

금속환원법과 전해정련법을 이용한 Zircon원광으로부터 원자로급 Zr 제조기술

박경태, Li Hui, Nersysan. H. Hayk, 이종현

충남대학교, 대전광역시 유성구 궁동 220

ktpark@cnu.ac.kr

1. 서론

지르코늄은 중성자의 높은 투과성과 내식성 등 자체의 고유한 여러 성질 때문에 원자로의 연료봉을 피복하거나 우라늄과의 합금에 이용되며, 원자로 내부의 구조물 등의 용도로 매우 중요하게 사용된다. 지르코늄은 고온에서 강도가 좋고, 순환하는 냉각제에 쉽게 부식되지 않으며, 방사성 동위원소를 잘 형성하지 않고, 중성자 조사에 의한 기계적 손상이 작다. 지르코늄과 화학적으로 비슷하며 모든 지르코늄 광석에 들어 있는 하프늄은 열중성자 흡수성이 크기 때문에 지르코늄을 원자로에 이용하기 위해서는 제련과정에서 반드시 제거해야 한다. 지르코늄의 제조는 공업적으로는 크롬법이 이용되고 있다. 즉, 원료광석을 아크로에서 환원시켜 탄소화물과 질소화물을 만들고, 이것을 염소화한 다음 증류 정제하여 순수한 $ZrCl_4$ 를 얻는다. 이것을 증기로 하여 약 $800^{\circ}C$ 에서 마그네슘과 반응시켜 금속으로 만들고, 이어서 비활성기체 속에서 용해하여 지르코늄을 만든다. 판·선 등으로 가공하는 순도가 높은 금속(99.8% 이상)은 요오드화지르코늄의 열분해, 염화지르코늄의 용융염전기분해 등에 의해서 만든다 하프늄 함량이 극도로 제한된 지르코늄을 생산하기 위해서는 매우 복잡한 단계를 거치게 된다. 이러한 기존의 지르코늄 제련공정은 독성이 강한 염소가스를 이용한 원광의 염화공정이 반드시 수반되므로 환경오염 우려로 인하여 국내에서의 적용은 현실적으로 어려움이 있다. 따라서 염화공정을 거치지 않고 원광으로부터 직접 원자로급 지르코늄을 제조할 수 있는 기술 개발이 필요하다. 본 연구에서 개발하고자하는 원자로급 지르코늄 제련 기술에 대한 도식을 그림 1에 나타내었다. Zircon원광($ZrSiO_4$)으로부터 금속환원공정 $ZrSi$ 를 제조하고 용융염 전해정련 공정에 의해 Zr을 양극용해 시키며, Zr^{4+}/Hf^{4+} 의 활성도를 제어하여 Hf의 함량이 제어된 순수한 금속 Zr을 회수하는 방법이다. 본 공정은 기존의 상용 Zr제련 공정에 비하여 독성이 강한 염소가스를 전혀 사용하지 않고, 복잡한

용매추출단계도 필요 없으며 추가적인 환원제의 공급 없이 전해 공정만으로 지르코늄을 생산하므로 기존 공정에 비하여 생산단가를 대폭 줄일 수 있으며, 장비의 부식문제 및 환경오염 우려를 원천적으로 제거할 수 있는 공정이다.

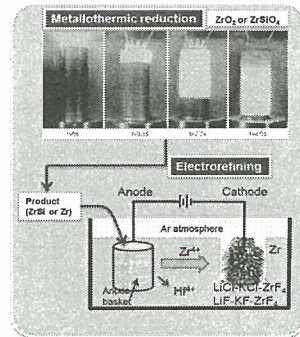


Fig. 1. A diagram of Experimental Procedure for Zr refining process from Zr ore

2. 본론

2.1 자전연소고온합성법을 이용한 금속환원공정

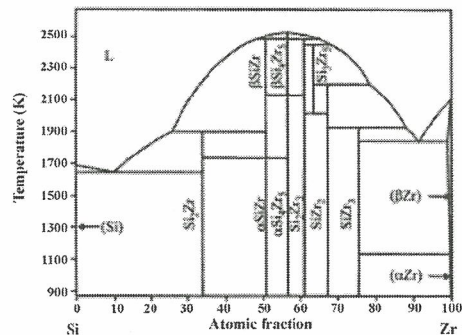


Fig. 2. Binary phase diagram of Zr-Si system

그림 2에 Zr-Si 이원계 상태를 나타내었다. 고온 합성측면에서 상태도 상 Zr 원자비가 40~70%범위에서 다양한 상이 생성되는 것을 확인할 수 있다. 후속공정인 전해정련공정에서도 Zr 이온가수에 따라 전기화학당량 및 전착형상 등의 달라지므로 반드시 전처리 공정에서 고온합성공정

에서 초기장입물에 따른 생성화합물의 정량화된 조건이 필요하다. 그래서 초기장입물의 조건을 $ZrSiO_4 + 4Mg$ 의 기존조성에 SiO_2 와 ZrO_2 를 첨가하여 Zr/Si 원자비(a)를 조절하여 고온합성을 진행하였으며 그 결과 반응부산물의 XRD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. XRD 분석결과 a가 0.5인 경우 ZrSi와 $ZrSi_2$ 가 생성되고 잔존 Si가 관찰되었으며, a가 2 일때 ZrSi, Zr_5Si_3 , Zr_3Si_2 , $Mg_2Zr_5O_{12}$ 상이 관찰되었다. 그리고 a가 1 일때는 ZrSi 단상이 생성되어 후속공정의 재료로 사용하였다.

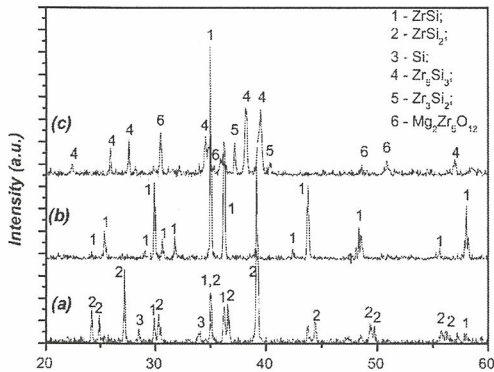


Fig. 3. XRD patterns of metallothermic reduction products: (a) a = 0.5, (b) a = 1.0 and (c) a = 2.0

2.2 전해정련공정을 통한 Zr 회수

금속 환원공정으로 제조된 ZrSi 분말을 진공아크용해법으로 버튼형으로 제조하고 이를 양극재료로 사용하여 전착실험을 실시하였다. 전해정련 전후 시편에 대하여 X-선 회절을 통하여 화합물 분석을 실시하고 그에 대한 결과를 그림 5에 나타내었다. 전착실험 결과 ZrSi 초기조성에서 Zr만 선택적으로 회수된 것을 확인 할 수 있었다. 원자로급 Zr 제조의 가능성을 판단하기 위하여 ICP-MS를 이용하여 전착물의 불순물 분석을 실시하였다. 측정결과는 표 1에 나타내었다.

ASTM B349 피복관재료 기준과 비교분석한 결과대부분의 불순원자들은 ASTM B349 허가치 이내로 제한된 것을 확인 할 수 있었으며, 특히 Hf의 경우 전해정련 이전에 약 3.5%에서 전해정련 이후 70ppm으로 떨어져 전해정련을 통하여 우수한 정련효과가 있는 것을 확인 할 수 있었다.

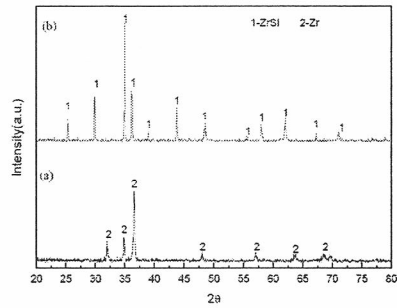


Fig. 4. XRD patterns of the samples before (b) and after (a) electrorefining

Table 1. Impurity concentrations in ZrSi and zirconium deposits after electrorefining

Impurity	Hf	Co	Sr	Ni	Cr	Al	Mg	Mn	Pb
ASTM B349 [25]	100	20	50	70	200	90	500	50	100
Before refining	35200	53	115	142	350	210	350	560	240
After refining	70	10	<50	50	40	100	290	40	<50

3. 결론

금속환원과 전해정련 공정을 통하여 Zircon원광으로부터 Zr 제조를 실시한 후 결과 자전연소고온합성법으로 성공적으로 $ZrSiO_4$ 로부터 ZrSi로 환원을 실시하였으며, 환원된 ZrSi는 전해정련 공정을 통하여 성공적으로 Zr을 회수할 수 있었다. 또한 전착물의 불순물분석을 실시한 결과 ASTM B349 피복관 재료에 준하는 우수한 정련효과를 나타내었다.

4. 감사의 글

이 연구는 지식경제부의 재원으로 시행하는 에너지기술평가원의 전력산업원천기술개발사업 연구지원프로그램(No.2010T100100392)으로 지원받았기에 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

[1] ASTM B349, Standard Specification for Zirconium Sponge and Other Forms of Virgin Metal for Nuclear Application, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, DOI: 10.1520/ B0349_B0349M - 09, www.astm.org.