

2001 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

LiF-BeF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub> 용융염에서 Pyrohydrolysis에 의한 ZrO<sub>2</sub>산화물 제조  
- 반응시간과 H<sub>2</sub>O 공급속도의 영향-

Production of ZrO<sub>2</sub> oxide by Pyrohydrolysis in LiF-BeF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub> Molten Salt  
- Effect of the Reaction Time and the H<sub>2</sub>O Feed Rate-

우문식, 유재형, 권수한\*

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150.

충북대학교\*

충북 청주시 흥덕구 개신동 산 48.

요 약

LiF-BeF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub>(63-30-7mol%) 용융염에 수증기를 공급하여 ZrF<sub>4</sub>를 600℃에서 열가수분해 시켜 ZrO<sub>2</sub> 산화물로 전환시켰다. 이때 반응시간과 H<sub>2</sub>O 공급속도에 따라 전환율과 결정의 모양을 확인하였다. 3시간 동안 반응 시 전환율은 97%이었고, 반응기 내부에 온도차가 클수록 결정입자는 수백 μm 정도의 판상형으로 성장하였다.

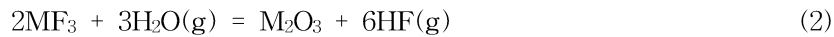
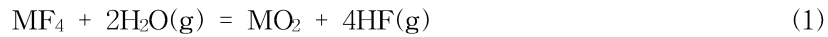
### Abstract

ZrO<sub>2</sub> oxide was conversion from ZrF<sub>4</sub> with supply steam in LiF-BeF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub> (63-30-7mol%) molten salt at 600℃. In this time, conformed the conversion rate and the morphology of ZrO<sub>2</sub> crystal. Conversion rate was 97% at reaction for 3 hours. And particle size increases with increasing temperature gradient of reactor inside.

### 1. 서 론

장수명핵종(long-lived nucleus)을 소멸처리하는 기본적인 기술개념은 가속기나 원자로에서 발생하는 고에너지의 양성자나 중성자를 중 원소(heavy element)에 충돌시켰을 때 일어나는 핵파쇄 반응을 이용한다<sup>1</sup>. 이때 핵변환을 시키고자하는 방사성 폐기물을 원자로에 운반하기 위하여 용융(melt) 상태로 만들어 사용하며, 주로 사용하는 용융염계(molten salt system)는 알칼리 토족을 할로젠(F, Cl)화시켜 사용한다. 그리고 이 원자로의 중성자 효율을 향상시키기 위하여 연료로 사용하는 용융염으로부터 중성자 단면적이 큰 원소를 제거하는 것이 필수적이다<sup>2</sup>. 제거방법으로는 크게 습식법(wet process)과 건식법(dry process)이 있다. 그 중 건식법은 산화물 침전법<sup>2</sup>, 전기화학적방법<sup>3</sup>, 환원추출법<sup>4</sup>등이 있으며, 이들 방법 중 산화물 침전법은 크게 두 가지 방법이 있다. 첫째 방법은 용융염 욕(molten salt bath)에 용융되어있는 금속을 분리하기 위하여 용융염 욕에 산화물(예, BeO, MgO, CaO)을 주입하면 주입된 산화물 입자표면에 금속원소가 부착되어 산화물과 함께 공침전되는 방법<sup>5</sup>이 있으며, 둘째 방법은 고온에서

용융염 욕에 용융되어 있는 금속할로겐화합물(예,  $ZrF_4$ ,  $ZrCl$ )을 증기(steam)와 열가수분해(pyrohydrolysis)시켜 금속 산화물형태로 전환시켜 침전분리 시킨다<sup>6</sup>. 이때 금속할로겐 화합물이 스팀과 열가수분해 시 Gibbs 자유에너지( $\Delta G$ )값이 차이가 있으면 반응온도에 차이가 있게 된다. 따라서 특정 금속화합물을 분리하기 위하여 반응온도를 일정하게 조절하면 선택적으로 스팀과 반응하여 금속산화물을 얻게된다. 불소화합물의 경우 예상되는 주요 반응식은 식(1), (2)와 같다.



여기서 M은 금속을 표시하고, g는 기체를 의미한다. 상기 반응식과 같이 제조된 금속산화물은 일반적으로 용융염 중에서 용해도가 매우 낮기 때문에 용융염으로부터 석출되며 밀도 차이에 의하여 침전이 일어난다. 지금까지 열가수분해 반응에 의한 산화물 침전 분리 연구는  $LiF$ - $BeF_2$ - $ThF_4$  용융염 중에서  $PaF_3$ 를 분리하기 위하여 실험한 예는 있으나<sup>2</sup>, 금속의 분리공정 개념을 가지고 연구한 결과는 아직 보고된 적이 없다. 단 1997년 러시아 VNIPIET연구소에서 처음으로 개념적인 공정만을 제시하고 있는 정도이다. 따라서 본 실험실에서 가능성을 확인하기 위하여 600°C에서  $LiF$ - $BeF_2$  용융염에 용융된  $ZrF_4$  화합물을 스팀과 열가수분해시켜  $ZrO_2$  산화물을 제조하는 실험을 수행하였다. 그리고 열가수분해 시  $ZrF_4$ 가  $ZrO_2$  산화물로 전환되는 전환율과 생성물의 결정입자 모양의 변화에 반응시간과 수증기의 공급속도의 영향을 파악하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 장치

#### 2.1.1. $ZrO_2$ 산화물제조 장치

본 실험에서 사용한 실험 장치 사진 및 개략도는 Fig.1과 Fig.2와 같다. 주요 구성 부분으로는 전기로와 반응기, 증기발생장치, 아르곤 가스 공급장치와 배출가스 포집장치, 그리고 기록장치 등으로 구성되어 있다. 전기로는 220volt, 30A, 6kW용 muffle furnace를 사용하였다. 반응기는 외부 용기와 내부 용기로 구분되며, 내부 용기는 소량의 시료를 사용하고 반응용기를 용이하게 취급하기 위하여 사용하였다. 외부 용기의 크기는 외경101.6 x 높이 230 x 두께 3mm 이고 재질은 sus 310s pipe를 사용하였다. 내부 용기는 고온에서 불소화합물에 내부식성이 강한 50ml nickel 용기(외경 45 x 높이 47mm)를 O-ring 형태의 지지대를 이용하여 외부용기의 하단 중앙에 설치하였다. 외부 용기 하단은 sus 310s 판을 용접하였고, 상단은 프렌지를 사용하여 외부 공기를 차단하였다. 이때 프렌지 사이에 얇은 구리판을 넣어 가스켓으로 사용하였다. 외부 용기의 상부 프렌지에는 4개의 3/8-in sus tube 연결관이 설치 되어있으며, 이 연결관 내부에 1/4-in nickel tube를 삽입하여 사용하였다. 4개의 연결관은 각각 Ar-bubbling관, 스팀 주입관, gas 배출관, 열전대 삽입관으로 되어있다. 증기발생 장치의 반응기 역시 외부 용기와 내부 용기로 구분되며, 외부 용기는 monel pipe(외경 114.3 x 높이 160 x 두께 3.3mm)를 사용하였고 내부용기는 반응기 내부용기와 같은 방법으로 50ml nickel 용기를 사용하였다. 외부 용기의 상부 프렌지는 4개의 1/4-in sus tube 연결관을 설치하였고 연결관은 각각 증류수 주입관, Ar-가스 주입관, 증기 배출관, 열전대 삽입관으로 사용하였다. 증기발생기의 외부는 220volt, (500W)용 멘틀을 사

용하여 내부온도를 최고 550℃까지 가열하였다. 수증기량 조절은 master flex pump를 이용하여 증류수를 정량적으로 증기 발생장치에 주입하였고 발생된 증기를 일정한 속도로 반응기에 주입될 수 있도록 유량계(flowmeter)를 이용하여 고순도 Ar 가스를 주입하였다. 증기 발생장치에서 반응기까지 스팀이송관은 1/4-in sus tube를 사용하였고 전열 테이프로 300℃까지 가열 및 보온하였다. Ar-가스 공급은 유량계를 사용하여 유량을 조절하며, 연결관은 1/4-in sus tube를 사용하였다. 용융염의 Ar 가스 bubbling은 시료가 용융된 후에 연결관의 높낮이를 조절하여 수행하였다. 또한 용융염의 용융상태 및 반응기 내부압력을 측정하기 위하여 Ar 가스 공급관에 T자 관을 연결하여 차압계를 설치하였고 PC에 자료를 저장하였다. 가스 배출관은 1/4-in sus tube를 사용하였고 배출 가스 중 기화된  $NH_4F$  가스의 막힘을 방지하기 위하여 배출관을 전열 테이프로 300℃까지 가열하였다.

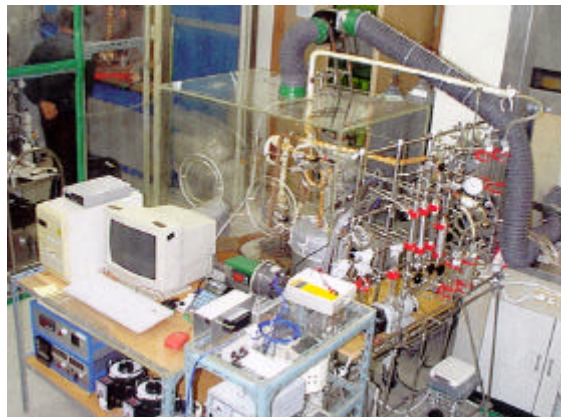


Fig.1 Photography of Experimental Apparatus for Steam Pyrohydrolysis

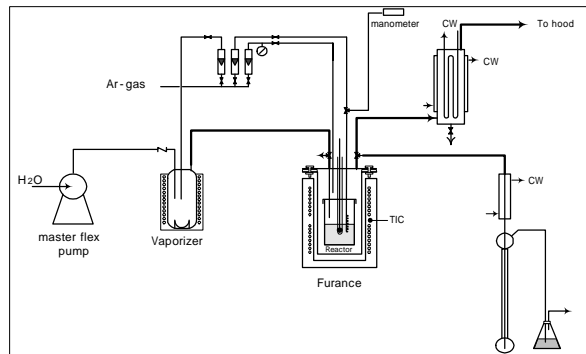


Fig.2 Schematic Diagram of Experimental Apparatus for Steam Pyrohydrolysis

가스 배출관은 KOH 용액이 채워진 가스 포집기를 통과시킨 다음 후드를 통하여 배출시켰다. 이때 가스 포집기에 액위를 측정할 수 있도록 하여 증류수의 공급량과 배출량의 차로부터 반응성을 예측하였다. 실험장치의 온도제어는 아전산업(주) 제품을 사용하였고, 온도 및 압력 변화는 Data Acquisition board를 PC에 장착하여 저장하였다.

### 2.1.2. 진공증류 장치

실험조건에 따라 실험이 완료된 시료의  $ZrO_2$  산화물 전환율을 측정하기 위하여 Fig.3과 Fig.4와 같은 진공증류 실험 장치를 이용하였다. 실험장치는 크게 전기로, 반응기, 진공펌프, 진공 측정계, 열전대, Ar-가스공급장치, 냉각순환장치로 구성되어 있다. 전기로는 국제과학사의 수직 muffle furnace(220volt, 2kW)를 사용하였고, 진공펌프는 일본 Sinku Kiko 사의 model: GDL-100을 사용하였다.



Fig.3 Photography of Experimental Apparatus for Vacuum Distillation.

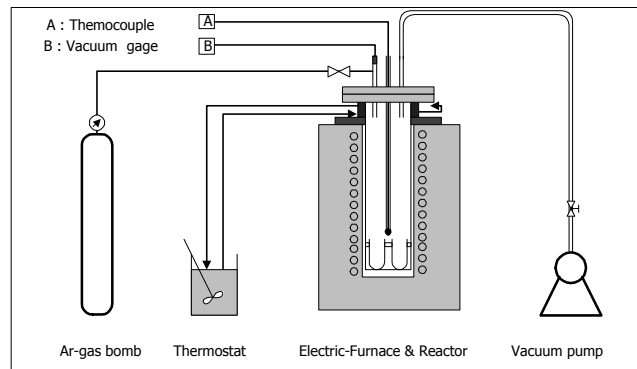


Fig.4 Schematic Diagram of Experimental Apparatus for Vacuum Distillation.

반응기는 외부반응기와 내부 반응기로 구별되며, 외부 반응기의 재질은 sus 310s를 사용하였고, 크기는 외경 110 x 높이 300x 두께 3.3mm이었다. 내부 반응기는 30ml 니켈용기를 사용하였고, 지지대를 이용하여 2개의 내부 용기를 외부 반응기 바닥에 위치시켰다. 반응기 내부의 진공도는 외부 반응기의 상부 프렌지에 부착된 연결관에 일본 Okano사의 Pirani Gauge (Model: PG-1S)를 설치하여 측정하였다. 냉각 장치는 외부반응기의 상부 프렌지에 설치된 2개의 진공 펌프 연결관 및 진공 측정관에 열 전달을 방지하기 위하여 외부 반응기의 하부 프

렌지 하단을 냉각시켰다. 이때 항온조를 이용하여 냉각수를 순환시켰다. 반응기 내부온도는 프렌지 중앙에 열전대 보호관을 내부 반응기에 닿게 설치하여 R-type 열전대를 사용하여 측정하였다. 그리고 Ar 가스공급은 Ar가스 Bomb에 연결된 Ball valve를 이용하여 공급하였다.

## 2.2. 실험 방법

### 2.2.1 시약

실험에 사용한 LiF, BeF<sub>2</sub>, ZrF<sub>4</sub> 시약은 순도 99.95%인 Aldrich사 제품을 사용하였다. 그리고 용융염을 제조할 때 시료에 존재할 수 있는 산화물을 불소화 반응으로 제거하기 위하여 사용한 NH<sub>4</sub>F는 순도 95%인 일본 Shinyo 순정 화학사 제품을 사용하였다. 그리고 산화물 제조 반응기에 공기 중의 산소 및 수분의 유입 방지와 반응 시 생성되는 기체를 배출시키기 위하여 고순도 (99.999%) 아르곤(Ar) 가스를 사용하였다.

### 2.2.2. 실험 절차

용융염 실험을 위한 시료 조성은 LiF-BeF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub> (62.3-30.7-7 mol%)를 19.5g/batch 씩 사용하였다. 그리고 초기 용융염 시료에 존재 할 수 있는 산화물을 제거하기 위하여 NH<sub>4</sub>F를 1.8g/Batch를 사용하여 불소화(Fluorination)시켰다. 이들 시료를 모두 유리병에 넣어 혼합하였다. 혼합시료를 50ml 내부용기에 담아 외부 반응기에 넣고 프렌지를 완전히 잠근 후 Ar 가스를 100ml/min 속도로 주입하면서 온도를 서서히 증가(7°C/min)시켰다. 그리고 용융염을 완전히 용융시키기 위하여 반응기 내부온도를 700°C까지 가열하여 1시간동안 숙성시킨 후 필요한 온도까지 냉각(5°C/min)시켰다. 본 실험은 LiF-BeF<sub>2</sub> 용융염에서 열가수분해 반응으로 ZrF<sub>4</sub>을 ZrO<sub>2</sub> 산화물로 제조 시 반응시간, 수증기 공급속도에 대한 반응성 및 입자크기 변화에 대한 특성을 측정하였다. 그리고 실험 조건은 다음 표와 같다.

	온도 (°C)	steam 공급속도 (10 <sup>-3</sup> ml-H <sub>2</sub> O/hour)	반응시간 (hr)	Ar 가스 교반속도 (ml/min)	숙성시간 (hr)
실험 1	600	1.302	1,2,3,5,10,20	100	4
실험 2	600	1.302, 5.712, 7.344, 16.662	3	100	2

그리고 제조된 각각의 용융염 시료는 수분흡수를 방지하기 위하여 상온에서 데시케이터에 보관하였다.

### 2.2.3. 시료 준비 및 분석

#### -전환율 측정

용융염 시료의 무게를 측정하여 30ml 니켈용기에 넣고 외부반응기의 프렌지를 완전히 잠근다. 그리고 반응기의 온도를 올리기 전에 반응기 내부에 존재하는 산소와 수분을 제거하기 위하여 Ar-가스를 주입 후 다시 진공 펌프로 1 x 10<sup>-2</sup> Torr 까지 진공을 유지시켜 제거한다. 이와 같은 방법으로 3회 정도 반복 시행한 다음 반응기의 온도를 올리기 시작하며, 동시에 진공 펌프를 이용하여 진공을 계속 걸어준다. 그리고 반응기 내부온도를 1000°C까지 증가시킨

상태에서 진공도  $1.0 \times 10^{-3}$ Torr로 3시간 유지시킨다. 그리고 Ar-gas를 서서히 주입하여 대기압 상태에서 상온으로 냉각시켰다. 냉각된 시료의 무게를 측정하기 전에 시료의 입자사이에 포함된 Ar-가스를 제거하기 위하여 스푼을 이용하여 시료를 저어주며 분말상태로 만들어 측정하였다. 그리고  $ZrF_4$ 가  $ZrO_2$  산화물로 전환되는 전환율 측정은 다음과 같다. 초기 주입된 시료 중  $ZrF_4$ 의 분율을 계산하여 반응기에 주입된  $ZrF_4$  mole 수를 계산하고, 실제 진공증류 후 반응기에 남은  $ZrO_2$  Mole 수를 측정하여 백분율(%)로 계산하였다.

#### - $ZrO_2$ 산화물의 입자 특성 분석

LiF- $BeF_2$  용융염과 미 반응한  $ZrF_4$  화합물을 진공 증류시키고 남은  $ZrO_2$  산화물의 평균 입도 크기 및 분포를 측정하기 위하여 입자크기 측정기(Malvern사 MAE-5000)를 사용하여 측정하였다. 그리고  $ZrO_2$  입자 형태를 확인하기 위하여 주사전자 현미경(SEM)은 Akashi Beam Technology사의 model D-130S를 사용하였다. 그리고 기기의 분해능을 고려하여 10kV와 15 kV에서 250, 2,500배율로 측정하였다. 제조된 화합물의 용융염 시료의 화합물 형태 및 반응정도를 확인하기 위하여 Siemens사의 X-선 회절분석기(XRD, model: D-500)를 사용하였다. XRD 분석 용융염시료는 막자사발에 갈아 분말상태로 분석하였다. 이때 기기의 광원은  $CuK\alpha$ , 전압40kV, 전류40mA를 사용하였고 주사범위는  $2\theta$  값이  $15-70^\circ$  이었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 반응시간의 영향

Fig.5는 반응시간에 따라  $ZrF_4$ 에서  $ZrO_2$  산화물로 전환된 전환율을 나타내고 있다. 이때 반응조건은 표의 실험1과 같이 온도, Steam 공급속도, Ar-가스 교반속도, 숙성시간을 각각  $60^\circ C$ ,  $1.302ml-H_2O/hour$ ,  $100ml/min$ , 4시간으로 고정한 다음 최적 반응시간을 결정하기 위하여 반응시간에 따른 전환율을 측정하였다. Fig.5에서 반응시간을 1, 2, 3, 5, 10시간으로 증가시킬 때 전환율은 각각 66.5, 91.9, 97.0, 92.4, 97.3% 이었다. 즉 초기에는 반응시간이 길어질수록 전환율이 증가하나 3시간이상 반응시킬 경우 전환율은 반응시간에 관계없이 거의 일정하므로 3시간 정도 반응시키면 용융염 중  $ZrF_4$ 화합물이  $ZrO_2$ 로 대부분 산화반응이 완료되는 것을 알 수 있다. Fig.6는 반응시간에 따른  $ZrO_2$  평균 입자크기이다. 즉 같은 반응조건 하에서 반응시간에 따른 입자크기의 변화를 확인하기 위하여 반응시간을 1, 2, 3, 5, 10, 20 시간 씩 열가수분해 반응을 시킨 결과 결정의 평균입자 크기는 각각 16.8, 34.9, 28.1, 17.9, 15.3, 27.0  $\mu m$ 이었다. Fig.6에서 결정입자의 평균 크기가 초기에는  $16.8\mu m$ 에서  $34.9\mu m$ 로 증가하였다. 그리고 반응시간이 증가할수록 평균 입자크기가  $15.3\mu m$ 까지 감소하였고 20시간을 반응시킬 때 평균 입도는  $27\mu m$ 까지 증가하였다. Fig.6은 반응시간에 따른 결정 입도 분포를 나타내고 있다. Fig.6에서 미소입자( $2.9\mu m$ )의 경우 반응시간이 5시간 이내에서는 미소입자( $10\sim 20\mu m$ ) 크기의 분율이 증가하는 경향이 있으며, 반응시간이 길어질수록 미소입자의 분율이 감소하고 있다.

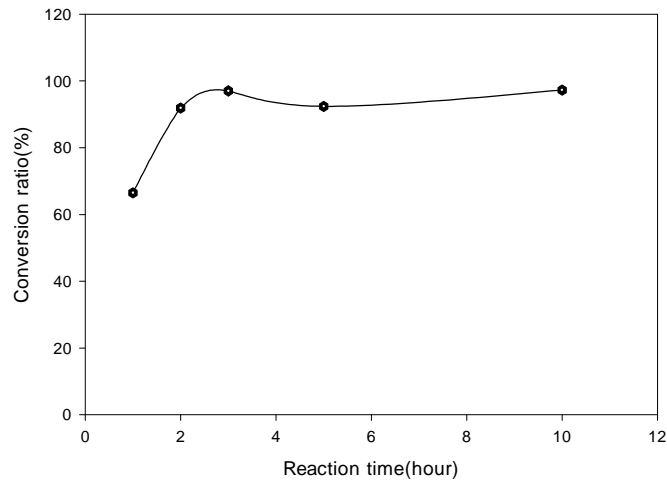


Fig. 5 Conversion Ratio with Reaction Time

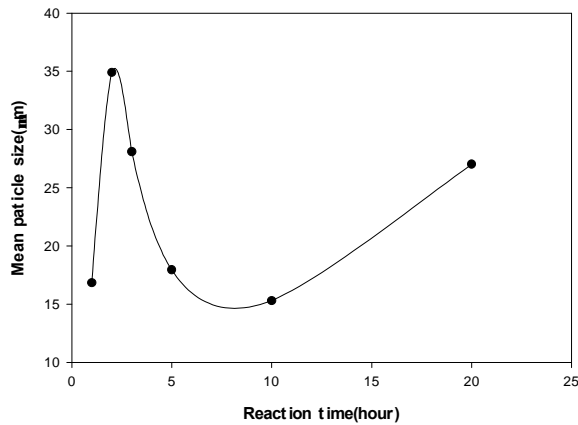


Fig.6 Mean Particle Size with Reaction Time.

비교적 입자가 큰 입자는 반대현상을 보이고 있다. 이러한 현상은 용융염 내에서  $ZrF_4$ 의 농도에 따라  $ZrO_2$ 의 용해도의 차이 때문으로 생각된다. 즉 ORNL 보고서의  $LiF-BeF_2-ZrF_4$  용융염에서  $ZrF_4$ 농도에 따라 용융염 중  $ZrO_2$  포화 농도를 제시한 자료를 인용하면 Fig.7과 같다.<sup>7</sup> Fig.7에서 열가수 분해에 의하여  $ZrF_4$ 가  $ZrO_2$ 산화물로 전환되어 용융염 중에  $ZrF_4$  농도가 감소하면  $ZrO_2$ 산화물의 용해도 역시 감소하며  $ZrF_4$  농도가 계속 감소하여 0.05 Mole/kg부터  $ZrF_4$ 농도 감소하면  $ZrO_2$  포화농도는 다시 증가하기 시작한다. 그리고 일반적인 결정성장 이론에 의하면 용융염 중의 결정입자의 포화농도(용해도)가 클수록 적은 작은 결정입자는 용해되어 소멸되고 상대적으로 큰 결정입자는 성장한다. 이들 조건을 고려하면 Fig.6의 반응시간에 따른 평균입도 크기의 변화를 설명할 수 있다. 즉 열가수 분해 시간이 길어지면 용액 중  $ZrF_4$ 농도가 계속 감소함으로써  $ZrO_2$  포화농도는 감소한 다음 증가하기 때문에 Fig.6와 같이

결정입자의 평균 크기가 감소 후 증가하는 것 같다.

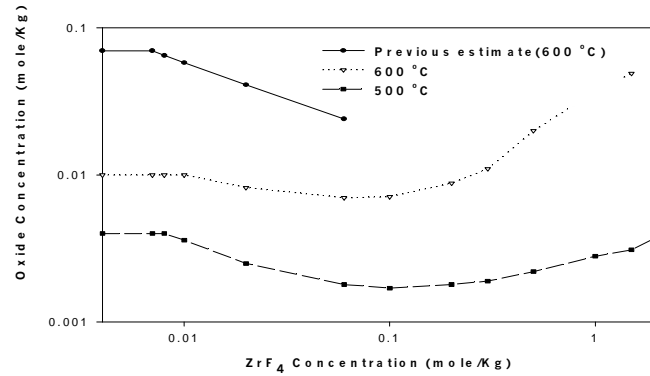


Fig.7 Estimated Variation of Dissolved-Oxide Concentration with ZrF<sub>4</sub> Concentration in (2LiF-BeF<sub>2</sub>)+ZrF<sub>4</sub> Melts Saturated with ZrO<sub>2</sub>

Fig.8은 반응시간에 따른 결정입자의 전자 현미경 사진으로 각각 250배율과 2,500배율로 찍은 사진이다. 사진에서 반응시간에 관계없이 결정의 모양은 크게 판상형과 주상형 및 구형으로 구성되어 있다. 반응시간에 관계없이 결정입자의 주상형과 구형의 크기는 1~100 $\mu$ m 정도이고 판상형의 경우 모양이 불규칙하며 크기는 보통 수백 $\mu$ m 정도이다. 이처럼 동일 조건에서 결정 모양이 3가지 형태로 존재하는 이유는 반응기에 주입되는 스팀의 온도가 100 $^{\circ}$ C 정도이고 Ar 가스가 거의 상온으로 공급되기 때문에 반응기내에서 국부적으로 온도 기울기에 의하여 3가지 결정 모양이 생성되는 것으로 판단된다.<sup>8</sup> Fig.9는 600 $^{\circ}$ C에서 2시간 반응시킨 후 잔유물을 X-선 회절 분석한 결과 ZrO<sub>2</sub> 산화물을 확인하였다.

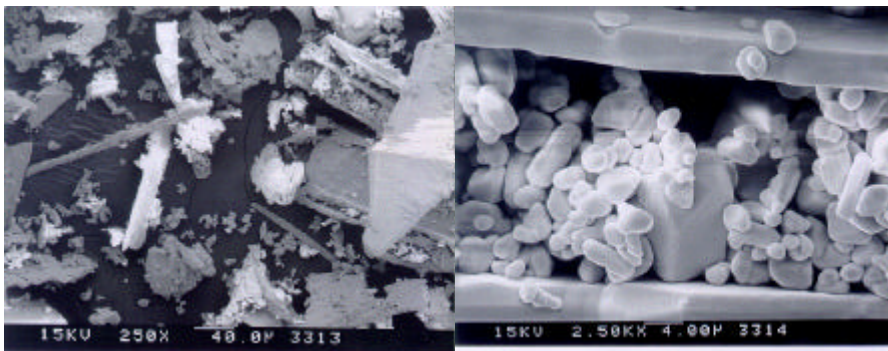


Fig.8 SEM Photography of ZrO<sub>2</sub> Fomed by Steam Pyrohydrolysis; 2 Hours Reaction, 600 $^{\circ}$ C



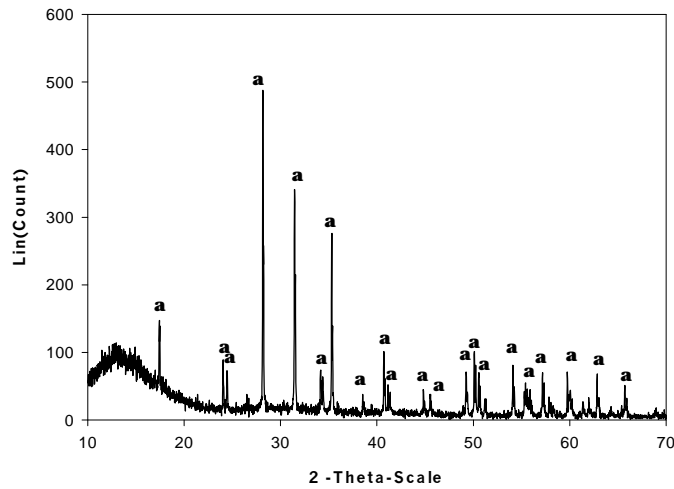


Fig.9 XRD Pattern of  $ZrO_2$  Formed by Steam Pyrohydrolysis; 2 Hour Reaction,  $600^\circ C$ .

### 3.2. 수증기 공급속도의 영향

Fig.10은 수증기 공급속도에 따라  $ZrF_4$ 에서  $ZrO_2$  산화물로 전환된 전환율을 나타내고 있다. 이 때 반응조건은 표 1의 실험2와 같이 온도, 반응시간, Ar-가스 교반속도, 숙성시간을 각각  $600^\circ C$ , 3시간, 100ml/min, 2시간으로 고정한 다음 수증기 공급속도에 따른 전환율을 측정하였다. Fig.10에서 수증기 공급속도를 1.302, 5.712, 7.344, 16.662 ml- $H_2O$ /h으로 증가시킬 때 전환율은 각각 84.1, 90, 98, 72.5%이었다. 즉 초기에는 공급속도를 증가시킬수록 전환율은 약간 증가하며, 7.344ml- $H_2O$ /h이상 수증기 공급속도를 증가시키면 전환율은 오히려 감소한다. 이러한 현상은 초기에 수증기 농도가 증가하면 반응속도가 증가하여 전환율이 증가하지만 반응기에 공급되는 수증기 온도가  $100^\circ C$ 이기 때문에 공급속도가 크게 증가하면 반응기의 내부온도가 하강하여 용융염의 반응속도를 떨어트린 결과라고 판단된다.

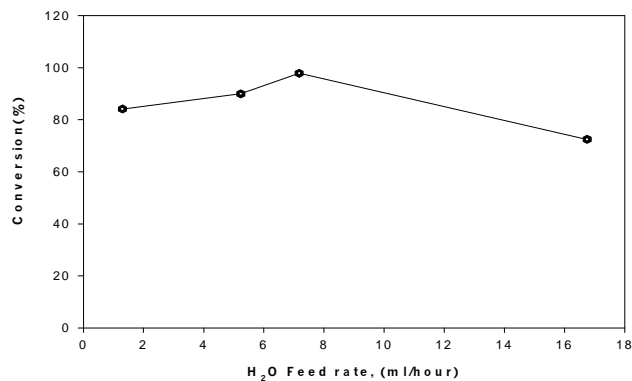


Fig.10 Conversion Rate of  $ZrO_2$  with  $H_2O$  Feed Rate.

Fig.11은 반응기에 공급된 수증기의 총량을 100% 반응했을 때  $ZrO_2$  몰수 대 실제 생성된  $ZrO_2$  산화물의 몰수의 비율(반응효율)이며, 그림에서 반응효율은 수증기 공급속도에 따라 각각 25.1, 4.64, 3.82, 1.25%로 수증기 공급속도가 증가함에 따라 크게 감소하고 있다.

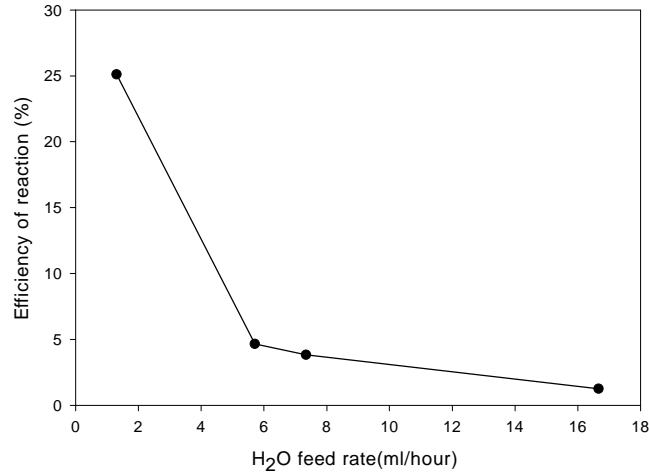


Fig.11 Efficiency of Reaction with H<sub>2</sub>O Feed Rate at 600°C.

Fig.12는 수증기 공급속도에 따른  $ZrO_2$  평균입자 크기이며, 수증기 공급속도에 따라 결정의 평균입자는 각각 11.0, 17.0, 19.4, 71.7  $\mu m$ 이었다. 즉 초기에는 입자의 크기가 수증기 공급속도가 증가함에 따라 입자의 크기가 약간 증가하나 수증기 공급량을 16.662 ml-H<sub>2</sub>O/h으로 증가시킬 결정입도는 71.7  $\mu m$ 로 크게 증가하였다. 이러한 현상은 Fig.13에서도 알 수 있다.

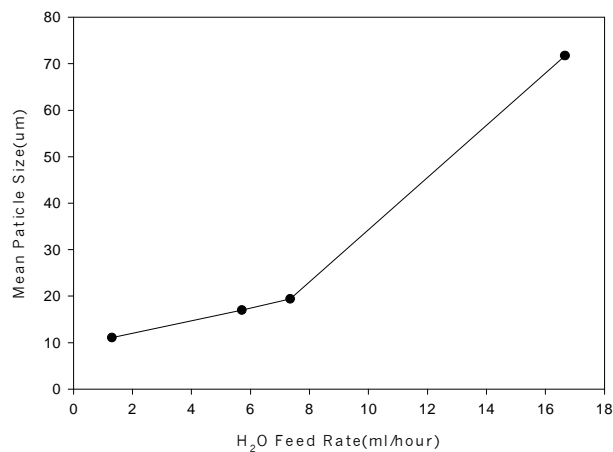


Fig. 12 Mean Particle Size with H<sub>2</sub>O Feed Rate.

즉 초기에 상대적으로 작은 수증기가 공급됨으로써 반응기내의 온도차가 적어 결정성장이 주로 구형을 이루고 있다. 그러나 수증기의 공급량이 증가하면 반응기내의 온도차가 크게되어 결정성장은 판상형을 이루기 때문에 결정입자의 크기가 상대적으로 크게 된다. Fig.14는 열가수분해하여 제조된 시료를 진공증류시켜 얻은 잔유물을 XRD 분석 결과이며, 분석 결과  $ZrO_2$  산화물임을 확인할 수 있었다.

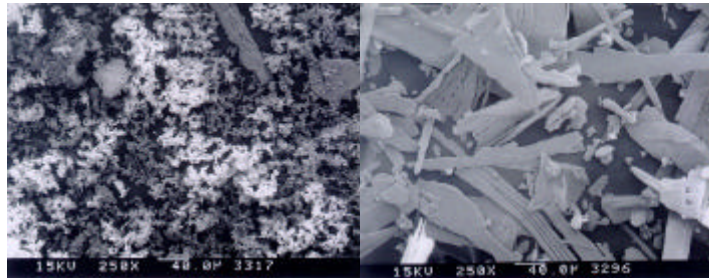


Fig.13 SEM Photography of  $ZrO_2$  Fomed by Steam Pyrohydrolysis; (L)1.302ml- $H_2O$ /h, (R)16.7ml- $H_2O$ /h.

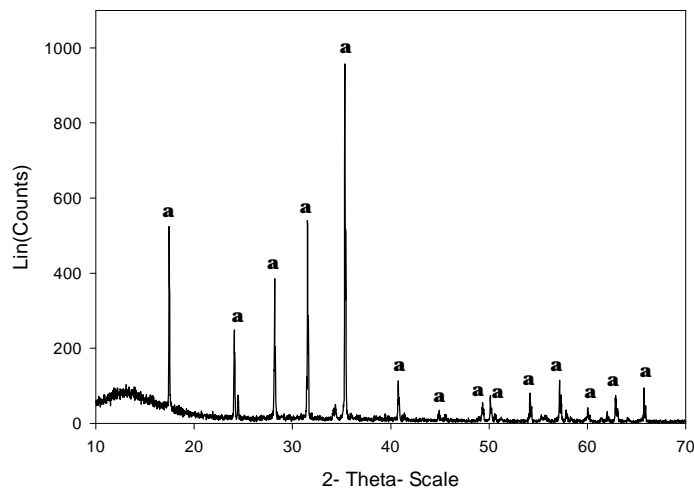


Fig.14 XRD Pattern of  $ZrO_2$  Formed by Steam Pyrohydrolysis;  
16.7ml- $H_2O$ /h, 600°C

#### 4. 결 론

본 실험에서  $LiF-BeF_2-ZrF_4$  용융염에서 열가수분해 시킬 때 반응시간에 따라  $ZrO_2$  산화물의 전환율은 초기에 시간이 증가할수록 증가하여 3시간 반응 시 97%가 전환되었다. 그리고 3

시간 이상 반응은 변화가 거의 없었다. 반응시간이 길어질수록 용융염 내에 존재하는  $ZrF_4$ 의 농도에 따라  $ZrO_2$  용해도가 변화에 따라  $ZrO_2$  결정입자의 크기도 변화하였다. 3시간 반응 시 생성된  $ZrO_2$  결정입자는 구형과 주상형 및 판상형이 항상 존재하였다. 이러한 현상은 국부적으로 반응기내의 온도차가 크기 때문으로 생각된다. 그리고 열가수분해 시 수증기 공급속도가 증가할수록 초기에는 전환율이 증가하여 7.2ml- $H_2O$ /h 일 때 전환율은 97.86%이었다. 그러나 16.7ml- $H_2O$ /h에서는 전환율이 72.5%로 감소하였다. 감소 이유는 과량의 수증기가 공급됨으로써 반응기 내부의 온도가 감소하기 때문으로 생각된다. 그리고 결정입자의 평균크기는 과량의 수증기가 공급될 때 내부온도차가 크게되어 판상형의 결정이 주로 형성됨을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Charles D. Bowman, International conference on accelerator-driven transmutation technologies and applications, Las Vegas, 24 (1994).
2. J. H. Shaffer, W. R. Grimes, G. M. Watson, et. al., Nucl. Sci. and Eng., 18, 177-181(1964).
3. H. W. Jenkins, G. Mamantov, D. L. Manning, and J.P.Young, J, Electrochem. Soc., 1721-1724(1969).
4. W. R. Grimes, Nucl. Appl. & Tec., 18, 152(1970).
5. Yasushi Inoue, Koichi Tanaka, J. Nuc. Sci. & Tec., 21(9), 678-685(1984).
6. P. N. Iyer, R. Prasad, BARC-67, 15(1984).
7. R. B. Briggs, ORNL-3812, 135(1965).
8. 김동훈, "금속 상변태" 반도체출판사, 246-278(1983).