

산소분산법에 의한 공용염폐기물내 희토류염화물의 산화시 희토류산화생성물의 특성

은희철, 양희철*, 조용준*, 김응호*, 김인태*

과학기술연합대학원대학교, 대전광역시 유성구 어은동 52번지

*한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045 (덕진동 150)

ehc2004@kaeri.re.kr

1. 서론

Pyrochemical process는 핵비확산적 측면과 환경 및 경제적 측면 등에서 기존의 사용후핵연료 (spent nuclear fuel) 처리기술에 비해 많은 장점을 가지고 있어 사용후핵연료처리를 위한 대체기술로 많은 연구가 진행되고 있다. 전해정련공정(electro-refining process)은 이러한 pyrochemical process의 주요 공정중 하나로 방사성 희토류염화물을 함유한 공용염폐기물이 배출되는 문제점을 가지고 있다. 이를 해결하기 위해 희토류염화물을 염내에서 불용성으로 존재하는 산화물형태로 전환하여 분리하는 방법들이 많이 연구되고 있다. 그 중에서도 Li_2O 와 같은 산화제 주입법과 phosphate 주입에 의한 침전법이 비교적 효과적인 것으로 보고되고 있으나 첨가제 주입에 의해 불순물이 발생하는 문제점이 있다. 하지만 염내 산소분산에 의한 희토류염화물의 산화분리법은 희토류염화물의 산화효율이 높고 불순물이 발생되지 않아 염을 재활용할 수 있는 장점이 있으며 공용염폐기물을 안정적으로 처리할 수 있는 가장 적절한 방법으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 산소분산에 의해 공용염폐기물내 희토류염화물을 산화할 때 온도에 따른 산화생성물의 형태와 그 생성물의 열적특성을 살펴보고 이들을 최종 처분하는데 있어 필요한 기초자료를 제시하고자 하였다.

2. 실험 및 결과

산소분산에 의한 공용염내 희토류염화물의 산화실험은 공용염(질량비 $LiCl:KCl=44.2:55.8$)과 희토류염화물($Ce/Gd/La/Nd/PrCl_3$)을 먼저 혼합하여 알루미늄 도가니에 넣은 후 Fig.1에 나타낸 장치에 삽입하여 실시하였으며, 실험 후 발생한 공용염을 증류수에 용해하여 불용성의 희토류산화생성물을 얻었다. 희토류산화생성물의 형태를 살펴보기 위해 XRD를 이용하여 구조분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 운전 온도에 관계없이 $Gd/La/NdCl_3$ 은 $Gd/La/NdOCl$ ($Gd/La/Nd$ oxychloride) 형태로 $CeCl_3$ 는 CeO_2 형태로 전환되었다. 이와 달리 $PrCl_3$ 는 온도에 따라 생성물의 형태가 달라지는 것으로 확인되었다. $750^\circ C$ 이전의 온도에서는 $PrOCl$ 의 형태가 주로 발생되었고 $750^\circ C$ 이상의 온도에서는 PrO_2 형태 또한 많이 생성되는 것으로 나타났다.

산소분산법에 의해 발생된 희토류산화물의 열적특성을 살펴보기 위해 산소분위기에서 열중량분석실험을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 승온속도는 분당 $10^\circ C$ 로 하여 $1300^\circ C$ 까지 노내 온도를 상승시켰으며, 최고온도에서 2시간 동안 유지하였다. Fig. 3에서 보는바와 같이, $GdOCl$ 의 경우 약 $850^\circ C$ 에서 무게감량이 시작되어 $1200^\circ C$ 에 도달하였을 때 12% 정도의 무게감량을 끝으로 무게변화가 없었고, $NdOCl$ 의 경우에는 약 $1000^\circ C$ 에서 무게감량이 시작되어 $GdOCl$ 보다 높은 온도인 $1300^\circ C$ 에서 10분가량 지난 후 무게감량이 종료되었다. $PrOCl$ 은 $1100^\circ C$ 부근에서

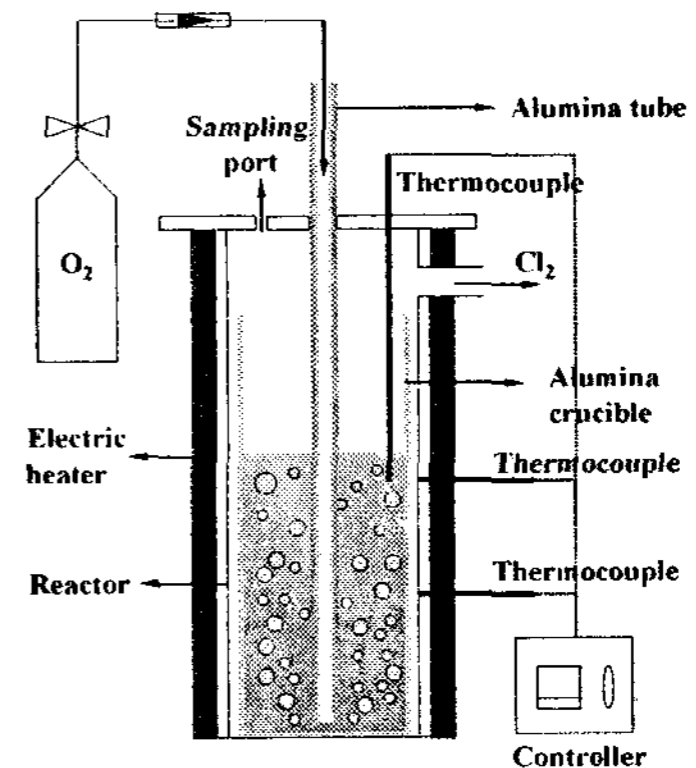


Fig. 1 산소분산에 의한 공용염내 희토류염화물 산화장치

무게감량이 시작되었으며, 1300°C에서 약 20분 지난 후에 무게감량이 종료되었다. LaOCl은 다른 희토류산화물에 비해 열적 안정성이 가장 큰 것으로 나타났다. LaOCl의 무게감량은 약 1200°C에서 시작되어 1300°C에서 90분가량 지난 후에 무게감량이 종료되었다. CeO₂의 경우는 1300°C 이상의 온도에서도 무게감량이 없어 그 형태가 고온에서도 그대로 유지되는 즉, 열적안정성이 아주 큰 것으로 판단된다. XRD를 이용하여 열중량분석 후 잔류물의 형태를 살펴본 결과, Gd/La/NdOCl은 모두 RE₂O₃형태로 전환됨을 확인하였고 PrOCl은 PrO₂로 전환됨을 알 수 있었다.

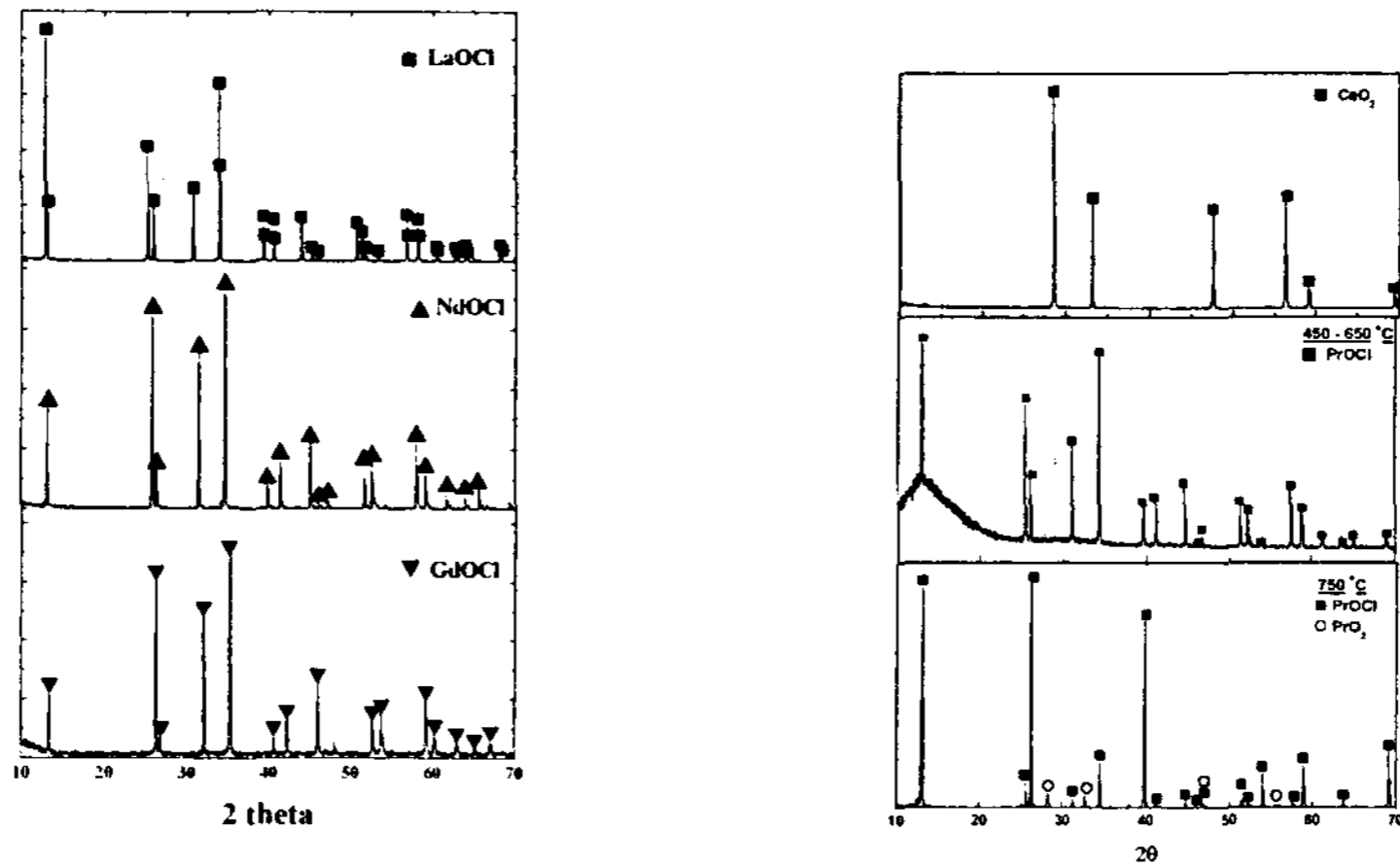


Fig. 2 산소분산에 의해 발생하는 희토류염화물의 산화생성물의 회절분석결과

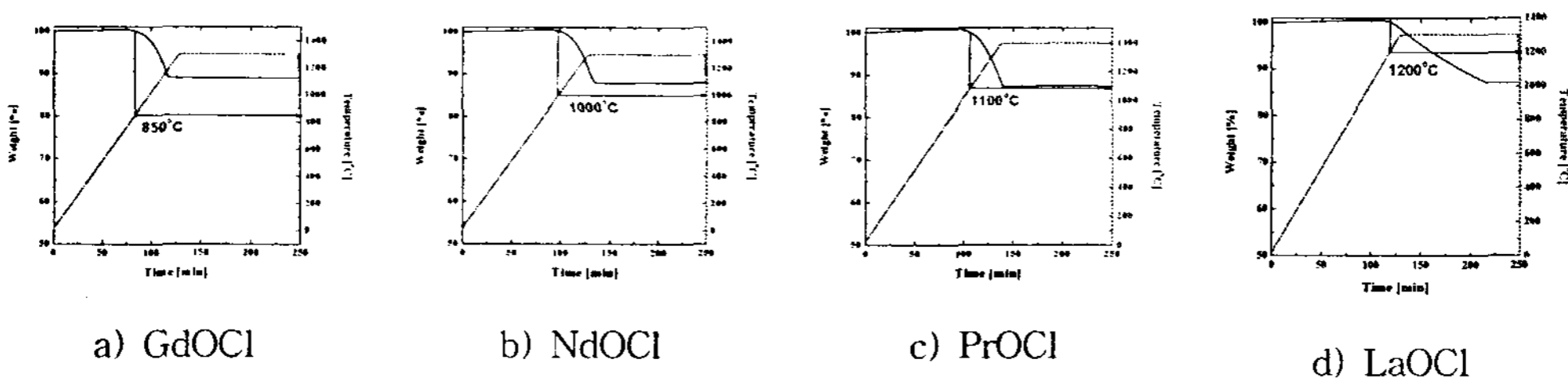


Fig. 3 REOCl의 열중량분석 결과

3. 결론

공용염폐기물내 희토류염화물을 산소분산법에 의해 산화할 때 온도에 관계없이 Gd/La/Nd는 REOCl 형태로 Ce는 CeO₂ 형태로 전환되었으며, Pr은 온도에 따라 PrOCl과 PrO₂가 함께 생성되었다. Gd/La/NdOCl은 1300°C에서 산화할 때 RE₂O₃로 전환되었고 PrCl₃는 PrO₂로 산화되었으며, 특히 LaOCl은 모두가 산화되는데 가장 많은 시간이 소요되어 염산화물 중에서 열적 안정성이 가장 큰 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1]. J. J. Laidler et al., "Development of Pyroprocessing Technology," Progress in Nuclear Energy, 31, 131-140 (1997).
- [2]. Y. Katayama, R. Hagiwara, Y. Ito, "Precipitation of rare earth compounds in LiCl-KCl eutectic," J. Electrochem. Soc, 142, 2174-2178 (1995).
- [3]. Y. J. Cho, H. C. Yang, H. C. Eun, E. H. Kim, I. T. Kim, "Characteristics of oxidation reaction of rare-earth chlorides for precipitation in LiCl-KCl molten salt by oxygen sparging," J. of Nucl. Sci. Tech., 43, 10, 1280-1286 (2006).