

불소화 공정 비교 연구

A Study for the Comparison of the Hydrofluorination Methods

권상운, 김응호, 안병길, 유재형, 김정국, 박근일
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

요 약

사용후 핵연료 내에는 장수명 핵종들이 존재하며, 이를 장기간 보관하는 과정의 안전성 향상을 위해 장수명 핵종들을 분리하여 소멸처리 시키는 기술이 개발되어 오고 있다. 본 연구에서는 소멸처리로의 연료 제조과정중의 하나인 불소화 공정을 개발하기 위해, 두 종류의 불소화 방법을 비교하였다. 첫 번째 방법은 3상 반응법으로 불리며 불소화 대상인 금속 혹은 산화물을 용융염내에서 HF 기체와 반응시키는 방법이고, 두 번째는 기-고 반응법이며 금속 및 산화물을 HF 기체와 기-고 반응에 의해 불소화합물로 전환시킨 뒤 이를 용융염에 용해시키는 2 단계 공정이다. UO_2 와 CeO_2 , 그리고 Zr 금속을 두 방법으로 불소화시킬 때 UO_2 와 Zr 금속의 경우 기-고 반응법의 전환률이 약간 높았다. 3 상 반응법에서는 CeO_2 의 불소화 반응이 거의 진행되지 않았으며, 기-고 반응법에서는 반응이 효과적으로 진행되었다. 3상 반응법에서 불소화 반응의 진행이 어려운 이유는 반응에 필요한 수소 기체의 용융염에 대한 용해도 때문인 것으로 추정되었다.

Abstract

It has been studied on the transmutation of nuclear waste to reduce the long-term risks during the storage of the spent nuclear fuels, which contain the long-lived radioactive nuclides. In this study, two fluorination methods-3 phase reaction method and gas-solid reaction method-were compared to develop the fluorination process for the preparation of transmutation fuel. UO_2 and Zr were converted to fluorides by the both methods. CeO_2 was also converted to fluoride successfully by the gas-solid reaction method. However, hydrofluorination of CeO_2 did not proceed by the three phase reaction method, which was probably due to the extremely low solubility of HF in the molten fluoride salt.

1. 서 론

사용후 핵연료에는 반감기가 매우 긴 장수명 핵종들이 존재하고 있으며, 이들 원소들을 반감기가 짧은 원소로 전환시키면 장기간 보존에 따르는 부담을 크게 줄일 수 있다. 이 과정을 장수명 핵종 전환공정이라고 부르며, 장수명 핵종 원소들을 뽑아내어 핵연료로 제조한 뒤 원자로에서 핵분열 시키는 소멸처리(transmutation) 과정을 거쳐서 반감기가 짧은 원소로 전환시키는 기술이다 [1]. 소멸처리를 위해서는 사용후 핵연료 내에 존재하는 장수명 핵종군 원소들을 분리하고 소멸처리로의 연료에 적합한 형태의 물리, 화학적 형태로 전환시켜야 한다[2]. 즉 소멸처리로의 연료

를 제조하기 위해서는 사용후 핵연료 원소들 중에서 장수명 핵종이 분리되어야 하며, 분리 방법은 건식법과 습식법으로 대별된다.

건식법은 상대적으로 핵확산 저항성이 큰 바람직한 방법으로 여겨지며, 공정이 간단하고, 장치가 차지하는 용적이 적으며, 경제적이라는 장점이 있다[3,4]. 건식법은 주로 전기화학적인 방법(전해분리)에 의해 원소들을 분리하며, 매질은 수용액이 아닌 용융염이 사용된다.

건식법에서 사용하는 용융염은 공용점이 낮고, 중성자 흡수 단면적이 작아야 하는 조건이 있으며, LiF-BeF₂, LiF-CaF₂ 시스템 등의 불소계 용융염과 LiCl-KCl 시스템 등의 염소계 용융염이 제안되어 있다. 소멸치리로에 사용 가능한 연료의 형태는 고체와 용융염 연료 모두가 고려되고 있으며, 용융염 연료의 경우 LiF-BeF₂ 불소계 용융염이 핵적 특성이 우수하여, 미국의 Los Alamos National Lab(LANL) 등에서 선정된 바 있다[1].

전해분리를 위해서는 먼저 사용후 핵연료 원소들을 용융염 내에 불소화합물 형태로 용해시키는 작업이 필요하다. 따라서 사용후 핵연료 원소들의 불소화 공정이 개발되어야 한다. LANL에서는 불소화 공정으로 3 상 반응법을 제안하였다. 이 방법에서는 불소화 대상 원소를 용융염에 넣고, 기체 반응물인 HF를 용융염 내부로 공급함으로써 불소화 반응을 진행시킨다.

본 연구에서는 금속 및 산화물의 불소화 공정을 개발하기 위해 LANL에서 제안한 3상 반응법과 본 연구에서 제안한 기-고 반응법을 비교하고 그 특성을 조사하였다.

2. 실험

3 상 반응법과 기-고 반응법의 2 가지 반응법을 비교하기 위해 그림 1과 2에서처럼 장치를 제작하였다. 두 가지 장치는 비슷한 사양을 가지며, 기체 공급장치, 반응기 및 폐기체 중화 장치 등으로 구성된다. 그림 1에서처럼 3 상 반응법에서는 용융염을 취급하는 crucible이 있고, 상부에는 glove box를 설치하여 불활성 분위기가 유지되도록 하였다. 기-고 반응기는 그림 2에서처럼 직경 3인치(schedule #80), 길이 70cm의 모넬합금 튜브를 사용하여 제작하였고, 반응기의 가열을 위해 반응기 외부에 tubular furnace를 설치하였다.

반응기 입출구 플랜지의 기밀 유지를 위해서 테플론 가스킷을 이용하였고, 가스킷을 고열로부터 보호하기 위해 반응기 양끝에 수냉식 코일을 설치하고, 항온조로 연결하여 냉각수를 코일내부로 순환시켰다. 반응물은 99.9%의 직경 1.0 및 6.35 mm 크기의 Zr 금속과 99.99%의 무수 HF기체가 이용되었으며, HF 기체는 Ar 기체와 혼합하여 공급하였다. 기체 반응물인 HF기체와 희석기체인 Ar기체의 유량은 각각 mass flow controller를 이용하여 제어하였다. HF기체의 경우 실린더에 들어 있는 액체 상태의 HF를 약 70°C로 가열하여 기체만을 조심스럽게 300 ml의 buffer chamber로 이송한 뒤 다시 100°C로 온도를 올려서 mass flow controller에 공급하였다. HF 기체 및 Ar 기체의 혼합은 각 기체가 mass flow controller를 지난 후에 이루어 졌다. 공급된 혼합기체의 총 유속은 100 - 500 Nml/min으로 변화시켰으며, HF 기체의 몰 분율은 0.083 - 0.5의 범위에서 변화시켰다. 매 실험 때마다 고체 반응물 약 1g을 모넬합금 재질로 제작한 crucible에 담아 반응기에 넣었다. 반응 시간은 10- 600 min 그리고 반응 온도는 400- 700°C의 범위에서 변화 시켰다.

삼상 반응 실험은 반응기인 crucible 내부에 pellet 형태의 고체 반응물을 넣고, 반응 온도까지 가열한뒤, 기체 반응물인 HF를 공급하였다. 반응이 끝나면 전환률 계산을 위해 용융염의 용질 농도를 ICP를 이용하여 측정하였다.

기-고 반응실험은 먼저 고체반응물을 반응기에 넣고, Ar 기체를 공급하면서 반응 온도까지 가열하였고, 반응 온도에 이른 뒤에도 잔존하는 수분 등의 제거를 위해 1시간 정도 Ar 기체를 공급하면서 온도를 유지하였다. 전환률은 Zr의 경우 반응 전후의 질량 변화로 계산하고, 이를 확인하기 위하여 반응생성물을 질산에 녹인 후 ICP를 이용하여 농도를 측정하였다. 또 XRD를 사용하여

불소화합물로의 전환 여부를 확인하였다. 희토류 원소의 경우에는 XRD의 특정 피크의 크기 변화를 이용하는 ESM(External Standard Method) 방법을 이용하여 전환률을 측정하였다. 반응기 출구로 배출되는 미반응 HF기체의 처리를 위해, 배출가스를 water bed를 통과시킨 후 KOH bed에서 중화 시켰다. 또 HF 기체의 독성이 심하기 때문에 모든 실험은 walk-in type hood 내에서 수행하였다.

3.결과 및 고찰

건식법에 의해 장수명 핵종들을 분리하는 하는 과정은 나라마다 약간씩 차이가 나며, 한국원자력 연구소에서 잠정적으로 불소용융염을 선정하고 그림 3에 나타난 분리공정을 제안하였다. 첫 번째 단계가 불소화 공정이고, 이 공정은 금속 혹은 금속 산화물을 불소용융염 형태로 변환시키는 과정이다. 제조된 불소 용융염은 전해정련, 전해제련 및 환원추출 등의 전기화학적 공정을 거치면서 소멸처리로의 연료에 필요한 원소들만 남게 된다. 불소화 공정은 다음 공정인 전기화학적 공정에서 취급하게 될 여러 성분이 용해되어 있는 불소 용융염을 제조하는 중요한 공정이다. 불소화 공정은 금속과 금속 산화물들을 불소화 시킨 후 제조된 불소화합물을 기초 불소용융염(LiF-BeF₂)에 용해하는 과정이다.

본 연구에서는 사용후 핵연료 혹은 고준위 방사성 폐기물에 포함된 핵종들의 불소화 특성을 조사하기 위하여, 몇 가지 대상 원소를 선정하였다. Zr은 우라늄과 그 성질이 유사하고, 핵연료의 cladding material로 사용되고 있어서 불소화 특성조사의 대상원소로 선택되었다. Zr과 HF기체 및 UO₂ 와 HF의 반응식은 다음과 같으며, Gibbs 자유에너지 값으로 판단하면 매우 넓은 온도 범위에서 반응이 가능하다고 볼 수 있다.

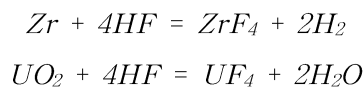
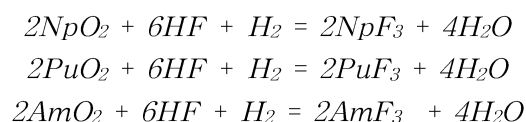


그림 4에 두 가지 방법을 이용한 UO₂의 불소화 반응 실험 결과를 나타내었다. 반응시작 3 시간 후 3 상 반응법에서는 전환률이 약 23% 정도였고, 기-고 반응법에서는 약 30% 정도의 전환률이 얻어졌다. Zr 금속의 경우에도 기-고 반응법에서 약간 더 높은 전환률이 얻어졌다. 그러나 두 방법 각각은 장단점을 가지고 있기 때문에 어느 방법을 선택할 것인지는 여러 가지 사항이 고려되어야 한다. 우선 3 상 반응법은 용융염내에서 직접 반응이 이루어지므로 반응 장치가 간단하다는 장점이 있다. 기-고 반응법은 기체 반응물의 유량 제어가 3 상 반응법에 비해 용이하였으며, 전환률이 더 높기 때문에 조업 온도를 낮출 수 있다는 것을 알 수 있었다.

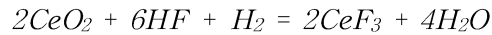
사용후 핵연료에 존재하는 반감기가 긴 장수명 핵종들 중에서 actinide 족 원소인 Np, Pu, Am 등의 산화물이 불소화 되기 위해서는 수소가 필요하며, 그 반응식은 아래와 같다. 이는 다음과 같이 반응중 원자수가 4에서 3으로 변하기 때문이다.



위의 반응들에 대한 Gibbs free energy 변화를 조사해보면 그림 5와 같다. 그림에서처럼 위의 반응들은 Gibbs free energy 변화 값이 음수로 나타나 열역학적으로 반응이 잘 진행될 수 있음을 알 수 있다. 그러나 그림 5에 나타난 것처럼 반응생성물이 4가 원소로 되기 위한 반응식에서

는 Gibbs free energy 변화 값이 양의 값을 가져서 반응이 진행될 수 없다.

CeO₂의 경우에도 위의 경우와 동일한 거동을 나타내기 때문에 본 연구에서는 희토류 원소들 중에서 Ce를 선택하여 대체물질(surrogate material)로 이용하였으며, CeO₂의 불소화 반응식은 다음과 같다.



Gibbs자유에너지로 판단하면 이 반응은 넓은 온도 범위에서 반응 가능한 것으로 예측되며, 550°C에서의 Gibbs자유에너지 값은 약 444 KJ/mol이다.

그림 6에 3 상 반응법과 기-고 반응법을 이용한 CeO₂의 불소화 반응 실험 결과를 나타내었다. CeO₂의 불소화 반응은 기-고 반응법에서는 그림에서처럼 약 4 시간 후에는 반응이 종료되었으며, 효율적으로 불소화 반응이 진행되었다. 반면 3 상 반응법에서는 4 시간 후에도 약 0.2% 정도의 전환률을 나타내었다. 따라서 3 상 반응법으로는 위에 제시한 원소들의 불소화는 불가능하거나, 장시간이 소요됨을 알 수 있었다. 이처럼 3 상 반응법에서 반응이 느려진 이유는 용융염내에 HF 및 수소 가스가 용해되어 반응하지만 이들 기체의 용해도가 매우 작아서 반응 속도가 느려진 것으로 추정된다. 67% LiF-33% BeF₂ 용융염에 대한 HF의 용해도는 20ppm에 불과한 것으로 보고 되어 있다.

이상의 결과들을 종합해보면, 불소화 공정의 개발을 위하여 3 상 반응법의 타당성을 실험적으로 확인하고, 본 연구에서 새로 제안한 기-고 반응법을 비교하였으며, 그 결과 기-고 반응법이 더 효과적으로 금속 및 산화물 원소들을 불소화 시킬 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 불소화 공정 개발을 위해서는 더 많은 원소를 도입하여 확인 실험을 수행하고, 계속적인 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

한편 귀금속은 불소화 반응이 잘 일어나지 않는 안정한 금속으로, 이를 실험에 의해 확인하기 위하여, Ag와 Pd를 선정하고 위의 두 가지 불소화 방법을 이용하여 불소화 반응실험을 수행하였다. 반응온도는 300-700°C의 범위에서 변화시켰으며, 반응 시간을 7시간까지 변화시켰다. 이들 두 원소는 여러 온도에서 장시간 반응시켜도 불소화 반응이 일어나지 않음을 XRD로 확인할 수 있었다.

4. 결론

장수명 핵종 원소의 불소화 반응에 대한 연구를 수행하여 다음의 결과를 얻었다.

- 1) 3 상 반응법과 본 연구에서 제안한 기-고 반응법을 실험적으로 비교하여 평가하였다.
- 2) 불소화 반응식에 수소가 필요한 원소들은 3 상 반응법으로 불소화 반응이 거의 진행되지 않았다.
- 3) 기-고 반응법은 공정이 다소 복잡하다는 단점이 있지만, 금속 및 산화물의 불소화 반응에 효과적이었다.

*감 사: 본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사 드린다.

참고문헌

- [1] H. J. Dewey, The Accelerator Transmutation of Waste Concept Overview, Report

- LA-UR-93-2895, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, USA (1993).
- [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).
- [3] L. Coch, Role of Pyrochemistry in Advanced Nuclear Energy Generating System, Proceedings of Workshop on Pyrochemical Separations, 2-1, Avignon, France (2000).
- [4] M. Salvatores, Assessment of Pyrochemical Processes for Separation/ Transmutation Strategies, Report PG-DRRV/Dir/00-92, Commissariat a l'Energie Atomique, France (2000).

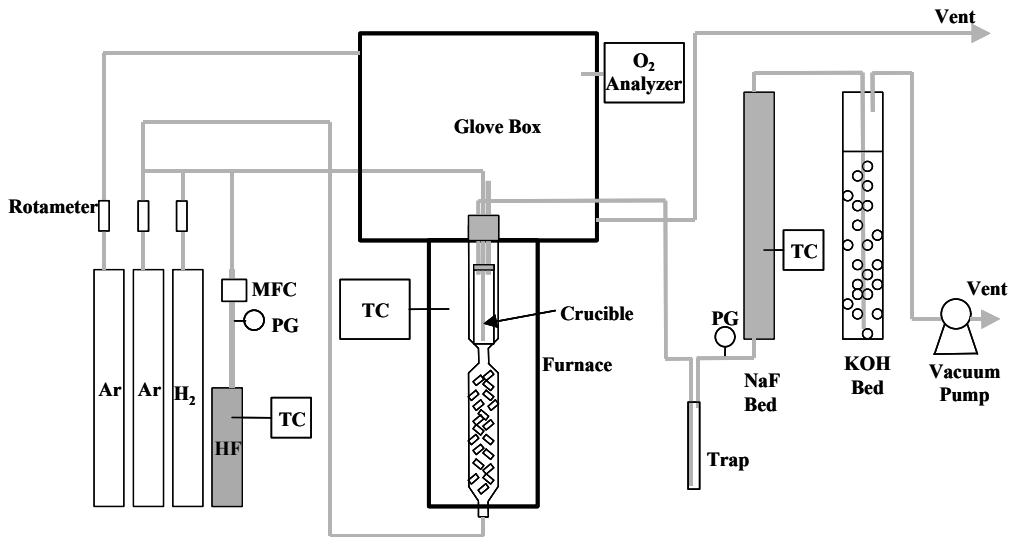


그림 1. 삼상 불소화 반응 실험 장치

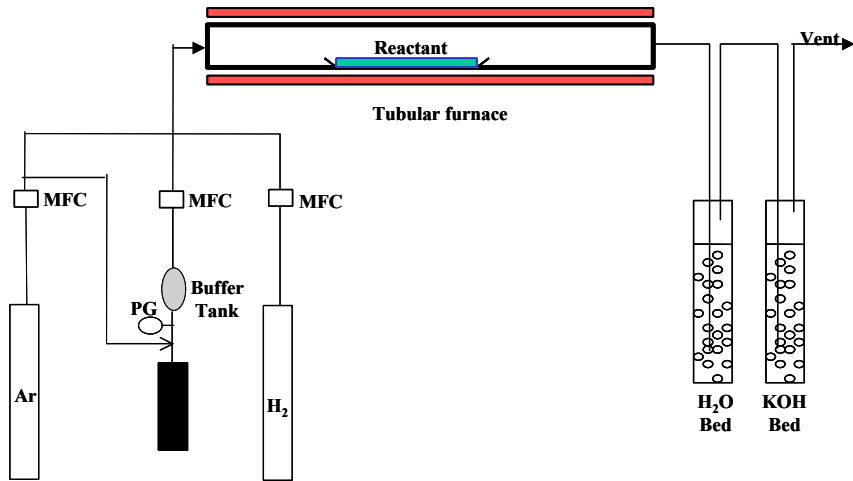


그림 2. 기-고 반응 불소화 반응 실험 장치

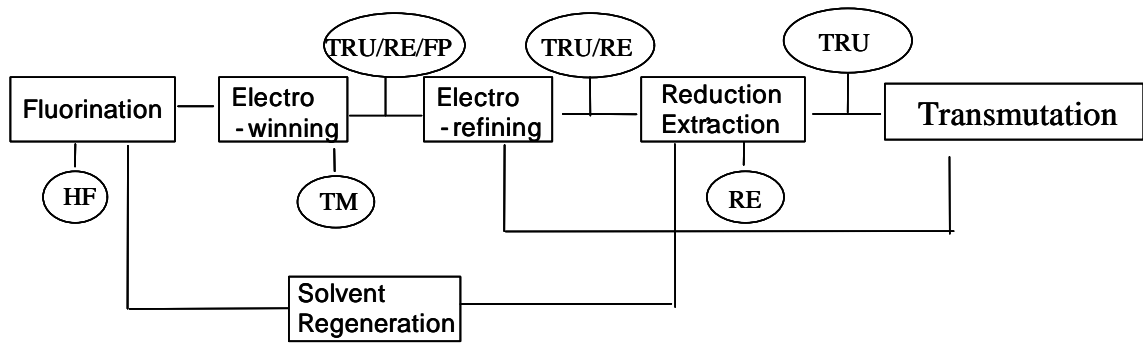


그림 3. 장수명 핵종 전환공정

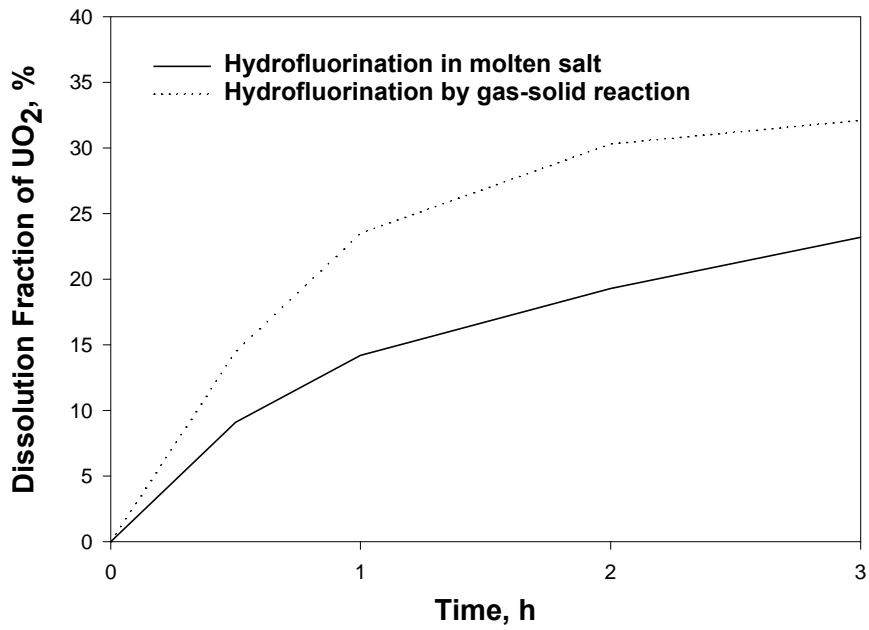


그림 4. UO₂의 불소화 전환률

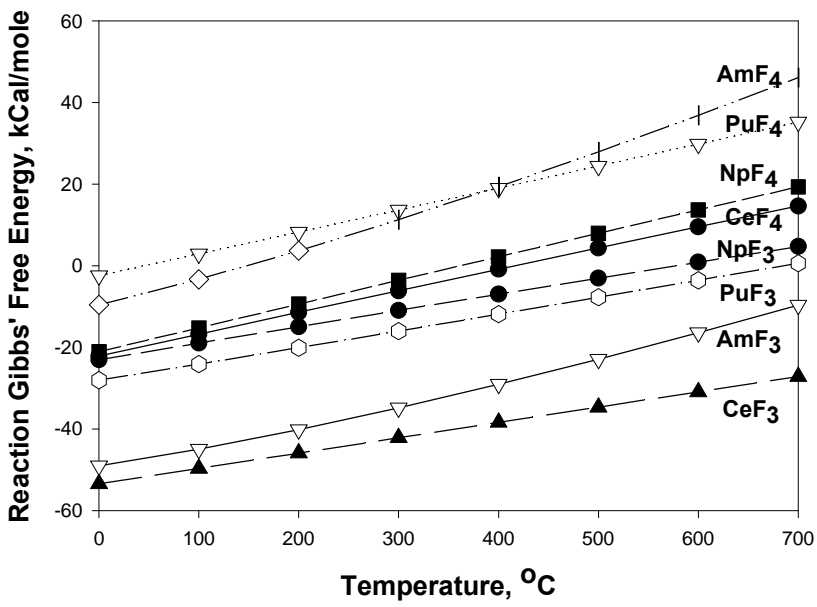


그림 5. Minor actinide 원소들의 Gibbs free energy 변화

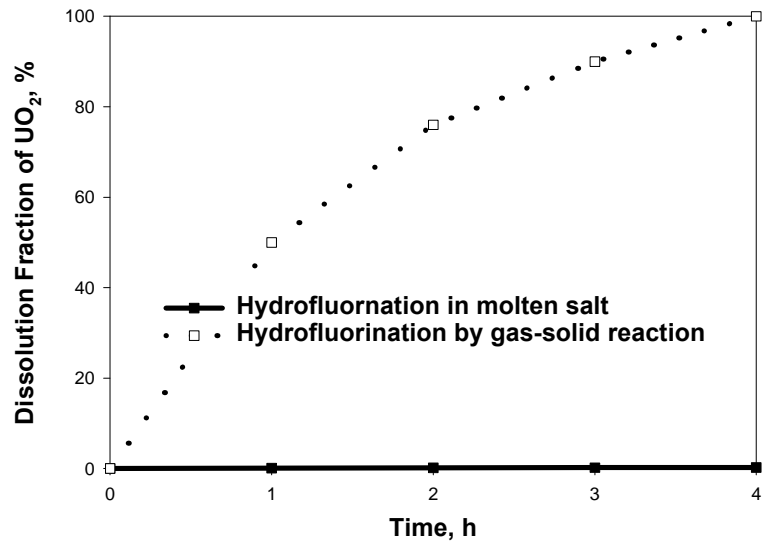


그림 6. CeO_2 의 불소화 전환률