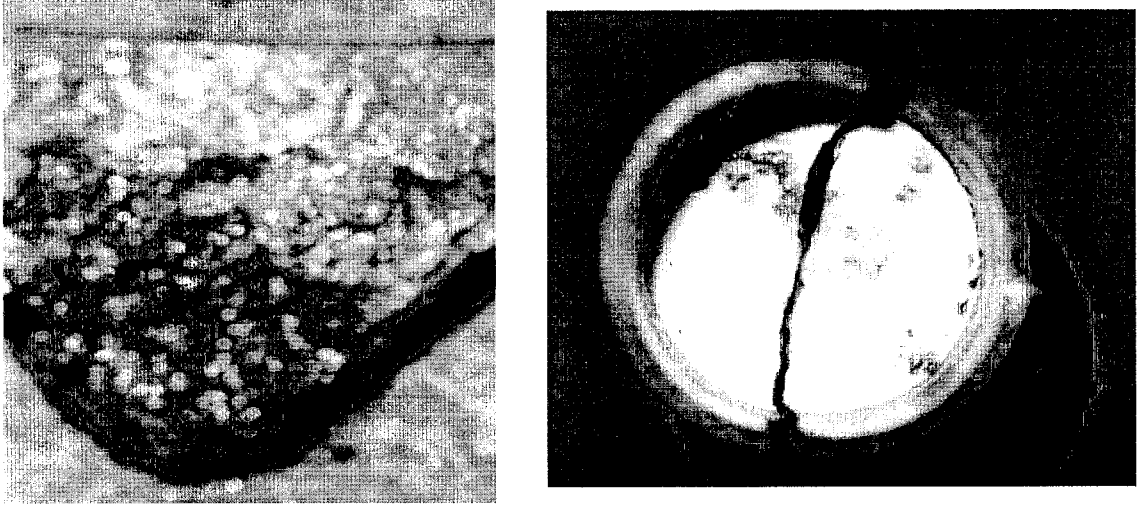


Fig. 3-8. The broken graphite crucible by anode effect

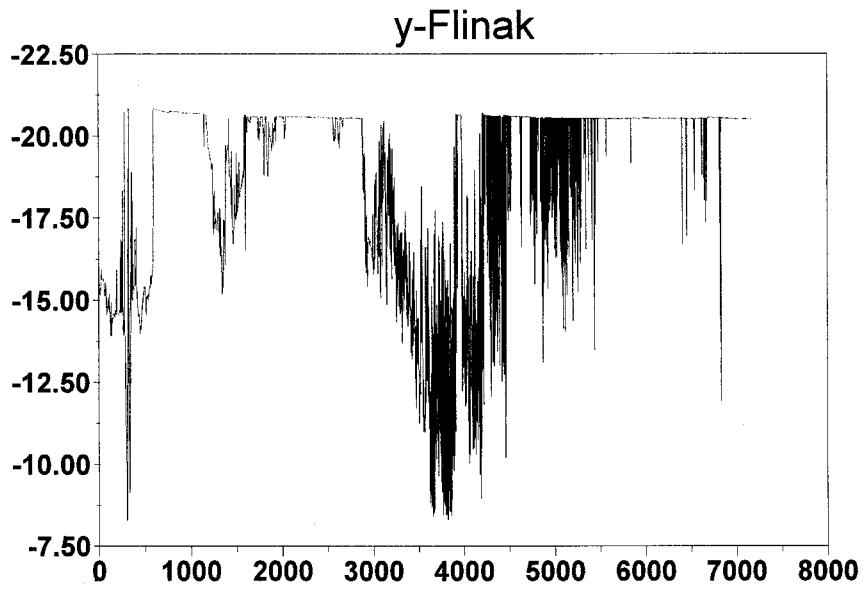
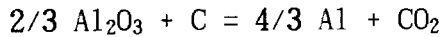


Fig. 3-9. The effect of current variation by anode effect

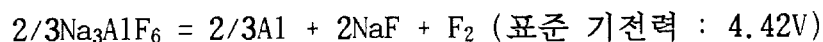
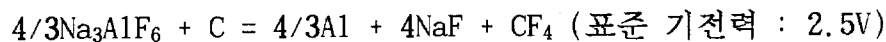
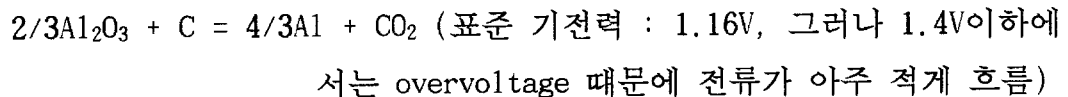
J. Thonstad 등[3-5,6]은 양극효과가 탄소전극에서 전해중에 발생하면 양극표면과 용탕사이의 전류전달을 차단하며, 전류밀도에 의존하여 전압이 수 V에서 140V까지 급격히 증가한다고 하였다. 예를 들어 정상적인 알루미나의 전해는 다음과 같이 진행하는데



양극효과가 발생하면 기체중 CF_4 가 상당량 존재하는데, 이것은 불소가 산소와 더불어 배출된다는 것을 의미한다.

용융염에서 graphite 또는 carbon anode의 potential이 점차 상승할 때 전류는 급격적으로 최고값에 달한다. 이때를 임계전류밀도(critical cathode density)라 하며, 이후 급격히 낮은 값으로 떨어지는데 양극효과가 시작되는 때이다. 예를 들면 cryolite-alumina 용탕에서 순수한 cryolite 일 때 $\sim 0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 알루미나의 농도가 증가함에 따라 음극전류밀도가 증가하여 $14\text{-}20\text{A}/\text{cm}^2$ (포화농도인 $\sim 14 \text{ wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$, 1020°C)에 달한다.

이때의 반응식은 다음과 같다.



본 실험에서는 무용접 스테인레스강(seamless stainless steel)을 사용하였는데 단시간의 사용에는 아무 문제가 발생하지 않았다.

다. 지르코늄 금속의 전해정련

(1) 문헌 사례

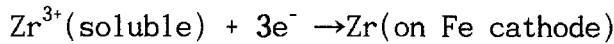
지르코늄금속은 구조물로 원자로와 연료 피복관으로 사용된다. 최근에는 Integrated Fast Reactor[3-7]개념에 의해 지르코늄이 금속연료의 성분으로 제안되었고, 소멸처리로의 금속연료에도 적용하는 연구를 진행하

고 있다. 지르코늄은 주로 Kroll process[3-8]에 의해 생산되지만 금속의 순도 면에서 전해에 의한 방법에 미치지 못하므로 용융염에서 전해에 의한 지르코늄의 생산과 정제공정에 제안되었다[3-9,10].

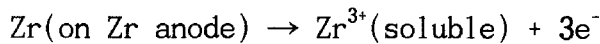
그러나 전류효율 면에서 pull-out factor(석출된 총량에 대한 금속의 비)가 낮아 아직 활용단계는 아니다. 또한 용융 염화물욕에서의 몇 가지 예를 제외하고는, 특히 용융 불화물욕에서의 지르코늄의 양극에서 용해되는 반응기구에 대한 연구가 거의 진행되지 않았다.

M. Yamane 등[3-11]은 사용후 금속핵연료의 재처리를 목적으로, 지르코늄금속의 전해정련은 973K(700°C)에서 공용되는 LiF-NaF(61.0-39.0 mol%)으로 실험을 수행하였는데, 이는 알칼리 이온의 환원을 피하기 위해 택한 용융염이다.

이 연구에서 가역적 음극환원과



가역적 양극용해

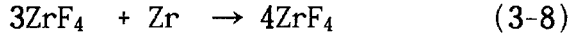


가 일어난다. deposit는 fine dendrite이고 음극전류효율은 음극전류밀도(ccd : cathode current density)에 따라 증가하였다.

철 음극은 BN(Boron Nitride) tube sheath로 감싸고 말단 부분만 사용하였고 Q.R.E(quasi reference electrode)는 백금선(1.5mm, 99.98%)을, counter electrode는 흑연도가니(99.9%)를 사용하였다. 석출은 일정전류조건에서 수행하였다.

이들의 실험 결과에 의하면 전형적인 ZrF_4 의 cyclic voltammetry(ZrF_4 : 0.5mol%, LiF-NaF(973K), 철 음극)에서는 두 개의 cathodic peak가 나타난다. cycle의 전위가 첫 번째 peak와 두 번째 peak 전위 사이에 가역적일 때 산화 peak를 가진 산화/환원 쌍으로 정할 수 있다. 첫 번째 peak는 어느 정도 비가역적이고, 두 번째 peak는 가역적이다. 그 이유는 첫 번째 anodic peak와 cathodic peak가 두 번째 보다 전위차가 크기 때문이다.

석출된 지르코늄금속과 용탕중 Zr^{4+} 간의 불균형의 존재를 밝히기 위해 973K에서 ZrF_4 가 포함된 LiF-NaF용탕중의 지르코늄의 용해도를 측정하였는데, 다음의 반응으로 표현할 수 있다.



즉, 석출된 지르코늄금속은 용탕중에서 ZrF_4 와 반응하여 ZrF_3 가 된다.

(3-8)식에 대한 지르코늄의 양을 ZrF_4 (0.5 mol%)의 1/3의 몰 농도로 하기 위해 용탕에 지르코늄금속을 첨가하였다. 이 용탕의 CV는 단지 1개의 peak 만 볼 수 있고 이 peak의 전위는 두 번째 peak와 일치하였다. 첫 번째 peak 는 다음의 반응이라고 판단되며,



두 번째 peak는 다음의 반응이라고 생각된다.



전하의 전달과정이 우세한 양극용해반응에서는 CV가 적당하지 않기 때문에 PSCA나 CRC(current reversible chronopotentiometry)를 ZrF_3 가 포함된 용탕에서 측정하였다. 이때 Zr plate 전극을 사용하므로 용탕중 ZrF_4 는 (3-9)의 반응에 의해 ZrF_3 로 전환된다.

PSCA에 의해 얻은 Tafel plot는 교류전류밀도(exchange current density)는 용탕중 ZrF_3 에 무관하고 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 으로 추정된다. 교류전류밀도는 아주 크기 때문에 Zr의 양극용해는 전기화학적으로 가역반응이다. 교류전류 밀도가 ZrF_3 에 무관하다는 것은 용해/석출반응이 Sakamura와 Kirihara[3-13]가 제시한 바와 같이 다음의 양극에서 다음의 반응이 forward와 backward반응이 같은 경로로 진행된다.



CRC에 의한 chronopotentiogram에서의 결과는 양극반응이 음극반응보다 빨리 진행한다.

Zr의 석출은 일정전류에서 수행하였다. 전달된 charge는 650°C 로 일정하게 하였다. 거의 모든 경우에 효율이 100%를 상회하는데, 이는 ZrF_3 를 생산하기 위해 Zr양극에서 ZrF_4 에 의해 소비된 것으로 생각된다. 만일 반응식 (3-9)에 의해 모든 ZrF_4 가 ZrF_3 로 전환되었다면 양극전류효율에 대한 용해반응의 기여는 약 40%가 될 것이다. 이 기여를 고려하면 효율은 약 100%가 된다. 음극전류밀도가 증가함에 따라 음극전류효율도 증가하였다. 실험후 흑연도가니 바닥에 보이는 검은 침전을 XRD로 분석한 결과 Zr금속이었는데 이는 음극에서 탈착된 것으로 판단된다.

M. A. Steinberg 등[3-14]은 NaCl 전해질(용융 온도 800-850℃)을 이용하여 steel shell의 내부를 graphite로 coating한 장치를 사용하여 용융염이 누출되지 않게 하여 실험하였다. 그 결과 Table 3-3에서와 같이 K_2ZrF_6 의 농도가 용탕의 30-35%일 때 전류효율이 90%정도로 가장 양호하며, 온도가 높을수록 회수율이 양호하나 800-850℃가 바람직(전류효율은 약 60%)하다는 것을 알았다. 이 때의 조건은

- E(volts) = -5 ~ -6 volts
- Current density : 300-500 A/dm²
- concentration of 20wt% by weight of K_2ZrF_6 in NaCl

이었는데 기타 변수는 큰 영향을 미치지 않았고, 전착물의 모양은 coarse crystalline dendrite(Arc melting으로 consolidation)였으며 -2.0 ~ -2.5 volt 이상에서 만족할 만한 deposit를 얻었다. 또한 아주 미세한 입자가 전착되지 않게 하기 위해서는 500mA/dm²이 필요하였다. 온도에 대한 회수율과 전류효율은 다음과 같다.

Table 3-3. The yield and current efficiency on temperature

Temp(℃)	Yield(%)	Current efficiency(%)
790	71.5	43.5
800	76	63
860	80.5	61
920	70	43
1000	90	40

R. Winand[3-15, 16]는 NaCl(750-1000℃) 전해질에서의 전해반응에서 양극에서 두 가지 반응이 가능하다고 하였다. 즉, complex anion의 산화 및 chloride ion의 방출된다. 또한 음극에서는 소듐이 석출하지 않고 지르코늄의 석출반응이 일어난다. 이것은 전해가 완료되지 않고, 전류밀도가 너무 높지 않다는 가정에서 일어난다고 하였다.

Zr^{4+} 는 중간단계를 거치지 않고 금속으로 환원되었지만, 자유 Zr^{4+} 이온 때문에 석출은 매우 적은 전류밀도에서만 가역적으로 일어나고 전류밀도가 증가함에 따라서 첫째로 농도 과전압, 중요한 활성화 과전압이 연속적으로 일

어한다. 활성화 과전압은 complex ion의 분해를 일으켰다. 이 과전압은 전류밀도의 큰 범위에서 일정하였다. 또한 ohmic overpotential이 일어나는데 이는 음극의 표면에 형성되는 높은 저항의 film에 의한 것으로 생각된다.

또한 $\text{CaCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-ZrF}_4$ 를 전해질로 사용한 실험에서 mechanism은 NaCl용융염과 유사하였지만 본 경우가 더 안정한 complex ion이 포함되며 낮은 전위에서 graphite에서 염소의 발생은 없었고, NaCl의 경우보다도 Na의 공격보다도 더 Ca의 공격이 줄었다.

Winand[3-17]는 chloride-fluoride염에서 Zr의 환원은 한 단계로 일어난다고 하였다. 즉, NaCl-KCl-ZrCl₄ melt를 사용하여 potential vs. $(i_d - i)/i$ and $(i_d - i)$ 의 semilogarithmic plot에서 -0.7, -1.0(vs. silver reference electrode)의 반파전위를 가진 quasi-steady-state limiting current를 가진 것을 나타낸다. 또한 두 전자의 가역반응에 대해서 이론적인 $2.3RT/nF$ 의 기울기를 나타내고 -0.7에서 음극에 새로운 상의 deposit를 나타내지 않았는데, 이는 첫 번째의 환원에서 발생한 반응물이 melt에서 용해됨을 의미한다고 하였다. -1.0에서 발생한 deposit는 두 번째 환원에서 발생된 반응물이다.

이들의 결과에서도 voltammogram은 두 개의 peak를 나타낸다. linear sweep voltammetry 방법에 의해 전기화학적 측정 결과, 첫 번째와 두 번째 peak current는 polarizing tension superposition rate($I_p - V^{1/2}$)의 제곱근에 선형으로 의존하고, 첫 번째, 두 번째 peak가 농도에 의존하지 않는다는 점과 더불어 전극공정에서 두 단계가 가역적임을 의미한다. 지르코늄의 첫 번째 환원과정에 관여하는 전자의 수는 다음 식을 이용할 수 있다.

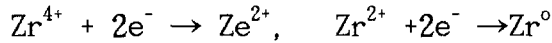
$$E_{p/2}^I - E_p^I = 2.2 \frac{RT}{n_1 F} \quad (3-12)$$

또는 1013K에서

$$E_{p/2}^I - E_p^I = 2.2 \frac{0.192}{n_1} \quad (3-13)$$

n_i 의 평균적인 값은 실제적으로 2와 같다. 따라서 Zr의 환원반응은 다음의

두 단계로 진행한다.



또한 NaCl-KCl-K₂ZrF₆, KCl-K₂ZrF₆, KCl-KF-K₂ZrF₆ melt를 이용한 실험의 결과는 다음과 같다.

- 정상상태의 voltammogram에서 Zr의 환원공정에서 한 개의 wave가 발생한다.
- $\log(i_d - I)$ vs potential plot에서 4개의 전자 가역공정에 해당하는 이론적인 기울기를 가진 직선이 나타난다.
- 음극의 석출물과 Zr금속과 XRD분석에서 구별된다.
- linear voltammogram에서 integral 또는 differential curve 모두 환원에서 한 개의 peak가 관찰된다.
- linear sweep voltammogram에서 얻은 결과, peak current는 $V^{1/2}$ 에 정비례하는 반면, peak potential은 polarizing tension superposition rate에 의존하지 않는다.
- peak current와 peak potential은 농도의 함수이다. peak current는 Zr(IV)에 정비례하고 peak potential은 K₂ZrF₆의 농도가 증가함에 따라 보다 더 음극화(cathodic)해 진다. 전형적으로 chloride-fluoride melt에서 fluoride ion이 증가함에 따라 potential은 음의 영역으로 이동한다.
- Zr의 환원에서의 한 단계의 반응기구는 무게로 KF의 양이 80%가 될 때까지 관찰된다. KF의 농도를 더욱 증가시키면 Zr과 K의 석출이 일어나는 전위에 도달하게 되고, Zr curve는 integral곡선에서 굽어지게 된다. 결론적으로 Manning과 Mamantov[3-18]의 지르코늄의 환원에서 four-electron one-step에 일치한다.
- K₂ZrF₆를 함유하는 chloride-fluoride혼합물에서 지르코늄의 four-electron step에 의한 환원의 증거는 Table 3-5의 지르코늄시료의 부식 실험에서 나타난다. 즉, Zr 금속의 부식속도는 K₂ZrF₆의 뚜렷한 영향을 받지 않는다. 이 실험의 용탕에서는 Zr⁴⁺이온이 안정된 반면, chloride melt에서는 $\text{Zr}^0 + \text{Zr}^{4+} \rightarrow 2\text{Zr}^{2+}$ 의 평형으로 강력하게 Zr²⁺의 이온이 형성된다.

G. J. Kipouros and S. N. Flengas[3-19]는, LiF-NaF-KF(FLINAK) 90w/o + ZrF₄ 10w/o(750°C)의 불화물을 이용하여 cathode current density 100-300A/m²에서 지르코늄의 전해정련을 수행하였는데 종합된 결과는 다음과 같다.

- o fluoride-rich electrolyte의 경우가 chloride-rich electrolyte의 경우보다 보다 나은 질의 제품을 얻을 수 있다.
- o 제품은 일반적으로 조밀하고, 덩어리 또는 dendrite형태인데 dendrite는 아주 크고 판상 꽃 모양의 전착물을 얻을 수 있다. 즉, 조밀한 제품을 얻을 수 있다.
- o NaF-LiF(40mol% NaF, mp 652°C)에서는 알칼리 금속의 발생을 볼 수 없었다.
 - 인가전압은 140-420 mV(ccd 30-120mA/cm²). 이때 5w/o의 ZrF₄ 매번 새로운 음극(이때는 Zr metal)을 사용하면 양질의 제품을 얻었다. 반복하여 사용하면 제품의 질과 전류효율이 떨어진다.
 - 음극전류효율은 매우 낮으나, 양극전류효율은 100%보다 높다.
- o 10mol%NaF+ 45mol%KF + 45mol% LiF, solute : potassium hexafluoro-zirconate
 - 용질의 농도가 증가할수록 전착물의 질이 양호해진다. 음극의 전류효율은 18-97%.ccd증가에 따라 전류효율 감소한다.
 - 전해중 포타슘이 발생한다.

$$\text{Zr} + n\text{KF} = \text{ZrF}_n + n\text{K} \quad (n \text{은 거의 } 4 \text{에 가까움})$$
 potassium은 electrolysis 때문이 아니다. 즉, melt가 용해하자마자 potassium이 발생하고 이것은 양극과 deposit를 녹여 손실을 끼친다.
 - pre-electrolysis가 필요(12 시간)하다.
- o fluoride-type electrolysis에서 주요 음극반응은 다음과 같다.

$$\text{ZrF}_6^{2-} + 4e^- \rightarrow \text{Zr}^0_{(s)} + 6\text{F}^-$$
 - 부 반응으로는 포타슘이 발생한다. potassium의 발생을 피하기 위해서는 약간의 alkali-chloride를 첨가하면 되는데, 이 효과는 다음의 반응에 의해 Zr⁺이온의 활동도를 증가시킨다.

$$\text{ZrF}_6^{2+} + 6\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{ZrCl}_6^{2-} + 6\text{F}^-$$

그러나, 이것은 부 반응에 의해 지르코늄Zr금속의 생산을 줄일 수 있다.

- 이러한 현상을 줄이기 위해 electrolyte의 conditioning을 해주어 melt를 정화하고 평균 전자가의 지르코늄종을 만들어 주어야 한다.

(2) 실험 결과

지르코늄의 인가전압을 -1.2, -1.3, -1.5, -1.8, -2.0, -2.5V로 변화 시키면서, 전착실험 전에 inert anode 대신에 양극 basket에 지르코늄을 넣고 행한 cyclic voltammogram을 Fig. 3-10에 나타내었다. 그림에서 보듯이 지르코늄의 분해전압은 -1.5V로 뚜렷하였다.

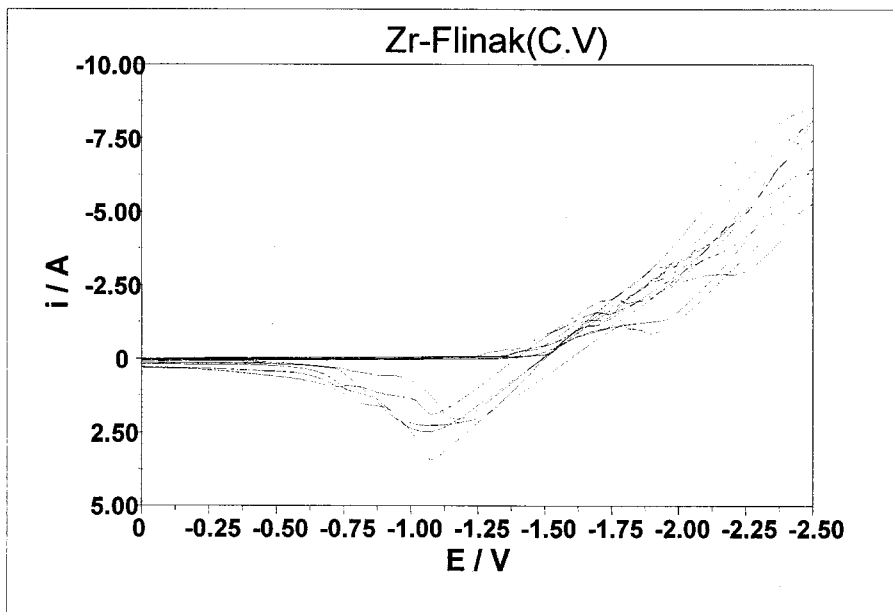


Fig. 3-10. Cyclic voltammogram of zirconium fluoride (scan rate 5 mV/sec., window potential : 0 ~ -2.5V)

전착실험 결과 불화지르코늄의 분해전압인 -1.5V 이하의 인가전압에서는 석출이 일어나지 않았고, -1.5V 이상에서는 양호한 석출 결과를 얻었다. 각 인가전압에서 석출된 음극의 모양은 Fig. 3-11과 같다.

Fig. 3-12는 인가전압 변화에 따른 지르코늄의 전착속도를 나타낸 것인데 분해전압(즉, -1.5V) 이하에서는 전착이 전혀 이루어지지 않았고 인가전

압의 증가에 따라 전착속도가 급격히 증가함을 나타낸다. -2.5V의 전착실험 시 약 60분 후에 전류량이 급격히 증가하였는데 이것은 KF 또는 NaF의 분해로 인하여 포타슘과 소듐이 생성된 결과라고 생각한다.

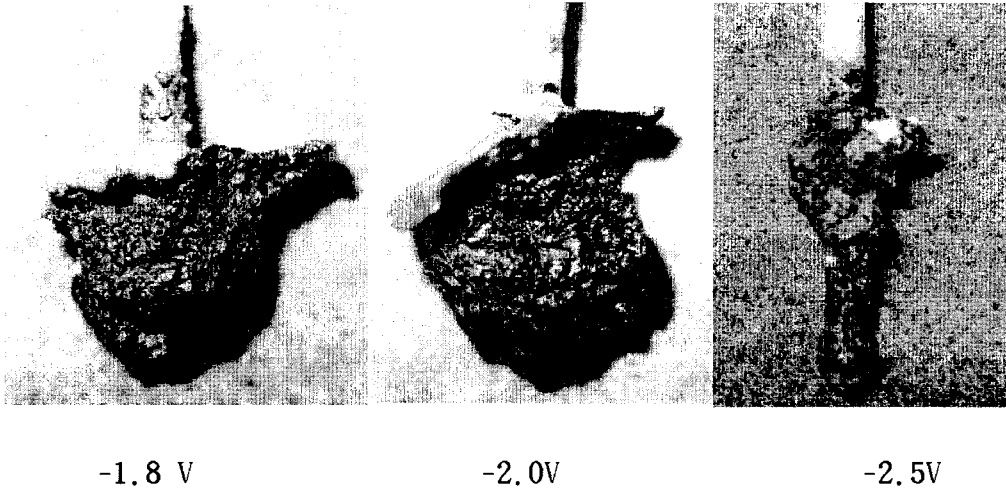


Fig. 3-11. Deposits obtained from electrorefining of zirconium metal (FLINAK, 550°C)

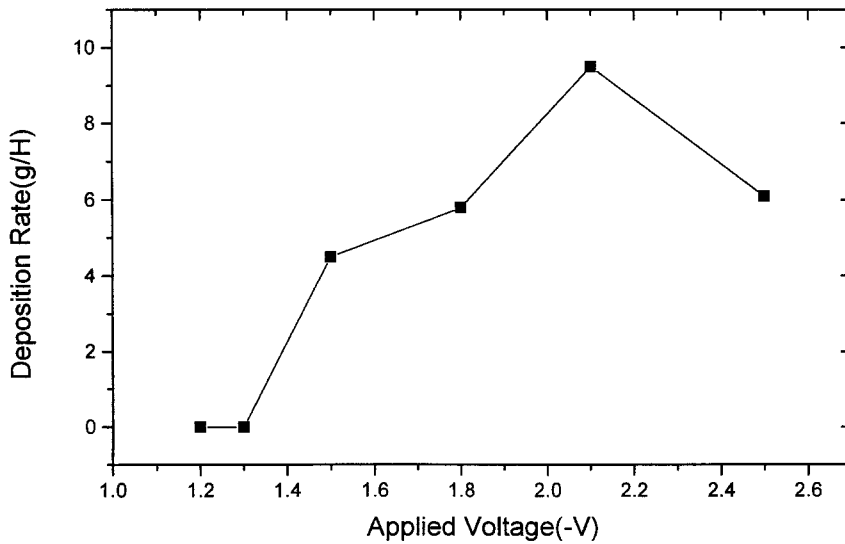


Fig. 3-12. Deposition rate on the applied voltage

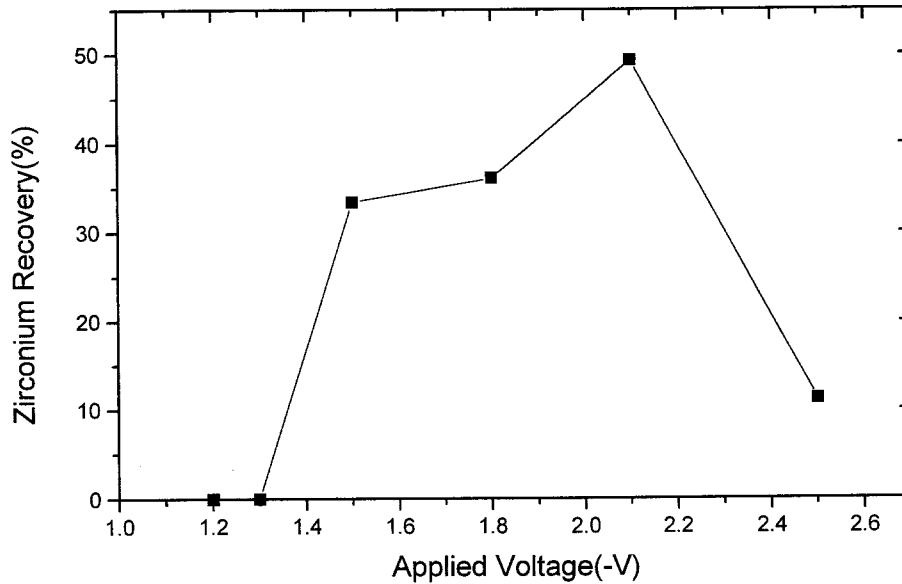


Fig. 3-13. Zirconium recovery yield on applied voltage

Fig. 3-13은 초기에 양극에 넣은 지르코늄의 양에 대하여 전착물로 회수된 지르코늄의 양을 백분율로 나타낸 것인데 인가 전압의 증가에 따라 회수율도 증가된 것으로 나타났다. -2.5V에서의 급락현상은 위에서 설명한 바와 같다.

Fig. 3-14는 전착물 중의 지르코늄과 니켈의 함량을 표시한 그림으로서 지르코늄은 인가전압의 변화에 무관하게 거의 일정한 농도를 나타낸 반면 니켈의 농도는 -1.8V에서 급격히 증가하였고 그 이상의 인가전압 증가에 대해서는 큰 변화를 나타내지 않았다. 이것은 -1.8V 이상의 전압에서 전착을 계속하면 니켈로 제작된 양극 basket가 심하게 부식되기 시작함을 의미한다. 전해실험이 진행될수록 용융염에 지르코늄과 니켈의 농도가 점점 증가하였는데 이것은 양극의 용해반응보다 음극의 환원/전착반응이 더 느리다는 것을 말해주고 있다.

-1.5V 이하에서의 통전량은 Fig. 3-15에 보는 바와 같이 극히 적은 반면, -1.5V 이상에서의 통전량은 Fig. 3-16에서 보는 바와 같이 증가하였다.

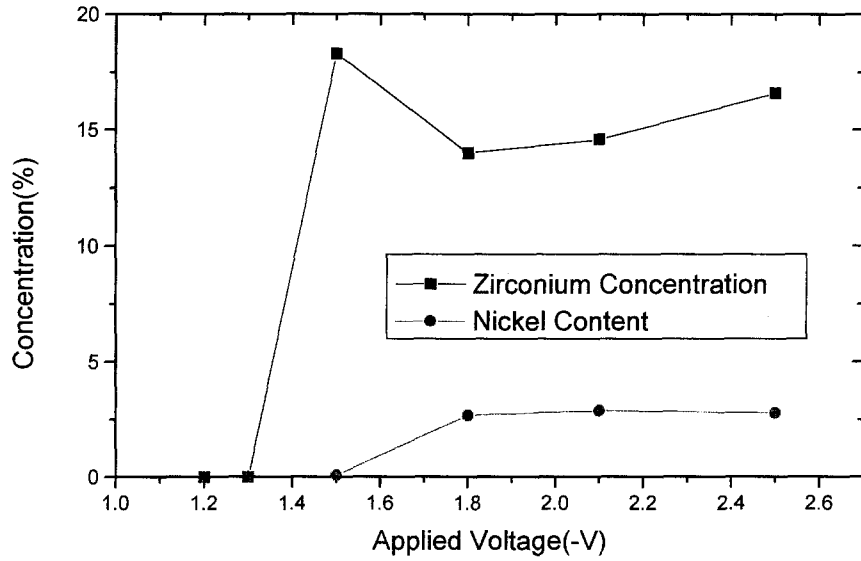


Fig. 3-14. Zirconium and nickel concentration in deposit on applied voltage

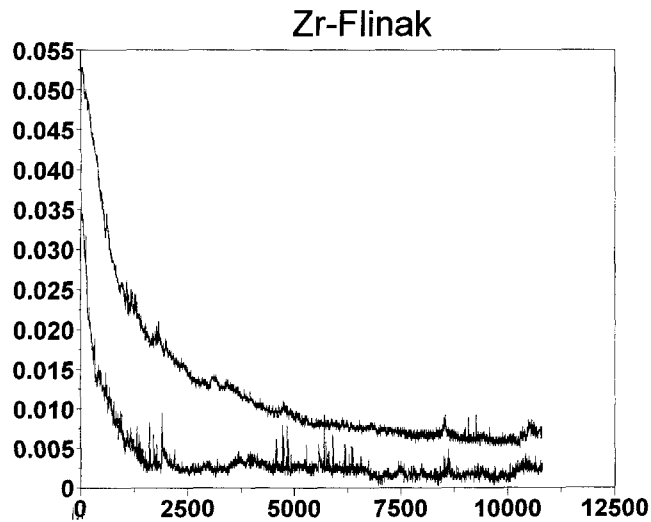


Fig. 3-15. Chronopotentiogram at low applied voltage (below -1.5V)

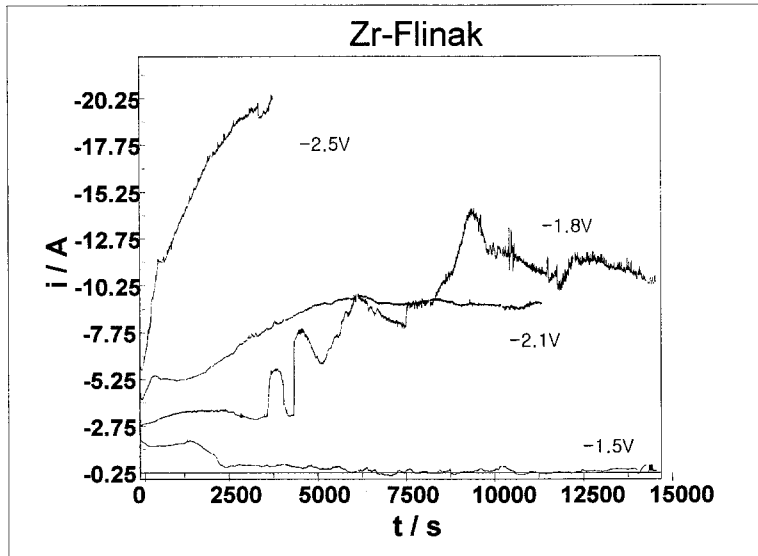


Fig. 3-16. Chronopotentiogram at high applied voltage(above - 1.5V)

그림에서 보면 -2.5V인 경우를 제외하면 약 2,500초 이내에서는 전류량이 거의 일정하다가 시간이 더 경과하면 전류량이 급격히 증가하거나 저하되는 것을 알 수 있다. 이는 초기의 일정한 전류가 흐를 때 금속의 석출반응이 완료되고 그 이후에서 다른 반응이 일어난다고 할 수 있다. 즉, 높은 인가 전압에서는 LiF-NaF-KF 중 분해전압이 가장 낮은 포타슘이 분해되거나, 상대적으로 낮은 인가전압인 -1.5V에서는 양극에 더 이상의 금속이 없기 때문에 전류량이 급격히 떨어진 현상으로 판단할 수 있다.

라. 이트륨의 전착실험

불화이트륨은 장수명 핵종 중 분해전압이 가장 높게 나타나는 아메리슘의 불화물과 유사하게 나타나므로 아메리슘의 대용물(surrogate)로 사용할 목적으로 지르코늄과 같은 방법으로 FLINAK용융염(550℃)을 전해질로

하여 전착 실험을 하였다. 그러나 실험 결과 전착이 전혀 이루어지지 않고 인가전압의 변화(-1.5V ~ -2.0V)에 무관하게 전류만 비정상적으로 상승하였는데 실험 후 반응기를 해체하여 관찰한 바 반응기 안의 주변이 약한 노란색 물질로 덮여 있는 것을 발견하였다. 이는 용융염 중 Gibb's 생성자유 에너지가 가장 낮은 포타슘이 분해, 증발된 것으로 판단되었다. 그래서 도가니를 절개하였더니 Fig. 3-17과 같이 도가니 하부에 검은 색의 금속이 가라앉아 있는 것을 발견하였다. 이 현상으로부터 불화이트륨이 음극봉에서 환원, 전착된 후 탈리된 것으로 판단된다. 이는 전해정련 실험 중 측정된 chronometry의 결과에서 어느 정도 추측이 가능하다.

Fig. 3-18에 보면 초기 2500초 이내에서는 전류가 거의 일정하다가 그 이후로는 갑자기 상승한 것을 알 수 있다. 즉, 2500초 이내에서 정상적인 산화/환원반응이 완료되고 그 이후에는 KF가 분해한다고 생각된다. 이를 확인하기 위하여 유사한 성질을 가진 LiF-NaF의 공용혼합물을 용융염으로 사용하였는데 그 결과는 Fig. 3-19에 나타난 바와 같이 전류의 갑작스런 상승을 볼 수 있었다. 이때 LiF는 생성자유에너지가 크기 때문에 분해되지 않는다. 그러므로 음극에 전착된 이트륨은 이어서 석출되는 포타슘, 소듐의 운할 작용에 의하여 탈리된 것으로 판단된다.



Fig. 3-17. The deposit fallen off from the cathode(bottom part)

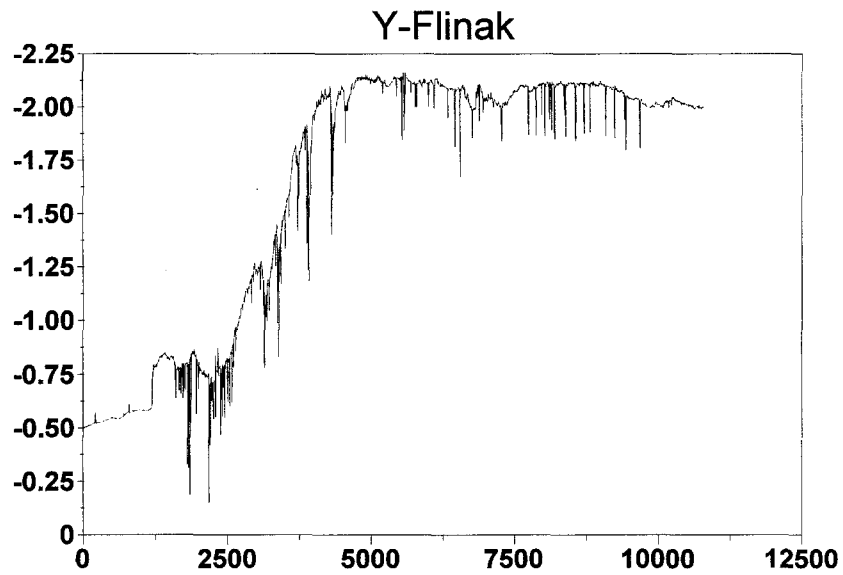


Fig. 3-18. Chronopotentiogram for yttrium deposition

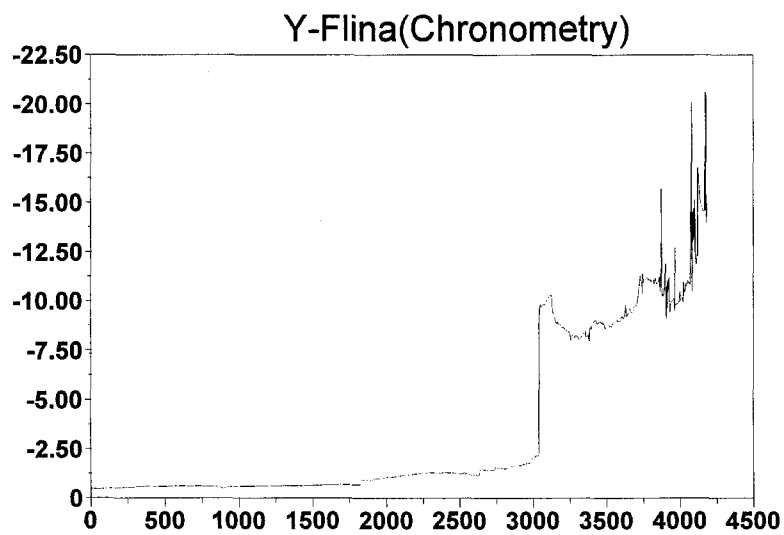


Fig. 3-19. Chronopotentiogram for yttrium deposition
(LiF-NaF eutectic salt)

이트륨을 전착시키기 위해서 성질이 완전히 다른 LiF(80.5 mol%)-CaF₂(19.5 mol%) (FLICA, 공용온도: 769℃)를 전해질로 사용하여 전착 실험을 시도하였다. FLICA는 불화물의 혼합물 중 공용온도가 769℃로 높은 편이지만 구성 성분인 LiF 및 CaF₂가 불화물 중 분해전압이 가장 높기 때문에 안전하게 사용할 수 있다. FLICA의 cyclic voltammogram은 Fig. 3-20에 나타나 있다. 이 경우 FLINAK용융염과는 달리 불화 포타슘의 분해가 일어나지 않았으며 각 인가전압에서 Fig. 3-21과 같은 석출물을 얻었다.

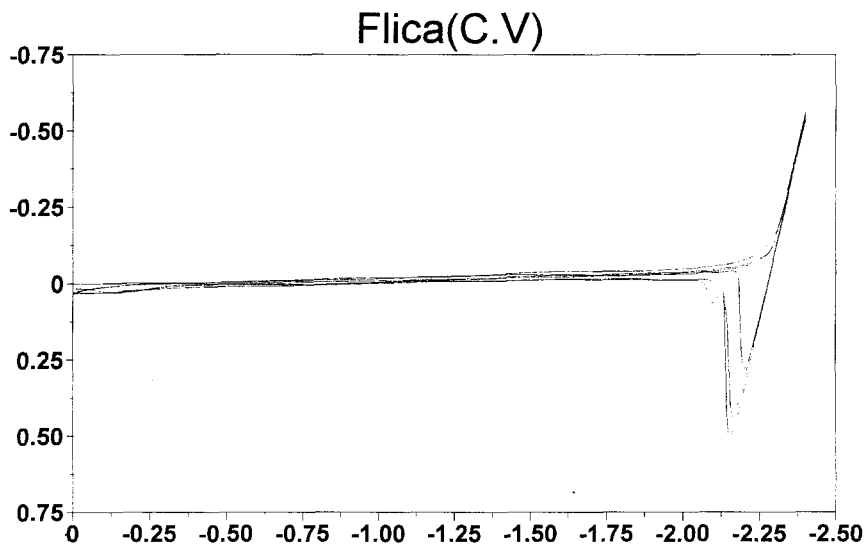
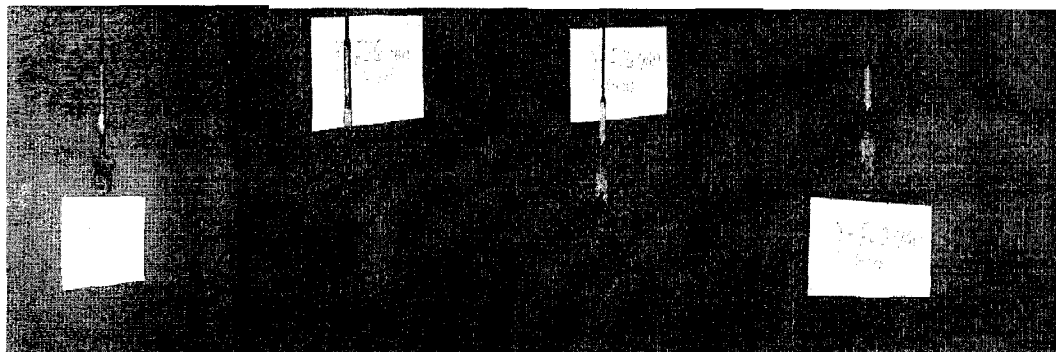


Fig. 3-20. The cyclic voltammogram of FLICA



-1.9V -1.9V -1.7V -1.7V

Fig. 3-21. The deposit of yttrium in FLICA

마. 란탄족 금속의 전해정련

아메리슘의 대용물질로 유로퓸을 사용하여 전해정련 실험을 수행하였다. 그러나 Cyclic voltammetry 측정시에는 이들 란탄족 금속의 불화물보다 KF의 분해전압이 높은 것으로 나타났으나 실제로 양극 basket에 금속 유로퓸을 넣고 용융염에는 약 1 mol%의 EuF_3 를 용해 시킨 후, 용해/석출반응 실험을 동시에 수행하였을 때에는 KF가 먼저 분해되어 반응기 주변에 pale yellow색으로 증발/응축되어 있었다. 이때 chronometry방법에 의해 측정된 전류곡선(대표적으로 인가전압이 -1.5V 일 경우)을 나타내면 Fig. 3-22a, b, c와 같다.

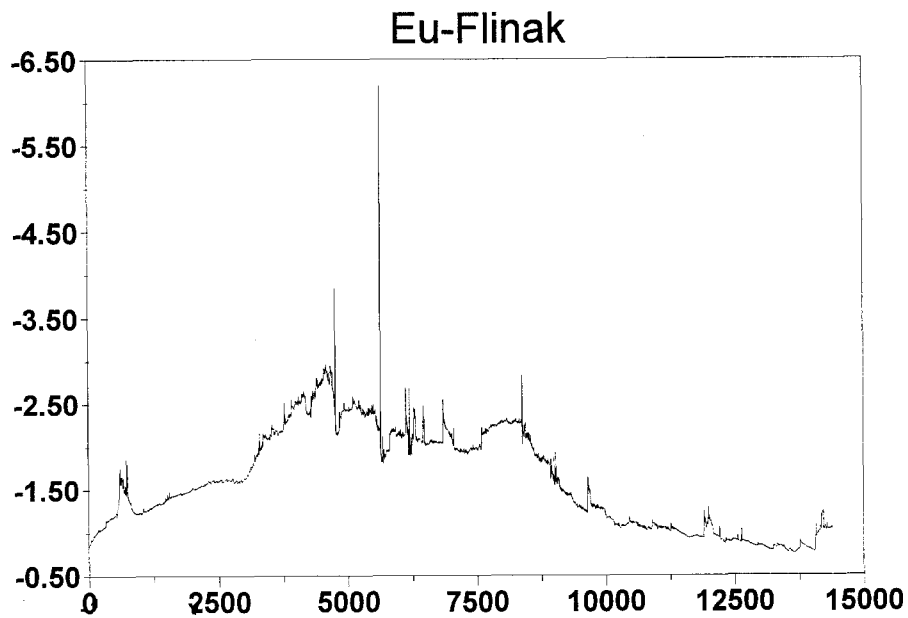


Fig. 3-22a. Chronopotentiogram for europium deposition

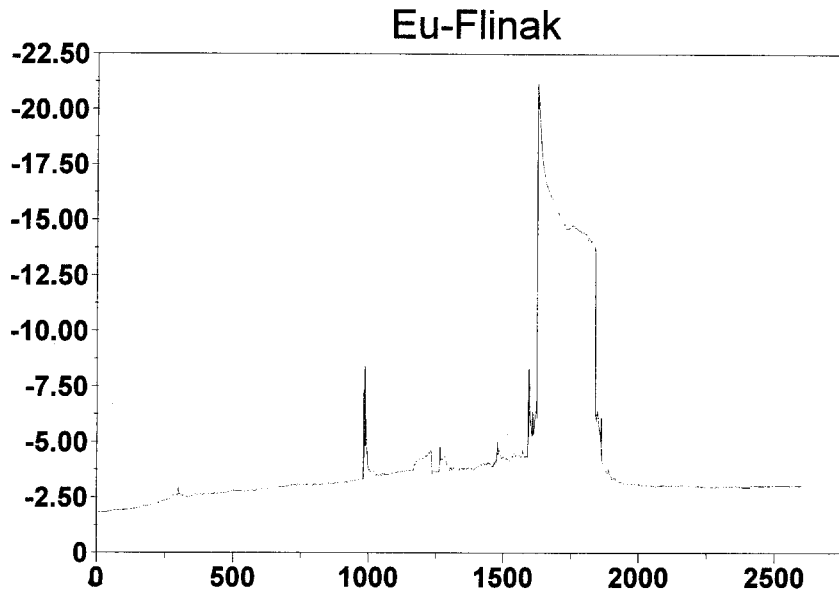


Fig. 3-22b. Chronopotentiogram for europium deposition

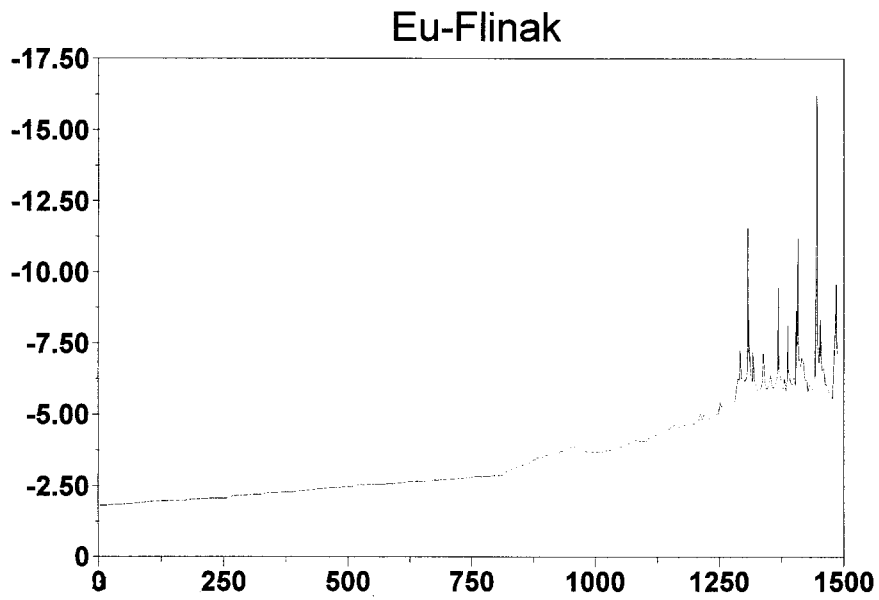


Fig. 3-22c. Chronopotentiogram for europium deposition

그림에서 나타난 바와 같이 약간씩은 차이가 나지만 1,300 ~ 3,000초에서 급격한 전류의 증가 현상이 일어났다. 즉, 이때부터 KF의 분해가 시작되어 포타슘의 전착이 일어나며 음극에 붙어 있는 금속 석출물을 탈리 시킨 것으로 판단된다.

바. 혼합금속의 전해정련

FLINAK용융염의 경우 우라늄, 지르코늄, 세륨, 이트륨, 네오디미움, 가돌리늄, 유로퓸을 모두 basket 양극에 혼합하여 넣고 전해실험을 행하였는데 용융염에는 산화제로 UF_4 를 첨가하여 2 mol%의 농도를 유지하여 주었다.

실험 결과 희토류 금속의 전해정련 때와 같이 포타슘의 분해는 일어나지 않았지만 음극에 전착물이 전혀 붙어 있지 않았다. 포타슘이 분해하지 않은 것은 우라늄, 지르코늄불화물의 분해전압이 KF의 분해전압보다 훨씬 낮기 때문이다. 이때의 chronometry에 의한 전류곡선은 Fig. 3-23에 나타난 바와 같이 유로퓸의 전해정련의 경우와 유사한 경향을 보여 주었다. 즉, 약 3,000초경과 후부터 전류의 증가가 시작되었다.

그래서 이트륨의 전해정련 때와 같이 용융염을 FLICA로 바꾸어 실험하였는데 이 경우에는 포타슘의 분해가 일어나지 않았는데, 이때의 전류곡선은 Fig. 3-24와 같고 Fig. 3-25와 같이 양호한 전착물을 얻을 수 있다

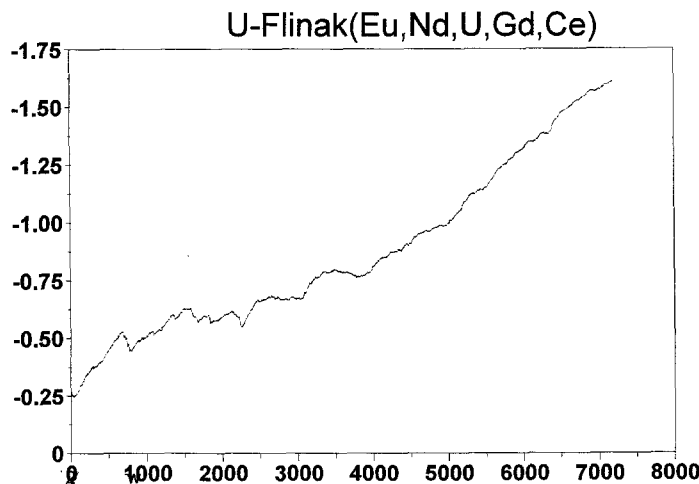


Fig. 3-23. Chronopotentiogram for mixed metal deposition

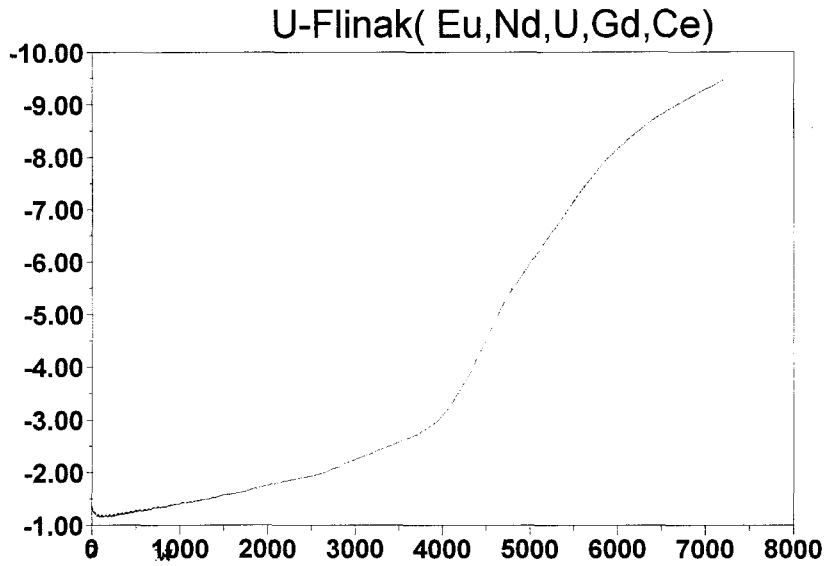
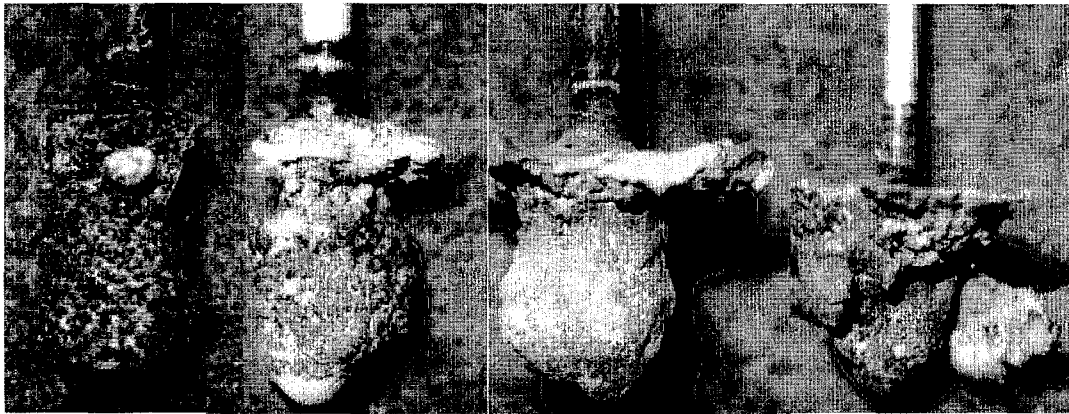


Fig. 3-24. Chronopotentiogram for mixed metal deposition
(in molten FLICA)



-1.0V

-1.2V

-1.4V

-1.6V

Fig. 3-25. Deposits of mixed metal(FLICA, 800°C)

(Zr 0.7g + Eu 0.7g + Nd 0.5g + Gd 0.5g + Ce 0.7g + U 0.8g)

이 경우 각 인가전압에 대한 전류곡선은 Fig. 3-26~28과 같이 나타났는데 인가전압이 -1.6V인 경우를 제외하고는 전류의 급격한 증가를 나타내지 않았다. 인가전압이 -1.6V인 경우에는 음극 전착은 이루어 졌으나 반응기 내 벽에 흰색의 물질이 묻어 있는 것으로 미루어 보아 LiF 또는 CaF₂ 분해 물질이 아닌가 생각된다.

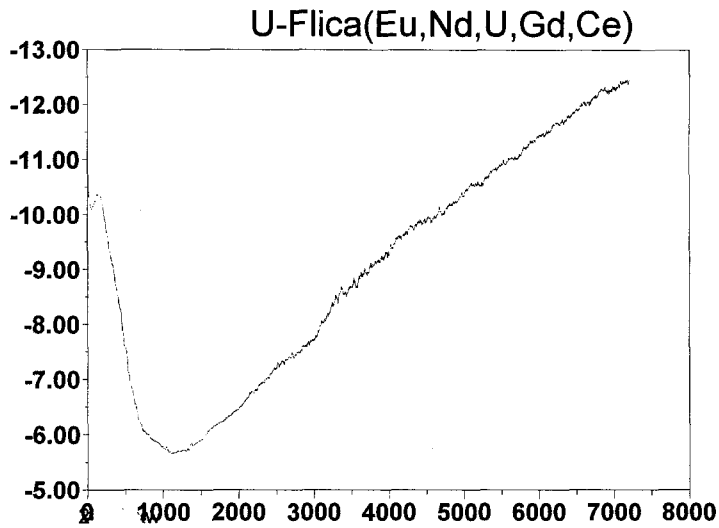


Fig. 3-26. Chronopotentiogram at -1.6V

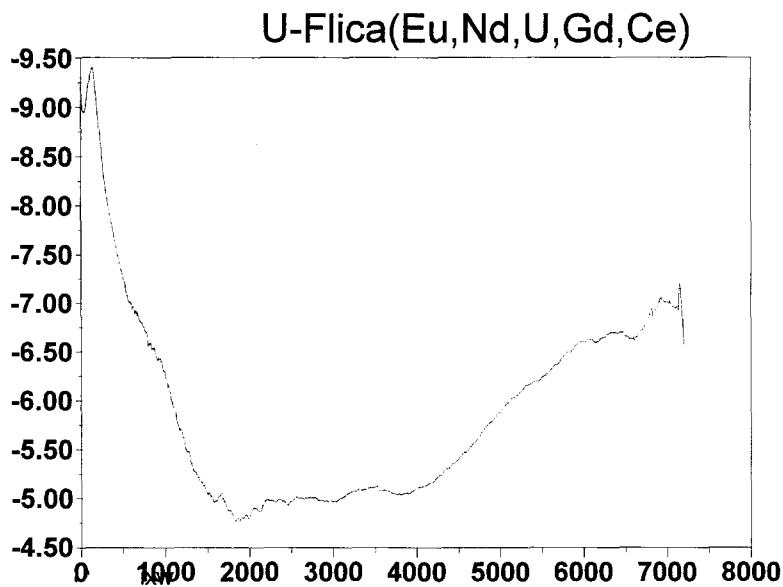


Fig. 3-27. Chronopotentiogram at -1.4V

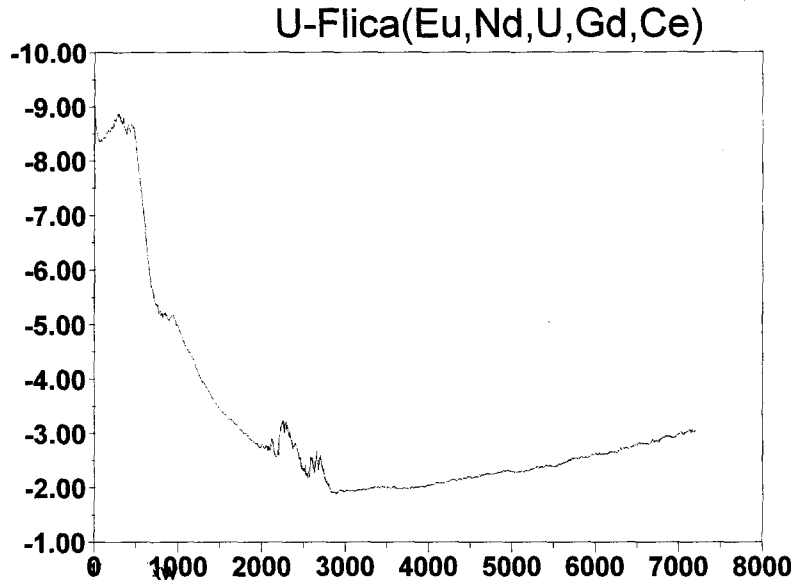


Fig. 3-28. Chronopotentiogram at - 1.2V

초기에 전류가 급격히 감소하는 것은 양극의 혼합금속의 용해반응에 의한 영향으로 생각되며 인가전압이 증가될수록 전류감소의 최저점이 빨라졌다.

Fig. 3-29는 혼합금속의 인가전압을 증가시킴에 따른 전착량의 속도를 나타낸 것인데 실험 범위 내에서 다른 단일 금속의 경우와 달리 거의 속도 변화가 없었다. 이것은 전착이 비교적 쉽게 이루어지는 지르코늄과 우라늄이 주로 전착되기 때문에 인가전압의 변화에 대한 전착속도가 변화하지 않은 것으로 판단된다. -1.8V에서 전착속도가 급격히 하락한 것은 KF의 분해에 의한 포타슘의 영향이라고 할 수 있다.

Table 3-4는 혼합금속을 사용했을 때 용융염과 전착물의 농도 측정 결과인데 지르코늄을 제외하고는 거의 농도차가 없는 것을 알 수 있다. 이것은 전착물의 성분은 주로 지르코늄이고 기타의 금속은 용융염이 전착물에 물리적으로 묻어있는 것으로 볼 수 있다. 당초 우라늄 전착도 양호하게 일어날 것으로 예상했으나 전착물의 우라늄 농도가 용융염에서의 농도보다 약간은 증가하였으나 뚜렷하지는 않았다. 다만 인가전압이 증가할수록 전착물의 지르코늄 농도는 감소하는 반면 우라늄은 증가하는 경향을 나타냈다. 이런 현상은 ZrF_4 의 분해전압이 UF_4 보다 낮기 때문이다. 전착물과 용융염의 우라늄 농도도 인가전압 증가에 따라 차이가 점점 커지는 경향을 보였는데 이것은

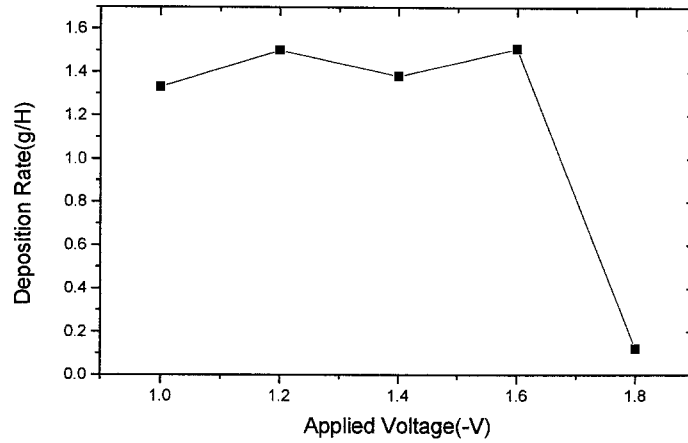


Fig.3-29. Deposition rate of mixed metal with applied voltage

Table 3-4. Comparison of rare earth metal concentrations between salt and deposit

		Zr	U	Ni	Gd	Nd	Eu	Ce
1.0	salt	3.5	0.32	0.21	0.13	0.12	0.14	0.15
	deposit	11.3	0.55	0.25	0.06	0.16	0.09	0.08
1.2	salt	3.0	0.48	0.27	0.25	0.31	0.30	0.29
	deposit	16.8	0.43	0.47	0.14	0.26	0.23	0.21
1.4	salt	2.9	0.54	0.15	0.34	0.47	0.50	0.45
	deposit	13.1	0.68	0.78	0.27	0.48	0.40	0.34
1.6	salt	2.2	0.71	0.18	0.45	0.59	0.65	0.65
	deposit	2.9	1.4	0.23	0.30	0.56	0.44	0.44
1.8	salt	2.2	1.2	0.24	0.58	0.93	0.76	0.77
	deposit	5.9	1.2	0.44	0.50	0.80	0.59	0.56

지르코늄의 전착 반응이 일어난 후 이어서 우라늄의 전착이 일어난 것으로 판단할 수 있다. 이러한 전착물 중 지르코늄과 우라늄 농도의 인가전압에 따른 경향을 그림으로 나타내면 Fig. 3-30과 같은데 지르코늄의 경우 -1,2V 에서 최고의 농도를 나타내다가 인가전압이 증가하면서 농도가 급격히 감소 하였으며 -1.6V 이하에서는 거의 일정한 농도를 보였고, 우라늄의 경우 꾸준한 증가 경향을 나타내었다.

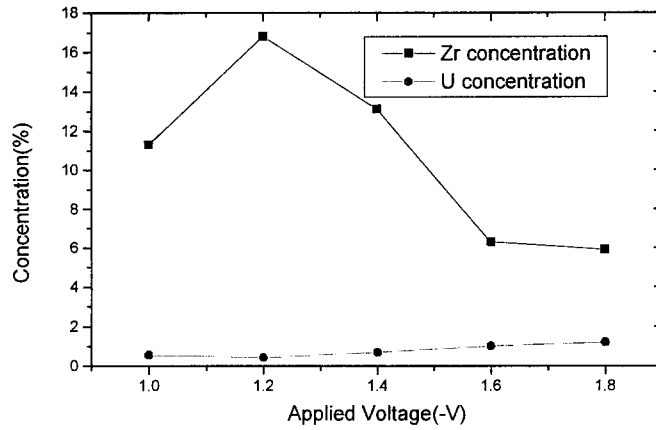


Fig. 3-30. The zirconium and uranium concentration in deposit

3. 다단 Glove-Box제작

핵연료 취급 장비는 핵물질의 오염을 줄이기 위해 glove-box 내에 설치하고 운전하지만 불화물은 흡수성이 아주 강하므로 수분과의 접촉을 피해야 한다. 또 고온에서 취급하기 때문에 산소가 용융염 또는 전착물을 산화시키므로 필히 수분 및 공기가 5ppm 이하로 유지되어야 한다.

본 연구에서 제작한 glove-box는 이 조건을 만족시켜 제작하였다.

가. Glove Box의 구성 및 기능

(1) Glove의 구성

Glove Box는 Antechamber, Dry-Lab(본체), Purifier 세 부분으로 구성되어 있다.

(2) Glove의 기능

(가) 소형 Antechamber

Glove Box 본체로 외부 Sample을 넣기 위한 Pass Box로 500(L) × 360(∅)크기의 원통형 Box이다. Antechamber에는 외부 Sample의 불순물(Particle, H₂O, Oxygen)을 제거하기 위해서 진공을 걸기 위한 Vacuum Valve, N₂/Ar을 충전하기 위한 Refill Valve가 장착되어 외부 Sample의 주변에 있는 불순물을 Vacuum을 걸어 제거하고 N₂/Ar을 Purge하여 Dry-Lab으로 Sample을 이송하는 역할을 한다.

(나) 대형 Antechamber

Glove Box의 소형 Antechamber 반대편에 1,000(L) × 1,200(W) × 1,600(H)의 크기로 소형 Antechamber와 동일한 기능을 한다.

(다) Dry Lab(본체)

본체는 2,000(L) × 1,200(W) × 1,600(H)의 크기로 수분이나 산소에 민감한 작업을 하기 위한 공간으로 본체에는 1,000 × 1,600 × 10t 의 폴리 카보네이트 6장이 전후에 부착되어 있으며 각각 전 후면에 6족의 Glove가

부착되어 있으며 내부 상태를 보면서 장갑을 끼고 모든 작업을 할 수 있게 되어 있다.

(라) Purifier

Glove Box 본체에 장착되어 수분 및 산소를 10ppm 이하로 유지하도록 하고 있다. 또한, Purifier System에는 Purifier 내부의 수분이나 산소 제거 촉매가 기능을 상실하였을 경우 자동 재생 장치가 장착되어 촉매를 자동으로 재생할 수 있다.

나. 설치 및 사용 방법

(1) 설치 및 설치 장소

- ① Glove Box는 반드시 수평이 되도록 설치한다.
- ② 벽이나 기타 환기에 방해가 되는 것에서 30cm 이상의 거리를 두고 작업 공간을 확보되도록 한다.
- ③ Glove Box에 사용되는 Gas 용기는 안전하게 고정하여 준다

(2) 설치방법

- ① Glove Box에 부착된 배관 및 전원의 연결상태를 점검한다.
- ② Glove Box에 사용할 가스를 연결한다.
- ③ Glove Box Setting이 끝나면 가스 Purge foot S/W를 이용하여 가스를 충전한다. 이때 Glove Box에 공급되는 모든 Gas의 압력은 10psi이하로 조절한다.
- ④ Glove Box에 충전된 Gas를 Vacuum 펌프를 이용하여 Vent 시킨다.
- ⑤ 위의 ③과 ④동작을 10회 정도 하여 Glove Box내에 들어있는 수분 및 산소를 먼저 제거한다.
- ⑥ Regeneration 장치를 작동하여 Glove Box내의 수분을 실험 조건에 맞게 최대한 낮춘다.

(3) Regeneration 장치의 작동 방법

- ① Regeneration INLET/OUTLET Valve를 잠근다.

② 재생/순환 S/W를 재생 위치로 돌려놓는다.

- 4시간 동안 Heating
- 1시간동안 H₂/N₂ Purge
- 재생 동작이 끝날 때까지 Vacuum Cycle 진행

③ Vacuum Cycle은 최소한 8시간 이상 지속하도록 한다.

*참고: Molecular Sieve의 온도에 따른 흡수량 0.031 H₂O/gm Sieve (27℃), 0.080gm H₂O/gm(5℃)

④ 재생 동작이 끝나면 Regeneration INLET/OUTLET Valve를 연다.

⑤ 재생/순환 S/W를 순환 위치로 돌려놓는다.

(4) 주의사항

Dry-Trains 내부에는 수분을 흡착하는 촉매가 들어 있다. 따라서, H₂S, RSH, COS, SO₂, SO₃ 등은 촉매 독으로 작용하므로 위와 같은 물질을 Glove Box내에서 사용할 경우 Regeneration INLET/OUTLET Valve을 잠그고 사용한 다음 Glove Box 내부를 질소로 여러 번 Purge하여 깨끗이 청소한다.

다. Glove Box 작업 순서

(1) 작업 전 점검 사항

- ① Gas 압력이 10psi 이하인지 확인한 다음 10psi 이상이면 Gas 압력을 10psi이하로 맞춘다.
- ② Vacuum Pump가 작동하고 있는지 확인한다.

(2) 작업 순서

- ① Vacuum Valve를 닫고 Refill Valve를 천천히 열어 Antechamber 를 Gas로 충전한다.

*참고 : Gas를 Refill 하는요령

Gauge 눈금을 +3~+1 위치에 놓고 Refill Valve를 “딱딱” 하는 소리가 3초에 한번 날 정도로 천천히 열어준다.

- ② Antechamber의 바깥 뚜껑을 열고 받침대를 당겨서 시료를 Glove Box에서 꺼내기 쉽게 충분히 밀어 넣고 뚜껑을 닫는다(작업시

작업자의 편리를 위해 되도록 안쪽으로 밀어 넣는다).

③ Vacuum Valve를 천천히 열어 1시간 정도 진공을 건 후, Vacuum Valve를 닫고 Refill Valve를 천천히 열어서 Antechamber를 가스로 완전히 충전한 후 Refill Valve를 닫는다.

④ Gauge 눈금을 ± 3 " 위치에 놓고 위 3)의 작업을 3회 이상 반복하거나 진공을 3시간 이상 건다.

⑤ 고무장갑 속으로 손을 넣은 다음 "L"페달(Gas의 양을 줄이는 페달)을 천천히 밟으면서 Glove Box 속에서 손이 자유로워질 때까지 손을 밀어 넣는다. ("R" 페달은 Gas의 양을 많게 한다)

*참고 : 장갑을 낄 때 너무 팽팽하거나 느슨하면 "R-L"키를 적절히 조작하여 한 손을 먼저 끼운다. 한 손에 장갑을 편하게 끼웠으면 나머지 한 손을 끼우고 "L"을 누르면서 천천히 Box 안으로 넣는다. 이때 나중에 끼운 장갑은 Box 안에서 제대로 끼우도록 하고, Glove Box 안으로 두 손을 다 넣었으면 "L-R"키로 자연스럽게 활동할 수 있게 Gas의 양을 조절한다.

⑥ Antechamber의 안쪽 뚜껑을 열고 시료를 꺼낸 뒤 다시 뚜껑을 닫고 작업을 한다.

*주의 : 작업이 끝나서 시료가 외부로 나올 때까지 Antechamber에 진공을 걸어서는 안 된다.

⑦ 작업이 끝나면 Antechamber의 안쪽 뚜껑을 열고 시료를 넣고 뚜껑을 닫은 다음 "R"을 밟으면서 천천히 손을 빼다. 이때 두 손을 동시에 빼면 다음 작업시 불편하므로 한손을 중간쯤 빼후 Box 안에 있는 손으로 장갑을 잡고 손을 빼 후 나머지 손을 빼다.

⑧ Antechamber에서 시료들을 꺼낸다.

⑨ Vacuum Valve를 천천히 열어서 감압을 걸어둔다.

(3) 응급처치

① 장갑에 구멍이 나거나 찢어졌을 때

Glove Box에 양압이 걸리도록 하면서 Glove를 갈아 끼운다.

② 수분율이 계속 높게 유지될 때

Dry-train을 재생시킨다.

③ Glove Box에 Leak가 생길 때

- Antechamber로 통하는 Refill valve가 잘 닫혀 있는지 확인한다.
- 장갑에 구멍이 났는지 확인한다.
- Antechamber에 부착된 양쪽 Door의 표면이 깨끗한지 확인한다.

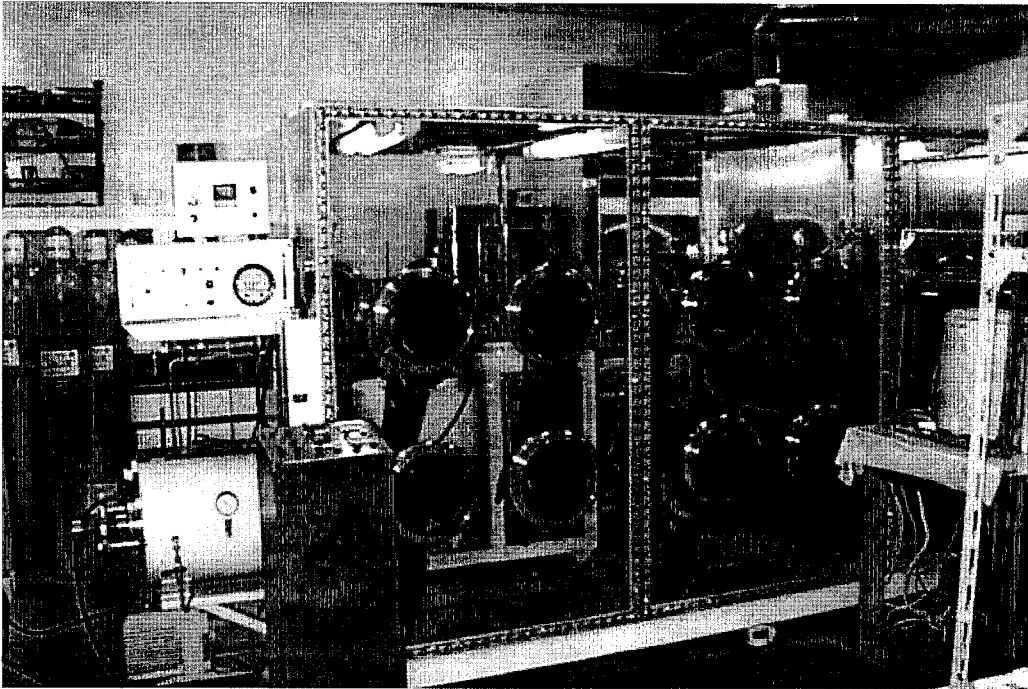


Fig. 3-31. The photograph of glove-box

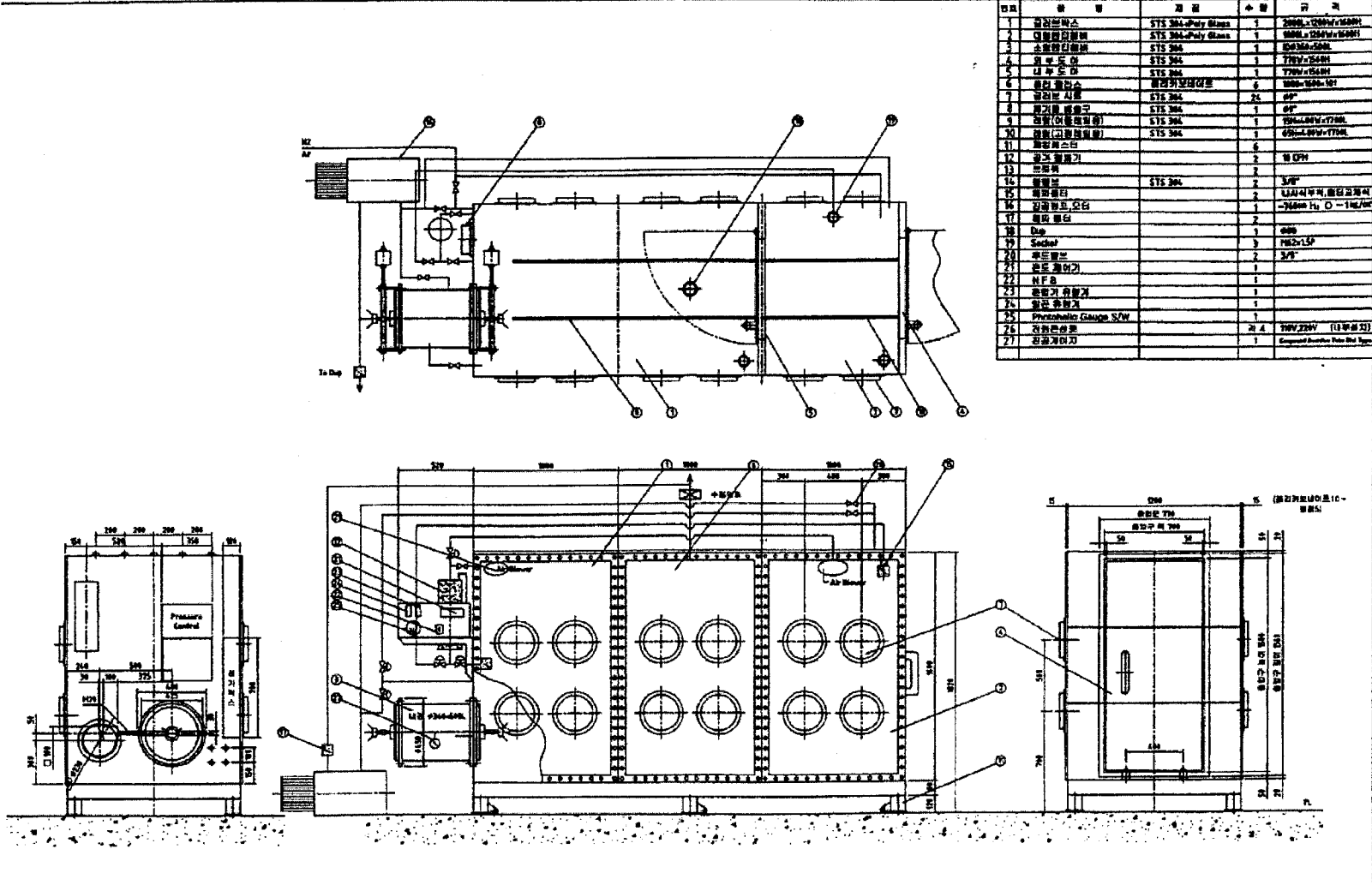
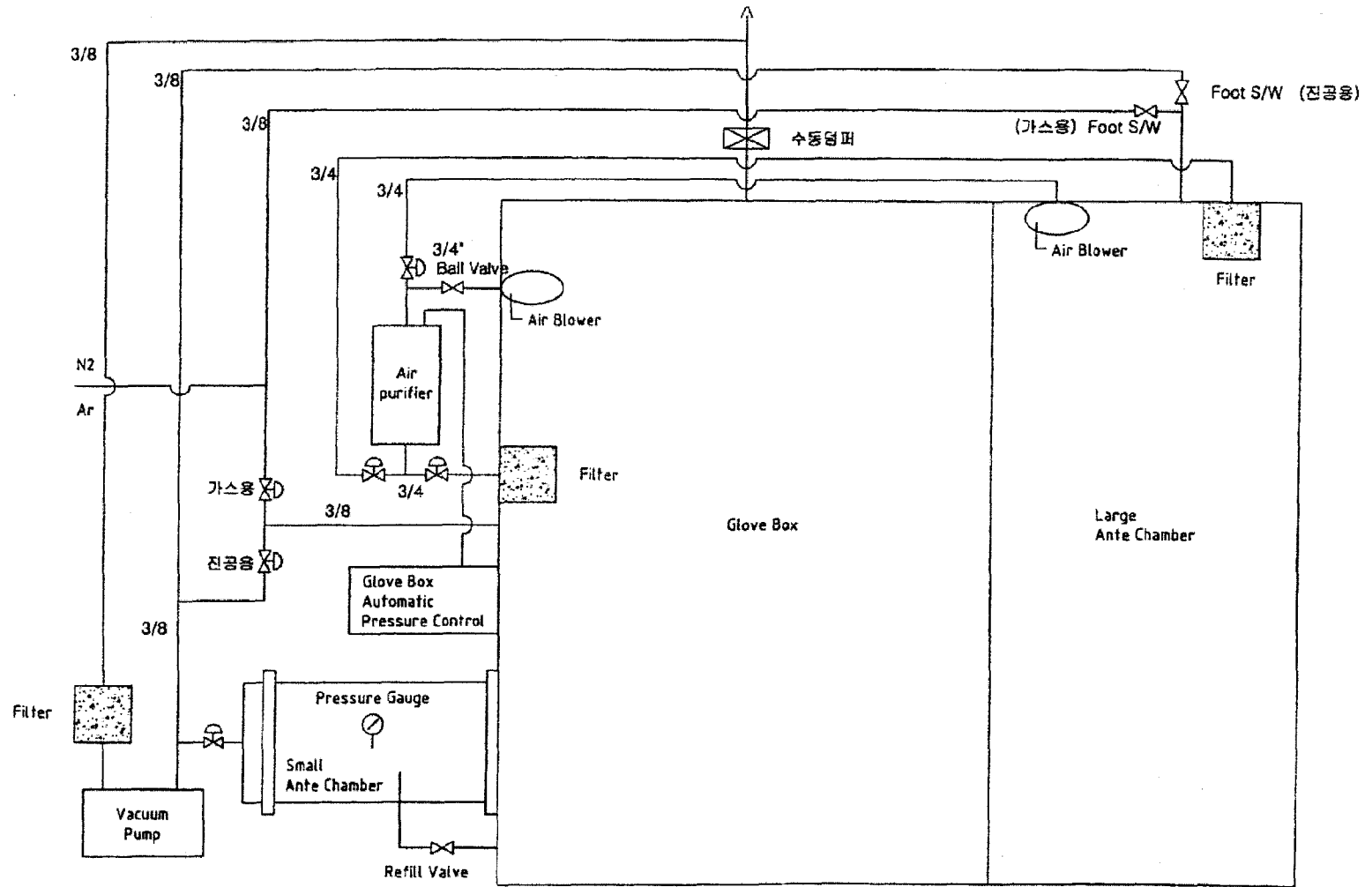


Fig. 3-32. The systematic design of glove-box

Fig. 3-33. The control system of glove-box



제 4 절 환원추출

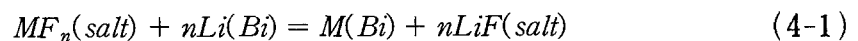
1. 서 문

환원추출장치를 설계/제작하여 리튬에 의한 불소 용융염 내에 존재하는 TRU 불화물을 선택적으로 환원시켜 란타나이드와 분리하는 공정으로 ZrF_4 및 NdF_3 를 대표 원소로 하여 분배특성 실험을 수행하여 지르코늄의 선택적인 분리 가능성을 평가하였다. 이러한 실험 결과를 이용하여 환원 대상 불화물 6종(ZrF_4 , NdF_3 , CeF_3 , EuF_3 , GdF_3 및 YF_3)에 대한 환원 추출 실험을 하였다. 다중 불화물의 환원 추출 실험은 반응시간 및 리튬 환원제 함량에 따른 용융염상과 금속 용매상에서의 환원에 의한 분배거동을 실험함으로써 각 불화물의 환원 특성을 평가하였다. 그리고 리튬에 의해 환원된 금속들의 비스무스 금속 내에서의 위치별 금속 농도 및 화합물 형태를 분석하였다.

2. 이론적 배경

가. 환원추출 반응

주어진 온도에서 불화 용융염에 존재하는 환원 대상 불화물은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.



상기 반응에 대한 평형상수는 다음의 식으로 표현된다.

$$K = \frac{a_M a_{LiF}^n}{a_{MF_n} a_{Li}^n} = \frac{X_M \gamma_M X_{LiF}^n \gamma_{LiF}^n}{X_{MF_n} \gamma_{MF_n} X_{Li}^n \gamma_{Li}^n} \quad (4-2)$$

여기서, a_i 는 i 성분의 활동도를, n 은 원자가수를, X_i 는 i 성분의 몰분율을, 그리고 γ_i 는 i 성분의 활동도계수를 각각 나타낸다. 본 실험 조건에서 불화 용융염상의 불화물의 농도와 비스무스 금속용매상의 환원금속의 농도는 매우 낮으므로, 활동도계수는 일정하다고 가정 할 수 있

다.

따라서, 식 (4-2)는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$K' = \frac{X_M}{X_{MF_n} X_{Li}^n} \quad (4-3)$$

성분 M에 대한 분배계수는 다음과 같이 정의된다.

$$D = \frac{\text{mole fraction of } M \text{ bismuth phase}}{\text{mole fraction of } MF_n \text{ salt phase}} = \frac{X_M}{X_{MF_n}} \quad (4-4)$$

식(4-3)과 (4-4)에서

$$D = X_{Li}^n K' \quad (4-5)$$

식(4-5)의 양변에 로그를 취하면,

$$\log D = n \log X_{Li} + \log K' \quad (4-6)$$

식(4-6)을 이용하여 양대수 좌표에 나타내면 Li 첨가량에 따른 분배계수는 절편이 평형상수(K'), 기울기가 n인 직선식을 얻을 수 있다.

나. 불화 용융염(LiF-BeF₂) 특성

용융염상에 존재하는 불화물이 환원제인 리튬과 반응하여 금속으로 환원되어 액체 금속상에 분배하게 된다. 환원 반응에 영향을 미치는 인자로서 용융염의 물리적 특성은 중요하다. 본 실험에 사용된 2성분계 혼합 용융염인 LiF-BeF₂계 공용염의 조성비에 따른 용융온도, 점도 및 표면장력에 대해서 살펴보았다.

LiF-BeF₂에 대한 상태도를 Fig. 4-1에 나타내었다. 이 그림을 보면 두 개의 공용점이 있음을 알 수 있다. 두 개의 공용점은 용융 온도가 458°C인 67-34 mol%(LiF-BeF₂) 조성과 360°C인 52-48 mol% (LiF-BeF₂) 조성이다. 환

원 추출 반응에 있어서 낮은 용융 온도를 갖는 조성을 선정할 필요가 있지만, 각 조성에서의 다른 물리적 특성을 파악해야만 한다.

LiF-BeF₂ 용융염의 BeF₂ 함량변화에 따른 600 °C에서의 점도 변화를 Fig. 4-2에 나타내었다[4-13]. 이 그림을 보면 BeF₂ 함량 증가에 따라 점도가 지수적으로 증가함을 볼 수 있다. 이 그림 내부에 있는 BeF₂ 농도 범위가 25 ~55 mol%인 그림을 보면 67-34 mol% 조성과 52-48 mol% (LiF-BeF₂) 조성의 점도는 각각 0.1 및 0.3 poise로 약 3배 증가함을 알 수 있다.

온도 변화에 따른 표면장력 변화를 Fig. 4-3에 나타내었다. 이 그림을 보면 BeF₂ 함량이 0 mol%에서 50 mol%로 증가할수록 표면장력은 크게 감소한다. 그러나 67 mol% 인 경우는 다시 증가함을 알 수 있다. 그리고 실험된 모든 조성의 용융염은 온도의 증가에 따라 표면장력은 거의 유사한 기울기로 선형 감소함을 알 수 있다. BeF₂의 농도가 33 및 50 mol%의 경우 온도 증가에 따라 표면장력이 거의 비슷하게 감소하는 경향을 나타낸다. 이상의 고찰로부터 LiF-BeF₂에 대한 상태도의 2개의 공용점 중 67-34 mol%의 경우 52-48 mol% (LiF-BeF₂) 보다 용융온도가 높지만 본 환원 실험에서의 반응온도인 500°C 이하이며 점도와 표면 장력이 작은 특성이 있다. 따라서 환원 실험의 불화용융염의 조성으로 67-34 mol% (LiF-BeF₂)가 적합하다고 판단된다.

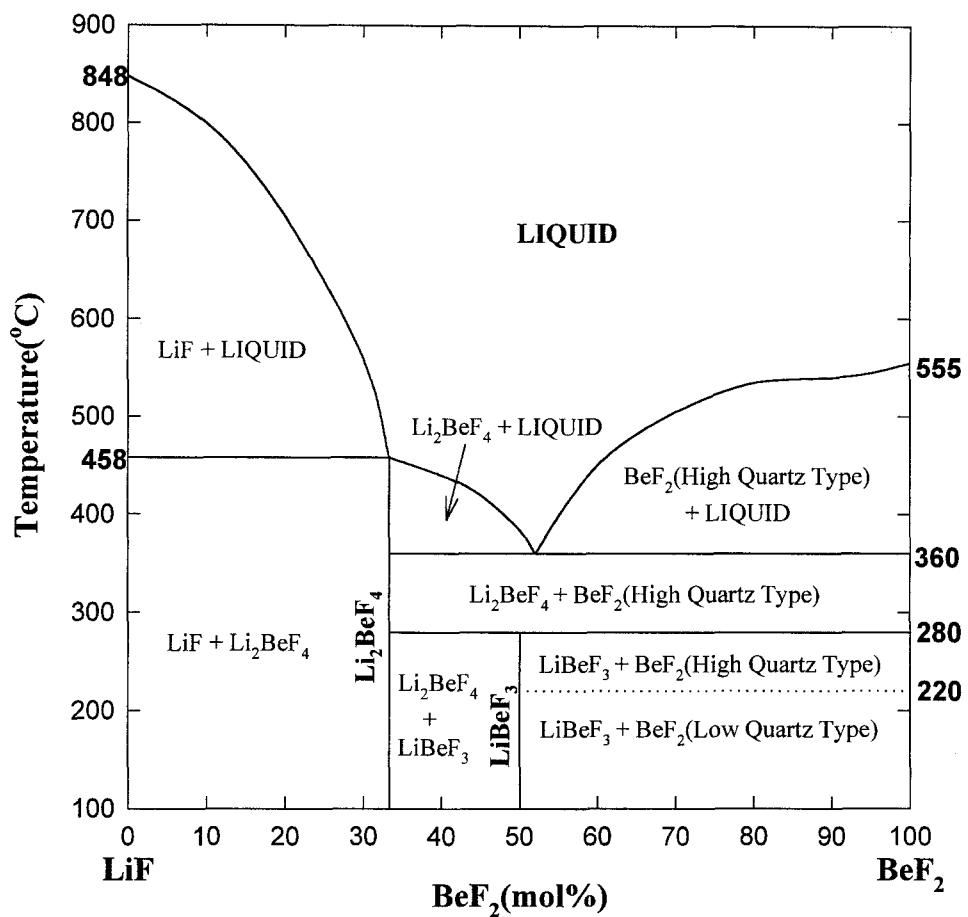


Fig. 4-1. Phase diagram of LiF-BeF₂ system.

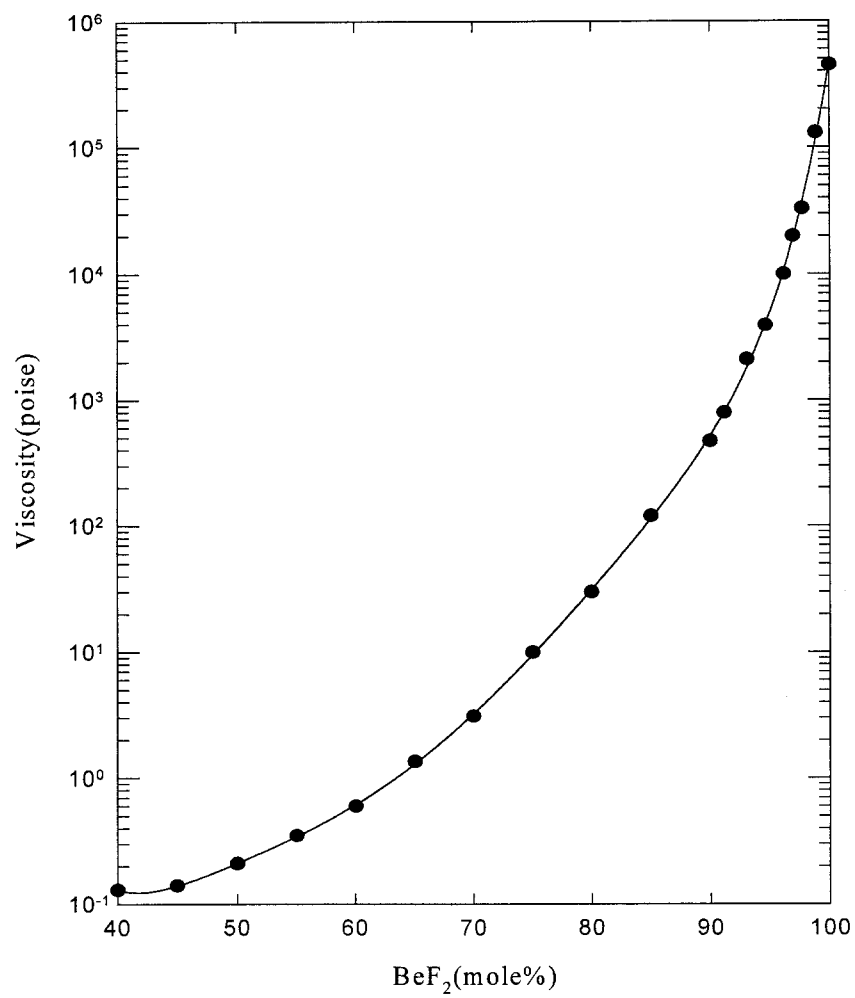


Fig. 4-2. Viscosity of the LiF-BeF₂ salt at 600°C.

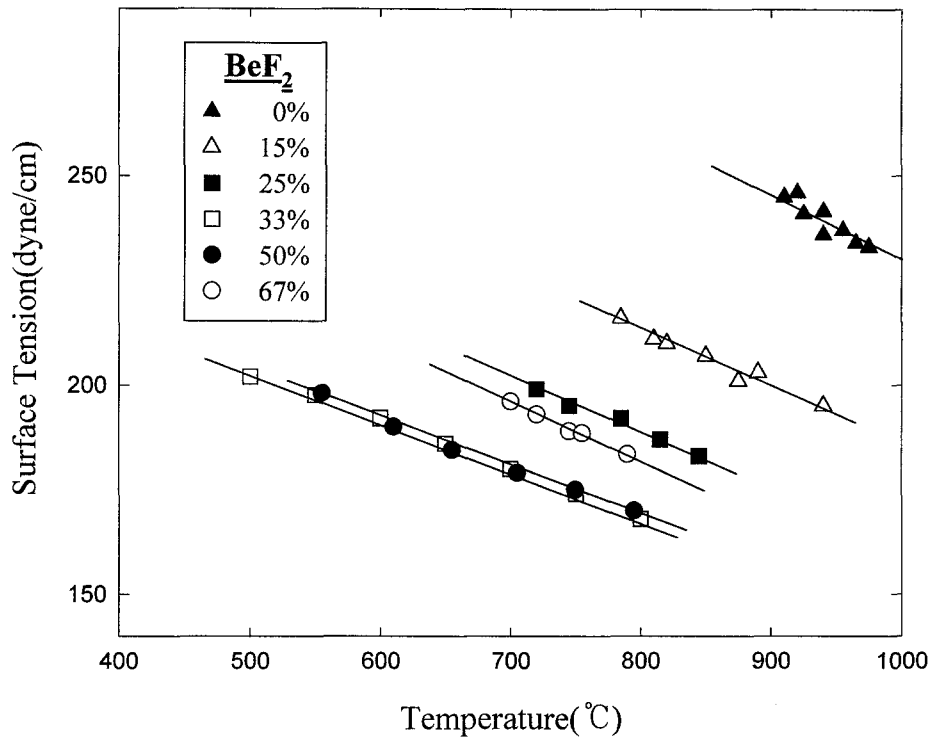


Fig. 4-3. Temperature dependence of surface tension of LiF-BeF₂ binary melt.

3. 실험 방법

가. 회분식 환원 추출장치

실험에 사용된 장치는 아르곤 분위기를 유지하면서 교반속도의 조절 (20~200rpm)이 가능하다. 환원제 투입 및 반응기 내부를 관찰하기 위한 투시구와 시료 채취부로 구성되어 있다. 반응기 용량은 ~300g/batch로서 반응 용량을 조절할 수 있도록 하였다. 세라믹 지지체에 칸탈선이 내장된 가열부를 사용함으로써 열 충격에 의한 안정성을 높이고자 하였다. 발열 세라믹 주위는 3부분으로 구성된 단열재를 가공하여 조립함으로써 보수를 쉽게 하였다. 반응기의 상단부 개폐부는 상하 좌우로 이동이 가능한 베어링이 설치된 부분을 축에 연결하여 기밀을 유지하면서 개폐가 용이하게 하였다. 교반기는 탄탈륨으로 제작하였으며 날개부분은 폭이 14 mm, 높이 10 mm 및 두께가 2 mm이며 축 부분의 직경은 5 mm이다. 실험에 사용된 환원추출장치를 Fig. 4-4에 나타내었다.

나. Li-Bi 합금 제조

환원제로 사용하기 위한 리튬의 활동도를 감소시키고 취급의 용이성을 위해 환원 공정의 금속 용매상인 비스무스와 합금을 제조하였다. 합금 제조 조성을 결정하기 위하여 2 성분 상태도를 Fig. 4-5에 나타내었다. 이 그림을 보면 환원 실험 온도인 500°C에서 금속간 화합물을 형성하지 않는 조성은 비스무스 농도가 약 58 at % 이상일 때이다. 본 실험에서는 금속간 화합물 형성을 방지하기 위한 여유를 갖기 위해서 30Li-70Bi at %(혹은 1.4 - 98.6 wt %)를 제조조성으로 하였다. 합금 제조에 사용된 용기는 직경 74 mm, 높이 100 mm이며 두께가 10 mm인 원통형 고온 도포 흑연도가니 (pyro-coated graphite crucible, 일본동양탄소)이다. 제조방법은 Ar 분위기에서 30Li - 70Bi at % 조성으로 도가니에 넣은 후 500°C로 24시간 이상 용융하여 제조하였다. 환원반응에 사용할 때에는 일정량을 절취한 후 표면을 연마하여 질화물을 제거하고 사용하였다.

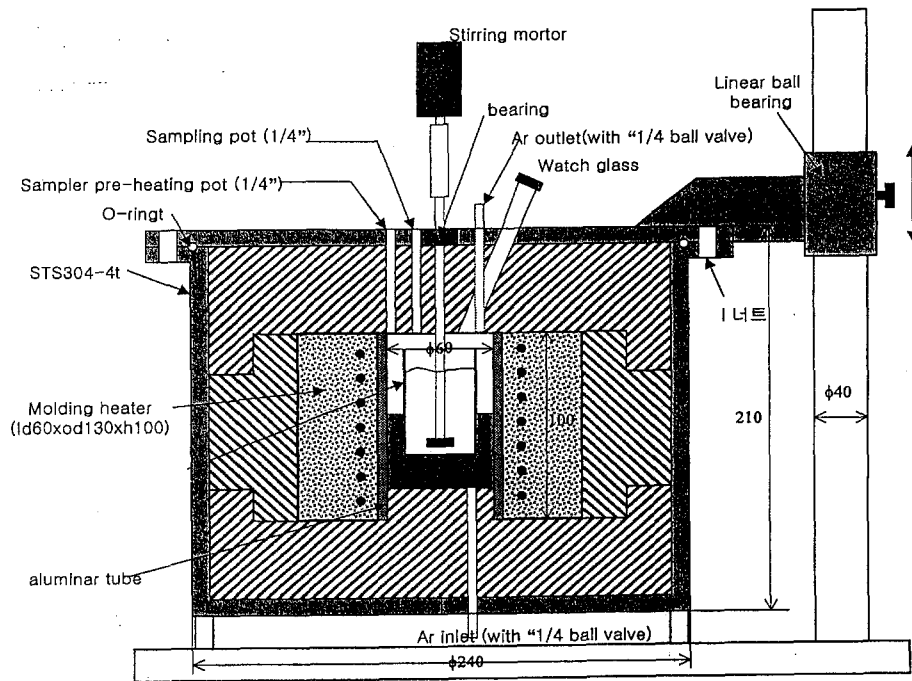


Fig. 4-4. Schematic drawing of the apparatus for reductive extraction.

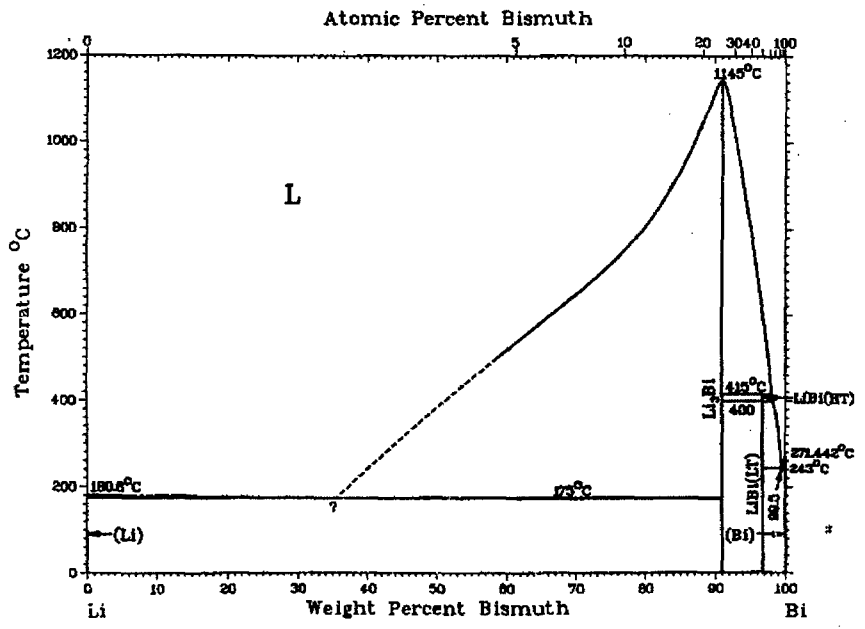
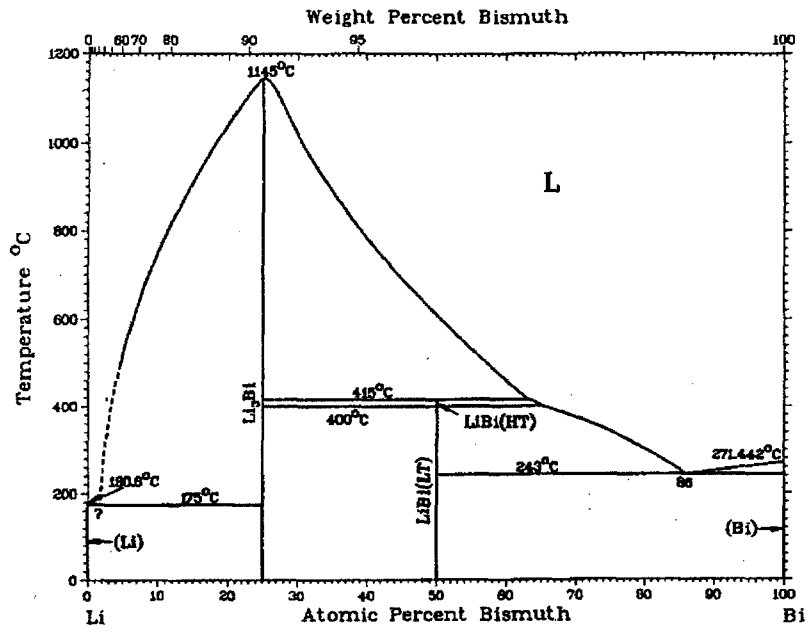


Fig. 4-5. Binary phase diagram of Li - Bi system.

다. 2종 불화물의 환원 추출 실험

불화 용융염 (LiF-BeF_2)상에 존재하는 ZrF_4 및 NdF_3 를 환원시켜 금속 상인 비스무스상에 분배시키는 실험을 하였다. 리튬은 강력한 환원제이므로 취급의 제한성으로 인하여 Li-Bi(27.6-72.4 at%) 합금을 제조하여 환원제로 사용하였다. 공용염은 LiF-BeF_2 (67-33 mol%)를 사용하였다. 환원 분배 실험 온도는 500°C 이며 아르곤 분위기에서 실험하였다.

2종 불화물의 환원 추출 실험 방법은 먼저 비스무스를 도가니에 넣고 2종의 불화물과 공용염을 각각 정량하여 서로 잘 섞은 후에 도가니에 넣었다. 도가니를 환원 추출 실험장치에 장착한 후 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 500°C 까지 가열하였다. 500°C 에 도달하면 완전한 용융을 위해서 약 6시간을 유지한 후 내부에 존재하는 기체를 제거하기 위해서 약 2시간 동안 60 rpm으로 교반하였다. 실험 중에는 아르곤 가스를 순환시켜 발생된 가스 제거 및 불활성 분위기가 유지되도록 하였다. 외경 49 mm, 내경 35 mm 및 높이 80 mm인 고온 도포 흑연도가니를 환원 실험의 반응용기로 사용하였다.

환원 추출 실험은 Li-Bi 합금을 투입하는 시점을 실험 시작 시간으로 하였다. Li-Bi 합금을 투입구를 통해 넣기 위해서 가로와 세로가 약 6 mm 길이가 약 10 mm가 되도록 자르고 표면을 연마하여 질화물을 제거하여 환원제로 사용하였다. 환원 추출 반응 시작 후 주기적으로 용융염과 액체 금속에서 시료를 채취하였다. 실험 중에는 교반 속도를 60 rpm으로 일정하게 유지하였다. 용융염 시료는 외경 4 mm인 고순도 알루미늄을 용융염에 담근 후 꺼내어 표면에 냉각되어 붙어있는 약 0.3 g을 채취하였다. 액체 금속 시료는 외경 4 mm, 내경 2 mm인 고순도 알루미늄관을 사용하여 흡입기로서 흡입한 후 상온에서 가열하여 약 0.5 g을 채취하였다. 2종 불화물의 각각의 농도는 용융염에 대해서 약 1 mol%로 하였으며 용융염과 액체 금속의 부피를 같게 하였다. 이에 대한 실험 조성을 Table 4-1에 나타내었다.

라. 다중 불화물의 환원 추출 실험

TRU 대체물인 ZrF_4 가 포함된 6종(ZrF_4 , NdF_3 , CeF_3 , EuF_3 , GdF_3 및 YF_3)을 환원 대상 불화물로 하여, 불화물의 환원 반응시간 및 리튬 환원제 함량

Table 4-1. Initial conditions for the equilibrium reductive extraction experiment at 500°C

500 °C	Component			
	LiF-BeF ₂ (67-33 mol %)	ZrF ₄	NdF ₃	Bi
Weight (g)	34.262	1.778	2.115	135.243
mole	1.0417	0.0106	0.0105	Li-Bi(27.6- 72.4 at %) alloy input:
mole %	98.0147	0.9974	0.9879	1st: 5.121g, 2nd: 5.130g, 3rd: 5.010g, 4th: 5.112g, 5th: 5.771g, 6th: 5.738g, 7th: 5.610g

에 따른 용융염상과 금속용매상에서의 환원에 의한 분배거동을 실험하였다. 실험에 사용된 시약을 Table 4-2에 나타내었다.

다중 불화물 환원추출 실험에 사용된 용기는 2중 불화물 환원실험에 사용된 반응용기와 동일한 것을 사용하였다. 다중불화물의 환원 추출 실험은 2중 불화물에 대한 환원 실험과 거의 비슷하게 하였다. 먼저 비스무스를 도가니에 넣고 나서 6종의 불화물과 공용염을 각각 정량하여 서로 잘 섞은 후에 도가니에 넣었다. 그 후 이 도가니를 환원 추출 실험장치에 장착한 후 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 반응 온도까지 가열하였다. 환원반응 실험의 반응온도에 따른 분배거동실험은 500, 600 및 700°C 로 하였으며 환원제 함량에 따른 분배 거동은 500°C 에서 실험하였다. 환원 추출 반응 시작 후 주기적으로 용융염과 액체 금속에서 시료를 채취하였으며, 채취 방법은 2중 불화물 환원실험과 동일하게 하였다.

환원 시간에 따른 분배 거동 실험에 있어서 6종 불화물의 각각의 농도는 용융염에 대해서 약 1 mol%로 하였으며 용융염과 액체 금속의 부피를 같게 하였다. Li-Bi 합금 투입량은 전체 불화물 환원 당량의 41 %에 해당하는 리튬 양이 되도록 하였다. 환원 시간에 따른 분배 거동 실험에 있어서 6종 불화물의 각각의 농도는 용융염에 대해서 약 1 mol%로 하였으며 용융염과 액체 금속의 부피를 같게 하였다. 이에 대한 실험 조성을 Table 4-3, 4-4 및 4-5에 각각 나타내었다.

환원 시간에 따른 분배 거동 실험 결과 환원반응은 약 3 시간 이내에 평형에 도달하였다. 따라서 환원제 농도에 따른 분배 실험은 환원제를 투입하여 4 시간 반응 후에 용융염과 액체 금속에서 시료를 채취하였다. 실험방법에 있어서 시료 준비 및 전처리 공정은 환원 시간에 따른 분배 거동 실험과 동일하며, 일정량의 환원제를 투입 후 4 시간 후에 시료를 채취하고 다시 일정량의 환원제를 투입하는 순서로 7회 반복 실시하였다. 이에 대한 실험 조성 및 Li-Bi 합금 투입량을 Table 4-6에 나타내었다.

Table 4-2. Properties of the chemical reagents

Reagent	Purity(%)	Company	Form
Bi	99.9	High Purity Chemicals	Granule
Li	99.0	Aldrich	Powder
BeF ₂	99.9	Alfa Aesar	Powder
LiF	99.9	Rare Metallic Co., LTD	Powder
CeF ₃	99.9	Rare Metallic Co., LTD	Powder
EuF ₃	99.99	Rare Metallic Co., LTD	Powder
GdF ₃	99.99	Rare Metallic Co., LTD	Powder
NdF ₃	99.99	Rare Metallic Co., LTD	Powder
YF ₃	99.99	Rare Metallic Co., LTD	Powder
ZrF ₄	99.99	Rare Metallic Co., LTD	Powder

Table 4-3. Initial conditions for the reductive extraction experiment at 500°C

500°C	Component								
	LiF-BeF ₂ (67-33 mole %)	YF ₃	GdF ₃	ZrF ₄	EuF ₃	NdF ₃	CeF ₃	Bi	Li-Bi (30-70 at.%)
Weight (g)	34.278	1.617	2.382	1.857	2.310	2.234	2.184	105.908	42.825
mole	1.0422	0.0111	0.0111	0.0111	0.0111	0.0111	0.0111		
mole %	93.9971	0.9996	1.0039	1.0016	0.9971	1.0013	0.9994		

Table 4-4. Initial conditions for the reductive extraction experiment at 600°C

600°C	Component								
	LiF-BeF ₂ (67-33 mole %)	YF ₃	GdF ₃	ZrF ₄	EuF ₃	NdF ₃	CeF ₃	Bi	Li-Bi (27.6-72.4 at.%)
Weight (g)	34.279	1.626	2.397	1.858	2.322	2.238	2.183	100.886	46.784
mole	1.0422	0.0111	0.0112	0.0111	0.0111	0.0111	0.0111		
mole %	93.9793	1.0049	1.0101	1.0020	1.0021	1.0029	0.9987		

Table 4-5. Initial conditions for the reductive extraction experiment at 700°C

700°C	Component								
	LiF-BeF ₂ (67-33 mole %)	YF ₃	GdF ₃	ZrF ₄	EuF ₃	NdF ₃	CeF ₃	Bi	Li-Bi (27.6-72.4 at.%)
Weight (g)	34.160	1.603	2.374	1.857	2.319	2.239	2.184	100.915	47.265
mole	1.0422	0.0109	0.0111	0.0111	0.0111	0.0111	0.0111		
mole %	94.0027	0.9910	1.0006	1.0017	1.0010	1.0036	0.9994		

Table 4-6. Initial conditions for the equilibrium reductive extraction experiment at 500°C

500°C	Component							
	LiF-BeF ₂ (67-33 mole %)	YF ₃	GdF ₃	ZrF ₄	EuF ₃	NdF ₃	CeF ₃	Bi
Weight (g)	34.262	1.617	2.375	1.858	2.318	2.239	2.187	100.915
mole	1.0417	0.0111	0.0111	0.0111	0.0111	0.0111	0.0111	Li-Bi(27.6-72.4at.%) alloy input;
mole %	94.0027	1.0000	1.0014	1.0026	1.0009	1.0021	1.0012	1st 11.116g, 2nd 11.127g, 3rd 11.080g, 4th 11.809g, 5th 11.756g, 6th 11.847g, 7th 11.720g

다. 분석 방법

비스무스상에서 채취된 시료 약 0.5g을 7.0 M - 질산 4 ml에 넣어 완전히 용해시킨 후 6 ml의 증류수를 첨가하여, 유도결합 플라즈마 (Inductively Coupled Plasma, ICP)로 환원 금속의 농도를 분석하였다. 용융염은 고체 시료를 연구소 내의 화학 분석부에 의뢰하였다. 그리고 환원 반응 후 비스무스상에서의 환원 금속 거동을 분석하기 위하여 비스무스 금속상을 다이아몬드 톱날로서 약 5 mm 두께로 절단 및 표면을 연마하여 X-선 회절 분석 및 전자 탐침 미량분석(Electron Probe Micro-analysis, EPMA)을 수행하여, 반응 계면으로부터의 거리에 따라 환원 금속의 분포 및 Bi 상에서의 거동을 분석하였다(Fig. 4-6 참조). 제조된 Li-Bi (30-70 at % 혹은 1.4-98.6 wt%)의 상온에서의 합금조성을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. 분석에 사용된 X-선 회절분석기는 Rikagu Denki사의 Reigerflex 기종이다. X-선은 30kV의 전압과 15mA 전류하에서 CuK α 선원으로부터 발생되었다. 분석 영역은 반각(semi-angle) 2θ 를 20~80° 까지 2° /min 속도로 주사(scanning)하여 분석하였다. 분석 결과 얻어진 자료는 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 비교하여 화합물을 규명하였다.

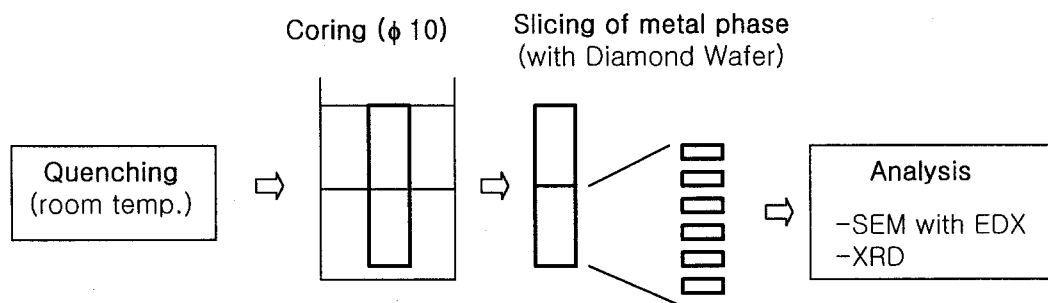


Fig. 4-6. Sample preparation for the measurement of reduced metal behavior in the Bi phase.

4. 실험결과 및 고찰

가. 2 종 불화물의 환원특성

불화 용융염(LiF-BeF₂) 상에 존재하는 ZrF₄ 및 NdF₃를 환원시켜 금속 상인 비스무스상에 분배시키는 실험을 하였다. 리튬 함량에 따른 용융염과 비스무스 금속에서의 농도변화를 Fig. 4-7에 나타내었다. 이 그림을 보면 리튬 농도 증가에 따라 비스무스 액체 금속에서의 지르코늄과 네오디뮴 농도가 지수 함수로 증가함을 알 수 있다. 그리고 지르코늄의 농도 증가 정도는 네오디뮴보다 큼을 알 수 있다. 리튬이 0.2 at% 이상에서 지르코늄은 거의 다 환원되어 비스무스상으로 분배되었다. 반면 네오디뮴은 약 0.5 at% 이상의 리튬이 투입되어야 거의 모두가 환원됨을 알 수 있다. 이러한 실험 결과를 이용하여 용융염과 비스무스 액체 금속으로 분배된 환원금속의 몰분율로부터 분배계수를 식(4-4)에 의해 계산하였으며, 그 결과를 Fig. 4-8에 나타내었다. 이 그림을 보면 리튬 농도에 따른 분배 계수 기울기는 지르코늄이 네오디뮴보다 약 10⁴배 큼을 알 수 있다. 그러므로 지르코늄과 네오디뮴을 각각 TRU와 란타나이드의 대체 원소로 볼 때 상호분리가 가능함을 알 수 있다.

나. 다중 불화물의 환원특성

6 종의 불화물 환원에 필요한 이론 당량의 41 %에 해당하는 리튬을 첨가한 후 시간에 따른 환원 거동을 실험한 결과를 고찰하였다. 500°C에서의 환원 실험 결과를 Fig. 4-9 및 4-10에 각각 나타내었다. 용융염에서 시간에 따른 농도 변화를 나타낸 Fig. 4-9를 보면, 전체적인 경향은 약 2시간 후에 평형에 도달함을 알 수 있다. 그리고 ZrF₄가 가장 환원이 잘 되는 반면에, EuF₃는 가장 환원이 안됨을 알 수 있다. YF₃와 GdF₃는 비슷한 환원 거동을 나타내었다. 비스무스에서 환원 금속의 시간에 따른 농도 변화를 나타낸 Fig. 4-10을 보면, 지르코늄을 제외한 나머지 금속은 약 1시간에서 최대 값을 나타낸 후 5시간까지 감소하고 다시 증가하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 비스무스에 대한 환원금속의 용해도 영향으로 판단된다. 환원 금속이 포화되면 석출 또는 부유 현상과 더불어 비스무스와 금속간 화합물을 형성

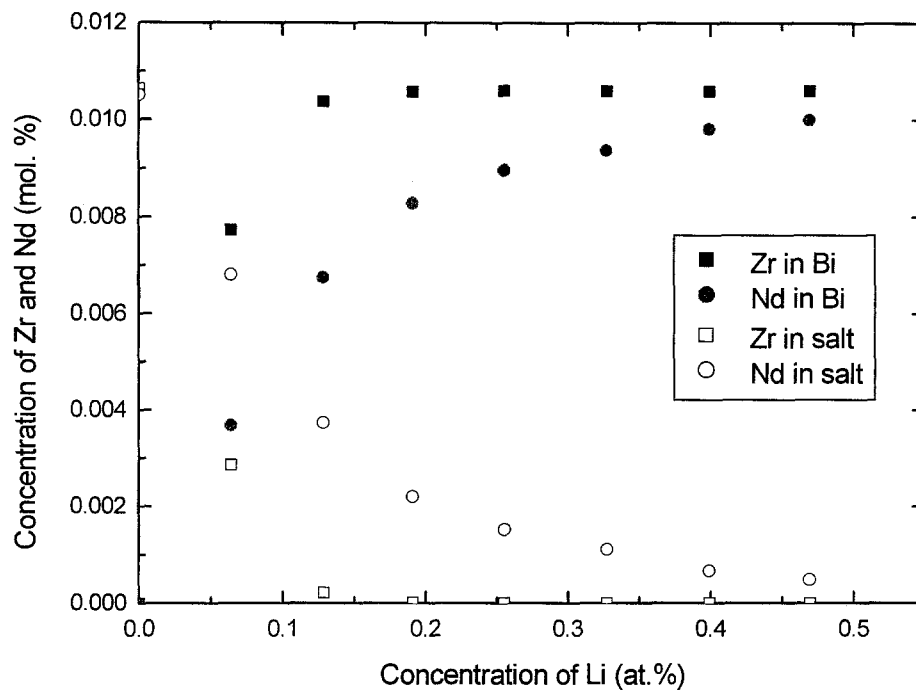


Fig. 4-7. Concentration variations of Zr and Nd in LiF-BeF₂ with the addition of Li at 500°C.

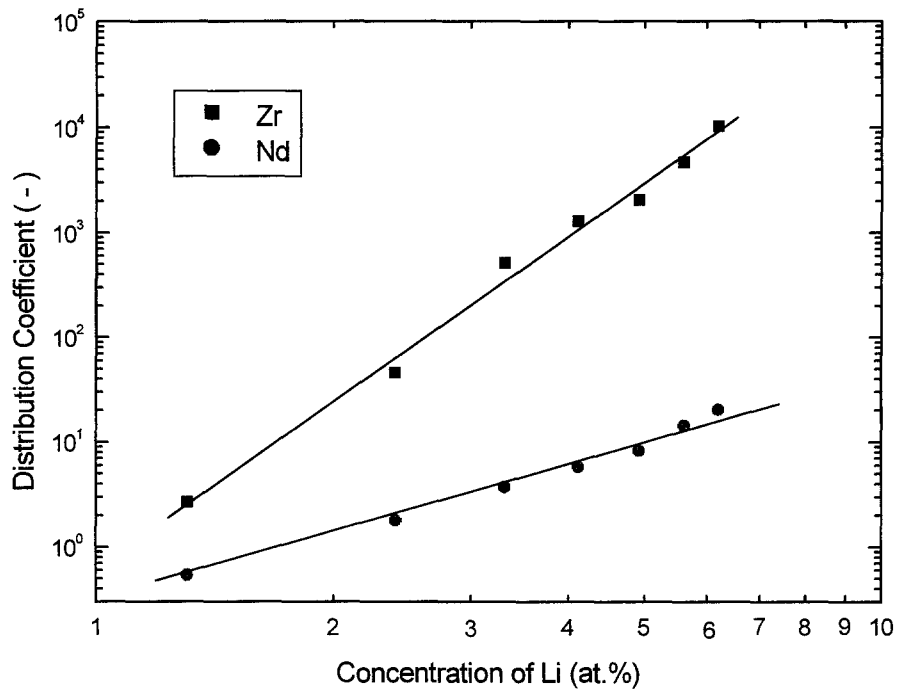


Fig. 4-8. Distributions of Zr and Nd between LiF-BeF₂ (67-33 mol %) and bismuth phase at 500 °C.

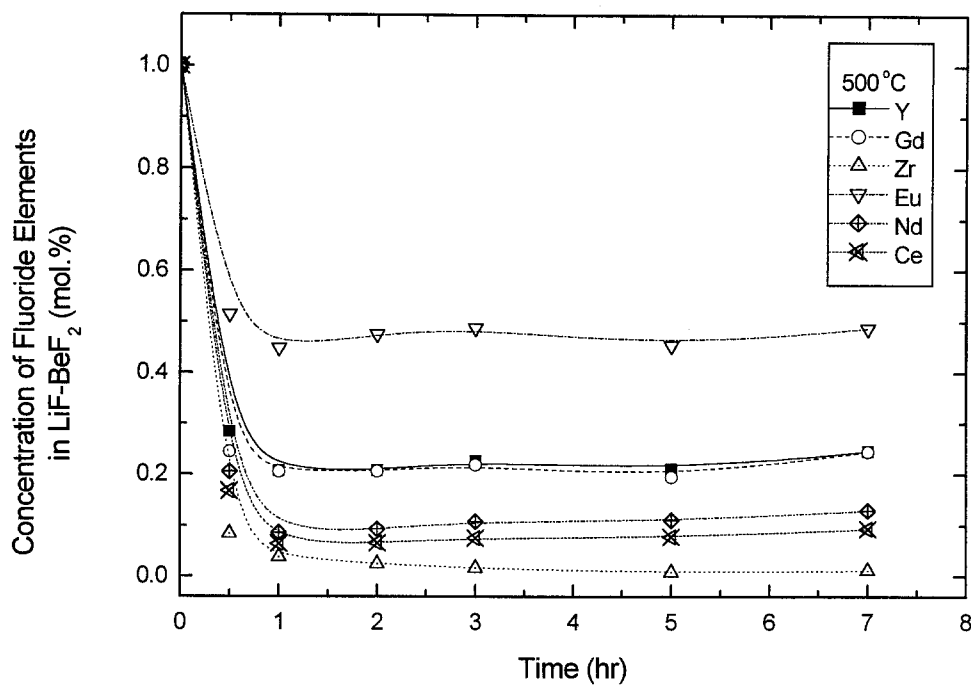


Fig. 4-9. Concentration variations of fluoride elements in LiF-BeF₂ with the reduction time at 500°C.

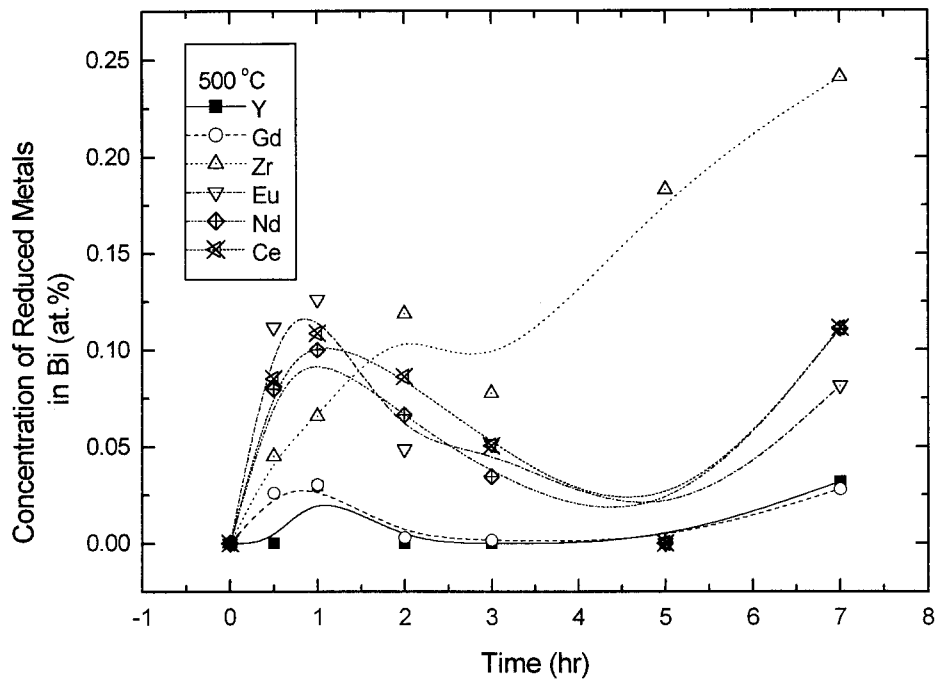


Fig. 4-10. Concentration variations of reduced metals in Bi with the reduction time at 500°C.

하게 된다.

30 분 및 1 시간 경과 후 환원된 금속 농도는 각각 0.348, 0.461 at%로서 포화농도에 접근함을 알 수 있고 그 이후에는 포화농도에 도달한다고 판단된다. 비스무스에 대한 환원금속의 용해도를 Table 4-7에 나타내었다[4-15~4-20]. 5 시간 이후에 증가하는 현상은 환원 금속이 시료 채취 층으로 이동한 것으로 판단되며 이에 대한 자세한 연구가 필요하다. 이와 같은 현상을 살펴보기 위하여 실험 완료 후 비스무스 금속을 회수하여 일정한 두께로 절단하였다. 그 후 각 층의 X-선 회절분석, 전자 현미경 분석, 전자 탐침 미량분석 및 유도 결합 플라즈마 분석을 수행하였으며 그 결과를 고찰하였다(환원금속 거동 참조).

600°C에서의 환원 실험 결과를 Fig. 4-11 및 4-12에 나타내었다. 용융염의 시간에 따른 농도 변화를 나타낸 Fig. 4-11을 보면, 전체적으로 약 3 시간 후에 평형에 도달하는 경향을 볼 수 있다. 그리고 500°C에서와 같이 ZrF₄가 가장 환원이 잘 되는 반면에 EuF₃는 가장 환원이 안됨을 알 수 있다. YF₃와 GdF₃는 비슷한 환원 거동을 나타내었다. 비스무스에서 환원 금속의 시간에 따른 농도 변화를 나타낸 Fig. 4-12를 보면, 지르코늄을 제외한 나머지 금속은 500°C에서와는 다르게 약 2 시간 경과 후 최대값을 나타내는 경향을 보였다. 이러한 현상은 비스무스에 대한 환원금속의 용해도가 온도 상승에 따라 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

700°C에서의 환원 실험 결과를 Fig. 4-13 및 4-14에 나타내었다. 용융염의 시간에 따른 농도 변화를 나타낸 Fig. 4-13을 보면, 전체적인 경향은 500°C에서와 비슷하게 약 3시간 후에 평형에 도달함을 알 수 있다. 그리고 500°C와 600°C는 서로 다르게 ZrF₄이 다른 불화물과 환원 평형 농도의 차이가 크며 다른 불화물들은 서로 근접된 평형 농도를 나타내었다. 따라서 분리 효율이 클 것으로 예상된다.

Table 4-7. Solubilities of the metals in liquid Bi

Solute	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	U	Temp. (K)
Solubility (at %)	0.078	0.82	0.66	0.80	0.89	1.79	5.86	2.14	0.46	773
	0.19	1.80	1.57	2.03	2.03	-	-	4.22	1.18	873

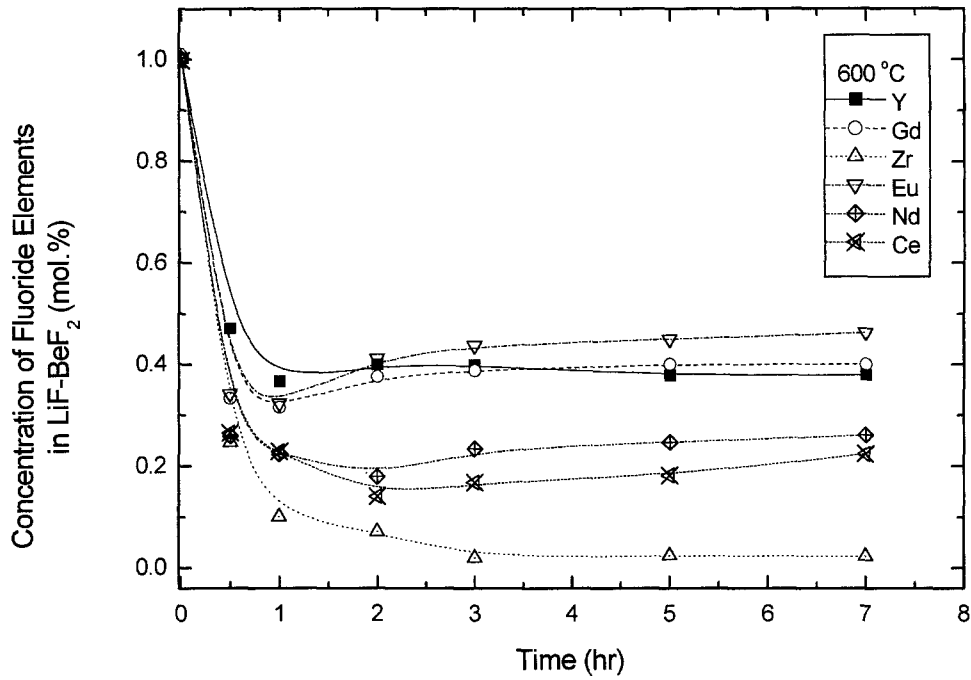


Fig. 4-11. Concentration variations of fluoride elements in LiF-BeF₂ with the reduction time at 600°C.

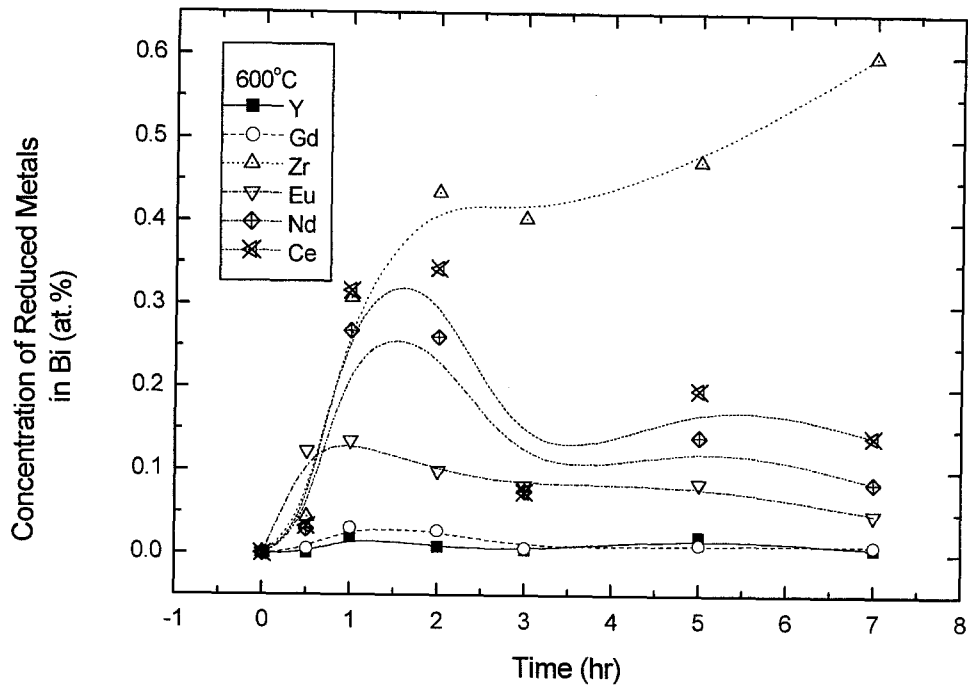


Fig. 4-12. Concentration variations of reduced metals in Bi with the reduction time at 600°C.

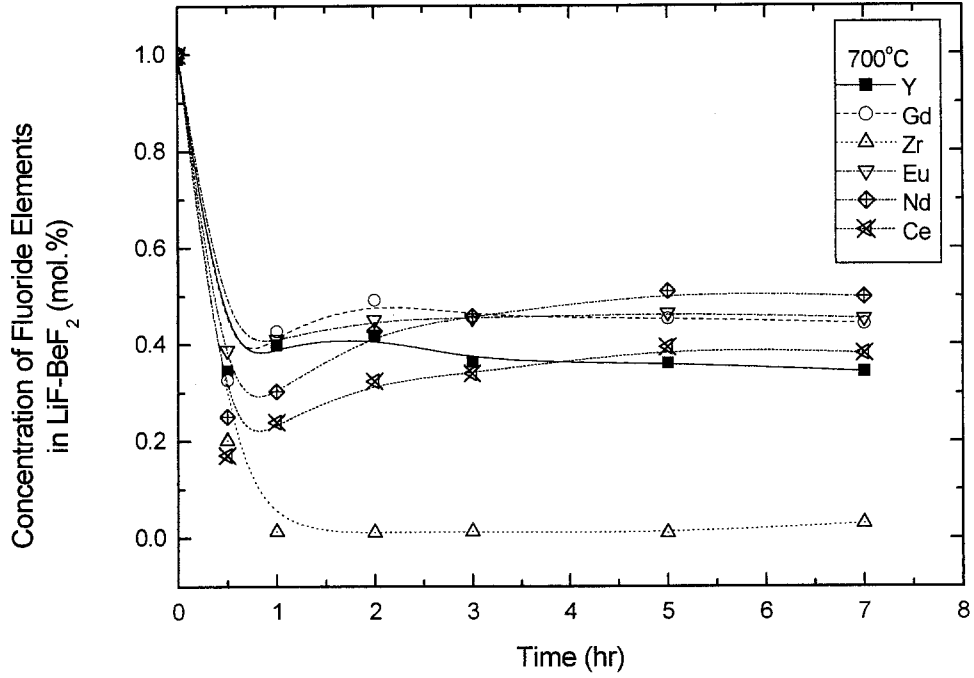


Fig. 4-13. Concentration variations of fluoride elements in LiF-BeF₂ with the reduction time at 700°C.

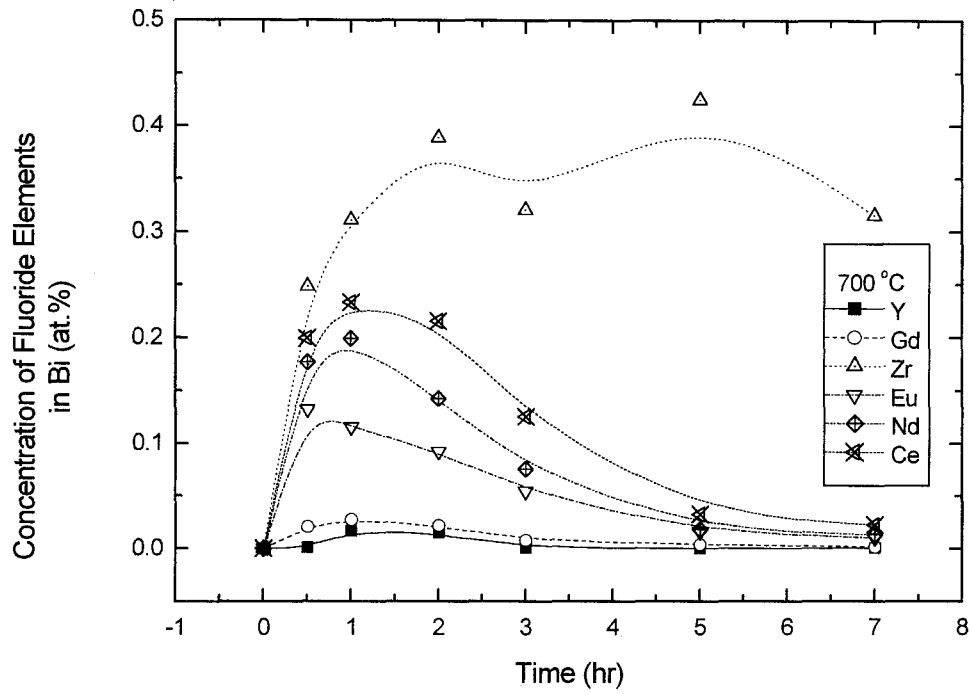


Fig. 4-14. Concentration variations of reduced metals in Bi with the reduction time at 700°C.

비스무스에서 환원 금속의 시간에 따른 농도 변화를 나타낸 Fig. 4-14를 보면, 600°C에서와는 다르게 약 2.5시간까지 넓은 범위로 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 비스무스에 대한 환원금속의 용해도가 온도 상승에 따라 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

리튬 환원제 농도에 따른 분배 거동 실험 결과를 고찰하였다. 환원 시간에 따른 분배 거동 실험 결과 환원반응은 약 3 시간 이내에 평형에 도달함을 확인하였다. 따라서 환원제 농도에 따른 분배 실험은 환원제를 투입하여 충분히 평형에 도달하는 4 시간 반응 후에 용융염과 액체 금속에서 시료를 채취하였다. 이에 대한 실험 결과를 Fig. 4-15에 나타내었다. 이 그림을 보면, 전체 적인 경향은 리튬 투입량이 약 0.3g까지는 급격히 감소하다가 그 후는 거의 일정한 농도를 유지하였고 약 2 시간 후에 평형에 도달함을 알 수 있다. 그리고 ZrF_4 가 가장 환원이 잘 되는 반면에 EuF_3 는 가장 환원이 안 됨을 알 수 있다. YF_3 와 GdF_3 는 비슷한 환원 거동을 나타내었다.

다. 환원 금속 거동

1) 단일 환원 금속 및 Li-Bi 합금

환원 추출 실험의 환원제로 사용된 Li-Bi(30-70 at %) 합금에 대한 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 4-16 에 나타내었다. 이 그림을 보면 비스무스와 리튬은 BiLi 및 $BiLi_2$ 의 금속간 화합물로 존재함을 알 수 있다. 따라서 상온에서 리튬은 다량의 비스무스와 금속간 화합물로 존재함으로 안정성이 유지되며, 대기에 노출된 부분만 공기중의 질소와 반응하여 질화 될 가능성이 있다. 그러므로 표면을 연마하면 질화물이 쉽게 제거되므로 리튬의 환원력을 저해하지 않는다. 그리고 실험온도인 500°C 이상에서는 앞에서 살펴본 바와 같이(Fig. 4-5) 완전한 용융이 가능하다.

비스무스에서 단일 금속의 거동을 살펴보았다. LiF- BeF_2 불화 용융염에 존재하는 ZrF_4 (1.0 mol%)를 리튬으로 환원시켜 비스무스 액체 금속 상으로 분배시켰다. 그 후 상온에서 고체 비스무스를 절단하고 연마하여 X-선 회절 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 4-17에 나타내었다. 이 그림을 보면 지르코늄은 비스무스와 금속간 결합을 형성하지 않고 단일 성분으로 존재함을 알 수 있다.

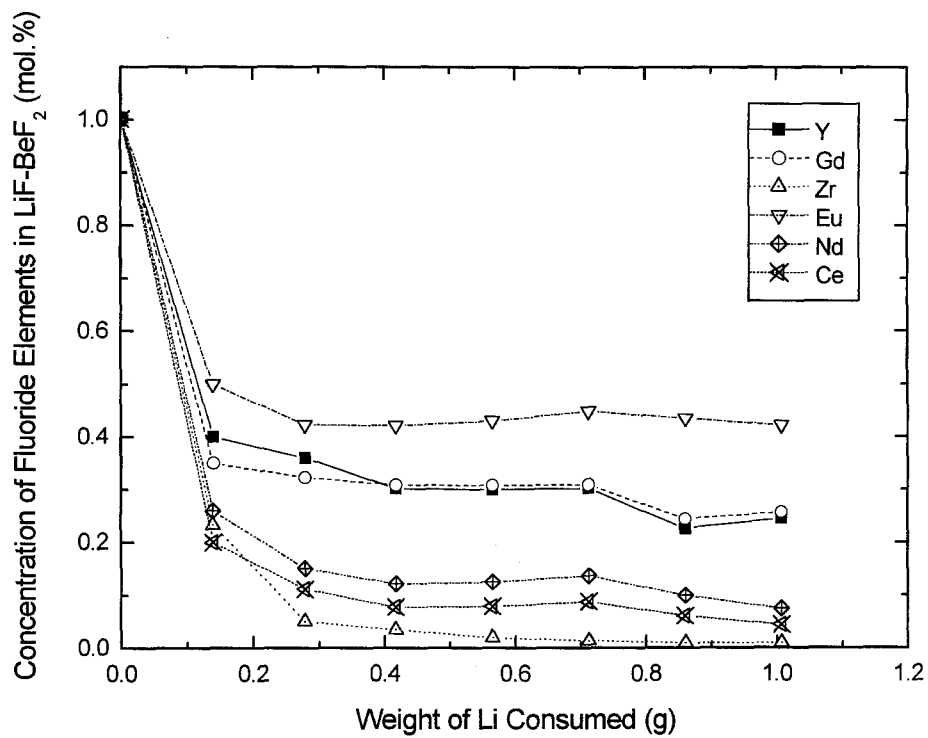


Fig. 4-15. Concentration variations of fluoride elements in LiF-BeF₂ with the addition of Li at 500°C.

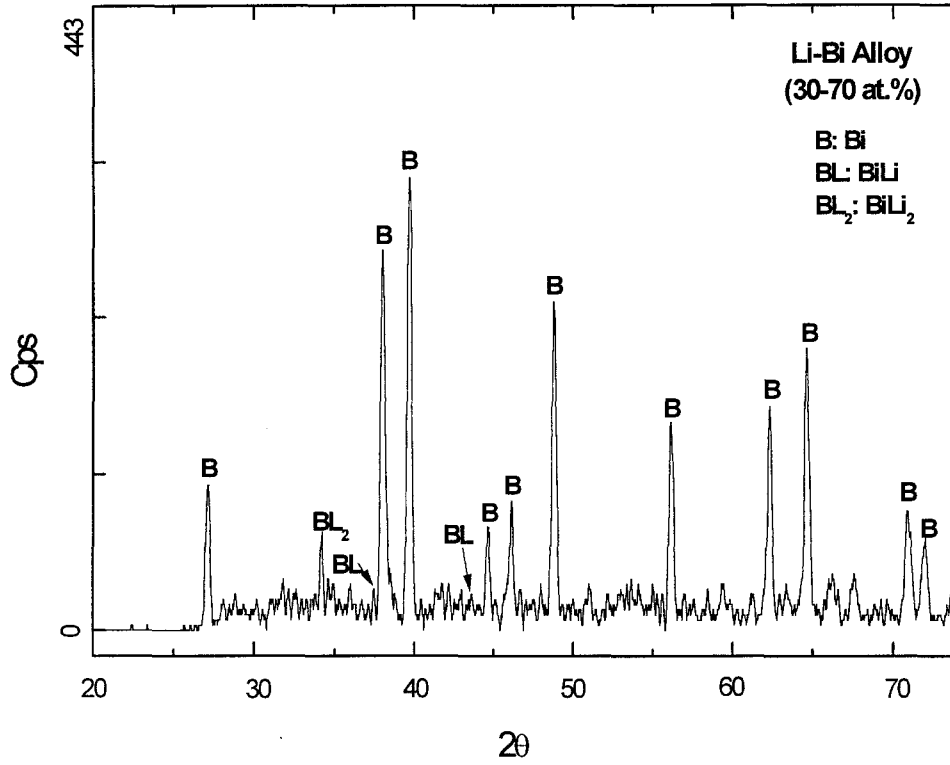


Fig. 4-16. XRD patterns of Li-Bi(30-70 at %) alloy.

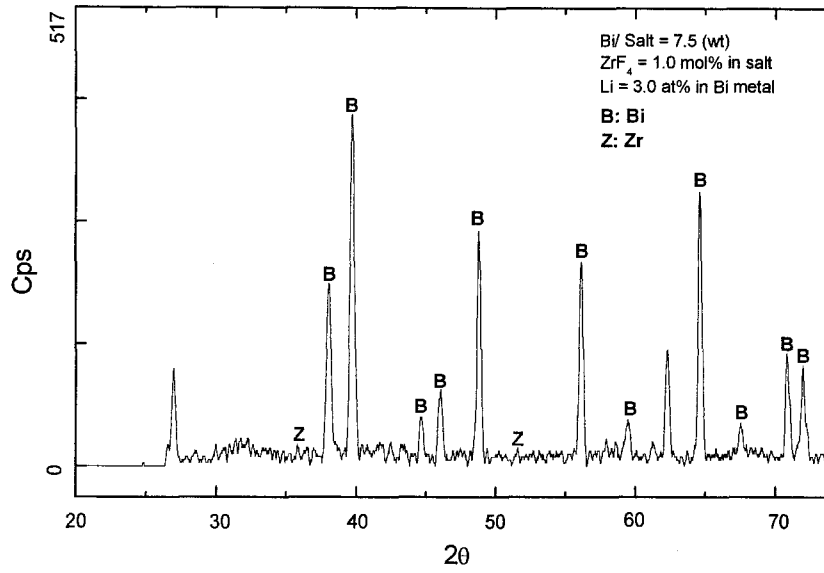


Fig. 4-17. XRD patterns of Zr in the Bi phase.

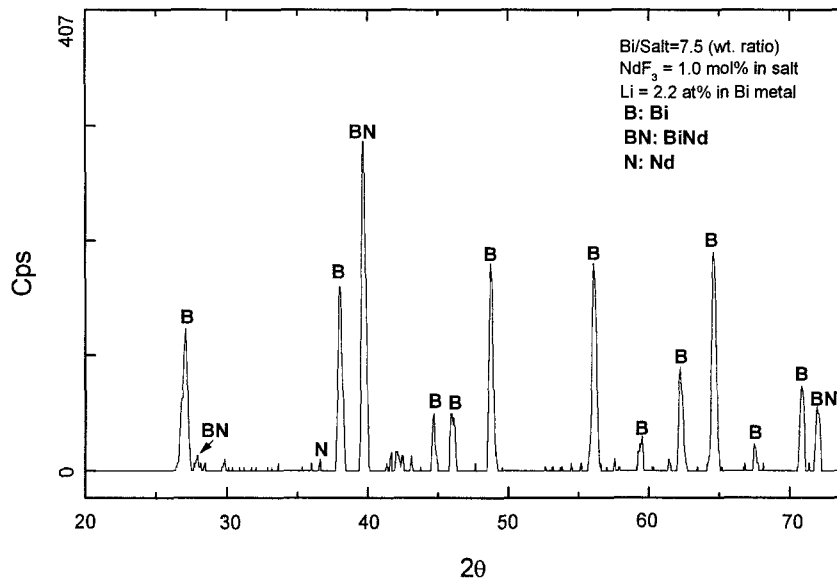


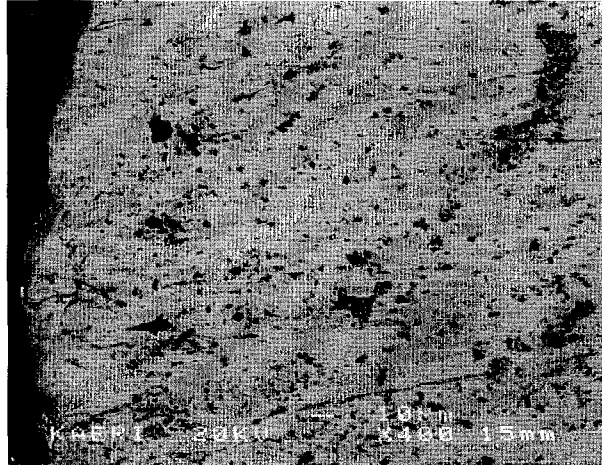
Fig. 4-18. XRD patterns of Nd in the Bi phase.

LiF-BeF₂ 불화 용융염에 존재하는 NdF₃(1.0 mol%)를 리튬으로 환원시켜 비스무스 액체금속상으로 분배시켰다. 그 후 상온에서 고체 비스무스를 절단하고 연마하여 X-선 회절 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 4-18에 나타내었다. 이 그림을 보면 네오디뮴은 비스무스와 BiNd의 금속간 결합을 형성함을 알 수 있다.

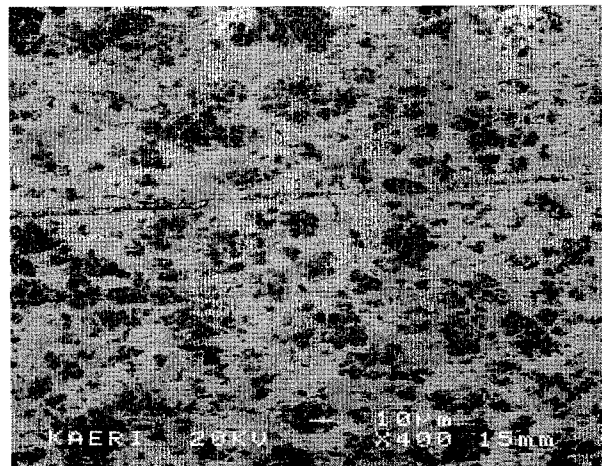
2) 다중 환원 금속

6종의 다중불화물(ZrF₄, NdF₃, CeF₃, EuF₃, GdF₃ 및 YF₃)을 리튬으로 환원시킨 후 환원된 금속의 비스무스 내에서 위치별 분배거동을 분석하였다. 용융염과 비스무스 금속 계면부, 계면으로부터 7 mm 및 14 mm 하부 층 및 바닥 층에 대한 전자 탐침 미량분석 결과를 Fig. 4-19 및 4-20에 나타내었다. Fig. 4-19의 (B) 및 (C)에서 얼룩 형태로 관찰되는 부분에서만 환원 금속들이 존재하며 다른 곳에서는 비스무스만 검출되었다. 그림(C)의 얼룩진 부분에 대한 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 Fig. 4-20을 보면 지르코늄 함량이 가장 많으며 그 외 첨가된 다중 불화물 원소들이 환원되어 비스무스 상에 존재함을 알 수 있다. 그리고 상층부와 바닥층에서는 환원 금속이 거의 존재하지 않음을 알 수 있다. 이러한 경향은 환원 금속이 본 실험 범위에서 침전상으로 존재하지 않으며, 환원금속-비스무스 간에 금속간 화합물이 형성되는 것으로 판단된다. 환원 금속이 존재하는 얼룩 부분 각각에 대하여 전자 탐침 분석을 한 결과 서로 다른 농도로 존재함으로써 미량 원소의 정량 분석은 어려웠다.

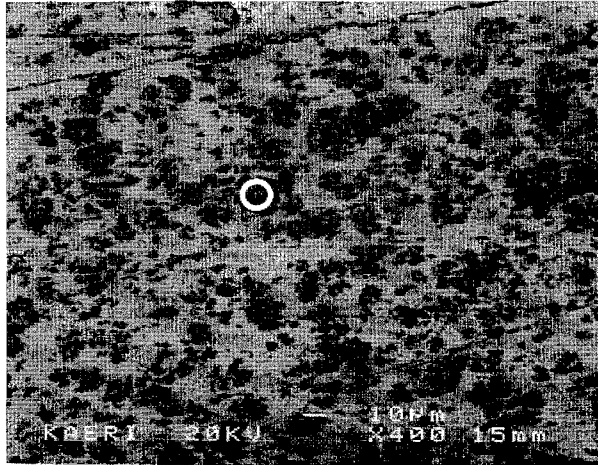
비스무스 시편의 층별 환원 금속의 농도를 정량하기 위하여 각각의 층에서 일정량을 잘라낸 후 질산에 녹여 유도 결합 플라즈마 분석을 수행하였다. 분석 결과를 나타낸 Fig. 4-21을 보면 위치별로 농도분포가 큼을 알 수 있다. 환원이 잘되는 지르코늄의 경우 다른 금속보다 전체 층에서 가장 농도가 높다. 지르코늄과 세륨은 중간 영역에서 농도가 높은 반면, 가돌리늄과 이트륨은 중간영역에서 농도가 낮음을 알 수 있다. 그리고 네오디뮴과 유로퓸은 층별로 농도 구배가 거의 일정함을 알 수 있다. 각각의 금속에 대한 최고 농도와 최저 농도의 차이를 보면 지르코늄 17.5 %, 세륨 7.5 %, 네오디뮴 3 %, 유로퓸 3 %, 가돌리늄 16 % 및 이트륨 15 %이다. 이러한 결과



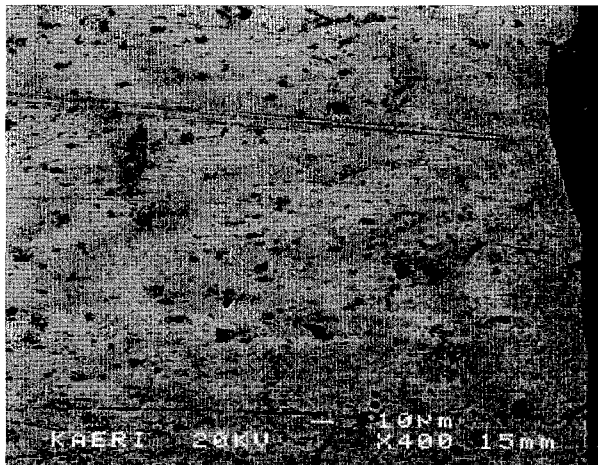
(A) Top layer(salt-metal interface)



(B) Layer B; 7 mm below the top



(C) Layer C: 14 mm below the top



(D) Bottom layer

Fig. 4-19. EPMA analysis of top(A), 2nd(B), 3rd(C), and bottom(D) layers of Bi-phase after reductive extraction of multi-component fluorides by Li.

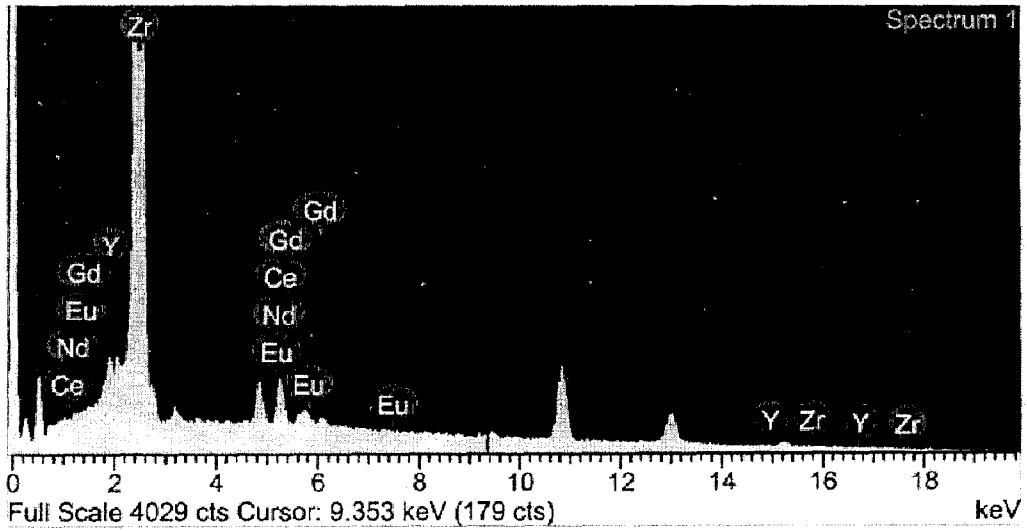


Fig. 4-20. Spectrum analysis of the spot of figure 4-19(C).

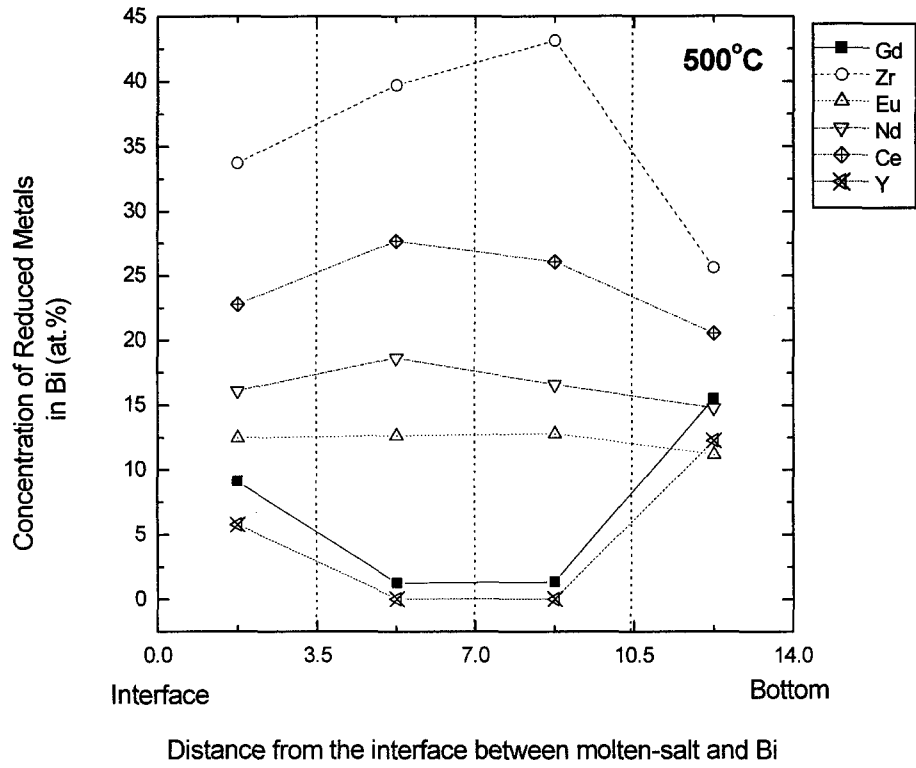


Fig. 4-21. Distributions of reduced metals in the Bi phase.

로부터 비스무스에 환원금속이 포화되기 시작하면 시료 채취 위치에 따라 큰 차이를 나타냄을 알 수 있다.

비스무스 시편의 층별 환원 금속의 화합물 형태를 조사하기 위해 X-선 회절 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 4-22에 나타내었다. 이 그림을 보면 층별로 환원 금속의 화합물 형태가 차이가 있음을 알 수 있다. 그리고 금속간 화합물 형태를 보면, BiCe, BiNd, Bi₂Zr, Bi₃Y₅ 및 BiLi₃가 있으며 산화물은 Y₂O₃, EuO, ZrO₂, Eu₂O₃, Nd₂O₃ 등으로 구성되어 있다. 이 산화물은 시편 준비 중에 형성된 것으로 판단된다.

5. 결론

란타나이드로부터 TRU를 회수 및 정제하기 위하여 환원 추출 실험을 수행하였다. 교반, 환원제 투입 방안, 유지보수 방안 등을 고려하여 환원추출장치를 설계/제작하였다. LiF-BeF₂ 불화 용융염에 있어서 조성비에 따른 상태도, 용융 온도에 따른 표면장력 및 점도 등을 문헌을 통해 고찰하였다. 그 결과 환원 실험온도인 용융온도가 500℃ 이하이며, 점도와 표면 장력이 작은 조성인 67-34 mol% (LiF-BeF₂)를 선정하였다.

ZrF₄ 및 NdF₃를 TRU와 란타나이드의 대체 원소로 선정한 분배특성 실험으로부터 리튬 농도에 따른 분배계수 기울기는 지르코늄이 네오디뮴보다 약 10⁴배 큼을 확인하였다. 또한, 6 종의 다중 불화물(ZrF₄, NdF₃, CeF₃, EuF₃, GdF₃ 및 YF₃)에 대한 환원 실험을 하였다. 500℃에서의 환원 실험 결과 약 2시간 후에 평형에 도달하였다. 그리고 ZrF₄가 가장 환원이 잘 되는 반면에 EuF₃는 가장 환원이 안됨을 알 수 있다. YF₃와 GdF₃는 비슷한 환원 거동을 나타내었다. 환원 금속이 비스무스 액체금속에 포화되면 석출 또는 부유 현상과 더불어 비스무스와 금속간 화합물을 형성하게 된다. 환원된 금속의 비스무스 내에서 위치별 분배거동을 X-선 회절 분석, 전자 탐침 미량 분석 등을 수행하여 규명하였다.

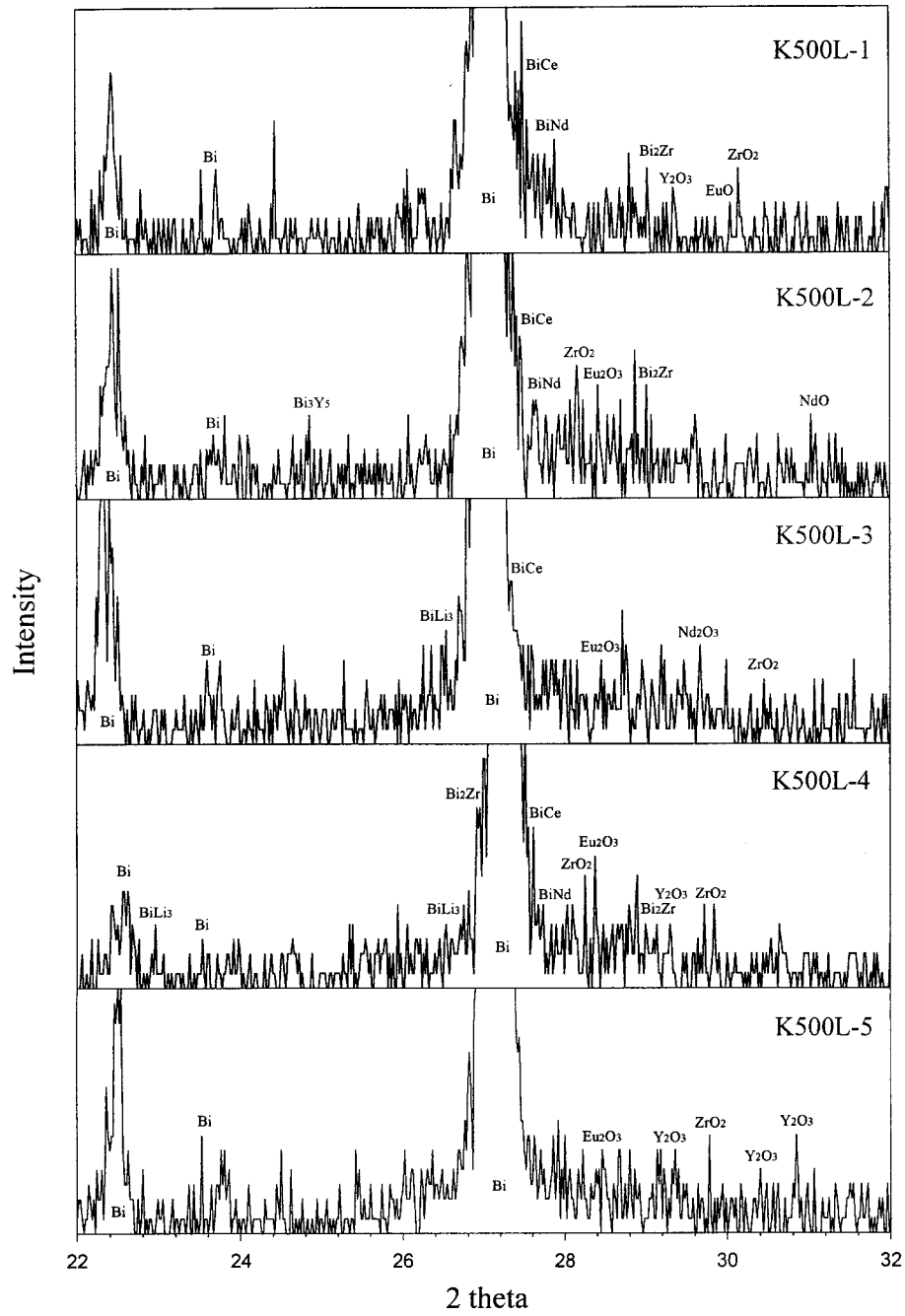


Fig. 4-22. XRD patterns of reduced metals in the Bi phase.

제 5 절 열가수분해 및 진공증류에 의한 산화물 분리

1. 장수명핵종 전환공정

가. 러시아 VNIINM 공정

1996년도 러시아 ITEP 연구소에서 주관하여 ISTC에 제출한 "A study of Gas-and Molten-Fluoride Separation and Transmutation for Accelerator Base Plutonium Disposition Waste Treatment"라는 프로젝트가 있다. 이 프로젝트에 참여한 VNIINM 연구소는 "용융 불화물 연료의 on-line 재처리 공정 개발 및 연구"라는 과제를 제시하였다[5-1]. 그러나 제시된 공정은 실험 결과를 근거한 실증적 공정이 아닌 개념적인 공정이다. 따라서 본 연구는 러시아에서 제시된 공정을 검토하고 본 연구의 실험 결과를 토대로 새로운 TRU 및 RE 분리공정을 제시하고자 하였다. 러시아에서 제안하고 있는 소멸 처리로는 용융염 연료를 사용하는 가속기이다. 가속기에 사용되는 용융염 (molten salt)은 NaF-ZrF₄이었다. 그리고 용융염에 장수명핵종(TRU 원소)을 적당량 주입하여 가속기의 노심에서 소멸처리를 시킨다. 이때 소멸처리로의 효율을 증대시키기 위하여 고준위 폐기물로부터 장수명핵종을 분리하는 공정이 필요하며, 러시아에서 제시한 화학적 균분리 공정은 Fig.5-1과 Fig.5-2와 같다.

(1) 소멸처리 대상 물질에서 UF₆제거

핵 분열성 물질인 우라늄은 가속기에서 중성자와 핵반응을 일으켜 소멸 처리할 대상 물질인 장수명핵종을 생성시키기 때문에 장수명핵종을 가속기에 주입하기 전 단계에서 필히 제거시켜야 한다. 러시아에서는 소멸처리할 장수명핵종으로부터 우라늄을 분리하기 위하여 습식공정처럼 외부에서 어떤 물질의 첨가 없이 제거하는 Gas-Fluoride 분리공정을 Fig.5-1과 같이 제시하고 있다. 이 공정은 소멸처리할 원소를 포함하는 비휘발성 불화물로부터 고순도인 UF₆을 분리할 수 있다.

(2) Noble 가스 제거

가속기의 Blanket에서 순환되고 있는 용융염의 압력을 대기압 수준으로 떨어뜨리면 온도가 600℃로 냉각되어 군분리공정과 연결된 by-pass라인으로 보내진다. 그리고 가속기로부터 배출된 용융염에서 Noble 가스를 제거하기 위하여 용융염을 예열(700℃~750℃)된 기포 발생기(bubbler)에 넣고 700℃~750℃로 예열시킨 불활성 가스(Ar, He)를 용융염에 붙어넣으면 주입된 불활성 가스와 함께 배출된다. 기포발생기를 통과한 배출가스를 다시 분말 형태인 NaF로 채워진 여과기를 통과시켜 ZrF₄를 흡착시킨다. 이때 여과기에 Na₃ZrF₇ 화합물(용융점:850℃)이 생성되어 잔류함으로써 여과기 성능을 저하시키게 된다. 그리고 NaF 여과기에서 ZrF₄와 비슷한 화합물(Rh, Ru, Nb, 기타 핵분열 생성물) 역시 NaF와 결합하여 안정한 화합물을 만들기 때문에 배출가스를 정제하는 기술을 별도로 연구할 필요가 있다. 그러나 현재 기술 상황에서는 미국 ORNL에서 제시하고 있는 정제방법을 사용할 예정인 것 같다. 그리고 기존의 확립된 기술을 이용하여 여과시켜 정제된 가스 중에 존재하는 제논, 크립톤과 같은 물질을 응축시키기 위하여 냉각장치에 다시 보내진다.

(3) 귀금속(Noble metal)과 Semi-noble metal의 침전

로듐, 팔라듐, 몰리브데늄, 네오디미움의 침전은 미국 ORNL 공정개념과 같이 용융염에 용융되어 있는 금속성 지르코늄과 접촉할 때 일어난다. 지르코늄과 용융염의 접촉은 약 600℃인 미세한 입자형 Zr(0.3~0.6mm) 여과층을 통과한 용융염을 여과하는 것이 효과적이다. 그러나 방사성 Noble 가스 제거공정과 Noble, Semi-noble 금속의 침전공정을 동시에 같이 사용하는 것이 더욱 효과적일 것이다. 즉 두 개의 상(액상인 용융염과 분말화된 Zr 금속상)에 가열된 불활성 기체(He, Ar)를 통과시키면 두 개의 혼합 공정이 가능하다. 이 때 기포를 발생시키는 불활성 가스와 함께 가스상태로 휘발되는 불화물이 침전반응 때문에 지르코늄 여과층을 통과하는데 방해가 될 수 있지만 효과적인 교반기 역할을 한다. 이러한 혼합공정은 소멸처리 시 생성된 생성물을 용융염으로부터 분리하는 분리효율을 향상시킬 수 있다.

(4) 용융염에서 MA(minor actinide)와 Plutonium 산화물의 제거

일부 희토류 원소가 산화물 형태로 공침전되는 것을 포함하여 용융염 중에 용융되어 있는 Pu와 MA 불화물을 산화물로 침전시키는 열가수분해 반응은 과열된 수증기를 산소 공급원(oxygen source)으로 사용하기 때문에 특별한 반응물 없이 가능하다. 이때 850~900℃까지 가열된 수증기를 휘발성 불화물과 noble, semi-noble 금속이 포함되지 않은 용융염에 주입하여 기액 반응을 시킨다.

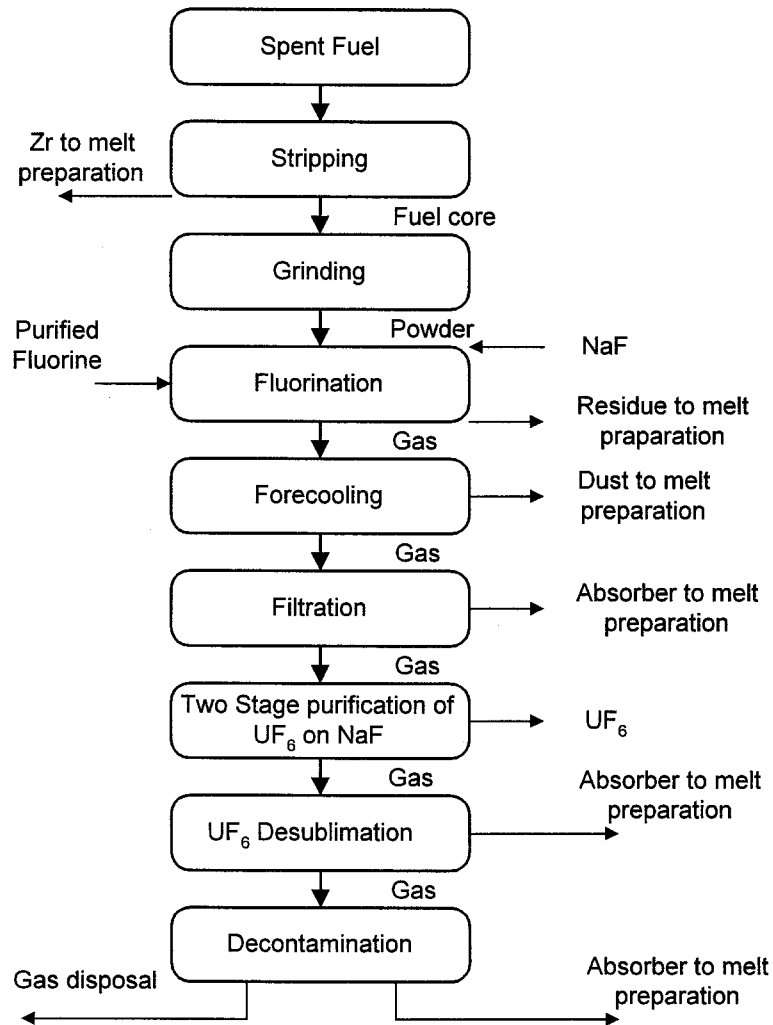


Fig. 5-1. The gas-fluoride separation process.

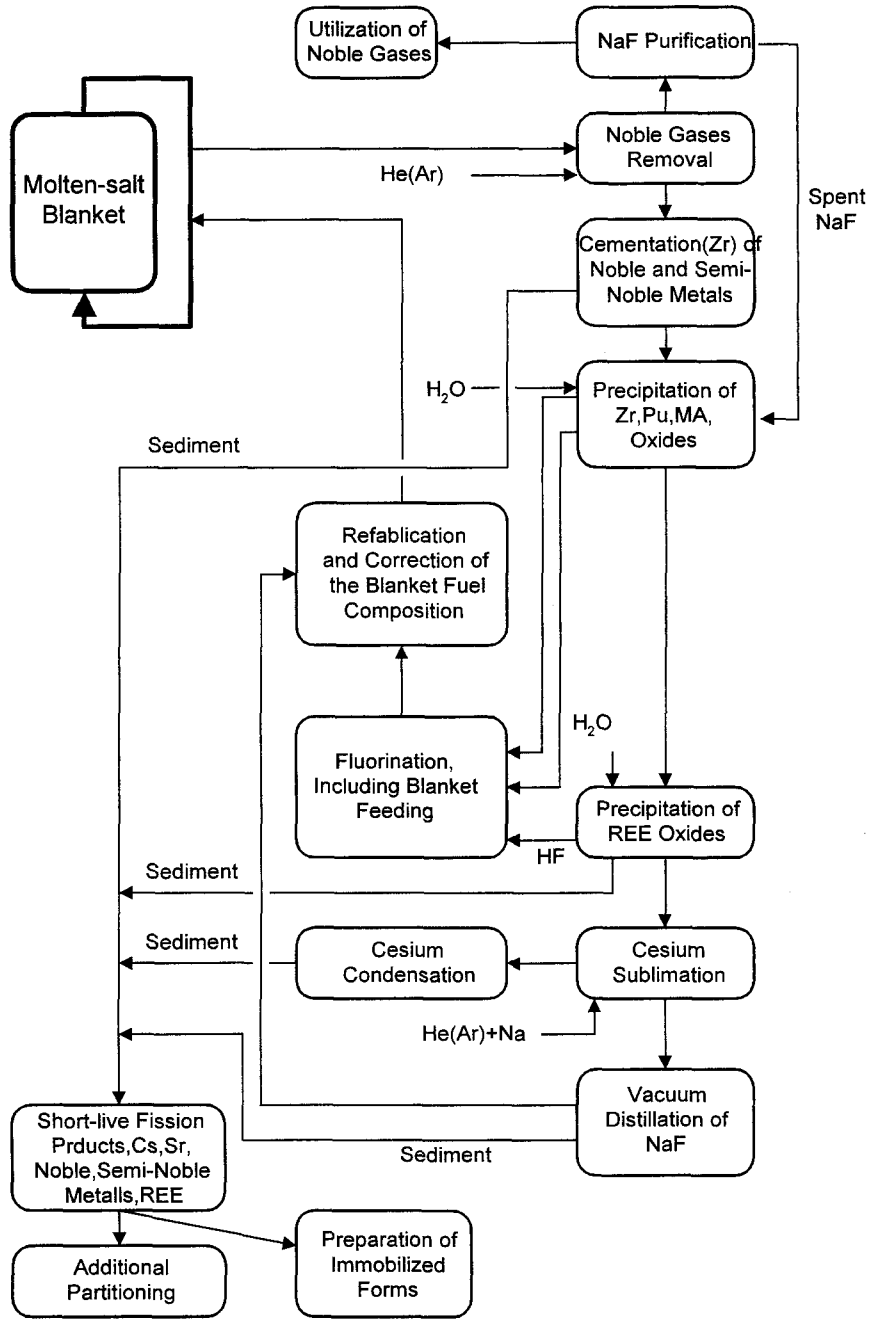
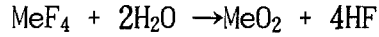


Fig.5-2. A reprocessing cycle of molten salt blanket fuel.

반응속도가 빠른 열가수분해 반응은 수분(H₂O)을 완전하게 흡수함과 함께 용융염의 교반효과를 증대시킨 결과로 새롭게 발생하는 HF 가스의 양이 배가되기 때문에 더욱 완전하게 된다. 이때 예상되는 열가수분해 반응은 다음과 같다.



가스 정제기인 NaF 여과기를 통과시킨 HF 가스를 F₂가스로 변환시키기 위하여 전기분해 공정을 거치게 되며, 분해된 F₂가스는 불소화 공정에 사용된다. 즉 분해된 F₂가스는 가속기의 Blanket에 주입되는 물질과 지르코늄산화물 및 Blanket로 순환되는 플루토늄과 MA를 불소화시키는데 사용된다. Fig.5-2에서 1단계 열가수분해 과정에는 플루토늄, 지르코늄산화물, MA, 및 일부 희토류 원소의 산화물 침전이 연속으로 일어난다. 2단계 열가수분해 과정은 NaF와 일부 Na₃ZrF₇로 구성된 용융염에서 희토류 원소를 침전시키기 위하여 예열된 수증기를 주입하여 산화물로 침전을 시킨다. 열가수분해 반응으로 분리된 지르코늄, 플루토늄, MA 산화물을(Blanket에 주입할 물질을 불소화시키는 것과 같이) 모두 불화반응시킨다. 그리고 불화물을 가열시켜 불화물로부터 스토론튬과 세슘원소를 제거한 다음, 회수된 불화물을 NaF와 혼합한다. 불소화된 지르코늄, 플루토늄, MA 산화물을 용융염의 조성비를 조절하여 Blanket에 재순환시킨다.

이처럼 러시아에서 제시한 균분리공정은 ZrF₄ 화합물을 추가로 주입하지 않고 소멸처리 할 원소를 분리하고, Blanket에 플루토늄이나 MA를 재순환시키며, 2차 폐기물을 발생시키는 어떤 시약이나 오염원을 사용하지 않는다는 장점이 있다. 그러나 이 공정의 단점은 2단계 희토류 원소를 열가수분해시키기 위하여 850℃~900℃로 예열된 수증기로 반응시킬 때 열역학적으로 순반응이 일어날지 의문스럽다. 실제로 HSC 열역학적 계산 코드를 이용하여 계산한 결과 희토류 불소화합물을 열가수분해시켜 침전분리시키기 위하여 반응온도를 1400℃이상 가열시켜야 한다. 따라서 본 공정은 고온에서 열가수분해 반응을 시켜야 하기 때문에 재질의 부식 문제와 경제적인 문제점이 발생하게 된다. 따라서 본 연구는 용융염으로부터 희토류를 분리하기 위하여 다음과 같은 공정을 제시하였다.

나. 장수명핵종 전환공정의 개념 제시

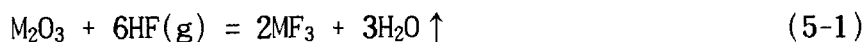
본 연구는 우라늄 제거, Noble 가스 제거, Noble, Semi-noble 금속의 분리, 불소화 공정 등에서 러시아의 VNIINM 공정 개념과 같다. 그러나 공정의 운반 용융염(carrier molten salt)을 LiF-BeF₂ 화합물을 사용하였고, 600℃에서 Zr과 MA 불화물을 산화물로 침전시킨 후 용융염을 여과 분리시켰다. 그리고 여과 분리된 용액상인 LiF-BeF₂ 용융염과 희토류 원소(REE)의 분리는 진공 증류법으로 분리하는 공정 개념을 Fig.5-3과 같이 제시하였다.

(1) 탈 피복 (decladding)

만일 사용후 핵연료에 존재하는 장수명핵종을 소멸처리하기 위해서는 지르코늄 금속 피복관을 해체하여야 한다. 해체방법 중 하나가 기계적인 방법으로 지르코늄 피복관을 파단시켜 산화물을 분말화시키는 방법이 있다. 이러한 방법은 고준위 방사능 때문에 hot cell 안에서만 가능하며 원칙적으로 기술적인 문제는 없을 것으로 판단된다.

(2) 불화 반응

LiF-BeF₂ 용융염을 운반체 용융염으로 사용할 경우 소멸처리 할 TRU 및 모든 원소는 불소화합물로 변환시켜야 한다. 일반적인 불소화 공정은 금속 또는 산화물 형태의 원소들을 HF가스, F₂가스, NH₄F (또는 NH₃F₂)와 같은 화합물과 반응시킨다. 그리고 일반적인 불소화 반응식은 다음과 같다[5-2].



여기서 M은 금속이고, g는 기체이다. 상기 반응식에서 (5-1,2)식은 규모가 비교적 큰 장치에서 불소화 반응 시 사용되며, (5-3)식의 경우 실험실

규모에서 사용하는 것이 일반적이다. 본 연구과제에서 HF 가스를 이용한 불소화 반응을 수행한 바 있으며, 반응결과 반응성이 양호한 것으로 확인된 바 있다. 그리고 본 실험에서는 NH_4F 화합물을 시료와 함께 반응기에 넣고 불소화 반응을 시켰다.

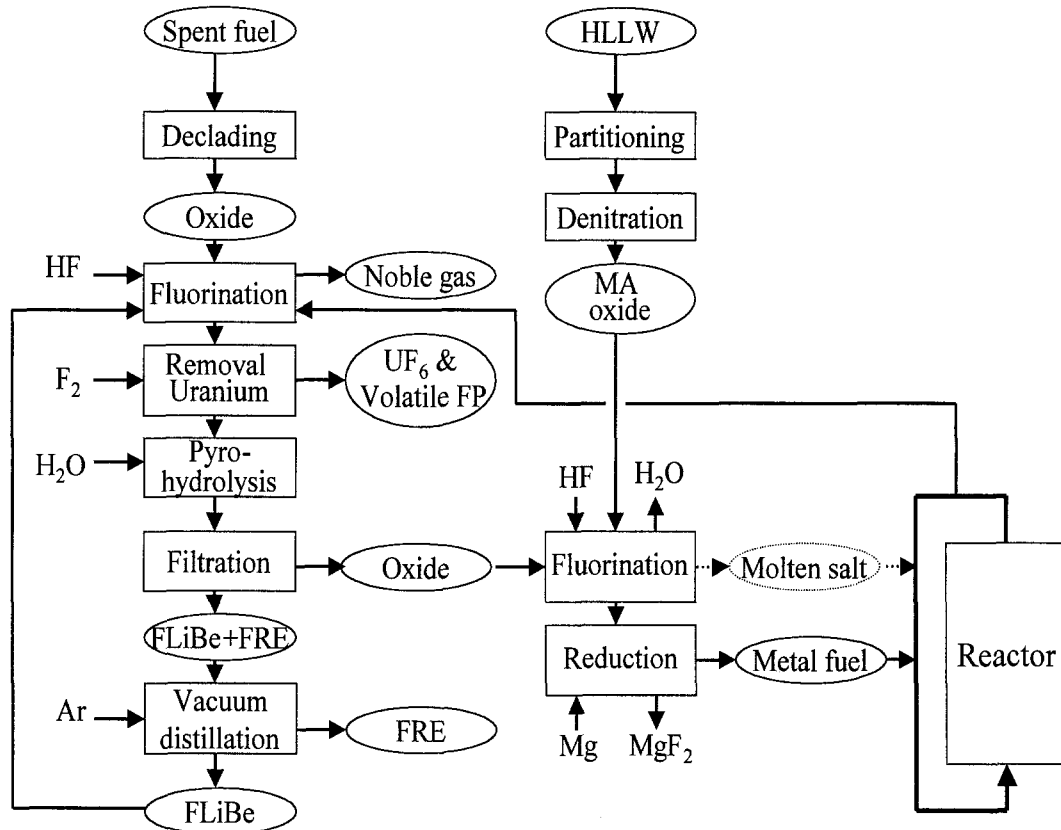


Fig.5-3. A conceptual flow sheet of metal fuel cycle for blanket fuel.

(3) 우라늄제거

장수명핵종 소멸처리용 가속기에서 우라늄은 중성자와 핵반응하여 소멸처리할 대상 핵종인 장수명핵종을 만들어 낸다. 때문에 소멸처리하기 전에 먼저 균분리 공정에서 우라늄을 제거할 필요가 있다. 많은 제거 방법이 있으나 건식공정은 UF_6 휘발법, 전해 제련 및 정련법 등이 있다[5-3~5]. 그러나 균분리 공정에서 간단하게 제거할 수 있는 방법은 불소화 반응을 거쳐 용융염 중에 UF_4 로 존재하는 불소화합물을 300°C 에서 F_2 가스와 반응시켜 UF_6 를

제조하여 휘발(UF₆의 3중점 64℃)시켜 분리한다. 그리고 반응식은 다음과 같다[5-3].



반응식(5-4)에 대한 열역학적 반응성을 HSC 코드를 이용하여 계산한 결과 Fig.5-4와 같다. Fig.5-4에서 반응성은 1000℃를 기준하여 온도가 증가함으로써 반응성은 감소 후 다시 증가함을 알 수 있다. LiF-BeF₂ 용융염 상태에서 UF₆는 휘발하며 휘발가스는 일반적으로 응축관을 2℃ 냉각수로 냉각시켜 응축 분리시킨다. 이때 원자가가 큰 semi-noble 금속 불화물(NbF₅, MoF₅, RuF₅, TeF₆)은 휘발하게 된다. 그리고 이 분리기술은 이미 상용화된 연속 공정이 있다[5-3].

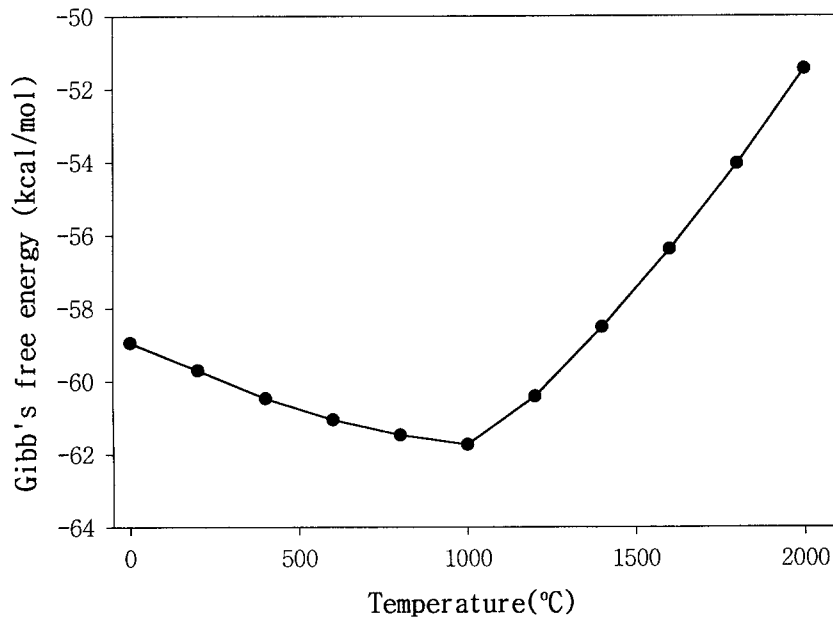
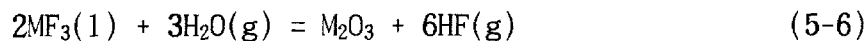
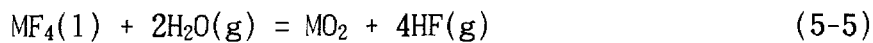


Fig.5-4. Gibb's free energy of formation for the reaction of $\text{UF}_4 + \text{F}_2 = \text{UF}_6$ with temperature.

(4) 열가수분해

장수명핵종을 소멸처리로에서 소멸처리 시 중성자 효율을 증가시키기 위하여 중성자 흡수 단면적이 상대적으로 큰 전이금속 및 희토류 금속과 같은 핵분열 생성물과 분리할 필요가 있다[5-6]. 즉 용융염에서 회수 대상 핵종은 TRU와 지르코늄이며, 600℃ 이하에서 열가수분해시켜 산화물 형태로 LiF-BeF₂ 용융염과 분리할 필요가 있다. 일반적인 열가수분해 반응식은 다음과 같다[5-1].



여기서 M, g, l은 각각 금속, 기체, 액체를 나타낸다. 상기 주요분리 대상 원소에 대한 반응성을 HSC코드를 이용하여 계산한 결과는 Fig.5-5, Fig.5-6과 같다. Fig.5-5는 악티늄족 불화물과 ZrF₄, BeF₂ 화합물에 대한 반응성을 계산한 결과이다. 그림에서 우라늄 연료주기에서는 ThF₄와 PaF₃는 존재하지 않는다. 지르코늄 및 MA 불소화합물은 600℃ 이하에서 열가수분해 반응이 가능하며, 용융염의 주요 성분인 BeF₂는 900℃ 부근에서 반응한다. Fig.5-6은 란타늄족 불화물에 대한 반응성을 계산한 결과이며, 대부분의 불소화합물은 1000℃ 이상에서 반응하고 있음을 알 수 있다. 단지 LuF₃가 450℃에서 반응이 시작되나 루테튬의 농도가 낮을 것으로 판단된다[5-7]. 즉 란타늄족 불소화합물은 600℃에서 열가수분해 반응은 일어나지 않는다. 따라서 LiF-BeF₂ 용융염에서 열가수분해 반응으로 악티늄족과 란타늄족의 분리가 가능하다.

(5) 여과

악티늄족과 란타늄족을 상호 분리하기 위하여 열가수분해 반응으로 제조된 Zr과 MA 산화물을 란타늄족 불화물과 분리할 필요가 있다. 분리방법으로 밀도 차이에 의한 침전분리, 원심분리, 여과분리 방법이 있다. 본 연구에서는 밀

도차에 의한 분리실험 결과는 Fig.5-7에서 보는 바와 같이 분리가 확실하지 않았다. 그리고 원심 분리법은 장치 및 금속 재질의 기술적인 문제 때문에 본 실험에서는 일차적으로 여과법을 제시하였다. 본실험 결과 열가수분해 반응으로 제조된 산화물의 입자크기(ZrO_2)는 1μ 이상이 99%이상이 되기 때문에 여과 방법이 가능할 것으로 판단된다(Fig.5-15참조). 따라서 반응온도 $600^\circ C$ 에서 니켈 혹은 스테인레스강(STS) 금속 필터를 이용하면 산화물은 분리 가능할 것이다.

(6) 진공증류

$LiF-BeF_2$ 용융염과 란탄족 불소화합물은 $600^\circ C$ 에서 액체상태로 존재하며, 란탄족 불화물은 Table 5-1과 같이 용융점이 대부분 $1100^\circ C$ 이상이며 비등점은 $2200^\circ C$ 부근으로 LiF , BeF_2 에 비해 월등히 높다. 따라서 진공증류법으로 $LiF-BeF_2$ 용융염을 분별 증류하면 결국 잔유물로 란탄족 불화물만 반응기에 잔류하게 될 것이다.

(7) 마그네슘(Mg)환원반응

열가수분해 공정에서 침전된 MA 산화물을 소멸처리하기 위하여 가속기에 주입할 때 주입되는 연료 형태는 용융염 형태(molten salt type)와 금속연료 형태로 구분된다. 만일 용융염 형태로 주입할 때는 HF가스를 이용하여 불소화 반응을 거친 다음 $LiF-BeF_2$ 용융염에 용융시켜 가속기에 직접 주입한다. 금속연료 형태로 주입 할 때는 MA 산화물을 불소화 반응을 거친 다음 마그네슘금속을 환원제로 사용하여 불소화합물을 금속형태로 침전 분리시켜 가속기에 공급한다. 일반적인 마그네슘 환원 반응식은 다음과 같다.



악티늄족 불화물의 마그네슘 환원반응에 대한 반응성을 HSC 코드를 이용하여 계산 결과는 Fig.5-8과 같다. 모든 악티늄족과 지르코늄금속 불화물은 상온에서 금속으로 쉽게 환원된다.

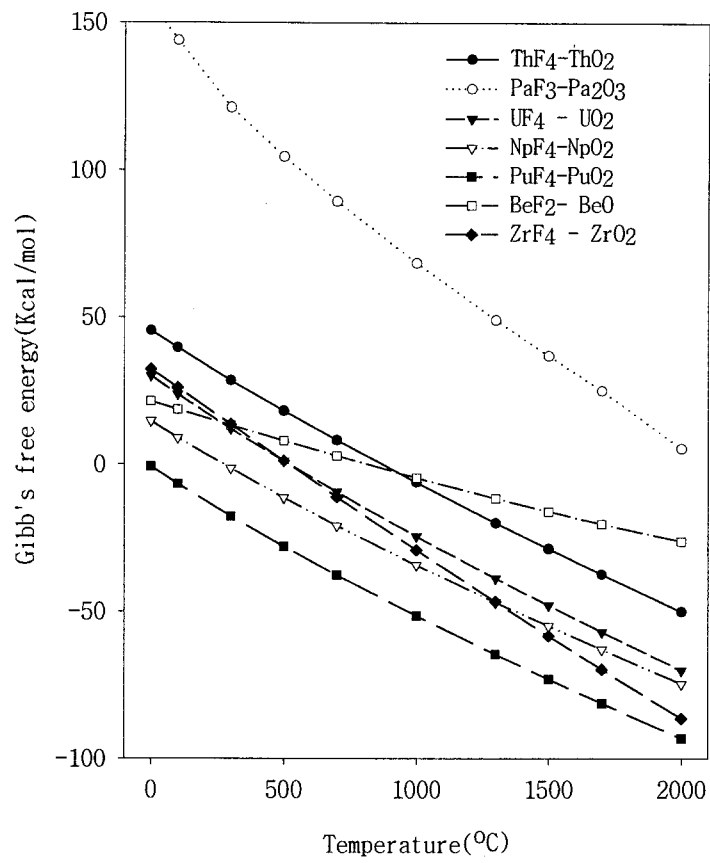


Fig.5-5. Gibb's free energies of formation for various pyrohydrolysis of metal fluorides with temperature.

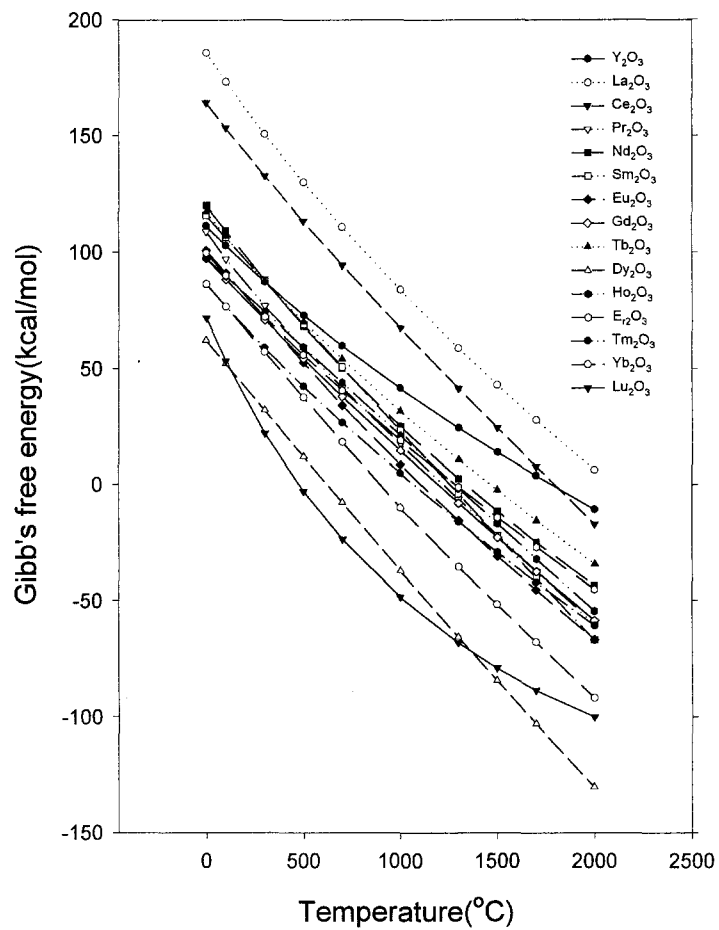


Fig.5-6. Gibb's free energies of formation for various pyrohydrolysis of lanthanide fluoride with temperature.



Fig. 5-7. SEM photograph of the LiF-BeF₂-ZrF₄ salt and ZrO₂ formed by pyrohydrolysis.

Table 5-1. Physical properties of various metal fluorides.

Elements	density (g/cm ³)	melting point(°C)	boiling point(°C)
LiF	2.635/20	845	1,676
BeF ₂	1.986/25	subl. 800	-
ZrF ₄	4.43	subl. 600	-
CeF ₃	6.16	1,460	2,300
PrF ₃			
NdF ₃	-	1,410	2,300
PmF ₃	-	-	-
SmF ₂	-	1,306	>2,400
SmF ₃	-	1,306	2,323
EuF ₃	6.495	1,380	>2,400
GdF ₃	-	-	-
TbF ₃	-	1,172	2,280(?)
DyF ₃	-	1,360	>2,200
HoF ₃	-	1,143	>2,200
ErF ₃	-	1,350	2,200
TmF ₃		1,158	>2,200
YbF ₃	-	1,157	2,200
LuF ₃	-	1,182	2,200

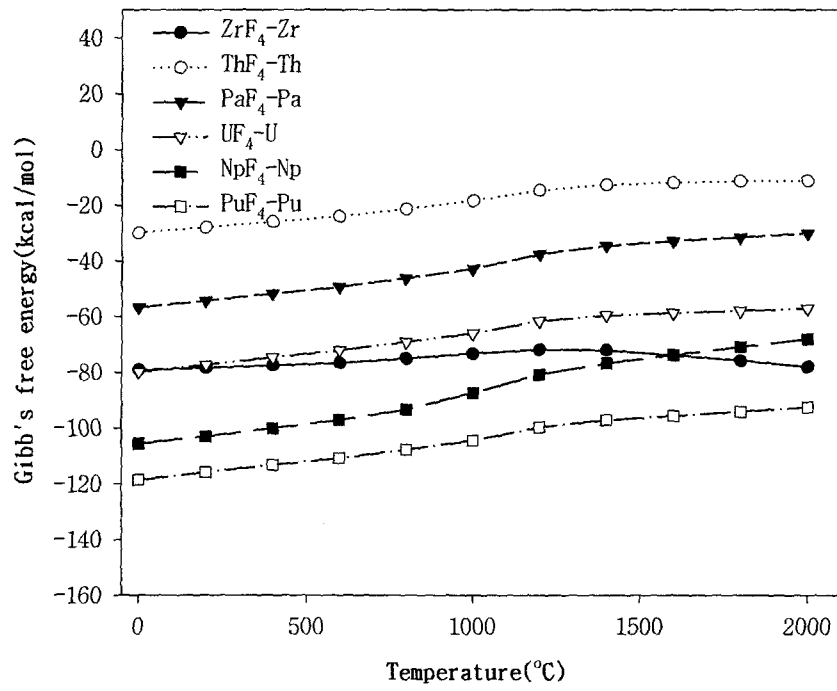


Fig.5-8. Gibb's free energies of formation for the reduction of various metal fluorides with temperature.

2. LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염에서 열가수분해에 의한 ZrO₂ 산화물 침전

가. 실험

(1) 실험 장치

(가) ZrO₂ 산화물 제조장치

본 실험에서 사용한 실험 장치 사진 및 개략도는 Fig. 5-9와 Fig. 5-10과 같다. 주요 구성 부분으로는 전기로와 반응기, 증기발생장치, 아르곤 가스 공급장치와 배출가스 포집장치, 그리고 기록장치 등으로 구성되어 있다. 전기로는 220volt, 30A, 6kW용 muffle furnace를 사용하였다. 반응기는 외부 용기와 내부 용기로 구분되며, 내부 용기는 소량의 시료를 사용하고 반응용기를 용이하게 취급하기 위하여 사용하였다. 외부 용기는 외경 101.6 x 높이가 230 x 두께 3mm 이고 STS 310S 파이프를 사용하였다. 내부 용기는 고온에서 불산화합물에 내부식성이 강한 50ml 니켈 용기(외경 45 x 높이가 47mm)를 O-ring 형태의 지지대를 이용하여 외부용기의 하단 중앙에 설치하였다. 외부 용기 하단은 STS310S 판을 용접하였고, 상단은 프렌지를 사용하여 외부 공기를 차단하였다. 이때 프렌지 사이에 얇은 구리판을 넣어 개스킷으로 사용하였다. 외부 용기의 상부 프렌지에는 4개의 3/8-in sus 튜브 연결관이 설치 되어있으며, 이 연결관 내부에 1/4-in 니켈 튜브를 삽입하여 사용하였다. 4개의 연결관은 각각 아르곤 기포 발생관(bubbling tube), 스팀 주입관, 가스 배출관, 열전대 삽입관으로 되어 있다. 증기발생 장치의 반응기 역시 외부 용기와 내부 용기로 구분되며, 외부 용기는 모넬 파이프(monel pipe; 외경 114.3 x 높이가 160 x 두께 3.3mm)를 사용하였고 내부용기는 반응기 내부용기와 같은 방법으로 50ml 니켈 용기를 사용하였다. 외부 용기의 상부 프렌지는 4개의 1/4-in 스테인레스강튜브 연결관을 설치하였고 연결관은 각각 증류수 주입관, 아르곤가스 주입관, 증기 배출관, 열전대 삽입관으로 사용하였다. 증기발생기의 외부는 220volt, 500W용 멘틀(mantle)을 사용하여 내부온도를 최고 550℃까지 가열하였다. 수증기량 조절은 master flex pump를 이용하여 증류수를 정량적으로 증기 발생장치에 주입하였고 발생된

증기를 일정한 속도로 반응기에 주입될 수 있도록 유량계(flowmeter)를 이용하여 고순도 아르곤가스를 주입하였다.

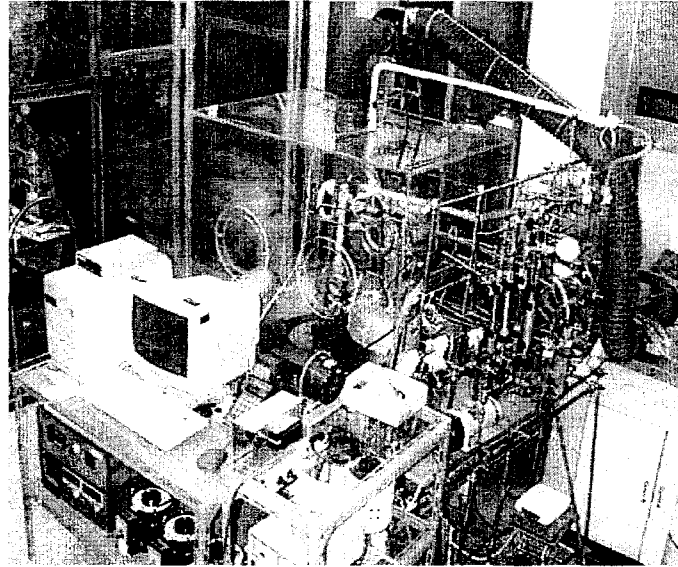


Fig.5-9. Photograph of experimental apparatus for pyrohydrolysis.

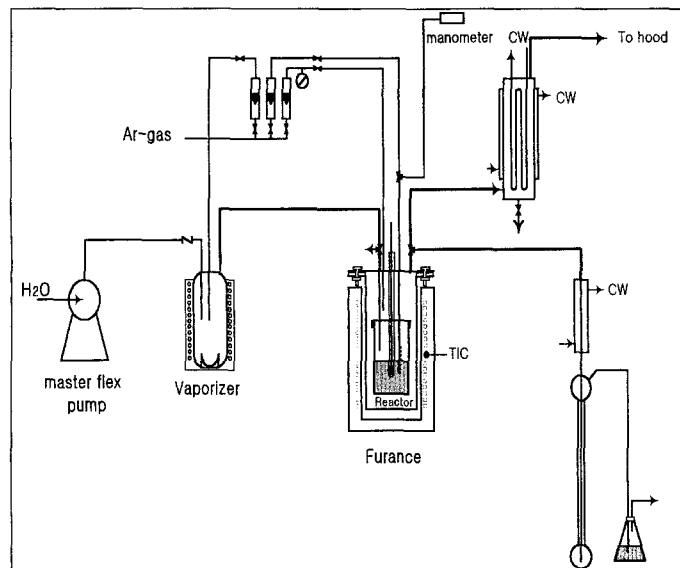


Fig.5-10. Schematic diagram of experimental apparatus for pyrohydrolysis.

증기 발생장치에서 반응기까지 스팀 이송관은 1/4-in 스테인리스강튜브를 사용하였고 전열 테이프를 300℃까지 가열 및 보온하였다. 아르곤가스 공급은 유량계를 사용하여 유량을 조절하며, 연결관은 1/4-in 스테인레스강튜브를 사용하였다. 용융염의 아르곤가스 기포발생은 시료가 용융된 후에 연결관의 높낮이를 조절하여 수행하였다. 또한 용융염의 용융상태 및 반응기 내부압력을 측정하기 위하여 아르곤 가스 공급관에 T자 관을 연결하여 차압계를 설치하였고 PC에 자료를 저장하였다. 가스 배출관은 1/4-in 스테인레스강튜브를 사용하였고 배출 가스 중 기화된 NH_4F 가스의 막힘을 방지하기 위하여 배출관을 전열 테이프를 300℃까지 가열하였다. 가스 배출관은 KOH 용액이 채워진 가스 포집기를 통과시킨 다음 후드를 통하여 배출시켰다. 이때 가스 포집기에 액위를 측정할 수 있도록 하여 증류수의 공급량과 배출량의 차이로부터 반응성을 예측하였다. 실험장치의 온도제어는 아전산업(주) 제품을 사용하였고, 온도 및 압력 변화는 Data Acquisition board를 개인용 컴퓨터(PC)에 장착하여 저장하였다.

(나) 진공증류 장치

열가수분해 반응의 실험조건에 따라 제조된 시료로부터 ZrO_2 산화물 전환율을 측정하기 위하여, Fig.5-11과 Fig.5-12와 같은 진공증류 실험 장치를 이용하였다. 실험장치는 크게 전기로, 반응기, 진공펌프, 진공 측정계, 열전대, 아르곤가스 공급장치, 냉각 순환장치로 구성되어 있다. 전기로는 국제과학사의 수직 머플 전기로(muffle furnace; 220volt, 2kW)를 사용하였고, 진공펌프는 일본 Sinku Kiko 사의 model: GDL-100을 사용하였다. 반응기는 외부반응기와 내부 반응기로 구별되며, 외부 반응기 재질은 STS310S를 사용하였고, 반응기 크기는 외경 110 x 높이 300 x 두께 3.3mm 이었다. 내부 반응기는 30ml 니켈용기를 사용하였고, 지지대를 이용하여 2개의 내부 용기를 외부 반응기 바닥에 위치시켰다. 반응기 내부의 진공도는 외부 반응기의 상부 프렌지에 부착된 연결관에 일본 Okano사의 필라니게이지(Pirani Gauge; Model: PG-1S)를 연결하여 측정하였다. 냉각 장치는 외부반응기의 상부 프렌지에 설치된 2개의 진공펌프 연결관 및 진공 측정

관에 열 전달을 방지하기 위하여 외부 반응기의 하부 프렌지 하단을 냉각시켰다. 이때 항온조를 이용하여 냉각수를 순환시켰다. 반응기 내부온도는 프렌지 중앙에 열전대 보호관을 내부 반응기에 닿게 설치하여 R-type 열전대를 사용하여 측정하였다. 그리고 아르곤 가스공급은 아르곤가스 저장용기에 연결된 볼 밸브(Ball valve)를 이용하여 공급하였다.

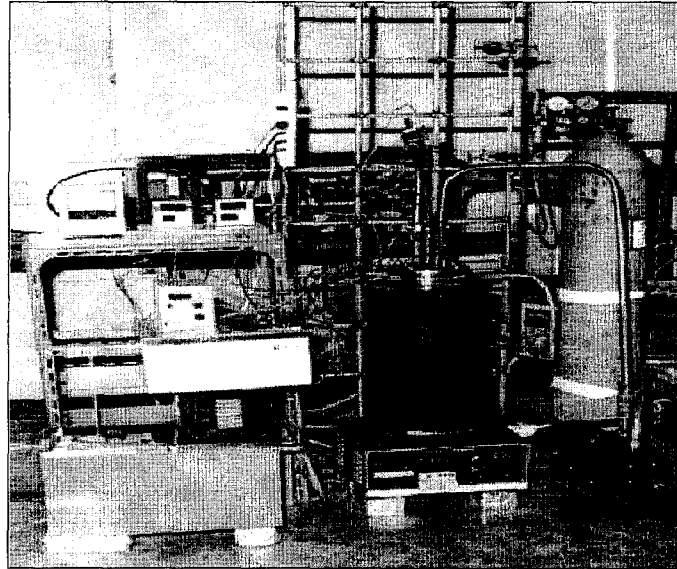


Fig. 5-11. Photograph of experimental apparatus for vacuum distillation.

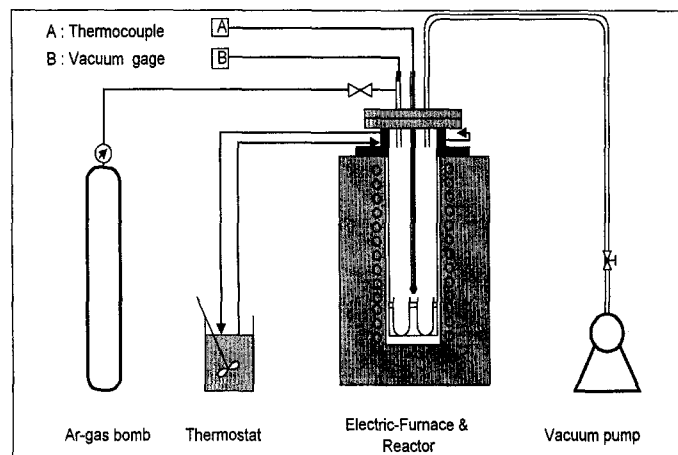


Fig. 5-12. Schematic diagram of experimental apparatus for vacuum distillation.

(2) 실험 방법

(가) 시약

실험에 사용한 LiF, BeF₂, ZrF₄ 시약은 순도 99.95%인 Aldrich사 제품을 사용하였다. 그리고 용융염을 제조할 때 시료에 존재할 수 있는 산화물을 불소화 반응으로 제거하기 위하여 사용한 NH₄F는 순도 95%인 일본 Shinyo 순정 화학사 제품을 사용하였다. 그리고 산화물 제조 반응기에 공기 중의 산소 및 수분의 유입 방지와 반응 시 생성되는 기체를 배출시키기 위하여 고순도(99.999%) 아르곤 가스를 사용하였다.

(나) 실험 절차

용융염 실험을 위한 시료 조성 및 조성비는 각각 LiF-BeF₂-ZrF₄를 62.3-30.7-7 mol%로 하였고, 시료량은 19.5g/batch 씩 사용하였다. 그리고 초기 용융염 시료에 존재 할 수 있는 산화물을 제거하기 위하여 NH₄F를 1.8g/Batch를 사용하여 불소화(fluorination)시켰다. 실험 전에 이들 시료를 모두 유리병에 넣어 혼합하였다. 혼합시료를 50ml 내부용기에 담아 외부 반응기 안에 넣고 프렌지를 완전히 잠근 후 아르곤가스를 100ml/min 속도로 주입하면서 온도를 서서히 증가(7°C/min)시켰다. 그리고 용융염을 완전히 용융시키기 위하여 반응기 내부온도를 700°C까지 가열하여 1시간동안 숙성시킨 후 필요한 온도까지 냉각(5°C/min)시켜 실험하였다. 본 실험은 LiF-BeF₂ 용융염에서 열가수분해 반응으로 ZrF₄을 ZrO₂ 산화물로 제조 시 반응시간, 수증기 공급속도에 대한 반응성 및 입자크기 변화에 대한 특성을 측정하였다. 그리고 실험 조건은 다음 Table 5-2와 같다. 그리고 제조된 각각의 용융염 시료는 수분흡수를 방지하기 위하여 상온에서 데시케이터에 보관하였다.

(다) 시료 준비 및 분석

-전환율 측정

용융염 시료의 무게를 측정하여 30ml 니켈용기에 넣고 외부반응기의 프렌

지를 완전히 잠근다. 그리고 반응기의 온도를 올리기 전에 반응기 내부에 존재하는 산소와 수분을 제거하기 위하여 아르곤가스를 주입 후 다시 진공 펌프로 1×10^{-2} Torr(mmHg) 까지 진공을 유지시켜 제거한다.

Table 5-2. Experimental conditions for pyrohydrolysis of ZrF_4 in the $LiF-BeF_2-ZrF_4$ molten salt.

	온도 (°C)	수증기 공급속도 (10^{-3} ml-H ₂ O/hour)	반응시간 (hr)	Ar 가스 교환속도 (ml/min)	냉각시간 (hr)
실험 1	500, 600, 700, 800, 900	1.302	3	100	4
실험 2	600	1.302, 5.712, 7.344, 16.662	3	100	2
실험 3	600	1.302	1, 2, 3, 5, 10	100	4
실험 4	600	1.302	3	0, 30, 70, 100, 150	4
실험 5	600	1.302	3	100	1,2,4,7,10

이와 같은 방법으로 3회 정도 반복 시행한 다음 반응기의 온도를 올리기 시작하며, 동시에 진공 펌프를 이용하여 진공을 계속 유지시킨다. 그리고 반응기 내부온도를 1000°C까지 증가시킨 상태에서 진공도 1.0×10^{-3} Torr 로 3시간 동안 유지시키며 시료를 진공증류 시킨다. 그리고 아르곤 gas를 서서히 주입하여 대기압 상태에서 상온으로 냉각시켰다. 냉각된 시료의 무게를 측정하기 전에 시료의 입자사이 기공에 포함된 Ar-가스를 제거하기 위하여 스푼을 이용하여 시료를 저어주며 분말상태로 만들어 측정하였다. 그리고 ZrF_4 가 ZrO_2 산화물로 전환되는 전환율 측정은 다음과 같다. 초기 주입된 시료 중 ZrF_4 의 분율을 계산하여 반응기에 주입된 ZrF_4 mole 수를 계산하고, 실제 진공증류 후 반응기에 남은 ZrO_2 Mole 수를 측정하여 백분율(%)로 계산하였다.

-ZrO₂ 산화물의 입자 특성 분석

LiF-BeF₂ 용융염과 미 반응한 ZrF₄ 화합물을 진공 증류시키고 남은 ZrO₂ 산화물의 평균 입도 크기 및 분포를 측정하기 위하여 입자크기 측정기 (Malvern사 MAE-5000)를 사용하여 측정하였다. ZrO₂ 입자 형태를 확인하기 위하여 주사전자 현미경(SEM)은 Akashi Beam Technology사의 model D-130S 를 사용하였다. 그리고 기기의 분해능을 고려하여 10kV와 15kV에서 250, 2,500배율로 측정하였다. 제조된 화합물의 용융염 시료의 화합물 형태 및 반응정도를 확인하기 위하여 Siemens사의 X-선 회절분석기(XRD, D-500)를 사용하였다. XRD 분석을 위한 용융염 시료는 막자사발에 갈아 분말상태로 분석하였다. 이때 기기의 광원은 CuK α , 전압은 40kV, 전류는 40mA를 사용하였고, 주사범위(2θ)는 값이 15~70° 사이였다.

나. 실험 결과

(1) 반응시간의 영향

Fig.5-13은 반응시간에 따라 ZrF₄에서 ZrO₂ 산화물로 전환된 전환율을 나타내고 있다. 이때 반응조건은 Table 5-2의 실험1과 같이 온도, 수증기 공급속도, 아르곤가스 교반속도, 숙성시간을 각각 600℃, 1.302ml-H₂O/hour, 100ml/min, 4시간으로 고정한 다음 최적 반응시간을 결정하기 위하여 반응시간에 따른 전환율을 측정하였다. Fig.5-13에서 반응시간을 1, 2, 3, 5, 10시간으로 증가시킬 때 전환율은 각각 66.5, 91.9, 97.0, 92.4, 97.3% 이었다. 즉 초기에는 반응시간이 길어질수록 전환율이 증가하나 3시간 이상 반응시킬 경우 전환율은 반응시간에 관계없이 거의 일정하므로 3시간 정도 반응시키면 용융염 중 ZrF₄화합물이 ZrO₂로 대부분 산화반응이 완료되는 것을 알 수 있다. Fig.5-14는 반응시간에 따른 ZrO₂ 평균 입자크기이다. 즉 같은 반응조건 하에서 반응시간에 따른 입자크기의 변화를 확인하기 위하여 반응시간을 1, 2, 3, 5, 10, 20시간 씩 열가수분해 반응을 시킨 결과 결정의 평균입자 크기는 각각 16.8, 34.9, 28.1, 17.9, 15.3, 27.0 μ m이었다. Fig.5-14에서 결정입자의 평균 크기가 초기에는 16.8 μ m에서 34.9 μ m로 증가하였다. 그리고 반응시간이 증가할수록 평균 입자크기가

15.3 μm 까지 감소하였고, 20시간을 반응시킬 때 평균 입도는 27 μm 까지 증가하였다. Fig. 5-15는 반응시간에 따른 결정 입도 분포를 나타내고 있다. Fig. 5-15에서 미소입자(2.9 μm)의 경우 반응시간이 5시간 이내에서는 미소입자(10~20 μm) 크기의 분율이 증가하는 경향이 있으며, 반응시간이 길어질수록 미소입자의 분율이 감소하고 있다. 그리고 비교적 큰 입자는 반대 현상을 보이고 있다. 이러한 현상은 용융염 내에서 ZrF_4 의 농도에 따라 ZrO_2 의 용해도의 차이 때문으로 생각된다. 즉 ORNL 보고서의 $\text{LiF-Bef}_2\text{-ZrF}_4$ 용융염에서 ZrF_4 농도에 따라 용융염 중 ZrO_2 포화 농도를 제시한 자료(5-8)를 인용하면 Fig. 5-16과 같다. Fig. 5-16에서 열가수 분해에 의하여 ZrF_4 가 ZrO_2 산화물로 전환되어 용융염 중에 ZrF_4 농도가 감소하면 ZrO_2 산화물의 용해도 역시 감소하며 ZrF_4 농도가 계속 감소하여 0.05 mole/kg부터 ZrF_4 농도 감소하면 ZrO_2 포화농도는 다시 증가하기 시작한다. 그리고 일반적인 결정성장 이론에 의하면 용융염 중의 결정입자의 포화농도(용해도)가 클수록 작은 결정입자는 용해되어 소멸되고 상대적으로 큰 결정입자는 성장한다. 이들 조건을 고려하면 Fig. 5-14의 반응시간에 따른 평균입도 크기의 변화를 설명할 수 있다. 즉 열가수 분해 시간이 길어지면 용액 중 ZrF_4 농도가 계속 감소함으로써 ZrO_2 포화농도는 감소한 다음 증가하기 때문에 Fig. 5-14와 같이 결정입자의 평균 크기가 감소 후 증가하는 것 같다. Fig. 5-17은 반응시간에 따른 결정입자의 전자 현미경 사진으로 각각 250배율과 2,500배율로 찍은 사진이다. 사진에서 반응시간에 관계없이 결정의 모양은 크게 판상형과 주상형 및 구형으로 구성되어 있다. 반응시간에 관계없이 결정입자의 주상형과 구형의 크기는 1~100 μm 정도이고 판상형의 경우 모양이 불규칙하며 크기는 보통 수백 μm 정도이다. 이처럼 동일 조건에서 결정 모양이 3가지 형태로 존재하는 이유는 반응기에 주입되는 스팀의 온도가 100 $^\circ\text{C}$ 정도이고 아르곤가스가 거의 상온으로 공급되기 때문에 반응기내에서 국부적으로 온도 기울기에 의하여 3가지 결정 모양이 생성되는 것으로 판단된다[5-9]. Fig. 5-18은 600 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 반응시킨 후 잔류물을 X-선 회절 분석한 결과 ZrO_2 산화물을 확인하였다.

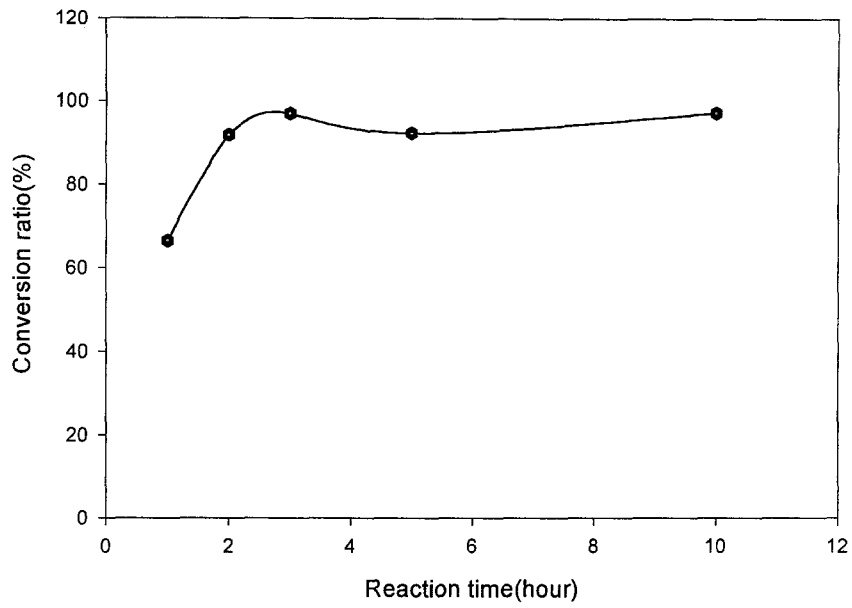


Fig.5-13. Conversion ratio of ZrF_4 to ZrO_2 with reaction time.

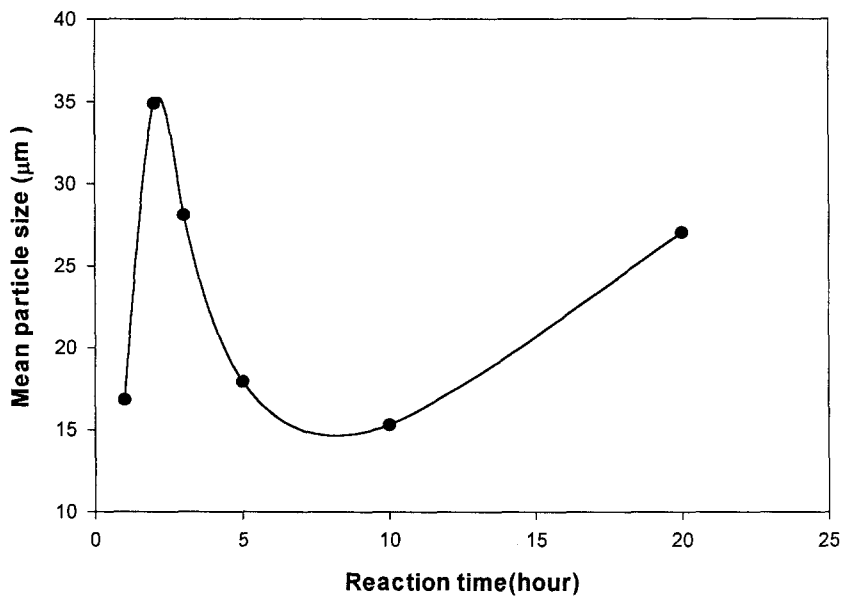


Fig.5-14. The change of mean particle size of ZrO_2 with reaction time.

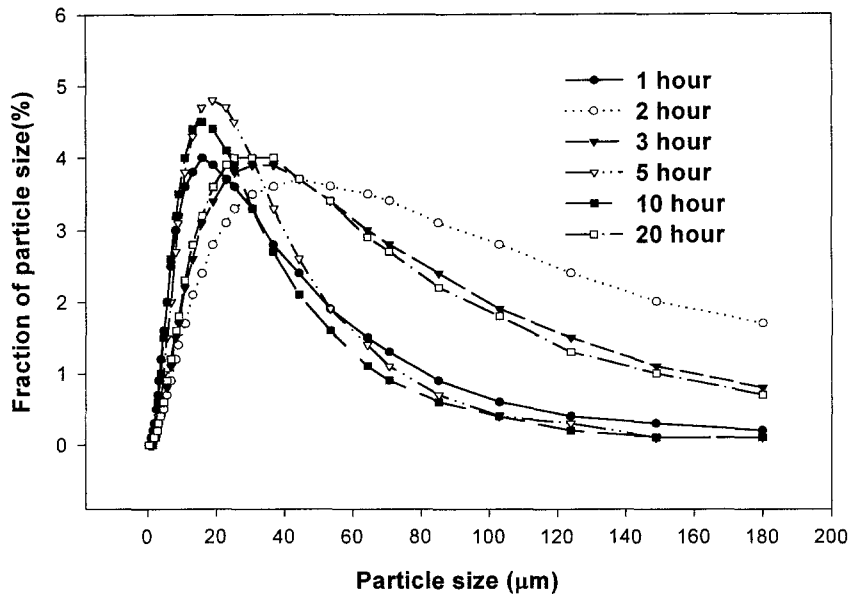


Fig. 5-15. Particle size distribution of ZrO_2 with reaction time.

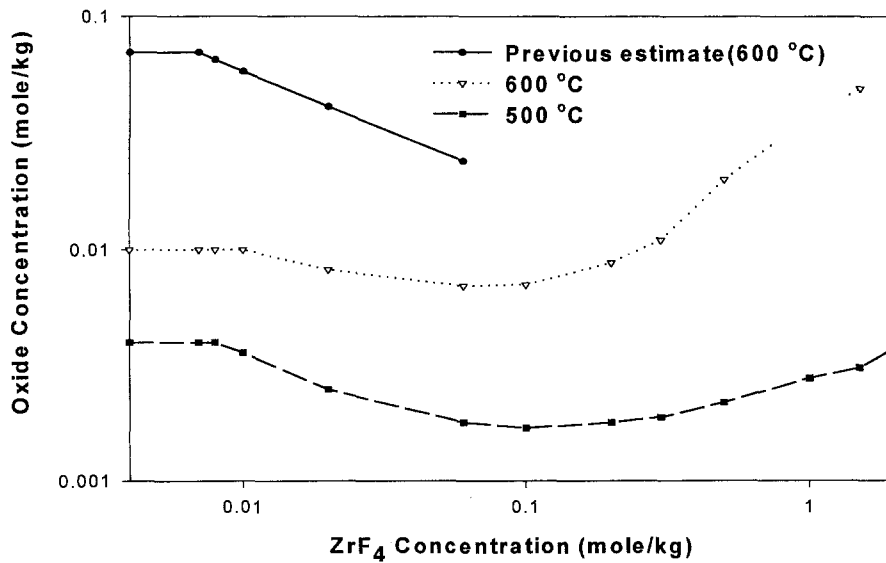
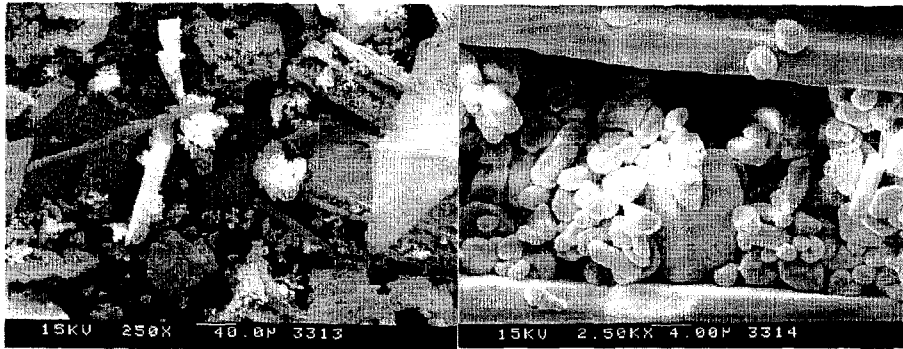


Fig. 5-16. Estimated variation of dissolved-oxide concentration with ZrF_4 content in $(2LiF-BeF_2)/ZrF_4$ salt saturated with ZrO_2 .



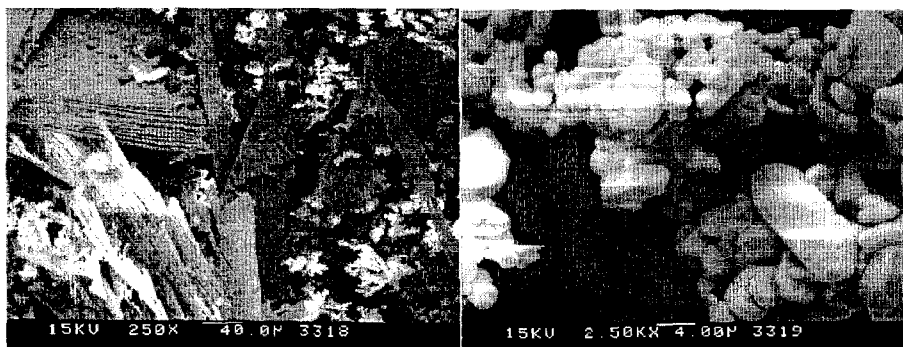
(1hour; x250)

(1hour; x2,500)



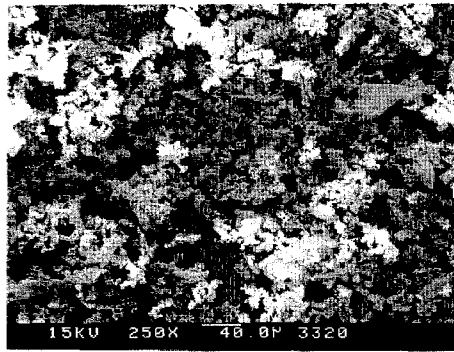
(2hours; x250)

(2hours; x2,500)

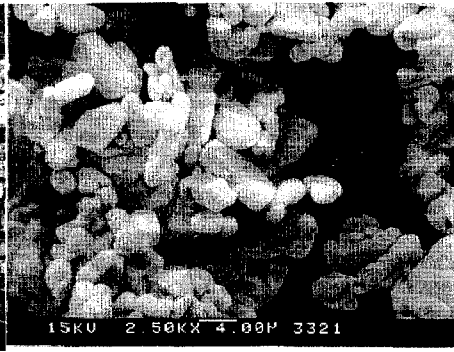


(3hours; x250)

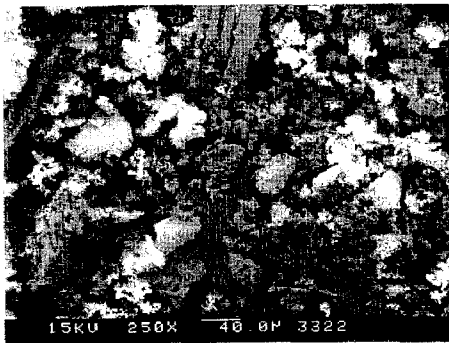
(3hours; x2,500)



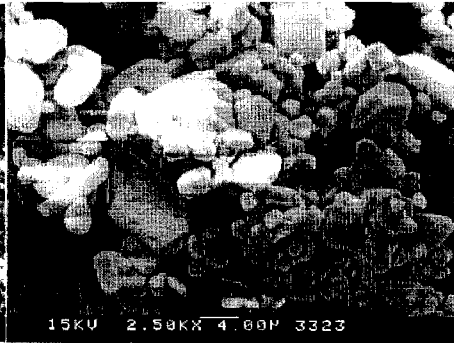
(5hours; x250)



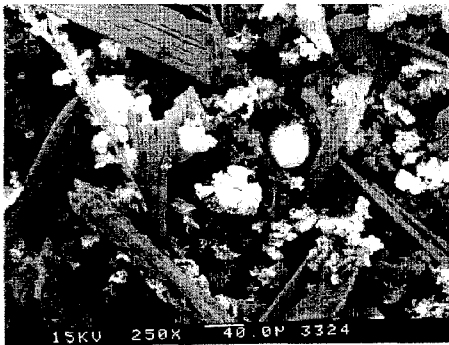
(5hours; x2,500)



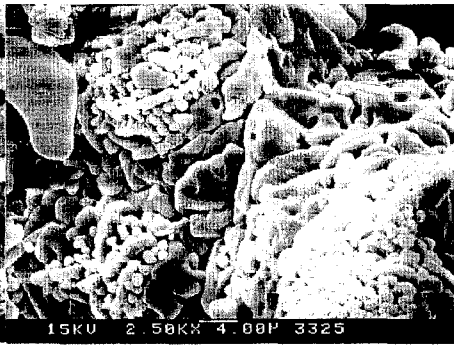
(10hours; x250)



(10hours; x2,500)



(20hours; x250)



(20hours; x2,500)

Fig. 5-17. SEM photographs of ZrO_2 formed by steam pyrohydrolysis with reaction time.

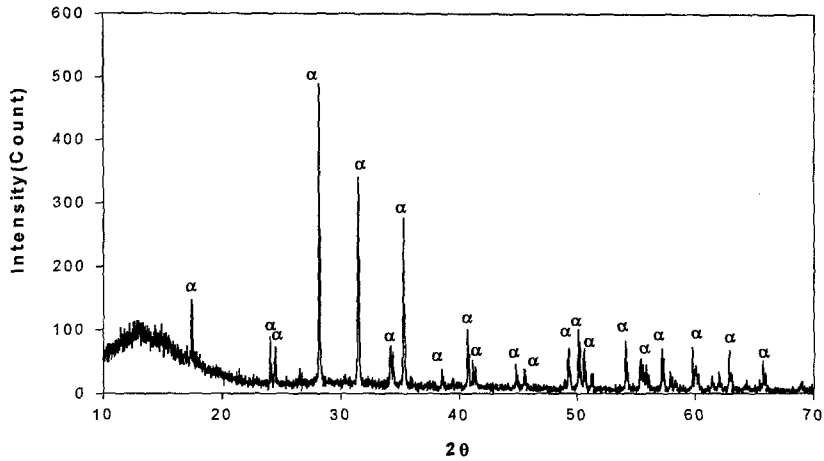


Fig.5-18. XRD pattern of ZrO_2 formed by steam pyrohydrolysis; 2hours reaction, $600^\circ C$.

(2) 수증기 공급속도의 영향

Fig.5-19는 수증기 공급속도에 따라 ZrF_4 에서 ZrO_2 산화물로 전환된 전환율을 나타내고 있다. 이때 반응조건은 Table 5-2의 실험2와 같이 온도, 반응시간, 아르곤가스 교반속도, 숙성시간을 각각 $600^\circ C$, 3시간, $100ml/min$, 2시간으로 고정한 다음 수증기 공급속도에 따른 전환율을 측정하였다. Fig.5-19에서 수증기 공급속도를 1.302, 5.712, 7.344, 16.662 ml_{-H_2O}/h 으로 증가시킬 때 전환율은 각각 84.1, 90, 98, 72.5%이었다. 즉 초기에는 공급속도를 증가시킬수록 전환율은 약간 증가하며, $7.344ml_{-H_2O}/h$ 이상 수증기 공급속도를 증가시키면 전환율은 오히려 감소한다. 이러한 현상은 초기에 수증기 농도가 증가하면 반응속도가 증가하여 전환율이 증가하지만 반응기에 공급되는 수증기 온도가 $100^\circ C$ 이기 때문에 공급속도가 크게 증가하면 반응기의 내부온도가 하강하여 용융염의 반응속도를 떨어뜨린 결과라고 판단된다.

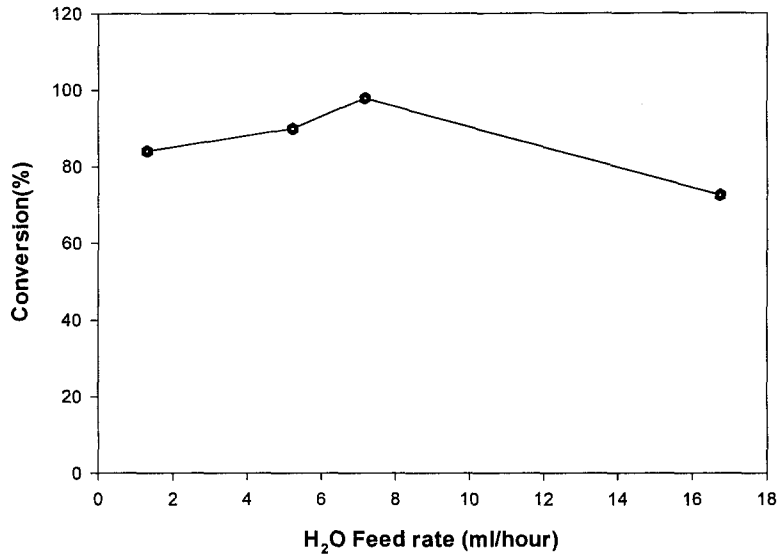


Fig. 5-19. Conversion rate of ZrO₂ with H₂O feed rate.

Fig. 5-20은 반응기에 공급된 수증기의 총량을 100% 반응했을 때 ZrO₂ 몰수 대 실제 생성된 ZrO₂ 산화물의 몰수의 비율(반응효율)이며, 그림에서 반응효율은 수증기 공급속도에 따라 각각 25.1, 4.64, 3.82, 1.25%로 수증기 공급속도가 증가함에 따라 크게 감소하고 있다. 이러한 현상은 용융염 중에 용융되어 있는 ZrF₄가 반응계면에서 반응속도가 일정함을 알 수 있다. 특히 5.712 ml/min 이상 스팀을 공급하면 계면에서 접촉효율이 크게 감소함을 알 수 있다.

Fig. 5-21은 수증기 공급속도에 따른 ZrO₂ 평균입자 크기이며, 수증기 공급속도에 따라 결정의 평균입자는 각각 11.0, 17.0, 19.4, 71.7 μm이었다. 즉 초기에는 입자의 크기가 수증기 공급속도가 증가함에 따라 입자의 크기가 약간 증가하나 수증기 공급량을 16.662 ml-H₂O/h으로 증가시킬 때 결정의 입도 크기는 71.7 μm로 크게 증가하였다. 이러한 현상은 Fig. 5-22에서도 마찬가지로 스팀의 공급량이 증가할수록 입자의 크기가 증가함을 알 수 있었다.

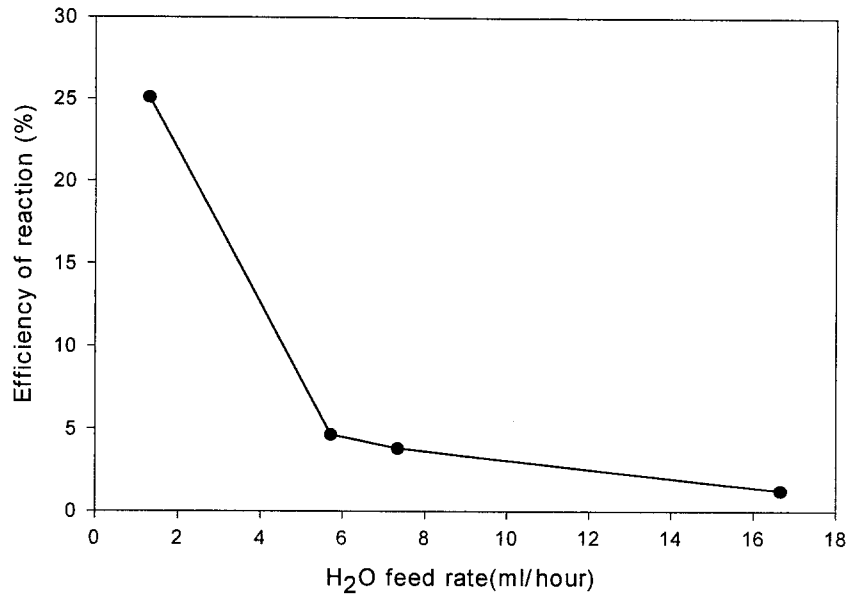


Fig.5-20. Efficiency of reaction of ZrF_4 to ZrO_2 with H_2O feed rate at $600^\circ C$.

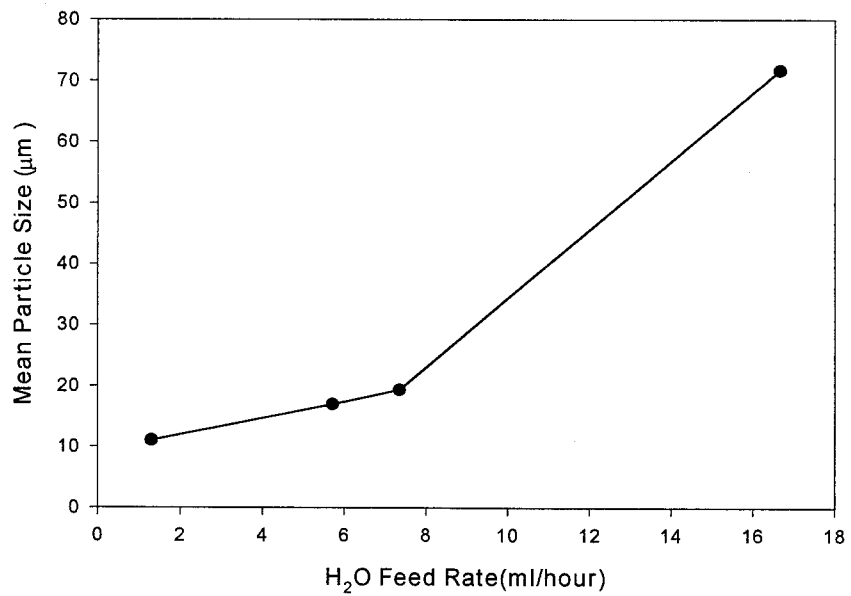
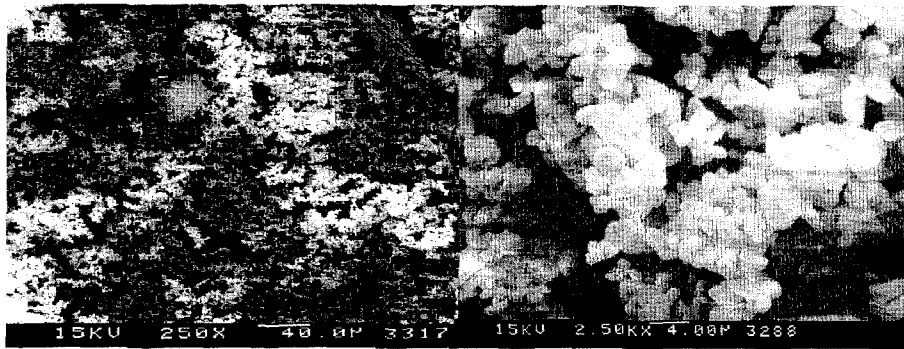


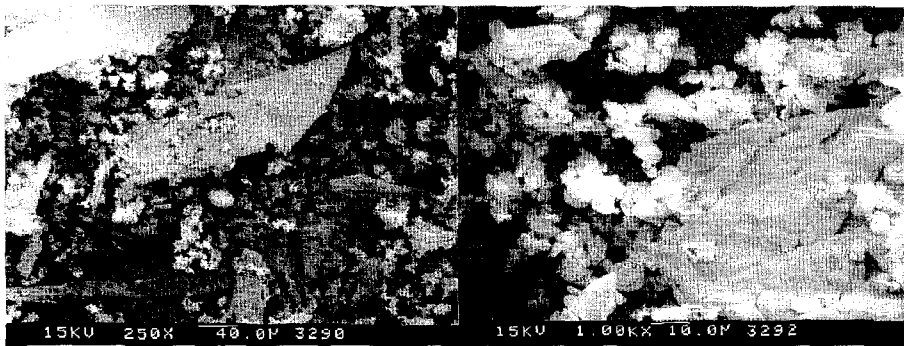
Fig.5-21. Mean particle size of ZrO_2 with H_2O feed rate.

즉 초기에 상대적으로 작은 수증기가 공급됨으로서 반응기 내의 온도차가 적어 결정성장이 주로 구형을 이루고 있다. 그러나 수증기의 공급량이 증가하면 반응기내의 온도차가 크게되어 결정성장은 판상형을 이루기 때문에 결정입자의 크기가 상대적으로 크게 된다. Fig.5-23은 ZrF_4 를 열가수분해하여 제조된 시료를 진공 증류시켜 얻은 잔유물을 XRD 분석한 결과이다. 분석 결과, 진공증류 후 잔유물은 모두 ZrO_2 산화물임을 확인할 수 있었다.



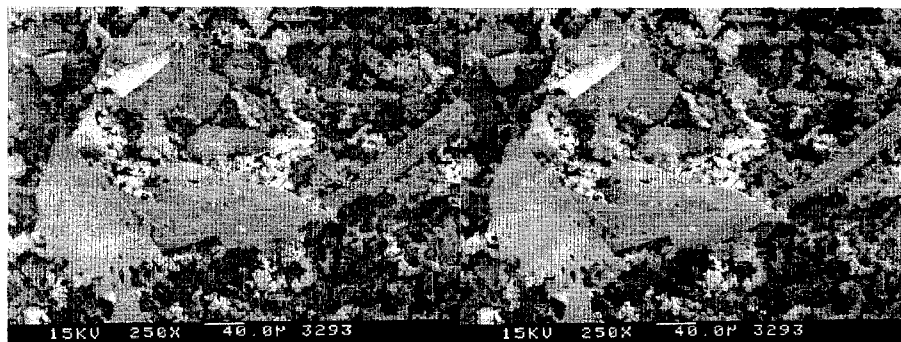
(1.302 ml-H₂O/hour; x250)

(1.302 ml-H₂O/hour; x2,500)



(5.712 ml-H₂O/hour; x250)

(5.712 ml-H₂O/hour; x2,500)



(7.344 ml-H₂O/hour; x250)

(7.344 ml-H₂O/hour; x2,500)



(16.662 ml-H₂O/hour; x250)

(16.662 ml-H₂O/hour; x2,500)

Fig.5-22. SEM photographs of ZrO₂ formed with H₂O feed rate by steam pyrohydrolysis.

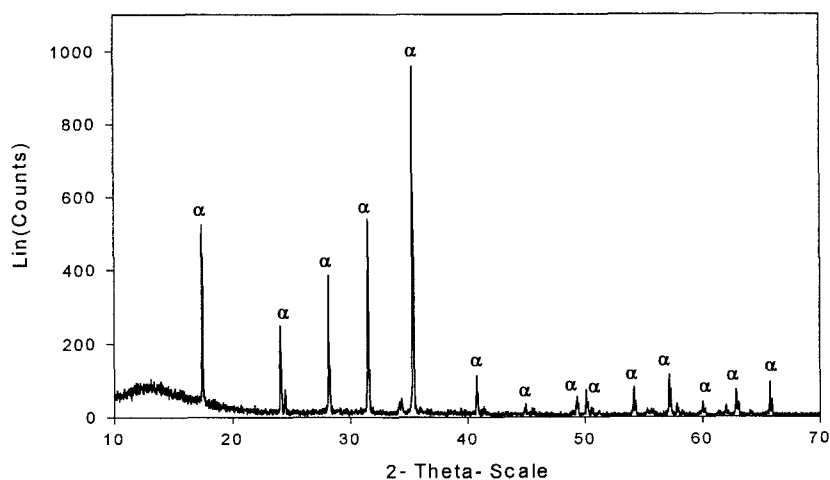


Fig.5-23. XRD pattern of ZrO₂ formed by steam pyrohydrolysis; 16.7ml-H₂O/h, 600°C.

(3) 반응온도의 영향

Fig. 5-24는 반응온도에 따라 ZrF_4 에서 ZrO_2 산화물로 전환된 전환율을 나타내고 있다. 이때 반응조건은 Table 5-2의 실험1과 같이 수증기 공급속도, 반응시간, 아르곤가스 교반속도, 숙성시간을 각각 $0.1365 \text{ ml-}_{H_2O}/\text{min}$, 3시간, $100 \text{ ml}/\text{min}$, 4시간으로 고정하여 반응온도에 따른 전환율을 측정하였다. Fig. 5-24에서 반응온도를 500, 600, 700, 800, 900°C 로 증가시킬 때 전환율의 변화는 각각 80, 97.9, 98.7, 98.9, 87.6% 이었다. 즉 500°C 에서 전환율이 80%에서 600°C 로 온도를 증가시킬 때 전환율은 97.9%로 17.9%가 증가하였다. 증가하는 이유는 용융염의 온도가 500°C 에서 600°C 로 증가하면 용융염의 점도가 낮아지고 반응속도가 증가하여 전환율이 증가하는 것으로 판단된다. 그리고 600°C 에서 800°C 온도 범위에서는 약 99%정도의 전환율을 보이고 있어 완전히 반응이 종결된 것으로 판단된다. 그러나 900°C 에서는 고온임에도 불구하고 전환율이 오히려 87.6%로 감소하였다. 감소 이유는 용융염의 온도를 900°C 로 가열할 때 ZrF_4 의 휘발량이 크기 때문으로 판단되며 실제 반응성은 온도가 높을수록 더욱 증가될 것으로 판단된다. Fig. 5-25는 동일 조건에서 반응온도에 따라 결정의 평균 입자 크기 변화를 보여주고 있다. 그림에서 반응온도가 증가할수록 입자의 크기가 증가하고 있다. 특히 700°C 에서 900°C 로 온도가 증가할 때는 평균입자 크기가 더욱더 커진 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 앞의 설명처럼 주입되는 수증기온도와 용융염의 온도의 차가 커질수록 결정입자의 성장이 판상형으로 성장하기 때문으로 생각된다. Fig. 5-26은 반응온도에 따라 결정입자 크기의 분율을 표시하고 있다. 그림에서 반응온도가 낮을수록 작은 입자크기의 분율은 크고 상대적으로 큰 입자 분포는 적다. 그러나 반응온도가 높을수록 큰 입자의 분율은 증가하고 있음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 5-27은 반응온도에 따라 성장한 결정입자의 SEM 사진이다. 사진에서 온도가 증가할수록 ZrO_2 결정입자 모양이 침상형 또는 판상형으로 성장하고 있음을 알 수 있었다. 즉 반응온도가 증가할수록 입자의 크기는 증가하나 전환율은 700°C 이상에서 큰 차이가 없었다.

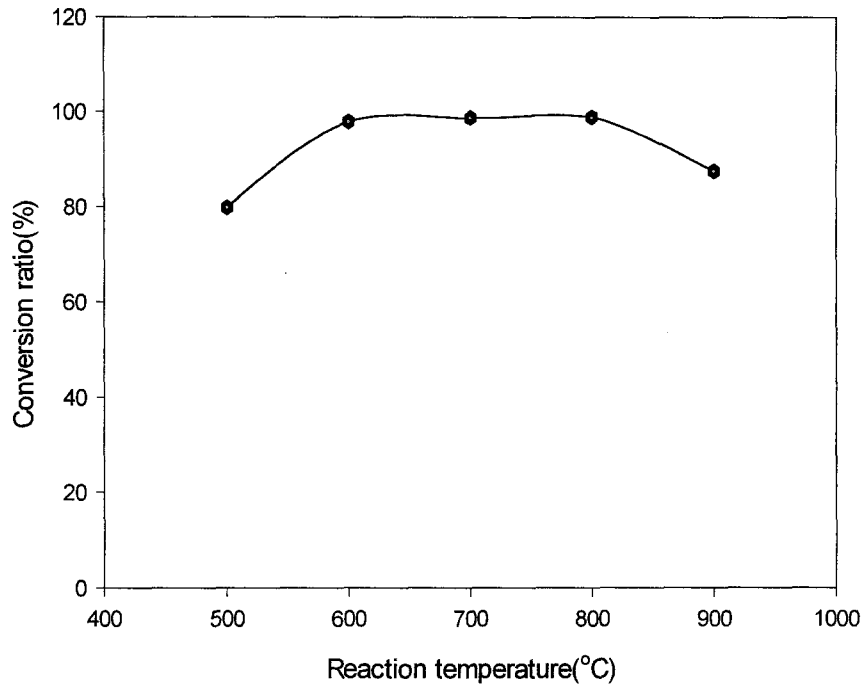


Fig. 5-24. Conversion ratio with reaction temperature.

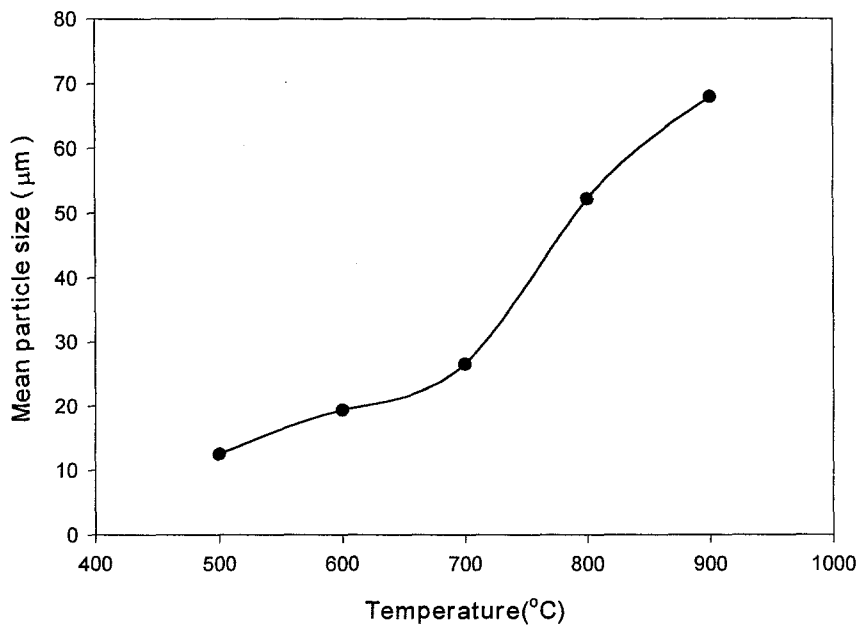


Fig. 5-25. Mean particle size of ZrO_2 with temperature.

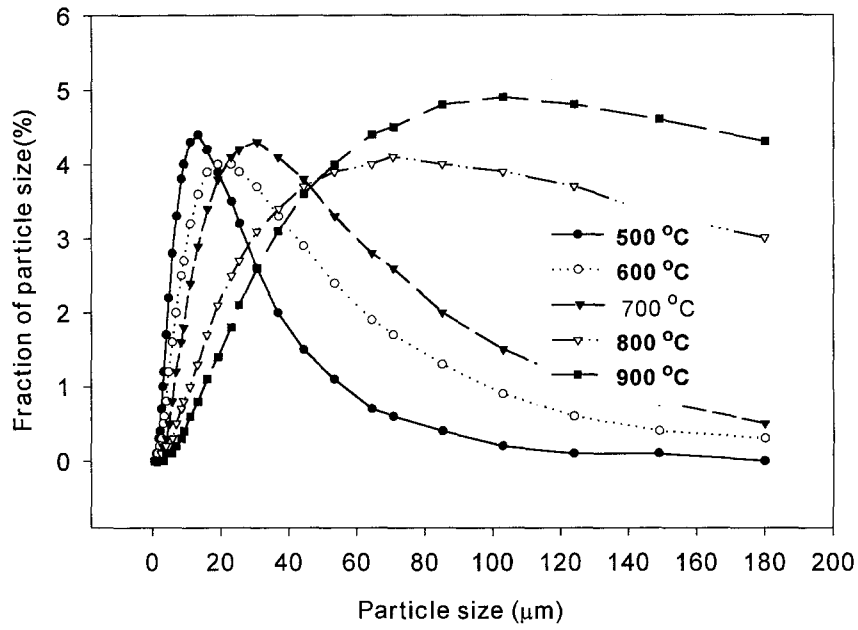
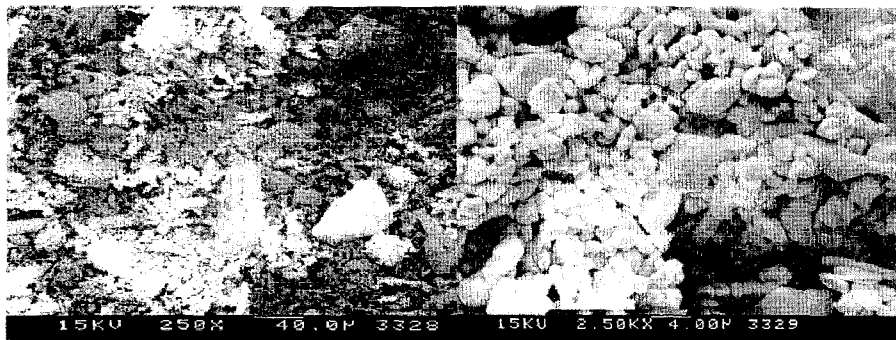
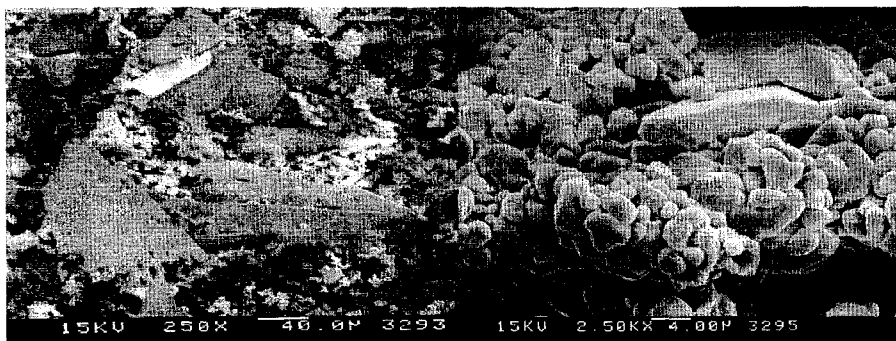


Fig.5-26. Particle size distribution of ZrO_2 with reaction temperature.



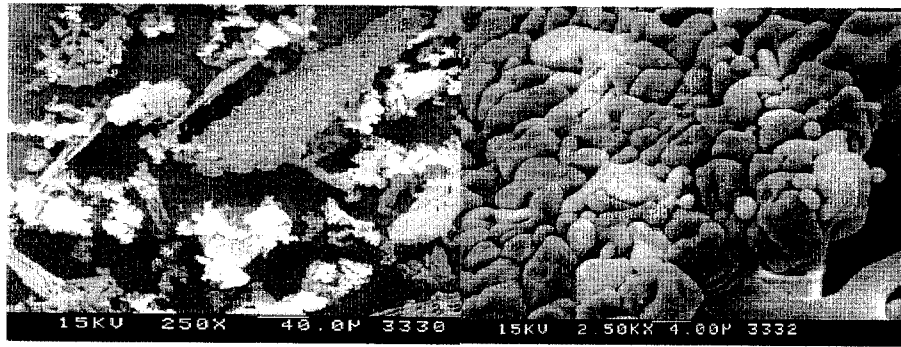
(500 °C; x250)

(500 °C; x2,500)



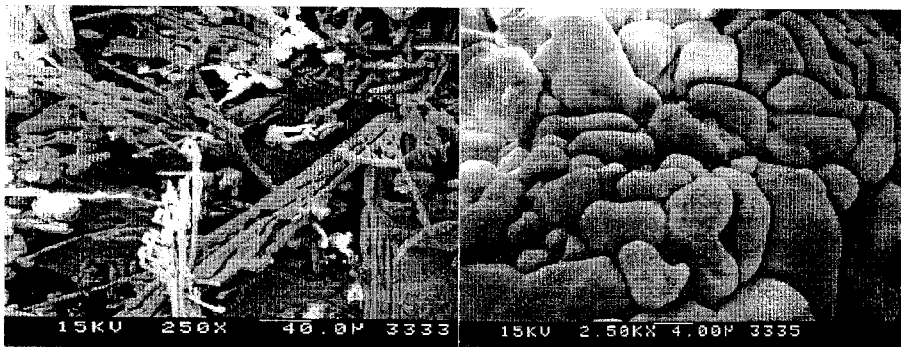
(600 °C; x250)

(600 °C; x2,500)



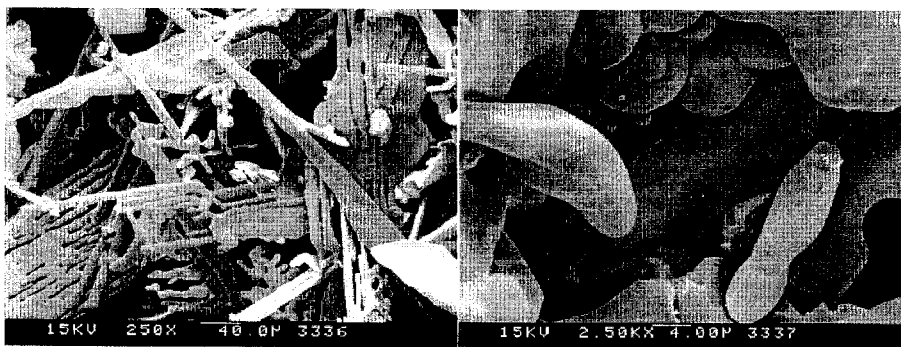
(700°C; x250)

(700°C; x2,500)



(800°C; x250)

(800°C; x2,500)



(900°C; x250)

(900°C; x2,500)

Fig.5-27. SEM photographs of ZrO_2 formed with temperature by pyrohydrolysis.

(4) 아르곤가스 공급속도의 영향

Fig. 5-28은 아르곤가스를 이용하여 내부 반응기의 용융염을 교반시킬 때 아르곤가스 공급속도에 따라 ZrF_4 에서 ZrO_2 산화물로 전환되는 전환율을 나타내고 있다. 반응조건을 Table 5-2의 실험4와 같이 일정하게 하고 아르곤가스 공급속도에 따른 전환율을 측정하였다. Fig. 5-28에서 아르곤가스 공급속도를 0, 30, 70, 150 ml/min으로 증가시킬 때 전환율의 변화는 각각 63.7, 88.7, 99, 99.9% 이었다. 용융염을 혼합하기 위한 아르곤가스 공급이 없는 상태에서 전환율이 63.7 %로 비교적 높은 이유는, 고온에서 용융염의 대류현상에 의한 교반과 함께 수증기가 용융염 속으로 확산되기 때문으로 생각된다. 그리고 아르곤가스 공급속도가 증가할수록 전환율이 증가하여 70ml/min일 때 전환율은 99%이었고, 아르곤가스 공급속도가 150 ml/min일 때 전환율은 99.9%로 70 ml/min일때의 전환율과 거의 변화가 없었다. 즉 용융염의 표면에서 기-액 반응 시 아르곤가스를 일정 공급속도(70 ml/min)까지는 공급속도와 전환율이 비례하지만, 일정 공급속도 이상에서는 열가수분해 반응이 거의 완결되어 전환율의 변화가 없었다.

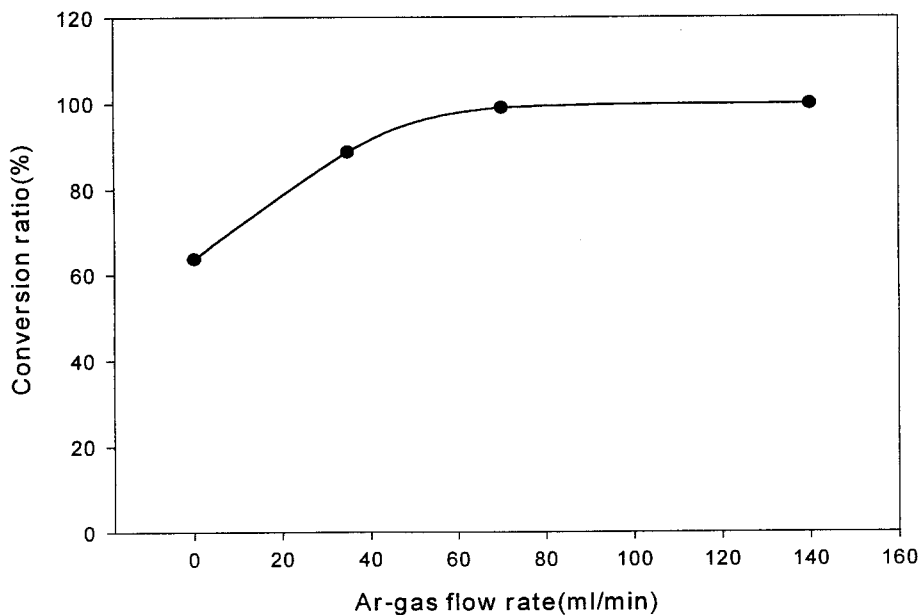


Fig. 5-28. Conversion ratio of with Ar-gas flow rate.

Fig. 5-29는 아르곤가스 공급속도에 따른 ZrO_2 평균입자이다. 그림에서 아르곤 가스 공급속도가 0, 35, 70 ml/min로 증가할수록 입자의 평균입자 크기가 각각 12.2, 14.0, 19.4 μm 로 약간 증가하지만 150 ml/min에서는 평균 입도 크기가 13.51 μm 로 감소하는 경향이 있다. 그러나 Fig. 5-30의 입자크기의 분포를 보면 아르곤가스의 공급속도에 큰 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. Fig. 5-31에서 SEM 사진을 비교하면 공급속도와 관계없이 주로 10 μm 정도의 주상형과 구형의 결정입자로 분포하고 있었다. 그리고 아르곤가스 공급이 없을 때 용융염의 온도가 기-고 경계면을 중심으로 온도차가 존재하기 때문에, 결정입자의 크기가 구형 또는 주상형으로 거의 일정하다. 그러나 아르곤가스 공급속도가 증가할수록 용융염 내부의 온도차가 증대되어 판상형 결정입자의 분포가 많아지고 있다. 따라서 본 실험에서 공급된 아르곤가스 공급속도 범위에서 평균입도 분포는 큰 차이가 없으나, 아르곤가스공급속도가 증가함으로써 전환율이 증가하며 판상형의 결정입자가 약간 증가되는 경향이 있다.

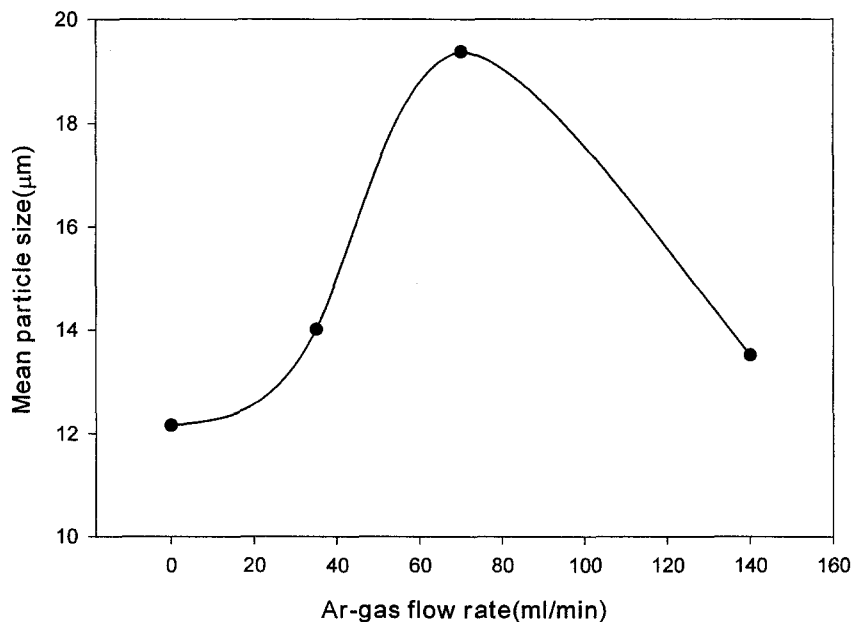


Fig. 5-29. Mean particle size of ZrO_2 with Ar-gas flow rate.

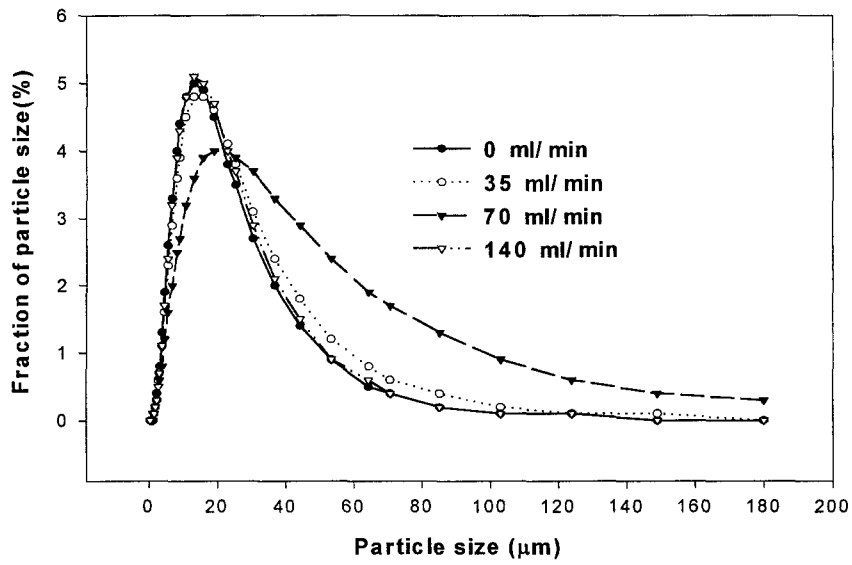
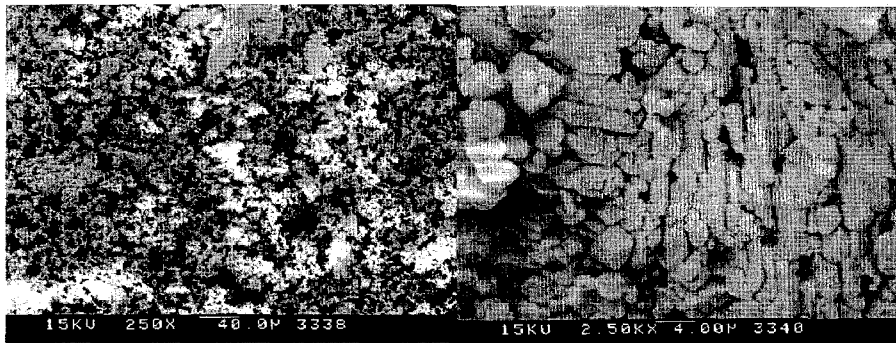
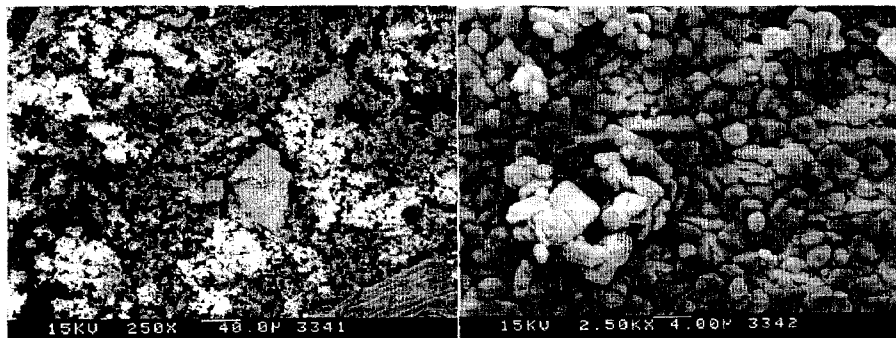


Fig.5-30. Particle size distribution of ZrO₂ with Ar-gas flow rate.



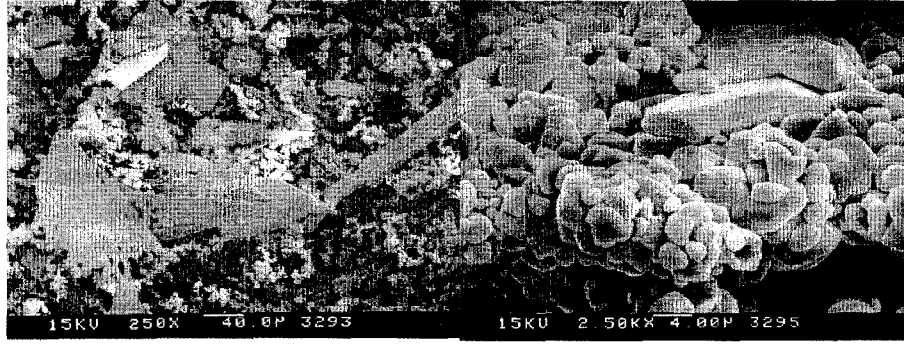
(0 ml/min; x250)

(0 ml/min; x2,500)



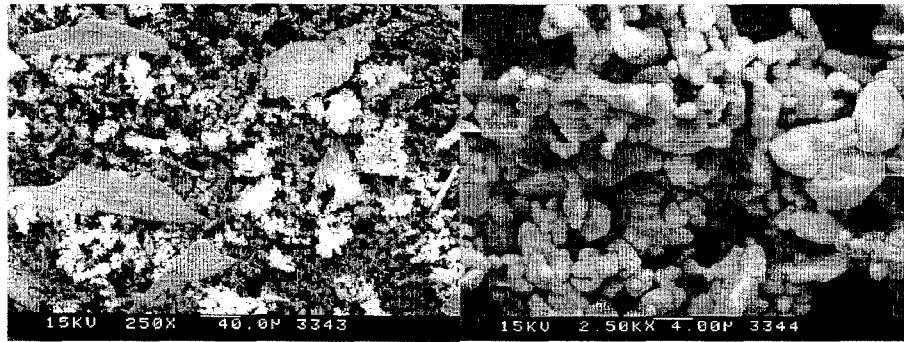
(35ml/min; x250)

(35ml/min; x2,500)



(70 ml/min; x250)

(70 ml/min; x2,500)



(140 ml/min; x250)

(140 ml/min; x2,500)

Fig.5-31. SEM photographs of ZrO_2 formed by pyrohydrolysis with Ar gas flow rate.

(5) 냉각시간의 영향

Fig.5-32는 열가수분해 반응을 중단한 다음 반응온도를 $600^{\circ}C$ 에서 $40^{\circ}C$ 까지 냉각시키는 냉각속도에 따른 ZrO_2 산화물로 전환되는 전환율을 나타내고 있다. 이때 반응조건은 Table 5-2의 실험5와 같이 일정한 반응조건에서 냉각시간에 따른 전환율을 측정하였다. Fig.5-32에서 냉각 시간을 1, 2, 4, 7, 10시간으로 증가시킬 때 전환율의 변화는 각각 90.7, 96, 97, 90.6, 90.3%이었다. 그림에서 숙성시간에 관계없이 전환율은 거의 일정하며 평균 전환율은 93.1% 정도였다.

Fig.5-33은 냉각시간에 따른 ZrO_2 평균입자 크기이며, 냉각시간이 1, 2,

3, 7, 10시간일 때 평균 입자크기는 각각 16.5, 18.1, 19.4, 20.4, 22.1 μm 이었다. 즉 냉각 속도가 느릴수록 결정 입자의 평균 크기는 증가하였다. Fig.5-34는 냉각 시간에 따른 결정입자 크기의 분포를 나타내며, 그림에서 냉각시간이 길어질수록 상대적으로 큰 입자의 분율이 증가하고 있다. 이러한 현상은 냉각시간이 길수록 상대적으로 숙성시간이 길게 되어 ZrO_2 결정 성장이 장시간 진행되기 때문으로 생각된다.

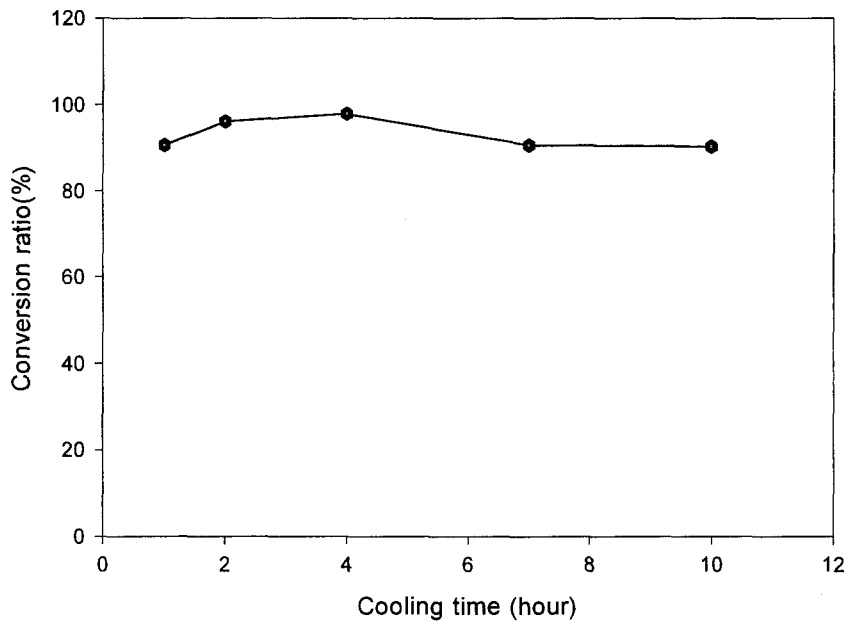


Fig.5-32. Conversion ratio with cooling time.

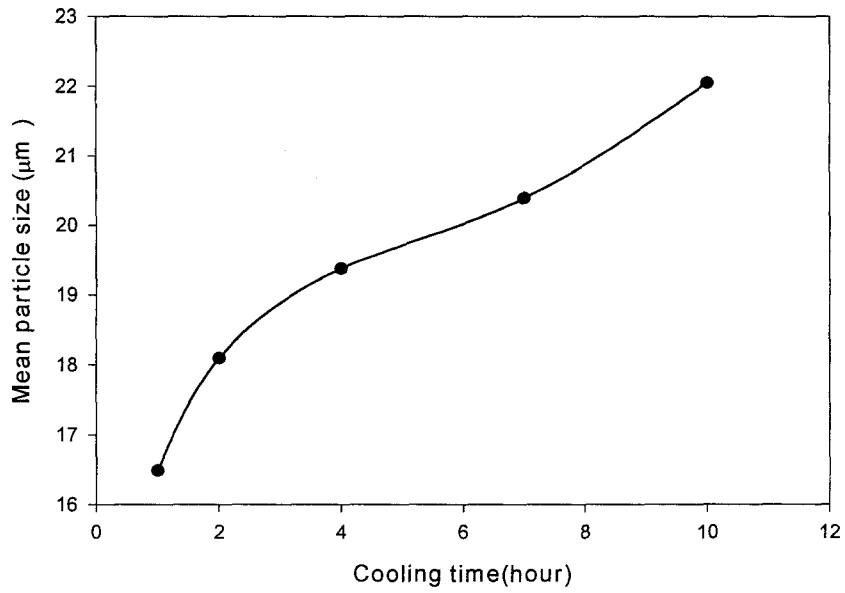


Fig.5-33. Mean particle size of ZrO₂ with cooling time.

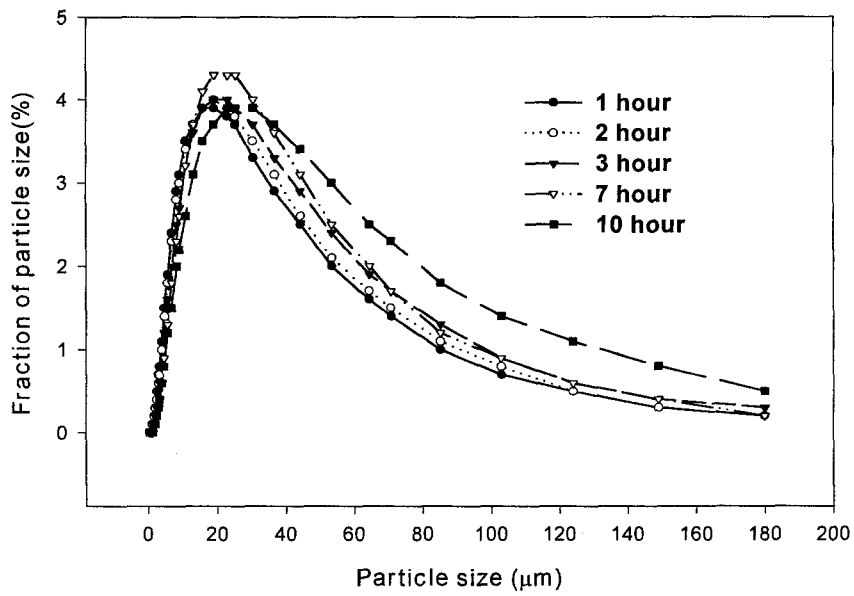
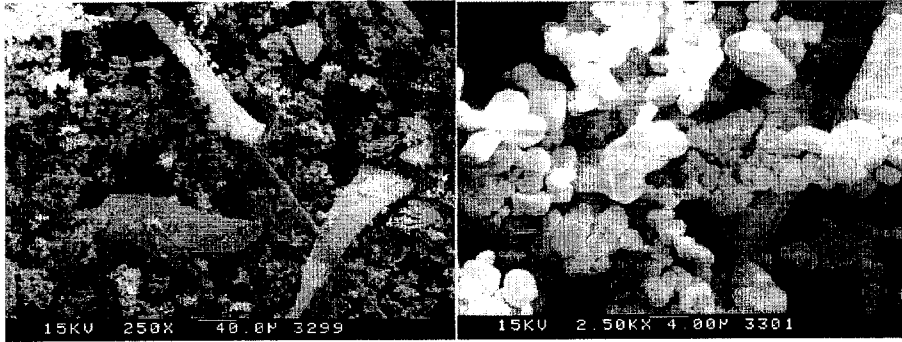


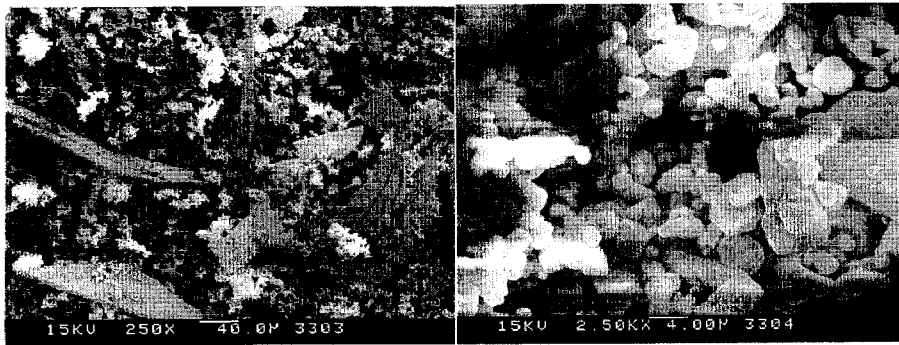
Fig.5-34. Particle size distribution of ZrO₂ with cooling time.

Fig. 5-35는 냉각시간에 따른 SEM사진이다. 사진에서도 냉각시간이 길어질수록 구형 및 판상형의 입자 크기가 상대적으로 크게 나타나고 있다.



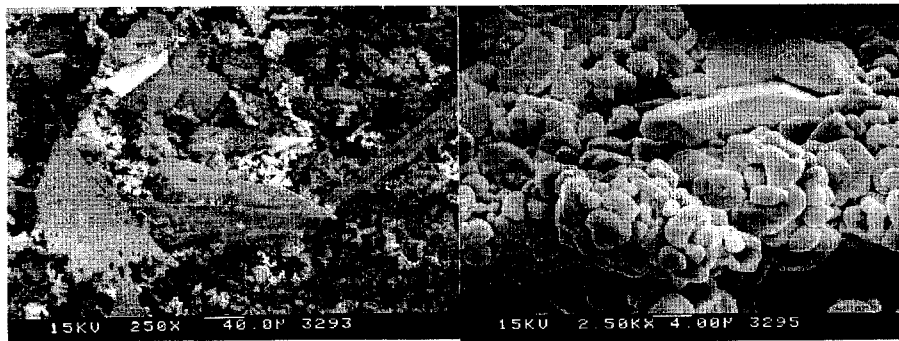
(1hour; x250)

(1hour; x2,500)



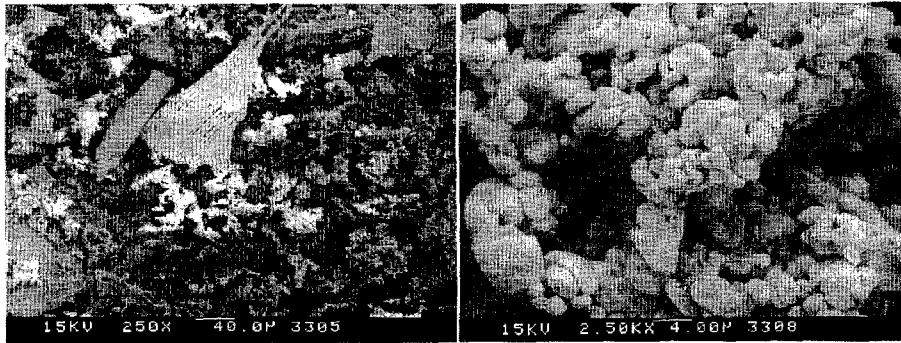
(2hours; x250)

(2hours; x2,500)



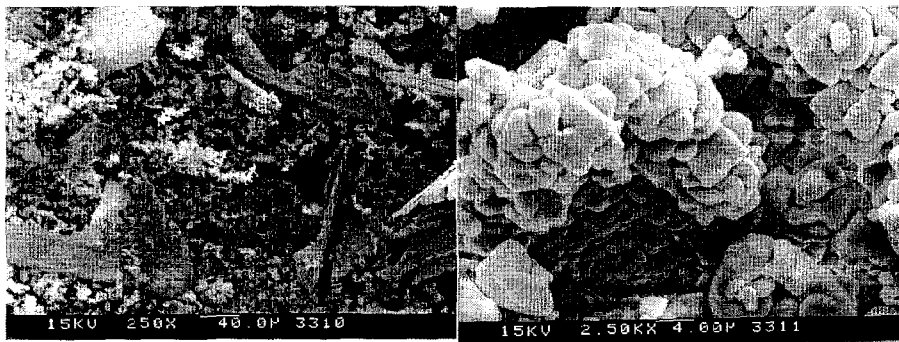
(4hours; x250)

(4hours; x2,500)



(7hours; x250)

(7hours; x2,500)



(10hours; x250)

(10hours; x2,500)

Fig.5-35. SEM photographs of ZrO_2 formed by steam pyrohydrolysis with cooling time.

3. LiF-BeF₂-ZrF₄/ZrO₂ 용융염에서 증류수를 이용한 ZrO₂ 침출

가. 실험

(1) 시약

용융염용으로 사용한 LiF, BeF₂와 산화물 제조 시약인 ZrF₄는 순도 99.95%인 Aldrich사 제품을 사용하였다. 초기 시료에 존재할 수 있는 산화물을 제거하기 위하여 사용한 NH₄F는 순도 95%인 일본 Shinyo 순정 화학사 제품을 사용하였다. 산화물 용해 실험용 ZrO₂는 순도 99.99%인 Aldrich사 제품을 사용하였다. 산화물을 침출(leaching)시키기 위한 증류수는 1차 증류하여 사용하였다. 그리고 용융염 제조 시 반응기에 공급한 불활성 기체는 고순도(99.999%) 아르곤(Ar) 가스를 사용하였다.

(2) 시료 제조장치

본 실험에서 침출 실험에 사용할 용융염을 제조하기 위한 제조장치는 Fig.5-9와 Fig.5-10에서 설명한 것과 같다. 주요 구성 부분으로는 전기로와 반응기, 증기발생 및 공급장치, 아르곤 가스공급장치와 배출가스 포집장치, 그리고 기록장치 등으로 구성되어 있다. 반응기의 재질은 불소화합물에 내부식성이 강한 니켈 금속 도가니를 사용하였다. 증기량 조절은 master flex pump를 이용하여 증류수를 정량적으로 증기 발생장치에 주입하였다. 아르곤 가스는 유량계(flowmeter)를 사용하여 정량적으로 주입하였다.

(3) 시료 제조

(가) LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염 제조

LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염을 제조하기 위하여 시료 조성을 LiF-BeF₂-ZrF₄ (62.3-30.7 -7 mol%)로 배합한 시료 19.5g과 NH₄F 1.8g을 유리병에 넣어 혼합하였다. NH₄F는 초기 시료에 존재할 수 있는 산화물을 불화(fluorination)시켜 제거하기 위하여 사용하였다[5-2]. 혼합시료를 니켈 용기에 담아 반응기에 넣고 아르곤가스를 100ml/min 속도로 주입하면서 온도를 서서히 증가(7°C/min)시켰다. 그리고 700°C까지 반응기 내부온도를 올려 1시간 동안 유

지시킨 다음 아르곤가스 분위기에서 다시 상온으로 냉각(5°C/min)시켰다. 제조된 용융염 시료는 수분에 노출되는 것을 방지하기 위하여 데시케이터에 보관하였다. 그리고 제조된 용융염 시료의 화합물 형태 및 반응정도를 확인하기 위하여 Siemens사의 X-선 회절분석기(XRD, D-500)를 사용하였다. XRD 분석 시 용융염 시료는 막자사발에서 파쇄하여 분말상태로 분석하였다. 이때 기기의 광원은 $CuK\alpha$, 전압은 40kV, 전류는 40mA를 사용하였고 주사범위 (2θ)는 값이 15-70° 이었다.

(나) LiF-BeF₂-ZrF₄/ZrO₂ 용융염 제조

LiF-BeF₂ 용융염에서 ZrF₄를 열가수분해시켜 제조한 ZrO₂ 산화물을 포함하는 용융염을 제조한 제조장치 및 방법은 (가)항의 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염 제조장치 및 방법과 같다. 그러나 한가지 상이한 점은 반응기에 증기공급을 위하여 내부온도가 500°C인 증기발생장치에 증류수를 0.223 ml/min 속도로 master flex pump를 이용하여 공급하였다. 그리고 동시에 증기발생장치에 아르곤가스를 공급하기 위하여 유량계를 이용하여 100 ml/min속도로 공급하였다. 또한 용융염은 아르곤가스를 이용하여 70 ml/min 속도로 교반하였다. ZrO₂ 산화물 제조과정은 600°C에서 LiF-BeF₂-ZrF₄ 혼합물을 용융시켜 용융상태로 만든 다음 500°C로 예열된 증기와 Ar가스를 공급하면서 2시간 반응시켰다. 산화반응이 종료된 용융염은 상온으로 냉각(5°C/min)시켰다. 그리고 제조된 용융염에서 ZrO₂ 산화물을 확인하기 위하여 2.가.(2).다.의 XRD 분석 방법과 동일하게 분석하였다.

(4) 용융염 침출 실험

(가) LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염 용해

LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염의 용해도 측정을 위하여, 30ml 유리병에 증류수 20 ml씩을 채운 후 각각의 유리병에 용융염을 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5g씩 넣고 상온에서 100시간 용해시켰다. 그리고 순수한 ZrO₂의 용해도 측정은 20 ml 증류수에 0.2, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5g씩 넣고 상온에서 100시간 용해시켰다. 용해된 수용액은 모두 cellulose nitrate membrane filter (Whatman, pore size : 0.45 μm)를 이용하여 진공 여과시켰다. 여과액에 용해되어 있는 리튬, 베릴륨, 지르코

높은 농도를 측정하기 위하여 리튬금속은 Perkin Elmer사의 model AAS-3100인 원자흡수분광분석기(AAS)를 이용하여 분석하였다. 그리고 베릴륨, 지르코늄금속을 분석하기 위하여 Jobin Yvon(프랑스)사의 model JY-38 plus인 유도결합플라즈마 분광분석기(ICP)를 이용하여 분석하였다. 그리고 여과한 후, 여과지에 남은 ZrO_2 산화물의 수분을 완전하게 제거하기 위하여, ZrO_2 산화물의 결정입자의 형태에 손상이 없을 정도의 온도인 $150^\circ C$ 전기오븐에서 48시간 건조시켜 전자저울로 무게를 측정하였다.

(나) $LiF-BeF_2-ZrF_4/ZrO_2$ 용융염에서 ZrO_2 침출

$LiF-BeF_2-ZrF_4$ 용융염을 열가수분해시켜 제조한 ZrO_2 산화물을 포함하는 $LiF-BeF_2-ZrF_4$ 용융염에서, ZrO_2 산화물을 증류수로 침출시키기 위한 실험은 앞의(가)항에서 기술한 $LiF-BeF_2-ZrF_4$ 용융염의 용해실험 방법과 비슷하다. 상이한 점은 20ml 증류수에 용융염 시료를 각각 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5g 씩 주입하여 100시간동안 침출시켰다. 침출 실험을 할 때 용액은 결정입자의 손상을 방지하기 위하여 약 3시간 간격으로 유리병을 가볍게 흔들어 교반하였다. 100시간 침출시킨 용액은 진공 여과하였다. 그리고 여과지에 남은 잔류물을 증류수로 4-5회 세척한 다음, 상온상태의 데시케이터에서 72시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료의 화합물 및 결정입자 형태를 확인하기 위하여 각각 XRD 및 주사전자현미경(SEM) 분석을 실시하였다. 이때 사용된 SEM은 Akashi Beam Technology사의 model D-130S를 사용하였고, 분해능을 고려하여 전압은 10kV와 15kV에서 분석하였다.

(5) 침출시간 측정

열가수분해시켜 제조된 ZrO_2 산화물을 포함하는 $LiF-ZrF_2-ZrF_4$ 용융염을 증류수에 침출시킬 때 용해시간을 단축시키기 위하여 최적 용해시간을 결정할 필요가 있었다. 본 실험은 150ml 유리병 6개에 증류수 100 ml을 채우고 용융염 시료 0.5g씩 넣었다. 그리고 고체시료의 입체효과에 따라 용해 속도에 미치는 영향을 고려하여 주입된 시료의 용융염 크기는 5(w) x 5(1) x 5(h) mm로 잘라서 주입하였다. 시료 6개를 상온에서 각각 2.5, 5, 10, 22, 31, 76시간씩 용해시켰다. 그리고 정해진 용해시간에 따라 용해시킨 용액을 진공 여과하였다. 여과액에 용해되어 있는 리튬, 베릴륨, 지르코늄 농도 측정은 3. 가. (4). (가). 와 같이 AS, ICP분석을 실시하였다.

나. 실험 결과

(1) 제조된 용융염 시료분석

제조된 용융염을 증류수에 용해 또는 침출시키기 위하여 먼저 용융염의 화합물 형태를 확인하였다. 본 실험에서는 $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ZrF}_4$ (62.3-30.7-7mol%) 조성의 혼합물을 첫째 아르곤가스분위기에서 용융시켜 제조한 용융염과 둘째 열가수분해 반응으로 제조한 용융염을 각각 상온으로 냉각시켜 XRD 분석하였다. 전자의 경우 XRD분석 결과는 Fig. 5-36과 같이 Li_2BeF_4 와 Li_2ZrF_6 화합물 형태로 존재하였다. 이 결과는 문헌에 제시한 $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ZrF}_4$ 상평형도에서 600°C 일 때 Li_2BeF_4 와 Li_2ZrF_6 화합물 형태로 존재하는 것과 일치하였다 [5-10]. 후자의 경우 XRD 분석 결과는 Fig. 5-37과 같이 Li_2BeF_2 , Li_2ZrF_6 , ZrO_2 화합물 형태로 존재하였다.

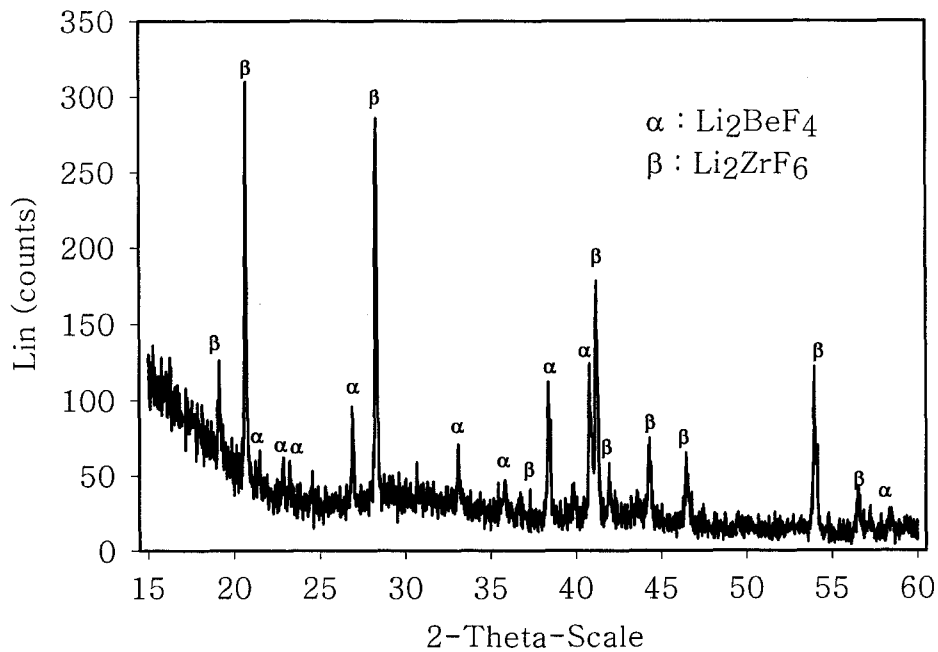


Fig. 5-36. XRD patterns for $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ZrF}_4$ molten salt.

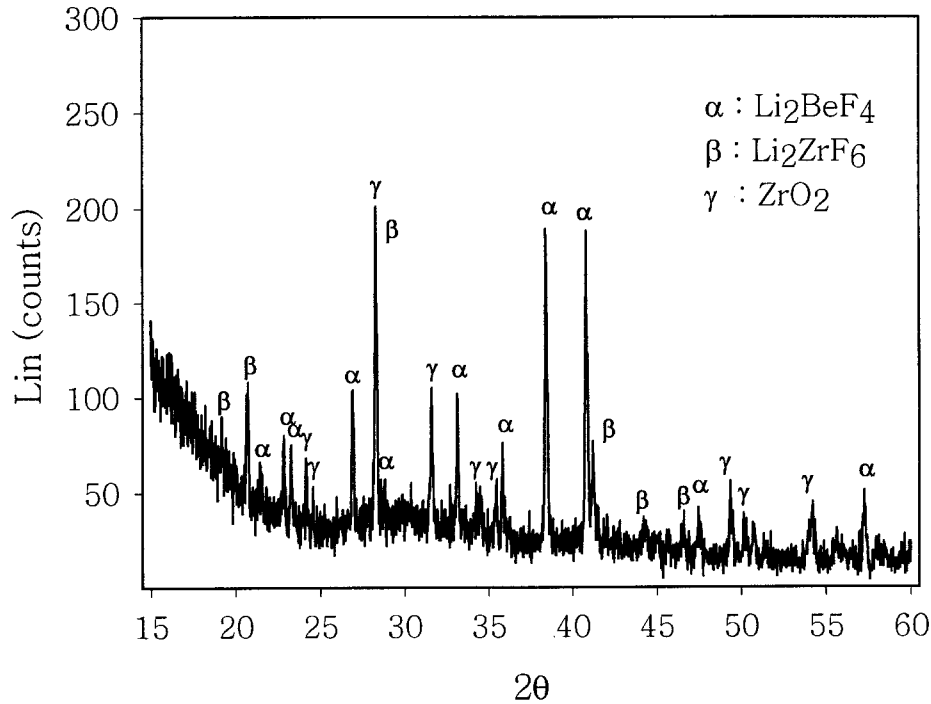


Fig.5-37. XRD patterns of $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ZrF}_4$ molten salt and after made by pyrohydrolysis; 2 hours, 600°C .

즉 100% 아르곤가스 분위기에서 제조된 용융염은 열가수분해 반응이 없어 ZrO_2 산화물이 생성되지 않았음을 알 수 있었다. 그러나 수증기와 아르곤 가스가 혼합된 분위기에서 열가수분해된 용융염은 반응식(5-2)와 같이 ZrF_4 가 ZrO_2 로 산화되고 일부 미 반응한 ZrF_4 는 Li_2ZrF_6 화합물 형태로 존재하였다. 그리고 Fig.5-37에서 LiF 와 BeF_2 화합물은 반응온도 600°C 에서는 Li_2O 나 BeO 와 같은 열가수분해 반응이 일어나지 않고 있음을 알 수 있었다. 따라서 Li_2BeF_4 , Li_2ZrF_6 형태로 존재하는 용융염에서 ZrO_2 화합물을 회수하기 위하여 상기 3가지 형태의 화합물이 증류수에서 용해되는 특성을 확인할 필요가 있다. 만일 기존의 문헌에 보고되는 것과 같이, ZrO_2 산화물이 증류수에 불용성이고 나머지 Li_2BeF_4 , Li_2ZrF_6 화합물이 증류수에 가용성이면 열가수분해 반응으로 제조한 ZrO_2 산화물을 증류수에 선택적으로 침출시킬 수 있을 것이다.

(2) LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염 용해

Fig. 5-38은 아르곤가스 분위기에서 제조한 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염 시료 ((3)의(가)항 참조)를 20ml 증류수에 100시간 용해시킨((4)의(가)항 참조) 결과이다. Fig. 5-38에서 실선은 20 ml 증류수에 주입된 용융염이 100% 용해 되었다고 가정할 때 예상되는 리튬, 베릴륨, 지르코늄금속농도를 계산한 계산값(C_{ci})이며, 점선은 주입된 용융염이 20 ml 증류수에 실제 용해되어 있는 리튬, 베릴륨, 지르코늄금속이온 농도를 측정된 측정값(C_{mi})이다. 일반적으로 용해도는 특정 온도에서 일정부피의 용매에 녹아 평형상태에 있는 용질을 질량 혹은 몰수로 나타낸다. 그러나 본 연구에서는 식(5-8)처럼 각 금속의 계산값과 측정값의 비율 즉 용해율(SR_i)을 이용하여 용융염이 증류수에서 용해되어 있는 용해상태를 표시하고자 하였다.

$$SR_i(\%) = \frac{C_{mi}}{C_{ci}} \times 100 \quad (5-8)$$

C_{mi} : 증류수에 용융염을 용해시켜 용액 중 *i* 금속 측정농도(ppm)

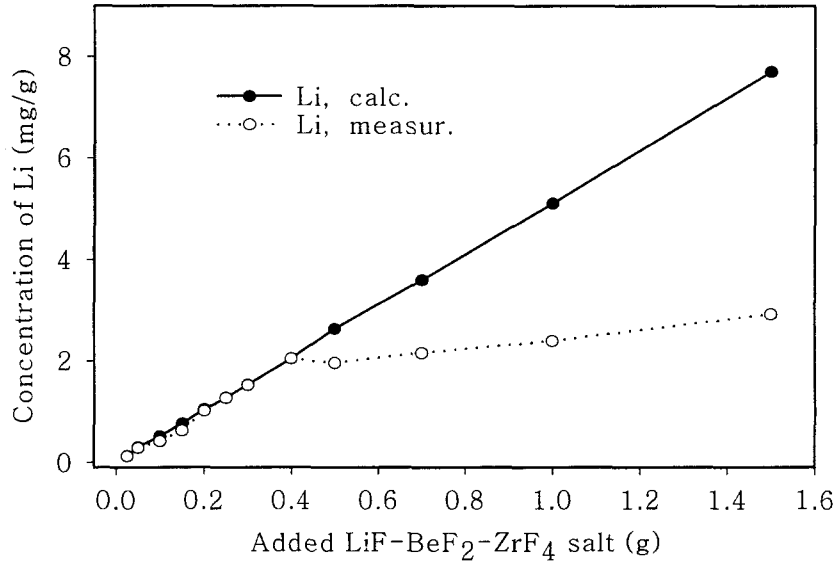
C_{ci} : 증류수에 주입한 용융염 중 *i* 금속 계산농도(ppm)

i : 용융염에 포함된 금속 화학종

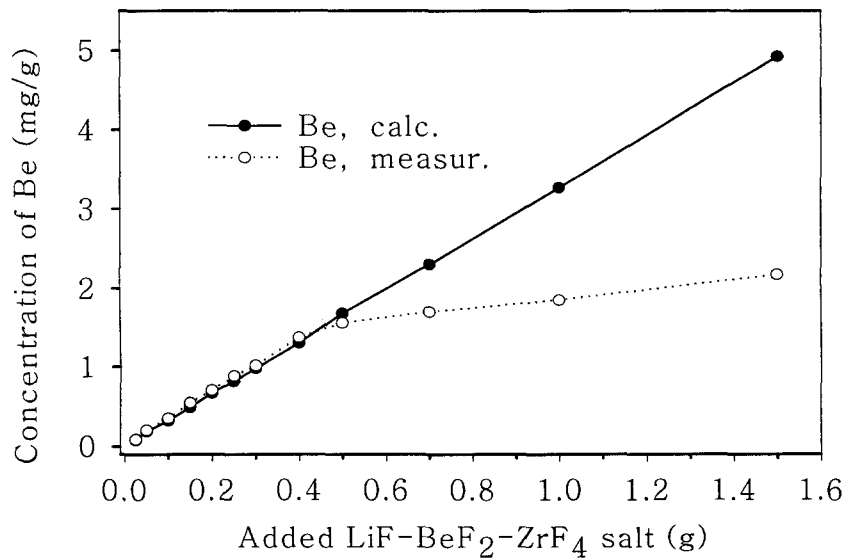
식(5-8)에서 정의한 용해율을 이용하여 용액의 불포화상태와 포화상태를 다음과 같이 판별할 수 있다. 일정량의 용매(증류수)에 일정량씩 증가시킨 용질(용융염)을 용해시켜 용액이 각각 평형상태를 유지한다고 가정할 때, 이론상 용해율이 100% 미만은 용매에 주입된 용질이 완전히 용해되지 않았음을 의미한다. 즉 용매는 더 이상 용질을 용해시킬 수 없을 정도로 포화되었음을 의미한다. 그리고 용해율이 100%일 때는 주입된 용질을 용매가 완전히 용해시켰음을 의미한다. 다시 말해서 용매에 더 많은 용질을 용해시킬 수 있는 불포화 상태이거나, 용매에 용질을 더 이상 용해시킬 수 없는 포화상태를 의미한다. 이때 포화상태를 용해도라 할 수 있으며, 불포화 상태와 구별방법은 용질의 양을 증가시킬 때 용해율이 100%에서 100% 미만으로 되기 시작하는 점(Fig. 5-38, Fig. 5-40의 a, b 참조)이 될 것이다. 따라서 일정량의 용매에 최대한 용질을 용해시키기 위하여 용해도 부근의 시료량을 결정하여야 한다.

Fig. 5-38(a)는 20 ml 증류수에 용융염을 용해시켰을 때 리튬금속의 C_{Li}와

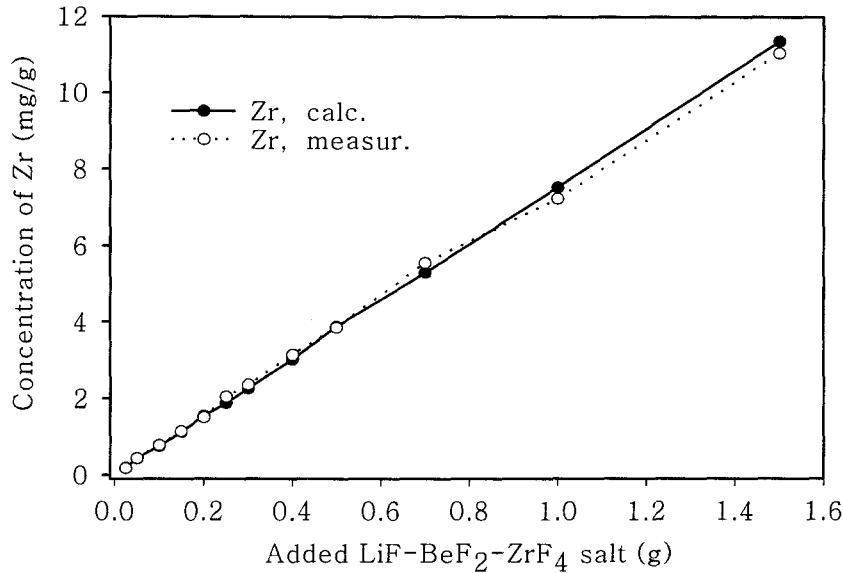
C_{mLi} 이다. 주입한 시료가 0.025g에서 0.3g까지는 주입량이 증가할수록 용해된 Li금속이온 농도가 증가하며, 리튬금속의 용해율이 99%이상으로 거의 모두 용해되었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5-38. Calculated and measured concentrations of dissolved Li(a), Be(b), Zr(c) with added weight of LiF-BeF₂-ZrF₄ molten salt in 20ml distilled water at room temperature.

즉 주입된 용융염이 0.025g일 때 리튬금속의 C_{Li} 와 C_{mLi} 는 각각 130ppm과 129ppm으로 용해율이 99.3%이었고, 0.3g일 때 C_{Li} 와 C_{mLi} 는 각각 1,533ppm과 1,525ppm으로 용해율이 99.5%이상이었다. 포화상태 부근인 0.4g일 때 C_{Li} 와 C_{mLi} 는 각각 2,044ppm과 2,043ppm으로 용해율이 99.9%정도이었다. 그러나 시료의 주입량이 0.5g 이상일 때 용해율은 크게 감소하기 시작하였다. 즉 시료 주입량이 0.5g일 때 C_{Li} 와 C_{mLi} 는 2,632 ppm과 1,960ppm으로 용해율이 74.5%로 감소하기 시작하여 1.5g일 때 C_{Li} 와 C_{mLi} 의 농도는 각각 7,700ppm과 2,920ppm으로 용해율이 37.9%까지 감소하였다. 상기 리튬금속의 분석 결과로부터 LiF 화합물은 0.4g 부근에서 포화상태에 도달함을 알 수 있었다. 이 값은 25°C 증류수에서 LiF 용해도가 2,700ppm인 것(5-11)과 비교하면 약 700ppm 정도 적게 용해되고 있음을 알 수 있다. 이처럼 LiF가 적게 용해되는 이유는, 증류수에 용융염을 구성하고 있는 LiF, BeF₂, ZrF₄ 화합물이 동시에 용해되어 해리된 F⁻이온의 공통이온효과 때문으로 생각된다[5-12]. 그리고 용융염을 0.4g 이상 용해시켰을 때 용해된 리튬금속농도는 포화용액의 농도인 2,043ppm 보다 높게 나타나고 있다. 이러한 현상은 용매에 주입된

용융염의 양이 증가할수록 용액의 농도가 증가하게 되고, 용액의 농도가 증가하면 용액의 이온세기가 증가하여 이온 분위기가 변화하게 된다. 그리고 이온 분위기가 변화하면 양이온과 음이온 사이의 인력이 감소하여 결국 서로 결합하려는 경향이 줄기 때문에 용해도가 증가하는 것으로 생각된다 [5-12].

Fig. 5-38(b)는 Fig. 5-38(a)과 같이 20 ml 증류수에 용융염의 주입량에 대한 용액 중 Be 금속의 C_{cBe} 와 C_{mBe} 이다. Fig. 5-38(b)에서 용해율을 구하기 위하여 주입한 용융염의 시료량에 따라 베릴륨금속농도를 측정하면 다음과 같다. 주입량이 0.025g일 때 C_{cBe} 는 83.7ppm이고 C_{mBe} 는 83ppm으로 용해율이 99.2%이었다. 0.4g일 때 C_{cBe} 는 1,308ppm이고 C_{mBe} 는 1,305ppm으로 용해율이 99.8%이었다. 그러나 시료량이 0.5g부터는 주입량이 증가할수록 용해율은 감소하였다. 즉, 주입량이 0.5g일 때 용해율은 93%이었으나 1.5g일 때 C_{cBe} 와 C_{mBe} 는 각각 4,926ppm과 2,177ppm으로 용해율이 44%까지 감소하였다. 베릴륨금속 분석 결과 BeF_2 화합물의 용해 경향은 LiF와 비슷함을 알 수 있었다. 다시 말해서 LiF 화합물과 같이 용융염의 주입량이 0.4g일 때 베릴륨금속농도는 1,305ppm으로 포화상태를 보여주고 있었다. 그러나 증류수에 BeF_2 단일 화합물의 용해도는 무한대로 용해되는 것[5-1]과 비교할 때 LiF- BeF_2 - ZrF_4 용융염의 복합성분계에서 BeF_2 의 용해도는 비교적 적은 양이 용해됨을 알 수 있다. 이처럼 용해되는 양이 적은 이유는 LiF 용해 현상을 설명한 것과 같이 공통이온 효과로 생각된다. 그리고 용융염의 주입량이 증가할수록 포화용액의 농도(1,305ppm)보다 높은 이유 역시 LiF 용해 현상과 같은 이온세기의 영향으로 생각된다.

Fig. 5-38(c)은 20ml 증류수에 용융염을 용해시켰을 때 지르코늄금속의 C_{cZr} 과 C_{mZr} 이다. Fig. 5-38(c)에서 주입된 용융염의 양이 0.025g일 때 C_{cZr} 과 C_{mZr} 은 각각 193ppm과 181ppm으로 용해율은 94%이었고, 주입량이 0.3g일 때 C_{cZr} 과 C_{mZr} 은 각각 2,265ppm과 2,360ppm으로 용해율은 104%이었다. 그리고 리튬, 베릴륨금속이 포화상태에 도달하는 0.4g부근에서 Zr 금속의 C_{cZr} 과 C_{mZr} 은 각각 3,019ppm과 3,014ppm으로 용해율이 104%이었다. 용융염의 주입량을 계속 증가시켜 1.5g를 주입할 경우 C_{cZr} 과 C_{mZr} 은 각각 11,370ppm과 11,058ppm으로 용해율이 97.3%이었다. 리튬, 베릴륨금속의 경우 0.4g 부근에서 포화상태에 도달하여 용해율이 급격히 감소하고 있으나, 지르코늄금속의 경우 주입량이 증가할수록 용해율이 감소하지 않고 계속 증가하고 있다. 이러한 이유는 25°C 증류수에 ZrF_4 의 용해도가 13,880ppm[5-11]으로 아직 포화상태에 도달하지 않았고 또 LiF, BeF_2 의 용해 현상과 비교하여 공통이온 효과보다

이온세기의 영향을 더 많이 받는 것으로 생각된다. Fig.5-39는 ZrO_2 산화물의 증류수에 대한 용해율을 측정하기 위하여 20 ml 증류수에 순수한 ZrO_2 산화물을 100시간동안 용해시켜 여과액 중의 지르코늄금속농도를 측정한 값으로, 주입된 시료량에 관계없이 지르코늄금속농도가 0.1ppm 이하로 측정할 수 없었다. 이 분석 결과는 문헌에 보고된 것과 같이, ZrO_2 산화물은 증류수에 불용성임을 알 수 있었다. 상기 Fig.5-38, Fig.5-39에서 20ml 증류수에 $LiF-BeF_2-ZrF_4$ 용융염은 최대 0.4g까지 주입하여 100시간동안 용해시킬 경우 용해율이 99%이상으로 용해되며 ZrO_2 산화물은 주입량에 관계없이 증류수에 불용성임을 재확인 할 수 있었다.

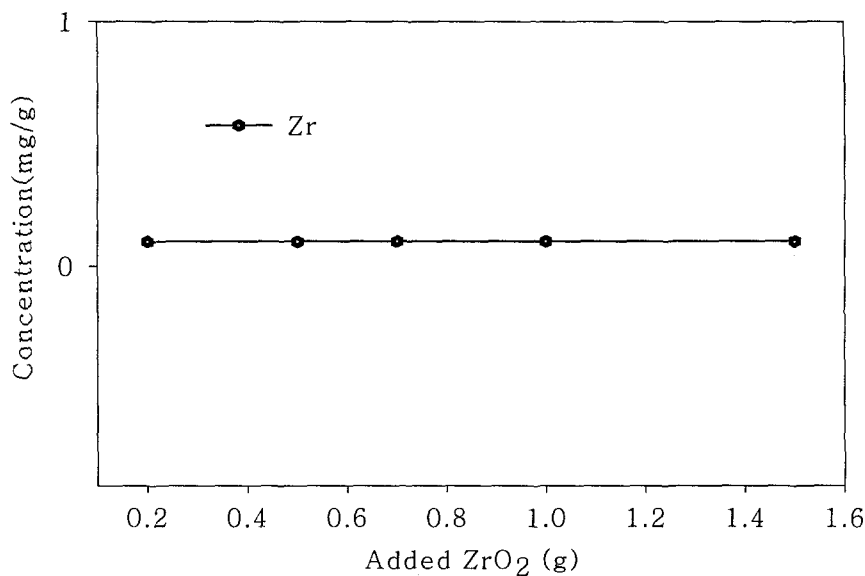


Fig.5-39. Concentration dissolved Zirconium in 20ml distilled water with added weight of ZrO_2 at room temperature.

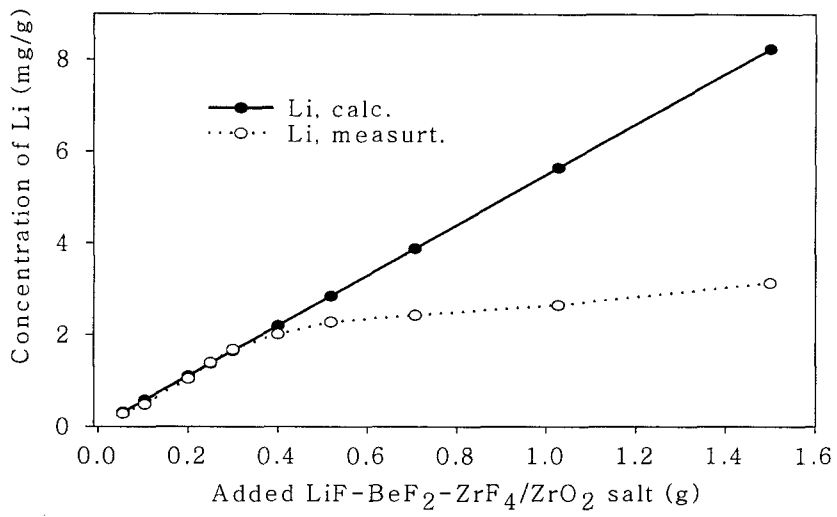
(3) $LiF-BeF_2-ZrF_4/ZrO_2$ 용융염 침출

(2)항의 Fig.5-38은 아르곤가스 분위기에서 $LiF-BeF_2$ 용융염욕에 ZrF_4 화합물을 용융시켜 제조한 Li_2BeF_4 나 Li_2ZrF_6 화합물을 증류수에 용해시켜 리튬, 베릴륨, 지르코늄금속의 용해율을 확인하였다. 그러나, Fig.5-40은 $LiF-BeF_2$ 용융염욕에 용융되어 있는 ZrF_4 화합물을 스팀과 열가수분해시켜 제조한 ZrO_2 산화물과, 미 반응한 Li_2ZrF_6 , 그리고 용융염욕인 Li_2BeF_4 혼합물을 20ml 증류수에 100시간 동안 용해시킨 결과이다. Fig.5-40에서 실선은

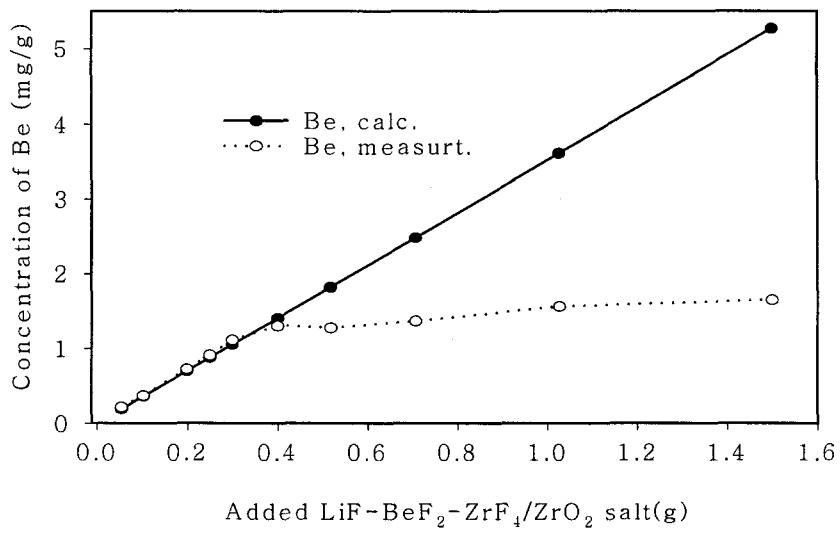
계산값(C_{ci})이며 점선은 측정값(C_{mi})이다.

Fig. 5-40(a)는 20 ml 증류수에 용융염을 용해시켰을 때 리튬금속의 C_{cLi} 와 C_{mLi} 이다. Fig. 5-40(a)에서 주입한 시료가 0.055g일 때 리튬금속의 C_{cLi} 는 282ppm이었고 C_{mLi} 는 280ppm으로 용해율이 99.2%정도까지 용해되었다. 그리고 주입량이 0.3g일 때 C_{cLi} 는 1,649ppm이었고, C_{mLi} 는 1,640ppm으로 용해율이 99.5%로 거의 완전하게 용해되고 있음을 알 수 있었다. 그러나 주입량이 0.4g 이상부터는 주입량이 증가할수록 용해율은 감소하였다. 즉 주입량이 0.4g일 때 C_{cLi} 는 2,198 ppm이었고 C_{mLi} 는 2,015ppm으로 용해율이 92%로 감소하기 시작하였다. 그리고 주입 시료량이 1.5g일 때 C_{cLi} 와 C_{mLi} 는 각각 8,240ppm과 3,131ppm으로 용해율이 38%정도로 감소하고 있었다.

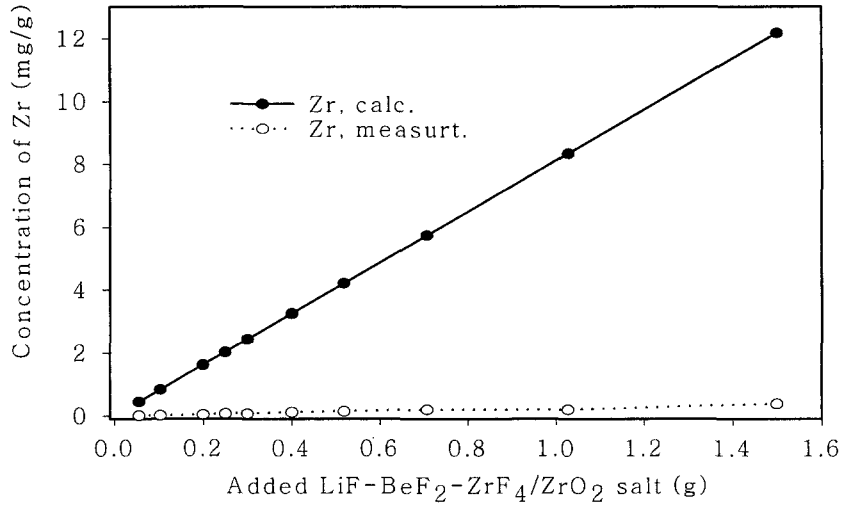
Fig. 5-40(b)는 주입된 시료량에 따라 증류수에 용해된 베릴륨금속이온의 농도이다. 주입 시료량이 0.055g일 때 C_{cBe} 와 C_{mBe} 는 각각 194ppm과 193ppm으로 용해율이 99.5%이었고, 주입량이 0.3g일 때 C_{cBe} 와 C_{mBe} 는 각각 1,059ppm과 1,055ppm으로 용해율이 99.9%이었다. 그리고 0.4g부터는 주입된 시료량이 증가할수록 용해율은 감소하였다. 즉 주입량이 0.4g일 때 C_{cBe} 와 C_{mBe} 는 각각 11,406ppm과 1,305ppm으로 용해율이 92.8%이었고 주입량이 1.5g일 때 C_{cBe} 와 C_{mBe} 는 각각 5,271ppm과 1,654ppm으로 용해율이 31.4%이었다. 실험 결과 열가수 분해된 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염의 LiF, BeF₂의 용해 현상은 (2)항의 LiF, BeF₂와 비슷하였다. 그러나 Fig. 5-40(c)의 ZrF₄의 용해현상은 (2)항의 Fig. 5-38(c)와 상이하였다. 즉, 지르코늄금속 농도는 주입량에 관계없이 용해율이 평균 3.7% 정도였다. 이 현상은 용융염 중에 포함된 ZrF₄ 화합물 대부분이 열가수분해되어 ZrO₂로 전환되고, 나머지 미 반응한 ZrF₄가 증류수에 용해되었기 때문이다. (3)항의 실험 결과와 (2)항의 실험 결과를 비교한 결과, LiF, BeF₂, ZrF₄ 용융염은 비슷한 용해 경향으로 증류수에 용해되고 있으며, ZrO₂는 용해되지 않는 것을 확인하였다. 그리고 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염 (2항)을 증류수에 용해시켰을 때 용해율이 100%되는 점이 0.4g이었으나 열가수분해된 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염(3항)의 경우 0.3g임을 알 수 있었다. 이와 같이 용해율이 100%되는 지점의 주입량이 0.1g 정도 차이가 있는 이유는 추가 실험으로 확인 할 필요가 있으나 분석오차에 기인한 것으로 판단된다. 그리고 용해 실험 결과를 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였다. Fig. 5-41과 같이 20 ml 증류수에 용융염 0.3g을 100시간 동안 용해시킨 다음, 용액을 여과시켜 여과지에 남은 잔유물을 XRD분석한 결과, LiF, BeF₂, ZrF₄ 화합물은 증류수에 완전히 용해되고 남은 침출물은 ZrO₂ 산화물임을 알 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

Fig.5-40. Calculated and measured concentrations of dissolved (a)Li, (b)Be, (c)Zr with added weight of LiF-BeF₂-ZrF₄/ZrO₂ molten salt.

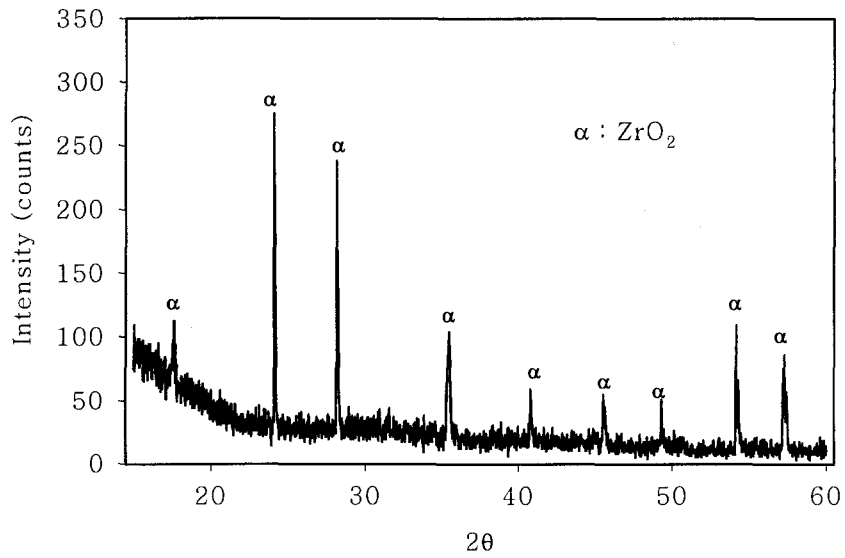


Fig.5-41. XRD pattern of ZrO₂ after leaching of LiF-BeF₂-ZrF₄/ZrO₂.

(4) 용해시간 측정

상기 (2)항과 (3)항에서 20 ml 증류수에 용융염을 100시간동안 용해시켜 최대한 용해시킬 수 있는 용융염의 양은 0.3g이었다. 다시 말해서 증류수에 용융염 주입량은 0.015 g/ml 정도이다. 그러나 본 실험은 용융염에서 ZrO_2 산화물을 비교적 단시간에 완전히 침출시키기 위하여 용융염의 주입량을 포화농도 보다 1/3배 감소시켜 0.005 g/ml 주입할 때 최적의 침출시간을 결정하였다.

Fig. 5-42는 $LiF-BeF_2-ZrF_4+ZrO_2$ 용융염 0.5g을 100 ml 증류수에 시간별로 용해시켜 용액 중의 리튬, 베릴륨, 지르코늄금속농도를 측정한 결과이다. 그리고 용해시간을 측정할 때 용해속도에 영향을 미치는 것을 고려하여 용융염 표면적이 일정하도록 용융염 크기를 일정하게 하였다. Fig. 5-42에서 리튬, 베릴륨금속농도는 용해시간이 길어질수록 증가하였다. 그러나 지르코늄금속농도는 용해시간에 관계없이 거의 일정하였다. 이 실험 결과를 리튬, 베릴륨, 지르코늄 각각에 대하여 설명하면 다음과 같다. 리튬금속의 경우 2.5시간 용해시킬 때 용액 중 리튬금속 농도는 190ppm으로 용해율이 35%이었고 용해시간이 증가할수록 용해율이 증가하여 31시간 용해시킬 때 용액 중 리튬금속농도는 550ppm으로 증가하여 용해율이 99.9%이었다. 그리고 31시간부터 76시간 사이의 농도 변화가 없는 것은 용융염이 증류수에 완전히 용해되었음을 알 수 있었다. 베릴륨의 경우 2.5시간 용해시킬 때 용액 중 베릴륨농도는 139ppm으로 용해율이 38.7%이었고, 용해시간이 증가할수록 용해율이 증가하여 31시간 용해시킬 때 350ppm으로 용해율이 99.9%이었다. 그리고 31시간부터 76시간까지 용해율은 99.9%로 변화가 없었다. 즉 1 ml 증류수에 용융염 0.005g을 31시간 용해 시켰을 때 주입된 용융이 완전히 용해됨을 알 수 있었고, 이때 리튬, 베릴륨농도가 각각 550ppm과 350ppm으로 2.나. (3)항에서 100% 용해율(0.3g)일 때 1,640ppm과 1,055ppm의 1/3배임을 알 수 있었다. 그리고 Zr 금속농도는 용해시간에 관계없이 23~30ppm 정도로 거의 일정하였다. 이유는 ZrF_4 화합물이 열가수분해되어 ZrO_2 산화물로 전환되고 나머지 미 반응한 소량의 ZrF_4 화합물이 용융염에 존재하여 증류수에 충분히 용해될 수 있으며 또한 소량의 ZrF_4 화합물은 2.5시간 이내에 완전히 용해되기 때문이다.

Fig. 5-43(a), (b), (c)는 산화물을 포함하는 용융염이 증류수에 침출되는 과정을 나타내는 SEM 사진이다. Fig. 5-43(a)는 증류수에 용융염을 침출시키기 이전의 용융염 표면으로, ZrO_2 산화물과 용융염이 혼합되어 있어 SEM 사

진으로는 용융염과 ZrO_2 산화물을 구별할 수 없었다. 그러나 Fig. 5-43(b)는 용융염을 증류수에 5시간 침출시켰을 때의 표면으로, 용융염의 표면이 선별적으로 증류수에 용해되고 불용성인 ZrO_2 산화물이 용융염 표면에 잔류하며 침출되고 있음을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 5-43(c)는 증류수에 용융염이 증류수에 완전히 용해되는 시간인 31시간을 침출시킨 용액을 여과하여 여과지에 남은 잔유물이다. 이 잔유물의 결정은 평균 수백 μm 크기의 침상 또는 판상형으로 침출되었다. 따라서 Fig. 5-43 (a), (b), (c)의 SEM사진을 비교하여 보면 첫째 ZrO_2 결정입자의 결정 모양이 증류수에 침출되는 과정에서 손상되지 않고 있음을 확인할 수 있고, 둘째 증류수에 용융염을 침출시키기 이전에 분석한 XRD 결과는 Fig. 5-37과 같이 Li_2BeF_4 , Li_2ZrF_6 , ZrO_2 화합물이 존재하였으나 증류수에 31시간 침출시킨 다음 잔유물을 분석한 XRD 결과는 Fig. 5-41과 같이 ZrO_2 산화물만 존재하였다. 즉 Fig. 5-42, Fig. 5-43의 실험 결과를 종합하면 $LiF-BeF_2-ZrF_4$ 용융염에 ZrO_2 산화물을 포함하는 용융염을 증류수에 0.005 g/ml씩 상온에서 31시간 정도 침출시킬 때 ZrO_2 결정입자의 모양은 손상없이 완전하게 분리할 수 있었다.

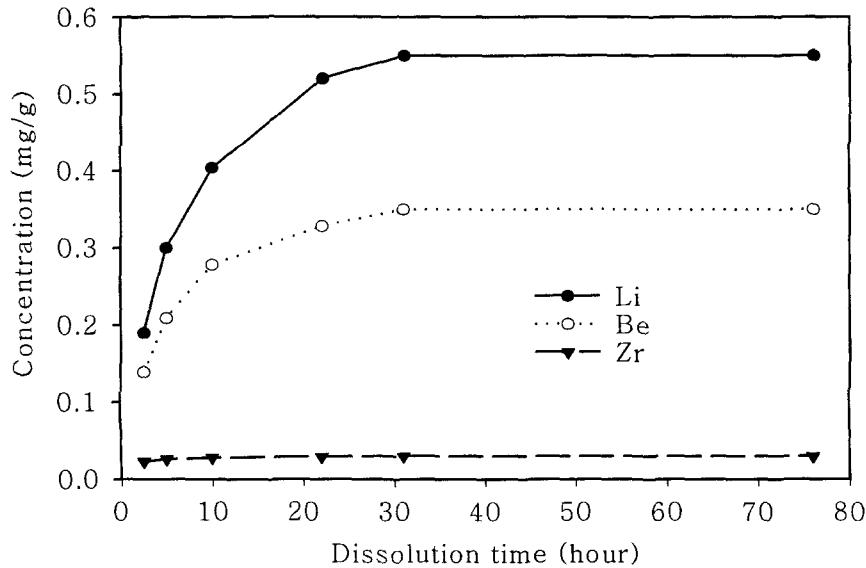
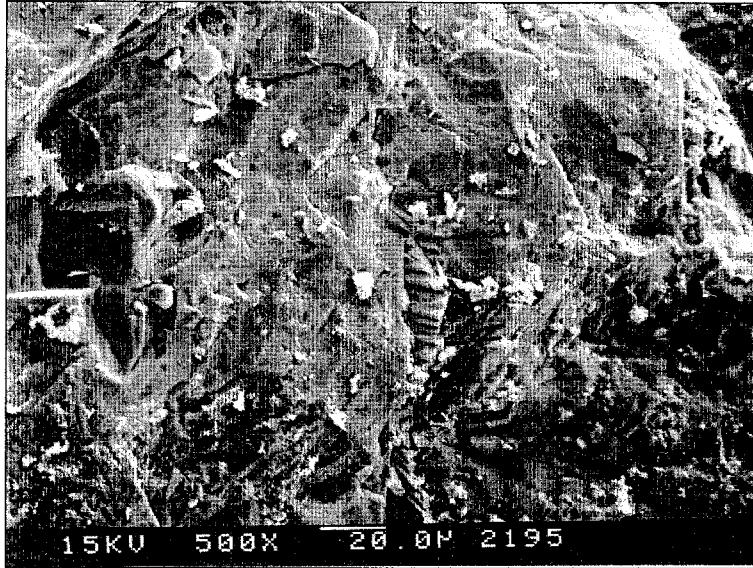
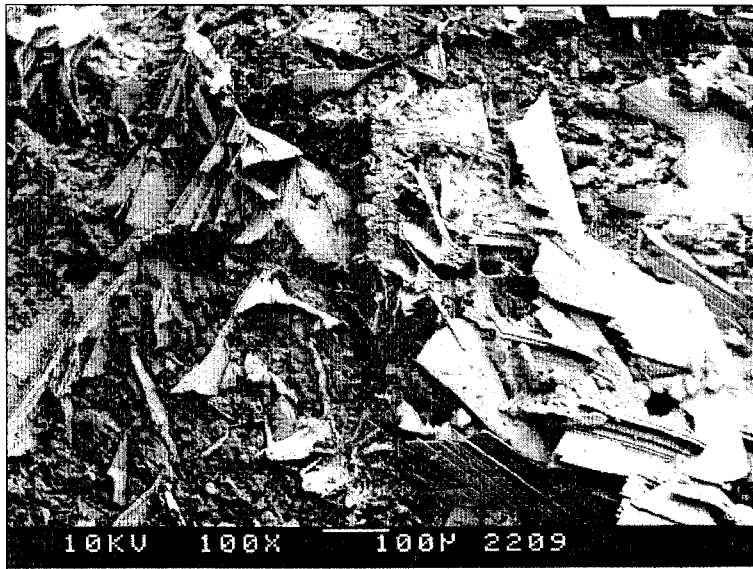


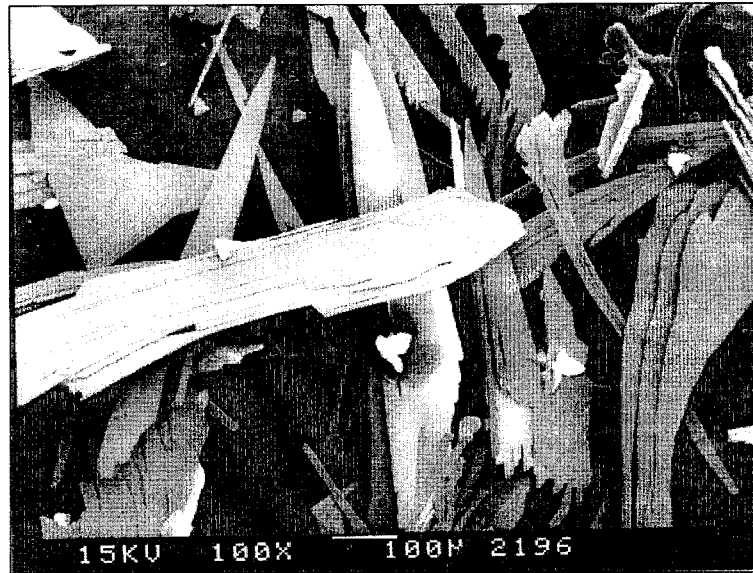
Fig. 5-42. Concentrations of Li, Be, Zr elements of $LiF-BeF_2-ZrF_4/ZrO_2$ dissolved in 100ml distilled water.



(a)



(b)



(c)

Fig.5-43. Photographs of SEM of leaching process for $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ZrF}_4/\text{ZrO}_2$ molten salt in distilled water: (a) before leaching, (b) during leaching(5hr), (c) after leaching(31hr).

4. LiF-BeF₂-ZrF₄/ZrO₂ 용융염에서 진공증류에 의한 ZrO₂ 회수

가. 실험

(1) 실험장치

(가) ZrO₂ 산화물 제조장치

본 실험에서 사용한 LiF-BeF₂, LiF-BeF₂-ZrF₄, LiF-BeF₂-ZrF₄+ZrO₂ 용융염 시료를 제조하기 위하여 사용한 실험장치는 2.가.(1).(가)항에서 설명한 (Fig. 5-9, 10 참조) ZrO₂ 산화물 제조장치를 사용하였다. 그리고 진공증류 실험 전 반응기 안의 온도 구배를 측정하기 위하여 반응기 중앙에 R-type 열전대를 설치하여 반응기 내부의 높이에 따라 온도를 측정하였다.

(나) 진공증류장치

본 실험에 사용한 진공증류장치는 2.가.(1).(나)항에 설명한 진공장치를 사용하였다.

(2) 실험방법

(가) 시약

실험에 사용한 LiF, BeF₂, ZrF₄, NdF₃, LaF₃ 시약은 순도 99.5%인 Aldrich사 제품을 사용하였다. 그리고 용융염을 제조할 때 시료에 존재할 수 있는 산화물을 불소화 반응으로 제거하기 위하여 NH₄F 시료를 사용하였고, 순도 95%인 일본 Shinyo 순정화학사 제품을 사용하였다. 그리고 산화물 제조 반응기에 공기 중의 산소 및 수분 유입 방지와 반응 시 생성되는 기체를 배출시키기 위하여, 고순도(99.999%)아르곤가스를 사용하였다.

(나) 실험절차

- TG/DTA 열분해

진공실험 장치를 이용하여 용융염에 포함되어 있는 산화물 회수 및 용융

염 정제 가능성 확인을 위하여 TG/DTA 열분해 실험을 수행하였다. 사용된 실험기기는 Setaram사(프랑스)의 열중량 및 시차열분석기(model : TG-DTA 92)를 사용하였다. 실험에 사용된 시료는 약 40 mg/batch 정도를 사용하였고 분위기 가스는 고순도 아르곤가스를 사용하였다. 시료용기는 직경 5mm, 높이 6.5mm, 부피 100mm³인 백금도가니를 사용하였다. 사용된 기준물질은 Junsei사 순도1급인 Al₂O₃을 사용하였으며, 기준물질의 수분 및 불순물을 제거하기 위하여 실험전에 열분석기 내에서 1,300℃까지 예열시켰다. 가열 속도를 10℃/min씩 1200℃까지 가열하였으며, 산화방지를 위하여 10 ml/min 유속의 아르곤가스 분위기를 유지하였다. 실험에 사용된 시료는 LiF-BeF₂ (67-33mol%), LiF-BeF₂-ZrF₄ (62.3-30.7-7mol%), LiF-BeF₂-ZrF₄/ZrO₂ (62.3-30.7-7mol%)을 사용하였다.

- 진공증류

진공증류 실험은 진공증류장치를 이용하여 실제 제조된 용융염과 산화물의 진공증류로 분리 및 회수를 하였다. 실험에 사용된 시료는 1.가.(2). (나)항의 실험절차에 의하여 제조되었으며, 제조된 시료의 일부분을 진공증류 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 시료는 LiF-BeF₂ (67-33mol%), LiF-BeF₂-ZrF₄ (62.3-30.7-7mol%), LiF-BeF₂-ZrF₄/ZrO₂ (62.3-30.7-7mol%)을 사용하였다. 란탄족의 진공증류 가능성을 확인하기 위하여 진공 증류실험은 1.가.(2).(다)항과 같은 절차에 의하여 수행되었다. 진공증류량 계산은 초기 주입량과 진공증류 후 잔류량의 차와 XRD 및 습식분석 후 분석결과를 이용하였다.

나. 실험 결과

(1) TG/DTA 열분해

진공증류 장치를 이용하여 LiF-BeF₂ 용융염 및 용융염에 포함된 ZrO₂산화물과 희토류족의 불화물을 상호 분리하기 위하여 각각의 LiF, BeF₂, ZrF₄, LaF₃, NdF₃, ZrO₂에 대한 열적 특성을 확인하였다. Fig.5-44는 LiF 불화물의 열적 특성을 보여주고 있다. 그림은 아르곤가스 분위기에서 7.285mg의 LiF 불화물을 850℃까지 가열했을 때 325℃ 부근에서 무게 감량이 시작되어 850℃에서 0.35% 무게감량이 있었다. 즉, TG 그래프 상에서 LiF화합물의 열

적 특성은, 845℃까지 가열하였을 때 325℃까지는 무게 변화가 없었으나, 325℃부터 700℃까지는 0.025mg(0.035wt%)의 무게 변화가 있었다. 순수한 LiF의 녹는점(mp) 845℃과 끓는점 1,676℃을 고려하면 LiF의 경우 845℃까지는 무게는 변화가 없으나 0.35wt%의 무게 감량은 LiF에 결정수로 존재할 수 있는 수분 증발과 함께 고온에서 기체의 대류현상 때문에 일어나는 열분 석기에 내장되어 있는 시료용기의 부력효과로 생각된다. 즉 아르곤가스 분위기에서 순수한 LiF 화합물은 850℃까지 가열할 때 열적으로 안정함을 알 수 있었다.

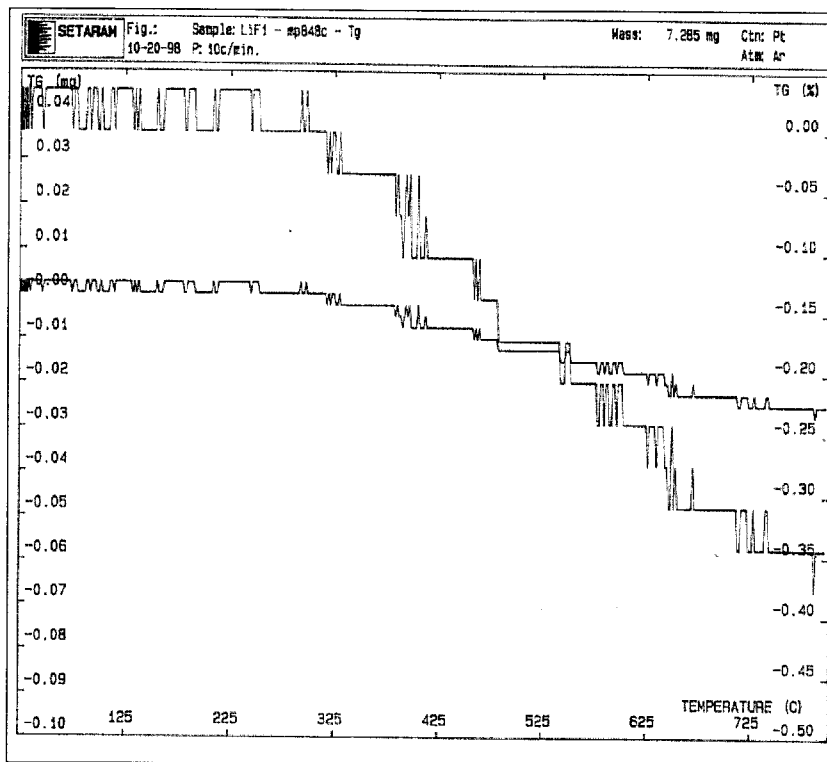


Fig.5-44. TG trace of LiF powder in flowing Ar(10ml/min);heating rate 10°C/min.

Fig.5-45는 BeF₂ 화합물을 6.665mg을 525℃까지 가열하였을 때 열적 특성을 보여주고 있다. 그림에서 BeF₂ 화합물은 가열이 시작되면서부터 무게감소가 시작되어 325℃ 부근에서 0.12mg(2.6wt%)의 무게감소가 있었고, 325℃부터 550℃까지는 무게 변화가 없었다. 순수한 BeF₂ 화합물의 승화점이 800℃

임을 고려하면 초기의 무게 감량은 BeF_2 화합물이 대기 중에서 흡습성이 강하기 때문에, 시료 보관 및 실험 준비 과정에서 물질의 표면에 부착되어 있는 수분이 증발되는 것으로 판단되며, 525°C까지 가열할 경우 용융염 자체의 무게 변화는 없는 것으로 판단된다. 다시 말해서 순수한 BeF_2 를 550°C까지 가열할 때 열적으로 안정한 것으로 판단된다. 그리고 본 실험에서 BeF_2 용융염의 열적 특성을 확인하는데 800°C이상 가열하지 않는 이유는 베릴륨이 매우 독성이 강한 물질인 관계로 BeF_2 화합물이 휘발할 경우 기기의 오염 문제가 발생되므로 용융온도(548°C)까지만 가열하였다.

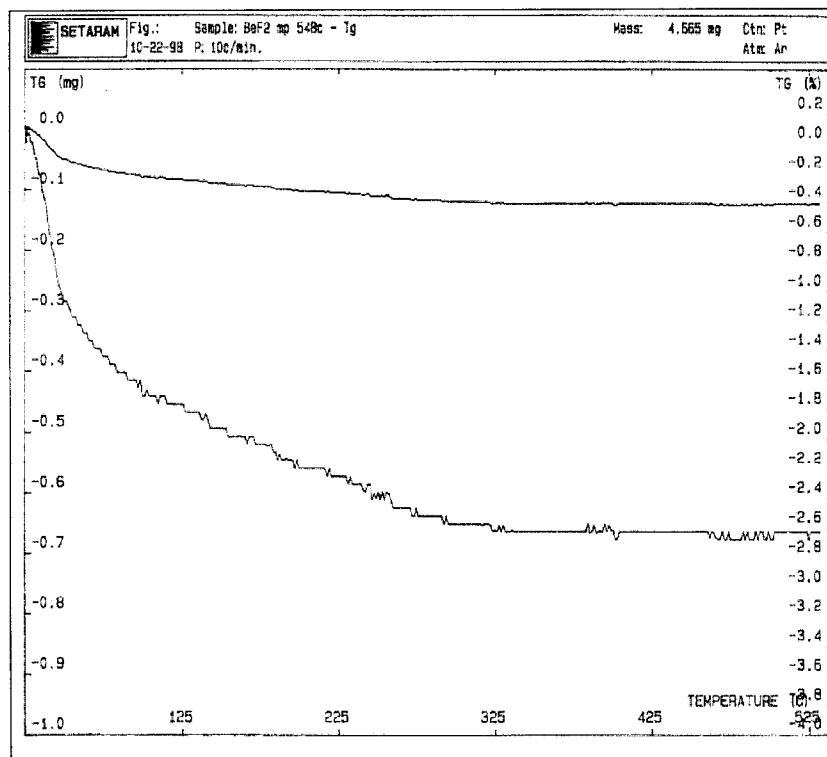


Fig. 5-45. TG trace of BeF_2 powder in flowing Ar(10ml/min); heating rate 10°C/min.

Fig. 5-46은 6.149mg의 ZrF_4 화합물을 903°C까지 가열하였을 때 열적 특성을 보여 주고 있다. 그림에서 ZrF_4 화합물은 325°C까지는 0.1mg(5wt%)의 무게 감소가 있었고, 325°C부터 490°C까지는 1.2mg(20wt%)의 감소가 있었다. 그리고 490°C부터 570°C까지는 1.8mg(29wt%)의 무게감소가 있었으며, 570°C부터 700°C까지는 무게변화가 없었다. 그러나 ZrF_4 는 600°C부근에서 승화가 일어

나는 것으로 문헌에 보고되고 있으나, 실제 실험 결과와 문헌에 따르면 727°C 부근에서 휘발하는 것 같다. Fig.5-47은 ZrO_2 산화물의 열적 특성을 보여주고 있다. 그림에서 ZrO_2 산화합물을 Ar 가스 분위기에서 1,200°C까지 가열했을 때 무게감량은 전혀 없었고 오히려 1,200°C 부근에서 0.7mg의 무게 증가가 있었다. 고온에서 ZrO_2 산화물의 무게감소가 없는 이유는 열적으로 안정함을 의미하며, 약간의 무게 증가가 있는 원인은 앞서 언급한 반응기내 시료용기의 부력효과 때문으로 생각된다. 그리고 DTA 곡선의 1,170°C 부근에서 흡열반응은 단사정(monoclinic)에서 정방형(tetragonal)으로 마르텐사이트 상전이(martensitic transformation)를 일으키기 때문이다[5-13].

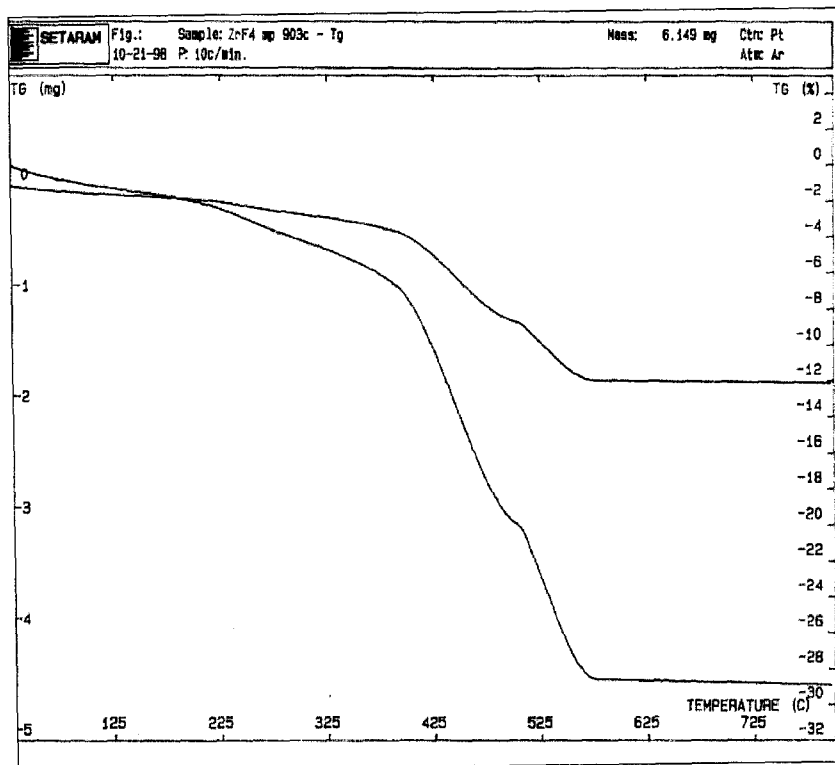


Fig.5-46. TG trace of ZrF_4 powder in flowing Ar(10ml/min);heating rate 10°C/min.

상기 LiF , BeF_2 , ZrF_4 , ZrO_2 화합물에 대한 열적 특성을 확인한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다. $LiF-BeF_2$ 용융염에 용융되어 있는 금속 불화물을 산화물로 전환시킬 때 700°C 이하에서는 $LiF-BeF_2$ 용융염의 증발 문제는 없을 것으로 판단된다. 그리고 본 실험에서 사용한 ZrF_4 의 경우 400°C 부

근에서 열가수분해 반응이 일어나 안정한 ZrO_2 화합물로 전환되기 때문에 정량적 실험 시 문제되지 않을 것이다.

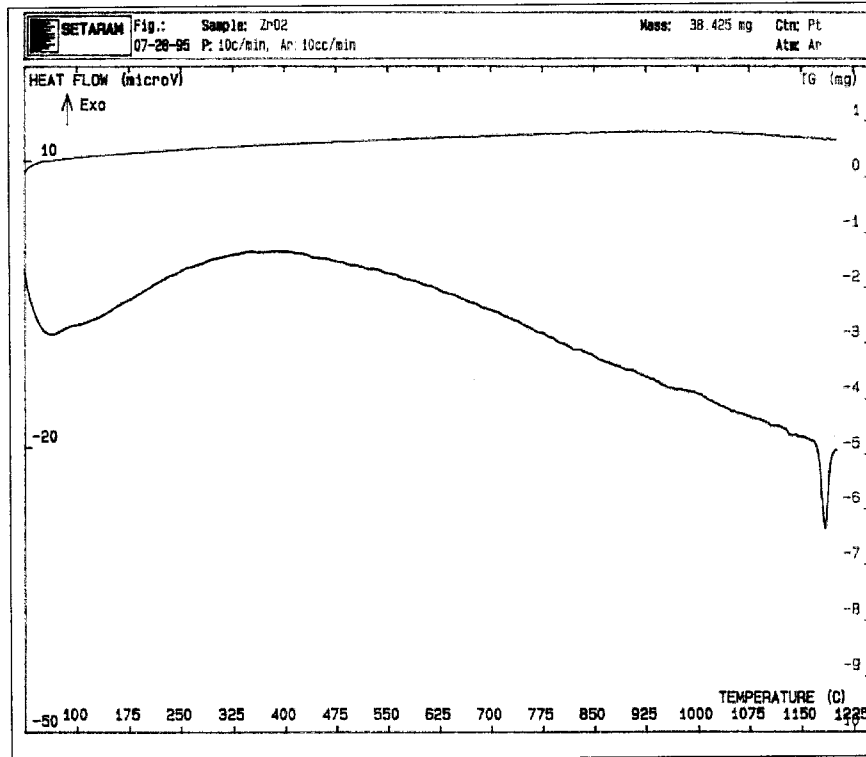


Fig.5-47. TG and DTA traces of ZrO_2 powder in flowing Ar(10ml/min);heating rate $10^\circ C/min$.

Fig.5-48은 $LiF-BeF_2(16.87-83.12mol\%)$ 시료를 16.235mg을 $1,200^\circ C$ 가열하였을 때 열적 특성을 보여주고 있다. 그림에서 DTA 열분석 결과 $290^\circ C$ 와 $325^\circ C$ 부근에서 2개의 발열피크 있으며, $350^\circ C$ 부근과 $470^\circ C$ 부근에서 상대적으로 큰 2개의 흡열피크가 있었다. 앞의 2개의 발열 피크는 원인을 알 수 없으며, 2개의 흡열 피크 중 앞의 흡열 피크는 Fig.5-44에서 보여준 것처럼 화합물의 결정수의 탈수현상으로 생각된다. 그리고 뒤의 흡열피크는 $LiF-BeF_2$ 용융염의 공융점(eutectic point)으로 용융염이 액상으로 용해되는 데 필요한 에너지이다. 즉 $LiF-BeF_2$ 용융염은 $470^\circ C$ 부근에서 공융되고 있음을 확인하였고, 문헌의 보고와 일치하고 있었다. TG 곡선상에서 무게변화는 상온에서부터 $725^\circ C$ 까지는 무게감소가 없었고, $725^\circ C$ 부터 $950^\circ C$ 까지는 약간

의 무게감소가 시작되었다. 그리고 950°C 이상에서는 43.23wt% 정도의 급격한 무게 감소가 있었다. 이 결과는 LiF-BeF₂ 용융염에 수분의 함량은 전체 무게 변화에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

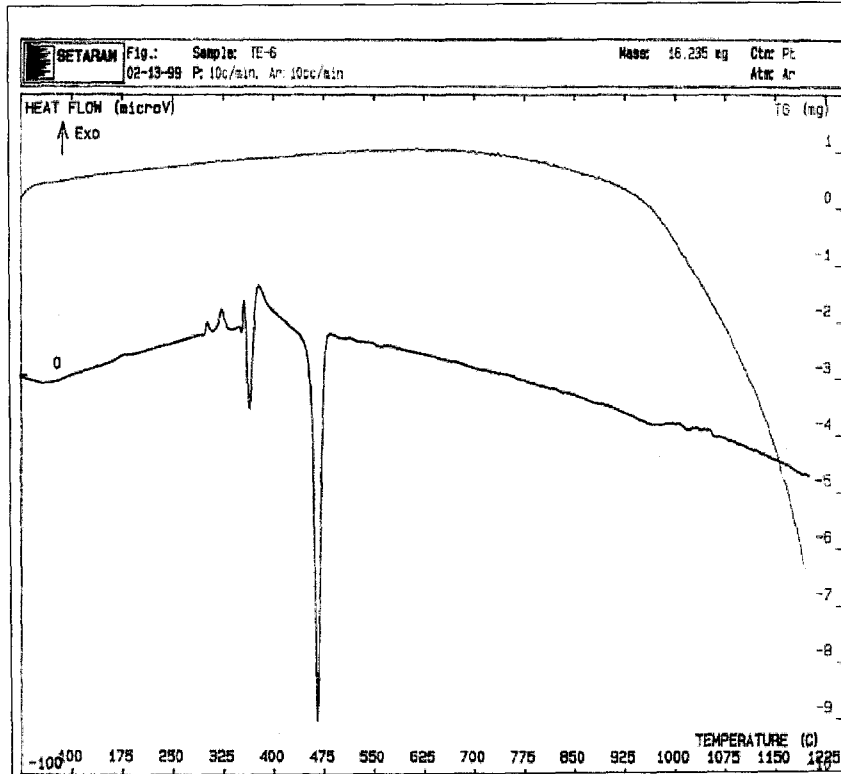


Fig. 5-48. TG and DTA traces of LiF-BeF₂ molten salt in flowing Ar(10ml/min); heating rate 10°C/min.

(2) LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염 진공증류

Fig. 5-49는 LiF-BeF₂-ZrF₄(62.3-30.7-7mol%) 용융염의 36.54mg을 700°C 까지 가열한 후 다시 상온으로 냉각시켰을 때의 열적 특성을 보여 주고 있다. 그림에서 70°C 부근에서 흡열반응은 수분의 증발 때문이며, 290°C 부근의 두 번째 흡열 피크는 NH₄F의 열분해 시 흡열반응이다. 그리고 350°C 부근의 첫 번째 발열피크는 ZrO₂와 HF가스의 환원반응 시 발열반응이며, 485°C의 흡열피크는 LiF-BeF₂-ZrF₄용융염이 공융되면서 일어나는 흡열반응이기 때문이다. 그리고 다시 용융염을 냉각시켜 400°C 부근에서 두 번째 발열피크는 용융염이 액체에서 고체상태로 상전이가 일어나며 방출한 에너지이다. 29

0°C 부근의 3번째 발열 피크는 이전 반응 실험에서 반응기에 잔류하고 있던 NH₃가스와 HF가스가 NH₄F화합물이 될 때 발열반응으로 판단된다.

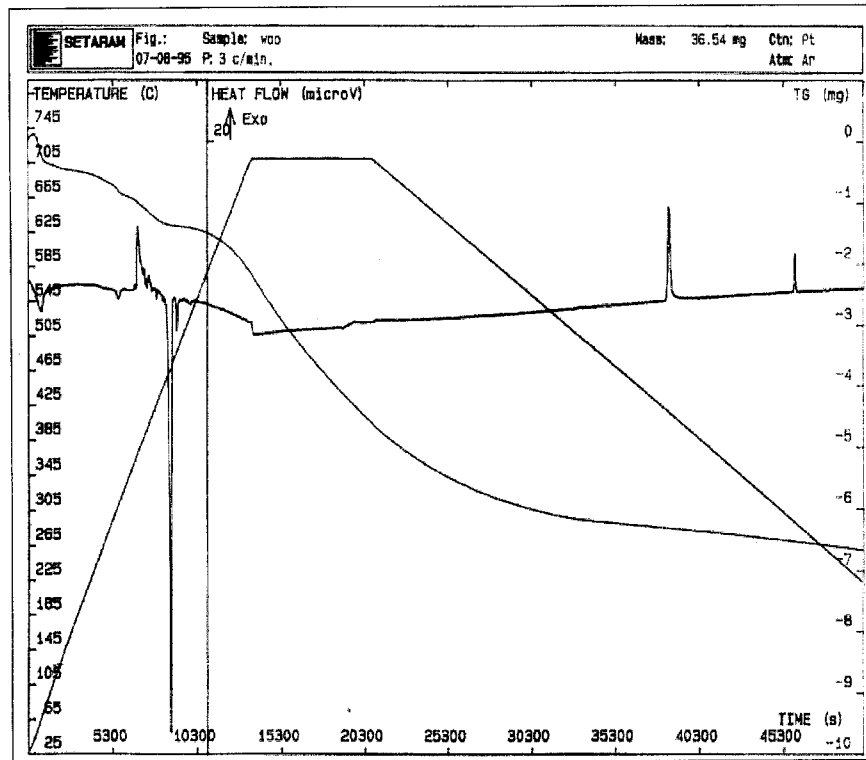


Fig.5-49. TG and DTA traces of LiF-BeF₂-ZrF₄ molten salt in flowing Ar(10ml/min); heating rate 10°C/min.

Table 5-3은 LiF-BeF₂-ZrF₄과 ZrO₂ 시료를 실질적으로 Fig.5-11과 Fig.5-12의 진공증류장치를 이용하여 실험한 실험조건 및 결과이다. 본 실험은 진공증류 시 실제 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염의 열분해 정도와 함께 열분해 시 증발된 LiF, BeF₂, ZrF₄ 가스가 ZrO₂산화물과 반응성 유무 확인을 위하여 다음과 같이 실험하였다. 즉 Table 5-3과 같이 두 개 시료를 각각의 시료용기에 담아 같은 반응기에 넣어 동시에 진공 증류시켰다. 실험결과 초기에 8.064mg인 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염을 열분해 시킨 결과 완전하게 증발되어 시료용기에 잔유물이 존재하지 않았다. 그리고 초기에 2.389mg인 ZrO₂ 산화물을 열분해시킨 결과 무게변화는 측정오차를 고려하면 거의 없었다. 즉 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염은 진공증류시켜 산화물과 분리가 가능하며, 또한 LiF-BeF₂ 용융염 정제 가능성을 확인하였다. 그리고 ZrO₂ 잔유물을 XRD 분석

한 결과 Fig. 5-50과 같이 ZrO_2 임을 확인함으로써 $LiF-BeF_2-ZrF_4$ 용융염이 분해되어 증발된 물질이 반응기 안에 있는 ZrO_2 산화물과 반응하지 않는 것을 확인하였다. 따라서 열가수분해 시 제조된 산화물을 진공증류법을 이용하여 정량화 할 수 있다. 본 실험에서 Table 5-3처럼 실험조건을 결정한 이유는 반응기 내부의 진공을 제어할 수 있는 조절장치가 없었고, 또한 제조된 시료량이 소량으로 한정되었기 때문에 최적의 실험조건을 결정하기 위한 많은 실험을 할 수 없었다. 따라서 추후 장치를 보강하여 최적의 실험조건을 확립할 필요가 있다. 그리고 $LiF-BeF_2-ZrF_4$ 용융염의 진공 증류 시 증발된 물질은 외부 반응기와 상부 뚜껑의 내벽에 Fig. 5-51과 같이 응축되었다. Fig. 5-51처럼 반응기와 상부 뚜껑의 내벽에 응축물이 부착되는 현상은 그곳의 온도가 부착된 물질의 기화온도 이하이었기 때문일 것이다. 반응기 내부 벽에 부착된 회백색 물질은 반응기 상부로부터 Fig. 5-52의 1, 2, 3과 같이 층을 지어 부착되어 있으며, 상부 플렌지를 기준하여 층1의 폭은 65mm, 층2는 13mm, 층3은 42mm이었다. 따라서 본 연구는 부착된 응축상의 부착되어 있는 곳의 온도를 측정하기 위하여, 반응기(외경 110 x 높이 300 x 두께 3.3mm)의 외부온도를 1000℃로 가열한 상태에서 반응기 상부 뚜껑 중앙에 열전대를 설치하여 수직으로 반응기 내부의 깊이에 따라 온도를 측정하였다. 측정 결과 외부 반응기 내부온도 분포는 Fig. 5-53과 같이 위치에 따라 온도변화가 있었다. 그리고 각층에 부착된 응축상의 물질을 XRD 분석한 결과는 Fig. 5-54와 같다. 즉 층1, 2는 Li_2BeF_4 와 LiF 이었고, 층3은 LiF 화합물임을 알 수 있었다. 층1, 2 영역에서는 Li_2BeF_4 와 LiF 화합물이 존재하고 약 520℃이하 온도에서 응축됨을 알 수 있으며, 층3 영역은 LiF 화합물만 존재하며 LiF 는 520℃~740℃의 온도 영역에서 응축되고 있음을 알 수 있었다. 따라서 앞으로 진공증류에 의한 LiF , BeF_2 화합물과 기타 다른 물질간의 상호 분리가 장치 및 분리조건에 따라 가능할 것으로 생각된다.

Table 5-3. Experimental conditions and results of the vacuum distillation.

No.	시료조성	압력/온도/시간 (torr/°C/hour)	분해(전) 시료량 (g)	분해(후) 잔유량 (g)	XRD 분석결과
1	LiF-BeF ₂ - ZrF ₄ /NH ₄ F	0.008/954/3	8.064	0.084	-
2	ZrO ₂	0.008/954/3	2.389	2.434	ZrO ₂

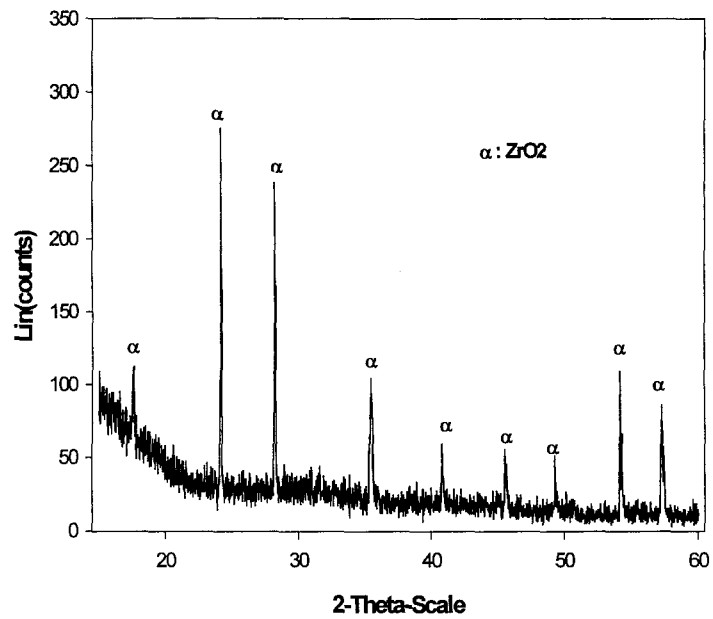
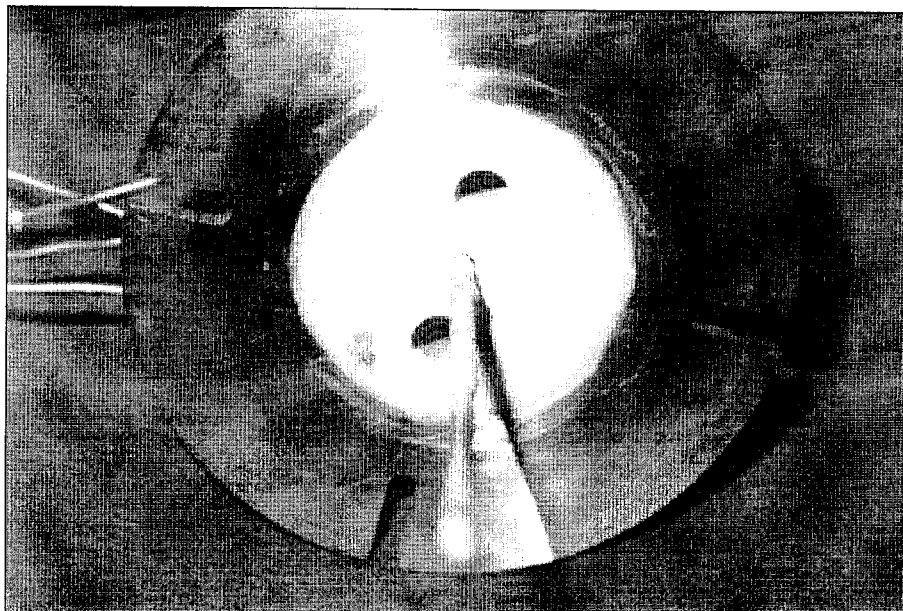
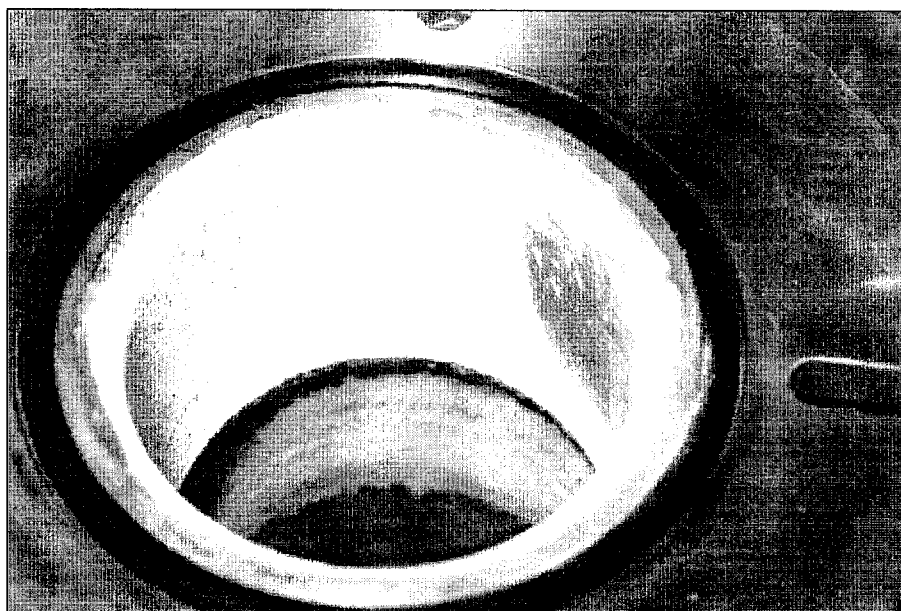


Fig. 5-50. XRD patterns of ZrO₂ recovered by vacuum distillation.



(Reactor cover)



(Reactor wall)

Fig. 5-51. Photographs of condensed phase on the cover and the wall of vacuum distillation reactor.

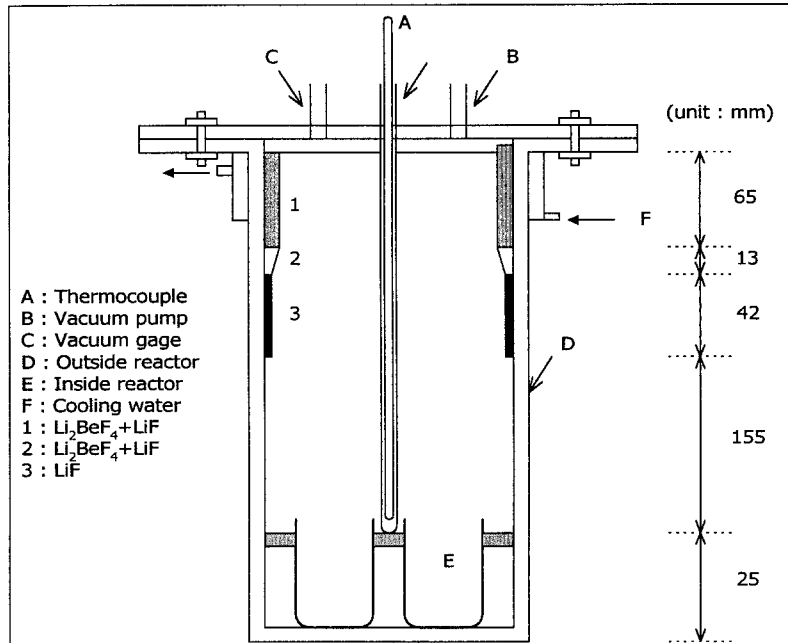


Fig.5-52. Schematic diagram of reactor for vacuum distillation and condensed phase with position located on reactor inside.

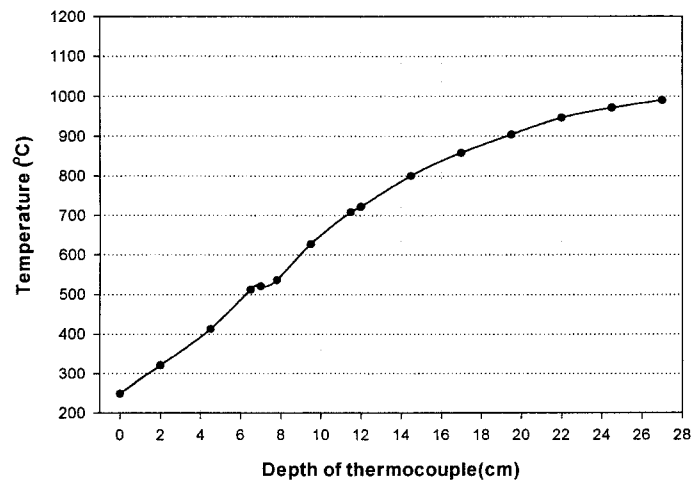
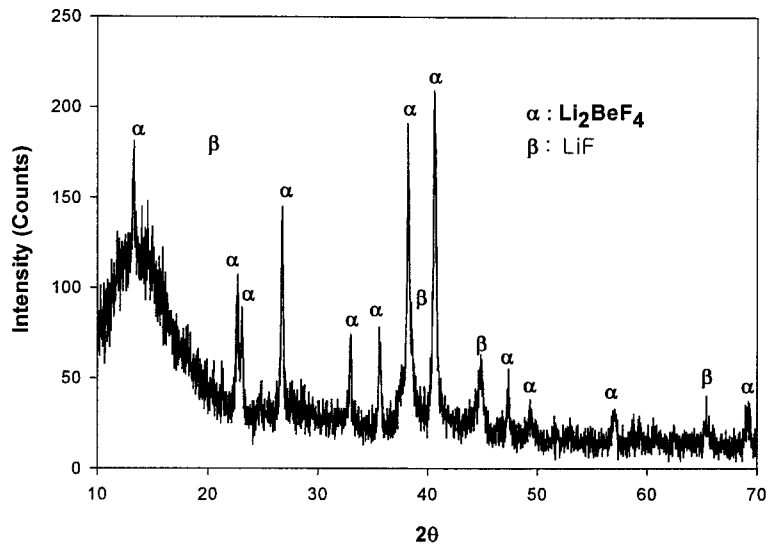
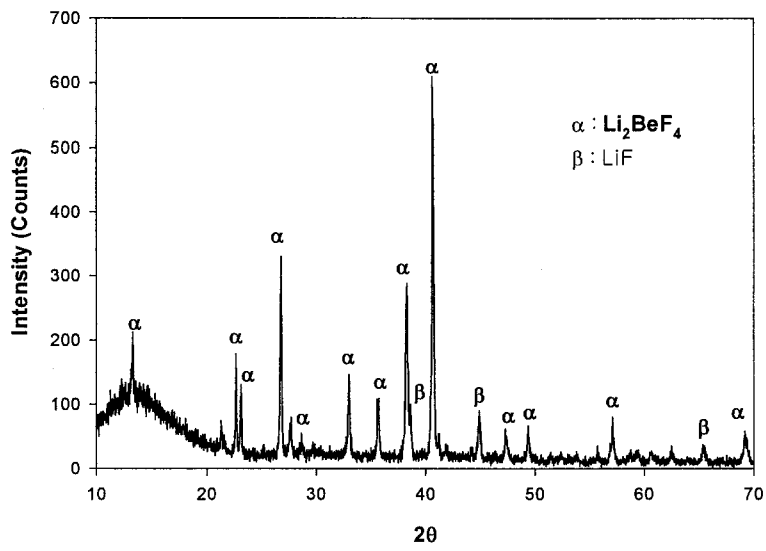


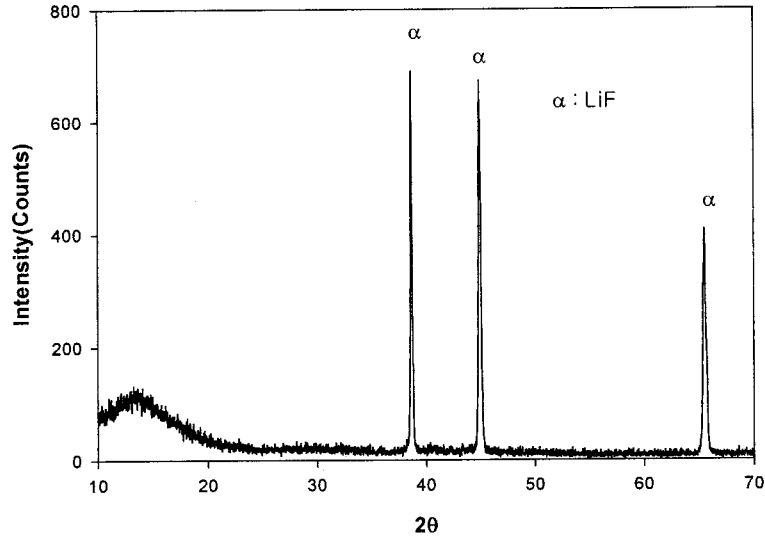
Fig.5-53. Temperature of reactor inside with depth of thermocouple from flange.



(Position I)



(Position II)



(Position III)

Fig.5-54. XRD patterns of condensed phase at position I, II, III on reactor wall.

(3) LiF-BeF₂-ZrF₄/ZrO₂ 용융염 진공증류

Fig. 5-55는 LiF-BeF₂-ZrO₂(63-30-7mol%)용융염 15.815mg을 1200℃까지 가열할 때 열적 특성을 보여주고 있다. 그림은 Fig.5-48과 같은 열적 특성을 나타내고 있다. 즉 DTA 열분석 결과 290℃와 325℃부근에서 2개의 발열 피크 있으며, 350℃ 부근과 470℃ 부근에서 상대적으로 큰 2개의 흡열피크가 있었다. 앞의 2개의 발열 피크는 원인을 알 수 없으며, 2개의 흡열 피크 중 앞의 흡열 피크는, Fig.5-48에서 보여준 것처럼, 화합물의 결정수의 탈수현상으로 생각된다. 그리고 뒤의 흡열피크는 LiF-BeF₂ 용융염이 공용되는 공용점(eutectic point)이다. TG 곡선 상에서 무게변화는 상온에서부터 725℃까지는 무게감소가 없었고, 725℃부터 100℃까지는 약간의 무게감소가 시작되었다. 그리고 100℃ 이상에서는 25.3 wt% 정도의 급격한 무게 감소가 있었다. 이 결과로부터 ZrO₂ 산화물은 LiF-BeF₂ 용융염의 열적 변화에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

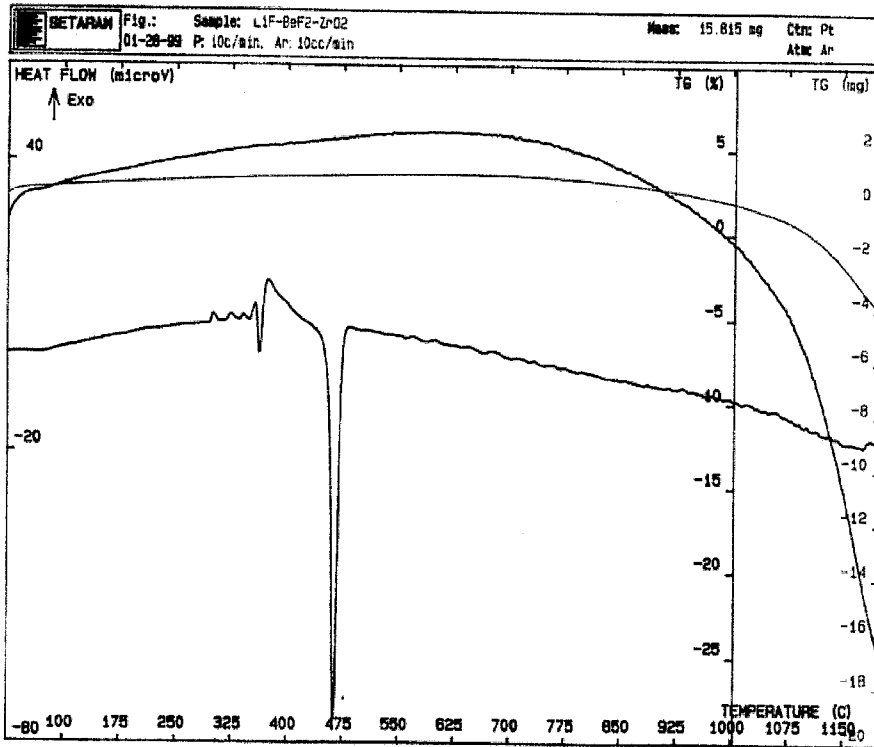


Fig. 5-55. TG and DTA traces of LiF-BeF₂-ZrO₂ molten salt in flowing Ar(10ml/min);heating rate 10°C/min.

Fig. 5-56은 LiF-BeF₂-ZrO₂/NH₄F의 열적 반응 특성을 파악하기 위하여 11.587 mg의 ZrO₂/NH₄F(6.9-93.1 mol%)시료의 열적 특성을 나타낸 것이다. 순수한 NH₄F의 열분해 시 열적 특성인 Fig. 5-62와 비슷하게 125°C에서부터 1차 흡열반응에 의하여 열분해가 시작되며, 160°C부근에서 흡열반응의 피크를 이루고 다시 225°C부근에서 2차 흡열반응의 피크를 이룬다. 순수한 NH₄F의 경우 250°C부근에서 열분해반응이 종결되지만, Fig. 5-56은 240°C부근에서 흡열반응이 종결되고 240°C와 280°C사이에서 2개의 흡열반응처럼 보이는 피크가 보인다. 이들 피크는 NH₄F가 열분해되는 흡열반응과 ZrO₂가 NH₄F에서 열분해된 HF가스와 환원되는 발열반응이 동시에 일어나기 때문으로 생각된다. 즉 2개의 피크가 존재하는 TG 그래프의 변화는 Fig. 5-62와 비교하여 무게감소 속도가 상이하였다.

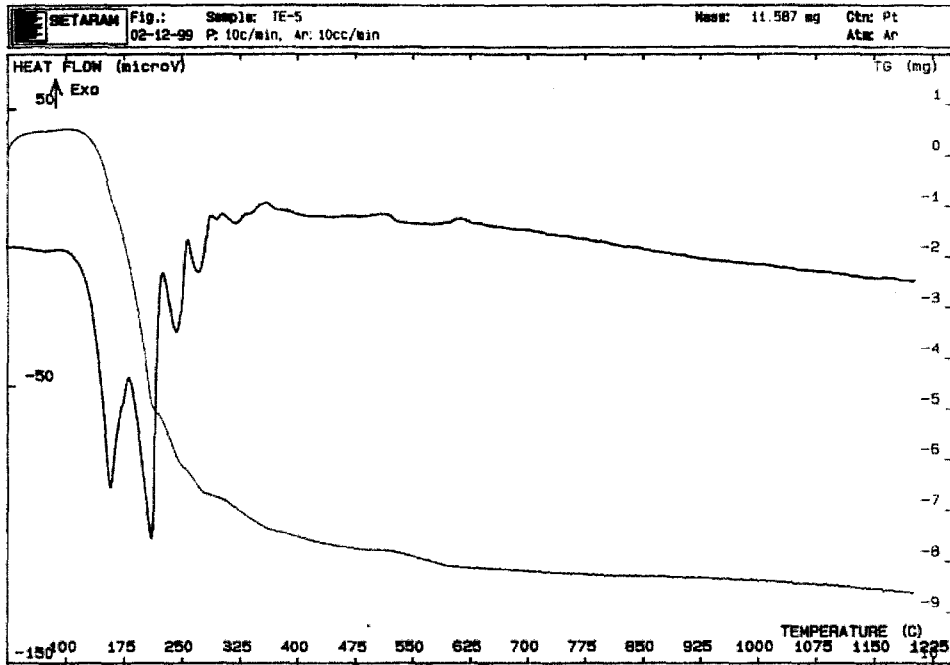


Fig. 5-56. TG and DTA traces of mixed ZrO_2/NH_4F salt in flowing Ar(10ml/min); heating rate $10^\circ C/min$.

Fig. 5-57은 $LiF-BeF_2$ 용융염에 ZrO_2 가 존재할 때 NH_4F 에 의한 불화반응에 대한 열적 특성의 TG/DTA 그래프이다. $120^\circ C$ 부터 $250^\circ C$ 사이에서 NH_4F 의 열분해반응과 ZrO_2 의 환원반응인 발열반응이 동시에 존재하며, NH_4F 의 열분해반응이 완료된 $250^\circ C$ 에서부터 ZrO_2 의 환원반응인 발열피크가 존재하게 된다. 그리고 Fig. 5-48과 같은 $LiF-BeF_2$ 용융염의 용융곡선과 비슷하다. 마지막으로 $700^\circ C$ 부터 용융염의 휘발이 시작되기 시작한다. Fig. 5-58 (a), (b), (c)는 $LiF-BeF_2-ZrF_4$ 화합물과 수증기를 열가수분해 반응시켜 제조한 시료의 진공 전(a), 진공 중(b), 진공 후(c)의 SEM사진이다. 그림에서 진공 전에는 ZrO_2 산화물과 $LiF-BeF_2$ 용융염의 구별을 할 수 없으나, 진공중류 중에는 일부 $LiF-BeF_2$ 용융염이 증발하여 제거되고 ZrO_2 산화물의 결정이 보이기 시작하였다. 그리고 진공중류가 완결된 후 산화물은 완전한 결정 형태로 존재하였다. Fig. 5-59는 $LiF-BeF_2-ZrF_4$ 화합물을 $600^\circ C$ 에서 수증기와 3시간동안 반응시켜 제조한 시료를 진공중류 시킨 후 반응기에 잔류한 잔류물에 대한 XRD 분석 결과이다.

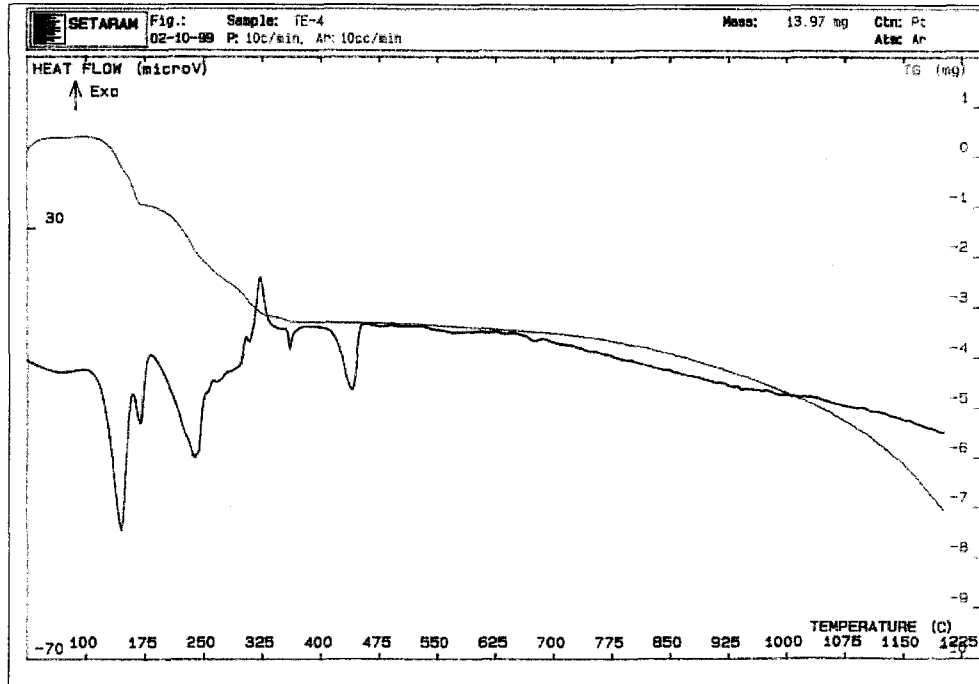
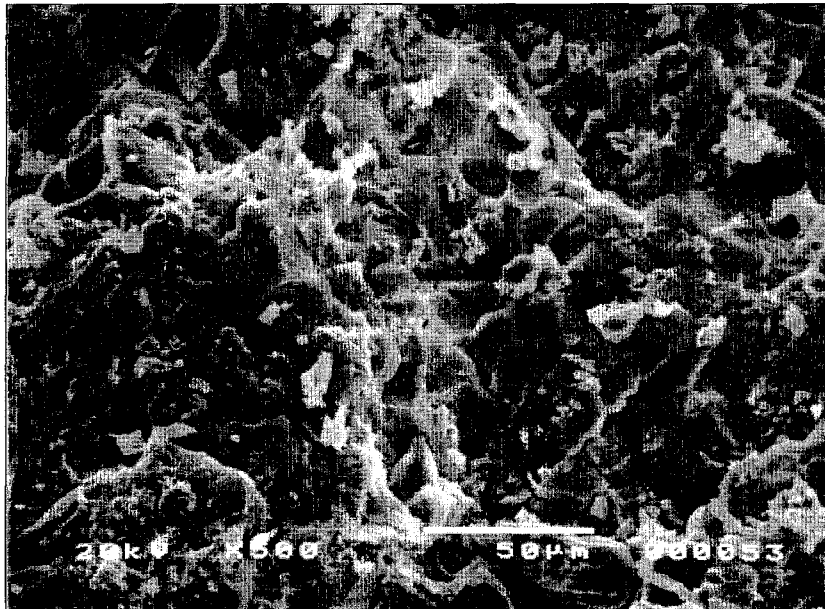
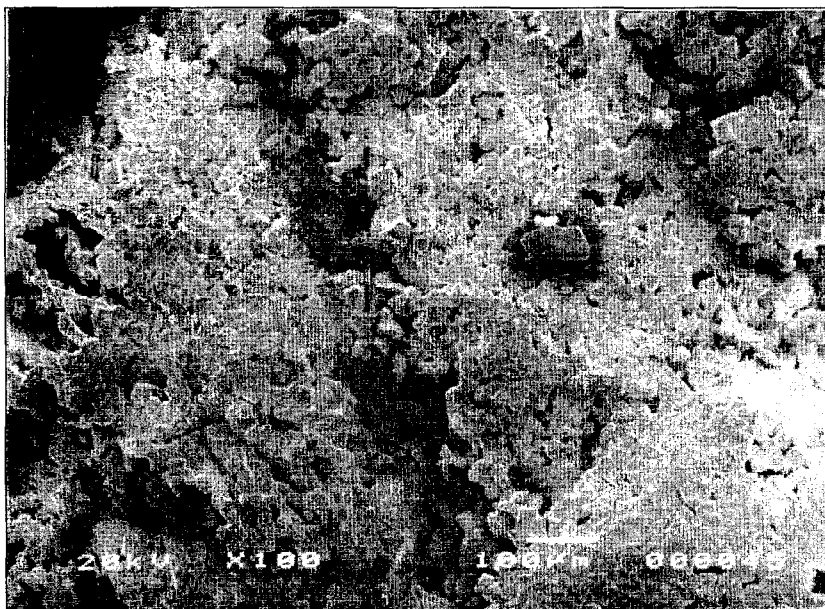


Fig.5-57. TG-DTA traces of LiF-BeF₂-ZrO₂/NH₄F salt in flowing Ar(10ml/min); heating rate 10°C/min.

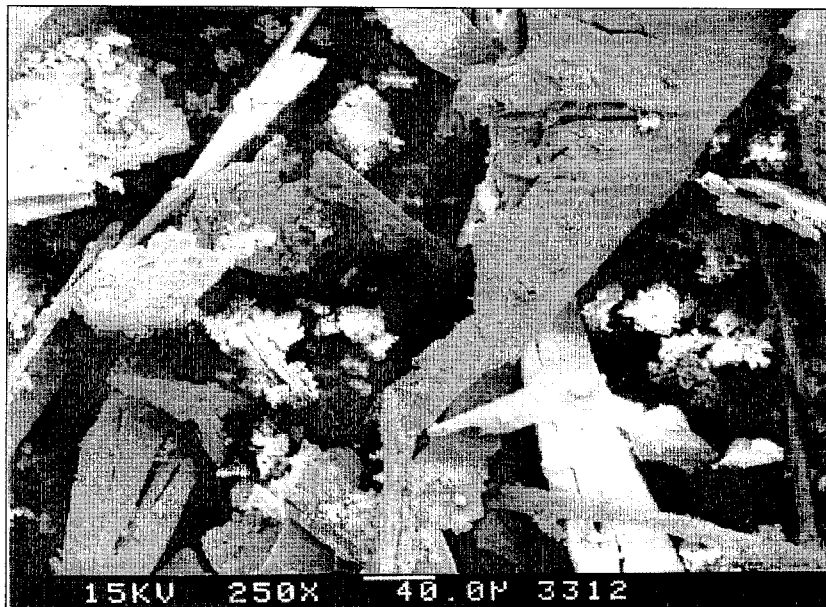
Fig.5-59(lower)는 LiF-BeF₂-ZrF₄ 화합물을 진공 증류시키기 전 시료의 XRD 사진이다. 그림에서 Li₂BeF₄와 Li₂ZrF₆ ZrO₂생성물이 존재하며, 이는 LiF-BeF₂ 화합물의 XRD 분석결과 Li₂BeF₄와 Li₂ZrF₆가 존재하는 것과 일치하였으나, ZrO₂의 존재는 수증기와 ZrF₄가 열가수분해 반응한 결과임을 알 수 있다. Fig.5-59(upper)는 진공증류시켜 반응기에 잔류한 잔류물이며, ZrO₂ 산화물만 존재함을 알 수 있었다. 이 결과에서 LiF-BeF₂ 용융염에 열가수분해 반응으로 제조된 산화물이 존재할 경우, 진공 증류법을 이용하여 산화물을 분리하거나 LiF-BeF₂ 용융염을 정제할 수 있음을 확인하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig.5-58. SEM photographs of the molten salt and residual oxide (a) before, (b) during, (c) after vacuum distillation.

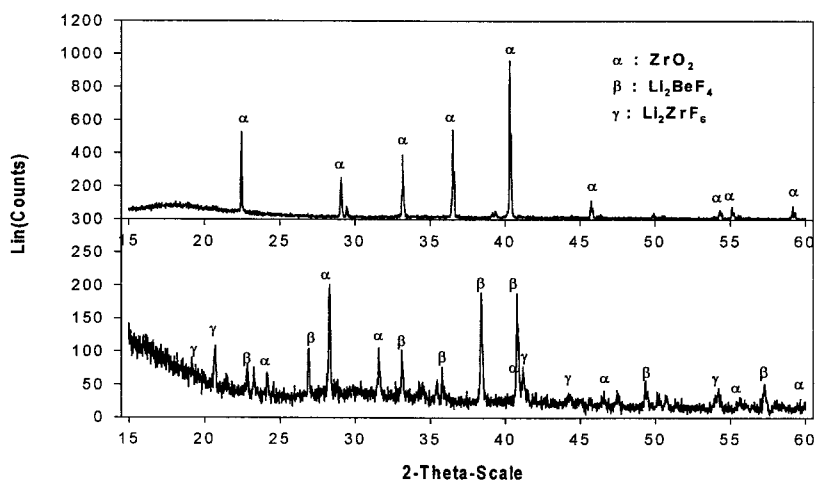


Fig.5-59. XRD patterns of $LiF-BeF_2-ZrF_4/ZrO_2$ (low) before, (upper) after vacuum distillation.

(4) LiF-BeF₂-LaF₃ 용융염 진공증류

본 실험은 LiF-BeF₂ 용융염에서 악티늄족 원소와 란탄족 원소를 분리하고, 또 용매로 사용한 LiF-BeF₂ 용융염을 분리 정제 가능성을 확인하기 위하여 ZrF₄와 LaF₃을 대표적인 화합물로 선정하여 실험하였다. 먼저 Fig.5-60은 LiF-BeF₂ 용융염에 포함된 LaF₃의 열적 특성을 파악하기 위하여, 순수한 LaF₃ 20.47 mg을 1,200℃까지 가열할 때 열적 특성을 파악하였다. 그림에서 TG곡선이 상온에서 950℃까지는 무게변화가 없으며, 950℃부터 무게감소가 시작되어 1200℃에서 0.9 mg(4.3 wt%)의 무게 감량이 있었다. 이 무게감량은 LaF₃ 화합물 자체의 감량보다는 고온 때문에 반응기 내부의 대류현상 때문에 발생하는 반응용기의 부력효과 때문으로 생각된다. 따라서 LaF₃는 1,200℃까지는 열적으로 매우 안정한 화합물이며, 일반적으로 Table 5-4에서 란탄족 불화물의 경우 2,200℃이상에서 휘발할 정도로 매우 안정함을 알 수 있었다. 그리고 열가수 분해반응으로 제조된 악티늄족 산화물 역시 열역학적으로 매우 안정함을 알 수 있다.

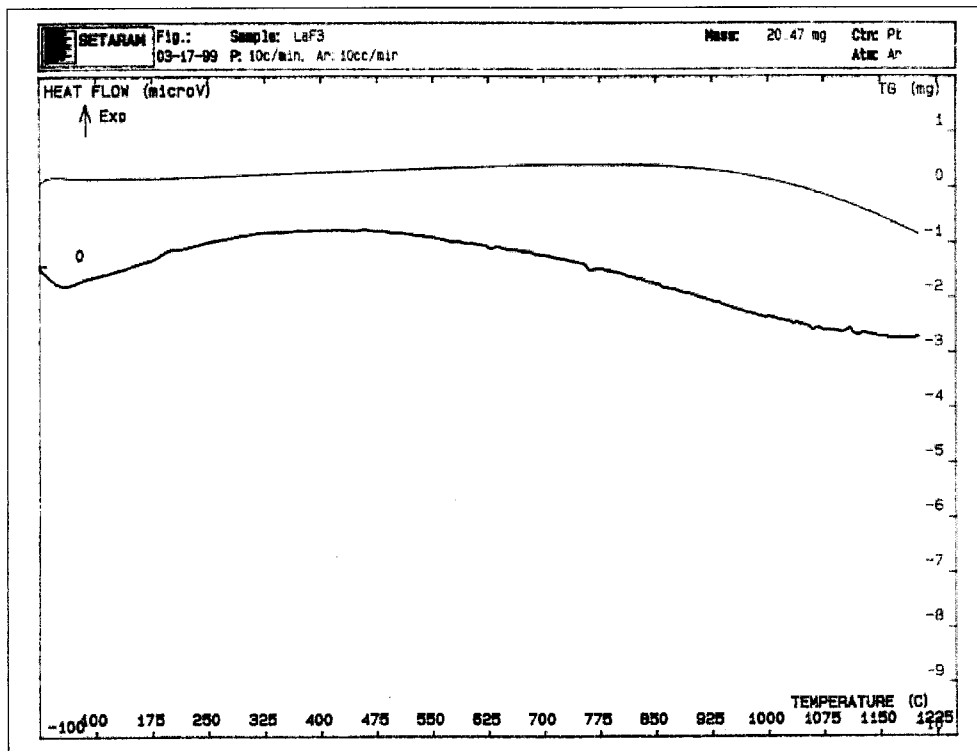


Fig.5-60. TG-DTA traces of LaF₃ powder.

Fig. 5-61은 LiF-BeF₂-LaF₃ 용융염에 용융되어 있을 때 열적 특성을 파악하고자 하였다. 그림은 13.63 mg의 LiF-BeF₂-LaF₃ 화합물을 1,200℃까지 가열할 때 열적 특성으로 초기 상온으로부터 175℃까지는 시료에 포함된 수분(특히 흡습성이 강한 BeF₂와 NH₄F 화합물)이 증발되는 과정의 흡열 피크로 판단되며, 나머지 2개의 흡열피크는 LiF-BeF₂ 용융염의 공융되는 과정의 흡열 피크로 판단된다. 그리고 700℃부터 용융염이 휘발되어 6.6 mg(48.4 wt%) 무게 감소가 있었다. Fig. 5-60과 Fig. 5-61을 비교하면 LaF₃는 휘발하지 않고 LiF-BeF₂ 용융염이 휘발함을 알 수 있다. 그리고 실험 결과와 Table 5-4의 자료를 근거하면, LiF-BeF₂ 용융염을 란탄족 불소화합물과 분리 정제할 수 있을 것이다.

Table 5-4. Physical constants of some compounds.

Elements	density	melting point	boiling point	Elements	density	melting point	boiling point
	(g/cm ³)	(°C)	(°C)		(g/cm ³)	(°C)	(°C)
LiF	2.635/20	845	1,676	BeO	3.02	2585	-
BeF ₂	1.986/25	subl. 800	-	Am ₂ O ₃	11.77	-	-
ZrF ₄	4.43	subl. 600	-	AmO ₂	11.68	-	-
CeF ₃	6.16	1,460	2,300	Cm ₂ O ₃	12.17	2260	-
PrF ₃				CmO ₂	11.92	-	-
NdF ₃	-	1,410	2,300	NpO ₂	11.1	-	-
PmF ₃	-	-	-	Np ₂ O ₃	-	d 500	-
SmF ₂	-	1,306	>2,400	PuO ₂	11.46	2400	-
SmF ₃	-	1,306	2,323	Pu ₂ O ₃	11.47	2085	-
EuF ₃	6.495	1,380	>2,400	UO ₂	10.96	2873	
GdF ₃	-	-	-	UO ₃	7.27	d	-
TbF ₃	-	1,172	2,280(?)	U ₃ O ₈	8.30	d 1300	-
DyF ₃	-	1,360	>2,200	ZrO ₂	5.56	2715	-
HoF ₃	-	1,143	>2,200				
ErF ₃	-	1,350	2,200				
TmF ₃		1,158	>2,200				
YbF ₃	-	1,157	2,200				
LuF ₃	-	1,182	2,200				

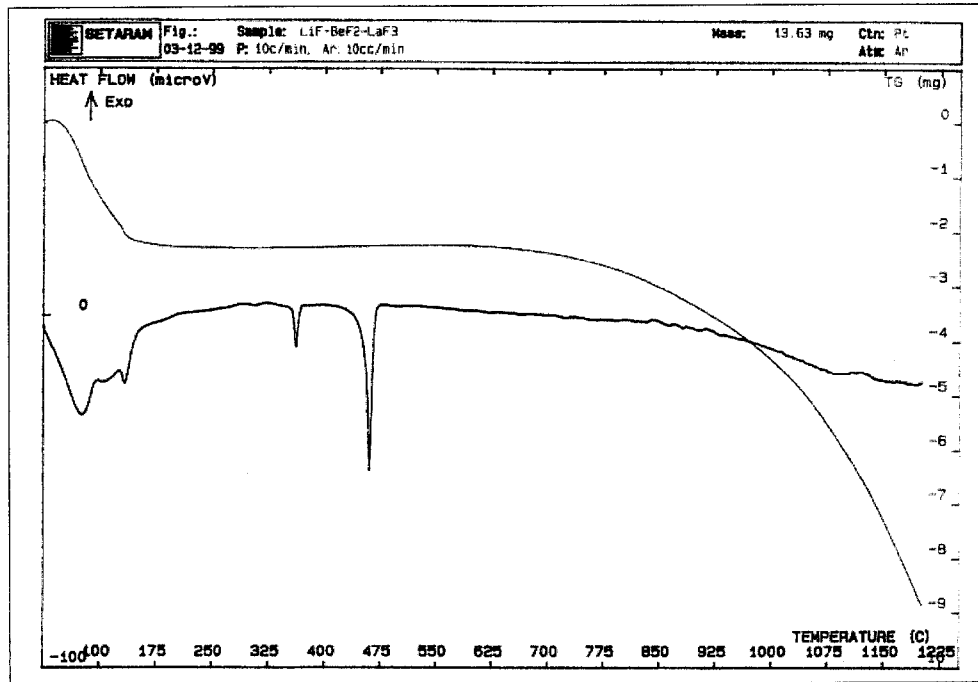


Fig.5-61. TG-DTA traces of LiF-BeF₂-LaF₃ molten salt.

(5) NH₄F를 이용한 ZrO₂ 불소화반응

용융염 중에서 열가수분해를 이용하여 산화물 제조 시 시료에 존재하는 산화물과 BeF₂와 같은 화합물에 수분이 다량 존재함으로써 실험오차를 발생하게 된다. 따라서 본 실험은 초기 시료에 NH₄F를 주입하여 시료 중에 존재하는 산화물을 제거하였다. Fig.5-62는 NH₄F화합물의 열적 특성을 보여주고 있다. 그림에서 125°C에서부터 1차 흡열반응에 의하여 열분해가 시작되며 160°C부근에서 흡열반응의 피크를 이룬다. 그리고 다시 225°C부근에서 2차 흡열반응의 피크를 이루며 250°C부근에서 열분해반응이 종결된다. 1, 2차 흡열반응 종결 시 감소된 무게는 각각 2.8 mg(14.55wt%)와 16.5 mg(85.6 wt%)이었다. 1, 2차 피크에 대한 육안 관찰 결과, 1차 흡열반응 피크는 NH₄F 화합물이 고체상에서 액상으로 상변태에 필요한 열(에너지)과 함께 일부 백색 기체가 발생하는 것으로 보아 액체 상에서 기체 상으로 기화되는데 필요한 흡열 에너지로 생각된다. 그리고 2차 흡열반응 피크는 액체 상의 NH₄F가 열분해되어 NH₃와 HF 가스로 분해되는데 필요한 에너지로 판단된다.

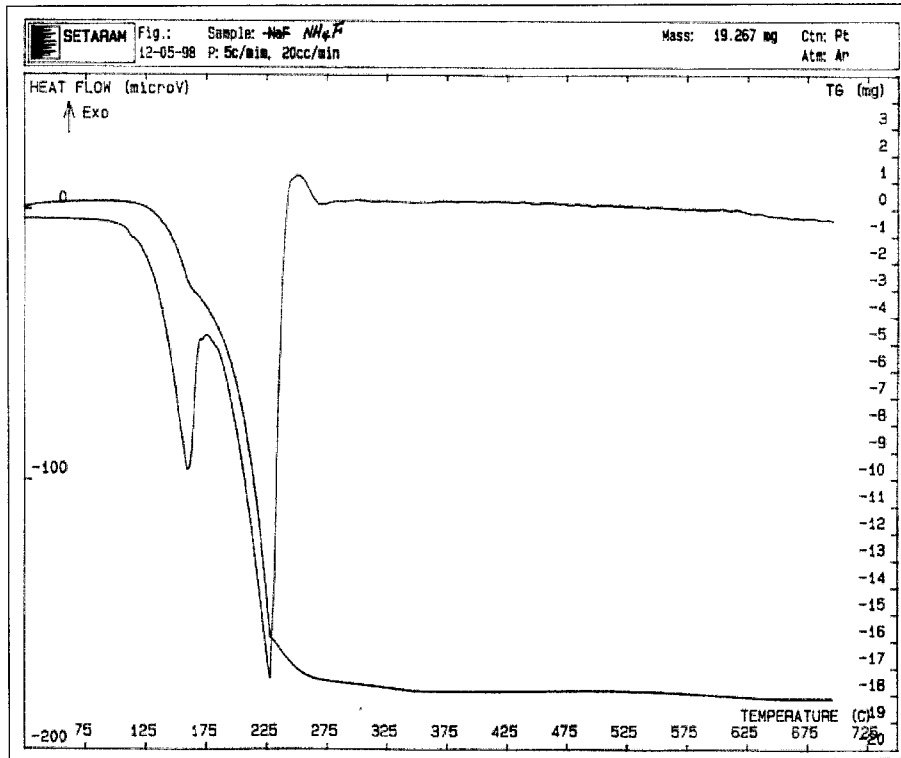


Fig.5-62. TG-DTA traces of NH_4F powder.

Fig.5-63은 $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ZrF}_4(62.3-30.7-7 \text{ mol}\%)/\text{NH}_4\text{F}$ 용융염의 13.6 mg을 1,200°C까지 가열할 때 열적 특성을 보여 주고 있다. 그림에서 70°C 부근에서 흡열반응은 수분의 증발 때문이며, 200°C 부근의 두 번째 흡열 피크는 Fig.5-62와 비교하면 NH_4F 의 열분해 시 흡열반응이다. 그리고 300°C 부근의 첫 번째 발열피크는 ZrO_2 와 HF가스의 환원반응 시 발열반응이며, 이때 불화 반응을 거치게 된다. 그리고 435°C에서의 흡열피크는 $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ZrF}_4$ 용융염이 공용되면서 일어나는 흡열반응 때문이다.

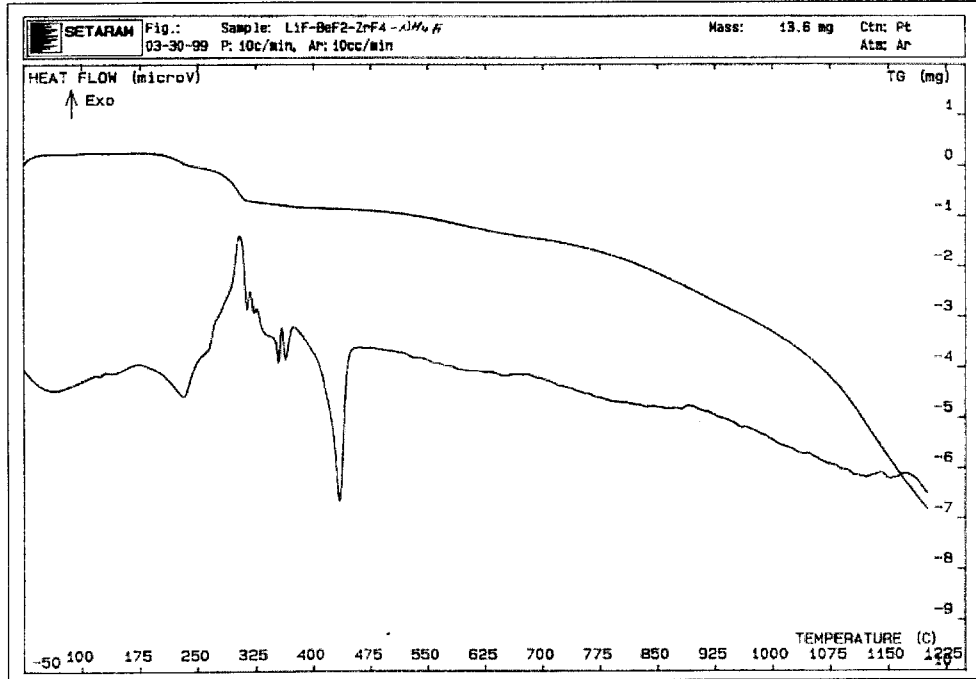
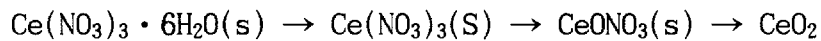


Fig.5-63. TG-DTA traces of LiF-BeF₂-ZrF₄/NH₄F salt.

(6) LiF-BeF₂ 용융염에서 Ce(NO₃)₃ 탈질반응

본 실험은 Fig.2-5에서 제시한 개념 공정에서 고준위 액체 폐기물 (HLLW)로부터 분리된 질산염(nitrate) 형태의 장수명 핵종을 소멸처리로에 공급하기 위하여 전처리과정이 필요하다. 즉 탈질과정(denitration)을 거친 후 산화물 형태의 금속을 불소화하는 것이 필요하다. 따라서 하나의 반응기에서 탈질과정과 불화과정을 동시에 수행할 수 있는 방법을 확인하기 위하여 실험을 하였다. 본 실험은 악티늄족 대체 원소로 Cerium nitrate를 선정하여 실험하였다. 순수한 Ce(NO₃)₃ 열분해 실험은 C. A. Strydom 등이 Ar 가스 분위기에서 400°C까지 온도를 가열하여 열분해 특성을 파악하였다. 그러나 본 실험은 LiF-BeF₂ 용융염에 Ce(NO₃)₃를 넣고 열가수분해시킬 때 Ce(NO₃)₃의 열적 특성 파악과 함께 LiF-BeF₂ 용융염과 분해된 NO_x가스의 영향을 파악하고자 하였다. 그리고 Ar 가스 분위기에서 순수한 Ce(NO₃)₃의 열분해 경향과 LiF-BeF₂ 용융염에서 분해되는 결과를 비교하였다. Fig.5-64는 Ce(NO₃)₃ 화합물을 38.42mg을 1,200°C까지 가열하여 열분해 현상에 대한 열적 특성을 파악하였다. 본 실험의 열분해 결과는 보고된 자료(5-14)와 같은 경향을 보

였다. 일반적으로 질산화합물은 다음과 같은 열분해과정을 거친다.



210°C까지는 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 화합물에 수화된 결정수의 탈수 과정이며, 230°C ~ 360°C 사이에서 탈질 과정이 일어나는 것으로 보고되고 있다. 본 실험의 Fig. 5-64에서도 70°C ~ 210°C 사이의 흡열 피크는 문헌과 같이 결정수의 탈수현상으로 볼 수 있으며, 7 mg(18.2 wt%)의 무게 감량이 있었다. 그리고 250°C ~ 360°C 사이에서 흡열피크가 있으며 약 9 mg(23.4 wt%)의 무게감량이 있었다. 그리고 LiF-BeF₂ 용융염에 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 화합물을 주입하여 열적 특성을 파악한 결과는 Fig. 5-65와 같다. Fig. 5-65는 LiF-BeF₂ 용융염에 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 가 포함된 LiF-BeF₂- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (62.3-30.7-7 mol%) 시료 13.52 mg을 1,200°C까지 가열하며 열적 특성을 파악하였다. 실험결과 Fig. 5-64와 같이 210°C까지 탈수과정의 흡열 피크가 있으며, 250°C ~ 360°C 사이에서 흡열 피크가 있었다. 이 흡열 피크는 Fig. 5-64에서 탈질 과정과 온도 범위가 같으나 TG상에서 무게감소가 없는 것으로 보아 탈질 과정은 아닌 것 같다. 그리고 450°C ~ 475°C 사이에서 흡열 피크는 무게변화가 없는 것으로 보아 Fig. 5-48에서 알 수 있듯이 LiF-BeF₂ 용융염의 공융점으로 판단된다. Fig. 5-66은 실제 LiF-BeF₂- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ + NH₄F를 700°C에서 열가수분해시켜 제조된 시료를 XRD분석한 결과이다. 분석 결과 Li₂BeF₄, CeF₃, LiF 화합물만이 확인할 수 있었던 것은 LiF-BeF₂ 용융염에서 직접 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 을 탈질 과정과 불소화 과정을 거칠 수 있고 CeF₃는 700°C에서 열가수분해 반응이 일어나지 않았다는 것을 보여 준다.

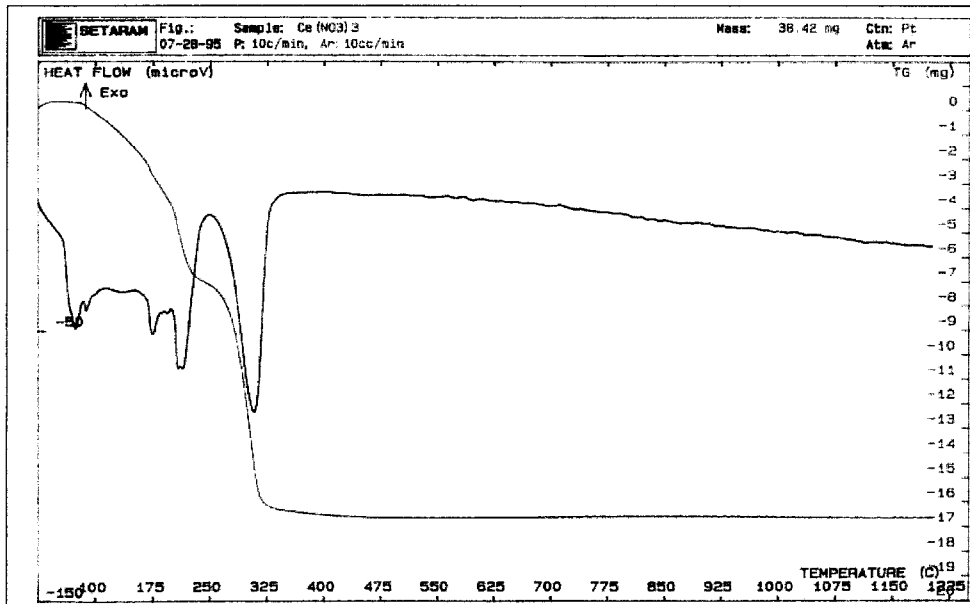


Fig.5-64. TG-DTA traces on thermal decomposition of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ in Ar gas.

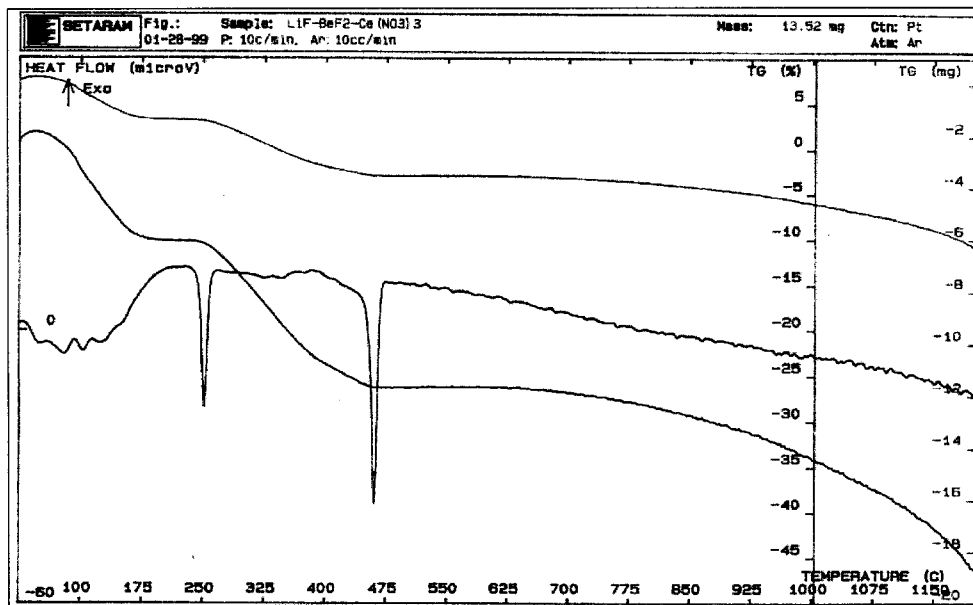


Fig.5-65. TG-DTA trace on thermal decomposition of $\text{LiF-Bef}_2\text{-Ce}(\text{NO}_3)_3$ in Ar gas.

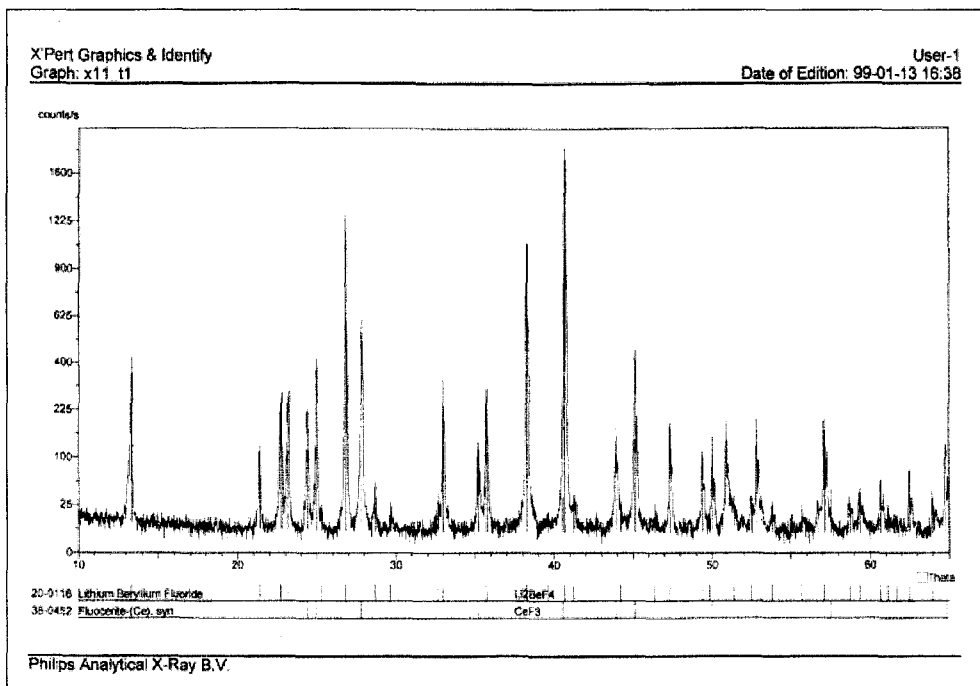


Fig. 5-66. XRD patterns of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ decomposed by thermal decomposition in $\text{LiF}-\text{BeF}_2+\text{NH}_4\text{F}$ molten salt; 700°C , Ar-gas.

5. 결 론

고준위방사능 폐기물을 자연생태계로부터 격리시켜 안전하게 관리하는데 장반감기 핵종 때문에 수천년 이상 장시간이 필요하게 된다. 그 방안의 하나로 장수명핵종을 소멸처리 개념에 따라 가속기나 원자로에서 중성자를 이용하여 핵파쇄에 따른 단반감기 핵종으로 변환시키는 것이다. 이처럼 장수명핵종을 소멸처리하기 전 단계로 고준위 폐기물로부터 장수명핵종을 분리하는 공정이 필요하게 된다. 본 연구는 중성자 효율을 증대시키기 위하여 지르코늄, 우라늄을 분리하고 소멸처리할 TRU를 회수하는 기초기술 검토 및 필요한 실험을 수행하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

가. 장수명핵종 소멸처리 공정 검토 및 새로운 공정제시

ZrF₄-NaF 용융염을 기본물질(용매)로 하여 고온(1,600℃)에서 열가수분해 및 진공증류에 의한 장수명핵종 분리기술인 러시아 VNIINM 공정을 검토하였다. 그리고 본 연구는 LiF-BeF₂ 용융염을 기본물질로 사용하여 상대적으로 저온(1,000℃)에서 열가수분해 및 진공증류에 의한 장수명핵종분리 및 용융염 재생공정 개념을 Fig.5-3과 같이 제시하였다.

나. 열가수분해에 의한 산화물제조

LiF-BeF₂ 용융염에 다량 용융되어 있는 ZrF₄를 600℃에서 수증기와 열가수분해 반응시켜, ZrO₂ 산화물 형태로 침전 시 전환율 및 결정성장의 특성을 파악하였다. ZrF₄의 열가수분해 반응 실험조건은 Table 5-2와 같이 실험하였다. 반응시간에 따른 영향은 반응시간이 증가할수록 전환율이 증가하며 3시간 반응 시 전환율 97%, 평균입도 28.1 μm이었다. 그리고 입자의 형태는 주로 판상형 및 주상형으로 이루어졌으며 완전한 ZrO₂ 산화물임을 확인하였다. 수증기 공급속도의 영향은, 초기에 수증기 공급속도가 증가하여

7.344 ml-H₂O/h이며 전환율 98%이었다. 그러나 수증기 공급 속도가 16.662 ml-H₂O/h 일 때 반응기의 내부온도가 하강하여 전환율이 72.5%로 낮아졌다. 이때 공급속도가 클수록 반응기의 내부온도의 구배가 상대적으로 커서 주로 판상형 입자형태를 이루기 때문에 평균입도는 크게 증가하였다. 반응온도의 영향은 500℃에서 전환율이 80%이었고 600℃~800℃에서 전환율은 약 99%이었다. 그러나 900℃에서는 고온임에도 불구하고 87.6%로 전환율이 감소하였다. 감소 이유는 ZrF₄의 휘발 때문으로 판단된다. 그리고 반응온도가 증가함으로써 온도 구배의 차가 증가하여 평균입자의 크기가 증가하였다. Ar 가스 공급속도의 영향은 Ar 가스 공급속도가 0 ml/min일 때 전환율 63.7%이었고 70 ml/min일 때 전환율 97%로 증가하였다. 그리고 평균입도는 13.51 μm로 입도에 큰 영향이 없는 것 같았다. 냉각시간에 대한 영향은 냉각시간의 길이에 관계없이 평균 93.1%로 거의 일정하였고 평균입자는 냉각시간이 길어질수록 결정입자가 증가하는 경향이 있었다.

다. LiF-BeF₂-ZrF₄+ZrO₂ 용융염에서 증류수를 이용한 ZrO₂ 침출

LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염에 수증기를 공급하여 열가수분해 반응 시 생성된 ZrO₂ 산화물을, 형태 손상없이 상온에서 증류수에 침출시켜 분리하였다. 그리고 최적의 용해조건을 결정함으로써 예상되는 방사능 폐기물을 최소화시킬 수 있는 조건을 확립하였다. 즉 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염은 Li₂BeF₄와 Li₂ZrF₆의 화합물 형태임을 확인하였고, 증류수 1 ml당 최고 0.02g까지 용해율 99.9%이상 용해됨을 확인하였다. 그리고 ZrF₄를 열가수분해시켜 제조된 ZrO₂ 산화물을 포함하는 LiF-BeF₂-ZrF₄(63-30-7mol%) 용융염 0.005g를 증류수 1ml에 31시간 침출시켜 ZrO₂ 산화물을 회수할 수 있었다. 이때 증류수에 침출시켜 회수된 ZrO₂ 산화물은 회수과정에서 산화물의 결정 모양에 손상이 없었다. 이와 같이 증류수에 용융염을 침출시켜 산화물의 결정에 손상 없이 회수하는 방법을 이용하면 고온 용융염에서 산화물 침전반응 실험의 결과분석에 유용할 것으로 생각된다.

라. LiF-BeF₂-ZrF₄+ZrO₂ 용융염에서 진공증류에 의한 ZrO₂ 회수

LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염을 수증기와 열가수분해시켜 제조된 ZrO₂ 산화물을 용융염으로부터 분리하기 위하여 진공 증류법을 이용하였다. 실험 결과 LiF, BeF₂, ZrF₄ 화합물은 반응기의 내부압력 10⁻³ torr, 온도 950°C에서 진공 증류시킬 수 있었다. 그리고 잔유물은 XRD 분석결과 ZrO₂ 산화물임을 확인하였다. 그리고 반응기 벽과 뚜껑에 부착된 응축물을 XRD 분석결과 반응기의 위치에 따라 응축물의 조성이 상이함을 알 수 있었다. 520°C 이하에서 Li₂BeF₄와 LiF 화합물이 존재하며, 520°C ~ 740°C 사이에서는 LiF만 존재하였다. 그리고 LaF₃ 화합물을 반응기의 내부압력 10⁻³ torr, 온도 950°C에서 진공증류한 결과는 휘발되지 않았다. 따라서 LiF-BeF₂ 용융염에 Zr, TRU 및 희토류족 불소화합물이 존재할 때 열가수 분해반응과 진공증류법을 이용하여 각각의 화합물을 상호 분리할 수 있었다.

제 6 절 용융염 재생

1. 이론 및 문헌 고찰

가. 불화물 용융염을 이용한 전해연구

용융염을 전해질로 사용하는 전해기술은 알루미늄 제조를 비롯한 여러 종류의 금속의 제조에 응용되어 왔다. 그리고 최근에는 기능재료로서 용융염이나 액체금속 등에 관심이 모아지고 있으며 세계 각국에서 이에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있는데, 원자력 분야, 연료전지 발전, 전력저장 2차 전지, 축열매체 등과 같이 다양한 분야에서 응용이 기대되고 있다.

폐불화물 용융염 가운데 LiF-BeF₂ (FLIBE)와 관련된 전해연구 결과를 G. Mamantov 등[6-1]이 보고하였다. 이들은 LiF-BeF₂-ZrF₄ (64-34-1.8 mole% 및 65-29-5 mole%: 후자의 조성은 미국 ORNL에서 MSRE, molten salt reactor experiment program에서 UF₄의 용매로 사용됨) 내에서 U(IV)의 전기화학적 환원-산화 반응에 대해 온도범위 480 ~ 620 °C에서 voltammetry, chronopotentiometry 및 chronoamperometry 등의 방법을 이용하여 조사하였다. 작업전극으로 백금, 흑연, 몰리브덴, 텅스텐 및 탄탈륨을 사용하였다. 500 °C에서 백금전극에 대한 우라늄(IV)의 환원은 가역적이며 단일전자 (one electron) 과정으로 진행된다고 한다. 이와 같은 결론에 대한 근거로 Nernstian log plot 및 선형 전위주사법 (linear sweep voltammetry)의 진단기준을 제시하고 있다. 잘 정의된 재현성 있는 voltammogram 및 chronopotentiogram 등을 0.8 mole% UF₄와 같은 큰 용질 농도에서 얻었다. 500 °C에서 U(IV)의 확산계수 값은 2×10^{-6} cm²/sec로 계산되었다. 확산 활성화에너지는 log D 대 1/t의 그림으로부터 얻었는데, 11 kcal/mole로 나타났다. 이 실험에서 얻은 결과는 불화물 용융염 내 우라늄의 측정을 위한 현장 (in-situ) 전기분석법에 대한 기초자료로 제공하였다.

한편, LiF-NaF-KF (FLINAK) 불화물 용융염에 대한 전기화학적 연구로 F.R. Clayton 등[6-2]은 500 °C에서 LiF-NaF-KF (46.5-11.5-42.0 mole%) 용융염 내 우라늄(IV) 및 토륨(IV)의 전기화학적 연구를 수행한 바 있는데 백금전극 상에서 2단계 환원과정으로 반응이 진행된다고 보았다. 제 1단계는

U(III)이 U(IV)를 생성하는 불균등화 반응 (disproportionation)으로 인해 복잡해진다. 제 2단계는 우라늄 금속의 형성이 포함된다. 단위 물분율 Ni(II)/Ni 전극에 대한 표준전위 값은 U(IV)/U(III) 및 U(III)/U 쌍에 대해 각각 -1.41 및 -1.81 V로 추정하였다. 이들은 이와 같은 값이 전극반응 과정의 복잡성으로 인해 단지 참고하기 위한 것이라고 하였다. LiF-NaF-KF 내 백금 및 고온 흑연전극에서 U(IV)의 voltammetric 산화는 Ni(II)(포화)/Ni 기준전극에 대해 약 +1.3 V에서 일어나는 것으로 보고하였다. 실험 결과는 전기화학적으로 생성된 U(V)의 불균등화 반응을 보여준다. 이들은 또한, 500 °C에서 LiF-NaF-KF 용융염 내 토륨(IV)의 voltammetric 연구에서 -2.02 V (Ni(II)(포화)/Ni 기준전극에 대해)의 피크 전위를 갖는 환원곡선을 니켈 및 텅스텐 전극을 사용하여 얻었다. 분석 결과는 Th(IV)이 전착된 토륨과 니켈 사이에 합금을 형성하면서 금속으로 가역적 환원이 됨을 보여주고 있다. 이 불화물 용융염 내에서 Th(IV)/Th 쌍의 표준전위 값은 단위 물분율 Ni(II)/Ni 전극에 대해 -2.13 V로 계산하였다.

나. 용융염 내 불순물 및 용기의 부식반응

(1) 수분 (H₂O)이나 산소 (O₂)에 의한 부식

용융염 화합물 시약은 대부분 수분을 흡수하는 매우 민감한 성질 (hygroscopic)을 갖고 있기 때문에 이의 취급에는 수분과의 접촉을 방지시키는 특별한 주의가 요구된다. 그리고 실험에 사용할 용융염을 준비하기 위해서는 공융점(eutectic point) 이상까지 온도를 올려야 하는데, 대개 불화물 용융염의 경우 500°C 또는 그 이상의 온도에서 실험한다. 이와 같은 고온의 조건에서는 할로겐화물로 된 용융염 속에 미량의 수분이나 산소가 포함되어 있을 경우 다음 반응식과 같이 용융염 구성화합물과 반응하여 부식성이 매우 강한 HF 기체를 생성시킨다. 따라서 용융염과 접촉하는 용기



(도가니) 재료와 반응성이 촉진되어 재료의 부식을 유발할 수 있다. 또한 부식반응에 의해 생성된 도가니 재료에서 나온 금속 원소들은 용융염 속에

불순물로 존재하며 심한 경우 연구에서 의도하는 반응에 크게 방해를 하기도 한다. 그러므로 할로겐화물 용융염을 취급하는 실험이나 기술개발 연구에서는 실험 분위기 중의 수분이나 산소의 농도를 최대한 낮추기 위해 글로브박스나 고순도 아르곤가스를 이용하여 불활성 분위기를 만드는 것이 필요하다.

(2) 용질 금속의 산화가 비(U^{4+}/U^{3+})에 의한 부식

미국 ORNL 연구소의 연구 결과에 의하면 불화물 용융염 속에 악티늄족 금속원소, 특히 여러 가지 산화가 상태를 갖는 특성을 지닌 우라늄 이온이 포함될 경우 접촉하는 금속 재료의 부식성이 크게 변한다고 보고하였다 [6-3]. 용융염 내에 들어있는 우라늄 이온의 +4가 대 +3가 비율 (U^{4+}/U^{3+})이 바뀔 때 용융염의 산화-환원 전위가 바뀌는데, 이 비율 (U^{4+}/U^{3+})의 변화에 의해 용융염의 부식성이 크게 증가 또는 감소한다고 하였다. 그러므로 우라늄이나 초우라늄 원소 등의 악티늄족 원소가 함유된 용융염의 취급 시에는 심한 부식성이 수반될 수 있기 때문에 용기재료의 선택이나 용융염 내 용질 원소의 산화가 조절이 매우 중요한 요소이다. 미국의 ORNL 연구소는 MSRE (Molten Salt Reactor Experiment) 프로그램에서 내부식성을 갖는 재료로 Hastelloy-N이라는 금속을 개발하여 사용한 바 있다.

(3) 도가니 재료의 선정

위에서 살펴본 바와 같이 할로겐화물 용융염을 취급하는 실험에서 도가니 재료의 선정은 용융염 내 불순물을 방지하는 측면에서 실험의 성패를 좌우하는 중요한 요소임을 알 수 있다. 염화물 용융염의 경우 공용염 혼합물 상태로 된 시약을 구입하여 사용하면 수분의 영향 및 재료부식을 크게 줄일 수 있는 것으로 알려져 있다. 그리고 염화물 용융염의 경우 저탄소강이나 알루미늄 도가니를 사용하면 무난한 것으로 보고되고 있다.

그러나, 불화물 용융염 특히, FLINAK 용융염은 그 구성화합물 중 KF가 매우 흡습성이 크기 때문에 이의 취급 및 수분제거에 상당한 주의가 요구된다. 또한 불화물은 알루미늄 등과 같은 실리카 재료와 반응성이 큰 것으로 일반적으로 알려져 있다. 그러므로 주로 흑연 도가니를 많이 사용하는데 저

밀도 흑연의 경우 사용 중 용융염이 흑연재료 내부의 기공을 통해 침출되어 용기 밖으로 스며 나오지만, 고밀도 흑연은 그와 같은 현상이 크게 감소되어 사용이 무난하다. 하지만 흑연 도가니의 취급 시 유의할 점은 충격에 약하고 재료자체가 전기전도성이 크기 때문에 사용 중에 미세한 흑연입자가 용융염 표면에 부유하여 전해실험 시 전기적 단락의 형성 가능성이 있다는 것이다. 또한 본 연구의 실험에서 파악한 것은 용융염 시약을 충분히 건조시켜 수분을 제거하였을 경우 스테인레스강이나 알루미늄 재료로 된 도가니를 사용하여도 무방함을 알 수 있었다.

다. 용융염 매질에서의 전기화학 반응

(1) Cyclic voltammetry 방법에 의한 검토

일반적으로 Cyclic voltammetry 전기화학 측정법은 전극표면이나 그 부근에서 일어나는 관심 대상 이온종의 전기화학적 산화-환원 반응에 관련된 정보를 직접적으로 얻을 수 있는 유용한 도구이다[6-4]. 실험에서 얻는 전류-전위곡선을 Cyclic voltammogram이라고 하는데, 3-전극계에서 작업전극에 인가하는 전위의 변화속도에 의해 각 전위 값에 대응하여 나타나는 전류 값을 연속적으로 측정하여 구한다. 이 방법은 정성적이거나 반 정량적인 측정에 매우 편리한 방법인데 예를 들어, 산화-환원 쌍의 형식 산화-환원전위, 평형상수, 농도, 전극반응에 관여된 전자수, 화학반응의 속도상수 및 전자 이동반응의 속도론적 파라미터 등을 얻는데 이용할 수 있다.

(2) 금속 불화물 생성 자유에너지 및 분해전압 고찰

Table 6-1 및 Fig. 6-1에 ORNL에서 제시한 불화물 용융염에서의 생성 자유에너지를 기초로 계산한 불화물의 분해전압 및 분리거동을 나타내었다 [6-5]. 그림에서 볼 수 있듯이 불화물 용융염을 사용할 경우 염화물 용융염보다 란타늄족 금속과 악티늄족 금속 사이에 더 큰 분리계수를 얻을 수 있는 것으로 보고되었다. 이와 같은 결과는 Table 6-1에 제시된 LiF-BeF₂ 용융염에서의 분해전압을 기초로 한 것인데 기타 문헌상에 보고된 분해전압과는 다

Table 6-1. Oxidation potential vs HF/H₂ electrode, LiF-BeF₂ molten salt, T=1000 K (Calculated thermodynamic data for ATW)

Species	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	E° (volts)	x	γ	E (volts)
LiF	244.2	2.531	0.67	0.739	2.592
LiF	244.2	2.531	0.70	0.689?	2.594
LiF(ZrF ₄)	244.2	2.531	0.67	0.839	2.581#
CeF ₃	703.7	2.431	0.005	0.845	2.588
PuF ₃	532.7	1.840	0.005	1.612	1.979
ThF ₄	702.1	1.819	0.12	0.0387	1.934
BeF ₂	328.5	1.702	0.325	0.201	1.820
BeF ₂	328.5	1.702	0.28	0.260	1.815#
BeF ₂	328.5	1.702	0.18	0.275	1.831
NpF ₃	483.7	1.671	0.01	2.292	1.779
UF ₃	468.7	1.619	0.05	1.812	1.688
PaF ₄	555.8	1.440	0.005	1*	1.554
UF ₄	531.1	1.376	0.05	0.0132	1.533
ZrF ₄	492.2	1.275	0.05	0.0199	1.423#
NpF ₄	484.0	1.254	0.005	1*	1.368
MoF ₄	-154.0	-0.399	0.01	1*	-0.300
NbF ₅	-1364.0	-2.827	0.0	1*	-2.748

* γ assumed to be unity

0.67 LiF-0.28 BeF₂-0.05 ZrF₄

o Molten salt: 0.67 LiF-0.33 BeF₂

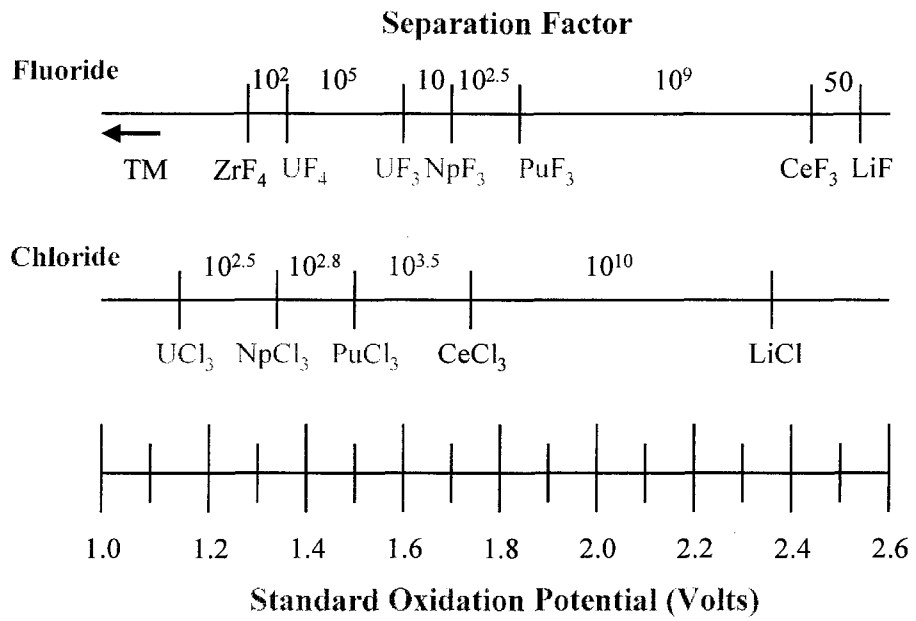


Fig. 6-1 Standard potential and separation factor of various halogenized metals in the fluoride and the chloride melts.

소의 차이를 발견할 수 있었다[6-6~6-8].

(3) 액체음극에서의 전해 특성

미국의 IFR 연구에서 액체 카드뮴을 이용한 플루토늄의 전해실험 결과로부터 확인된 바 있는데, 액체음극 속에서는 용융염에서 전해 환원된 금속원소와 액체음극 사이에 금속간 화합물을 형성하는 것으로 보고되었다 [6-8~6-10]. 따라서 고체음극을 사용할 때와는 달리 액체음극을 사용할 경우 이들 악틴족 금속이나 란탄족 금속원소의 생성 자유에너지 값이 낮아지고 Nernst 식에 의해 알 수 있듯이 환원전위 값을 낮추어 이들을 용이하게 전해 석출시킬 수 있다. 이 때 액체 음극에서의 용해도도 중요한 요인 가운데 하나이다. 또한 음극 석출물의 거동에도 유의하여야 하는데, 전해 시 액체음극을 교반하지 않을 경우 수지상 (dendrite)의 석출물이 액체음극 위에 성장하여 전해반응이 계속 진행되는 것을 방해한다.

2. 실험

가. 시약 및 재료

불화물 용융염의 준비에 사용된 시약은 LiF(99.9%), NaF(99.99%), KF(99%), BeF₂(99.95%), CsCl(99.99%) 및 SrCl₂(99.5%) 등의 고순도 등급 (GR)으로 모두 Alfa Aesar사 제품을 사용하였다. 글로브박스 및 전해조 용기 내부에서 수분 및 산소가 매우 희박한 불활성 분위기를 유지하기 위해 99.99% 이상의 고순도 아르곤 가스를 사용하였다. 가스 내에 함유된 미량의 수분을 제거하기 위하여 Molecular sieve 흡착제를 충전한 소형 칼럼을 통과시켰다.

나. 실험장치

(1) 전해 실험장치

(가) 전극류

① 작업전극 (working electrode)

㉠ 고체전극: 순도 99.95%, 직경 1 mm 텅스텐선, Alfa Aesar사 제품, 용융염에 노출된 길이 13 mm.

㉡ 액체전극: 순도 99.9%, 직경 0.5 mm 이하의 Aldrich사 제품인 납 구슬 (shot)을 알루미늄 도가니 속에서 용융시켜 사용하였다.

② 상대전극: 순도 99.97%, 직경 1 mm 백금선, 국내 희성금속 제품, 용융염에 노출된 나선길이 14 mm인 나선형. 또는, 순도 99.7%, 직경 3mm 니켈봉, Nilaco사 제품, 용융염에 노출된 길이 16 mm.

③ 기준전극: 순도 99.7%, 직경 3 mm 니켈봉, Nilaco사 제품, 용융염에 노출된 길이 15 mm.

전해실험 전에는 항상 각 전극의 표면을 깨끗하게 준비하기 위해 미세한 사포로 연마하여 이물질을 제거하였다. 실험 중 용융염 표면 위에 생성될 수 있는 도전성 부유물에 의한 전기적 단락을 방지하기 위해 모든 전극선은 알루미늄 튜브 속에 삽입시켜 용융염 표면에서 전기 절연이 이루어지도록 하였다.

(나) 전해조

① 도가니: 고밀도, 고순도 알루미늄 및 304 스테인레스강 재료로 만든 도가니 (내경 43 mm, 내부 높이 56~80 mm, 벽두께 5 mm)를 사용하였다.

② 전해조 용기: 실험장치의 핵심부라고 할 수 있는 용융염과 액체 납 음극이 담긴 도가니 및 전극류가 포함된 전해조 용기의 개략도를 Fig. 6-2에 나타내었다.

(다) 전기화학 측정장비

Potentiostat/Galvanostat은 국내 원아텍사 제품으로 모델 WAT-100이었다. 이 장비는 정전위, 정전류 전해 및 Cyclic voltammetry 등 여러 가지 전기화학적 측정기능을 내장하고 있다. 실험에서 얻는 Data의 연속적인 수집, 저장 및 Potentiostat의 제어를 위해 개인용 컴퓨터(PC)를 Potentiostat에 연결하여 사용하였다.

(2) 글로브박스

글로브박스는 전해 환원시킨 금속을 안전하게 취급하고 산소나 수분과의 반응성이 큰 용융염 등을 취급하기 위해 불활성 분위기를 유지하는데 필요하다. 실험에 사용된 글로브박스 및 전해조 실험장치의 제작 및 시험에 대한 상세한 내용은 결과 및 고찰에 수록하였다.

다. 실험방법

(1) 불화물 용융염의 제조

(가) LiF-NaF-KF (FLINAK) 불화물 용융염의 제조

FLINAK 불화물 용융염은 LiF, NaF 및 KF 불화물 시약을 각각 무게를 달아 공융염 (eutectic salt)의 조성비 46.5:11.5:42 mol%에서 용융되었을 때의 부피가 약 40 ml 정도 되도록 준비하였다. 이 평량된 시약을 폴리에틸렌 병에 넣고 흔들어 충분히 섞은 뒤 내부 직경 52 mm, 높이 120 mm 크기의 알루미늄 도가니에 옮겨 넣고 아르곤가스 연속흐름 조건 하에서 온도 370 °C로 약 12시간 건조시켰다.

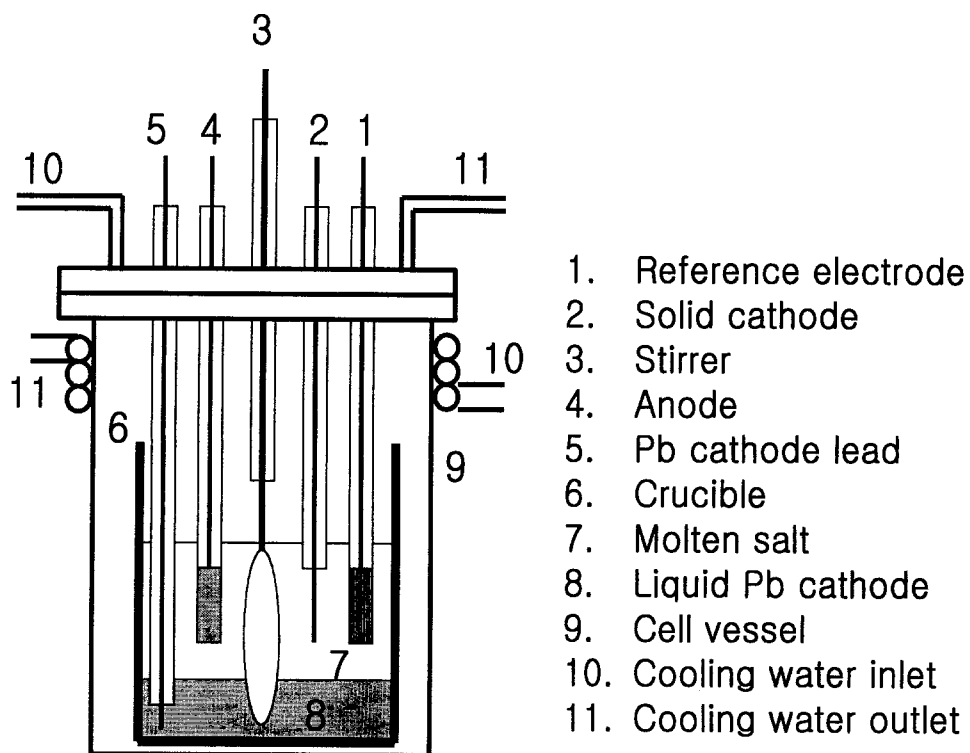


Fig. 6-2 Schematic diagram of the electrolysis cell for the regeneration of spent fluoride salts.

액체 납(Pb) 음극이 함께 들어있는 용융염의 준비를 위해 먼저 납음극을 제조하였다. 직경 약 0.5 mm 이하 크기의 구형으로 된 순도 99.9%인 납구슬 (shot)을 약 82.624g 달아 내경 43 mm, 내부 높이 56 mm인 알루미늄 도가니에 넣고 온도 650°C에서 약 3시간 동안 용융시킨 뒤 냉각하였다. 냉각 후 도가니 내부는 반짝이는 금속성의 납이 깨끗한 모습으로 관찰되었다. 그러나 납 표면 위를 일자형 드라이버로 긁어 표면을 덮고 있던 이물질을 모두 제거하였다. 이 때 제거된 이물질은 옅은 노란색의 투명한 필름조각 모습이였다. 이와 같은 이물질이 액체납과 용융염 사이의 계면에 존재하면 용질이 전해환원에 의해 용융염에서 액체음극으로의 이동을 방해할 수 있기 때문에 액체음극의 준비 시 항상 용융 후 이물질을 제거하여 사용하였다. 이물질이 충분히 제거된 납 위에 이미 건조시킨 FLINAK 시약을 도가니 끝까지 가득 채워 다시 650°C에서 약 5시간 이상 용융시킨 뒤 냉각하였다. 그 후 다시 FLINAK 시약을 도가니 끝까지 가득 채우고 용융시켰다. 이렇게 준비한 납 음극의 높이는 약 5 mm이고 용융염의 높이는 약 35 mm이었다.

용질로 선정된 세슘 및 스트론튬을 첨가시킨 용융염 혼합물의 준비에는 CsCl과 SrCl₂ 시약을 사용하였다. 염화물을 선택한 이유는 이들이 (특히 스트론튬이) 불화물에 비해 용점이 크게 낮아 용융염에 쉽게 용해될 수 있을 것을 고려했으며, 관심 대상이 세슘, 스트론튬 등 양이온종에 국한되고 그 양이 용융염의 양에 비해 상대적으로 소량이기 때문이다. 이들 세슘 및 스트론튬의 용융염 내 농도는 약 0.3~1 mol%가 되도록 첨가하였다.

(나) LiF-BeF₂ (FLIBE) 불화물 용융염의 제조

67:33 mol%의 조성이 되는 FLIBE 불화물 용융염도 FLINAK의 제조와 유사한 방법 및 절차로 준비하였다. 이 때 알루미늄 및 스테인레스강 재료의 두 종류 도가니를 사용하였으며, 액체 납음극은 준비하지 않았다.

(2) 불화물 용융염 전해 실험

(가) Cyclic voltammetry 실험

500°C로 유지되고 있는 용질이 첨가되지 않은 FLINAK 용융염 속에 전극표면이 깨끗하게 처리된 작업전극, 상대전극 및 기준전극을 삽입하고

Cyclic voltammetry 실험을 하였다. 전위창, 0.2~-2.0V (vs. Ni-Q.R.E.; 니켈 유사 기준전극)의 범위에 걸쳐 전위 주사속도를 변화시켜 가면서 전류-전압 곡선을 얻었다. 사용한 전위 주사속도는 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 1000 mV/s 등이었다.

(나) 불화물 용융염의 전해환원 실험

용질 원소를 액체음극 속에 전해 석출시키기 위하여 도가니의 하부에 액체 상태의 납(Pb) 풀(pool)을 미리 만들어 음극(작업전극)으로 사용하였다. 액체음극이 용융염과 접촉하는 표면적은 사용한 도가니의 내경과 같았으며 약 14 cm²이었다. 액체 납음극에 대한 전원 연결은 외경 2 mm인 스테인레스강 또는 니켈봉을 사용하였다. 용융염 속에서 이 봉의 표면에서 일어나는 전극반응을 방지하기 위해 외경 4 mm의 알루미나 튜브 속에 봉을 넣어 사용했으며 튜브의 끝에 봉을 노출시켜 액체 음극과 전기접촉이 이루어지도록 하였다. 상대전극 및 기준전극은 CV 실험에서 사용한 것과 동일하였다.

전해환원 실험은 일정한 전압을 인가시켜 주는 정전위 전해 (potentiostatic electrolysis; PSE) 방법을 채택하였다. 일정 시간 동안 전류가 흐르게 한 뒤 용융염으로부터 용질의 제거상태를 확인하기 위해 액체 음극 상부에 있는 용융염에 대해 Cyclic voltammetry 측정을 하였으며, 동일한 주사속도 조건에서 전해환원 실험 전·후의 CV피크 크기의 변화를 비교하였다. 두께 0.5 mm인 니켈판으로 만든 교반기 날개를 이용하여 전해 실험 중 용융염과 액체 납음극을 교반하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 글로브박스 및 전해조 실험장치 제작

페블화물 용융염의 전해환원 실험에 사용할 전해조 용기, 전기로 및 글로브박스 등의 실험장치를 제작하였으며, Fig. 6-3 및 Fig. 6-5에 개략도를 나타내었다. 아래는 본 실험장치의 개략적인 사양을 기술하였다.

- 구성: 용융염 취급용 밀폐 글로브박스, 용융염 취급용기(전해조 용기), 불활성 기체 (아르곤가스) 공급계통, 배기체 처리계통, 전기로 설비, 전원공급 계통, Potentiostat 및 데이터 수집계통 (PC).
- 취급용량: 200~500 g/batch
- 실험장치 크기: 1100W x 700D x 1600H(글로브박스 포함).
- 설계온도 범위: 상온~1,200 °C
- 가동온도 범위: 400~1,100 °C
- 전류공급 범위: ~1A
- 전원 용량: 3.5 kW, 220 VAC, 60Hz

(1) 글로브박스 제작

제작된 아르곤가스 분위기의 글로브박스 사진을 Fig. 6-4 및 Fig. 6-6에 나타내었다. 글로브박스 몸체의 재료는 304 스테인레스강을 사용하였으며 박스의 내면은 흰색 페인트로 도포하였다. 전면에는 두께 10 mm인 아크릴 재료로 만든 창문을 설치하고 그 위에 양수용 글로브를 장착시켰다. 우측면에도 조업상의 용이성을 고려하여 글로브 한 짝을 장착시켰다. 이 글로브는 조업 시 손을 글로브박스 안에 넣고 뺄 때 내부의 압력변동을 완충시켜 주는 역할도 할 수 있도록 하였다. 장착된 글로브는 수분투과율이 적은 글로브를 선정하였다. 이 아크릴 창문은 기기의 반·출입 및 내부의 유지·보수가 필요할 경우 전면에서 개폐가 되도록 만들었다.

글로브박스에 설치되는 전해조 용기의 뚜껑을 통과하는 냉각수 공급용 노즐, 가스 공급·배출용 노즐, 110, 220V 교류전원 및 전극에서 나오는 전

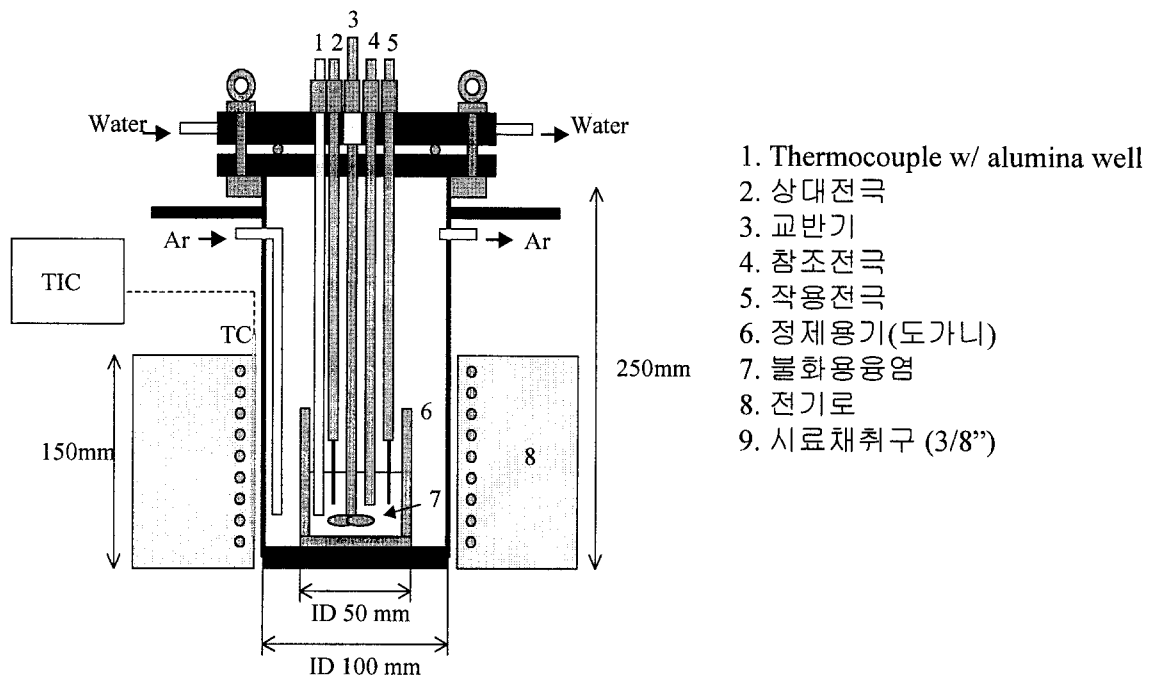


Fig. 6-3 Schematic diagram of the electrolysis cell and furnace.

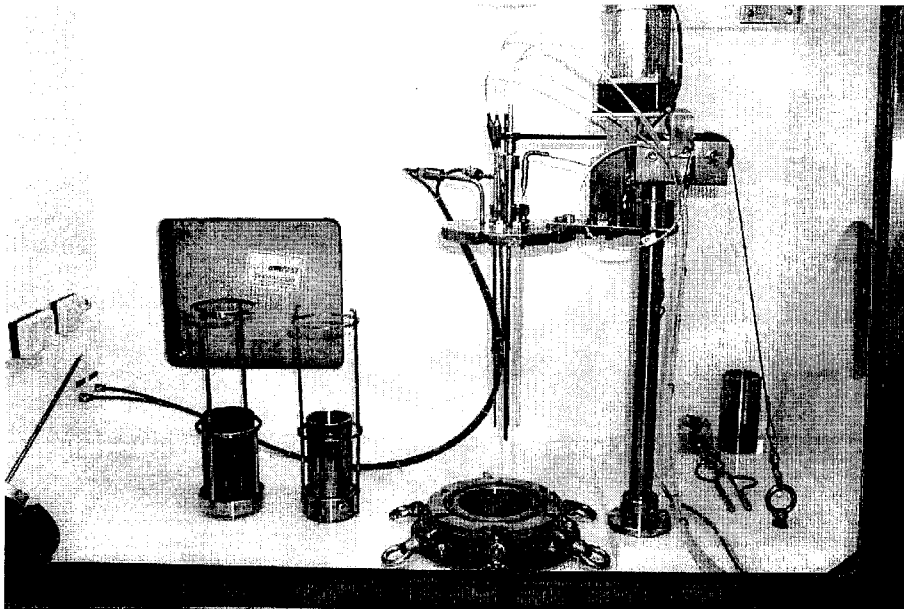


Fig. 6-4 Photograph of the electrolysis cell assembly and crucible support in the glove box.

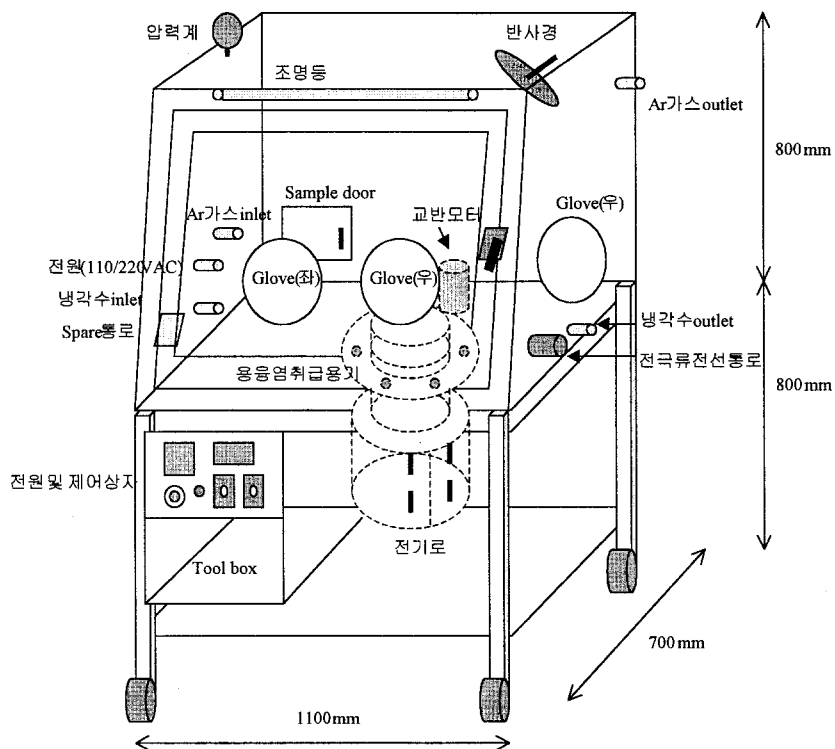


Fig. 6-5 Schematic diagram of the glove box.

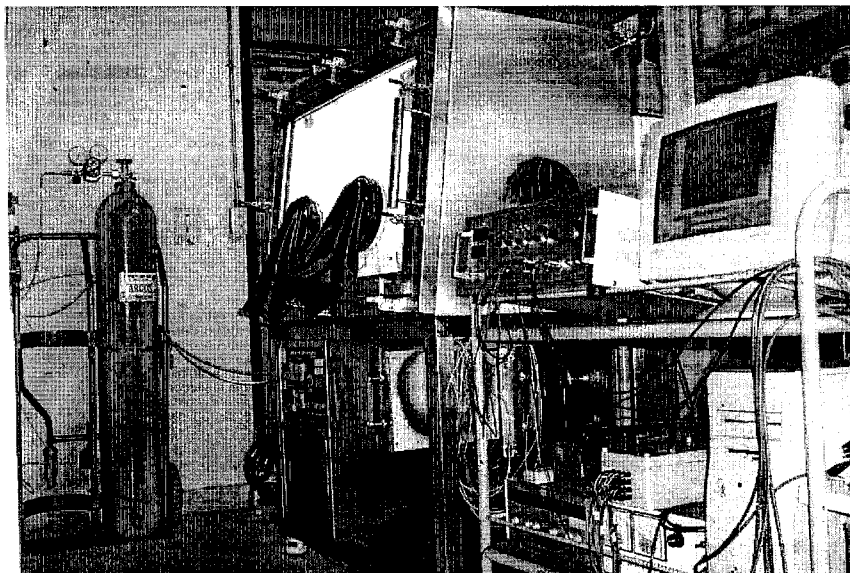


Fig. 6-6 Photograph of the glove box and the electrolysis equipment.

압-전류 도입단자, 예비통로 등을 글로브박스의 양측 벽에 부착하였다. 또한 박스 후면 벽의 하단에도 아크릴 창을 1개 설치하여 소형의 실험도구를 넣을 수 있도록 하였다.

글로브박스에 공급되는 고순도 아르곤가스에 포함된 미량의 수분을 제거할 목적으로 Molecular Sieve 흡착제를 충전시킨 소형 칼럼을 아르곤가스 용기와 글로브박스 사이에 설치하고 그 뒤에 가스의 공급량을 조절하는 유량계도 설치하였다.

글로브박스의 가스 배출구 끝에는 배기가스 처리용 칼럼을 두 개 설치하였는데, 첫 번째의 입자 활성탄이 충전된 칼럼을 거친 다음 Molecular sieve가 충전된 칼럼을 통과하도록 하였다. 이 칼럼을 나온 가스는 알칼리성 용액이 들어있는 Scrubber 탱크를 지나도록 하였으며, 글로브박스 및 전해조 용기 내부의 원활한 배기·충전을 위해 마지막 부위에는 진공펌프를 설치하였다.

글로브박스에 고순도 아르곤가스를 충전하는 절차는 다음과 같다. 먼저 진공펌프를 이용하여 글로브박스 내에 들어있는 공기를 배출시킨 뒤 아르곤가스로 충전시킨다. 그 후 일정시간 기다린 다음 박스 상단의 배기구를 통해 아르곤가스보다 가벼운 상부의 기체를 진공펌프로 배출시키고 다시 아르곤가스를 넣는다. 이와 같은 절차를 일정시간 간격으로 몇 차례 반복하여 글로브박스 내부를 불활성 분위기로 만들었다.

(2) 전해조 실험장치 제작

전해조 용기 및 상부의 뚜껑은 304 스테인레스강으로 제작하였으며 용기와 도가니 사이의 전기절연성 유지를 위해 알루미나를 절연체를 사용하였다. 전해조 용기로부터 도가니를 빼내고 넣기 쉽게 하기 위하여 Fig. 6-4와 같은 도가니 지지대를 제작하였다. 뚜껑에는 전극봉 구멍보다 약간 더 큰 구멍 (3/8인치 swagelok)을 준비하여 이 구멍을 통해 용융염 시료를 채취하였다. 또한 뚜껑에는 작용전극, 상대전극 및 기준전극을 삽입할 수 있도록 전극용 3개의 구멍, 중앙에 교반기 구멍을 준비하였으며 전극부 주위에는 냉각수가 흐르는 배관을 설치하였다. 전극부는 용융염과 접촉하는 전극재료 (텅스텐, 니켈 또는 백금)와 용기뚜껑 사이의 전기적 절연을 위해

사용한 알루미늄 튜브(외경 4 mm) 등으로 구성된다(Fig. 6-7). 전극류가 조립된 용기뚜껑의 모습을 Fig. 6-8에 실었다. 또한, 전해조 용기는 바닥 부위로부터 상부의 뚜껑으로 열이 전이되는 것을 차단하기 위한 냉각용 배관이 설치되었는데, 전기로의 상부에 1/4인치 구리관으로 전해조 용기 바깥을 감아 냉각수가 흐르도록 하였다.

전기로는 220VAC, 60Hz의 전원을 사용하며 칸탈 전열봉이 세라믹 틀 속에 삽입된 구조이다. 전기로의 외장(housing)은 스테인레스강으로 마감되었다. 이 전기로를 글로브박스 바닥 아래에 설치하였으며, 전기로 몸체는 글로브박스 밖에서 손쉽게 개폐할 수 있는 구조로 되어있다.

나. 불화물 용융염의 전해실험

(1) 불화물 용융염의 Cyclic voltammetry 실험

LiF-BeF₂ (67:33 mol%; FLIBE) 및 LiF-NaF-KF (46.5:11.5:42 mol%; FLINAK), 두 종류의 불화물 용융염을 대상으로 세슘 및 스트론튬의 전해실험을 하였다. 여기서 FLIBE 용융염의 선정 배경은 환원추출에서 나오는 폐용융염이고, FLINAK 용융염은 전해정련에서 나오는 폐용융염이기 때문이다. 따라서 다음과 같은 불화물 용융염계를 대상으로 Cyclic voltammetry 실험을 하였다.

- 순수 FLINAK 용융염
- 순수 FLIBE 용융염
- FLINAK-Cs 계
- FLINAK-Sr 계
- FLIBE-Cs 계
- FLIBE-Sr 계

(가) 순수 FLINAK 용융염의 CV 실험

Fig. 6-9 및 Fig. 6-10에 전해실험 후 꺼낸 전극류와 도가니에 남

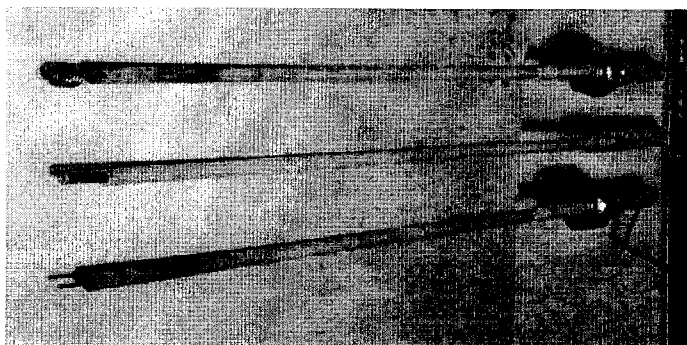
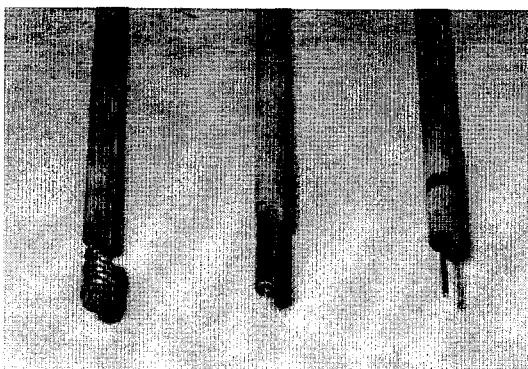


Fig. 6-7 Photograph of the counter, reference, and working electrodes before electrolysis.

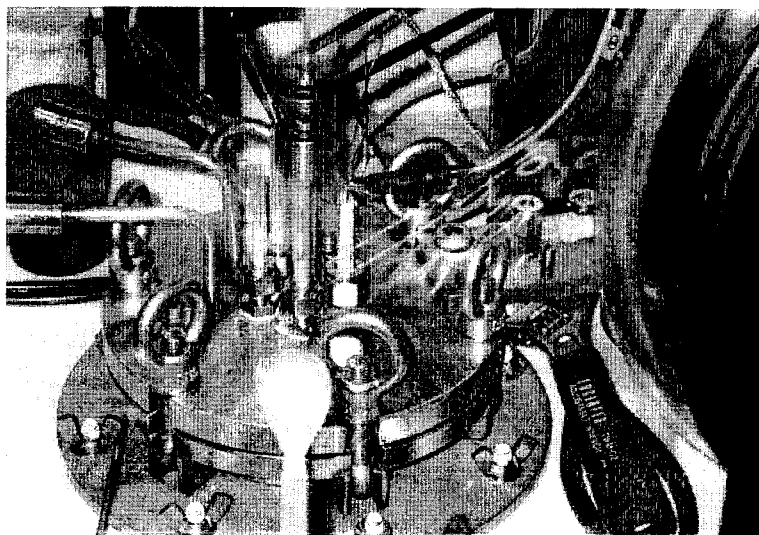


Fig. 6-8 Photograph of the electrolysis cell installed in the glove box.

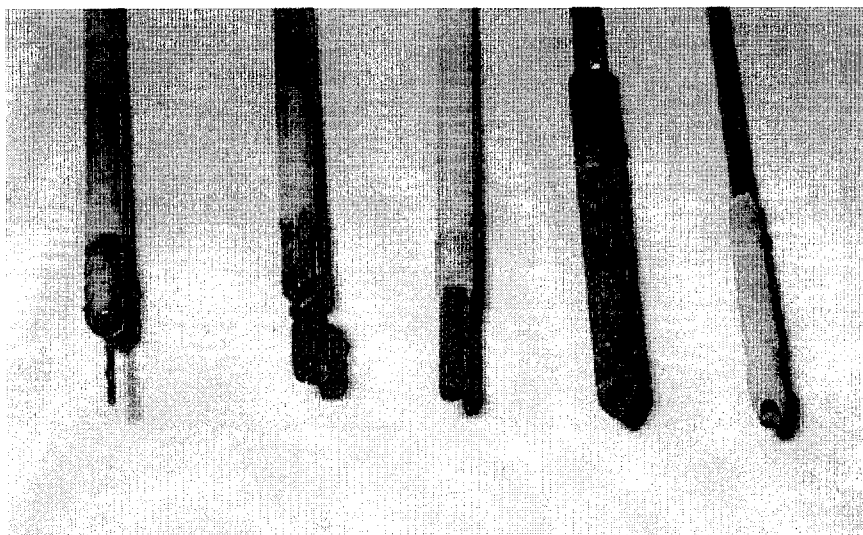
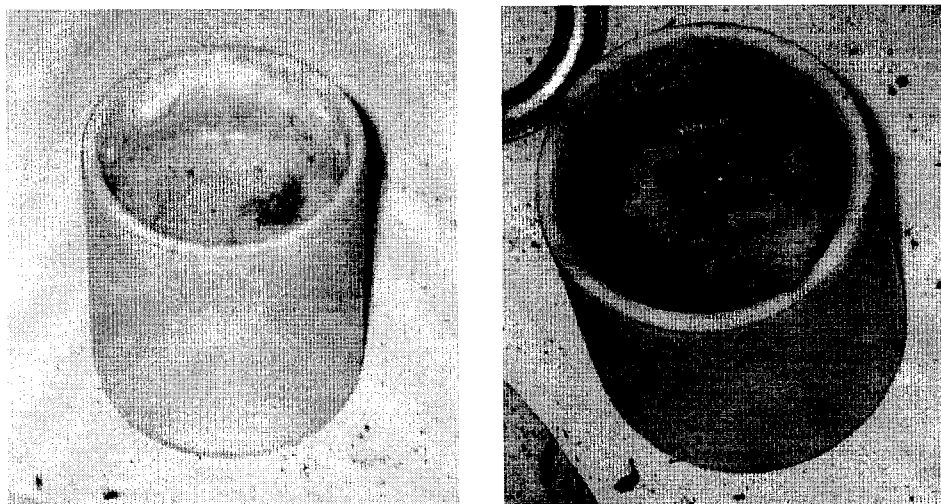


Fig. 6-9 Photograph of the electrodes, stirrer blade, and salt sample after electrolysis.



(a)

(b)

Fig. 6-10 Photograph of the salt in alumina crucible after electrolysis tests. (a) pure FLINAK salt, and (b) FLINAK-Cs salt.

은 용융염의 상태를 보여주는 사진을 실었다. 그리고 용질이 첨가되지 않은 순수한 FLINAK 용융염의 Cyclic voltammetry 실험결과를 Fig. 6-11에 나타내었다. 전위창(potential window), 0.2 ~ -2.0V (vs. Ni-Q.R.E. 기준전극)의 범위에 걸쳐 전위 주사속도를 5, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 1000 mV/s 등으로 변화시켜 가며 전류-전압 곡선을 얻었다.

그림에서 볼 수 있듯이 순수 FLINAK 용융염의 분해전위는 전위 주사속도의 변화에 상관없이 니켈 기준전극에 대해 약 -1.8V로 측정되었다. 불순물의 피크는 전위창 범위 0.2 Volt부터 용융염의 분해전위 값(-1.8V)까지에 걸쳐 나타나지 않았으며, 따라서 CV 피크 모양은 매우 평평하였다. 이 CV 결과로부터 실험한 FLINAK 용융염은 불순물을 포함하지 않은 매우 깨끗한 상태임을 확인할 수 있었다. 그리고 -1.8 Volt 이후의 전위에서는 용융염 매질 자체의 분해로 인해 거의 직선적으로 전압의 증가에 따라 전류가 증가함이 관찰된다. 따라서 용융염 내 금속 이온의 전해환원 등과 같은 모든 전해실험에서 사용할 전위 값의 범위는 용융염 자체의 분해전압 아래로 선택하여야 한다.

(나) FLINAK-Cs 계의 CV 실험

이미 깨끗하게 제조되었음을 사전에 확인한 용융염 속에 세슘 및 스트론튬 등의 용질 원소를 첨가하여 FLINAK 용융염 내에서 이들 원소의 전기화학적 산화-환원 거동을 살펴보았다. Fig. 6-12(a)는 세슘을 첨가한 FLINAK 용융염을 사용하여 전위창, 0~-1.7V(vs. Ni-Q.R.E) 범위에 걸쳐 5, 20, 50, 200, 300 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 등 여러 가지 주사속도에서 측정한 CV 결과이다. 그리고 Fig. 6-12(b)에는 전위창의 범위를 좀 더 넓혀 0~-1.8V에 대해 동일한 주사속도로 실험한 결과를 실었다. 그림에서 보는 바와 같이 전위창 0~-1.8V (Fig. 6-12,b)에서 관찰되었던 FLINAK 용융염의 분해에 해당되는 피크가 사라졌음을 볼 수 있다. 이와 같이 전위창을 선정한 근거는 다음 그림에서 찾아볼 수 있다.

Fig. 6-13에는 순수 FLINAK 및 세슘이 0.3 mol% 첨가된 FLINAK 용융염을 동일한 주사속도 조건에서 측정한 CV 결과를 비교하였다. 단지, 전위창의 범위만 그림에 나타낸 것과 같이 서로 달리하였다. Fig. 6-13의 아래 그림

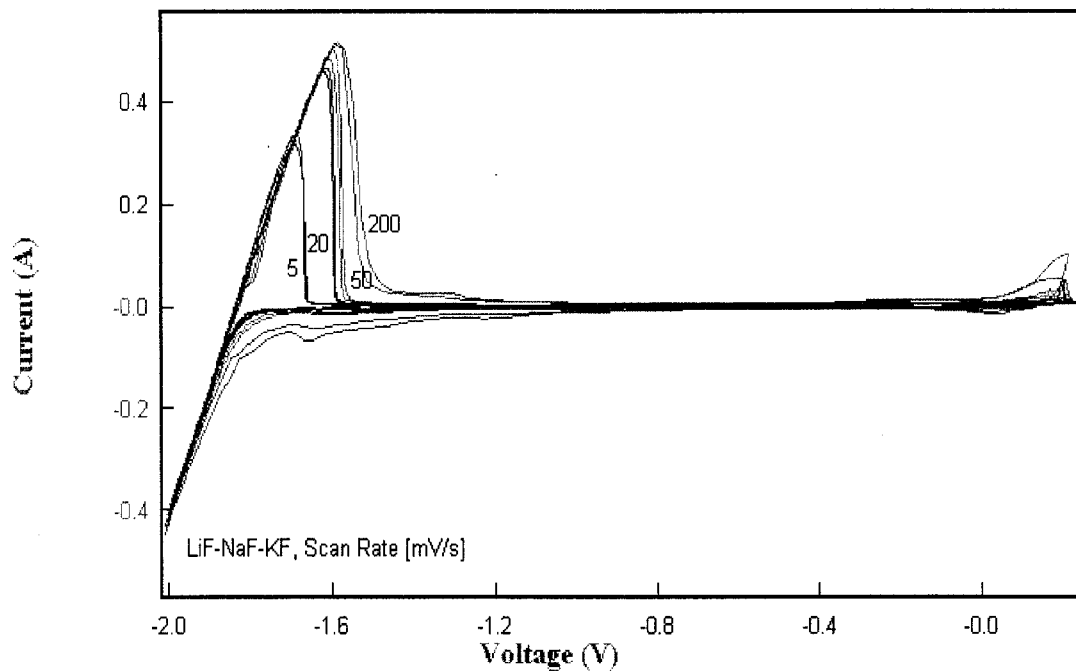
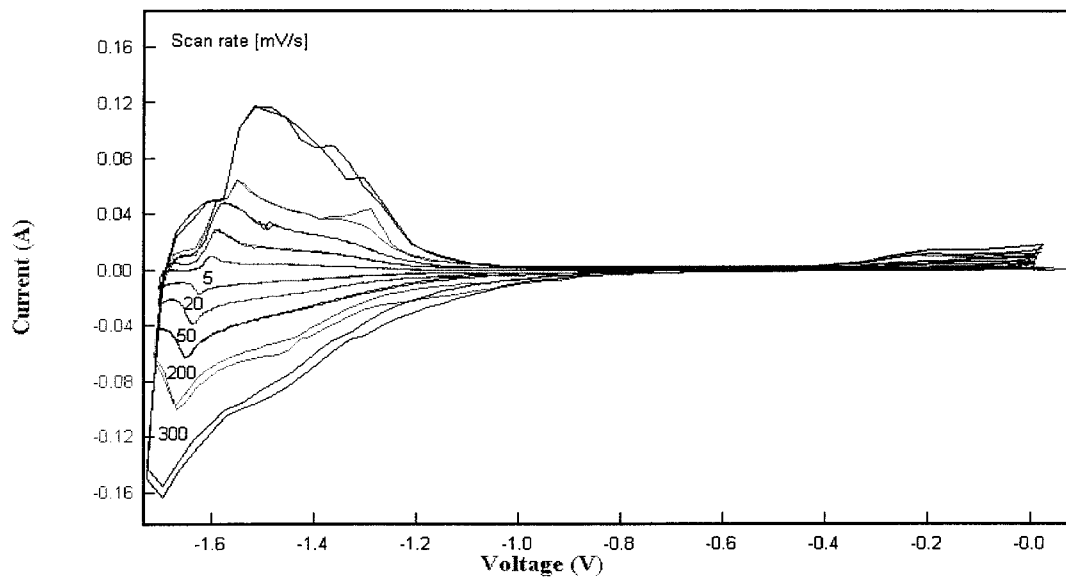


Fig. 6-11 Cyclic voltammogram of the tungsten electrode in the pure LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Scan rate = 5, 20, 50, 200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

(a)



(b)

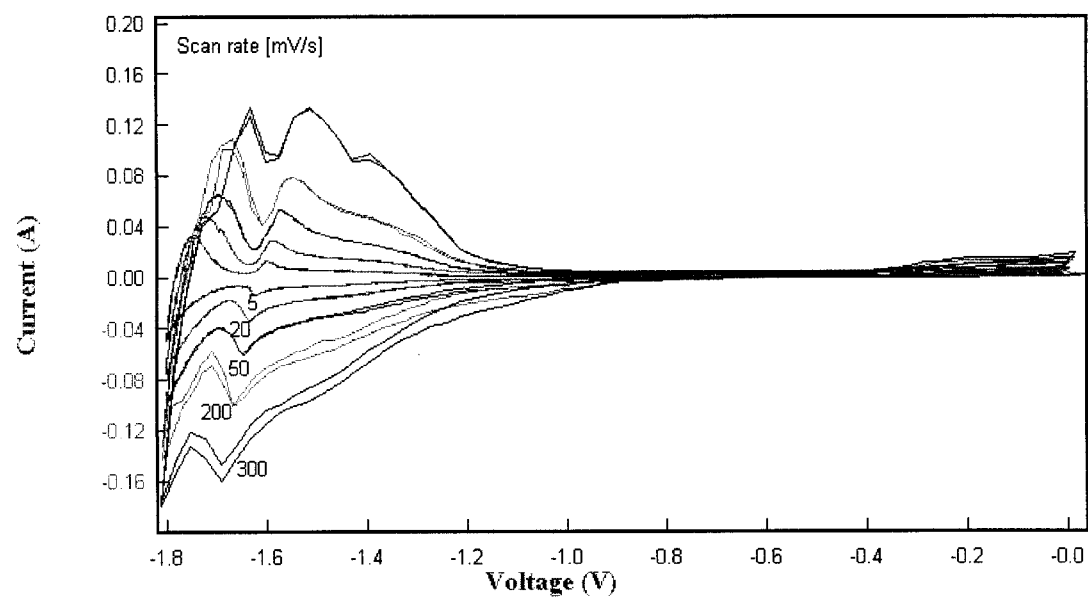


Fig. 6-12 Cyclic voltammogram of Cs ion with the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Potential window: (a) 0~-1.7V, (b) 0~-1.8V, Scan rate = 5, 20, 50, 200, 300 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

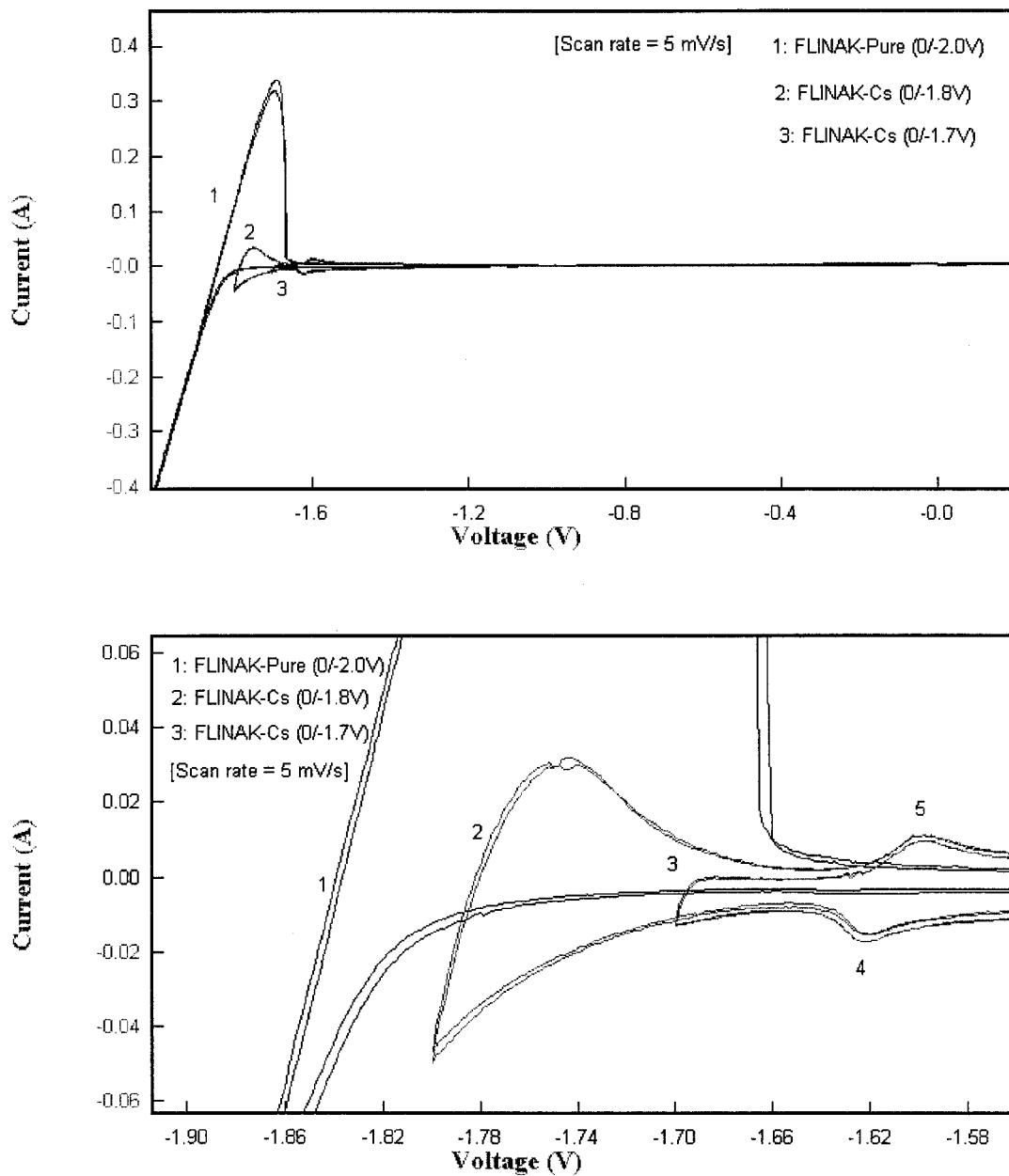


Fig. 6-13 Comparison of three kinds of cyclic voltammograms using the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Pure and Cs (0.3 mol%) containing salts. Scan rate = $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

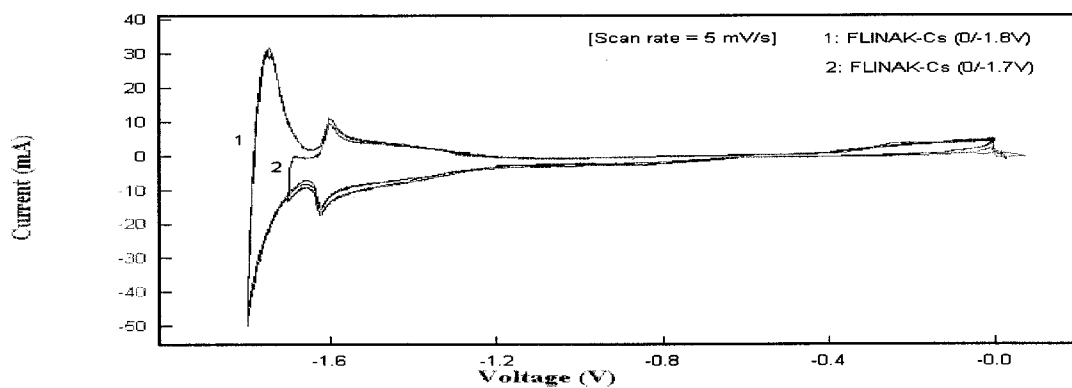
은 분해전압이 나타나는 부분을 확대한 것인데, FLINAK 용융염에 세슘 용질을 첨가함에 따라 용융염 매질 자체의 분해전압이 -1.8V (세슘이 첨가되지 않은 FLINAK)에서 -1.7V로 약 0.1 Volt 정도 이동되는 것으로 나타났다. 그러므로, 용융염 매질의 분해피크가 나타나지 않는 세슘만의 피크를 얻기 위해 선택한 전위창의 범위는 0~-1.7V이었다. 이 두 종류의 전위창 (0~-1.7V 및 0~-1.8V)에서 측정된 CV 결과를 몇몇 주사속도에서 비교해 보기 위하여 Fig. 6-14에 나타내었다.

Cyclic voltammetry 실험의 전위 주사방식은 0 volt에서 시작하여 -1.7 (또는 -1.8) Volt까지 일정 속도로 전위 값을 증가(절대값 기준으로)시켜 세슘이온을 전해 환원시키고, 그 전위 값에서 전위 주사방향을 반대쪽으로 바꾸어 0 Volt까지 같은 속도로 전위를 감소시킨다. 이 때 환원되었던 세슘 금속이 전극 표면에서 전자를 잃고 다시 산화되어 용융염 속으로 용출된다. 이것이 1주기 (cycle) CV인데, 본 실험에서는 재현성의 확인을 위해 모든 CV 실험은 2주기 방식을 사용하였다.

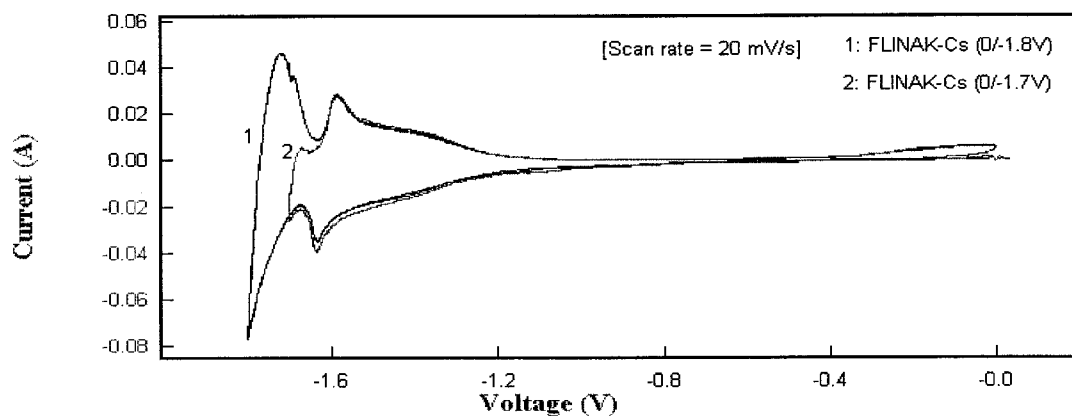
Fig. 6-14에서 볼 수 있듯이 낮은 주사속도 ($5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)에서는 세슘(피크 번호 2에 해당)의 환원피크(아래 부분) 및 산화피크(윗부분)가 날카로운 모습을 보여준다. 그러나 주사속도가 증가함에 따라 피크의 폭이 점점 넓어진다. 이 CV 결과로부터 전위영역 -1.7~-1.8V (그림에 표시한 피크번호 1)에 해당하는 피크는 FLINAK 용융염 매질 자체의 전해환원에 의한 분해반응 (여기서는 LiF, NaF 및 KF 등 FLINAK의 세 가지 구성화합물 가운데 Gibbs 자유에너지 값이 제일 작은 KF의 분해반응으로 사료됨)으로 인해 나타나는 것임을 확인할 수 있었다. 참고로 불화물 용융염을 구성하는 네 가지 화합물의 Gibbs 자유에너지 값은 다음과 같다. $\Delta G_{f,1000} = 124 \text{ (LiF)}, 110.2 \text{ (KF)}, 112.2 \text{ (NaF)}, 104 \text{ (BeF}_2) \text{ kcal/equiv.F.}$ 또한 세슘이온의 산화-환원 피크전위의 위치와 피크전류 값의 크기가 각 주사속도에서 매우 잘 일치하는 재현성이 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

한편, Fig. 6-12에서 보는 바와 같이 전위 주사속도의 증가에 따라 나타나는 산화피크 및 환원피크의 전위차 역시 점차로 증가되는 거동을 보여주었다. 이는 다시 말해 전위 주사속도의 증가에 따라 세슘이온의 환원반응 및 산화반응에 해당하는 피크전위의 위치가 각각 이동함을 의미한다. Table

(a)



(b)



(c)

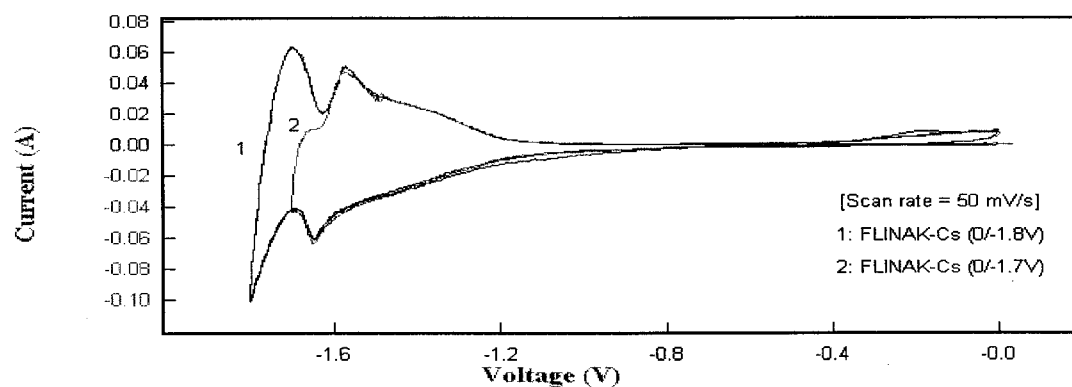


Fig. 6-14 Cyclic voltammogram of Cs with the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Effect of potential window on Cs reduction-oxidation peak. Scan rate: (a) 5, (b) 20, (c) 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

6-2 및 Table 6-3에는 각 전위 주사속도에서 나타난 환원피크 및 산화피크의 전위값을 피크전류와 함께 실었다. 전위 주사속도가 5, 20, 50, 200 및 300 mV/s로 증가함에 따라 환원피크 전위는 -1.623, -1.635, -1.646, -1.668 및 -1.694 Volt로 각각 이동되었다. 또한, 이 때 함께 나타나는 산화피크의 전위도 -1.600, -1.589, -1.576, -1.548 및 -1.515 Volt 등으로 각각 이동되었다. 일반적으로 전위 주사속도의 변화에 따른 CV 피크의 변화로부터 대상 이온종의 산화-환원 반응계에 대한 가역성을 진단할 수 있다. 즉, 환원피크 전위값과 산화피크 전위값 사이의 피크전위값 차이가 주사속도에 상관없이 거의 일정한 값을 유지하면 이 반응계는 가역적이라고 말할 수 있다. 그러나, 산화-환원피크 전위값의 차이가 주사속도의 증가에 따라 증가할 경우, 다시 말해 피크전위 값이 주사속도 변화에 따라 이동할 경우에 이 반응계는 준가역 또는 비가역적이라고 판단한다. 그러므로, 본 CV 실험 결과로부터 FLINAK 불화물 용융염 내에서 세슘의 전기화학적 산화-환원 반응은 비가역적으로 일어난다고 말할 수 있다. 즉 고체 텅스텐 전극표면에서 아래와 같은 세슘의 환원 및 산화반응이 비가역적으로 일어남을 파악하였다.

○ 음극 환원반응:



○ 양극 산화반응:



(다) FLINAK-Sr 계의 CV 실험

Fig. 6-15(a)는 스트론튬을 0.3 mol% 첨가시킨 FLINAK 용융염에 대해 전위창, 0~-2.0V(vs. Ni-Q.R.E) 범위에 걸쳐 주사속도 5, 20, 50, 100, 200, 300 mV·s⁻¹ 등에서 측정된 CV 결과이다. Fig. 6-15(b)는 전위창의 범위를 좀 더 넓혀 0~-2.1V의 범위에 대해 동일한 주사속도로 실험한 결과이다. 전위창 0~-2.1V(Fig. 6-15,b)에서 볼 수 있었던 FLINAK 용융염의 분해에 해당되는 피크가 사라졌음을 알 수 있다.

한편, 스트론튬이 함유된 FLINAK 용융염의 경우 특이한 점은 환원피크에

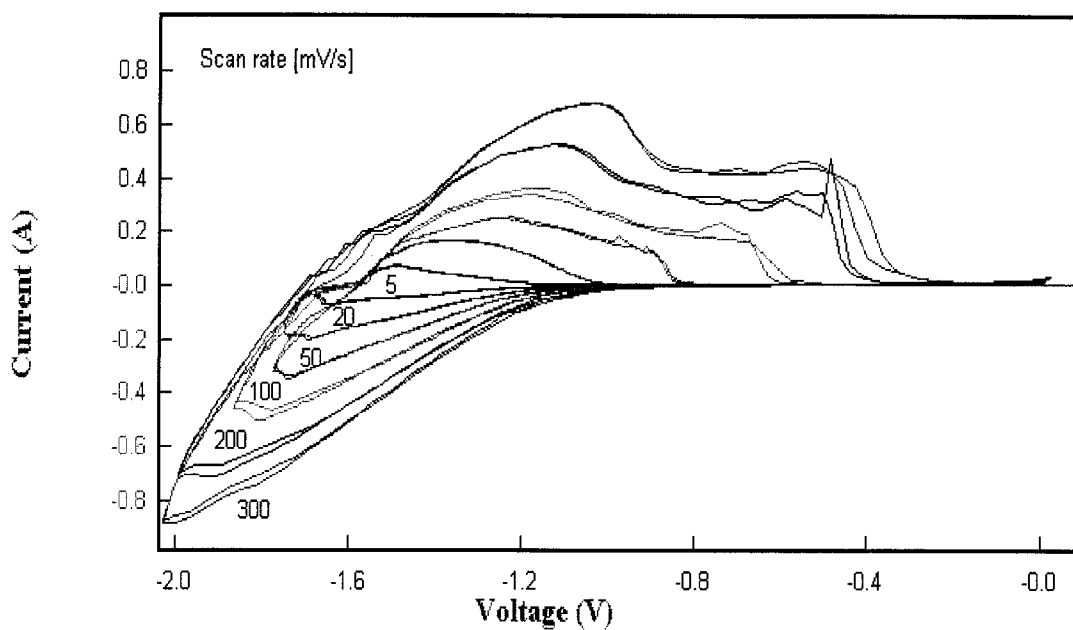
Table 6-2 Effect of potential scan rate on cathodic peak potential ($E_{p,c}$) and half-peak potential($E_{p/2,c}$) Cs with the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C

Scan rate [mV/s]	$E_{p,c}$ [V]	$E_{p/2,c}$ [V]	n	αn_a
5	-1.623	-1.457	0.31	0.75
20	-1.635	-1.477	0.33	0.78
50	-1.646	-1.456	0.27	0.65
200	-1.668	-1.428	0.22	0.52
300	-1.694	-1.440	0.20	0.49

Table 6-3 Effect of potential scan rate on anodic peak potential ($E_{p,a}$) and half-peak potential($E_{p/2,a}$) Cs with the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C

Scan rate [mV/s]	$E_{p,a}$ [V]	$E_{p/2,a}$ [V]	n	αn_a
5	-1.600	-1.613	3.97	9.52
20	-1.589	-1.613	2.15	5.15
50	-1.576	-1.609	1.56	3.75
200	-1.548	-1.600	0.99	2.38
300	-1.515	-1.570	0.94	2.25

(a)



(b)

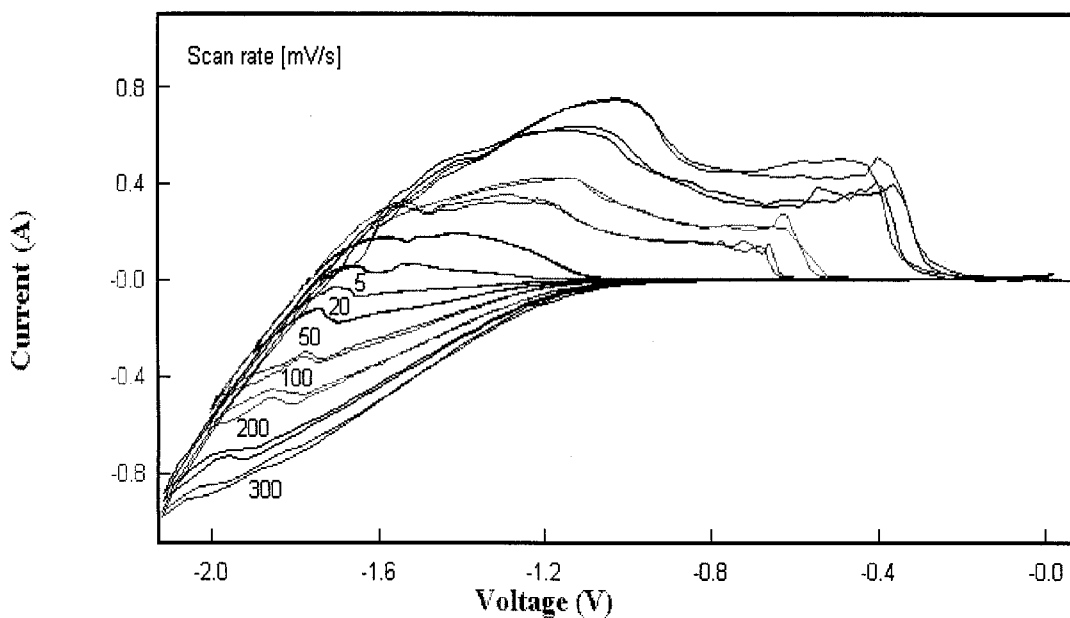


Fig. 6-15 Cyclic voltammogram of Sr ion with the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Potential window: (a) 0~-2.0V, (b) 0~-2.1V. Scan rate = 5, 20, 50, 100, 200, 300 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

서 용융염 자체의 분해전위(Fig. 6-15,b)가 세슘과 같이 일정한 값을 유지하지 않고 주사속도의 증가에 따라 점점 더 증가하고 있으며, 산화피크에서도 주사속도가 증가함에 따라 낮은 전위값 범위에 걸쳐 산화피크의 폭이 점점 넓게 확장되는 모습이 나타났다.

그리고, 전위 주사속도가 점점 증가함에 따라 나타나는 산화피크 및 환원피크의 전위차가 세슘에서와 마찬가지로 점차 증가되는 거동을 보여주었다. Table 6-4에는 각 전위 주사속도에서 나타나는 환원피크 전위값 및 피크전류를 실었다. 주사속도가 5, 20, 50, 100, 200 및 300 mV/s 등으로 증가함에 따라 환원피크 전위도 -1.661, -1.699, -1.744, -1.808, -1.914 및 -2.030 Volt로 각각 이동되었다. 따라서, FLINAK 불화물 용융염 내에서 스트론튬의 전기화학적 산화-환원 반응도 역시 비가역적이라고 판단된다. 고체 텅스텐 전극을 사용한 스트론튬의 전해 환원 및 산화반응도 다음의 반응식과 같이 비가역적으로 일어난다.

○ 음극 환원반응:



○ 양극 산화반응:



Fig. 6-16은 스트론튬이 들어간 FLINAK 용융염에 대해 두 종류의 전위창 변화에 따라 측정된 CV 결과를 5, 20, 50 mV · s⁻¹ 등의 주사속도에서 비교하였다. 주사속도 5 mV · s⁻¹의 경우 스트론튬 이온의 산화-환원 반응에 해당하는 피크(피크번호 2)의 위치와 크기가 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 주사속도의 증가에 따라 피크 폭이 점점 넓어진다. 이와 같은 방식으로 각 주사속도에서 스트론튬의 산화-환원 피크를 확인하는 전위값을 찾았다.

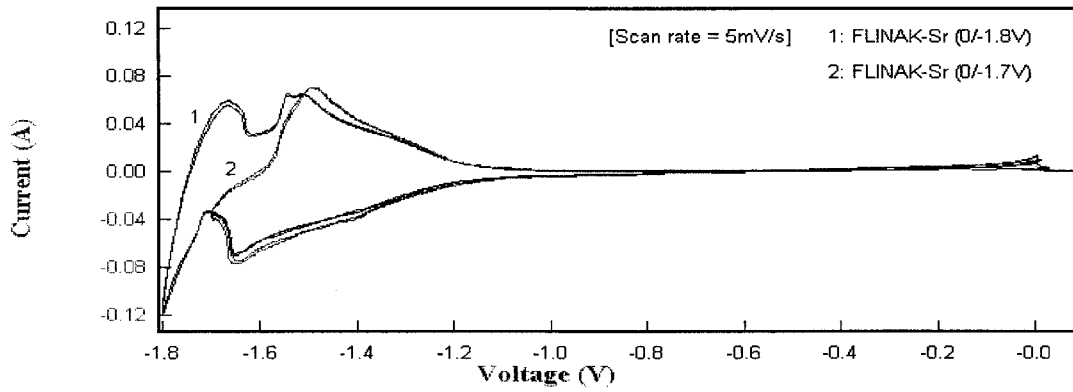
(라) FLINAK 용융염 내에서 세슘 및 스트론튬의 확산계수

여러 가지 전위 주사속도에서 고체 텅스텐 전극에 대하여 측정된 세슘 및 스트론튬의 CV 피크로부터 양극 및 음극의 피크전위 (E_p), 반피크

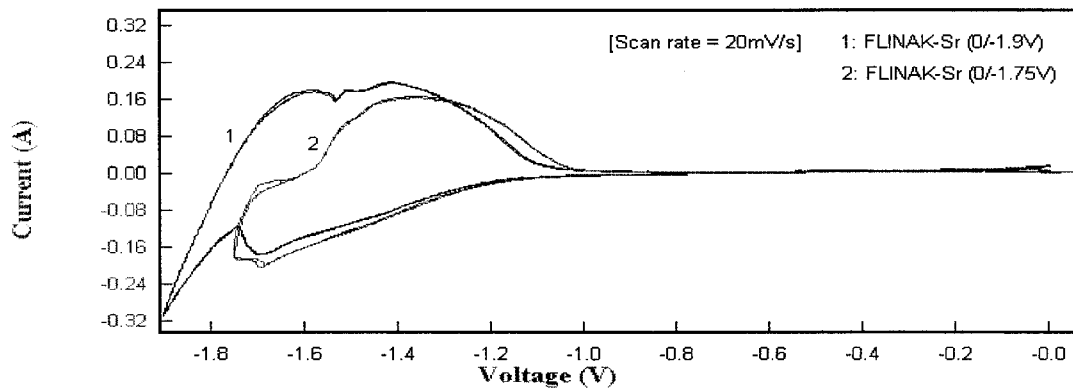
Table 6-4 Effect of potential scan rate on cathodic peak potential ($E_{p,c}$) and half-peak potential ($E_{p/2,c}$) Sr with the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C

Scan rate [mV/s]	$E_{p,c}$ [V]	$E_{p/2,c}$ [V]	n	αn_a
5	-1.661	-1.393	0.19	0.46
20	-1.699	-1.439	0.20	0.48
50	-1.744	-1.460	0.18	0.44
100	-1.808	-1.473	0.16	0.37
200	-1.914	-1.501	0.13	0.30
300	-2.030	-1.537	0.11	0.26

(a)



(b)



(c)

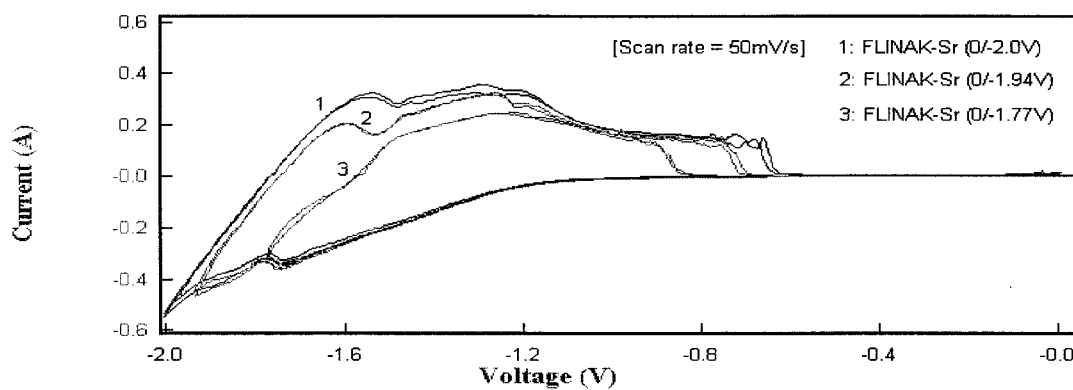


Fig. 6-16 Cyclic voltammogram of Sr with the tungsten electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Effect of potential window on Sr reduction-oxidation peak. Scan rate: (a) 5, (b) 20, (c) 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

전위 ($E_{p/2}$)를 앞에서 Table 6-2 ~ Table 6-4에 나타내었다. 그리고 이들의 전기화학적 산화-환원 반응이 비가역적임을 파악하였다. 따라서 이 비가역 반응계의 평균 속도인자 (kinetic parameter)를 아래 식으로부터 구할 수 있으며 그 결과를 Table 6-2 ~ Table 6-4에 실었다.

$$\Delta E_p^{ir} = |E_p - E_{p/2}| = (1.857RT)/(a n_a F) = 0.1237/a n_a \quad (6-7)$$

이렇게 구한 세슘 환원피크의 평균 속도인자 $a n_a$ 는 0.638이었다. 세슘 산화 피크의 경우에는 평균 4.61로 계산되었다. 세슘 산화피크로부터 구한 속도 인자는 기대치를 크게 벗어나 신뢰하기 어려웠다. 그리고 스트론튬 환원피크의 평균 속도인자 $a n_a$ 는 0.385이었다. 한편, 전해환원에 의한 반응 생성물이 세슘 및 스트론튬의 금속이고 용융염에 쉽게 용해되지 않는 난용성이며 가역적 반응인 경우에는 아래와 같은 식을 적용하여 이동 전자수를 얻는다.

$$\Delta E_p^{rev} = |E_p - E_{p/2}| = (0.774RT)/(nF) = 0.0516/n \quad (6-8)$$

이 식에 의해 구한 이동 전자수도 위의 Table에 함께 수록하였는데 매우 작은 값을 보여 FLINAK 불화물 용융염 내 세슘 및 스트론튬의 반응은 역시 가역반응계가 아님을 확인할 수 있었다.

또한, 온도 500°C에서 FLINAK 용융염 내 세슘 및 스트론튬의 확산계수 (diffusion coefficient)를 전위 주사속도 변화에 따른 CV 실험결과 (Table 6-2 및 Table 6-4)로부터 계산에 의해 구하였다. 본 실험에서 사용한 텅스텐 고체 전극에서는 전해환원 반응에 의해 생성된 석출물의 용해성이 거의 없다고 보고 확산계수의 계산에 다음 식을 사용하였다.

$$i_p = 0.6105 \times 10^{-3} [(a n_a F)^{3/2} A D^{1/2} C^* \nu^{1/2}] / (RT)^{1/2} \quad (6-9)$$

여기서, i_p : 피크전류,

A : 작업전극의 표면적,

D : 용질 이온의 확산계수,
 C^* : 벌크 용융염상 용질의 농도,
 ν : 전위 주사속도이다.

이와 같이 구한 세슘의 확산계수 값은 약 1.3×10^{-6} (cm^2/s)이고 스트론튬은 약 1.8×10^{-5} (cm^2/s)인 것으로 계산되었다. 또한 여러 가지 주사속도 범위에 걸쳐 측정된 전위 주사속도의 제곱근에 대한 피크전류 변화의 관계를 살펴보았는데, 피크전류가 주사속도의 제곱근에 잘 비례하는 것으로 나타났다. 그러므로 고체 텅스텐 전극의 표면에서 일어나는 세슘 및 스트론튬의 산화-환원 반응은 확산에 의해 지배된다고 말할 수 있다.

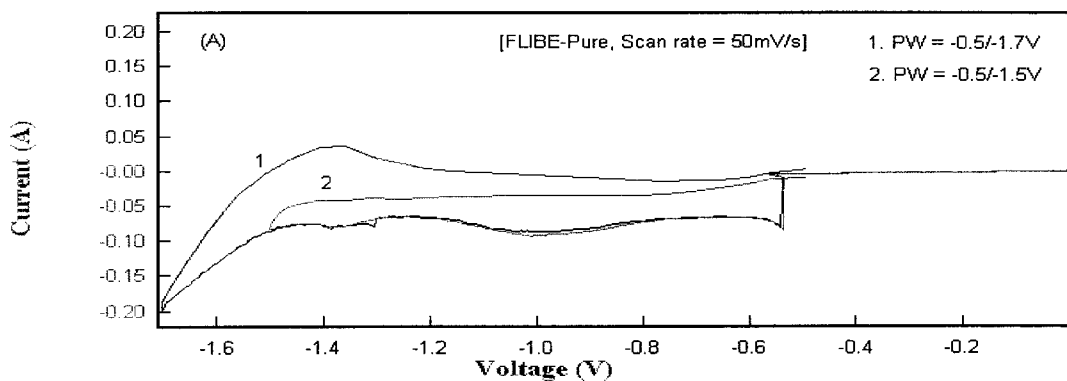
(마) 순수 FLIBE 용융염의 CV 실험

세슘이나 스트론튬 용질이온을 첨가하기 전의 순수한 FLIBE 용융염에 대한 Cyclic voltammetry 실험결과를 Fig. 6-17에 나타내었다. 두 종류의 전위창, $-0.5 \sim -1.7\text{V}$ 및 $-0.5 \sim -1.5\text{V}$ (vs. Ni-Q.R.E.)에 걸쳐 전위 주사속도 50 mV/s 에서 얻은 전류-전압 곡선이다. $-0.5 \sim -1.7\text{V}$ 의 전위창에서 FLIBE 용융염의 분해전위를 확인할 수 있었는데, 약 -1.5 Volt 인 것으로 측정되었다. 따라서 $-0.5 \sim -1.5\text{V}$ 범위에서는 용융염의 분해피크가 관찰되지 않는다.

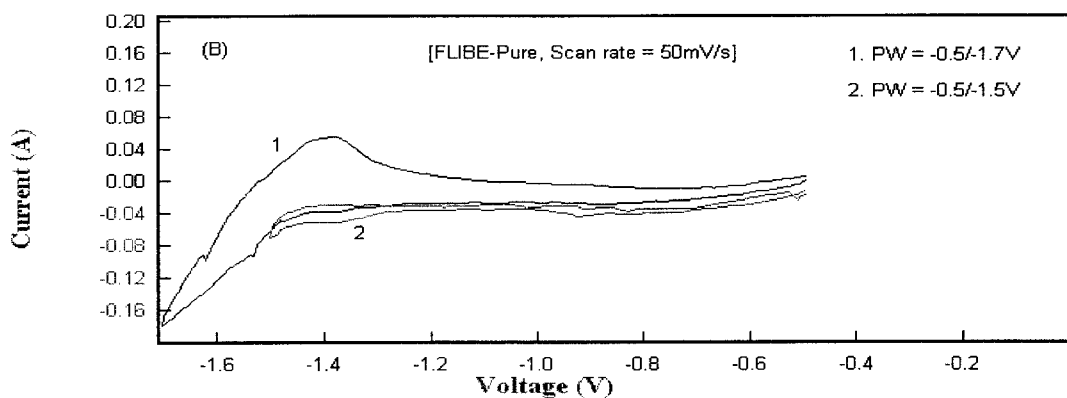
Fig. 6-17(a)는 1주기 전위순환 결과이고 Fig. 6-17(b)는 2주기의 경우이다. 전위창 범위에 상관없이 1주기 그림에서는 전위값 -1.0 및 -1.4 Volt 근처에서 피크가 나타남을 볼 수 있다. 그러나 2주기의 그림에서는 두 피크의 크기가 크게 감소하였으나 완전히 사라지지 않고 남아 있다.

Fig. 6-18(a)는 여러 가지 주사속도를 적용한 Cyclic voltammetry 실험 결과이다. 이것은 2주기의 피크를 선정한 그림이다. 주사속도가 증가함에 따라 감소되었던 -1.0 및 -1.4 Volt 영역의 피크를 확실하게 구별할 수 있었다. 본 실험에서는 이들 피크가 어떤 성분인지 밝힐 수는 없었지만 불순물 피크로 간주하고 세슘 및 스트론튬이 첨가된 용융염에서 서로 비교하였다.

(a) The first cycle



(b) The second cycle



(c) Identification of Cs ion addition

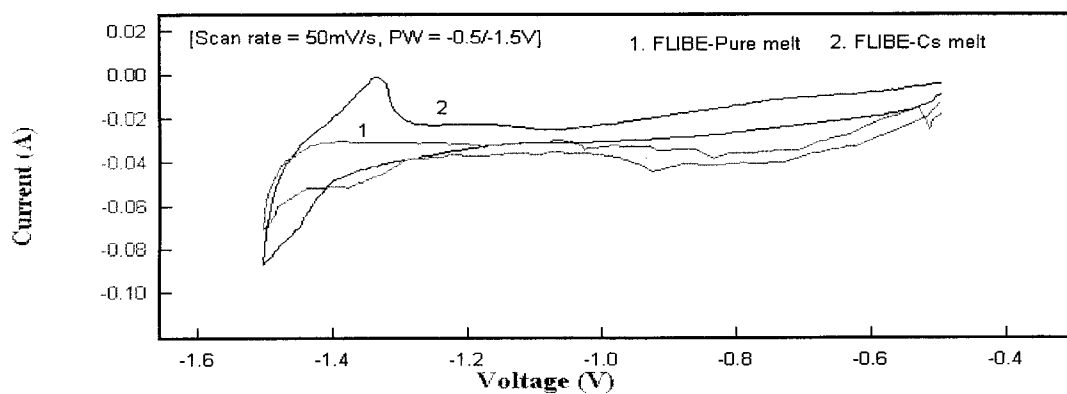
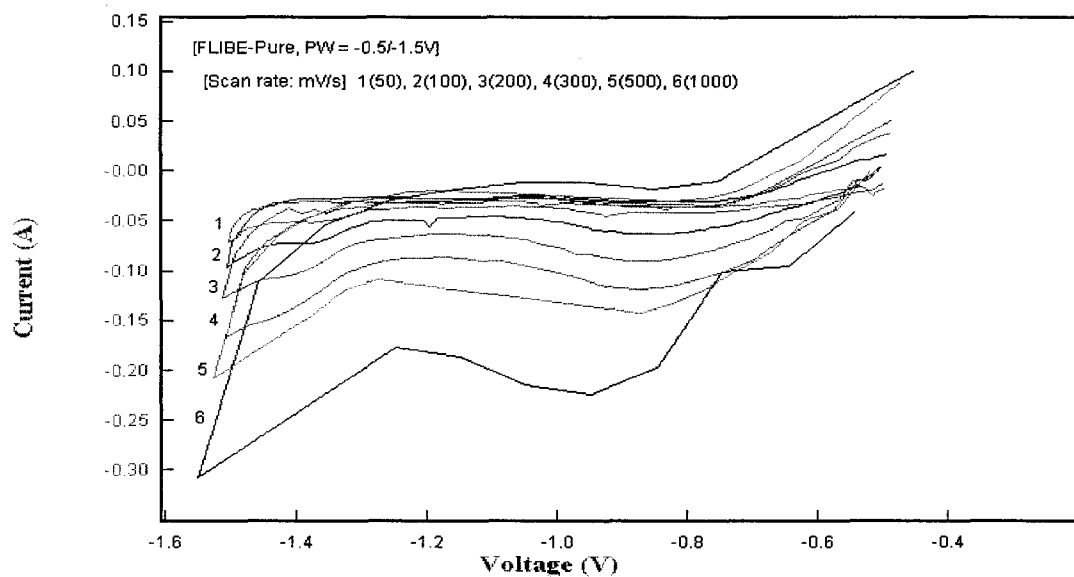


Fig. 6-17 Cyclic voltammograms of pure (a, b) and Cs ion (c) with the tungsten electrode in the LiF-BeF₂ eutectic melt at 500°C. Scan rate = 50 mV · s⁻¹

(a)



(b)

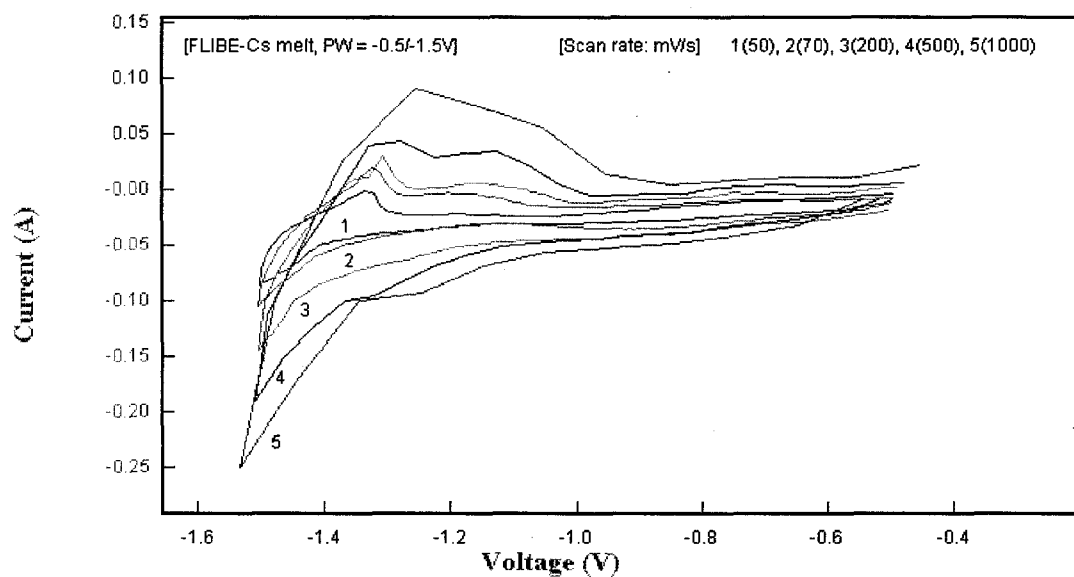


Fig. 6-18 Cyclic voltammograms of pure (a) and Cs ion (b) with the tungsten electrode in the LiF-BeF₂ eutectic melt at 500°C. Various scan rate: 50, 70, 100, 200, 300, 500, 1000 mV · s⁻¹

(바) FLIBE-Cs 계의 CV 실험

세슘이 첨가된 FLIBE 용융염의 Cyclic voltammetry 실험결과를 Fig. 6-17(c)에 순수한 FLIBE 용융염의 피크(번호 1)와 함께 나타내었다. 전위창, $-0.5 \sim -1.5V$ (vs. Ni-Q.R.E)에 걸쳐 주사속도 50 mV/s 로 얻은 전류-전압 곡선이다. 순수한 FLIBE 용융염에서 보이지 않던 산화피크(피크번호 2)가 나타났다. 그리고 환원피크에서도 피크의 굴곡이 일어나는 전위가 낮은 범위로 이동되었음을 볼 수 있다.

Fig. 6-18(b)는 여러 가지 주사속도를 적용한 CV 결과이다. 역시 2주기의 피크를 선정하였다. 주사속도가 증가함에 따라 이미 관찰되었던 환원피크 및 산화피크의 크기가 점차 증가하고 있다. 한편, 산화-환원피크 전위차가 거의 변하지 않고 일정하게 유지되며, 일정한 전위 값(환원피크의 전위는 약 $-1.5V$ 이고 산화피크의 전위는 약 $-1.3V$ 임)에서 피크전류의 크기가 증가하는 현상으로부터 FLIBE 용융염 내에서 세슘의 산화-환원 반응은 가역적으로 일어남을 파악하였다.

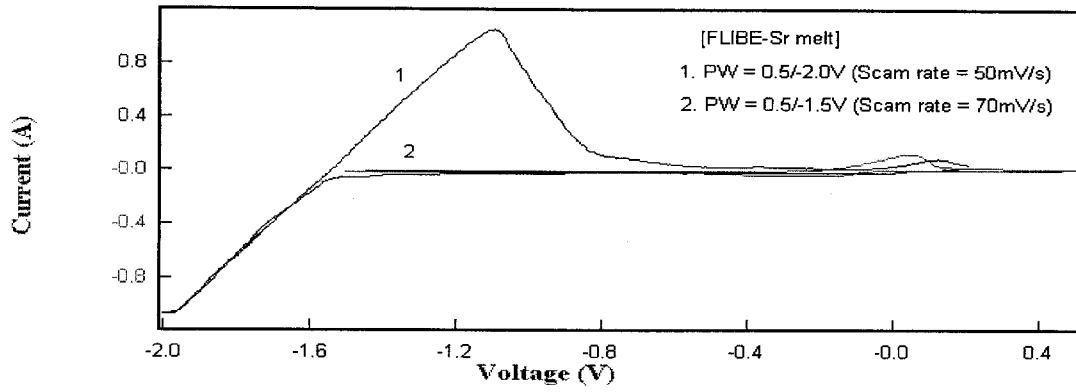
(사) FLIBE-Sr 계의 CV 실험

Fig. 6-19에는 스트론튬을 첨가한 FLIBE 용융염의 Cyclic voltammogram을 $0.5 \sim -2.0V$, $0.5 \sim -1.5V$ 및 $-0.5 \sim -1.5V$ 등 세가지 전위창에 대해 비교하였다. Fig. 6-19에서 보듯이 0.5 에서 -2.0 Volt 의 범위로 실험하였을 때 -1.5 Volt 부근에서 완전한 용융염의 분해피크가 관찰되었다. 특히 Fig. 6-19(c)는 이 분해전압 영역을 확대한 것인데 $-1.4V$ 에서도 작은 분해전압 피크를 찾아볼 수 있다.

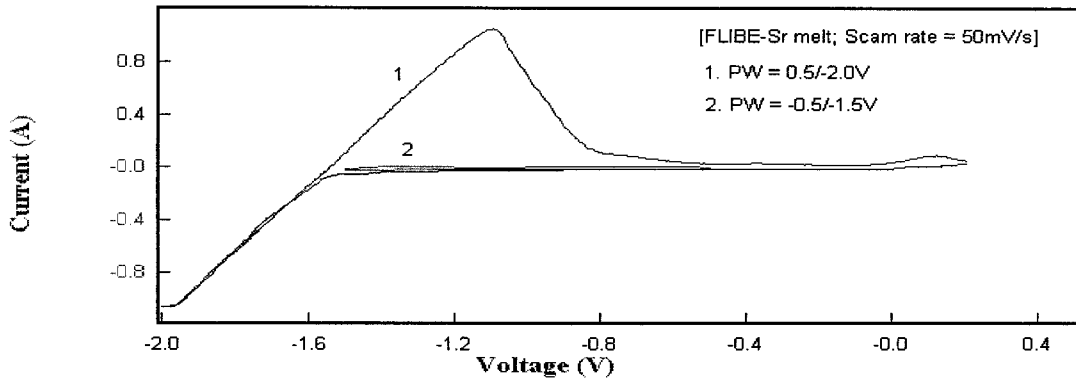
전위창 $0.5 \sim -1.5V$ 에서 CV 피크를 확대시켜 Fig. 6-20(a)에 나타내었다. -0.15 Volt 부근에서 환원피크가 그리고 0.05 Volt 에서 이 보다 큰 산화피크가 확인되었다. 이 산화피크는 아마도 작업전극 재료인 텅스텐의 부식으로 인해 나타나는 것으로 추측된다.

Fig. 6-20(b)에서는 스트론튬이 첨가된 FLIBE 용융염의 CV 피크(번호 2)를 순수 FLIBE 용융염의 그것(번호 1)과 비교하여 보았다. 두 피크에서는 스트론튬의 첨가에 의한 피크크기의 변화를 찾기가 힘들었다. 따라서 전위 주사속도를 증가시켜 피크크기의 성장을 확인하여 보았다. Fig. 6-20(c)에

(a)



(b)



(c)

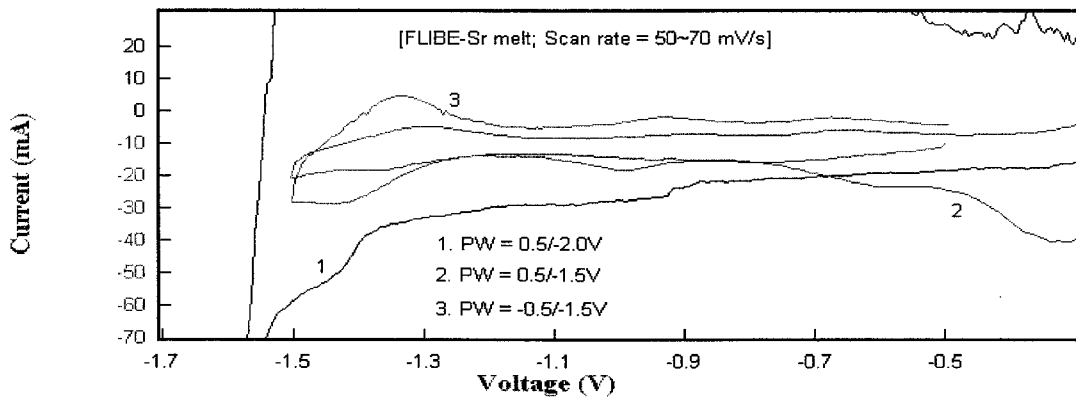
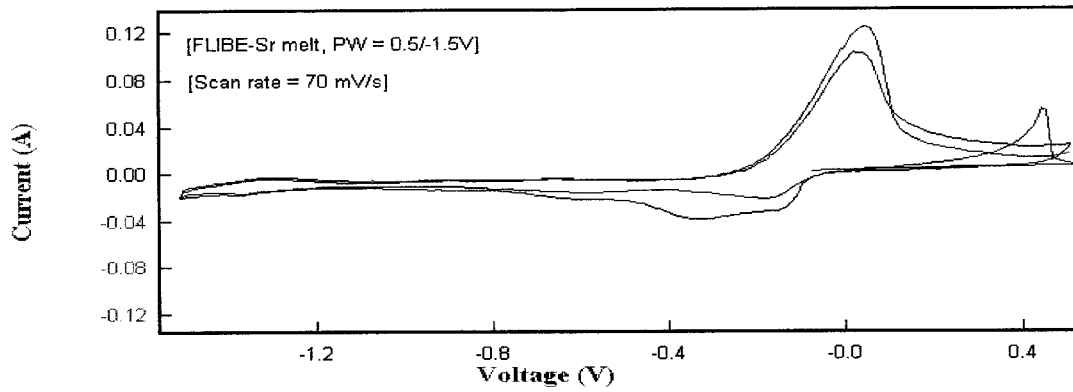
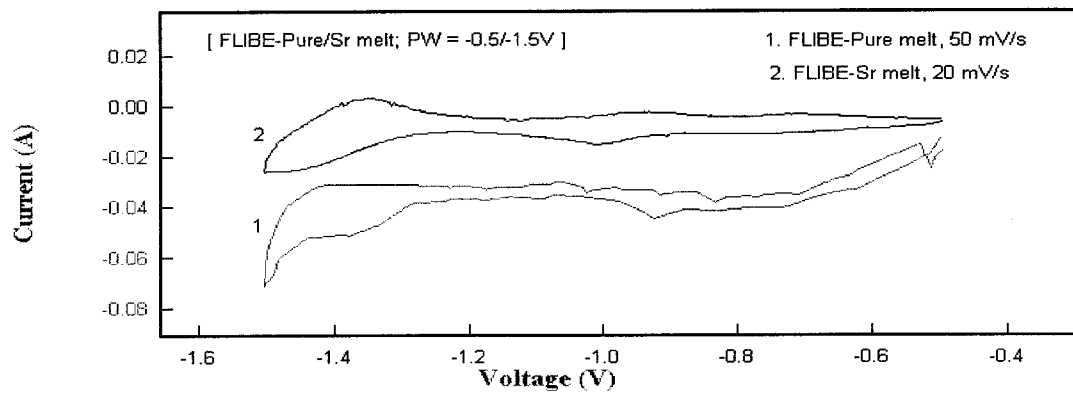


Fig. 6-19 Cyclic voltammograms of Sr ion with the tungsten electrode in the LiF-BeF₂ eutectic melt at 500°C in the range of 0.5 ~ -2.0 V.

(a)



(b)



(c)

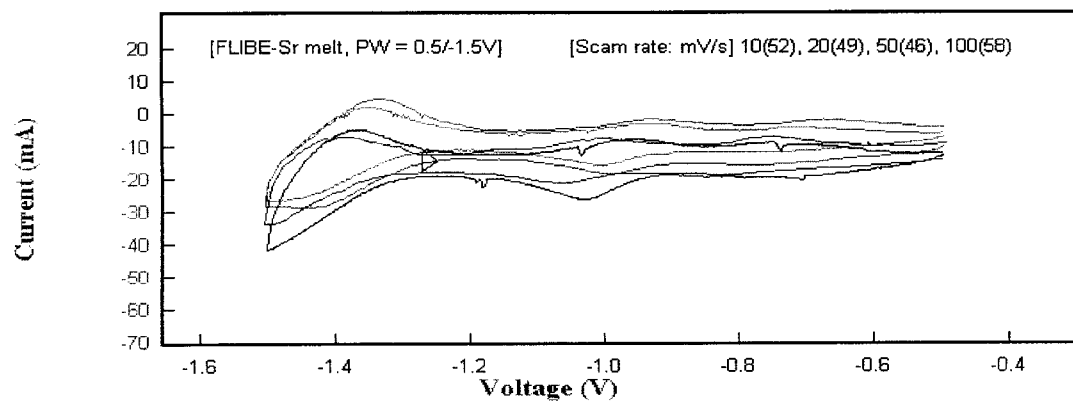


Fig. 6-20 Cyclic voltammograms of Sr ion with the tungsten electrode in the LiF-BeF₂ eutectic melt at 500°C. Effect of potential window range (a), Sr ion addition (b) and scan rate (c) on peak shape.

는 이 결과를 실었는데 역시 주사속도에 관계없이 피크의 크기는 거의 변하지 않음을 볼 수 있다. 이와 같은 실험 결과를 토대로 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다. 즉 전위창 $-0.5 \sim -1.5V$ 에서는 스트론튬에 해당하는 피크가 나타나지 않는다. 그 이유는 SrF_2 의 Gibbs 형성 자유에너지값 ($\Delta G_{f,1000} = 124.7 \text{ kcal/equiv.F}$)이 용융염의 구성 성분인 BeF_2 의 그것 ($\Delta G_{f,1000} = 104 \text{ kcal/equiv.F}$)보다 훨씬 크기 때문이다. 이는 즉, 아래의 관계식으로부터 이들 화합물의 분해전위를 예측할 수 있으며, 따라서 자유에너지 값이 작은 BeF_2 의 분해전압이 낮아 SrF_2 의 분해피크가 $-0.5 \sim -1.5V$ 전위창 범위에서 나타나지 않고 BeF_2 의 분해피크가 먼저 나타난다.

$$\Delta G^\circ = - nFE^\circ \quad (6-10)$$

(2) 불화물 용융염의 전해환원 실험

(가) FLINAK-Cs 계의 전해환원 실험

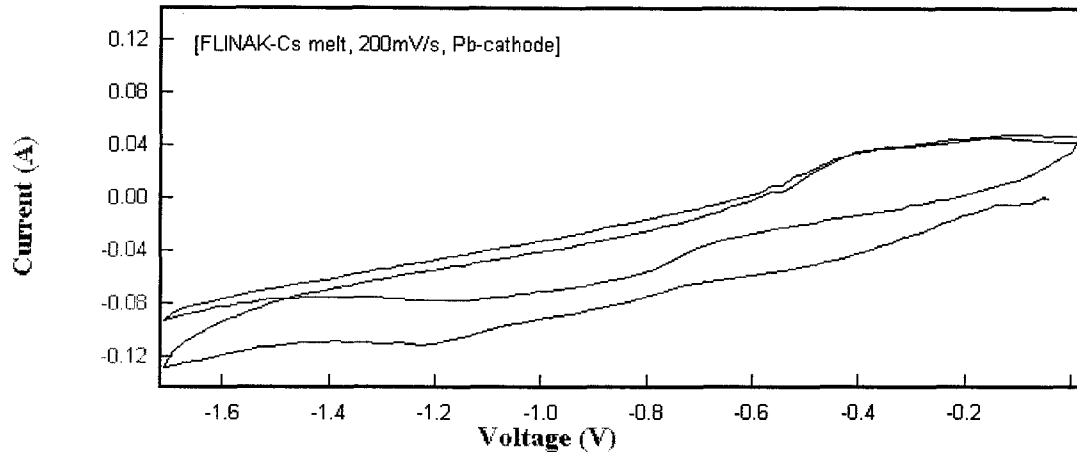
이미 앞에서 두 종류의 FLINAK 및 FLIBE 불화물 용융염에 대해 순수한 것, 세슘 이온이 첨가된 것 및 스트론튬 이온이 첨가된 계 등 여러 가지 불화물 용융염 계에서의 Cyclic voltammetry 거동을 고체 텅스텐 작업전극을 사용하여 살펴보았다. 이와 같은 CV 실험 결과로부터 사전에 전해환원 거동에 대한 정보를 얻을 수 있다. 즉 세슘 이온이 첨가된 FLINAK 용융염의 경우 전위창 $0 \sim -1.7 \text{ Volt}$ 영역에서 세슘의 환원 및 산화피크를 확인할 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 액체 납음극에 대해 세슘의 전해환원에 의한 제거 거동을 살펴보고자 하였다. 본 연구에서 납을 액체음극으로 선택한 것은 M. Matsumiya 등[6-11, 6-12]이 수행한 실험결과를 참고한 것이다. 이들은 알루미늄, 비스무스, 납, 주석 및 아연 등과 같은 여러 가지 액체금속을 음극으로 사용하여 염화물 용융염 내에서 알칼리족이나 알칼리토 금속족 이온종의 제거 거동에 대한 액체금속 종류의 영향을 조사하였다. 실험결과 액체 납(Pb) 음극이 다른 액체금속보다 이들 이온종의 제거에 효과가 있음을 파악하였다.

먼저 정전위 전해에 의한 세슘의 환원 실험을 하기 전에 액체 납음극에서의 CV 거동을 조사하였다. Fig. 6-21(a)에는 주사속도 200 mV/s에서 얻은 Cyclic voltammogram을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 액체 납음극에서 1주기 및 2주기의 세슘 환원피크(약 -1.2 V 부근)를 관찰할 수 있었다. 단지 2주기의 환원피크 전류값이 약간 작아졌는데, 이는 넓은 전극면적에서 빠른 주사속도에 의해 전극 표면에서 세슘 이온의 농도 감소에 따른 결과라고 추측된다. 그러나 이 납음극에서의 세슘 산화피크는 1, 2주기 모두에서 나타나지 않았다. 단지 -0.4 Volt 영역에서 피크가 관찰되었으나 이것은 너무 낮은 전위범위에 속하여 환원되었던 세슘의 산화피크는 아니고 아마도 납전극의 산화피크인 것으로 판단된다. Fig. 6-21(b)에는 몇 가지 전위 주사속도 변화(100, 200, 300, 500 mV/s)에 따른 피크 변화를 살펴 보았다. 주사속도가 증가함에 따라 환원피크의 전류 값이 증가하며, 이와 더불어 피크전위 값도 점차 왼쪽으로 이동함을 알 수 있었다. 따라서 액체 납음극에서 세슘은 다음과 같이 비가역적으로 환원반응이 일어남을 확인할 수 있었다.



Fig. 6-22(a~c)는 액체 납음극에서의 정전위 전해실험 결과를 실었다. Run-1, Run-2 및 Run-3는 환원전위 -1.3, -1.5 및 -1.7 Volt에서 30분 동안 전해시키면서 나타나는 전류응답을 연속적으로 기록한 것이다. -1.3V의 경우(Run-1) 전해 초기에는 환원 전류가 -1A를 초과하다 약 200초 이후에는 급격히 감소하여 전해실험 종료 직전에는 약 -60mA를 유지하고 있었다. -1.5V (Run-2)에서는 전해 초기에 약 120mA로부터 100초 이후에는 급격히 낮아져 종료 시점에서 약 29mA이었다. -1.7V에서 (Run-3)는 초기에 약 35mA에서 시작하여 점차로 감소하더니 약 19mA로 끝났다. 이와 같은 전해환원 실험 이후에 용융염 내 세슘 이온의 감소를 확인하기 위하여 텅스텐 고체전극을 사용한 CV 실험결과 CV 피크의 감소를 구별하기가 어려웠다. 따라서 Fig. 6-23(a~c)에 나타낸 것과 같이 -1.7V에서 세 차례(Run-4~Run-6)에 걸쳐 오랜 시간 동안 전해환원 실험을 하였다. Run-4 실험에서 종료 시점에서의 전류는 약 5mA, Run-5에서는 3.7mA이었으며 Run-6의 최종 전류는 약

(a)



(b)

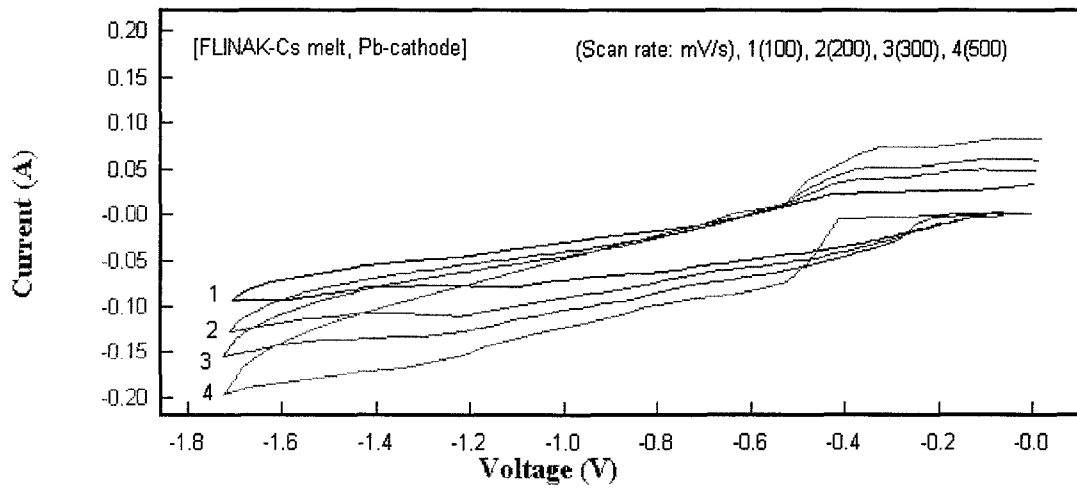
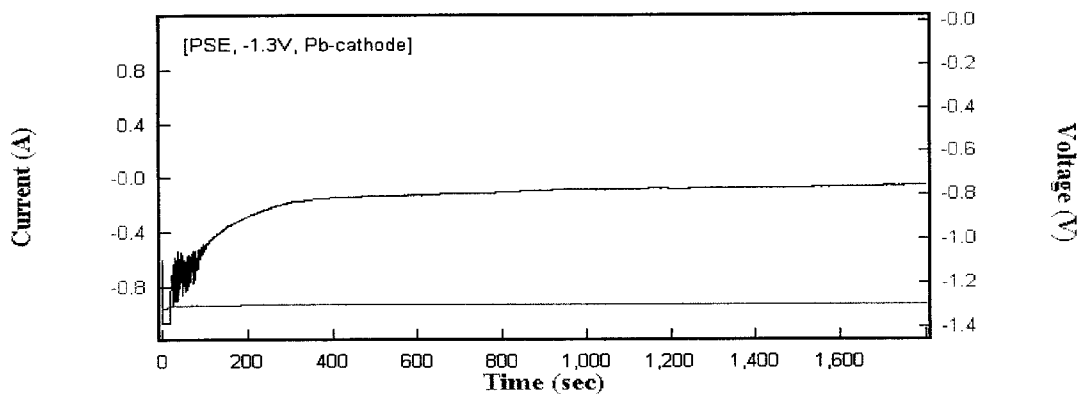
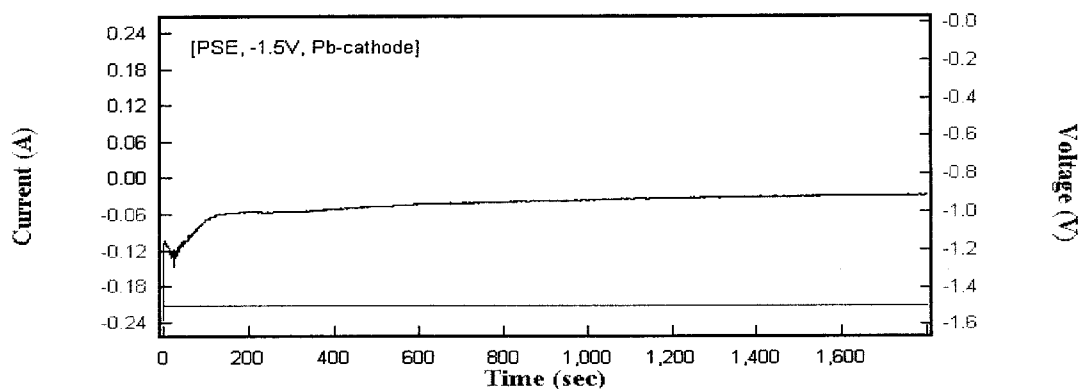


Fig. 6-21 Cyclic voltammogram of Cs with the liquid Pb electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. (a) effect of number of cycle on peak shape, (b) effect of scan rate. Scan rate: 1-100, 2-200, 3-300, 4-500 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

(a) Run-1



(b) Run-2



(c) Run-3

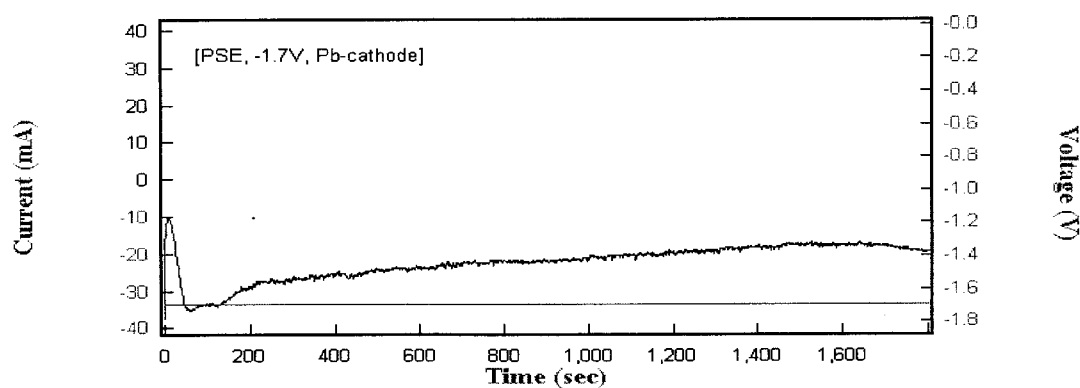
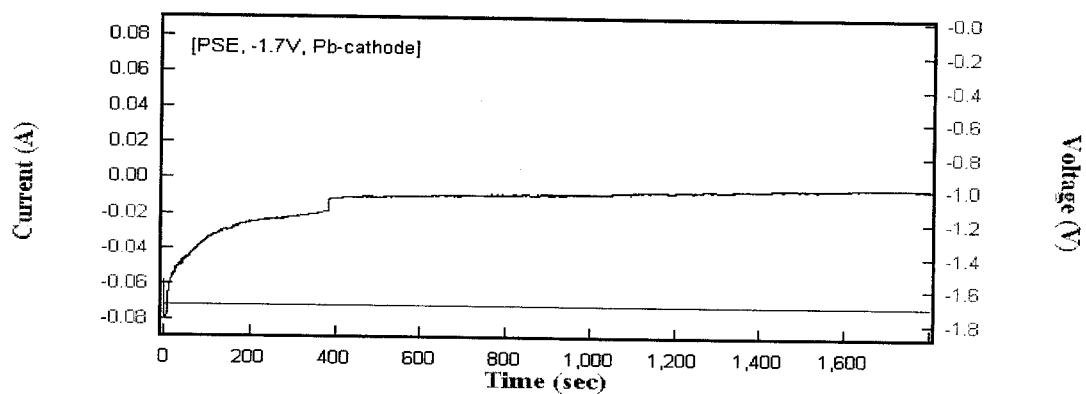
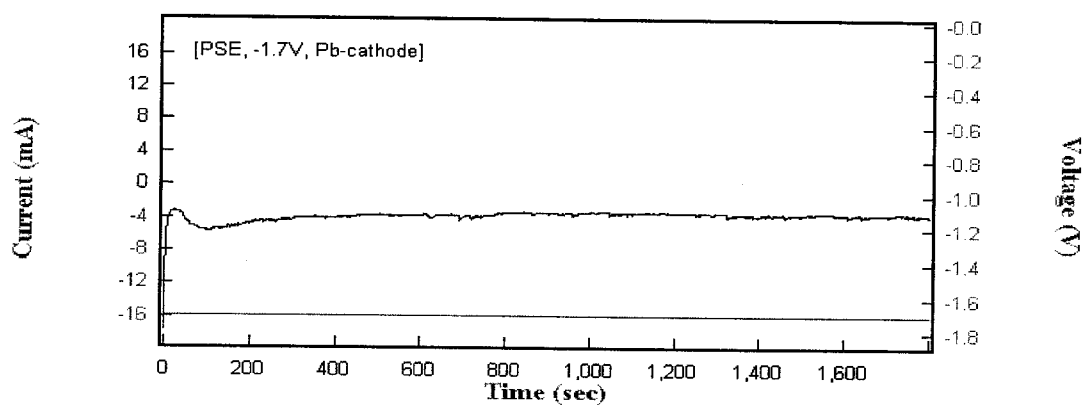


Fig. 6-22 Potentiostatic electro-reduction of Cs with the liquid Pb electrode at various cathodic potential in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C.

(a) Run-4



(b) Run-5



(c) Run-6

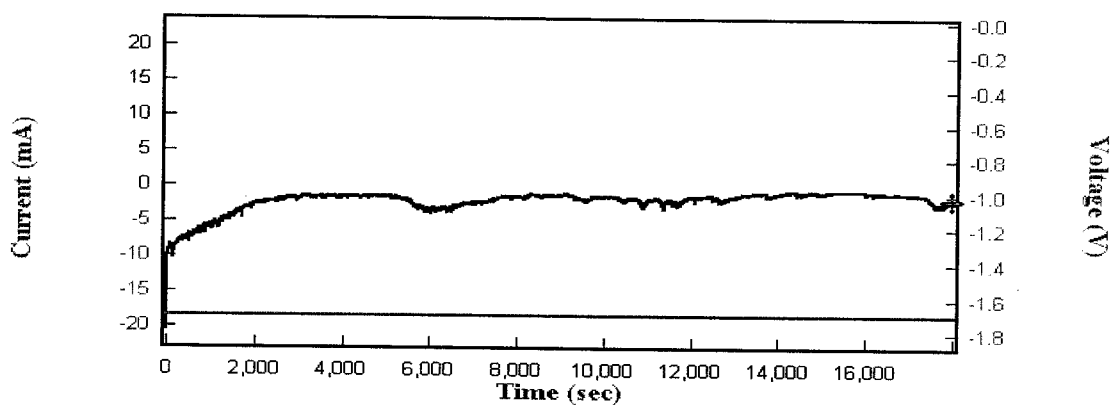


Fig. 6-23 Potentiostatic electro-reduction of Cs with the liquid Pb electrode at -1.7V in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C.

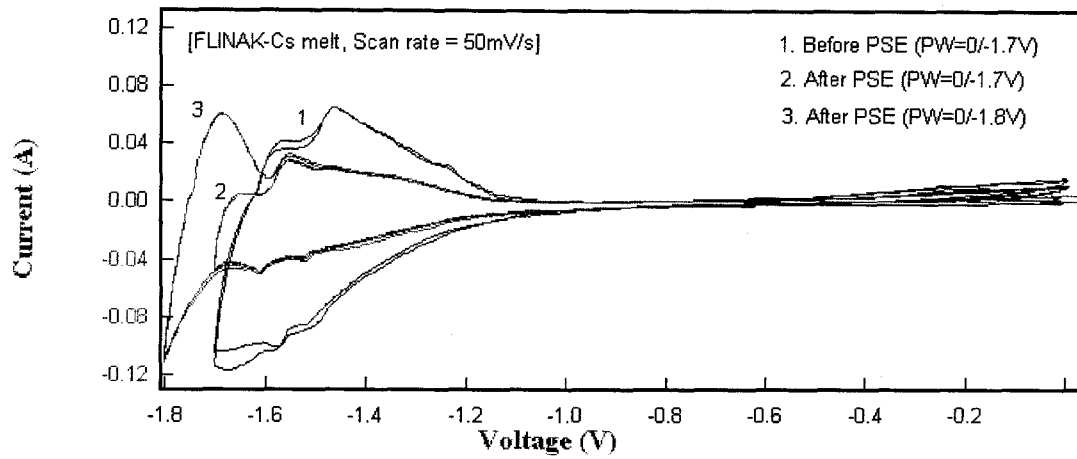
2.7mA이었다.

Fig. 6-24는 이와 같은 전해환원 실험 전·후에 용융염으로부터 세슘 이온의 제거를 확인하기 위하여 액체 납음극 위의 있는 용융염 속에 고체 텅스텐 전극을 넣어 CV 실험한 결과이다. Fig. 6-24(b)에서 볼 수 있듯이 전해환원 전에 나타났던 세슘의 산화-환원 피크전류(피크번호 1)가 전해 후에는 크게 감소된 피크전류(피크번호 2)를 보여주고 있다. 따라서 이와 같은 일련의 전해환원 및 CV 실험 결과로부터 액체 납음극을 사용한 전해환원에 의해 FLINAK 용융염으로부터 세슘 이온을 제거할 수 있음을 확인하였다. 그리고, 액체 납음극에서 세슘 이온의 환원은 비가역적으로 일어나며 이 때 환원된 세슘은 납음극과 세슘-납 금속간 화합물을 형성하기 때문에 파악하였다[6-12].

(나) FLINAK-Sr 계의 전해환원 실험

Fig. 6-25에는 정전위, 정전류(galvanostatic) 전해 및 선형주사 전해(linear sweep voltammetry) 등 여러 가지 방법에 의한 스트론튬 이온의 전해 실험을 한 결과를 나타내었다. Fig. 6-25(a)는 -1.6 Volt에서 짧은 시간 동안의 정전위 전해실험 결과이다. 이 때 환원 전류가 -1.0A 이상으로 나타났다. Run-2에서는 -100mA의 정전류 실험 시 나타나는 작업전극의 전위가 0.14 Volt임을 보여준다. 따라서 이와 같이 예상 밖의 결과를 확인하기 위해 시작전위 0 Volt에서부터 -2.0 Volt까지 주사속도 50 mV/s에서 선형주사 방법으로 얻은 결과를 Fig. 6-25(c)에 실었다. 전위주사 시작 후 약 -0.15 Volt 이후부터 응답전류가 -1.0A 이상으로 나타났다. 따라서 -0.2 Volt에서 정전위 전해실험한 결과를 Fig. 6-26(a~c)에 나타내었다. Run-4 및 5에서 응답전류가 약 -400mA로 유지되고 있음을 볼 수 있었다. 특히 Run-5는 장시간의 전해실험을 한 결과인데 약 5시간 이후에 응답전류가 급격히 작아졌다. 그 후 Run-6의 실험에서 시작 전류가 약 -6.6mA에서 종료 시 약 -3.1mA로 나타났다. Fig. 6-27은 정전위 전해실험 후 선형주사 방법에 의한 실험 결과를 실었다. Fig. 6-27(a)는 위와 같은 정전위 전해실험 직후 0 Volt에서부터 -2.1 Volt까지 주사속도 50 mV/s에서 액체 납음극에 대해 선형주사 방법(LSV)으로 얻은 것이다. -1.2 Volt 이후부터 전압의 증

(a)



(b)

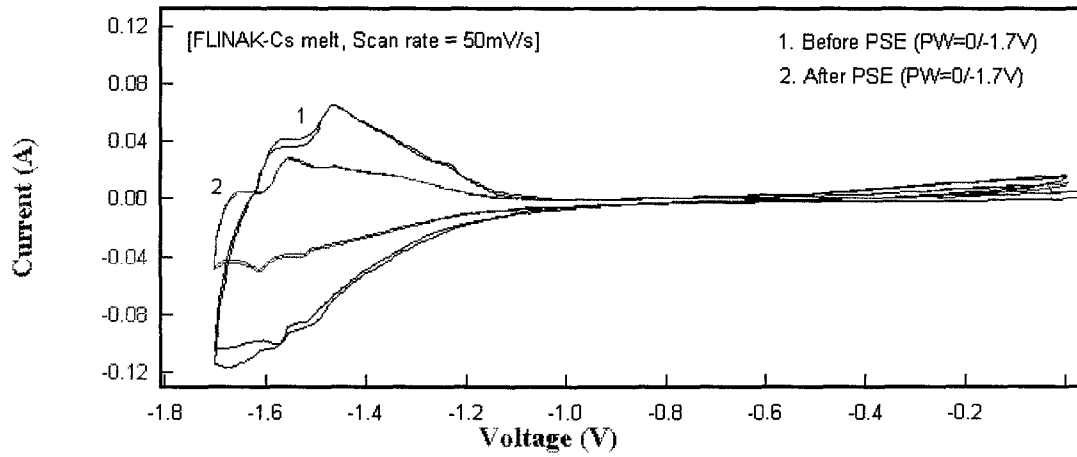
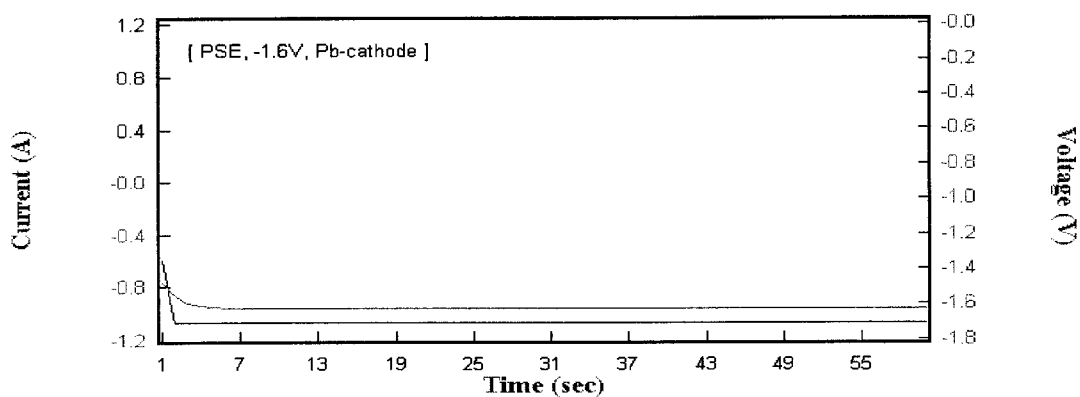
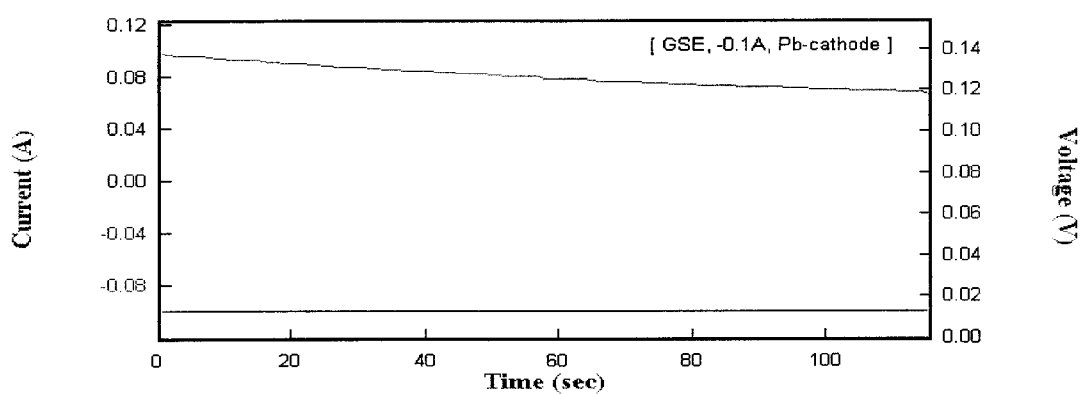


Fig. 6-24 Cyclic voltammograms before and after potentiostatic electrolysis of Cs ion in the LiF-NaF-KF eutectic melt at -1.7V and 500°C.

(a) Run-1



(b) Run-2



(c) Run-3

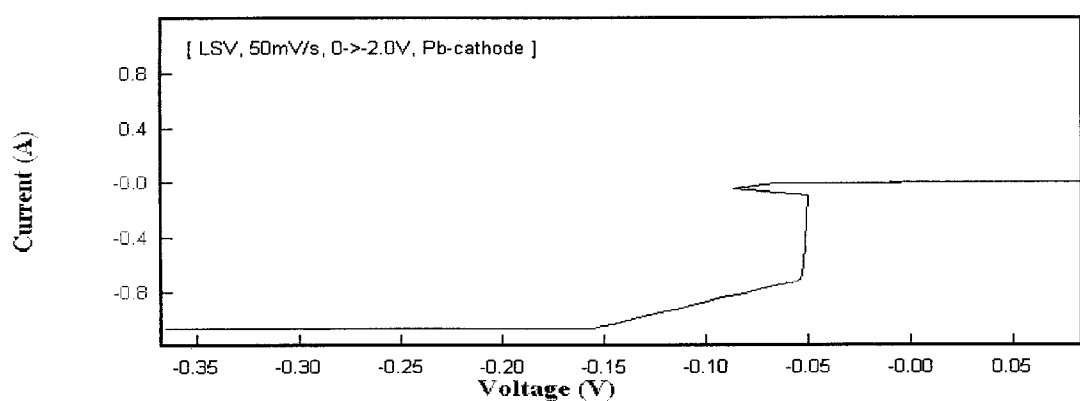
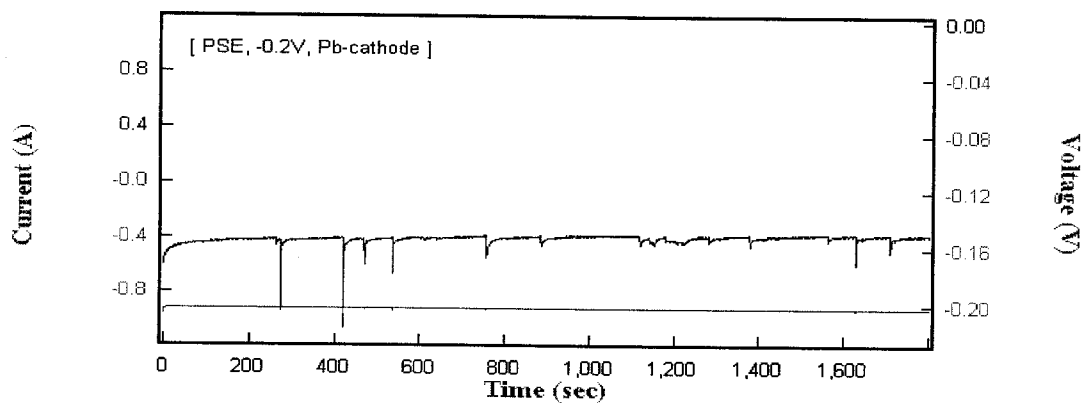
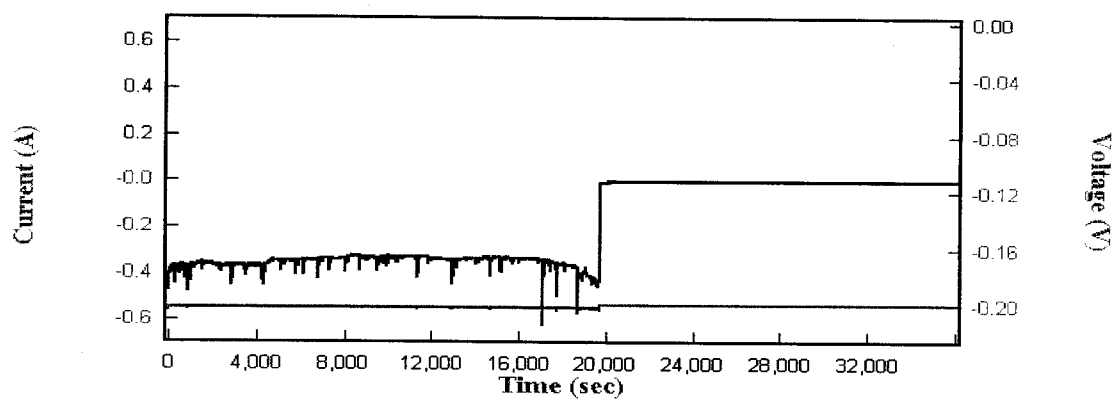


Fig. 6-25 Trial electrolysis of Sr ion with liquid Pb cathode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. (a) potentiostatic, (b) galvanostatic, and (c) linear sweep voltammetric methods.

(a) Run-4



(b) Run-5



(c) Run-6

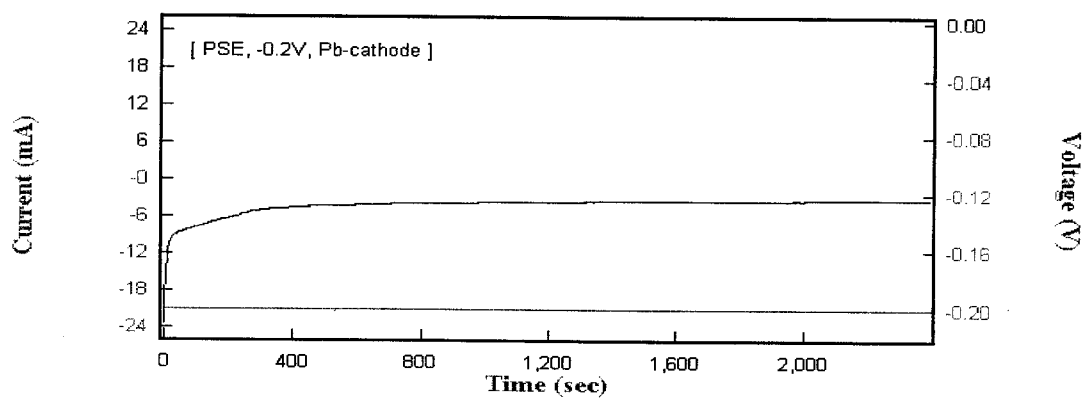
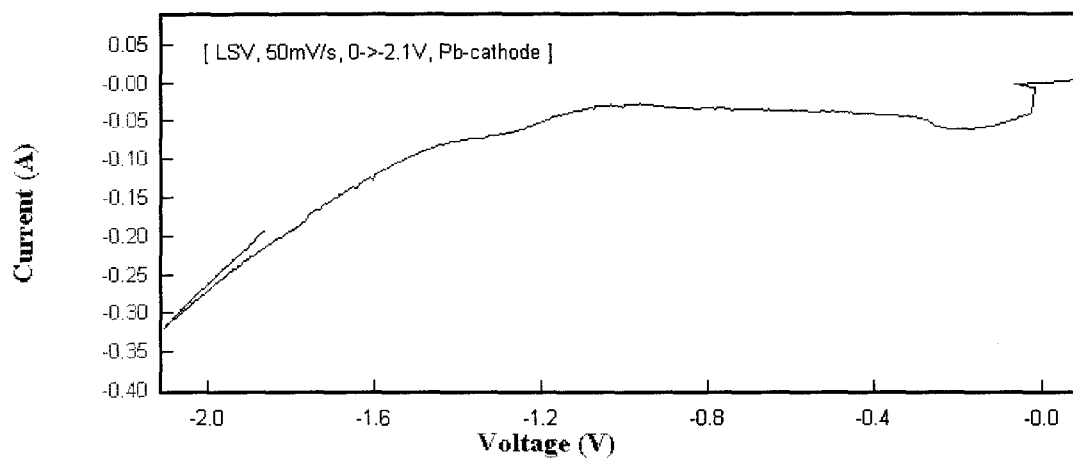


Fig. 6-26 Potentiostatic electro-reduction of Sr with the liquid Pb electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at -0.2V and 500°C.

(a) LSV-1



(b) LSV-2

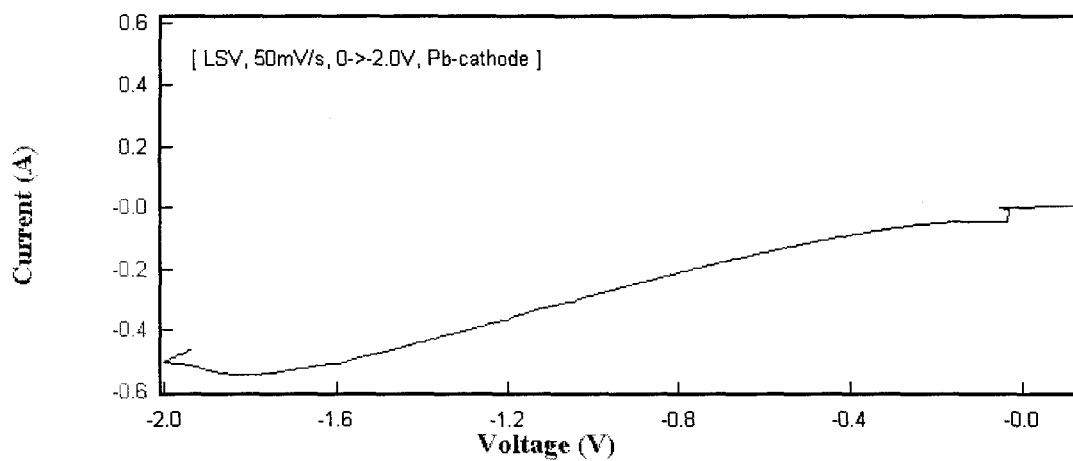


Fig. 6-27 Linear sweep voltammogram of Sr with the liquid Pb electrode in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. (a) before, (b) after potentiostatic electrolysis. Scan rate : $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

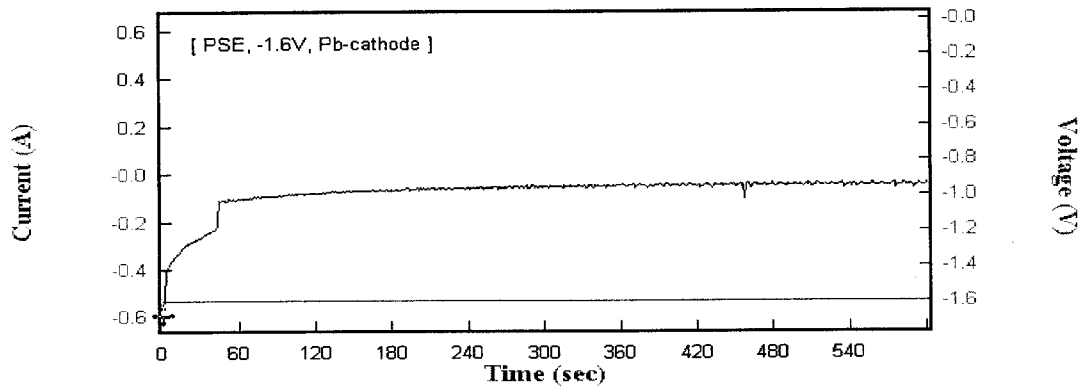
가에 따라 응답전류가 선형적으로 증가함을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 LSV 결과를 토대로 환원전위 약 -1.6 ~ -1.8 Volt에서 정전위 전해 실험한 결과를 Fig. 6-28(a~c)에 나타내었다. Run-1에서 보듯이 -1.6V에서는 전해 시작 후 초기(약 50초)에 전류값이 -600mA에서 급격히 낮아져 약 50mA로 되었다. 따라서 전위를 -1.8V로 높였더니(Run-2) 초기에 -120mA 정도를 나타내다가 400초 이후부터 선형적으로 점차 감소하여 1시간이 되어서는 약 20mA로 되었다. 다시 -1.8V를 반복하였을 때 80에서 15mA로 감소하였다. 이와 같은 3회의 정전위 실험 후 LSV를 측정하여 Fig. 6-27(b)에 나타내었다. 그림에서 보듯이 LSV 피크 형태가 크게 바뀌었음을 확인하였다. 즉, 각 환원전위에서의 응답전류가 예상과는 달리 크게 증가하였음을 볼 수 있었다. 따라서 그 후에 전위를 높여 -2.0 및 -2.2 Volt에서 정전위 전해실험한 결과를 Fig. 6-28에 나타내었다. Run-4에서는 전해 초기(10초) 이후 전류가 급격히 낮아졌다. 곧 전위를 -2.2 Volt로 증가시켜 Run-5의 결과를 얻었다. 초기 전류가 -80mA에서부터 100초까지 급격히 낮아져 그 후 서서히 감소하여 종료 시점에서 약 14mA가 되었다.

Fig. 6-29 및 Fig. 6-30에는 이와 같은 정전위 전해실험 후 용융염으로부터 스트론튬의 제거를 확인하기 위해 측정한 CV 결과를 실었다. Fig. 6-29(b)는 용융염의 분해가 나타나는 영역까지 전위창을 넓힌 것이고 Fig. 6-29(c)는 스트론튬 피크만을 나타낸 것이다. 이 결과를 좀 더 확인하기 위하여 주사속도를 낮추어 같은 방법으로 얻은 결과가 Fig. 6-30(b,c)이다. 이 두 그림의 (c)에서 보는 바와 같이 전해환원 전에 나타났던 스트론튬의 산화-환원 피크전류 (피크번호 1)가 전해 후에는 크게 감소되었음(피크번호 2)을 보여주고 있다. 따라서 액체 납음극을 이용한 전해환원에 의해 FLINAK 용융염으로부터 스트론튬이 제거되었음을 확인하였다.

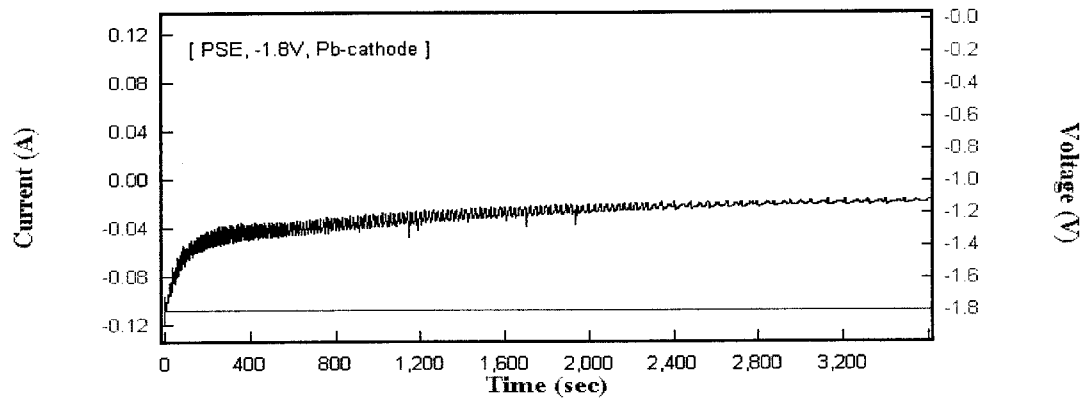
이와 같은 액체 납음극에서의 스트론튬의 제거는 아래와 같은 비가역적으로 일어나는 스트론튬의 환원반응에 의해 스트론튬-납 사이의 금속간 화합물(inter-metallic compound)을 형성하기 때문인 것으로 판단된다[6-11].



(a) Run-1



(b) Run-2



(c) Run-3

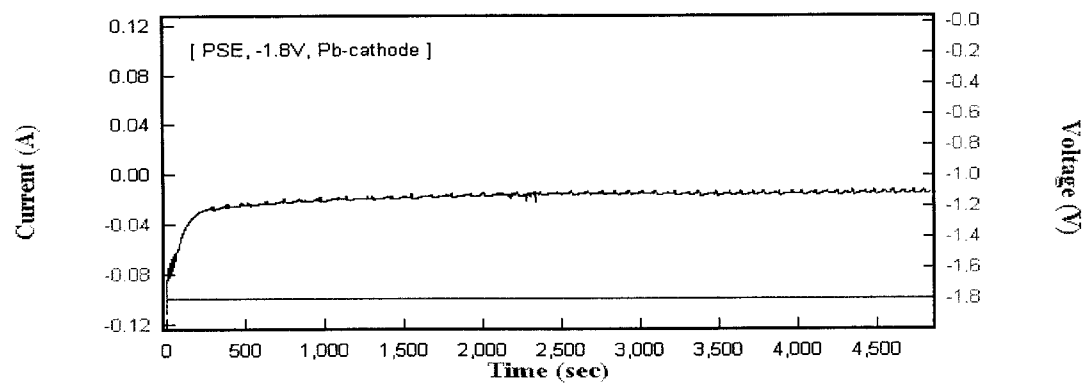
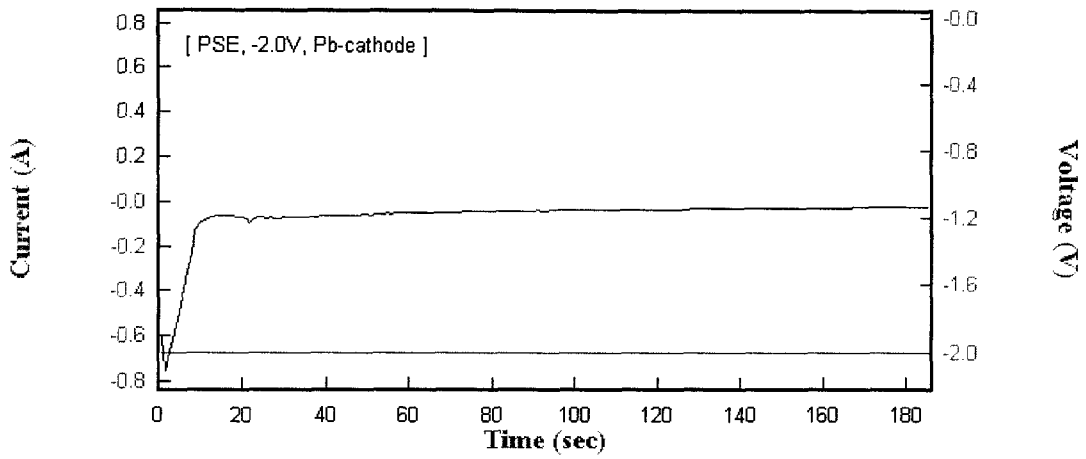


Fig. 6-28 Potentiostatic electro-reduction of Sr with the liquid Pb electrode at various cathodic potentials in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C.

(d) Run-4



(e) Run-5

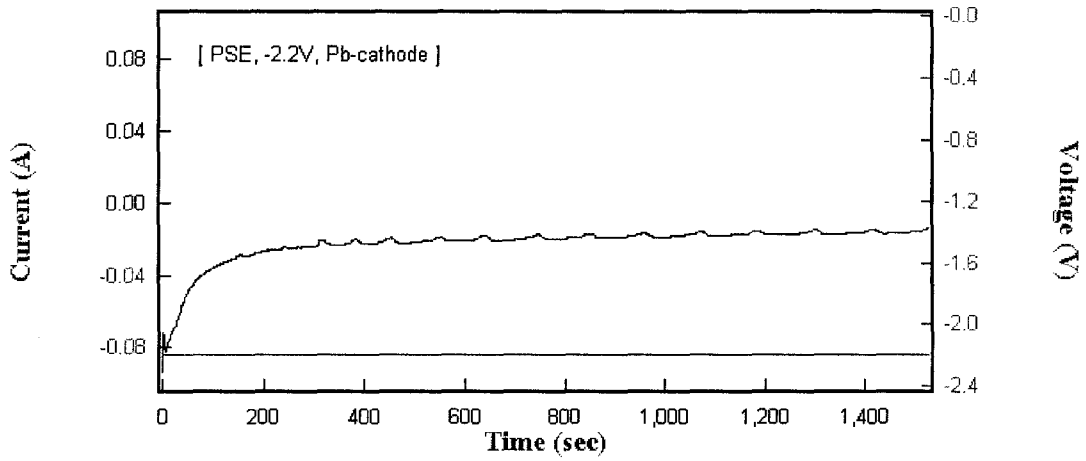
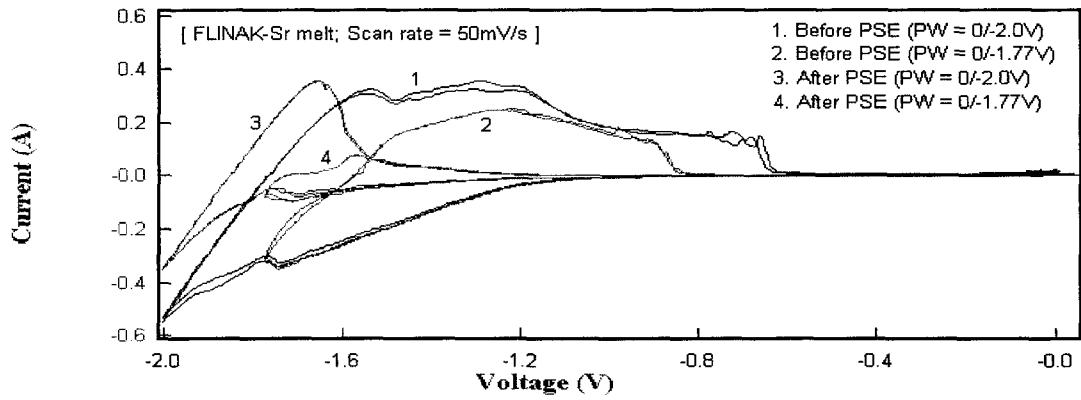
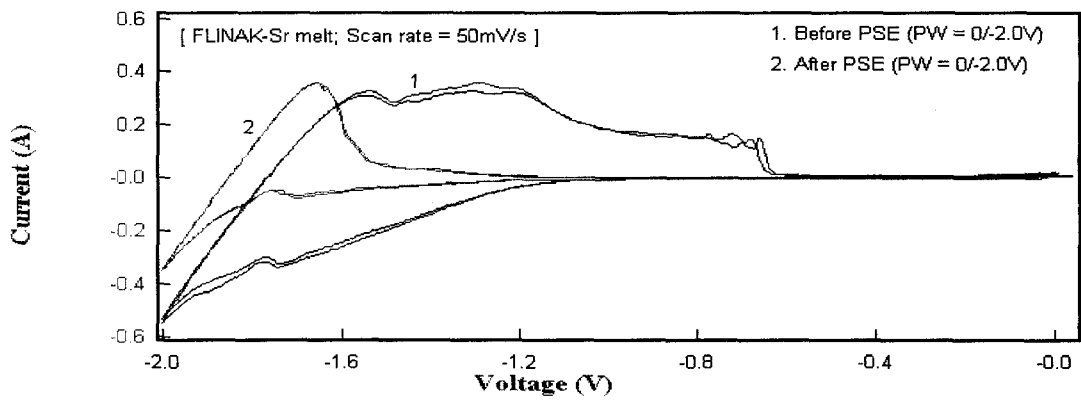


Fig. 6-28 (continued)

(a)



(b)



(c)

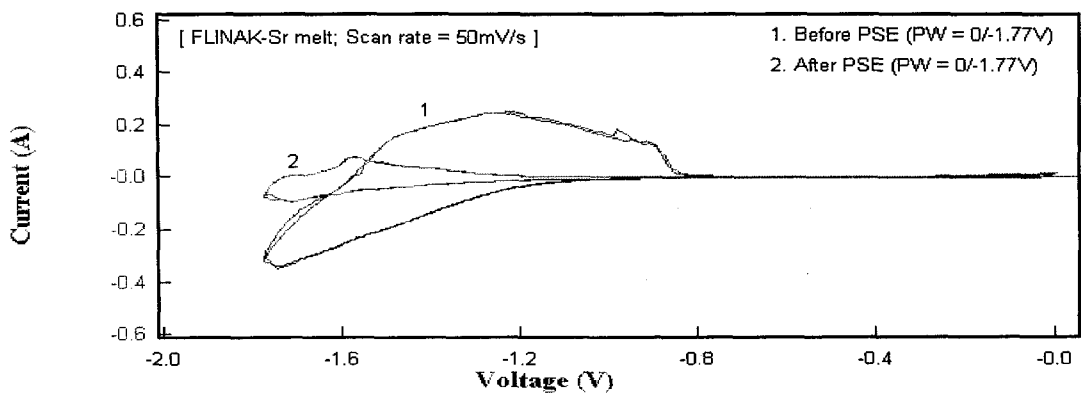
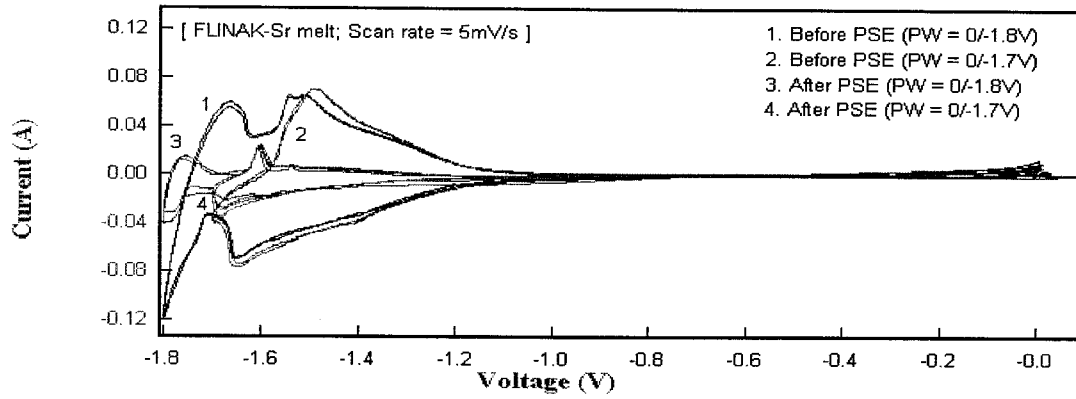
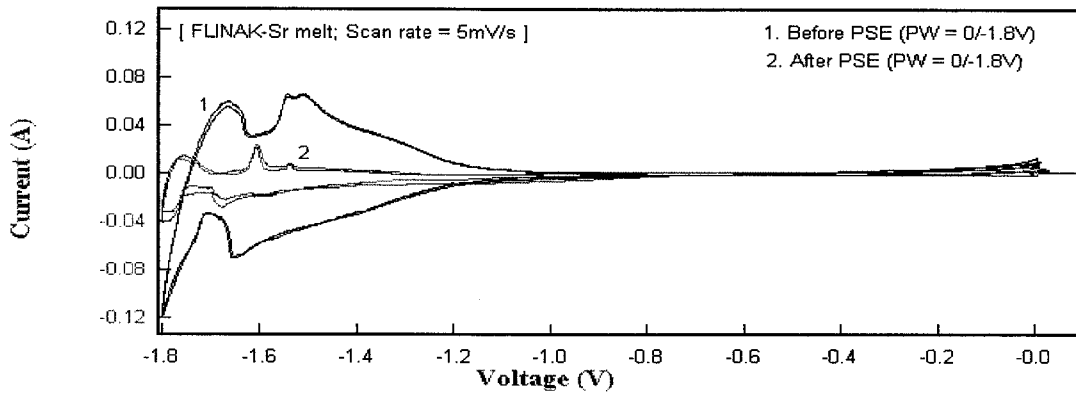


Fig. 6-29 Cyclic voltammograms before and after potentiostatic electrolysis of Sr ion in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Scan rate : $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

(a)



(b)



(c)

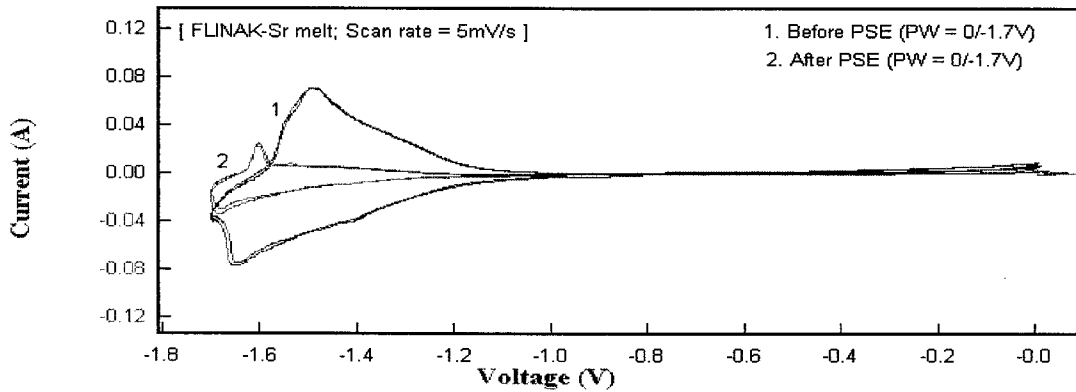


Fig. 6-30 Cyclic voltammograms before and after potentiostatic electrolysis of Sr ion in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Scan rate : $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

세슘 및 스트론튬은 Gibbs 자유에너지 값이 작아 전해환원이 용이하게 적용될 수 있는 염화물 용융염 계와는 달리 제거 대상원소인 CsF 및 SrF₂의 생성 Gibbs 자유에너지 값(1,000K에서 각각 107, 124.7 kcal/equiv.F)은 용융염을 구성하는 불화물 (LiF, BeF₂, NaF, KF)의 생성 Gibbs 자유에너지 값 (1,000K에서 104~124 kcal/equiv.F)과 크게 차이가 나지 않는다. 그러나 본 연구에서의 실험결과 납(Pb) 등과 같은 액체음극을 사용하여 전해 환원시킬 경우 불화물 용융염으로부터 이들 원소의 제거가 가능함을 확인할 수 있었다. 불화물 용융염 계에서 전해환원에 의한 세슘 및 스트론튬의 제거 특성은 액체음극 내에서 SrPb₃가 형성되는 것과 같은 납-스트론튬, 납-세슘의 금속간 화합물을 형성함으로써 Gibbs 자유에너지 값을 저하시키고, 따라서 세슘 및 스트론튬 불화물의 용융염 내에서 표준 분해전압(E°)을 저하시키는 데 기인하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 용융염 취급기술 개발의 일환으로 폐불화물 용융염의 전해환원에 의한 회수 가능성을 조사하였다. 폐용융염으로부터 고방열 및 고방사능을 띠는 핵분열생성물인 세슘 및 스트론튬 원소의 분리 제거기술 현황을 파악하였다. 폐염화물 용융염으로부터 이들 원소의 제거에는 제올라이트를 사용하는 흡착기술이 연구된 바 있으며, 흡착에 의해 정제된 용융염은 재순환이 가능한 것으로 보고되고 있다. 그러나, 폐불화물 용융염 내 핵분열생성물의 제거를 위한 흡착기술의 적용은 불화물 용융염과 실리카계 재료로 구성된 흡착제 사이에 강한 반응성으로 인해 산화물인 제올라이트의 구조가 파괴될 수 있어 곤란하다.

산소와 수분이 매우 낮은 농도로 제어되는 아르곤가스 글로브박스를 제작하여 글로브박스 내에서 모든 전해실험을 수행하였으며, 글로브박스 조작 및 용융염의 취급 기술을 확보할 수 있었다. 불화물 용융염 계에서의 세슘 및 스트론튬 이온의 전기화학적 거동 및 회수 가능성 등을 조사하기 위하여 고체 금속전극 및 액체 납전극을 사용한 Cyclic voltammetry 실험과 정전위 전해 실험을 하였다. 용융염으로부터 세슘 및 스트론튬 이온의 전해환원에 의한 제거는 FLIBE(LiF-BeF₂) 용융염의 경우 매질 자체의 분해전압이 낮아 어렵다는 것이 CV 결과에 의해 확인되었으나, FLINAK(LiF-NaF-KF) 용융염에서는 잘 될 수 있음을 파악하였다.

고체 텅스텐 전극을 사용한 CV 실험으로부터 FLINAK 용융염 내에서 세슘 및 스트론튬 이온의 전기화학적 산화-환원 반응은 비가역적으로 일어나는 것으로 밝혀졌다. 반응의 속도론적 인자 및 세슘, 스트론튬 이온의 FLINAK 용융염 내에서의 확산계수 값이 계산되었다. 액체 납음극을 사용하여 전해 환원에 의해 FLINAK 용융염으로부터 세슘 및 스트론튬 이온이 제거되었음을 Cyclic voltammetry 실험으로부터 즉시 확인할 수 있었으며 재현성이 좋은 결과를 얻었다. 액체 납 음극에서도 이들 이온종의 환원은 전기화학적 비가역 반응이며 세슘-납 및 스트론튬-납 등의 금속간 화합물을 형성하는 것으로 파악되었다.

제 7 절 국제 공동연구

1. 서 문

반감기가 매우 긴 장수명핵종(주로 초우라늄 원소)은 사용후원전연료 및 고준위폐기물(HLW) 등에 포함되어 있다. 장수명핵종을 포함하고 있는 방사성폐기물은 처분한 후에도 방사능이 수십만 년간 유지되기 때문에 환경보호 및 일반대중의 보건을 위해 상당히 오랜 기간동안 안전관리가 필요하다. 이와 같은 장수명핵종을 고속증식로나 양성자 가속기-미임계로 복합 시스템과 같은 핵변환 시스템에서 소멸처리할 경우 반감기가 짧은 단수명핵종으로 바뀌어 방사성폐기물의 관리에 대한 부담을 경감시켜 줄 수 있다. 또한 장수명핵종의 소멸처리(transmutation) 시 전력 생산이 가능하므로 폐기물의 자원화에도 기여하게 된다. 따라서 이러한 매력 때문에 현재 미국, 러시아 및 일본 등을 비롯한 해외 원자력 선진국들을 중심으로 소멸처리를 위한 관련 요소기술의 연구개발이 활발하게 진행되고 있다.

초우라늄 원소(TRU)인 넵튬, 아메리슘 및 큐륨 등을 마이너 악티나이드(minor actinides)라고 부르는데, 소멸처리를 위해서는 사용후원전연료 및 고준위폐기물로부터 이들 마이너 악티나이드를 분리하는 것이 필수적이다. 분리기술(partitioning)의 선택에는 방사선 및 임계 안전성의 확보, 공정·장치의 간소화, 2차 폐기물 발생량의 감축 및 핵확산 저항성 등 여러 가지 요건을 고려해야 한다. 위에 열거한 특징을 갖는 건식 분리기술(pyrochemical process)은 미국의 아르곤연구소(ANL: Argonne National Laboratory)에서 추진된 IFR(Integrated Fast Reactor) 계획, 오크릿지연구소(ORNL: Oak Ridge National Laboratory)와 로스알라모스연구소(LANL: Los Alamos National Laboratory)에서 수행한 ATW(Accelerator Transmutation of Waste) 프로그램, 일본의 OMEGA(Options Making Extra Gain from Actinides) 프로그램 등에서 연구·개발되고 있으며 고온의 할로겐화물 용융염을 처리 매체로 이용한다.

사용후원전연료 또는 고준위폐기물 등의 출발 물질로부터 마이너 악티나이드를 얻는 건식 분리기술은 고준위폐액을 산화물로 전환, 이렇게 얻은 산화물이나 원전연료 산화물을 염화물이나 불화물로 바꾸는 할로겐화 전처리

단계, 용융염으로부터 초우라늄 원소를 환원제가 함유된 액체금속상으로 제거하는 환원추출 단계 및 전해제련이나 전해정련과 같은 전해정제 단계 등으로 구성된다. 이와 같은 장수명핵종의 전환기술에서 초우라늄 원소를 회수하는 핵심단계는 환원추출 및 전해정련 등의 분리기술이며, 특히 초우라늄 원소와 란탄족 금속원소의 상호분리 거동을 파악하는 것이 중요하다.

본 연구는 불화물 용융염 가운데 LiF-NaF-KF(FLINAK) 공용염(eutectic melt)을 매질로 선정하여 전해정련에 의해 마이너 악티나이드를 란탄족 금속원소와 함께 들어 있는 용융염 혼합물로부터 회수하는데 필요한 기초자료를 확보하는데 목적이 있다. 이를 위해 악티족 금속 및 란탄족 금속원소 가운데 몇 가지 대표원소를 선정하여 FLINAK 용융염 내에서 Cyclic voltammetry 및 정전위 전해 실험을 하였다. 초우라늄 원소를 취급하는 실험은 여러 가지 여건상 국내에서 수행할 수 없어 영국의 AEA Technology와 계약 하에 국제 공동연구로 추진하였다.

2. LiF-NaF-KF 불화물 용융염의 물성

불화물 용융염은 일반적으로 우라늄에 대한 용해도가 높고, 안정한 화합물 가운데 하나이며 전열특성이 좋고 방사선에도 안정하며 물이나 공기와 급격히 반응하지 않는 등의 여러 가지 장점을 지니고 있다. 따라서 이와 같은 특징 때문에 용융염을 연료로 사용하는 ORNL의 ANP(Aircraft Nuclear Propulsion) 프로그램 및 MSRE(Molten Salt Reactor Experiment) 프로그램 등에서 불화물 용융염이 채택되었다. ANP의 연료염은 NaF, ZrF₄ 및 UF₄의 혼합물이고, MSRE의 경우에는 UF₄, LiF, BeF₂ 및 ZrF₄의 혼합물이었다.

2성분계의 알카리족 금속 불화물의 용점은 KF-LiF(50:50 mol%)의 경우 490°C이고, RbF-LiF(60:40 mol%)는 470°C이다. 이들 불화물은 450°C 이하에서 UF₄를 약 10 mol%까지 용해시킬 수 있다. LiF-NaF-KF(FLINAK) 3성분계 불화물은 LiF-KF 2성분계 불화물보다 더 낮은 용점을 보여준다. 조성이 46.5:11.5:42 mol%인 LiF-NaF-KF 용융염은 공용점이 454°C이며 열전도도가 2.6 Btu/hr·ft·°F이고, 600°C에서 점도가 약 4.75 CP인 비교적 우수한 물성을 갖고 있다.

3. 실험

가. FLINAK 용융염의 준비

용융염 제조에 사용된 불화물 시약은 LiF(Alfa Aesar Co.: 99.98%), NaF(Alfa Aesar Co.: 99.99%), KF(Alfa Aesar Co.: 99.99%) 등이다. 그리고, 용질로 사용된 불화물 가운데 초우라늄 원소 불화물(PuF_3 및 NpF_x)은 영국 AEA Technology사의 실험시설에서 보유하고 있던 NpO_2 및 금속 플루토늄을 사용하여 합성하였으며, GdF_3 (Alfa Aesar Co.: 99.99%) 및 NdF_3 (Alfa Aesar Co.: 99.99%) 등의 란타늄족 금속 불화물은 구매하였다.

미세하게 분쇄된 용융염 불화물 시약을 원하는 조성(LiF: 46.5mol%, NaF: 11.5mol%, KF: 42mol%; m.p. 727K)으로 배합하여 폴리에틸렌 병에 넣고 흔들어서 충분히 섞은 뒤 니켈도가니에 넣는다. 이 혼합물을 아르곤가스 흐름상태로 473K에서 약 16시간, 573K로 13시간, 673K로 48시간 동안 가열하여 충분히 건조시킨 뒤, 미리 773K의 온도에서 건조한 흑연도가니에 옮겨 넣고 온도 773K에서 용융시켜 FLINAK 용융염을 준비하였다.

나. 실험장비

(1) 전극류

(가) 고체 전극

FLINAK 용융염 내에서 초우라늄 원소 및 가돌리늄, 네오디뮴의 전기화학적 거동 조사에는 고체 전극이 사용되었다. 고체 니켈 작업전극은 BN(boron nitride) 튜브(외경 6mm, Goodfellow사 제품)와 니켈선(직경 1.5mm, Goodfellow사 제품: >99.99%)을 사용하여 만들었는데, Fig. 7-1에서 보는 바와 같이 용융염 표면에서 전극 사이의 전기적 절연을 유지하기 위해 BN 튜브를 설치하였다. 이 BN 튜브는 FLINAK 불화물 용융염과 반응성이 거의 없는 특징을 지니고 있다. Cyclic voltammetry 실험에 사용된 작용전극은 침형으로 길이, 약 10mm가 용융염에 노출되도록 설치하였다. 상대전극은 백금을 편형(두께 0.5mm, 폭 2.0mm)으로 사용하였으며 길이 약 13mm 정도를 용융염에 노출시켰다.

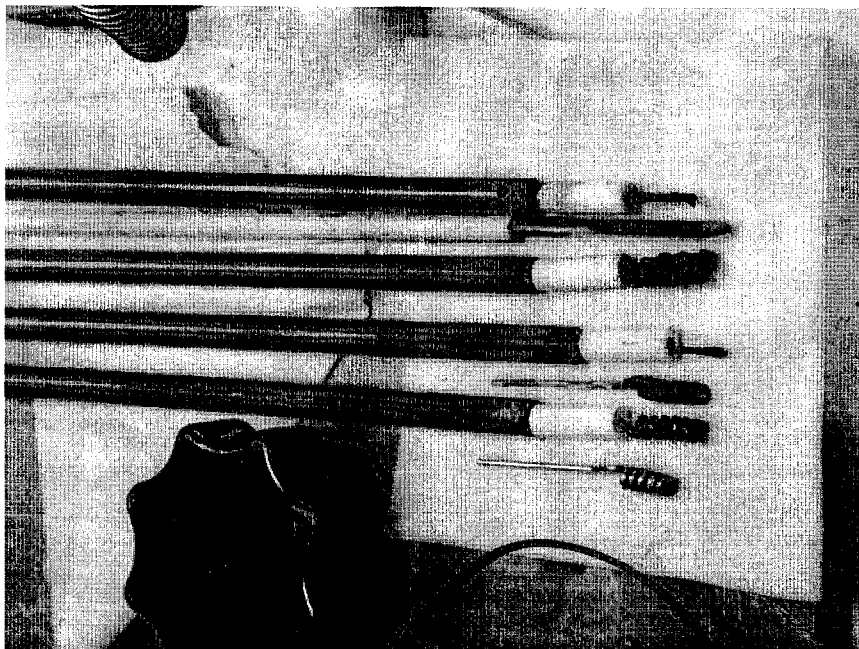
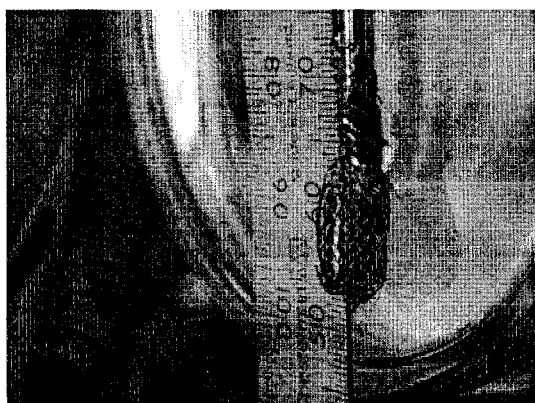
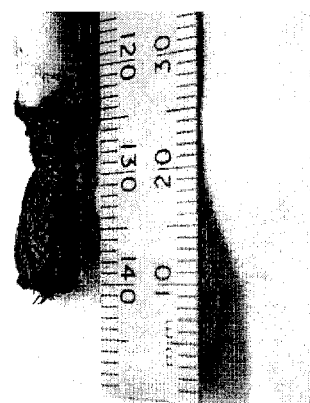


Fig. 7-1 The electrodes and support rod with BN tube



(a)



(b)

Fig. 7-2 The TRU metal in the tungsten anode basket.

(a) Before, (b) after potentiostatic electrolysis

한편, 정전위 전해실험에서 작업전극은 전극면적을 크게 하고 묻어나오는 용융염의 양을 최소화시키기 위하여 U자형으로 만들었는데 용융염과 접촉하는 니켈선의 길이가 총 20mm가 되도록 하였다. 또한 이 정전위 전해실험에 사용된 상대전극(양극)도 백금전극 대신 TRU금속을 부착한 양극으로 교체하였다. TRU 양극은 니켈선(외경 2.0mm)에 텅스텐 그물망으로 만든 소형의 바스켓을 달아 그 속에 직경 약 4.5mm, 길이 5mm의 원통형 TRU 금속을 넣은 형태이다(Fig. 7-2의 사진 참조).

(나) 기준전극

본 FLINAK 용융염을 사용하는 실험에는 기준전극을 고순도 니켈선(외경 1.5mm, Goodfellow사 제품: 99.98%)으로 만들어 사용하였다. 전극면적을 가능한 한 크게 만들기 위하여 나선형으로 제작하였는데, 외경 3mm 봉의 주위를 감아 만든 나선의 길이가 약 10mm 이상이 되도록 하였다.

모든 전극은 실험 전에 깨끗하게 표면을 처리하여 사용하였는데, 미세한 사포와 Emery 천을 이용하여 물리적으로 연마시켜 표면으로부터 이물질을 제거하였다.

(2) 전해조 및 전기로

(가) 전해조

실험장치의 핵심부라고 할 수 있는 전극류가 포함된 전해조 본체 및 전기로는 KAERI 측에서 구상한 개념을 근거로 기본설계 및 제작도면을 작성하여 AEAT 측과 충분한 협의를 거쳐 설계도를 확정하고 제작하여 사용하였다. 본 실험장치의 개략도를 Fig. 7-3에 나타내었다.

전해조 용기 및 상부의 뚜껑은 304 스테인레스강으로 제작하였으며 용기와 도가니 사이의 전기절연성 유지를 위해 알루미나 트레이를 삽입하였다. 도가니의 상부로부터 열이 용기뚜껑에 직접 전달되는 것을 방지하고 전극류 및 교반기의 위치를 고정시키기 위하여 용기뚜껑 하부에 알루미나 재료로 만든 방열판 3개를 설치하였다. 뚜껑의 중앙에는 전극 지지봉의 구멍보다 약간 더 큰 구멍을 준비하여 이 구멍을 이용하여 교반기를 삽입시켜 사용하고 필요에 따라 온도 측정이나 용융염 시료를 채취하였다. 이 구멍의 하부

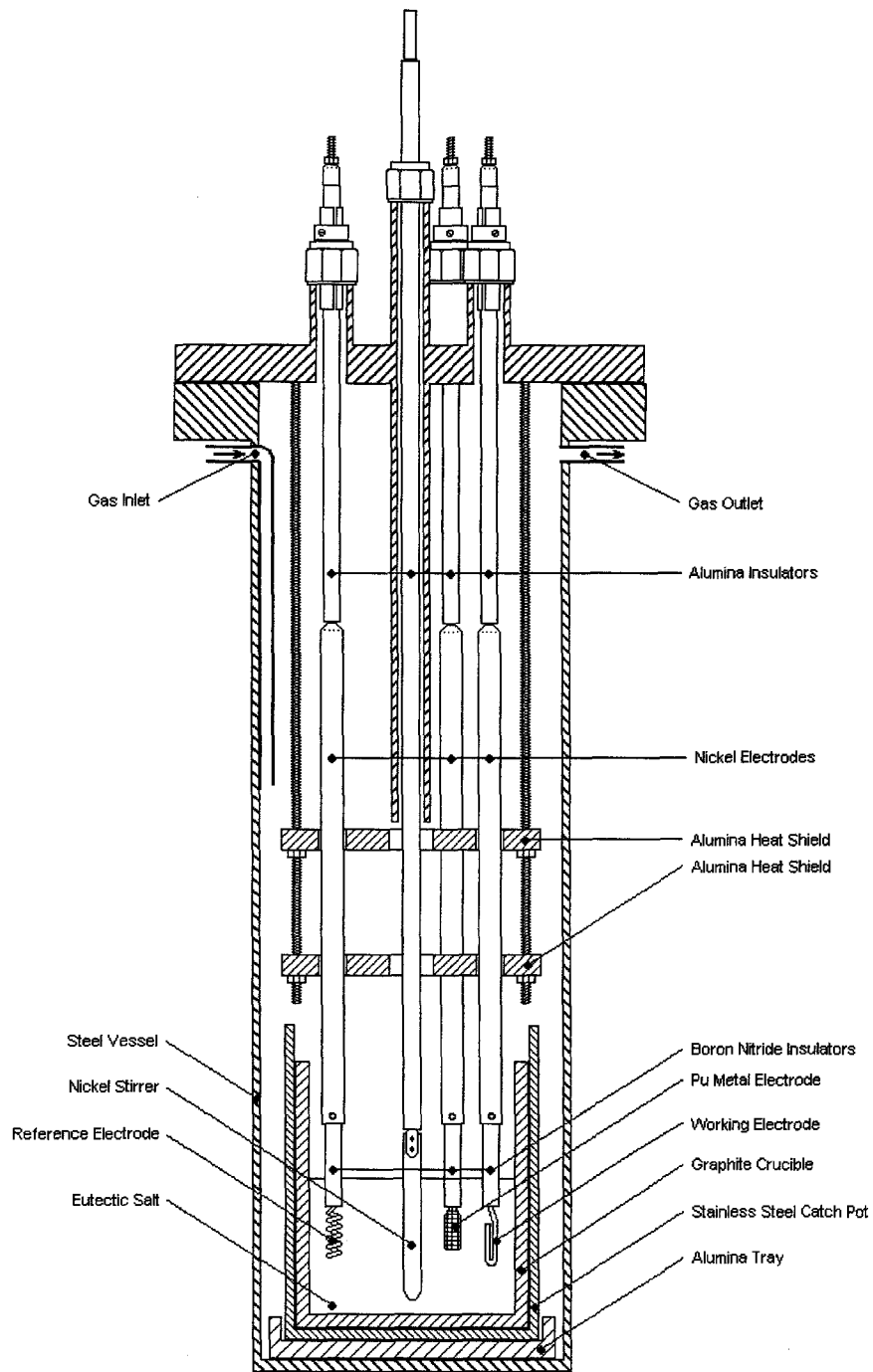


Fig. 7-3 Schematic diagram of the electrolysis cell assembly

에는 니켈로 만든 가이드 튜브를 도가니 바로 위까지 내려오도록 설치하였으나, 실험 도중 고온에 의한 부식으로 부식생성물이 용융염 속으로 들어갈 가능성이 있어 튜브의 중간 이하를 제거한 뒤 사용하였다.

또한 뚜껑에는 전극 구멍을 통해 작업전극, 상대전극 및 기준전극을 삽입할 수 있도록 전극용으로 3개의 전극구멍을 중앙의 교반기 구멍 주위에 준비하였다. 전극부는 용융염과 접촉하는 니켈 또는 백금 전극선과 이를 지지해 주는 304 스테인레스강 전극지지대 및 지지대와 용기뚜껑 사이의 전기 절연용으로 설치된 알루미나 튜브(외경 6mm) 등으로 구성된다. 전극류 및 방열판이 조립된 용기뚜껑, 전해조 용기 및 도가니와 알루미나 트레이의 모습을 Fig. 7-4에 실었다. 또한 글로브박스 내부에 설치된 전해조 용기의 사진을 Fig. 7-5에 나타내었다.

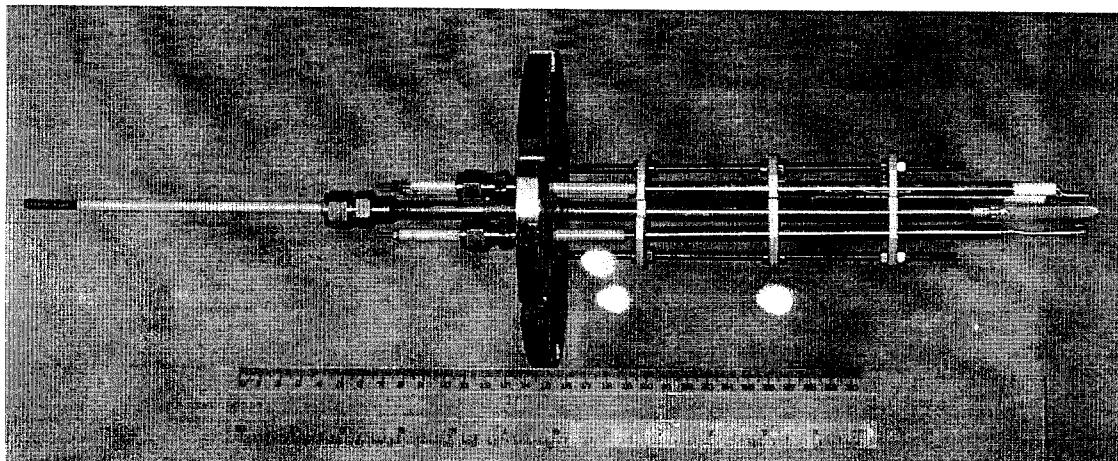
(나) 전기로

전기로는 220V 교류, 50Hz의 전원용으로 칸탈 전열봉이 세라믹틀 속에 삽입된 구조이다. 전기로의 외장(housing)은 스테인레스강으로 마감되었는데 전기로를 글로브박스에 이미 장착되어 있는 냉각용기(well)에 설치하는 도중 냉각용기의 내경과 전기로의 외경에 차이가 있어 전기로의 외장을 AEAT의 공작실에서 급히 다시 제작하여 교체하였다.

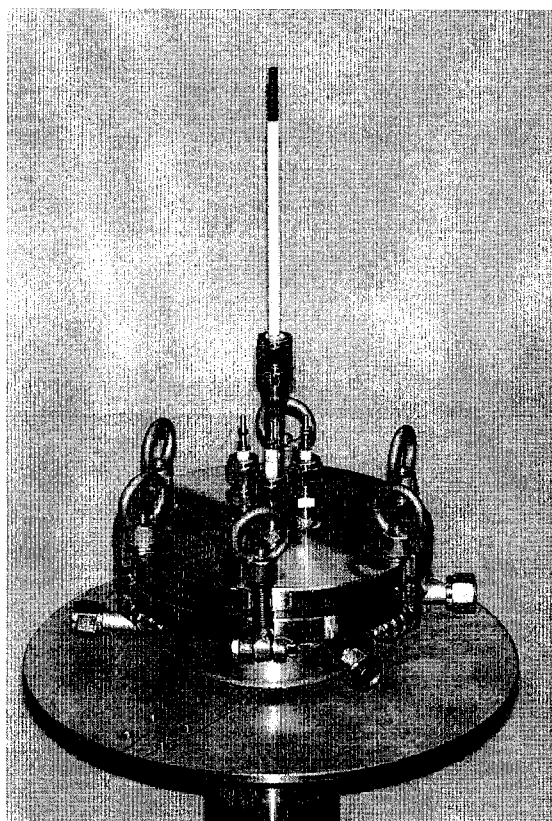
(3) 글로브박스 설비

영국 AEAT사의 B220 건물에 있는 초우라늄 원소를 취급하는 글로브박스를 활용하였다. 본 실험에서 사용한 글로브박스의 바닥에는 이미 인코넬 재료로 만든 냉각용기(내경 약 200mm)가 장착되어 있는데 냉각용기의 외부에는 구리튜브로 감아 냉각수가 연속적으로 흐르도록 되어 있다.

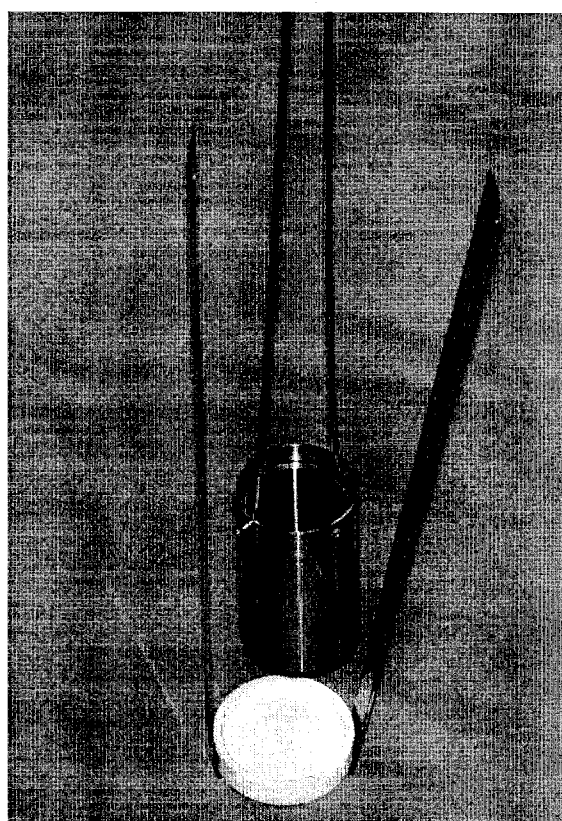
글로브박스 내부는 실험 초기에는 질소가스 분위기로 되어 있던 것을 우리측 요청에 의해 아르곤가스 분위기로 변경하여 사용하였다. 아르곤가스의 유입 및 배기가스의 배출은 건물의 중앙설비에 연결되어 있는데 글로브박스 내부의 압력은 항상 약간의 부압(negative pressure) 상태를 유지하고 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 7-4 The electrolysis cell. (a) The lid with electrodes and stirrer blade, (b) cell assembly, (c) crucible and alumina tray.

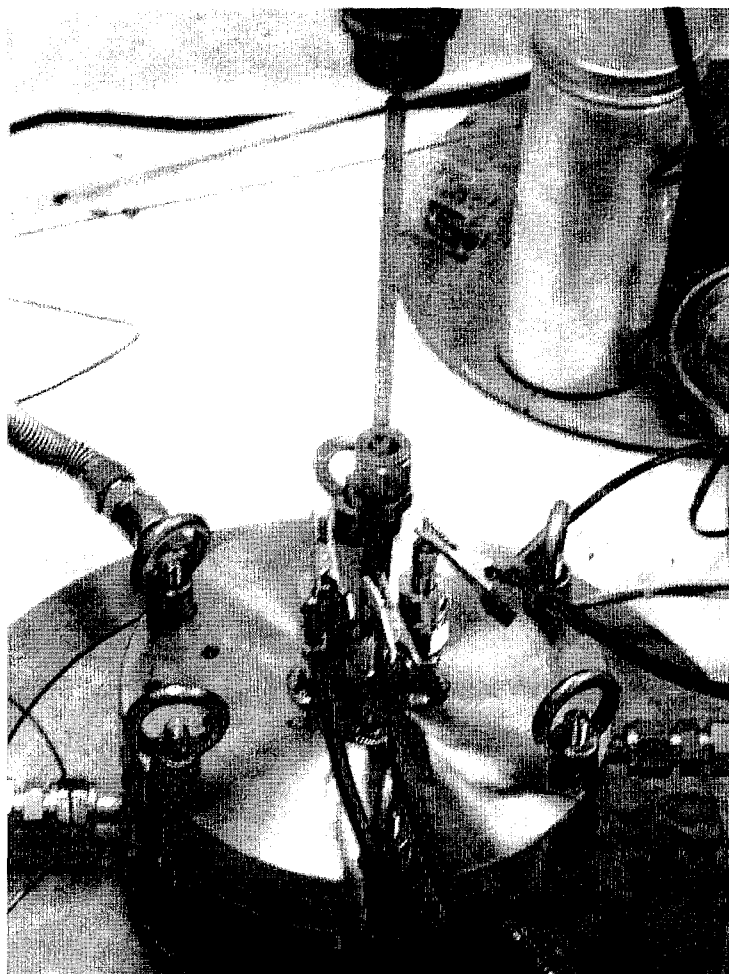


Fig. 7-5 The electrolysis cell assembly in the glove box

(4) 전기화학실험 장비

Cyclic voltammetry 실험에 사용된 Potentiostat은 영국 Thomson사의 model 402R로 원래 수동식 장비인 것을 Sycopel사의 Sycopel PCI 100 Interface 장비를 이용하여 PC와 연결시켰으며, PC에서 Potentiostat를 제어하고 실험한 데이터의 수집 및 저장이 가능하도록 시스템을 변경하였다.

다. 실험절차

온도 773K에서 FLINAK 시약을 용융시킨 뒤 용융염 매질의 순도를 확인하기 위하여 먼저 전위창(potential window), 0 ~ -2.3V(니켈 기준전극)의 범위에서 Cyclic voltammetry 실험을 하였다. 이 CV 결과에 의해 용질을 첨가하기 이전 상태에서 용융염 내에는 아무런 불순물이 없음을 확인할 수 있었다. 그 후 용융염의 온도를 낮추어 완전히 냉각된 도가니 속에 용질의 농도가 각각 0.3 mol% 정도 되도록 악틴족 금속 불화물과 란탄족 금속 불화물을 순차적으로 넣고 CV 실험을 하였다. CV 실험에 사용된 전위 주사속도는 10, 20, 50, 100, 200, 250 mV/sec이었다.

또한, 전위창, -0.8 ~ -2.0 V의 범위에 걸쳐 정전위 전해실험을 하였으며 이들 악틴족 및 란탄족 금속의 전해 석출거동을 용융염 및 음극 석출물 시료의 분석결과로부터 조사하였다. U자형으로 만든 음극을 7개 준비하여 정전위 전해실험에 사용하였다. 실험은 전위범위를 -0.8V ~ -2.0V까지 0.2 Volt 씩 증가시켜 가며 각 전위(-0.8V, -1.0V, -1.2V, -1.4V, -1.6V, -1.8V 및 -2.0V 등)에서 정전위 전해거동을 조사하였다. 이 때 각 전위에서 전해 석출물이 형성된 음극을 새 것과 교체하였다.

4. 결과 및 고찰

가. FLINAK 불화물 용융염 계의 CV 거동

(1) 용질이 없는 FLINAK 용융염의 CV 거동

(가) 불순물이 함유된 FLINAK 용융염의 CV 거동

AEAT 측이 준비한 도가니는 순수 니켈재료로 만든 내경 40mm, 도가니 내부의 높이가 57mm이고 벽 두께가 3mm인 것이었다. AEAT 측은 시설의 안전상 이유로 773K 이상으로 온도를 높이는 것을 제한하여 모든 실험은 최고 773K까지 온도에서 용융염을 준비하였다.

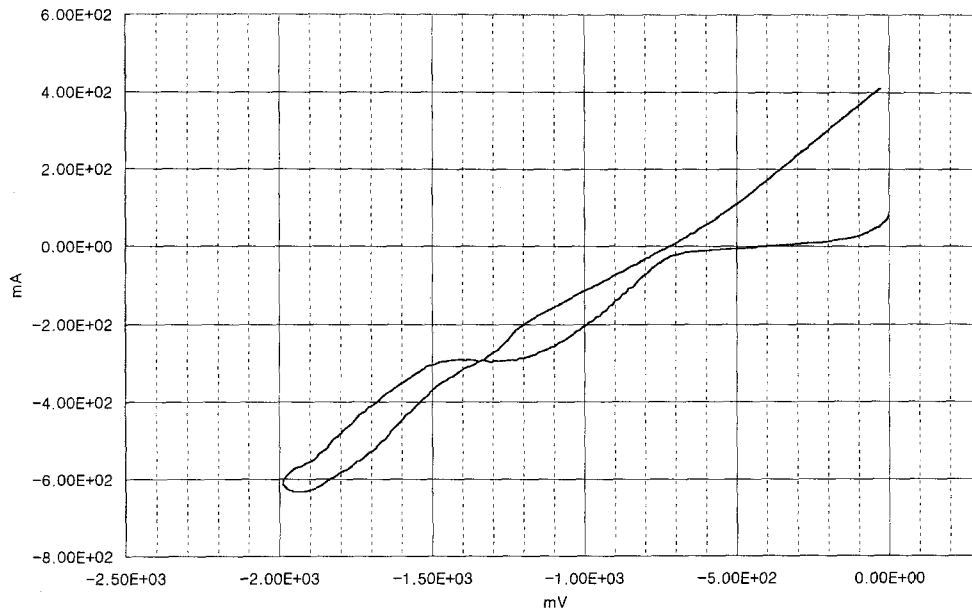
FLINAK 시약 80g을 니켈 도가니에 넣고 773K까지 가열하였다. 용융염이 녹는 과정에서 가스 출구부위에서 수증기가 응축된 것이 관찰되었다. 완전히 녹은 것을 확인한 용융염 속에 탄탈륨으로 만든 교반기 및 니켈 전극을 넣었다. 이 때 얻은 Cyclic voltammogram을 Fig. 7-6(a)에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 -0.7 Volt 이후부터 응답전류가 나타나는 예측하지 못한 결과를 얻었다. CV 실험 후 교반기 및 전극을 전해조로부터 꺼내어 관찰하였는데, 전극표면에 검은색의 침적물이 형성되어 있었으며 탄탈륨 교반기 날개의 일부가 용해되었다. 따라서 용융염 속에는 불순물이 존재하며 이로 인해 Cyclic voltammogram의 전위영역 0 ~ -1.8V 사이에서 전류피크가 나타났음을 이미 KAERI에서 얻은 Cyclic voltammogram에 의해 확인할 수 있었다. Fig. 7-6(b)에 -0.2V에서 나타난 피크는 Ni²⁺이온의 환원피크인 것으로 판단된다.

이와 같은 결과는 용융염 시약을 충분히 건조시키지 않은데 기인하는 것으로 판단되었다. 특히 KF 시약은 수분 흡수성이 매우 크기 때문에 시약 속에 남아있던 수분이 다음과 같은 반응에 의해 HF를 생성시켜 이 부식성이 큰 HF가 탄탈륨 교반기나 니켈 도가니 등을 부식시킨 것으로 생각하였다.



냉각시킨 전해조로부터 도가니를 꺼내어 살펴본 결과 니켈 도가니 및 스테

(a)



(b)

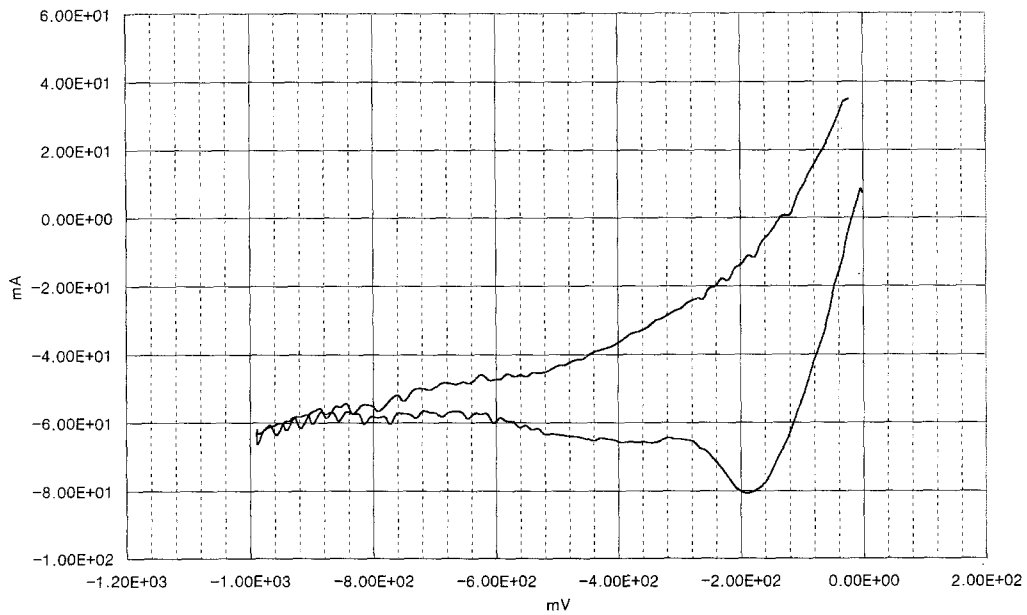


Fig. 7-6 Cyclic voltammograms of the LiF-NaF-KF eutectic melt containing impurities (a) and Nickel ion at 500°C. Scan rate = $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

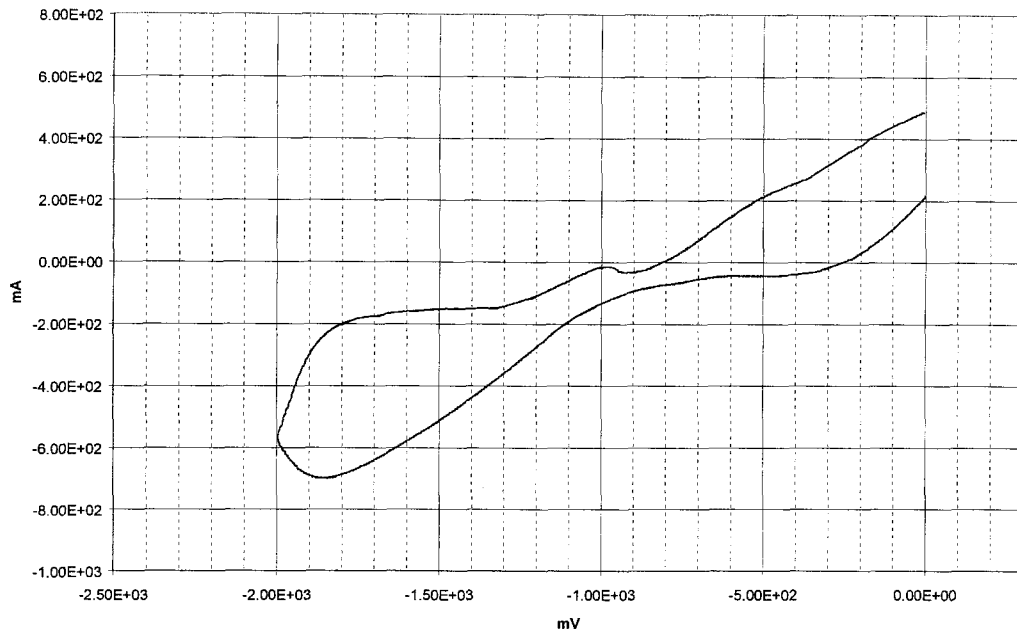
인레스강 보조 도가니가 부식되었음을 확인할 수 있었다.

그 후 새로운 시약을 사용하여 473K의 온도에서 약 16시간 동안 건조시킨 다음 773K까지 가열하여 용융시켰다. 그러나 용융과정 중 기체 출구에서 역시 잔류수분을 확인할 수 있었으며, 뒤이어 진행한 CV 실험결과 이전의 그래프와 마찬가지로 불순물 피크가 나타났다. 즉 CV 실험에 의해 전극 표면에 형성된 검은 침적물로부터 용융염 속에는 많은 불순물이 함유되어 있음을 확인하였다. 양극에서의 부식을 방지하기 위해 양극을 백금재료로 교체하고 용융염을 정화시키는 CV 실험을 수 차례 반복한 결과 Fig. 7-7(a)과 같이 불순물 피크가 점점 사라지는 것을 확인하였다. Fig. 7-7(b)는 그 후에 측정한 CV 결과인데 -2.12 V 부근에서 용융염의 분해피크가 관찰되었다. 그러나 그림에서 볼 수 있듯이 아직도 -1.5V의 불순물 피크가 사라지지 않아 수 차례에 걸친 전해환원에 의한 용융염의 정화를 시도하였다. Fig. 7-8에 나타난 것과 같이 정전위 전해 시 전류값이 크게 낮아지는 경향을 보이지 않아 이 방법으로는 깨끗한 상태의 용융염을 얻기가 쉽지 않은 것으로 판단되어 새로운 용융염을 준비하였다.

(나) 불순물이 없는 FLINAK 용융염의 CV 거동

불순물을 함유하지 않은 깨끗한 용융염을 준비하기 위하여 실험방법을 수정하였다. 즉 불순물의 근원이 수분에 의한 도가니 재료의 부식에서 발생한다고 파악하여 니켈 대신 흑연도가니를 사용하였다. 또한 FLINAK 시약에서 수분을 제거하기 위해 이미 실험방법에서 기술한 순서대로 시약을 건조시켰다. 건조 후 니켈도가니 벽에는 하얀 침적물이 남아 있었다. 이것은 건조 중에 니켈과의 반응에 의해 생성된 것으로 판단된다. 건조시킨 약 70g의 FLINAK 시약을 흑연도가니에 옮겨 넣고 용융시켰다. 이 때 기체 출구에서 수분의 흔적이 없었다. 이와 같이 준비한 용융염에서의 CV 결과를 Fig. 7-9(a)에 나타내었다. 이 그림은 전위 주사속도 100mV/s에서 얻은 결과인데, -1.90 V에서 FLINAK의 분해전압을 확인할 수 있었다. 전위 주사속도를 변화시켜 CV 피크를 얻었는데 피크전위나 피크전류의 크기에서 주사속도의 영향을 찾아볼 수 없는 거의 동일한 결과를 나타내었다. Fig. 7-9(b)

(a)



(b)

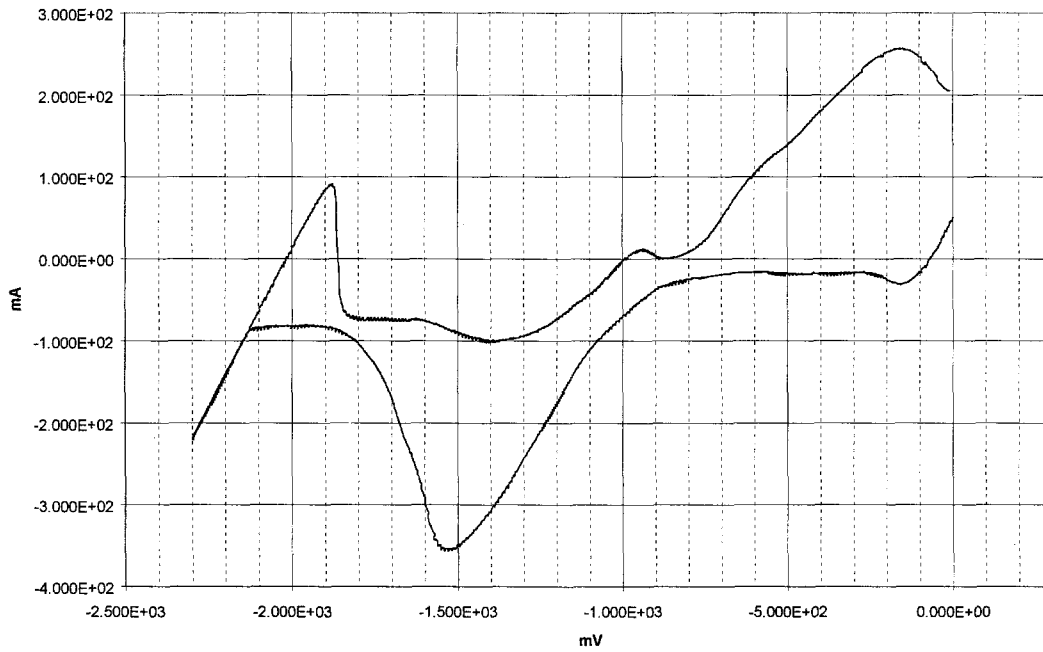
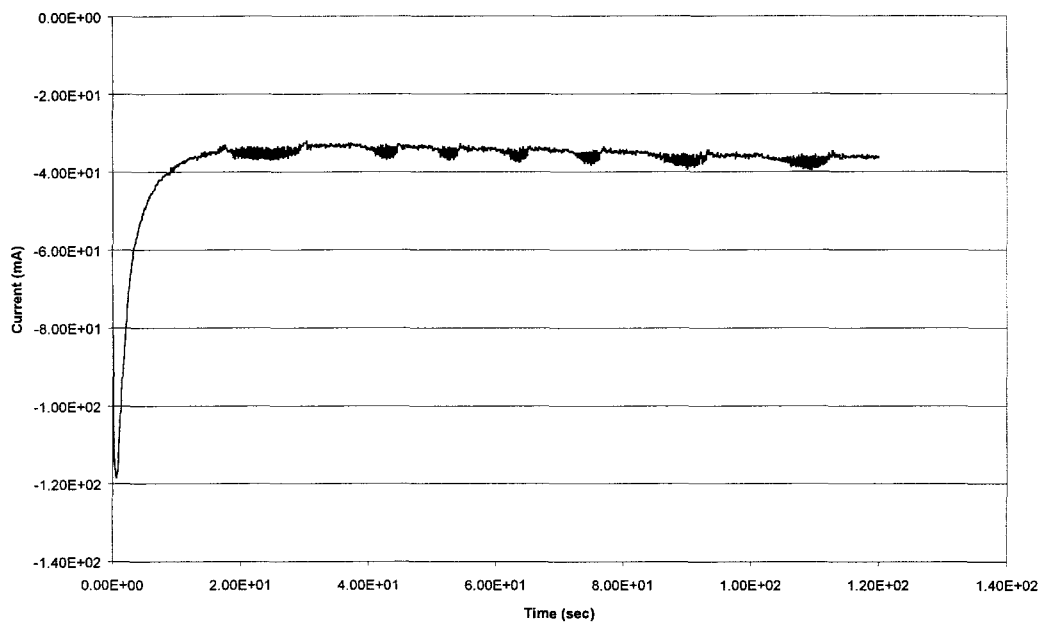


Fig. 7-7 Cyclic voltammograms of the LiF-NaF-KF eutectic melt after electrolytic cleaning (a) and showing salt decomposition peak (b). Scan rate = $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

(a) PSE-1 at 0.2V



(b) PSE-2 at 0.2V

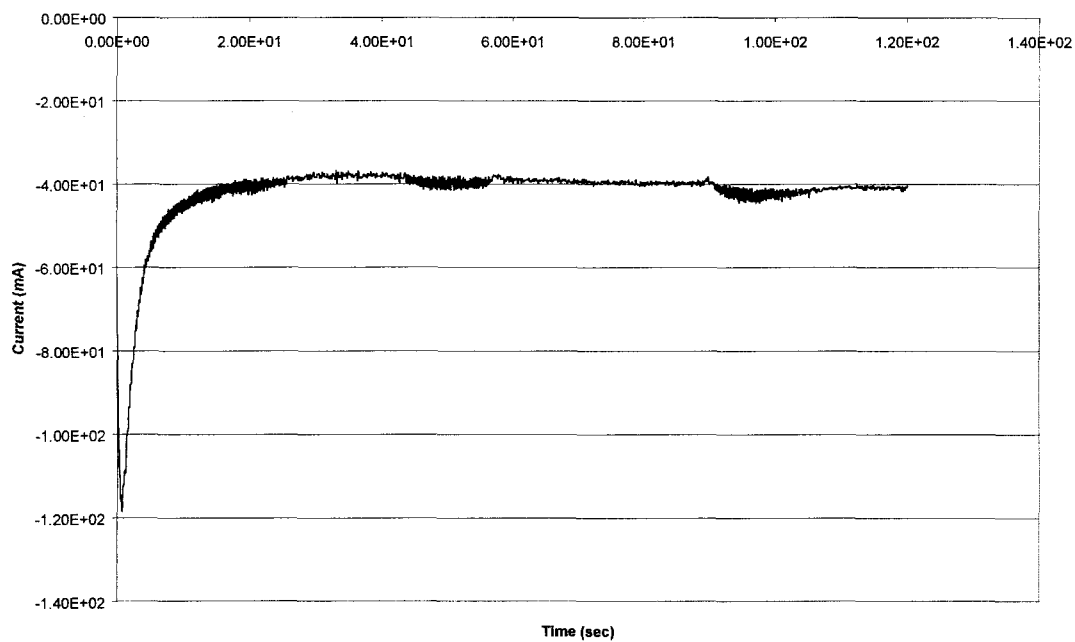
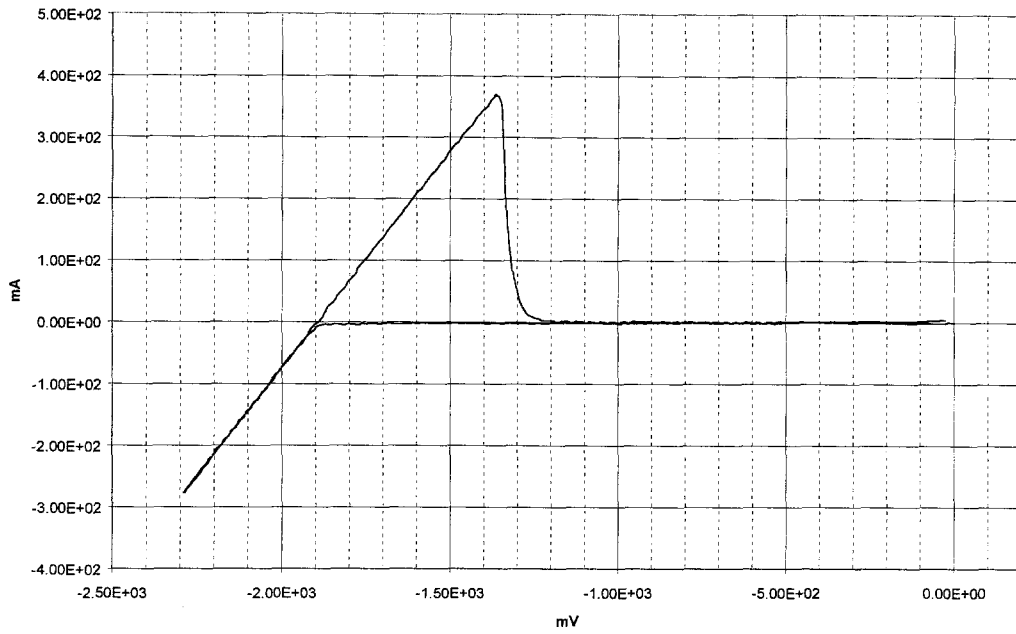


Fig. 7-8 Potentiostatic electrolysis for cleaning of the impure salt at -0.2V.

(a)



(b)

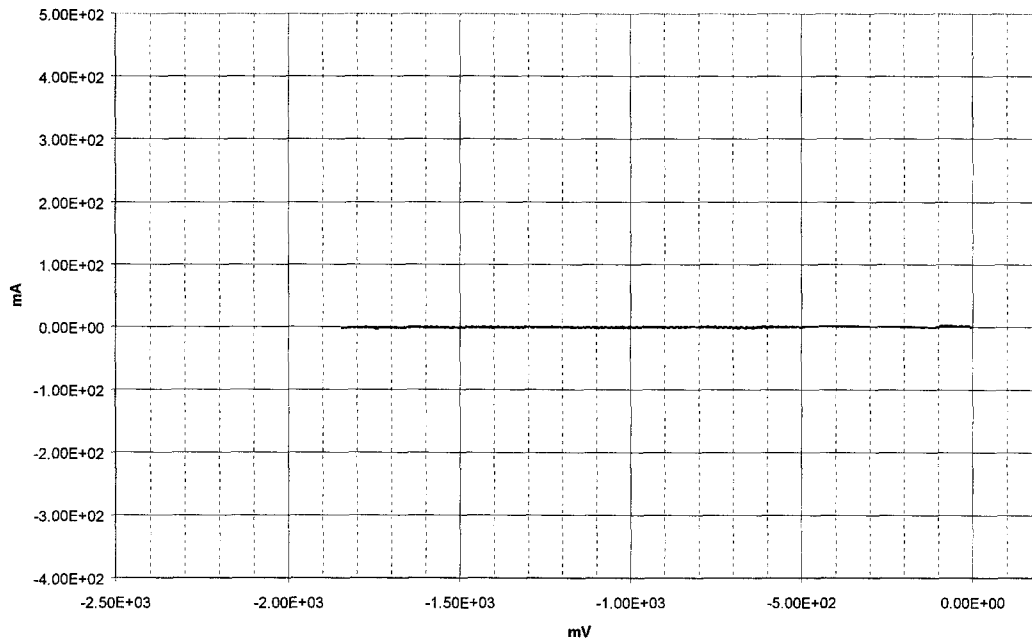


Fig. 7-9 Cyclic voltammograms of the LiF-NaF-KF eutectic melt without impurities. (a) Salt decomposition peak at -1.9V and (b) no impurity peak in the range of 0 ~ -1.85V.

는 전위차를 -1.85V 까지 제한하여 얻은 CV 결과인데, 그림에서 보는 바와 같이 아무런 피크가 나타나지 않아 용융염이 매우 깨끗한 상태로 준비되었음을 알 수 있다.

(2) 불화 TRU 함유 FLINAK 용융염의 CV 거동

FLINAK 용융염에 불순물이 없음을 CV 실험을 통해 확인한 뒤 냉각시킨 도가니 속에 불화 TRU를 약 1.405g 첨가하여 용융시킨 후 같은 방법으로 CV 실험을 하였으며 그 결과를 Fig. 7-10에 실었다. 그리고 용융염의 분해 피크를 나타나지 않게 전위차를 $0 \sim -1.9\text{V}$ 까지 제한하여 실험한 결과도 함께 나타내었다. 불화물이 들어간 용융염의 색은 옅은 보라색을 띠었으며 그 속에는 도가니로부터 나온 미세한 흑연입자가 약간 포함되어 있었다.

나. FLINAK 불화물 용융염계의 단계별 정전위 전해 거동

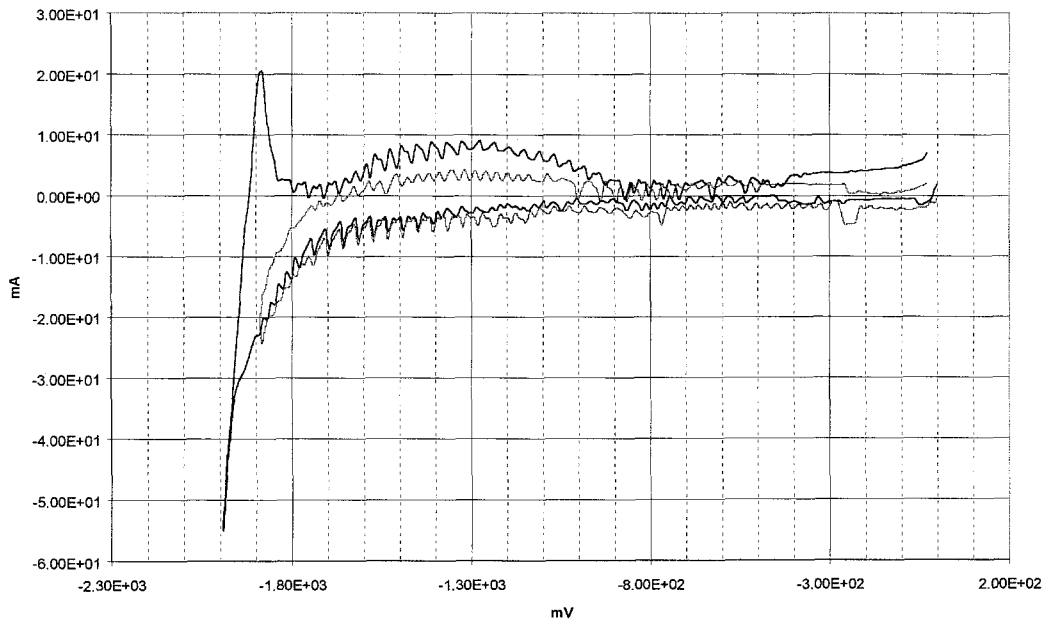
(1) 악틴족 금속 불화물-FLINAK 용융염의 단계별 정전위 전해

Fig. 7-12는 플루토늄과 넵투늄이 들어간 용융염을 $-0.8\text{V} \sim -1.6\text{V}$ 까지 여러 환원전위에서 짧은 시간 동안 정전위 전해실험한 결과를 나타내었다. 이 때 양극은 CV실험에서 사용하였던 백금전극을 사용하였다. 환원전위를 $-0.8, -1.0, -1.2, -1.3, -1.4, -1.5, -1.6\text{V}$ 로 고정시켜 전해할 때 정상 상태에서 기록된 응답전류는 각각 $-1.8, -2.0, -7, -12, -66, -137$ 및 -209mA 로 환원전위가 커짐에 따라 급격히 증가하였다.

(2) FLINAK 용융염 혼합물의 단계별 정전위 전해 거동

$\text{NpF}_x, \text{GdF}_3$ 및 NdF_3 등이 함유된 FLINAK 용융염 혼합물을 사용하여 -0.8V 에서부터 단계별로 환원전위를 증가시켜 가며 정전위 전해실험을 하였다. 이를 위해 CV 실험에 사용하였던 백금양극 대신 TRU 양극으로 교체하였다.

(a)



(b)

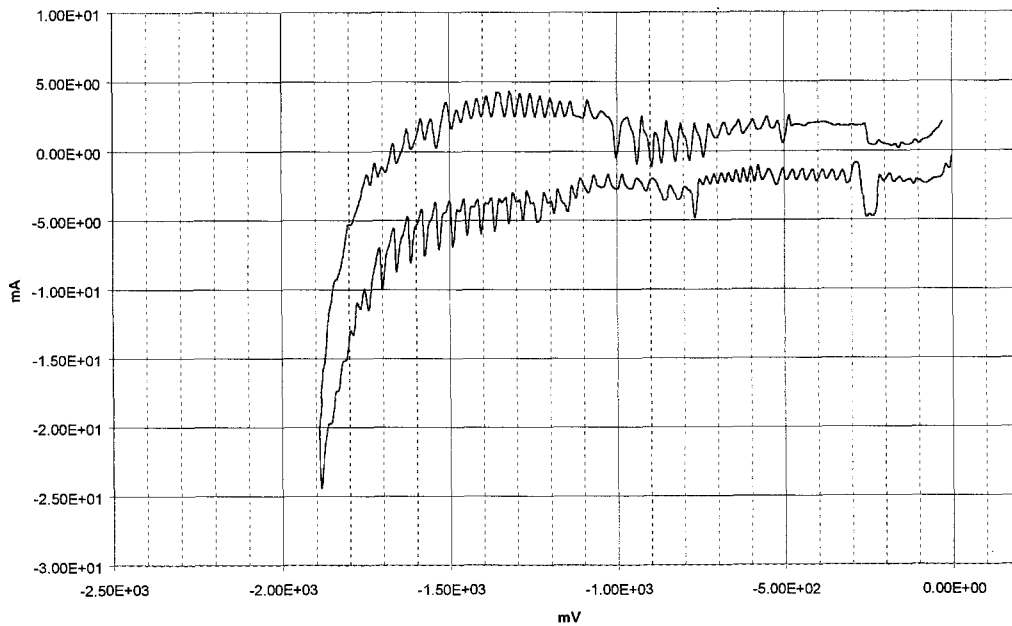


Fig. 7-10 Cyclic voltammograms of TRU in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Potential window = 0 ~ -2.0V (a) and 0 ~ -1.9V (b). Scan rate = $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

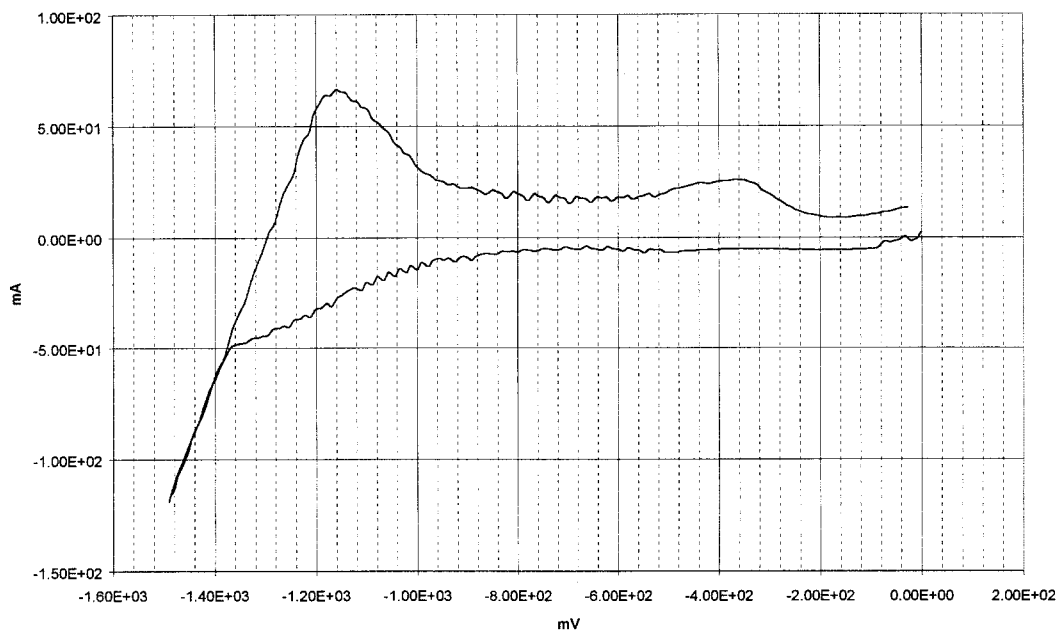


Fig. 7-11 Cyclic voltammograms of TRU in the LiF-NaF-KF eutectic melt at 500°C. Potential window = 0 ~ -1.45V and scan rate = 100 mV · s⁻¹

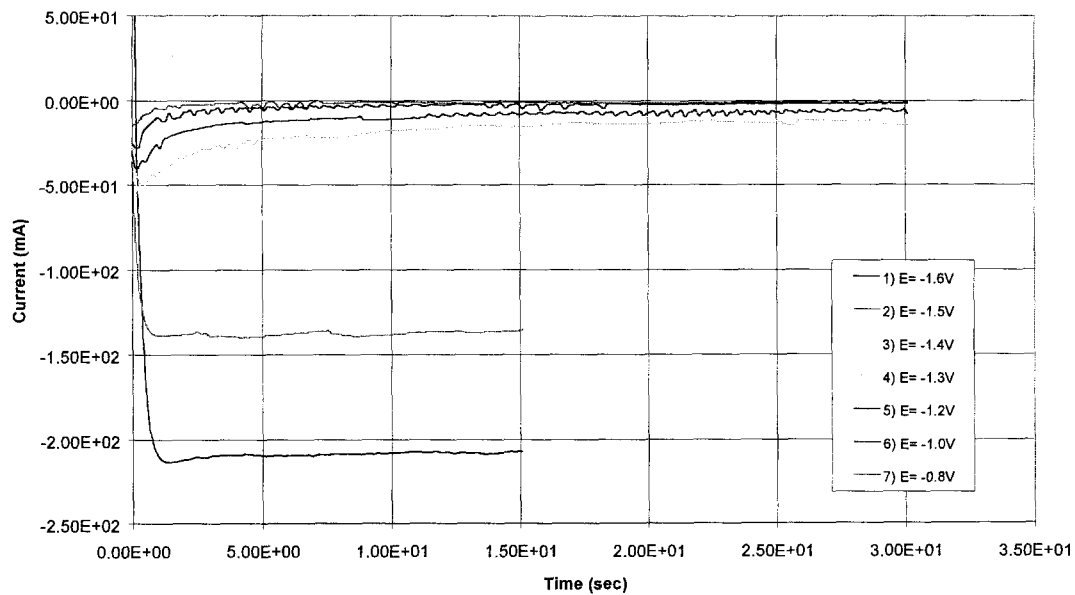


Fig. 7-12 Potentiostatic electrolysis of the LiF-NaF-KF melt containing TRU at various potentials.

전위범위를 $-0.8V \sim -2.0V$ 까지 0.2 Volt 씩 증가시켜 가며 각 전위 ($-0.8V, -1.0V, -1.2V, -1.4V, -1.6V, -1.8V$ 및 $-2.0V$ 등)에서의 정전위 전해에 의한 용융염 내 금속 이온종의 석출 거동을 조사하였다. Fig. 7-13은 CV 실험 직후 정전위 전해 시 각 환원전위에서 나타나는 전류를 예측하기 위해 10초에서 20초 정도 짧은 시간 동안 측정한 실험결과이다. 전위를 $-0.8, -1.0, -1.2, -1.4, -1.6, -1.8$ 및 $-2.0V$ 로 고정시켰을 때 전류는 각각 $-1, -2, -5, -5, -10, -20$ 및 -35mA 로 나타났다.

이와 같이 여러 가지 환원전위에서 일정 시간동안 정전위 전해실험을 하였다. 이 실험에서 얻은 음극 석출물 및 용융염 시료를 ICP-OES, γ -spectrometry, α -spectroscopy 등의 방사화학 분석법을 이용하여 분석하였으며 그 결과로부터 전해 석출거동을 파악할 수 있었다.

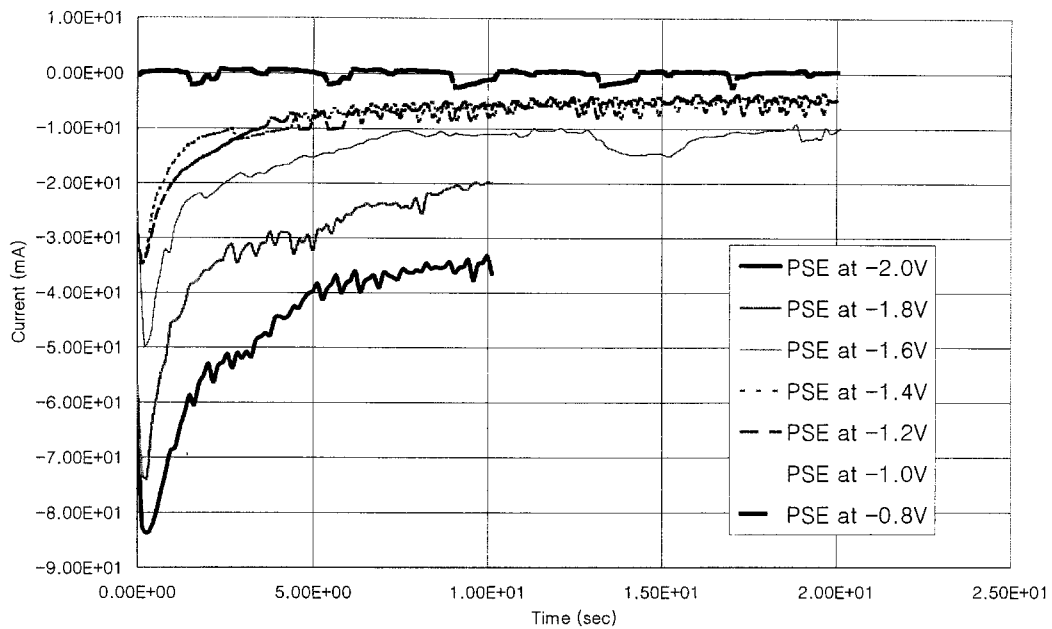


Fig. 7-13 Potentiostatic electrolysis of the LiF-NaF-KF melt containing TRU, Gd and Nd at various potentials.

5. 결 분

악티늄족 금속원소 및 란타넘족 금속원소 가운데 몇 가지 대표원소를 선정하여 영국 Harwell 시설의 실험실에서 악티늄족 금속원소의 불화물을 합성하였으며, 악티늄족 및 란타넘족 금속 불화물이 함유된 FLINAK 용융염 내에서 고체 니켈전극에 대한 전기화학 거동을 Cyclic voltammetry 방법을 이용하여 조사하였다. 또한, 전위창 $-0.8V \sim -2.0V$ 에 걸쳐 전위를 $0.2V$ 씩 단계별로 올려가며 정전위 전해실험을 하였다. Cyclic voltammogram으로부터 FLINAK 용융염의 순도를 확인하였으며, 순수한 FLINAK 용융염의 분해전압은 $-1.90 V$ (니켈 기준전극 사용)로 측정되었다. 악티늄족 및 란타넘족 금속원소가 함유된 용융염 혼합물의 CV 실험으로부터 전위 주사속도의 증가에 따른 환원피크 및 산화피크의 형태변화를 관찰하였다. 환원전위를 낮은 값에서부터 높은 값까지 변화시켰을 때 음극에 형성된 석출물의 조성 변화를 ICP-OES, γ -spectrometry, α -spectroscopy 등의 방사화학 분석법을 이용하여 측정하였다. 이 결과로부터 LiF-NaF-KF 용융염 내 악티늄족 및 란타넘족 금속원소 혼합물의 분해전압, 전해석출 거동 자료 등을 확보할 수 있었다.

본 국제 공동연구의 결과물인 FLINAK 불화물 용융염 내에서 전기화학 실험자료의 상세 내용은 별책으로 인쇄하였다.

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

1997년 본 과제를 기획할 때 RFP(Request For Project)에 명시된 1 단계 (1997 -2000) 연구내용 및 범위는 다음과 같았다.

- ▶ 장수명핵종의 불화 공정 개발
- ▶ 불화물염의 전해제련, 전해정련 장치 개발
- ▶ 불화물염 특성 Database 구축
- ▶ 불화물염 고온 취급장치 개발

따라서 본 보고서에 기술한 바와 같이 1 단계 연구는 상기 연구내용 및 범위에 의거하여 수행하였다. 연구 항목별로 목표 및 주요 연구결과를 살펴 보면 Table 7-1과 같다. 이 표에서 보는 바와 같이 세부 연구분야 각각은 당초 설정한 목표를 무난히 달성하였다고 사료된다.

제 1 단계 연구가 종료되고 새로운 연구 기획이 2001년초에 이루어졌으며, 새 기획에서는 대과제 범위가 상당히 바뀌지게 되었다. 즉, 대과제 명이 고준위 폐기물 처리·전환기술 개발에서 장수명핵종 소멸처리 기술개발과 제로 바뀌게 되었고, 세부과제도 6개에서 3개로 바뀌게 되어, 소멸처리에만 초점을 두게 되었다. 그러나 본 세부과제는 제 1 단계에서도 소멸처리 기술 개발에만 국한되었기 때문에 2 단계 연구 방향의 변화 없이 1 단계 연구를 계속 수행할 수 있게 되었으며, 1 단계 연구결과를 근거로 좀더 심도 있는 연구개발이 이루어질 수 있을 것으로 전망된다.

고준위폐기물 관리에 있어 P-T cycle 이 적용된다면 이는 여러 가지 측면에서 실로 엄청난 이점을 가져올 수 있을 것이다. 그러나 일부 계층에서는 영구처분 방안과 비교해 볼 때 기술개발 비용과 소멸처리 비용이 추가로 더 들어가야 하기 때문에 경제성 측면에서 이 기술의 매력이 없다고 주장하지만, 이는 아래에 기술한 경제적 正의 효과로 충분히 만회할 수 있을 것으로 전망되고 있다(1999년 미국 DOE에서 발간한 “A Roadmap for Developing Accelerator Transmutation of Waste Technology” 참조). 우리나라 입장에서 장수명핵종 소멸처리 효과를 기술적, 경제적, 사회적 측면에서 살펴보면 다음과 같이 요약해 볼 수 있을 것이다.

i) 기술적 측면

우리 나라는 아직 사용후핵연료의 궁극적인 관리 방안 (재활용/영구처분)을 결정하지 못하고 있다. 그러나 본 기술 개발이 완성된다면 사용후핵연료 관리에 대한 국가 정책 결정을 명확하게 할 수 있을 것이다. 이와 아울러 폐기물의 재활용 효과와 핵비확산에 대한 투명성도 함께 제시할 수 있을 것이다. 또 분리된 우라늄은 천층처분이 가능하기 때문에 처분 조건을 대폭 완화시킬 수 있고 이는 처분의 용이화와 처분 비용의 절감으로 이어져서 경제적 측면에서도 이점을 가져올 것이다.

ii) 경제적 측면

TRU는 핵변환 과정에서 소멸되는 동시에 에너지원으로 활용되어 전력 생산을 가능케 하므로 이는 P-T cycle의 경제성 분석에서 두 가지 측면의 正의 효과를 가져온다. 한가지는 생산된 전력 그 자체의 경제적 가치이고, 또 하나는 장수명핵종의 소멸에 의한 처분 용이성 증가와 처분 후의 환경오염 위험도 (risk) 제거로 인한 처분 비용 저감 가능성, 또한 우라늄의 천층처분에 따른 처분 비용의 절감이다.

iii) 사회적 측면

우리 나라는 국토가 좁고 인구 밀도가 높기 때문에 방사성폐기물 처분장 후보지를 모색하기가 결코 용이하지 않다. 또 어느 지방이나 주민들의 지역이기주의가 팽배하여 원자력을 포함한 혐오 시설의 인근 유치를 극력 반대하고 있어 이는 심각한 사회적 문제로 대두되고 있다. 이와 같이 방사성폐기물 관리가 매우 어려운 실정에 놓여 있으며 정치적, 사회적 문제로까지 확대되고 있는 바, 장차 소멸처리기술이 실현된다면 이는 원자력 사업에 대한 대국민 신뢰성을 크게 회복시킬 수 있는 계기가 될 수 있을 것이며 무엇보다도 장수명핵종의 누출에 의한 환경 훼손 가능성을 근본적으로 제거해버림으로써 미래의 환경 보전을 피할 수 있다는 데에 그 의의가 크다고 하겠

다.

Table 7-1 R&D objectives and major results

세부 분야	1 단계 목표	주요연구결과	활용도/기여도
●불화물 제조	▶사용후핵연료 원소의 불화 기술정립	▶LANL이 제안한 삼상불화 공정을 실험적으로 검토한 결과 TRU의 대체 물질인 CeO ₂ 는 불화가 거의 되지 않음을 확인 ▶KAERI에서 새로 제안한 기-고 반응법은 CeO ₂ 의 경우에도 불화 반응이 잘 일어남, 기-고 반응법을 이용 여러 원소의 불화반응 특성을 조사함	▶금속 및 산화물의 불화 공정 설계 기본자료 확보 및 광학재료의 생산에 응용 가능
●전해 정련	▶FP불화물의 분해 전압 측정 ▶란타나이드 및 TRU의 석출속도측정 ▶악티늄, 란타늄 원소함유 LiF-NaF-KF 용융염의 전해석출거동 조사	▶불화물욕에서 주요불화물의 분해 전압 측정 ▶U 및 주요 란타늄 금속의 석출속도 측정(Gd, Nd, U, Zr, Y) ▶CV실험 결과로부터 악티늄 원소의 산화환원 전위를 파악함. ▶단계별 환원전위에서 얻은 전해석출물의 분석결과 확보 및 악티늄과 란타늄 원소의 분리 가능성을 확립함.	▶불화물욕에서 란타늄 금속의 전해정련 조건 확립 및 산업체에서 희토류 분리에 기여
●전해 제련	▶LiF-BeF ₂ 용융염에서 UF ₄ 의 분해 전압 측정 ▶LiF-BeF ₂ 용융염에서 U금속 분리 영향 평가	▶LiF-BeF ₂ 용융염에서 Nb, Zr, U, Y, Ce 금속 불화물의 분해전압 측정 ▶U분리 시 전이금속 및 희토류금속의 방해 효과는 없음을 확인 ▶LiF-NaF-KF 용융염 내 Cs 및 Sr의 전해환원에 의한 제거 가능성 납 음극을 사용한 실험으로부터 확인함	▶마이너 악티나이드의 소멸처리를 위한 분리/회수 연구에 기초자료로 활용

세부 분야	1 단계 목표	주요연구결과	활용도/기여도
<p>●용융염 취급 및 폐용융염 재생</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▶폐불화물 용융염 내 Cs 및 Sr의 전해제거 타당성 조사 ▶열가수분해에 의한 침전공정 타당성 검토 ▶용융염 취급 Glove Box 제작, 설치 	<ul style="list-style-type: none"> ▶용융염에서 Cs, Sr의 제거를 확인하는 in-situ 측정방법을 제시함. ▶불활성 분위기, 기압, 온도등의 제어가 가능한 밀폐 Glove Box 설계, 제작 및 설치 ▶열가수분해에 의한 침전물(ZrO_2) 생성확인 ▶열가수분해에 의한 TRU 분리가능성확인 ▶진공증류에 의한 $LiF-BeF_2$ 용융염 회수 가능성 확인 	<ul style="list-style-type: none"> ▶$LiF-NaF-KF$ 폐불화물 용융염의 처리 및 재생에 활용 ▶다량의 고온 용융염을 안전하게 취급하기 위한 실험 공간으로 활용 ▶용융염으로부터 악티늄 원소분리에 적용가능성 확인
<p>●열학적 DB 구축</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▶불화물염 특성 Data Base 구축 	<ul style="list-style-type: none"> ▶금속불화물과 공융염 혼합물에 대한 열역학적 자료 수집 및 체계화 	<ul style="list-style-type: none"> ▶고온용융전해, 정제공정의 실험계획, 공정설계의 기본 자료로 활용

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

장수명핵종을 단수명핵종으로 바꾸는 과정은 다음과 같다. 즉, ①소멸처리 대상물 선정 → ②장수명핵종 분리 → ③화학 전환 → ④핵변환로 장전, 연소 → ⑤핵변환로 배출 → ⑥잔존 장수명핵종 회수 → ③④⑤⑥반복 수행. 따라서 본 연구에서 얻어지는 연구 결과는 위의 과정에서 ②③⑥의 기술 확립에 기여할 것이다. 또 기술 개발은 단계적으로 수행할 필요가 있는데 기술 개발 단계를 크게 분류해 보면 (i)기술적 타당성 검증 → (ii)건설처리 단위기술 개발 → (iii)고온용융염 취급기술 개발 → (iv)공정확립 → (v)실증시험 → (vi)기술완성과 같다. 따라서 본연구의 제1단계에서 수행한 연구결과는 이 가운데 (ii)에 적용될 것이며 향후 (iii)~(vi)의 과정을 순차적으로 개발함으로써 기술의 완성에 이를 수 있고 궁극적으로 P-T cycle의 완성을 이루어 고준위폐기물 관리 기술을 혁신시킬 수 있을 것이다.

Table 7-1에서 보는 바와 같이 각 연구 항목에서 나온 주요결과는 2 단계 연구로 이어져서 각 단위기술 개발에 활용될 것이다. 2 단계의 주요 단위기술 개발 항목은 Table 8-1과 같다.

Table 8-1 Major R&D items to be conducted in the 2nd stage

1차년도	2차년도	3차년도
<ul style="list-style-type: none"> • 전해정련에 의한 U석출 특성분석 및 U/RE 분리 시험 • 액체음극(Cd or Bi)을 이용한 U/TRU/RE의 분리 시험 • 전해제련에 의한 U분리 • 다단 환원추출장치 제작, 시험 및 개량 • 다단 환원추출장치를 이용한 2종 불화물(ZrF₄, NdF₃)의 단수별 분리 계수 측정 • 전해 분리에 따른 음극 석출물의 특성분석 및 고온 열처리에 의한 석출물 회수장치 제작/시험 	<ul style="list-style-type: none"> • 고온 용융전해에 의한 TRU/RE 분리 • 고체/액체음극이 장착된 전해조에서의 U/TRU /RE 분리거동 규명 • 실험조건에 따른 전해제련방법에 의한 석출속도 측정 • U, TRU, RE 순차분리 최적조건 규명 • 다단 환원추출 장치를 이용한 다중 불화물(ZrF₄, NdF₃, EuF₃, GdF₃, YF₃ 및 CeF₃)의 환원 실험 및 단별 분배 특성 규명 • 액체 금속 변화에 따른 분리 계수 영향 분석 • 석출물 회수를 위한 고온 열처리 시험 및 최적조건 도출 	<ul style="list-style-type: none"> • 전해정련 장치 개량(1kg-HM/Batch규모) 및 전해조성능 시험 • 전해제련에 의한 U분리조건 최적화 및 Mock-up 장치설계자료 생산 • 다단 환원추출 장치 개선 및 최적 조업조건 확보 • TRU/RE의 단수별 분배특성 규명 및 적정 단수 결정 • 액체 음극의 재사용을 위한 액체금속 정제조건 규명 및 장치 개량

제 6 장 참고문헌

- 1-1. D. S. Hwang, W. M. Choung, J. H. Park et al., "A Review on Manufacturing Technology of Long-Lived Radionuclide Fuel Compounds", KAERI/TR-1004/98 (1998).
- 1-2. W. Gudowski, K. Pettersson, and T. Thedeen, Accelerator-driven Transmutation of Wastes (ATW): Prospects and Safety, Report SKB-TR-93-23, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden (1993).
- 1-3. E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, ACS, Ohio (1979).
- 1-4. H. G. MacPherson et al. Molten-Salt Reactor Program Report, ORNL-2626 (1958).
- 1-5. J. H. Sharp, G. W. Brindley, and B. N. N. Achar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 379 (1966).
- 1-6. A.M.Ginstling and B.I.Brounshtein, *Zh. Prikl. Khim.*, **23**, 1249 (1950).
- 1-7. Gabriel Valensi, *Compt. Rend.*, **202**, 309 (1936).
- 1-8. Gabriel Valensi, *J. Chim. Phys.*, **47**, 489 (1950).
- 1-9. Melvin Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
- 1-10. *ibid*, **8**, 212 (1940).
- 2-1. 이주성, "전기화학", 보성문화사, 284-285(1992).
- 2-2. 김준용, "현대 전기화학과의 공업", 서울대학교 출판부, 139(1985).
- 2-3. Ernest M. Levin, Carl R. Robbins, Howard F. McMurdie, "Phase diagrams for ceramists", 420(1979).
- 2-4. 김준용, "현대 전기화학과의 공업", 서울대학교 출판부, 118(1985).
- 2-5. Sohan Singh, A. L. Pappachan, *Bull. Mater. Sci.*, **2**, 155-159(1980).
- 2-6. 이주성, "전기화학", 보성문화사, 22-23(1992).
- 2-7. "CRC. Handbook of chemistry and physics", 66th, B-160(1985-1986).
- 3-1. W. J. Hamer et al, *J. Electrochem. Soc.*, **112**(7), 750(1965)
- 3-2. W.J.Hamer et al, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 8(1956)

- 3-3. 김준용, 현대 전기화학과 공업, 서울대학교 출판부, pp 303(1985)
- 3-4. 이주성, 전기화학, pp 290(1982), 보문출판사.
- 3-5. J. Thonstad et al, Electrochimica Acta, 18, pp27-32(1973)
- 3-6. J. Thonstad et al, , Electrochimica Acta, 19, pp761-769(1974)
- 3-7. Y.I.Chang et al, ANL-IFR-125(1990)
- 3-8. W.J. Kroll et al, Trans. Electrochem. Soc., 92(1948) p99
- 3-9. B.C. Raynes et al, J. Electrochem. Soc., 102(1955), p63
- 3-10. M.A.Steinberg et al, ibid, 102(1954), p63
- 3-11. M. Yamane and R. Tagagi, Denki Kagaku, 60(10), 900(1992)
- 3-12. L.P.Polyakova and P.T. Stangrit, Electrochem. Acta, 27,
1641(1982)
- 3-13. T. Sakamura and T.Kirihara, Denki Kagaku, 38, 178(1970), 38,
496(1970)
- 3-14. M.A.Steinberg, M.E.Sibert and E.Wainer, J. Electrochem. Soc.,
101(2), p639(1954)
- 3-15. R.Winand, Electrochimica Acta, vol 7, 475(1962)
- 3-16. R.Winand, Electrochimica Acta, vol 8, 53(1963)
- 3-17. R. Winand, Electrochim. Acta, 7, 475(1962) & 9, 53(1963).
- 3-18. D.L.Manning and G.Mamantov, J Electroanal. Chem., 6, 328(1963).
- 3-19. G.J.Kipouros and S.N.Flengas, J.Electrochem. Soc., 132(5), 1087
(1985)
- 4-1. Assessment of Pyrochemical Processes for Separation/Transmutation
Strategies, PG-DRRV/Dir/00-92, CEA., March 2000.
- 4-2. M. Kurata, Proc. of 17th KAJF-JAIF Seminar on Nuclear Industry,
Oct. 17-18. 1995, Seoul, Korea, vol. 1 (1995) 379-413.
- 4-3. T. Mukaiyama, M. Kubota, T. Takizuka, T. Ogawa , M. Mizumoto,
and H. Yoshida, Proc. of the Int. Conf on Evaluation of
Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, Sep. 11-14, 1995,
Versailles, France, vol. 1 (1995) 110-117.

- 4-4. M. Kubota, L Yamaguchi, Y. Morita, Y. Kondou, K. Shirahashi, L Yamagishi, and T. Fujiwara, Proc. of Future Nuclear Systems : Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options, Seattle, Washington, Sep. 12-17, 1993, vol. 1, Am. Nucl. Soc., La Grange, IL, 1993, 588.
- 4-5. T. Mukaiyama, T. Ogawa, and Y. Gunji, Proc. a Technical Committee meeting on Safety and environmental aspects of P-T (1993), pp. 105 (IAEA-TECDOC-783, 1995).
- 4-6. T. Takizuka, T. Nishida, T. Sasa, H. Takada, S. Meigo, M. Mizumoto, and K. Hasegawa, Proc. of the Int. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, Sep. 11-14, 1995, Versailles, France, vol. 1 (1995) 489-496.
- 4-7. T. Ogawa, S. Yamagishi, F. Kobayashi, A. Itoh, T. Mukaiyama, M. Handa, and R.G. Haire, Proc. of the Int. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, Sep. 11-14, 1995, Versailles, France, vol. 1 (1995) 207-21.
- 4-8. G. Yamana, presented at Nuclear Fuel Summer Seminar, Matsuyama, Japan, Jul. 11-14, 1995.
- 4-9. T. Inoue, M. Sakata, H. Miyashiro, T. Matsumura, A. Sasahara, and S. Yoshiki, Nucl. Technol. 69 (1991) 206.
- 4-10. M. Sakata, H. Miyashiro, and T. Inoue, Proc. of Int. Conf on Fast Reactors and Related Fuel Cycles, Oct. 28 to Nov. 1, Kyoto, Japan, vol. II, 19-27.
- 4-11. T. Inoue, M. Kurata, L. Koch, J-C. Spirlet, C.T. Walker, and C.Sari, Trans. Am. Nucl. Soc. 64 (1991) 552.
- 4-12. A. Sasahara and T. Matsumura, Proc. of the Int. Conf. on the Physics of Reactors: Operation, Design and Computation, Marseille, France, Apr. 23-27, 1990, Vol. 4, SF/ANS, Marseille, France, 1990, 31-40.

- 4-13. S. Cantor, W.T. Ward, and C.T. Moynihan, "Viscosity and Density in Molten BeF₂-LiF Solutions", J. Phys. Chem., 50(7), (1969), 2874-2879.
- 4-14. Kunimitsu Yajima et al., "Surface Tension of Lithium Fluoride and Beryllium Fluoride Binary Melt", J. Phys. Chem., 86 (1982) 4193- 4196.
- 4-15. D. Schweitzer and J. R. Weeks, Trans. ASM 54 (1961) 185.
- 4-16. V. I. Kober, V. A. Lebedev, I. F. Nichkov, and S. P. R. Raspopin, Russ. J. Phys. Chem, 42 (1968) 360.
- 4-17. V. I. Kober, V. A. Lebedev, I. F. Nichkov, and S. P. R. Raspopin, Russ. J. Phys. Chem. 45 (1971) 313.
- 4-18. F. J. Smith, J. Less-Common Met. 27 (1972) 195.
- 4-19. V. A. Lebedev, I. F. Nichkov, and S. P. Raspopin, Russ. J. Phys. Chem. 42 (1968) 363.
- 4-20. V. A. Lebedev, L. G. Babikov, S. K Vavilov, I. F. Nichikov, S. P. Raspopin, and O. V. Skiba, Atomnaya Energiya 27 (1969) 59. 8.
- 5-1. KAERI, " A Study of gas-and molten fluoride separation and transmutation for accelerator based plutonium disposition and nuclear waste treatment" 제4차 한려 공동 세미나 발표 및 관련자료 모음집, Apr., 1996.
- 5-2. H. A. Friedman, G. M. Hebert, and R. E. Thomas, ORNL-3373, 6, (1963).
- 5-3. C. D. Harrington, A. E. Ruehle, "Uranium production technology" New York, D. Van Nostrand Co, Inc. (1959).
- 5-4. R. D. Piper, R. F. Leifield, MCW-1447, 1-17, (1960).
- 5-5. Tadafumi Koyama, Reiko Fujita, Masatoshi Lizuka, Nuclear Technology, Vol. 110, 357-368, (1995)
- 5-6. M. E. whatley, L. E. McNeese, et al, Nuclear application and Technology, Vol. 8, 170-178, Feb., (1970)

- 5-7. Tadashi Inoue, Masahiro Sakata, et al, Nuclear Technology, Vol. 93, Feb., 206-220, (1991).
- 5-8. R. B. Briggs, ORNL-3812, 135, Jun., (1965).
- 5-9. 김동훈, "금속 상변태" 반도체출판사, 247-273, (1991).
- 5-10. R. B. Briggs, ORNL-3122, 111(1961).
- 5-11. "CRC handbook of chemistry and physics", 66th, B67-B161 (1985-1986).
- 5-12. 김강진, 김하석, 이대운, 이원, "분석화학" 자유 아카데미사, 82-111(1993).
- 5-13. 이홍림, "엔지니어링 세라믹스", 반도체출판사, 27, (1990).
- 5-14. C. A. Strydom, C. P. J. Van Vuuren, J. Thermal Analysis, Vol.32, C57-160, (1987).
- 6-1. Mamantov, G. and D.L. Manning, "Voltammetry and Related Studies of Uranium in Molten Lithium Fluoride-Beryllium Fluoride-Zirconium Fluoride", Anal. Chem., 38, 1494-1498 (1966).
- 6-2. Clayton, F.R., G. Mamantov, and D.L. Manning, "Electrochemical Studies of Uranium and Thorium in Molten LiF-NaF-KF at 500 °C", J. Electrochem. Soc., 121, 86-90 (1974).
- 6-3. J.R. DiStefano, DeVan, J.H., Keiser, J.R., Klueh, R.L., Eatherly, W.P., "Materials Considerations for Molten Salt Accelerator-Based Plutonium Conversion Systems", ORNL/TM-12925/R1 (1995).
- 6-4. D.K. Gosser, *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VCH Pub. (1993).
- 6-5. LANL, "Accelerator-Driven Transmutation of Waste (ATW)", Proc. of ATW Meeting, Nov. 7-8, 1996 (1996).
- 6-6. US DOE, "A Roadmap for Developing Accelerator Transmutation of Waste (ATW) Technology, A Report to Congress", DOE/RW-0519, Oct. 1999 (1999).

- 6-7. M.A. Williamson, "Front-End and Back-End Electrochemistry of Molten Salt in Accelerator-Driven Transmutation Systems", Proc. GLOBAL 95 Conference, 1147-1153 (1995).
- 6-8. CEA, "Assessment of Pyrochemical Processes for Separation/Transmutation Strategies - Proposed Areas of Research", PG-DRRV/Dir/00-92, Edited by Reprocessing and Vitrification Research Department(DRRV), Fuel Cycle Division(DCC), CEA (2000).
- 6-9. L. Burris, R. Steunenberg and W. Miller, "The Application of Electrorefining for Recovery and Purification of Fuel Discharged from the Integral Fast Reactor", *AIChE Symp. Ser.*, 83 (No.254), 135-142 (1987).
- 6-10. Z. Tomczuk et al., "Uranium Transport to Solid Electrodes in Pyrochemical Reprocessing of Nuclear Fuel", *J. Electrochem. Soc.*, 139, 12 (1992).
- 6-11. M. Matsumiya et al., "Recovery of Eu^{2+} and Sr^{2+} Using Liquid Metallic Cathodes in Molten NaCl-KCl and KCl System", *J. Nucl. Sci. Tech.*, 34, 310-317 (1997).
- 6-12. M. Matsumiya et al., "Recovery of Caesium Using Liquid Metallic Cathodes in Molten Fluoride System", *J. Nucl. Sci. Tech.*, 35, 137-147 (1998).

부 록

불소용융염 전해기술 기반연구(위탁연구 요약)

가. 서론

사용후연료의 영구처분은 아직 선진국에서도 그 기술적 방법이 확정되어 있지 않다. 원자력 기술의 주도적 역할을 담당하고 있는 미국도 처분장 부지로 선택된 유카산에 대한 심지층 처분 방안에 대하여 심도 있는 연구를 진행하고 있지만 사용후연료의 처분은 아직 진행되지 않고 있다. 그 주된 이유는 반감기가 길며 환경위해 핵종들의 장기간 밀폐유지 여부에 대하여 전문가 및 일반 대중들의 신뢰를 얻지 못하고 있는데 있다. 영구처분의 대안인 사용후연료의 분리 및 소멸처리 기술(Partition and Transmutation Technology, P&T)은 장수명반감기 핵종을 근원적으로 제거한다는 점에서, 원전의 사회적 수용성을 제고하는데 큰 역할을 할 수 있는 가능성을 내포하고 있다. 그러나 P&T의 기술적 완성 및 경제성을 확보하기 위해서는 소멸처리후 안정하거나 반감기가 짧은 핵종들을 반감기가 길어 환경에 위해한 핵종들로부터 분리하여야 하지만 이 과정은 매우 높은 방사능을 수반하고, 핵물질 통제의 어려움이 따르기 때문에 핵비확산 원칙에 부합되는 공정개발이 필요하다. 이 목적에 부합되는 분리공정으로 미국 Argonne National Laboratory(ANL)의 IFR기술에서 입증된 용융염을 사용하는 건식분리 방식이 있다. 건식분리공정은 용융염 전해에 기초한 공정으로 미국의 LANL, ANL 및 일본의 전력중앙연구소등 소수의 연구 기관에서만 이에 대한 개발 연구가 진행되고 있다. 건식분리공정에 사용되는 용융염은 불화물계와 염화물계가 있으며 불화물계 용융염 기술은 미국의 Oak Ridge 국립연구소의 용융염원자로 개발 계획으로 많은 연구가 진행되었다. 본 연구는 건식분리 공정 기술개발의 일환으로 기초가 되는 불화물계의 기본적인 특성을 이해하고 전해를 모사할 수 있는 전산코드를 개발하고자 한다.

나. 불소용융염의 기초 특성 조사

1. 불소용융염 물리화학적 자료 기반 조사

불소 용융염의 물리화학적 자료조사를 위하여 일차적으로 개발된 database들을 조사하였다. 용융염에 관한 물리화학적 자료를 가지고 있는 database는 미국 표준연구소(NIST)의 Molten Salt Database, 영국 NPL(National Physics Laboratory)의 SALTS Database 및 이를 이용하여 열역학적 특성을 평가하는 MTDATA와 캐나다의 FACT Solution Database가 있다. NIST Molten Salts Database는 Rensselaer Polytechnic Institute에서 각각의 data 평가 project를 통하여 완성되었다. 이 database는 약 320종류의 단일 성분의 용융염과 4000 종류의 multi-component 용융염에 대하여 밀도, 표면장력, 점도, 전기저항에 대한 계산을 수행할 수 있다. 계산결과는 온도의 함수로 표시되며 또한 correlation equation 및 정확도 및 신뢰도에 대한 평가를 수행한다. MTDATA의 주 기능은 multicomponent system에서 화학평형을 계산한다. 이러한 목적을 위하여 자료의 처리, 열역학 함수의 평가, 평형계산 및 결과를 도시할 수 있는 software를 포함하고 있다. 특히 MTDATA에 포함되어 있는 용융염을 위한 database인 SALTS는 Gibbs 에너지를 온도 및 구성성분의 함수로 계산할 수 있도록 계수의 형태로 저장한다. 또한 Gibbs 에너지 이외의 열역학 함수인 enthalpies, enthalpies of mixing, entropies, heat capacities, activities 등도 이 계수들로부터 계산된다. FACT Solution Database: 용융염의 자료를 포함하고 있는 database인 FACT solution database는 SOLN-SLAG와 SOLN-SALT으로 구성되어 있다. 이 자료 기반으로 부터 기본적인 열역학적 함수를 계산한다.

2. 불화물 생성자유에너지

불소용융염에서 불화물들의 거동을 이해하는데 필수적인 자료는 열역학적 자료인 Gibbs 자유에너지이다. 이것은 전해공정에서 추출되는 원소들을 예측할 수 있는 기반을 제공하며 이를 바탕으로 한 전기화학적 기준전위차는 전해의 전산모형 개발에서 볼 수 있는 바와 같이 반응의 진행 및 반응정도를 예측하는데 필수적인 물성치이다. 따라서 Gibbs 자유에너지에 대

한 자료확보는 전해공정을 설계하기 위한 기초적인 작업이다. 그러나 단일 불소용융염의 경우 녹는점이 매우 높기 때문에 대부분의 경우 불소용융염은 혼합된 상태로 사용된다. 즉 용융염의 광범위한 종류 때문에 어떤 특정한 용융염에 대한 자료는 각각의 적용대상에 대해서만 주어져 있고 일반적인 경우에 대한 자료의 정리는 알려져 있지 않다. 그러나 혼합불소용융염의 밀도나 용융점에 대한 자료는 불소용융염의 실제 적용에 있어 매우 중요한 자료이다. 원자력 기술에 주로 적용되었던 LiF-BeF₂, LiF-NaF-KF 및 NaBF₄-NaF는 MSRE 계획의 일환으로 많은 연구가 진행되기 때문에 몇가지 특성들을 표 1에 정리하였다. 단일 불소용융염들에 대한 불화물 생성자유에너지는 알려진 자료를 토대로 그림 1에 도시하였다. 그림 1에서 알 수 있는 바와 같이 란타나이드계 원소들과 악티나이드계 원소들은 자유에너지가 비슷한 영역에 군집을 이루고 있으며 이러한 특징은 전해시 각각의 원소들이 따로따로 분리되기보다는 각 군별로 분리되는 특성을 보인다. 이러한 특징은 열역학적 생성자유에너지로부터 바로 유도될 수 있는 전기화학적 전위로 부터 보다 분명하게 확인할 수 있다.

표 4 대표적인 불화물의 물성치

조성(mole%)	LiF-BeF ₂ (Flibe)			LiF-NaF-KF (Flinak)	NaBF ₄ -NaF
	66-34(ortho)	50-50(met a)	25-75	46.5-11.5-4.2	92-8
융점(C)	459	380	515	454	385
밀도(g/cm ³)	1.987 (600)	1.971 (600)	1.950 (600)	2.092 (600)	1.932 (450)
	1.938 (700)	1.927 (700)	1.926 (700)	2.019 (700)	1.861 (550)
점성계수 (c poise)	8.6 (600)	27.5 (600)	1.276 (600)	4.75 (600)	1.94 (450)
	5.5 (700)	11.7 (700)	294 (700)	2.9 (700)	1.33 (550)
증기압(mmHg)	0.02 (700)				6.9 (450)
	0.2 (800)				67.7 (550)
비열(cal/gC)	0.56			0.45	0.36
열전도도 (W/mC)	1.00 (500)			4.51 (600)	0.398 (538)
	1.09 (700)				0.398 (621)
동점성계수 (m ² /sec)	7.44x10 ⁻⁶ (500)			4.24x10 ⁻⁶ (500)	0.8x10 ⁻⁶ (500)
전기전도도	1.55 (600)	0.505 (450)		1.34 (593)	4.0 (500)
	233 (620)	0.902 (550)		1.58 (704)	7.0 (600)

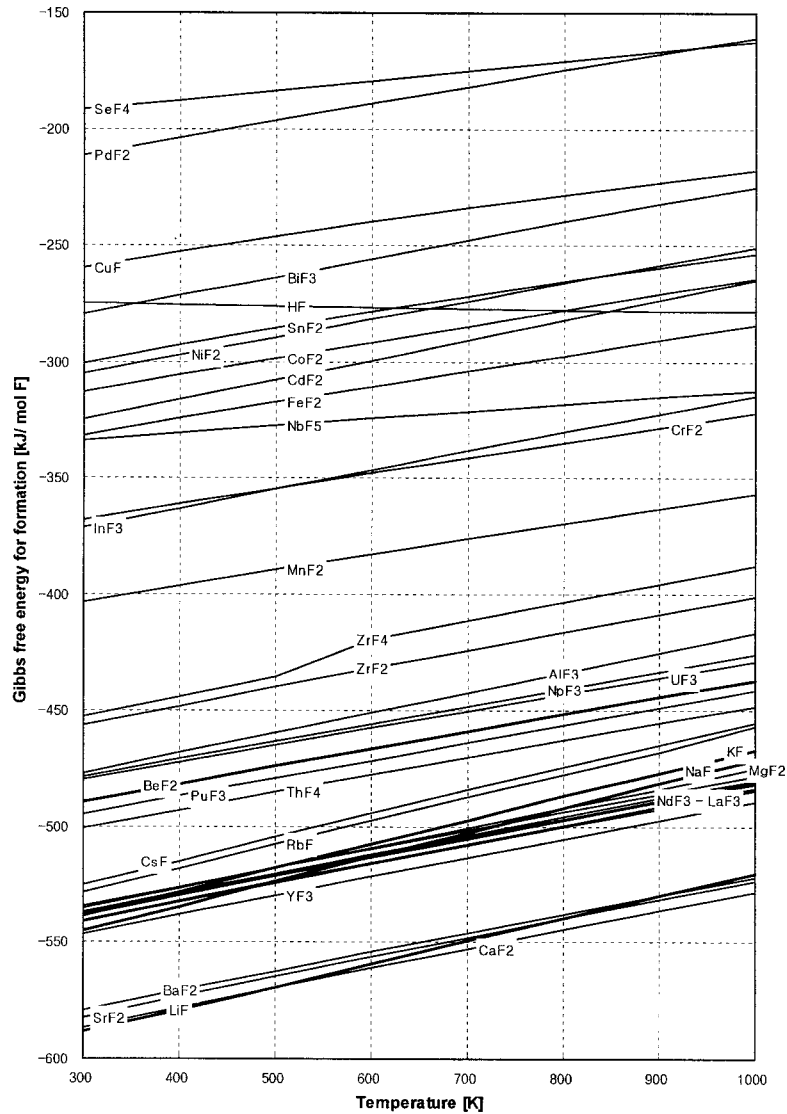


그림 1 불화물 생성자유에너지

3. 불소용융염 평형도

전해질에서 그래프 형태로 평형상태를 표현하는 방법은 Pourbaix diagram으로 알려져 있다. Pourbaix diagram은 주로 수용액에서 부식연구를 수행할 때 유용하게 이용되는 방법으로 용융염 역시 일어나는 모든 반응을 표현하는데 유용한 것으로 알려져 있다. 용융염에서 각 원소들의 Pourbaix 형태의 diagram을 이용하면 원소들의 산화 및 환원정도를 보다 쉽게 이해할 수 있을 것으로 예상된다. 불소용융염에서는 수용액의 Pourbaix diagram의 x축인 pH에 해당하는 것으로 용존산소를 y축인 전극전위에 해당하는 수소가

스의 분압으로 Pourbaix 형태의 diagram을 그릴 수 있다. 불소용융염계에서 Ce에 대한 Pourbaix 형태 diagram을 계산하였다. 조사된 열역학적 자료를 바탕으로 계산된 평형도는 그림 2와 같다. 보다 정확한 결과는 실험을 통한 평형지수의 측정이 필요하다.

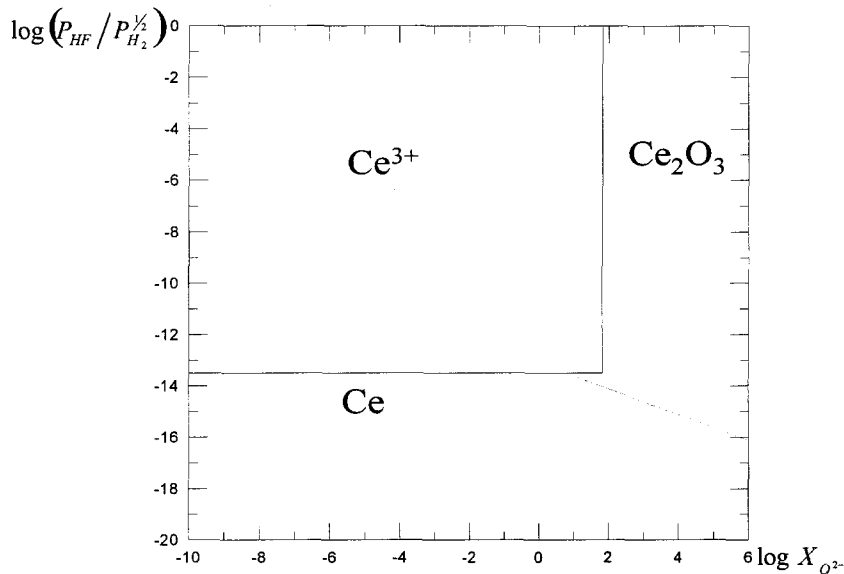


그림 2 불소용융염에서 Ce에 대한 Pourbaix 형태의 Diagram
(온도 : 1000 K, $X_{Ce^{3+}} = 0.001$)

4. 불소용융염 전해 전산모형 개발

불소용융염 전해공정은 교반기를 사용하여 액체금속과 용융염에서 각 원소들의 농도가 전체 부피에 대하여 균일하게 분포하도록 하기 때문에 발생하는 난류효과는 액체금속과 용융염사이의 경계면에 Boundary Layer를 형성시키며 이 영역은 전해제련의 분리효율 및 반응속도에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 전기화학적 반응이 충분히 빨리 진행된다면 이 영역에서 물질전달계수에 의하여 전해속도가 결정되지만 전기화학적 반응속도가 느리면 분리속도는 계면반응에 의하여 결정될 것이다. 현재까지 알려진 전해제련 공정의 모사모형은 모두 열역학적 평형상태에서 물질전달계수에 의하여 제한된 한계전류만 고려하고 있기 때문에 외부 전원의 변화와 같은 일시적인 변동상황에 대한 예측을 불허하고 있다. 모형개발에서 이러한 효과를 고려하고 한계전류 이하의 운전이 분리효율 및 분리속도에 미치는 영향을 분석

하기 위하여 Boundary Layer에서 원소들의 확산과 전압구배에 의한 이동을 고려한 모형을 개발하였다. 개발된 전해전산모형은 REFIND,로 명명되었다.

가) 가정

액체금속과 용융염 사이의 경계면 근처에 교반기에 의한 난류 효과에 의하여 액체금속과 용융염 사이에 Boundary Layer가 형성된다. 또한 액체금속과 용융염에 형성된 Boundary Layer에서 경계면에 평행한 방향으로의 확산과 전압구배는 존재하지 않는다고 가정하면 그림 1과 같이 일차원으로 가정할 수 있다. 액체 금속과 용융염 사이의 경계면에서 발생하는 전기화학적 반응을 다음과 같이 가정하였다. (1) 원소 M_i 및 상응하는 이온 $M_i^{z_i}$ 의 산화 환원반응은 전자의 교환을 여러 단계로 하지 않고 전자의 개수에 관계없이 한번에 일어나며, (2) 이 반응을 잘 알려진 Butler-Volmer 전류 전압 관계식에 의하여 표현되고 (3)또한 액체금속 양극 및 음극의 표면에서 반응이 균일하게 발생한다고 가정하면 전극의 표면에서 전류 밀도는 일정하다.

나) 수학적 모형

용융염에서 이온들의 이동은 전기화학적 에너지 전위의 구배에 의하여 일어나며 식(1)과 같이 주어진다. 첫 번째항은 원소들의 농도구배에 의하여 발생하는 확산에 의한 이동을 표시하며 두 번째 항은 전기화학적 반응에 의하여 발생하는 이온의 분포에 의하여 전기장이 존재하고 이에 의한 이동을 나타낸다.

$$j_i = -D_i \Gamma_i \frac{\partial C_i}{\partial y} - z_i f D_i C_i \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad (1)$$

여기에서

$$\Gamma_i = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \quad (2)$$

로 정의된다.

시간에 따른 원소들의 전체 양은 변화하지 않고 다만 위치에 따라 농도가 변화한다. 이것은 Fick's second Law에 의하여 정의될 수 있으며 아래와 같다. 전해공정에 참여하는 모든 원소들은 금속전극과 용융염 사이의 계면에서 반응이 일어난다고 가정하면 식 (3)에 주어진 바와 같이 물질보존식을

쓸 수 있다. 액체금속 영역에서는 전위가 존재하지 않기 때문에 전위의 영향에 의한 이동은 없다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -D_i \Gamma_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} - \frac{z_i F}{RT} D_i \frac{\partial}{\partial y} C_i \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad (3)$$

연속방정식은 초기 및 경계조건이 충족되더라도 전기적 전위구배에 대한 추가적인 관계식이 없으면 해를 구할 수 없다. 이를 위하여 전해질련의 운전을 일정한 전류 조건으로 할 경우 전기적 전위 구배는 원소의 농도함수로 표현된다. 전기화학적 반응이 일어나는 반응로에서 전류는 Flux에 의하여 식(4)와 같이 주어지며 전해질의 전체전류가 일정하다고 가정하면 식(4)로부터 전위구배에 대한 해 식(5)를 얻을 수 있다.

$$I_t = \sum_i z_i F j_i = - \sum_i \left(z_i F D_i \Gamma_i \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) - \sum_i \left(\frac{z_i^2 F^2}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \quad (4)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = - \left(\frac{RT}{F} \right) \left(\frac{I_t}{F} + \frac{\sum_i z_i D_i \Gamma_i \frac{\partial C_i}{\partial y}}{\sum_i z_i^2 D_i C_i} \right) \quad (5)$$

다) 경계조건

일반적으로 불소용융염 전해질은 모두 4개의 서로 다른 영역으로 구성되어 있기 때문에 모두 5 개의 경계 조건이 필요하다. 5가지의 경계조건은 비슷한 특성을 가지는 경계로 구분하면 두가지 부류로 용액과 확산영역의 경계와 액체금속과 용융염의 경계면으로 볼 수 있다. 각 경계 조건은 다음과 같다.

액체금속과 용융염의 경계: 액체금속과 용융염의 경계에서 물질전달은 전기화학적 반응에 기인한다. 즉 경계면으로 화학적 및 전기화학적 전위구배에 의한 물질 전달과 계면에서 전기화학적 반응에 의한 물질전달은 일치하여야 하므로 경계조건은 다음과 같이 기술할 수 있다.

액체금속과 용융염: 액체금속 용액과 용융염에서 원소의 농도는 일정하며 원소는 단지 확산영역으로만 물질전달을 한다고 가정하였기 때문에 확산영역을 제외한 영역에서 농도변화는 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$\int \frac{\partial C_i}{\partial t} dV_{bulk} = - \int \nabla \cdot J_i dV_{bulk}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} V_{bulk} = - \oint J_i \cdot ndS_{interface} \quad (6)$$

라) 계면 반응

액체금속과 용융염의 경계면에서 원소들은 전기화학적 반응을 한다. 이 반응은 일반화된 Butler - Volmer 관계식에 의해 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$i_i = i_{0,i} \left[\left(\frac{a_{i_m}}{a_{i_m}^0} \right) \exp\left(\frac{\alpha_i z_i F}{RT} \eta_{s_i} \right) - \left(\frac{a_{i_m}}{a_{i_m}^0} \right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z_i F}{RT} \eta_{s_i} \right) \right] \quad (7)$$

마) 수치해법

전해셀에서 불소용융염 전해를 지배하는 방정식은 공간적으로 2계 미분이고 시간적으로 1계 미분인 PDE(Partial Differential Equation)의 집합이다. 이러한 연속방정식의 해를 구하기 위하여 MOL(Method of Lines)로 PDEs를 ODEs(Ordinary Differential Equation)으로 변형시킨다. 즉 공간변수를 차분하여 선형방정식으로 바꾸어 공간변수 의존성을 제거하고 시간에 대한 일차미분방정식을 푼다. 이것을 하기 위하여 Central - Difference 방법을 사용하였다. 위의 방정식들은 다음과 같이 일계미분방정식으로 표현된다.

$$\frac{dC}{dt} = f(C) \quad (8)$$

위와 같이 구성된 수치해는 일계미분방정식의 일반해를 구하는 LSODA package를 사용하여 해를 구하고 전해셀의 전해공정을 예측한다.

마) 결과

개발된 모형을 시험하기 위하여 일본 CRIEPI의 TRAIL에서 사용한 ANL Lab. Scale Experiment Run 27-30의 실험 결과를 사용하였다. 현재의 계산 결과는 ANL의 실험과 동등한 조건으로 계산을 수행하였다. ANL은 실험을 하면서 각 시험이 끝나면 16시간 동안 전해로의 평형을 유지한 후 시료를 채취하여 분석하고 다시 시험을 실시하는 방법으로 진행되었다. REFIN으로 예

측한 전해시 양극과 음극, 용융염에서 농도변화는 그림3, 그림4, 그림5에 주어져 있다. TRAI로 계산한 결과 역시 같이 보여지고 있지만 TRAIL 예측결과는 시험사이에 존재하는 평형시간을 무시하고 계산이 수행되었다. 그림6에 보여진 바와 같이 평형시간동안 전해로 비평형 상태에 도달한 원소들의 교환반응에 의하여 용융염에서 원소들의 농도변화를 동반하기 때문에 ANL의 열역학적 계산에서 예측되지 않는 농도의 변화를 예측하고 있다. 따라서 시료의 채취가 시험이 끝나자마자 시행된다면 시험결과에 변화가 있을 것으로 추측되며 또한 전해시 전류의 변화는 전해의 효율 및 속도 또는 추출되는 원소들에도 영향을 미칠 것으로 생각된다. 그림 5.6.7는 는 전해시 액체금속 양극, 용융염 음극에서 에서 반응에 참여하는 원소들의 농도를 나타낸다. REFIN은 실험결과와 상당히 유사한 결과를 보이고 있다. 그림7에 보여준 바와 같이 전해 공정을 조절하는 중요한 변수중의 하나인 전해를 위해 가해지는 전원에 의한 전해셀에서 전압강하가 실험결과와 유사함을 알 수 있었다. 또한 용융염 전해에서 용융염의 저항에 의한 전압강하는 전해셀의 전압강하에 거의 영향을 미치지 않고 전극표면에서 전기화학적 반응에 의한 전압강하가 주된 전압강하의 원인임을 알 수 있었다. 그림8은 용융염전해의 핵확산 저항성을 보장하기 위하여 Pu이 추출되지 않는 용융염에서 Pu/U의 비를 예측한 결과이다. 실험결과에서 Pu/U의 값이 약 30~40 보다 커지면 Pu의 추출이 일어나는 것으로 알려져 있는데 계산결과 역시 비슷한 값을 보이고 있음을 알 수 있었다.

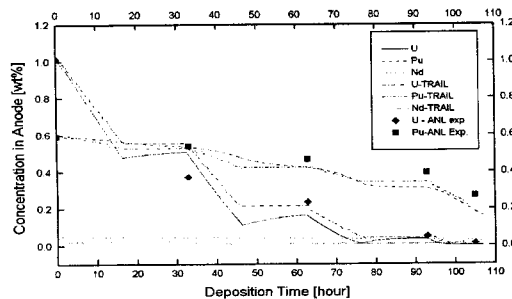


그림 3 양극에서 계산된 원소들의 농도 변화와 상응하는 원소들의 측정된 결과와의 비교

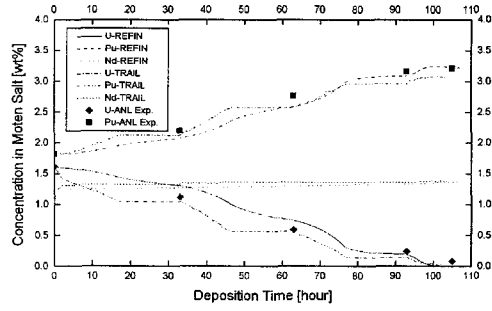


그림 4 용융염에서 계산된 원소들의 농도변화와 상응하는 원소들의 측정된 결과와의 비교

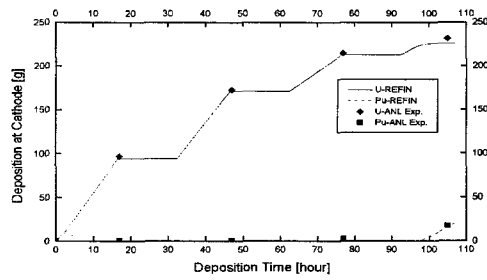


그림 5 음극에서 계산된 원소들의 농도변화와 상응하는 원소들의 측정된 결과와의 비교

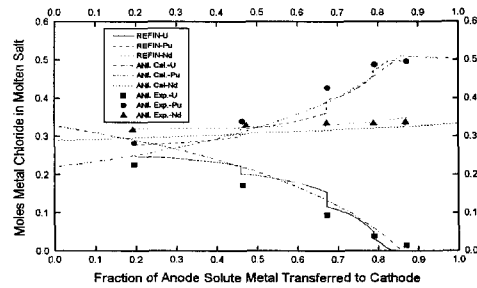


그림 6 REFIN 계산결과, ANL의 열역학적 평형코드로 계산한 결과와 실험의 비교.

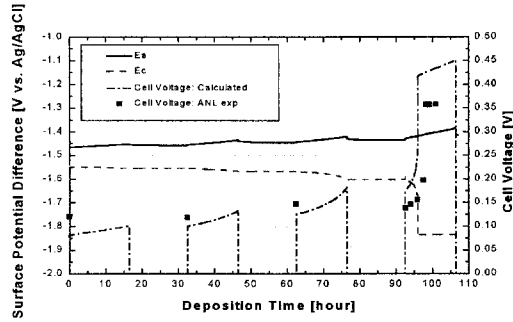


그림 7 용융염 전해셀에서 전압강하의 계산결과와 실험결과와의 비교

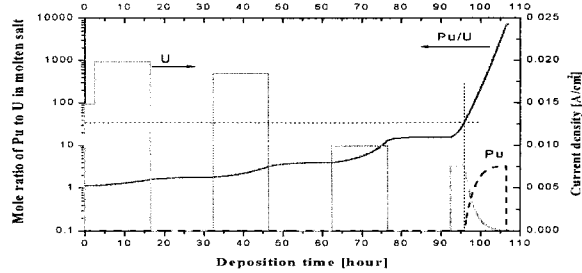


그림 8 용융염 전해셀에서 Pu의 추출이 불가능한 Pu/U의 값 예측 결과

5. 불소용융염 전기화학계통 내구성 연구

가) 내구성 연구의 필요성

용해액 전해에 기초한 핵종 분리기술에 사용되는 전해장치는 용융염 전해질, 양극, 음극 그리고 용융염의 용기로 구성되어 있다. 전해는 외부에서 전원(전자)을 공급받아 전기화학 반응을 일으키는 substance producer로서, 양극에서는 전류(전위)에 의해 anode basket내에 장입된 사용후연료의 산화반응이 진행된다. 그리고 상기 반응에 의해 용융염 내에 생성된 이온들은 음극 쪽으로 이동하여, 외부에서 가해진 음극 전류(전위)에 의해 음극에서 환원을 통해 석출되어, 사용후연료의 재순환을 가능하게 한다. 기존의 연구에 의하면 anode basket내에 장입된 사용후연료의 산화에 대한 전류효율(spent fuel의 anodic dissolution에 대한 측정치/Faraday law에 의한 이

론치)은 50%에 불과하다고 보고되고 있다. 이는 사용후연료의 산화와 함께 anodic basket재료의 용융염에 의한 부식거동이 고려되어야 하며, 이를 기초로 소재의 선정이 이루어져야 함을 나타낸다. 본 연구에서는 용융염 전해에 기초한 핵종분리의 기초기술을 확보하기 위해서 실험실 규모로 작업전극, 상대전극, 기준전극으로 구성된 전기화학실험장치를 구축하고, 700°C, LiF + BeF₂ 공정 조성 용융염 분위기에서 전극 및 전해조의 candidate 금속재료인 Ni의 전기화학적 거동과 부식거동을 cyclic voltammogram과 steady state polarization curve를 측정하여 조사하였다.

나) 부식실험 연구방법

불화물계의 용융염의 전극 및 전해조 소재로는 Ni계 합금이 후보재료로 고려되고 있다. 본 연구에서는 불화물 용융염 분위기에서 상기 합금의 공통 합금원소인 Ni의 전기화학적 거동 및 부식거동을 조사하기 위하여 cyclic voltammogram, steady-state polarization measurement를 하였다. 본 연구의 구체적인 실험 방법은 1) 3-electrode의 electrochemical system 구성 : Pt working electrode, Ni working electrode, Pt counter electrode, Pt quasi reference electrode, 2) Pt 전극으로 제조된 working electrode와 counter electrode 그리고 상기 quasi reference electrode를 사용하여 LiF - BeF₂ eutectic molten salt에 대한 cyclic voltammogram의 측정 : 전위영역을 변화시키며 LiF - BeF₂ eutectic molten salt에 대한 Pt working electrode의 전기화학 반응 조사 (LiF - BeF₂ eutectic molten salt의 전기화학적 안정성 조사), 3) 전극 및 전해조의 candidate 소재 Ni의 부식성 평가 : 정상상태 I-E 분극 곡선의 측정 → 전기 화학적 방법에 의한 부식 특성과 부식 속도 측정이다. 부식속도 측정용 시편으로는 직경 3mm의 Ni선재를 사용하였으며, Ni선재의 하단 부를 240 grit와 600 gritemergy paper로 연마후 0.05 μm aluminum powder를 사용 mirror-like surface 처리하여 사용하였다. 표면 세척은 acetone, methanol 그리고 증류수를 사용하여 실시하고, 건조후 시편을 전기화학cell에 장입하였다. Counter electrode로는 직경 0.5mm의 Pt선재를 직경 4mm, 길이 10mm의 나선형 형상으로 가공후

사용하였다. LiF - BeF₂ 공정조성 용융염의 제조를 위하여 시약급 LiF - BeF₂를 LiF : BeF₂ = 47 : 53 mol% 비율로 평량, 혼합후 alumina crucible에 장입하고 stainless steel로 제조된 반응기내에 위치시켜 3°C/min의 승온속도로 200°C까지 가열후, 10시간 유지 건조하여 고상의 염에 존재하는 수분을 제거하였다. LiF - BeF₂염의 200°C 건조 후에는 공정조성의 고상혼합물을 LiF와 BeF₂의 용융점 이상인 950°C까지 승온시켜 염을 용융시킨후 이 온도에서 3시간 유지하여 균일한 조성의 용융염을 제조하였다. 그후 용융염의 온도를 600°C로 하강시킨 다음, EG&G 273A potentiostat를 사용하여 전기화학 실험을 실시하였다.

본 연구에서는 상기 불화물계 용융염과의 접촉면적이 큰 나선형의 Pt전극을 사용하여 Pt quasi reference electrode를 제조한 후, 이를 본 연구에서 전극전위의 측정 및 전위의 인가에 사용하였다. 3 electrode system에서는 Pt quasi reference electrode를 통과하는 전류 값이 매우 작으므로(< 10⁻⁸A) 용융염 중에 강한 산화제나 환원제가 존재하지 않는 경우 사용이 가능하다고 보고되고 있다. 실험장치는 그림 9와 같다. Working electrode, counter electrode, reference electrode는 alumina tube로 피복후 Swagelok를 사용하여 auto clave형태의 stainless steel 반응기의 커버부분에 고정되었으며, 이들 전극은 LiF - BeF₂염의 완전용해후 LiF - BeF₂염을 담고 있는 alumina crucible내에 침적되었다. Stainless steel 반응기의 내측 하부와 alumina crucible 사이에는 alumina beads를 장입하여 용융염의 creep현상에 의한 alumina crucible과 반응조 사이의 고착현상을 억제하였다. 모든 실험은 99.99% Ar gas분위기 하에서 실시하였다.

다) 부식실험 연구결과

본 연구에서도 LiF - BeF₂ 용융염 중 Ni working electrode의 전기화학적 거동을 조사하기 위해서 Ni working electrode에 대해서 Pt counter electrode, Pt quasi reference electrode를 사용하여 700°C의 LiF - BeF₂ 용융염 중에서 cyclic voltammetry를 실시하였다. 그림 10은 cathodic limit가 -1.0V, anodic limit가 0.5V인 전위 영역에서 측정된 steady state polarization curve를 나타낸다. 부식 전위는 Pt quasi-reference

electrode에 대해 -0.5V를 나타내며, 이상의 양의 전극 전위에서는 Ni 전극의 양극 용해 거동이 관찰된다. -0.4V에서 -0.1V의 전위영역에서는 10mA의 부식전류가 관찰되나 -0.1V에서 0V의 전위에서는 급격한 부식전류의 증가가 관찰되며, 이 이상의 전위영역에서 부식전류는 전극 전위의 증가와 함께 계속 증가한다. 700°C, -0.1V에서 0V의 전위에서 관찰되는 부식전류의 증가 양상은 600°C의 경우에도 관찰되나 이 이상의 전위영역에서 나타나는 부식전류의 증가 양상은 600°C 경우에는 관찰되지 않는다. 그림 11은 -1.0V에서 +0.5V 사이의 전위영역에서 scan rate 20mV/sec로 측정된 Ni 전극의 cyclic voltammogram을 나타낸다. 전반적인 전류의 개형은 그림 10의 steady state polarization curve의 거동과 유사하다. 특히 그림 11의 -0.1V에서 0V 사이에 나타나는 Ni의 양극 용해 전류 증가 현상은 모든 실험에서 관찰된다. 동일한 전극전위 구간에서 scan rate를 40, 60, 80, 100mV/sec로 cyclic voltammogram 측정할 경우 Ni의 양극 용해에 해당하는 전류 파형은 scan rate에 거의 의존하지 않으나, 음의 방향으로 전극 전위의 주사시 나타나는 0.1V에서 -0.2V전위 구간의 전류 파형은 scan rate에 크게 의존함을 알 수 있었다. 그림 12는 cyclic voltammogram을 -0.2V에서 0.3V의 전위영역에 대해 확대한 그림으로 음극 환원 반응시 나타나는 전류 파형의 scan rate 의존현상을 뚜렷히 나타낸다. 그림 13은 그림 12의 scan rate에 따른 음극 전류 파형의 최대 전류를 scan rate의 $\frac{1}{2}$ 승에 대해 표시한 것으로 두 변수 사이에는 일차 함수적인 상관관계가 관찰된다. 이는 반응의 가역성이 우수한 경우 용액중에 존재하는 이온이 음극 환원 반응에 참여할 때 전체 반응속도인 전류가 용액중 이온의 확산현상에 의존함을 나타낸다. 반면에 그림 11의 cyclic voltammogram에서 나타나는 Ni의 양극 산화 전류는 scan rate에 의존하지 않으므로 이는 Ni 전극에서의 양극 산화반응이 전체 반응속도인 전류를 결정한다고 볼 수 있다.

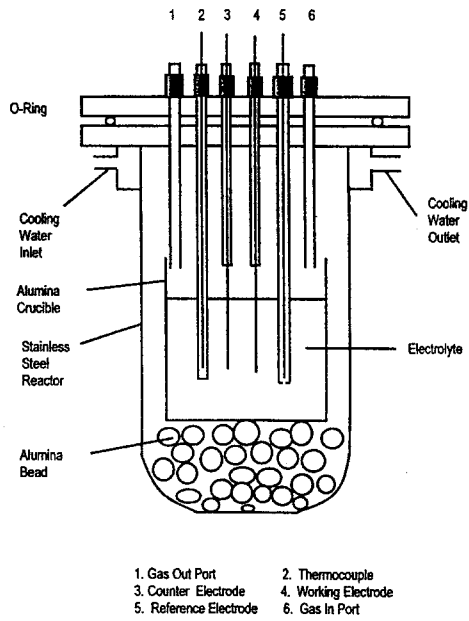


그림 9. 불소 용융염 전기화학계통 연구
 구를 위한 전해셀의 도면

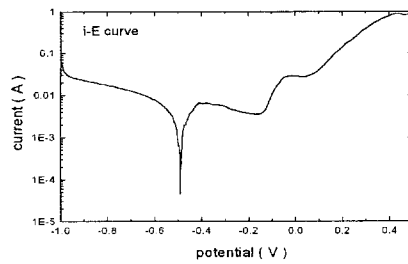


Fig. 1 Steady state polarization curve of Ni at 700°C

그림 10 700 C 불소용융염에서 정적
 분극곡선

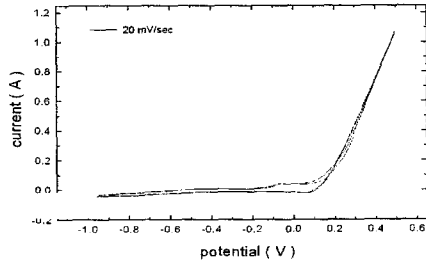


Fig. 2 Cyclic voltammogram of Ni at 700°C (scan rate : 20mV/sec)

그림 11, 700 C 불소용융염에서 Cyclic voltammogram (scan rate 20 mV/sec)

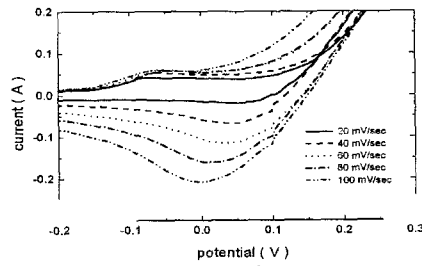


Fig. 7 Cyclic voltammograms of Ni at 700°C with different scan rates

그림 12 각각의 scan rate에 따른 Ni 금속의 cyclic voltammogram.

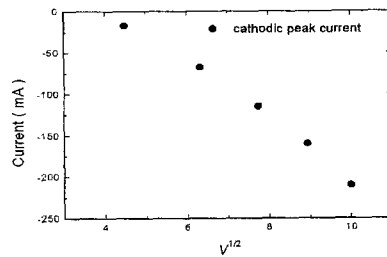
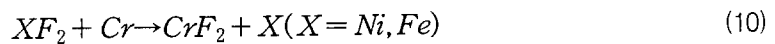
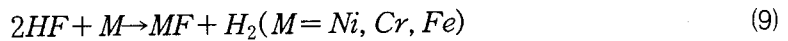


Fig. 8 A plot of $i_{\text{cathodic peak}}$ vs. $(\text{scan rate})^{1/2}$

그림 13 Ni 금속에 대한 양극 첨두전위의 scan rate에 따른 cyclic voltammogram

라) 불소용융염 전기화학계통 내구재료 선택기준

불소용융염에서 재료의 부식은 용융염에서 재료의 redox 전위에 의하여 결정되는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 용융염을 구성하는 원소들은 구조재를 구성하는 원소들에 비하여 용융염에서 매우 안정하다. 따라서 용융염 자체가 구조재료의 부식에 직접 간여하지 않고 용융염에 포함되는 불순물들에 의하여 구조재의 부식을 가속화시키는 것으로 알려져 있다. 즉 구조재료의 주 구성원소인 Ni, Fe, Cr은 다음과 같이 용융염내의 불순물과 반응하여 부식된다.



위의 부식반응에서 반응 (1)과 반응 (2)는 용융염의 정화과정에서 가해지는 HF 가스에 의하여 발생하는 반응으로 HF의 소모와 이후 Cr보다 안정한 Ni와 Fe가 용융염에서 농도가 낮아지면 반응이 진행되지 않는다. 그러나 반응 (3)의 경우 Oak Ridge National Laboratory의 MSRE 실험에 볼 수 있는 것처럼 U과 같이 이온화도가 다른 불순물이 용융염에 포함되어 있는 경우 불순물의 전하교환반응에 의하여 부식이 진행될 수 있다. 따라서 용융염 구조재의 선정은 열역학적으로 용융염에서 안정한 재료의 선정과 함께 용융염에 용해되어 있는 원소들의 전기화학적 특성의 정확한 평가가 수반되어야 한다. 불화물 열역학적 자료를 보면 Cu, Ni, Fe Cr 순서로 용융염에서 안정한 원소임을 알 수 있다.

위에서 살펴본 바와 같이 용융염에서 구조재의 부식은 용융염에서 열역학적으로 불안정한 원소들의 선택적 용해에 의하여 발생한다. 따라서 구조재 부식현상은 용융염과 접촉하고 있는 구조재 표면에 Void를 형성시킨다. 즉 이 사실로부터 부식속도는 부식현상이 진행됨에 따라 구조재 합금에서 부식 원소들의 확산속도에 따라 결정될 수 있다. 따라서 구조재료는 에서 원소들의 확산속도가 최소인 합금구조인 FCC 구조를 선택하여야 한다.

마) 불화물계 용융염의 기준 전극 제조

galvanic cell에서의 평형 전극 전위의 측정은 용융염/전극 계면 반응에 대한 열역학적 데이터를 측정할 수 있는 직접적인 방법으로 사용될 수 있다. 전기 화학 실험에서 인가하거나 측정하는 전극전위는 관찰 대상인 작업 전극과 다른 전극 즉 기준 전극과의 전위 차를 의미하므로, 모든 전기 화학적인 실험에서는 기준 전극이 작업 전극의 정극 전위를 측정하는데 필수적이며, 전극 전위 측정값의 신뢰도는 주어진 화학적, 열적 환경에서 기준전극의 신뢰도에 의해 결정된다. 의미있는 전극 전위의 측정을 위해서는 기준 전극은 가역적이고 전극 전위의 재현성이 있어야 하며, 전기 화학적인 실험 동안에 기준 전극의 전극 전위가 일정하게 유지되는 전극 전위의 안정성이 확보되어야 한다. 본 연구에서는 불화물계 용융염에서 비교적 화학적으로 안정하다고 인식되고 있는 Hot Pressed Boron Nitride를 기준 전극의 소재로 하여 1) 불화물계 용융염용 기준 전극의 제조하고, 2) 기준 전극의 가역성 검증 실험, 3) 기준 전극 전위의 안전성 및 재현성 검증 실험을 수행한다.

상기 기준 전극내의 전해질로는 용융점이 454 °C인 LiF-NaF-KF (46.5% - 11.5% - 42%) 삼원계 불화물 용융염에 NiF₂의 농도가 0.01 mole fraction (1mole %)가 되도록 조절하고 여기에 고순도 Ni wire (직경 3mm)를 침적하여 기준 전극을 제조하였으며 이를 흑연 도가니내의 LiF-KF (50% - 50% 공정 조성, 용융점 492 °C) 용융염 중에서 조사한다. 본 연구에서 제작한 Hot Pressed Boron Nitride 기준 전극은 그림 15의 밑 부분이 측면에 비하여 상대적으로 얇게 가공되어 이 부분으로의 용융염 impregnation에 의해 기준전극 외부의 용융염과 ionic contact을 할 수 있는 통로로 작용하게 된다.

기준전극 실험결과 백금 작업 전극의 전극 전위가 측정되는 시점은 용융염이 용해된후 600 °C의 온도에서 72시간 이상 침적된 때부터이다. 기준 전극 전위의 측정값이 불안정하게 보이는 원인은 용융염 impregnation이 불완전하여 전극전위의 불안정성이 나타나는 것으로 판단된다.

Ni/Ni²⁺ Reference Electrode
 Construction Material : Hot pressed boron nitride (high density)

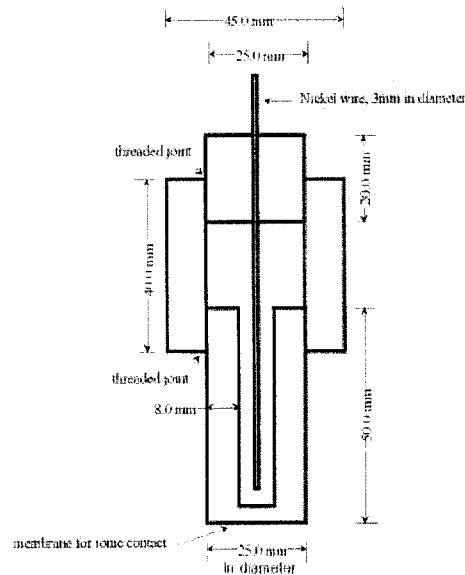


그림 14 불화물용융염계 Hot Pressed Boron Nitride 기준 전극의 개략도

6. 결론

불소용융염의 물리화학적 자료기반의 database에 대한 목록은 확인하였으며, 문헌조사를 통하여 사용후핵연료에 포함된 원소들에 대한 열역학적 생성에너지에 대한 자료기반을 구축하였으며, 이를 통하여 원소들의 균분리 특성을 확인하였다. 또한 불소용융염에 대한 각 원소들의 평형도를 구축할 수 있는 기반 기술을 확립하였다. 불소용융염 전기화학계통의 내구성 조사를 위한 불소용융염의 전기화학적 특성을 Ni 금속을 대표로 조사하였다. 이를 통하여 불소용융염에 대한 실험기술을 확립하였으며 불소용융염 내구재의 특성을 평가할 수 있는 실험기술을 습득하였다.

용융염 전해 모사모형은 REFIN으로 명명되었으며, 기 발표된 Electrorefining 실험결과를 이용하여 Benchmarking 시험을 수행하여 실험결과와 일치하는 결과를 얻었다. REFIN은 이전의 Electrorefining 모사 전산 모형과 달리 속도론적 방법으로 접근하여 시간에 대한 용융염의 농도를 예측할 수 있으며, 반응에 참여하는 각 원소들의 전류 및 전해셀에 가해지

는 전위를 예측할 수 있는 전해전산모형으로 전해셀의 설계시 각종 변수들이 전해셀의 전해효율에 미치는 영향을 판단하는데 유용하게 이용될 수 있다.

개발된 전해전산모형인 REFIN은 앞으로 불소용융염 전해의 모사실험을 수행하여 전해셀을 설계하기 위한 기초자료를 제공하는데 이용할 수 있다. 또한 불소용융염의 전기화학적 실험기술의 습득으로 앞으로 다양한 전해셀의 특성규명을 도모하는데 활용될 수 있을 것이다. REFIN의 개발은 다양한 원소들에 대한 전해특성을 규명하기 위하여 수행되어야 할 실험의 수를 감소시킬 수 있으므로, 경제적으로 장수명 핵종 전환기술 개발의 능률을 향상시킬 수 있다.

참고문헌

- (1) 古川和男, 大野英雄, “무기용체의 물성치 제1집 LiF-BeF₂계 용융염 (Flibe)”.
- (2) Carlos E. Bamberger, “Experimental Techniques in Molten Fluoride Chemistry”, in Advances in Molten Salt Chemistry, vol.3, edited by G. Mamantov, et al., Plenum press, 1975.
- (3) Ihsan Barin, “Thermochemical Data of Pure Substances”, VCH, 1989.
- (4) A. P. Ackerman, Chemical Basis for pyrochemical Reprocessing of Nuclear Fuel, Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 30, p141-145, 1991.
- (5) I. Johnson, The Thermodynamics of pyrochemical process for liquid metal reactor fuel cycles, J. of Nucl. Mat., Vol. 154, p169-180, 1988.
- (6) T. Kobayashi and M. Tokiwai, Development of TRAIL, a simulation code for the molten salt electrorefining of spent nuclear fuel, J. of Alloys and Compounds, Vol. 197, p7-16, 1993.
- (7) John S. Newman, Electrochemical Systems, 2nd edition, Prentice-Hall, 1991. Alan C. Hindmarsh, ODEPACK, a Systematized Collection of ODE solver, in Scientific Computing, R. S. Stepleman et al, ed., North-Holland, Amsterdam, 1983,
- (8) Linda R. Petzold, Automatic Selection of Methods for Solving Stiff and Nonstiff Systems of Ordinary Differential Equations, Siam J. Sci. Stat. Comput. Vol. 4, pp. 136-148, 1983. Peter N. Brown and Alan C. Hindmarsh, Matrix-Free Methods for Stiff Systems of ODEs, UCRL-90770, 1985.
- (9) Z. Tomczuk, et al., Uranium transport to Solid Electrodes in Pyrochemical Reprocessing of Nuclear Fuel, J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 12, pp. 3523-3528, 1992.
- (10) T. Koyama, T. R. Johnson and D. F. Fischer, Distribution of Actinides in Molten Chloride Salt/Cadmium Metal Systems, J. of Alloys and Compounds, Vol. 189, p37-44, 1992.

- (11) R. Dean Pierce, Terry R. Johnson, Charles C. M. Pheeters, and James J. Laidler, "Progress in the Pyrochemical Processing of Spent Nuclear Fuels", Journal of Metals, pp. 40-44, Feb. 1993
- (12) G. Mamantov, "Electrode reactions in molten fluorides", in Molten Salts Characterization and Analysis (Editor : Gleb-Mamantov), Marcel Dekker, pp. 529-561, 1969

서 지 정 보 양 식					
수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드		
KAERI/ /2001					
제 목 / 부 제	장수명핵종전환공정개발				
연구책임자 및 부서명	유재형 (핵화학연구팀)				
연구자 및 부서명	이병직(핵화학연구팀), 강영호(“), 김응호(”), 권상운(“), 우문식(“), 심준보(”), 안병길(“), 황성찬(”), 박진호(동위원소.방사선응용연구팀), 황두성(“)				
출 판 지	대전	발행기관	한국원자력연구소	발행년	2001. 5
페이지	p.	도 표	있음(O), 없음()	크 기	30 Cm.
참고사항					
비밀여부	공개(O), — 급비밀	대외비(),	보고서종류	일반간행물	
연구위탁기관		계약 번호			
초록 (15-20줄내외)	<p>본 연구는 장수명핵종의 화학적 형태의 전환 기술 개발을 위한 기초연구로 시작되었으며 제1단계 (1997. 4 ~ 2001. 3) 동안 금속 또는 금속산화물의 불화 반응, 란탄족 원소와 악티늄족 원소의 전해정련과 전해제련, 환원추출, 열가수분해 반응, 사용한 용융염 매질의 재생 등에 관한 비방사성 실험과 이론적 고찰을 위주로 수행하였다. 핵변환로에 들어가는 초우라늄원소 핵연료의 형태를 불화용융염으로 가정하였기 때문에 용융염 핵연료 중에 함유된 미연소 초우라늄 원소들을 회수하기 위한 방법으로 전해정련과 전해제련 기술의 연구에 초점을 맞추었으며 기본 용융염 매질로는 LiF-B₂F₆를 사용하였다. 따라서 용융염에 함유되는 모든 금속 원소들은 불화물이라야 하기 때문에 불화물 제조 연구도 동시에 실시하였다. 전해제련 실험에서는 우라늄, 지르코늄, 나이오븀 등의 전착 특성을 고찰하였고 전해정련 실험에서는 란탄족 원소 전착에 대한 FLINAK 와 FLICA 매질의 특성을 비교 분석하였다. 한편, 사용한 용융염 매질의 재생은 납 음극을 적용한 전해분리법 실험에 의하여 용융염에 함유된 알칼리 및 알칼리토 금속들의 제거 특성을 살펴보았다.</p>				
주제명키워드 (10단어내외)	전해정련, 전해제련, 용융염, 불화, 장수명핵종 전환				
연구보고서					

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	
KAERI/ /2001					
Title / Subtitle		Development of Chemical Conversion Process of Long-Lived Radionuclides			
Project Manager and Department		Yoo, Jae-Hyung (Nuclear Chemical Engineering Team)			
Researcher and Department		Lee, Byung-Gik("), Kang, Young-Ho("), Kim, Eung-Ho (") Kwon, Sang-Woon("), Shim, Joon-Bo("), Ahn, Byung-Gil(") Woo, Moon-Sik("), Hwang, Sung-Chan (") Park, Jin-Ho(Radioisotope and Radiation Application Team) Hwang, Doo-Seung(")			
Publication Place	Daejeon	Publisher	KAERI	Publication Date	2000. 6
Page	p.	Ill. & Tab.	Yes(O), No ()	Size	30 Cm.
Note					
Classified	Open(O), Restricted(), ___ Class Document		Report Type	General Publication	
Sponsoring Org.				Contract No.	
Abstract (15-20 Lines)		<p>The objective of this project is to develop a conversion technology of long-lived radionuclides so that it can be a suitable form as a fuel or target in the nuclear transmutation system. During the first stage of the project (Apr 1997 ~ Mar 2001), the fundamental studies were performed with a focus on non-radioactive experiments as well as theoretical analyses in such areas as follows : fluorination of metals or metal oxides, electrorefining and electrowinning of actinides and lanthanides, pyrohydrolysis and regeneration of used molten salt. Since the chemical form of transuranium fuel in the transmutation system was assumed to be a molten fluoride, the electrolysis experiments of molten fluoride were conducted to study on the recovery of unused transuranium from the LiF-BeF₂ salt that was chosen as a basic salt medium. Fluorination of metals or metal oxides were also tested in this work by applying the method of three-phase (gas-liquid-solid) reaction. In the electrowinning experiments, the depositions of uranium, zirconium and niobium on the cathode were tested and analyzed. The electrorefining of lanthanides was studied with the salt media of FLINAK and FLICA and their behaviors were compared. In addition, the regeneration of used salts was examined by applying the method of electrolysis of molten salt, where alkali and alkali earth metals were found to be removed into the liquid lead cathode.</p>			
Subject Keywords (About 10 words)		electrorefining, electrowinning, molten salt, fluorination, long-lived radionuclide conversion			
Report, Technical Report, Research Report, Writing Method, Report Structure					