

장수명 핵종 원소의 불소화 반응 연구

A Study on the Hydrofluorination of Long-lived Radionuclides

권상운, 김응호, 안병길, 유재형, 김병호
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, 지르코늄, 희토류 원소 및 귀금속 분말을 대상으로 하여 불소화 특성을 조사하였다. 분말의 불소화를 위해 기-고 반응법을 이용하여 모넬 반응기에서 고체 반응물과 불화수소 희석기체를 반응시켰다. Zr, Nd₂O₃ 및 Eu₂O₃의 전환률은 온도의 증가에 따라 커졌으며, 기-고 반응법은 불소화 반응에 효과적임을 알 수 있었다. Zr, Nd₂O₃ 및 Eu₂O₃ 분말 입자의 불소화 반응에 대한 반응 모델은 각각 3-dimensional diffusion-controlled model, nucleation and growth model, 그리고 order of reaction model을 따르는 것으로 밝혀졌다. Zr의 경우 선정된 모델을 이용하여 완전 불소화 시키는데 1mm 입자의 경우 11시간, 그리고 10mm 입자의 경우에는 1,140시간이 소요되는 것으로 계산되었다. 귀금속 원소는 불소화 반응이 일어나지 않았으며, 따라서 제조된 불소화합물을 기초 용융염에 용해하는 과정에서 장수명 핵종과 분리가 용이하다는 것을 알 수 있었다.

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, it was studied on the fluorination characteristics of zirconium, rare earth oxides, and noble metals to develop the fluorination process for the preparation of transmutation fuel. Solid powders were reacted with diluted hydrogen fluoride gas to produce metal fluorides in the monel tubular reactor. The fractional conversion of Zr, Nd₂O₃, and Eu₂O₃ was increased with the increasing reaction temperature and the gas-solid reaction method was effective for the fluorination of metals or metal oxides. Among the various gas-solid reaction models, 3-dimensional diffusion-controlled model, nucleation and growth model, and order of reaction model were suitable for the reaction of Zr, Nd₂O₃, and Eu₂O₃ powders, respectively. It was calculated from the model that 11 and 1140 hours are required to fluorinate the zirconium sphere of 1 and 10 mm diameter, respectively. It was found that the noble metal powders were not reacted with hydrogen fluoride and they could be easily separated from the long-lived radioactive nuclides during the dissolution of prepared fluorides.

1. 서론

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 연료를 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. 소멸처리로에 사용 가능한 연료의 형태는 고체와 용융염 연료 모두가 고려되고 있으며, 용융염 연료의 경우 LiF-BeF₂불소계 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. 사용후 핵연료의 불소화를 위해서는 각각의 원소들에 대한 불소화 반응 특성이 먼저 연구되어야 한다. 본 연구에서는 불소화 방법으로 HF 기체와 금속 입자를 직접 반응시키는 기-고 반응법을 선정하였다. 기-고 반응법을 이용하려면 기-고 반응에 의해 원소들을 불소화시킨 후 제조된 불소화합물을 용융염에 용해시키는 과정의 2단계 공정이 필요하다. 이 방법은 용융염 내에서 불소화 반응과 반응생성물의 용해가 동시에 이루어지는 방법에 비하여 다소 복잡하지만 반응기체의 유량제어가 용이하고, 반응온도가 비교적 낮다는 장점이 있다.

본 연구에서는 사용후 핵연료에 포함된 여러 성분들 중 희토류 원소, 우라늄과 특성이 유사한 Zr 그리고 불소화 반응에 안정한 원소인 백금족 원소들을 선정하여 불소화 반응의 특성을 조사하였다.

2. 실험

금속 및 산화물을 불소화합물로 전환시키기 위하여, 대상 입자와 HF 기체를 반응시켰다. 불소화 연구에 사용한 실험 장치는 그림 1에서처럼 기체 공급장치, 기-고 반응기 및 폐기체 중화 장치 등으로 구성된다. 기-고 반응기는 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 Ar 기체의 유량은 각각 mass flow controller를 이용하여 제어하였다. HF기체의 경우 실린더에 들어 있는 액체 상태의 HF를 약 70℃로 가열하여 기체만을 조심스럽게 300 ml의 buffer chamber로 이송한 뒤 다시 100℃로 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 변화시

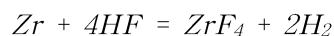
켰다. 매 실험 때마다 고체 반응물 약 1g을 모넬합금 재질로 제작한 crucible에 담아 반응기에 넣었다. 반응 시간은 10- 600 min 그리고 반응 온도는 400- 700°C의 범위에서 변화 시켰다.

실험은 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 2에 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 핵종 들의 불소화 특성을 조사하기 위하여, 몇 가지 대상 원소를 선정하였다. Zr은 우라늄과 그 성질이 유사하고, 핵연료의 cladding material로 사용되고 있어서 불소화 특성조사의 대상원소로 선택되었다. Zr과 HF기체의 반응식은 다음과 같으며, Gibbs자유에너지는 0°C에서 -719, 500°C에서 -543, 그리고 1,000°C에서 -380 kJ/mol이다. 따라서 Gibbs 자유에너지 값으로 판단하면 매우 넓은 온도 범위에서 반응이 가능하지만, 반응속도 등을 고려하여 실제로 반응이 효율적으로 이루어질 수 있는 온도범위가 찾아져야 한다.



직경 1mm 크기의 Zr 입자를 여러 온도에서 불소화 시키는 과정에서 시간에 따른 전환률을 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서처럼 직경 1 mm인 입자의 600°C에서의 전환률이 1시간 후 약 46%이며, 50%에 이르는데 약 1시간20분이 소요되었다. 이보다 온도가 낮으면 전환률이 점차 낮아졌으며, 전환률이 50%에 이르는 시간이 550°C와 500°C에서 각각 약 2시간 30분과 3시간 30분으로 늘어났다. 이로부터 반응 온도가 상승하면 반응속도 측면에서 유리해질 것으로 예상되지만, 반응온도가 700°C 이상이 되면 반응 생성물인 ZrF₄의 일부가 승화되어 반응기 벽에 고착되는 현상이 발견되었다. 따라서 Zr의 불소화 공정은 이보다 낮은 온도에서 운전되어야 한다는 것을 알 수 있었다. 그림 4에 직경이 다른 두 가지 입자의 시간에 따른 전환률을 나타내었다. 직경 6.35 mm인 입자의 경우 5시간이 흘러도 약 15%에 불과하였으며, 이처럼 입자 크기에 따라 불소화 시키는데 소요되는 시간이 크게 달라진다는 결과를 얻었다. 이상의 결과를 종합해보면 Zr 입자 크기와 반응온도를 적절하게 조절하면 기-고 반응법은 Zr 금속을 불소화합물로 전환시키는 효과적인

인 방법으로 사료된다.

반응 속도를 알아보기 위해 먼저 적합한 모델을 선정하는 작업이 필요하며, 본 연구에서는 reduced time - 전환률 곡선을 이용하여 일반적으로 많이 이용되는 기-고 반응 모델들을 대상으로 실험 값과 가장 가까운 모델을 선정하였다[5]. 기-고 반응에서 사용되는 주요 반응 모델들과 각 모델들의 반응률과 반응속도에 관련된 식을 표 1에 정리하였다. 고려한 모델들은 diffusion controlled model, phase boundary model, order of reaction model 그리고 nucleation and growth model 등이었다. 그림 5에 위의 모델에 해당하는 reduced time과 전환률의 관계 곡선을 나타내었으며, 본 연구의 실험결과 얻어진 실험치와 비교한 결과 Ginstling과 Brounshtein이 제시한 3-dimensional (3D) diffusion- controlled model과 가장 잘 일치하였다. 3-D diffusion - controlled model의 전환률과 반응시간의 관계가 다음의 식을 따른다.

$$D(\alpha) = (1-2\alpha/3)(1-\alpha)^{2/3} = (k/r^2)C_{HF}t \quad (1)$$

여기서 α 는 전환률, k 는 속도상수, r 은 고체반응물(sphere)의 반경, C_{HF} 는 반응기체중 HF의 몰분률 그리고 t 는 시간을 나타낸다. (1)식을 실험치와 비교할 때, reduced time($t/t_{0.5}$) 스케일을 이용하는 것이 편리하며, $t_{0.5}$ 는 $\alpha = 0.5$ 에 상응하는 시간을 의미한다. $\alpha = 0.5$ 일 때

$$D(0.5) = 0.0367 = (k/r^2)C_{HF}t_{0.5} \quad (2)$$

이 되며, (1)식과 (2)식으로부터

$$D(\alpha) = 0.0367C_{HF}(t/t_{0.5}) \quad (3)$$

가 얻어진다.

(1)식 혹은 (3)식을 이용하여 속도상수 k 를 구할 수 있다. 실험결과를 이용하여 각 온도별로 속도상수를 구했으며, (1)식 (2)식을 각각 이용하여 구한 속도상수는 일치하였다. (1)식을 이용하여 Zr 입자가 100% 전환되기 위해 필요한 시간을 예측하였으며, 반응 온도가 600°C일 때 Zr 입자의 직경에 따라 계산된 소요시간은 직경이 1 mm 일 때는 약 11시간, 6.35 mm일 때 460시간 그리고 직경이 10 mm이면 약 1140시간이 소요될 것으로 예상된다. 이 결과로부터 불소화 공정의 반응 소요시간 단축을 위해 사용후 핵연료를 분쇄하는 과정에서 되도록 입자의 크기를 작게 하여야 한다는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 사용후 핵연료에 포함된 여러 성분들 중 희토류 원소를 대표하여 Nd_2O_3 와 Eu_2O_3 를 위에서도 같은 방법으로 불소화 특성을 조사하였다. Nd_2O_3 와 Eu_2O_3 입자를 여러 온도에서 불소화 시키는 과정에서 시간에 따른 전환률을 그림 6과 8에 각각 나타내었다. Nd_2O_3 는 300°C에서 약 15분 후에, 그리고 Eu_2O_3 는 400°C에서 10분 이내에 불소화 반응이 종결되었다. 두 경우 모두 불소화 반응이 비교적 빠른 속도로 진행되었음을 알 수 있다. 이들 원소의 반응 특성을 조사하기 위해 기- 반응 모델을 조사하였으며, 그 결과를 그림 7과 9에 각각 나타내었다. Nd_2O_3 의 경우 nucleation and growth model, 그리고 Eu_2O_3 의 경우 order of reaction model을 따르는 것으로 밝혀졌다. 두 모델에 대한 반응 속도상수와 농도 그리고 반응시간 등의 관련식이 표 1에 정리되어 있으며, 이를 이용하면 속도 상수를 구할 수 있고, 이로부터 반응 소요 시간을 예측할 수 있다.

귀금속은 불소화 반응이 잘 일어나지 않는 안정한 금속으로, 이를 실험에 의해 확인하기 위하여, Ag와 Pd을 선정하여 불소화 반응실험을 수행하였다. 반응온도는 300-700°C의 범위에서 변화

시켰으며, 반응 시간은 7시간까지 변화시켰다. 이들 두 원소는 여러 온도에서 장시간 반응시켜도 불소화 반응이 일어나지 않음을 XRD로 확인할 수 있었다. 그림 10은 Ag와 HF 기체를 여러 온도에서 반응시킨 뒤 반응전후의 XRD pattern을 나타낸다. 반응 전과 후의 XRD pattern의 변화가 전혀 없었으며, 이는 반응이 일어나지 않았음을 의미한다. 따라서 귀금속 원소의 경우 불소화 다음 공정인 전해분리 공정에서 용융염에 용해되지 않아 분리가 용이할 것으로 예측할 수 있다.

4. 결 론

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

- 1) 기-고 반응법은 금속 및 산화물의 불소화 반응에 효과 적이었으며, 온도 상승에 따라 전환률이 증가하였다.
- 2) Zr, Nd₂O₃ 및 Eu₂O₃ 분말 입자의 불소화 반응에 대한 반응 모델은 각각 3-dimensional diffusion- controlled model, nucleation and growth model, 그리고 order of reaction model을 따른다.
- 3) Zr입자의 직경에 따라 계산된 소요시간은 직경이 1 mm 일 때는 약 11시간, 6.35 mm 일 때 460시간 그리고 직경이 10 mm이면 약 1,140시간이 소요될 것으로 예상된다.
- 4) 귀금속 원소는 불소화 반응이 일어나지 않았으며, 따라서 귀금속 원소들은 제조된 불소 화합물을 용융염에 용해하는 과정에서 분리가 가능하다.

*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).
- [5] J. H. Sharp, G. W. Brindley, and B. N. N. Achar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 379 (1966).

표 1. 기체-고체 반응 모델

Reaction model	Equation
Diffusion controlled reaction (Ginstling & Brounshtein)	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3} = (k/r^2)Ct$
Phase boundary controlled reaction	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = (k/r^2)Ct$
Order of reaction	$\ln(1-\alpha) = -kt$
Avrami- Erofeev equation	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt$

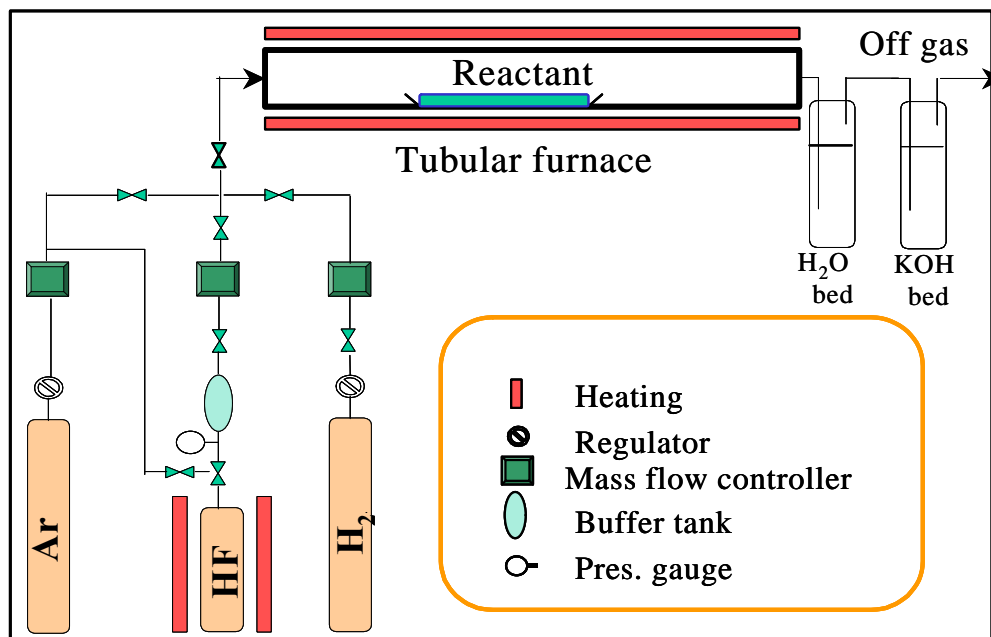


그림 1. 불소화 반응 실험 장치

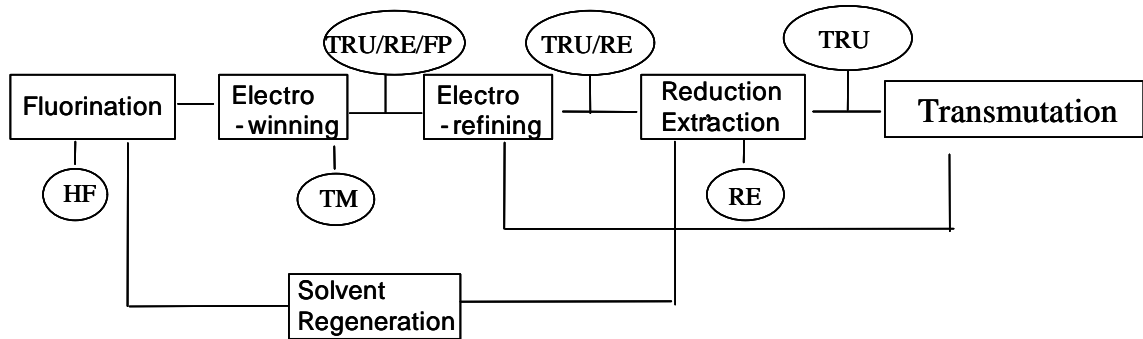


그림 2. 장수명 핵종 전환공정

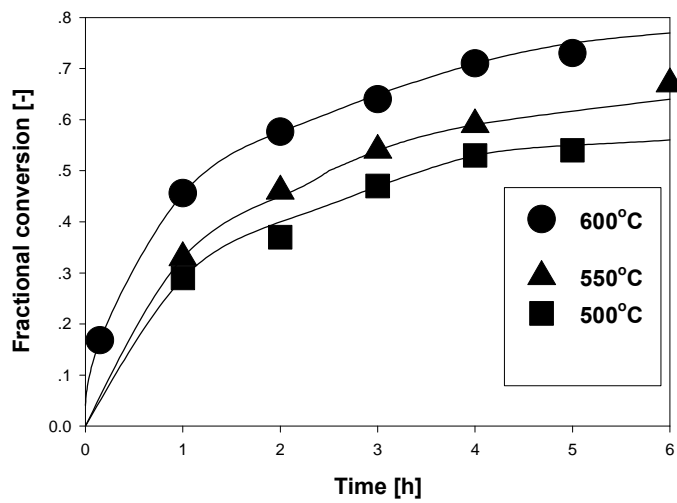


그림 3. Zr의 불소화 전환률 [입자크기: 1mm]

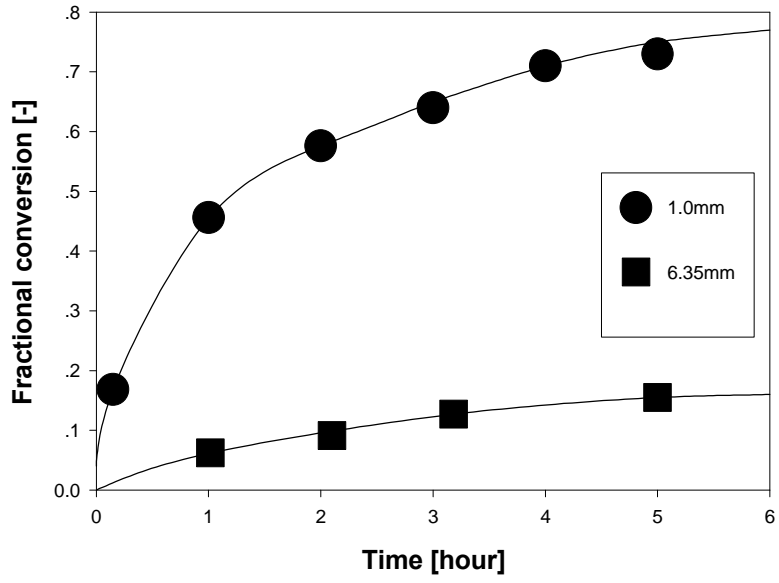


그림 4. Zr의 불소화 전환률[600°C]

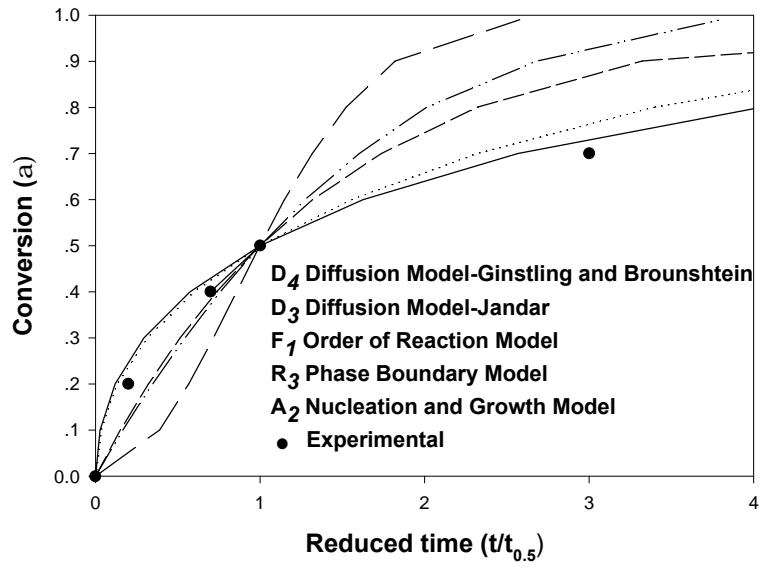


그림 5. Zr의 불소화 반응 모델

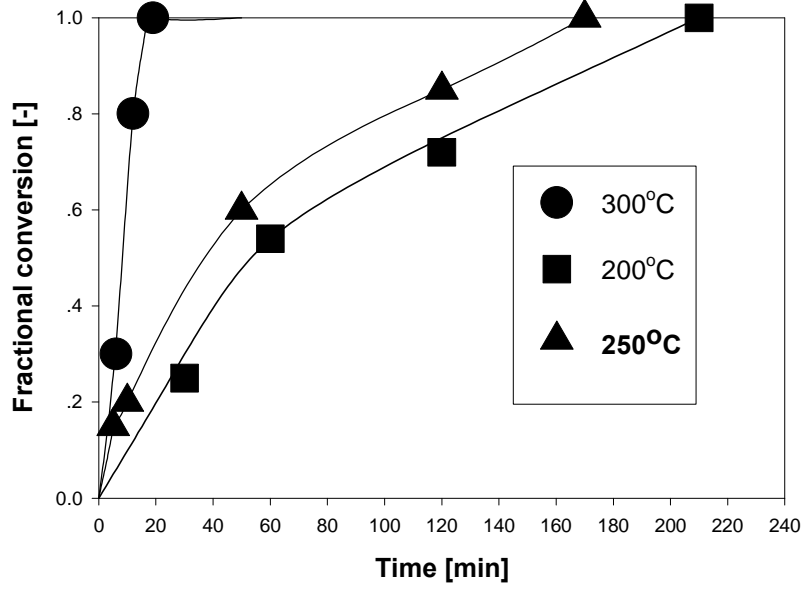


그림 6. Nd_2O_3 의 불소화 전환률

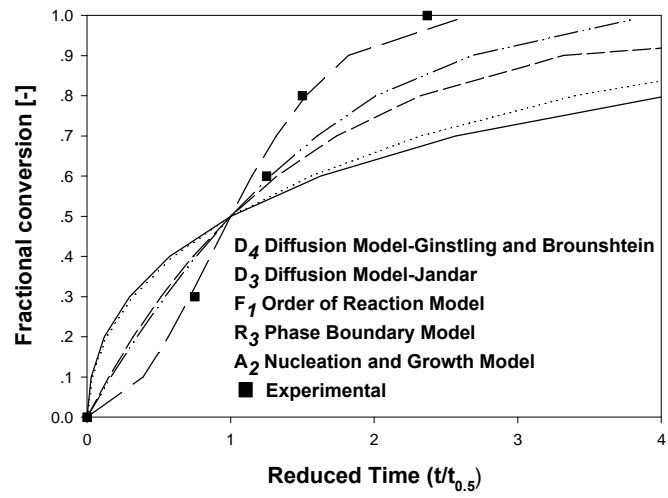


그림 7. Nd_2O_3 의 불소화 반응 모델

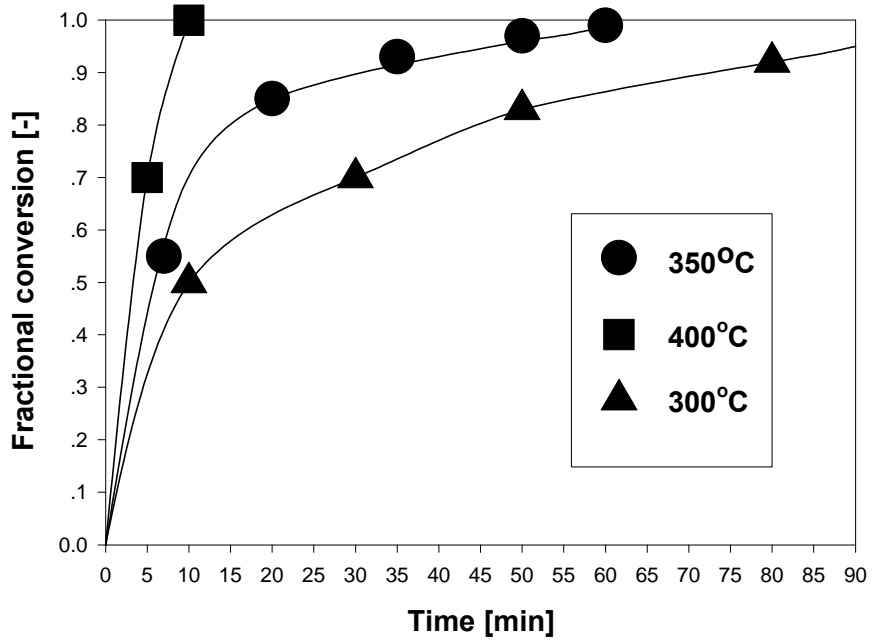


그림 8. Eu_2O_3 의 불소화 전환율

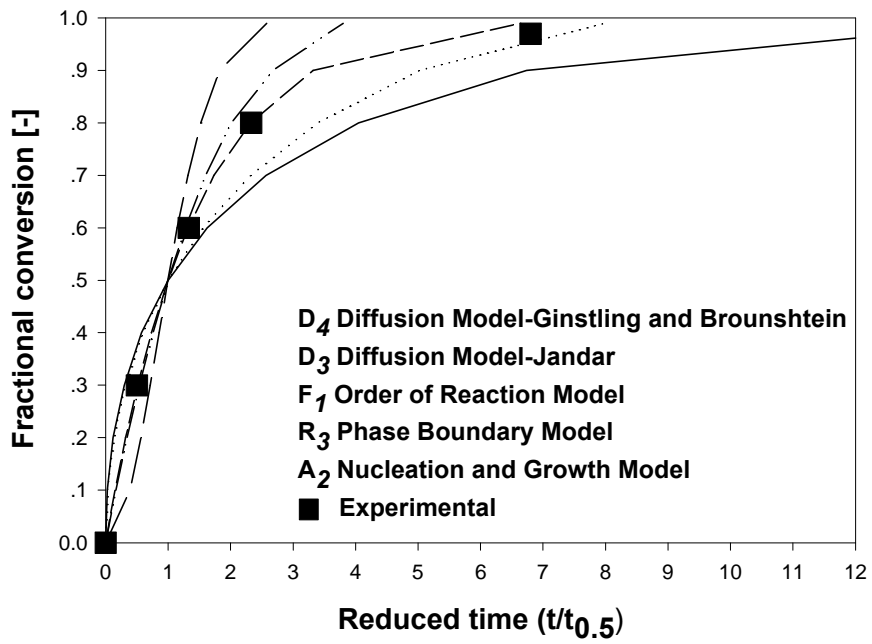


그림 9. Eu_2O_3 의 불소화 반응 모델

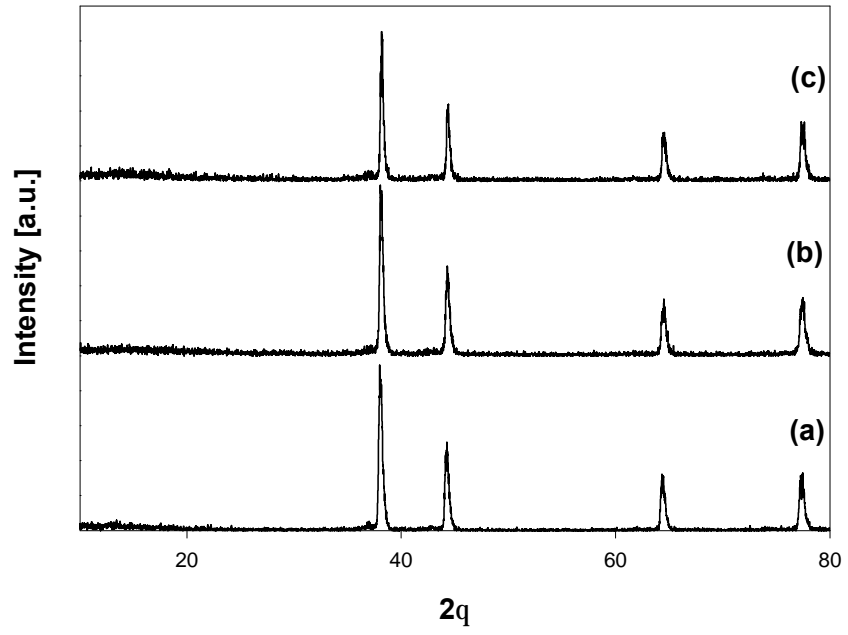


그림 10. Ag의 불소화 반응 전후의 XRD pattern
[(a)Ag powders, (b)fluorination at 500°C, 7h,
(c)fluorination at 700°C, 7h]