

LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염계에서 열가수분해에 의한 ZrO₂ 제조 특성

우문식, 권상운, 김용호

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

장수명핵종을 원자로에서 소멸처리시 중성자 효율을 증대시키기 위하여 고준위 폐기물에 존재하는 전이금속 및 지르코늄을 U 및 TRU와 상호 분리할 필요가 있다. 그리고 분리된 TRU를 용융염 연료형태나 금속 연료형태로 원자로에서 중성자를 이용하여 소멸처리하게 된다. 본 실험은 600℃에서 LiF-BeF₂-ZrF₄ 용융염계에 수증기를 공급하여 열가수분해 반응(MF₄+2H₂O=MO₂+4HF)으로 분리하고자하는 대상 금속 불화물을 금속 산화물로 침전시켰다. 침전된 산화물은 침출 또는 진공 증류법을 이용하여 LiF-BeF₂ 용융염으로부터 침전물을 분리하였다. 본 연구는 LiF-BeF₂-ZrF₄ (62.3-30.7-7 mol%) 용융염계에서 열가수분해시 반응온도, 냉각시간, 교반용 Ar가스 공급속도에 따라 전환율 및 결정입자의 평균크기 및 분포의 변화에 대한 연구를 수행하였다. 이때 사용된 실험장치의 주요 구성은 전기가열로 및 반응기, 증기발생장치, 아르곤 가스 공급 장치와 배출가스 포집장치, 그리고 기록장치로 구성되었다. 전기로는 220volt, 30A, 6kw용 muffle furnace를 사용하였다. 반응기는 외부 용기와 내부 용기로 구분되며, 내부 용기는 고온에서 불소화합물에 내부식성이 강한 50ml nickel 용기(OD 45 x H 47mm)를 O-ring 형태의 지지대를 이용하여 외부용기의 하단 중앙에 설치하였다. 외부 용기의 상부 프렌지는 4개의 3/8" STS tube 연결관이 설치 되어있으며, 이 연결관 내부에 1/4" nickel tube를 삽입하여 사용하였다. 4개의 연결관은 각각 Ar-bubbling관, 스팀 주입관, 가스 배출관, 열전대 삽입관으로 되어있다. 증기발생 장치의 반응기 역시 외부 용기와 내부 용기로 구분되며, 외부 용기는 monel pipe(OD 114.3 x H 160 x t 3.3mm)를 사용하였고 증기발생기의 외부를 220volt, (500W)용 멘틀을 사용하여 내부온도를 최고 550℃까지 가열하였다. 수증기량 조절은 master flex 펌프를 이용하여 증류수를 정량적으로 증기 발생장치에 주입하였고 발생된 증기를 일정한 속도로 반응기에 주입 될 수 있도록 유량계를 이용하여 고순도 Ar 가스를 주입하였다. 가스 배출관은 KOH 용액이 채워진 가스 포집기를 통과시킨 다음 후드를 통하여 배출시켰다. 온도 및 압력 변화는 Data Acquisition board를 PC에 장착하여 저장하였다. 그리고 SEM 및 XRD분석을 통하여 전환된 ZrO₂ 산화물의 입자형태 및 화합물의 성분을 분석하였다. 실험 결과 반응온도가 500℃, 600℃~800℃, 900℃에서 전환율은 각각 80, 97.9, 87.6%이었고, 생성된 산화물의 결정입자는 구형과 주상형 및 판상형이 항상 존재하였고, 온도가 증가할수록 입도크기는 증가하였다. 냉각시간에 따른 전환율은 평균 93.1%정도로 영향이 없었다, 입자 평균 크기는 13.5μm 이었고, 냉각시간이 길어질수록 증가하였다. 반응기의 용융염 교반을 위한 Ar 가스 공급속도의 영향은 초기(0~75ml/min)에는 공급속도가 증가할수록 전환율이 증가하였다. 그러나 일정속도(75ml/min)이상은 교반효과가 없었고, 평균입자 크기도 Ar 가스의 공급속도가 일정속도(75ml/min)까지는 증가하나 그 이상은 감소하였다.