칼슘포집제를 이용한 레늄산화물의 포집반응 특성

이태교*, 은희철, 최정훈, 이기락, 한승엽, 박환서
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
*tklee@kaeri.re.kr

1. 서론

한국원자력연구원에서는 사용후 산화물 핵연료를 에너지 자원으로 재활용하기 위한 방법으로 핵 비확산성과 환경 친화적 및 경제성이 부가된 건식기술로 파이로 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 파이로 공정은 산화물 사용후 핵연료를 금속으로 전환하는 전해환원공정, 환원된 금속에서 U과 TRU (TRans Uranium) 및 희토류 원소를 회수하는 전해정련 및 전해제련공정으로 구성되어 있다[1]. 사용후핵연료는 파이로 공정 이전에 핵연료 집합체의 해체, 절단, 탈피복 과정이 이루어지며, voloxidation 공정을 통해 Cs-137, Tc-99, I-129 등의 핵종들이 제거되어진다. 이러한 핵종들 중 기체상의 테크네튬은 응축으로 인해 장치나 배관의 벽면에 침적됨으로 인해 부분적인 배관의 막힘, 배관의 부식화 문제가 발생될 수 있으며 원자력 관련 시설의 높은 방사선장을 초래하여 배기체 처리 장비의 성능 및 종사자의 안전에 큰 문제를 일으키게 된다. 이러한 문제로 휘발성 테크네튬의 제거는 가능한 발생초기 단계에서 포집하거나 분리, 저장되어야 한다[2]. 현재 배기체 내 핵종 포집을 위한 기술로서 핵종별 다양한 포집매질을 적용한 다공성 구조의 세라믹필터를 이용한 연구들이 진행되고 있다[2,3].

본 연구에서는 인공방사성 원소인 테크네튬과 화학적 특성이 비슷한 레늄에 대한 칼슘매질의 포집반응특성을 파악하고자 하였으며, 칼슘과 레늄의 혼합비에 따른 포집특성과 포집 반응온도에 따른 포집생물물의 특성파악을 통해 포집생성물의 고형화조건 설정을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험 및 결과

본 연구에서는 칼슘포집제로써 $Ca(OH)_2$(SHOWA. 96%)를 이용하였으며, 메탈상태의 Re(Aldrich. 99.9%)를 산화분위기에서 가열하여 기체상 레늄산화물을 공급하였다. 포집반응 실험에 앞서 메탈상태의 레늄이 산화물 전환 후 어떠한 열적거동을 가지는 가를 살펴보기 위하여 Air 분위기, 10℃/min의 승온조건 에서 열중량분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 무게감량이 350℃정도에서 시작됨을 보였으며 이 후 매우 급격한 무게감량을 보이다 550℃정도에서 전량의 레늄산화물이 휘발되어 무게감량이 종결되는 것으로 나타났다. 매우 높은 녹는점(> 3458℃)을 가지고 있는 레늄은 매우 쉽게 산소와 반응하여 산화물을 형성하며 350℃ 이상의 온도에서 매우 빠른 휘발특성을 가지는 것으로 판단된다.

포집반응 실험은 두 물질을 일정비율로 혼합하여 도가니에 충진한 후 공기분위기의 전기로 내에서 수행하였다. 포집제와 레늄의 혼합비를 1:2 및 5:2, 반응온도를 250-750℃로 조절하였으며, 포집반응 후 시료의 무게변화를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 혼합비 1:2(Ca:Re)의 포집반응의 경우 350℃에서 4.99%정도의 무게감량을 보였으며, 400℃에서 23.36%정도의 많은 무게감량이 나타났다. 이후 온도가 높아짐에 따라 약간의 무게감량이 더 일어나며, 600℃ 이상의 온도에서는 무게감량이 더 이상 크게 나타나지 않았다. 5:2(Ca:Re) 혼합비에서는 1.01%의 무게감량을 보인 250℃를 제외한 모든 포집온도에서 무게감량은 나타나지 않으며 오히려 반응 후 무게가 증가됨을 보였다. 750℃에서 포집반응 후 얻어진 포집생성물에 대한 XRD 분석을 수행하였으며 Fig. 2에 나타내었다. 포집생성물은 $Ca(ReO_4)_2$와 $Ca_5Re_2O_{12}$ 두 가지 형태로 존재하며, 이러한 특징으로 혼합비 1:2(Ca:Re)의 조건은 $Ca(ReO_4)_2$의 생성당량에는 맞으나 $Ca_5Re_2O_{12}$가 함께 형성됨으로 인해 칼슘매질의 부족이 발생하여 포집되지 않은 미반응 레늄산화물의 휘발로 많은 무게감량이 일어난 것으로 판단된다. 5:2(Ca:Re) 조건에서는 칼슘매질의 산화물 전환과정에서 수분이 증발됨에 따라 미량의 무게감량이 발생되나 레늄의 산화물 전환과정에서 산소가 더해짐으로 인해 무게가 증가된 것으로 판단되며, 칼슘의 부족으로 인한 미반응 레늄산화물의 휘발이 크게 발생되지 않은 것으로 사료된다.

3. 결론

본 연구에서는 $Ca(OH)_2$를 이용한 레늄 포집반응에서 $Ca(OH)_2$와 레늄의 혼합비에 따른 포집특성과 반응온도에 따른 포집생성물의 특성을 파악하였다. $Ca(OH)_2$와 레늄의 반응 비를 1:2, 5:2로 달리하여 포집특성을 살펴본 결과 $Ca(OH)_2$를 이용한 레늄의 포집생성물은 $Ca(ReO_4)_2$와 $Ca_5Re_2O_{12}$가 생성됨으로 반응 비는 5:2로 하는 것이 칼슘의 부족으로 인한 미반응 레늄산화물의 휘발을 방지할 수 있었다. 추후 고화공정에서의 용이한 매질선정과 공정온도 도출을 위해서는 단일형태로의 포집생성물 전환 및 포집생성물에 대한 열적거동에 관한 연구가 필요할 것이라 판단된다.

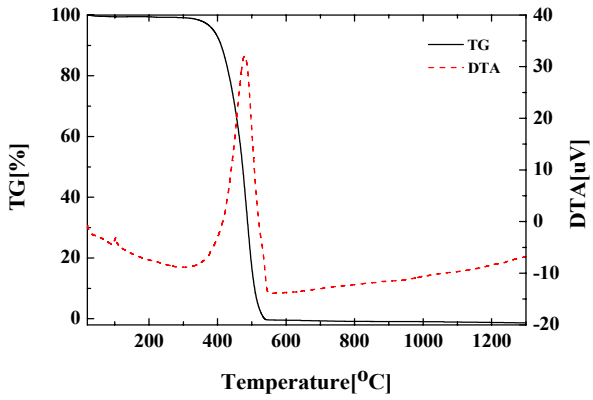

Fig. 1. TG/DTA curves of rhenium metal at oxygen atmosphere.

Table 1. Experimental conditions and weight changes after trapping reaction

Mole ratio (Ca:Re)	Initial sample Weight(g)	Temperature (°C)	Mass variation (g)	Mass variation rate(%)
1:2	5.01	350	-0.25	-4.99
		400	-1.17	-23.36
		500	-1.22	-24.36
		600	-1.27	-25.36
		700	-1.28	-25.56
		750	-1.27	-25.36
5:2	5.97	250	-0.06	-1.01
	5.97	300	0.31	5.19
	5.95	400	0.17	2.86
	5.97	500	0.18	3.01
	5.95	600	0.09	1.51
	5.99	700	0.04	0.67
	5.94	750	0.02	0.34

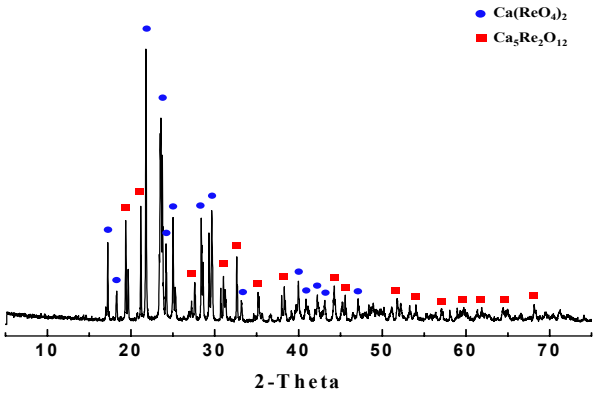

Fig. 2. XRD pattern of trapping product using Ca(OH)2 at 750℃(molar ratio Ca:Re=1:2).

4. 참고문헌

[1] H.S. Lee, G.I. Park, K.H. Kang, J.M. Hur, J.G. Kim, D.H. Ahn, Y.Z. Cho, E.H. Kim, "Pyroprocessing technology development at KAERI", Nucl. Eng. Technol., 43(4), 317-328(2011).

[2] J.J. Park, J.M. Shin, J.H. Kim and K.C. Song, "Trapping Characteristics of Rhenium Using Different Trapping Material", J. of the Korean Society of Thermophysical Properties, Vol. 2(2), 2008.

[3] J.H. Yang, J.M. Shin, C.H. Lee, M.H. Heo, M.K. Jeon, K.H. Kang, "Stabilization of Cs/Re trapping filters using magnesium phosphate ceramics", J. Radioanal. Nucl. Chem., 295(1), 211-219(2013).