

환원추출에 의한 장수명핵종과 희토류 원소의 분리 연구

A Study on the Separation of Long-lived Radionuclides and Rare Earth Elements by a Reductive Extraction Process

권상운, 안병길, 김응호, 유재형
한국원자력연구소

요 약

환원추출 공정은 소멸처리로의 연료를 제조하는 과정에서 전해분리된 TRU 성분을 추가로 정제하기 위해 이용된다. 본 연구에서는 용융염과 Bi 금속사이의 환원추출 되는 과정에 대하여 조사하였다. TRU의 대체연구물인 지르코늄과 희토류 원소들이 용질로 이용되었으며, 환원제인 Li은 Bi와 미리 합금을 만들어 사용하였다. 모든 실험은 아르곤 가스가 채워진 글로브박스내에서 수행되었으며, 분석을 위해 ICP, XRD 및 EPMA 등이 이용되었다. Li 투입 후 3시간 이내에 환원추출 반응이 평형에 도달하였다. 세가지 용융염 시스템의 비교실험에서 3가지 용융염 시스템 모두에서 지르코늄이 희토류 원소들로부터 잘 분리되었다.

Abstract

The reductive extraction process is an important step to refine the TRU product from the electrorefining process for the preparation of transmutation reactor fuel. In this study, it was studied on the reductive extraction between the eutectic salt and Bi metal phases. The solutes were zirconium and the rare earth elements, where zirconium was used as a surrogate for the transuranic(TRU) elements. All the experiments were performed in a glove box filled with a argon gas. Li-Bi alloy was used as a reducing agent to reduce the high chemical activity of Li. The reductive extraction characteristics were examined using ICP, XRD and EPMA analysis. The reduction reaction was equilibrated within 3 hours after the Li addition. Three eutectic salt systems were compared and Zr was successfully separated from the rare earth elements in all the three salt systems.

1. 서 론

장수명핵종의 소멸처리를 위해서는 장수명핵종을 분리한 뒤 연료로 제조하여야 하며, 분리 공정은 습식공정과 건식공정으로 크게 나누어진다. 용융염을 사용하는 건식공정 (pyrochemical process 혹은 pyroprocessing)은 습식공정에 비해 2차 방사성폐기물의 발생량이 적고 공정이 간단

하고, 핵확산에 대한 저항성이 매우 크다는 장점 때문에 미래의 핵주기 기술로서 주목받고 있다 [1,2].

소멸처리를 위해서는 사용후 핵연료 내에 존재하는 장수명 핵종군 원소들을 분리하고 소멸처이용 연료에 적합한 형태의 물리 화학적 형태로 전환시켜야 한다. 이를 위해 먼저 사용후 핵연료 원소들 중에서 소멸처이용 연료에 필요한 원소만 분리되어야 하며, 전기화학적 방법(전해분리)이 검토되고 있다. 소멸처리로의 연료를 제조하기 위해서는 분리된 장수명핵종들을 추가로 정제하는 과정이 필요하며, 전해분리된 TRU 성분을 추가로 정제하기 위해 환원추출 공정이 이용된다.

본 연구에서는 지르코늄(TRU대체물질)과 희토류(Rare Earth; RE) 원소를 환원추출에 의해 분리하는 현상에 대해 조사하였으며, 세 가지 용융염 시스템이 비교되었다.

2. 실험

환원추출 실험장치는 그림1에 나타내었으며, 반응기 상부에 글로브 박스를 설치하고 글로브 박스 내부의 기체를 연속적으로 정제할 수 있는 purifier system을 설치하였다. 반응기는 cover gas를 이용하여, 불활성 분위기를 유지하면서 교반 속도 조절(20~200rpm)이 가능하며, 환원제 투입을 위한 guide tube와 시료 채취구, 온도측정용 sensor로 구성되었다. 반응기 chamber는 스테인레스 스틸로 제작하였고, 용융염이 담기는 crucible은 내경 40mm, 높이 120mm의 크기이며, graphite 재질로 제작하였다. Crucible이 들어 있는 반응기 chamber는 tubular furnace를 이용하여 약 1000℃까지 유지할 수 있도록 설계하였다.

실험에 사용한 공정염으로는 비교적 활발히 연구되고 있고 상용화 가능성이 높은 불소 및 염소계 용융염 중에서 LiF-NaF-KF, LiCl-NaCl 및 LiCl-KCl을 선정하였다. 용융염 시료의 조성은 eutectic point에 해당하는 비율로 혼합하였으며, 용질은 TRU의 대체물질인 Zr과 희토류 원소인 Nd, Ce, La 및 Eu을 선정하였으며, 용질의 농도는 Zr의 경우 0.8 mole% 그리고 희토류 원소는 각각 0.2 mole%가 되도록 첨가하였다. 환원제로 사용하기 위한 Li은 metal 상태로는 보관 및 취급이 극히 어려워 환원 공정의 금속상인 Bi와 합금을 제조하여 사용하였다. 반응 용기는 pyro-coated graphite 혹은 알루미늄 도가니를 사용하였으며, 교반기를 이용하여 60 rpm 으로 교반하였다.

실험순서는 먼저 solute가 함유된 공정염을 분말 상태에서 10분 이상 잘 혼합 후 crucible에 넣고, 150℃에서 24시간 이상 Ar gas를 통과시키면서 건조시켰다. 건조된 용융염에 Bi를 넣고 공융점 보다 200℃ 이상의 온도에서 5시간 정도 용융시켰다. 추출실험은 용융된 염과 금속을 용융염의 공융온도 보다 100℃ 정도 높은 온도로 냉각 후 수행하였다. 환원제인 Li-Bi alloy는 일정한 시간 간격으로 일정량씩 투입하였으며, 환원제가 투입된 후 일정시간 간격으로 시료를 채취하였으며, 환원제의 투입을 반복하여 solute를 이론적으로 모두 환원시킬 수 있는 양만큼 투입하였다. Li-Bi 합금 일정량을 crucible 내에 투입 후 평형에 이르면 saline phase 및 metal phase의 시료를 채취하여, 1 N 질산 10ml에 녹인 후 ICP 및 AA로 금속의 농도를 분석하였다.

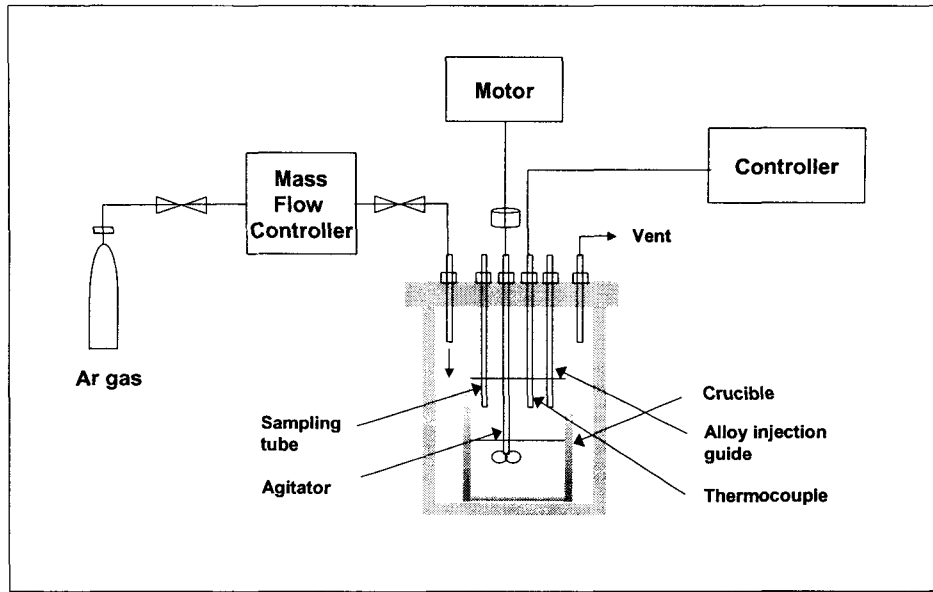


Figure 1. Schematic drawing of experimental set-up for reductive extraction experiment.

3. 결과 및 고찰

환원추출은 수 일 이상 장시간이 소요되며, 실험이 끝난 후 도가니가 들어있는 chamber 상부가 증발된 용융염이 고착됨으로써 백색으로 코팅되는 현상이 관찰되었다. 이에 따라 환원추출 본 실험에 앞서 용융염의 실제 감량이 얼마나 되는지 파악하기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 시간에 따른 정확한 감량을 측정하기 위해 LiCl-KCl 공융염 약 10g을 소형 alumina crucible에 넣고, 450°C에서 일정시간을 가열한 후 냉각되면 무게를 측정하여 감소량을 alumina crucible과 함께 측정하였다. 실험결과 실제 무게 감소는 표 1에서처럼 미량이며, 따라서 salt의 증발이 실험에 미치는 영향은 크지 않을 것으로 판단된다.

Table 1 Weight loss of molten salt during heating.

가열 시간		22 hrs	48hrs	72hrs
시료 I	78.92g (salt 10.07 g)	78.90g	78.88g	78.87g
시료 II	79.76 (salt 15.29 g)	79.75g	79.72g	79.70g

환원추출 반응전과 후의 용융염의 색상을 비교해보면, 용질이 환원되기 전에는 용질의 색상인 옅은 푸른색이었다가 반응이 완료되면 백색에 가깝게 변하는 것을 볼 수 있었다. LiCl-NaCl/Bi 시스템에 대한 환원추출 실험 결과 Fig. 2에서처럼 환원제인 Li의 양이 증가하면 TRU의 대체 연구 물질인 Zr의 경우 금속상인 Bi층으로 쉽게 이동하였으며, RE 원소들의 경우 Li 투입량이 늘어도

어느 정도까지는 금속상으로의 이동이 거의 없었다. 즉 TRU와 RE 성분의 환원추출 선택성에 대한 차이가 크고 이 차이를 이용하여 분리가 가능하다. 특히 용융염중에서는 2가원소로 알려진 Eu의 경우 환원이 매우 어려우며, 따라서 TRU 원소들과 분리가 다른 RE 원소들에 비해 훨씬 쉽다는 결론을 얻을 수 있다. 또 대부분의 Eu를 환원시키려면 이론적으로 필요한 Li의 양보다 훨씬 많은 양을 투입하여야 함을 알 수 있었으며, Zr의 Ce에 대한 분리계수의 값은 약 14이었다.

한편 LiCl-NaCl/Bi 시스템에서는 용융염의 원소인 Na이 환원되어 Bi상으로 옮겨오는 현상이 관찰되었으며, 그 농도는 최고 0.1 mole%이었다. 이는 LiCl과 NaCl의 Gibbs의 자유 에너지 값이 큰 차이가 나지 않지만, NaCl의 경우가 절대값이 약간 적어서 환원될 수는 있으며, 공용염상의 Na 농도가 solute 성분에 비하면 훨씬 높기 때문에 Bi 상으로 상당량이 빠져 나온 것으로 추정된다.

LiCl-KCl/Bi 시스템의 경우에도 LiCl-NaCl/Bi 시스템의 경우에서처럼, 환원제인 Li의 양이 증가하면 TRU의 대체 연구 물질인 Zr의 경우 금속상인 Bi층으로 쉽게 이동하였으며, RE원소들의 경우 Li 투입량이 늘어도 어느 정도까지는 금속상으로의 이동이 거의 없었다. Zr의 Ce에 대한 분리계수의 값은 LiCl-NaCl/Bi 시스템의 경우 보다 큰 약 90이었다. 또 LiCl-NaCl/Bi 시스템의 경우에서처럼 공용염 성분이 금속상으로 환원되는 현상이 발견되지 않았으며, 환원추출 공정에 적합한 공용염의 후보로 사료된다.

대표적인 불소계 용융염인 LiF-NaF-KF의 경우에도 환원 특성은 염소계와 유사하지만, 분리계수의 값은 비교적 커서 Zr의 Ce에 대한 값이 약 600이었다. 이 값은 염소계 용융염인 LiCl-KCl/Bi 시스템의 경우 보다 크지만, 용융온도 및 부식성 등에서는 불리하다고 볼 수 있다.

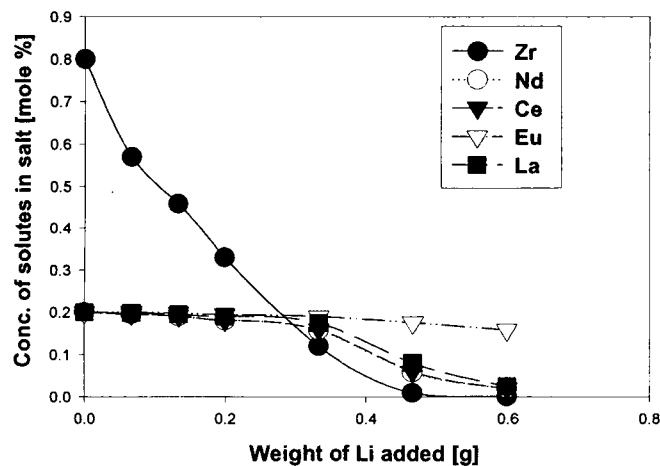


Figure 2 Variation of solute concentrations in salt phase with the increasing Li amount (LiCl-NaCl/Bi system).

4. 결 론

- 3가지 용융염/ Bi 상간의 환원추출 연구를 수행하였으며, 다음의 결과를 얻었다.
- 증발에 의한 용융염의 감량은 무시할 만 하였다.

- 염소계 용융염중 LiCl-KCl/Bi 시스템이 LiCl-NaCl/Bi 시스템에 비해 분리계수가 크고, 용융염 성분의 환원이 되지 않아 더 안정하였다.
- 불소계 용융염인 LiF-NaF-KF의 경우 분리계수가 염소계 용융염 보다 컸으나, 용융온도 및 부식성 등에서는 염소계 용융염에 비해 불리하였다.

참 고 문 헌

- [1] H. J. Dewey, "The Accelerator Transmutation of Waste Concept Overview", Report LA-UR-93-2895, Los Alamos National Laboratory, USA (1993).
- [2] L. M. Ferris, J. C. Mailen, J. J. Lawrence, F. J. Smith and E. D. Nogueira, Trans. Am. Nucl. Soc. **12,26** (1969)