

용융염 전해정련을 이용한 Zr scrap의 재활용 기술

박경태, 이은규*, 홍순익*, 조남찬**, 이종현

충남대학교 녹색에너지기술전문대학원, 대전광역시 유성구 궁동 220

*충남대학교, 대전광역시 유성구 궁동 220

** (주)한전원자력연료, 대전광역시 유성구 관평동 688

ktpark@cnu.ac.kr

1. 서론

원자로피복관용 Zr은 사용 후 방사화로 인하여 철저히 관리되며, 고준위폐기물로 분류되어 현재 재사용이 불가능하다. 또한 원자로급 Zr규격인 HF농도 100ppm이하의 Zr원료를 전량 국외에서 수입하기 때문에 현재 국가전략물자로 분류되고 있다. 국내에서는 중간제인 T-REX를 수입하여 (주)한전원자력연료에서 Zr tube를 가공하여 공급하고 있지만 본 가공 공정 중 발생하는 Zr scrap의 재활용을 위한 국내기술개발은 전무한 실정이다. Zr scrap을 재활용하기 위하여 가장 산업적으로 많이 사용되고 있는 방법은 Zr 원광정련과 동일한 방법인 염소화공정 후 Kroll공정을 통해 Zr Sponge로 제조하는 공정이다. Zr scrap을 900°C에서 염소화 공정을 거쳐 분말화 하여 $ZrCl_4$ 형태로 제조한 다음 $ZrCl_4$ 를 용융된 마그네슘으로 환원시켜 반응부산물인 $MgCl_2$ 와 Zr을 형성시킨 뒤, 반응 부산물인 $MgCl_2$ 를 920~980°C의 온도 범위내에서 진공중류 시켜 순수한 Zr 스폰지만을 회수한 후 반응기내에서 분리 후 1cm이하의 직경을 가지는 크기로 기계적으로 파쇄 후 사용한다 [1]. 크롤 공정은 높은 생산성에 기인하여 많이 사용되고 있으나 공정이 다단으로 이루어져 있고 환경적으로 문제가 되는 염소가스를 다량으로 사용하기 때문에 문제가 될 수 있다. 또한 각 공정마다 환원온도가 900°C이상의 고온에서 진행되어 반응기 가열을 위한 비용은 경제성을 저감시키는 원인이 된다.

본 연구에서는 상기 기재한 많은 환경적 문제가 있는 기존공정과 다르게 보다 친환경적으로 Zr Scrap을 재활용하기 위하여 용융염 전해정련법을 이용하여 Off-grade Zr을 재활용 가능성을 검토 하였다. 이에 대한 기존공정과 비교 도식을 그림 1에 나타낸다.

본 기술의 장점은 다단의 공정으로 이루어져 있는 기존공정과 다르게 전해정련 단일공정으로 Zr을 선택적으로 회수 할 수 있으며 전해질로 사용한 염도 재활용이 물질수지 측면에서 Closed

System 구축이 가능하여 기존기술에 비해 친환경성, 경제성을 동시에 만족할 수 있는 기술이다.

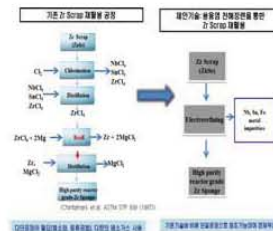


Fig 1. Off-grade Zr 재활용을 위한 기존방법과 본 연구의 공정비교도.

2. 실험방법

용융염 전해정련을 위하여 Disproportionation반응이 억제된 상태에서 안정적으로 Zr^{4+} 이온의 직접 Zr으로 음극전착이 가능하다는 보고가 있는 불화물계 LiF-KF를 전해질로 사용하였으며 [2], Zr 전착의 Initiator 화합물로 ZrF_4 를 6wt% 첨가하였다. 양극에는 핵연료피복관 합금침가 원소인 Sn, Fe, Cr, Nb등이 함유된 Zr scrap을 장입하고 음극은 Stainless Steel Rod(직경: 8mm)를 사용하였다. 전해조의 온도는 700°C에서 실험을 진행하였다. 또한 모든 공정은 산소와 수분의 농도가 10ppm이하로 제어된 Ar 분위기의 Glove Box에서 실험을 진행하였다.

3. 실험 결과

불화물계 전해질을 사용하여 Zr 전착을 수행한 결과 기존 염화물계 전해질 내에서 Zr정련을 실시한 본 연구팀의 연구결과와 비교 했을 시 [3], 전반적으로 좀 더 조밀하고 조대한 전착물을 회수 할 수 있었다. 전착 직후 형상을 관찰한 사진을 그림 2에 나타내었다. 전착물은 전류밀도가 높을수록 염과 함께 공전착 되는 분율이 높아져서 검은색을 나타

내지만 전류밀도가 낮아질수록(a→d) 본 현상은 줄어들었으며, 실험조건 중 최소전류밀도 인가 조건인 (d) 31.25mA/cm²에서는 염의 공전착이 거의 나타나지 않은 채로 (e)와 같이 손쉽게 전착물이 분리되는 것을 확인 할 수 있었다. Washing 이후 (d) 조건은 (f)에 나타낸 것과 같이 3mm이하의 입도를 가지는 금속편으로 회수된 것을 확인하였다.



Fig. 2. 전류밀도 변화에 따른 전착 후 형상 비교도; (a)250mA/cm², (b)125mA/cm², (c)62.5mA/cm², (d)31.25mA/cm², (e) d조건 전착물 분리 후 (f) d조건 전착 후 Washing 후.

본 전착물에 대하여 XRD분석을 실시하고 그 결과를 그림 3에 나타내었다. XRD분석결과 최대 전류밀도 인가조건(250mA/cm²)인 그림 3(d)에서 ZrO₂ Peak가 관찰 되고 그 외의 전 조건에서는 Zr 단상만이 생성 된 것을 확인 할 수 있었다. 그림 3(d)의 250mA/cm² 조건은 가장 미분의 형태로 회수된 것으로 활성금속인 Zr이 대기 중에서 산화된 것으로 판단된다.

본 전착물에 대하여 불순물검사를 ICP-MS를 이용하여 실시하고 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 주요 불순원소 중 Nb는 Zr과의 환원전위차이는 약 0.5V로 전기화학적으로 귀금속이기 때문에 Cut-off Potential 제어를 통해 손쉽게 분리가 가능한 것으로 나타났다. Fe는 반대로 Zr과 환원전위차이가 약 0.25V로 크지 않기 때문에 인가전류밀도가 커질수록 야기되는 높은 전위때문에 전착물 내의 Fe의 함량도 같이 증가하는 경향을 나타내었다. 하지만 최소전류밀도 인가 조건인 32.25mA/cm²에서는 50ppm이하로 제어된 것을 확인 할 수 있었다. Sn의 경우 상기 2개의 원소와는 다른 거동을 나타내었다. Sn의 환원전위는 Zr과 비교 시 3개 원소 중 가장 큰 차이를 나타내지만 분석결과 높은 불순물 함량을 나타내는 것은 용접차이에 의한 것으로,(Sn: 232°C, 셀온도: 700°C)

비록 전기화학적으로 양극 용해되지는 않았지만 양극에서 입자형태로 분리된 Sn은 전해조 내에서 용융되어 액상으로 존재하며 전착 시 염과 함께 공전착 되는 것으로 판단된다.

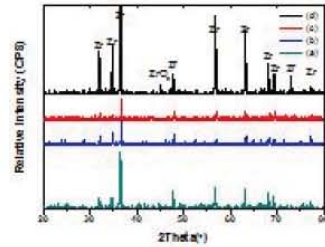


Fig. 3. 전착물의 XRD 분석결과 - 인가전류밀도; (a)250mA/cm², (b)125mA/cm², (c)62.5mA/cm², (d)31.25mA/cm².

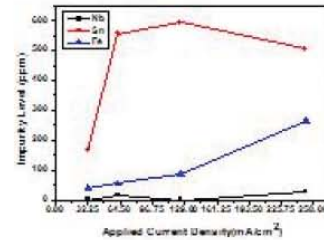


Fig. 4. ICP-MS를 이용한 전착물의 주요 불순물(Nb, Sn, Fe)의 농도 측정결과.

4. 결론

용융염전해정련 기술을 이용하여 Zr scrap을 재활용을 실시한 결과 기존 재활용공정인 염소화공정과 Kroll공정을 결합한 공정과 비슷한 수준 입도와 순도를 지니는 Zr전착물을 회수 할 수 있었으며 대체 시 환경적, 경제적 큰 이점이 따를 것으로 판단된다.

5. 감사의 글

본 연구는 산업기술평가관리원의 재원으로 시행하는 산업원천기술개발사업 (과제번호: 10040084)의 일환으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

6. 참고문헌

- [1] STM, STP639, Chapter 4. Production Techniques, No. 77022, pp. 56-62, 1977.
- [2] Journal of applied electrochemistry, No. 25 pp. 993-1003, 1995.
- [3] Journal of Nuclear Materials, No. 413, pp. 107-113, 2011.