2002 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

마이크로파가열법에 의한 금속 질산염수용액으로부터 금속산화물 제조

Conversion of Metal Nitrate Solution to Metal Oxide Powder Using a Microwave Heating method

정동용, 이일희
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

금속질산염 수용액을 금속산화물 등으로 전환시킬 수 있는 방법들로 마이크로파 가열법, 유동층등의 직접적 방법과 졸-겔법, 화학침전법 등의 간접적인 방법으로 나눌수 있다. 이들중 간접법들은 고-액분리, 건조, 부가시약으로 인한 폐기물 발생, 장치의 유지보수 등의 단점이 있다. 그러나 마이크로파 가열에 의한 수용액으로부터 금속산화물의 제조는 장치의 단순함과 쉬운 유지보수등 위의 단점들을 극복할 수 있는 방법이다. 본 연구에서는 원자력분야에서 분리,정제 과정을 통해 얻어지는 Am, Cm, 희토류원소 등의 금속질산염수용액으로부터 마이크로파 가열법에 의한 산화물 전환에 관하여 고찰하였다.

Abstract

Typical conventional methods of producing oxide powders of metals include a direct denitration method, a sol-gel method, a precipitation method and so forth. These methods have, however, advantages and disadvantages and are not satisfactory. The indirect methods, such as a sol-gel method, a precipitation method, require a large number of steps such as solid-liquid separation, drying, roast-reduction and so on, resulting inevitably in enlargement and complication of production equipment. The direct denitration method comprises heating nitrate solutions of the metals to convert the nitrate solutions to oxide powders and, according to the type of heating, this method further employs a fluidized bed or heater. The simplification and improved durability of the processing equipment are essential particularly in this case, because the control and protective maintenance of the equipment are made indirectly. This study describes work done using microwave as the heat source for the directly conversion the metal nitrate solution to oxide powder.

1. 서 론

사용후핵연료내에 존재하는 Am, Cm, Np 등의 MA(minor actinide)원소들과 희토류 원소들은 분리.정제를 통해 최종적으로 주로 질산수용액상으로 얻어지는 것이 일반적이다. 이 MA 등을 원자로 등에 재순환시키거나 다음 목적을 위한 경우 때로 이들을 우선 산화물로 바꿀 필요가 생기게 된다. 일반적으로 MA, 희토류원소 등 메탈이온들이 질산 수용액상에 존재하는 경우 용액에 열을 가하면 온도가 증가함에 따라 Fig. 1 과 같이 먼저 물과 질산이 증발하기 시작한 후 금속질산염 수화물이 생성되고, 온도를 계속 상승시키면 금속질산염수화물의 탈수가 일어나고 중간화합물로 금속 oxy-nitrate 가 생성되었다가 최종적으로 금속산화물이 얻어지게 된다. 이때 금속질산염 화합물이 분해하면서 NOx 와 O_2 등의 가스가 발생하게 된다.

금속질산염 수용액을 금속산화물 등으로 전환시킬 수 있는 매우 간단하고 흥미 있는 방법들로 마이크로파 가열법, 유동층등의 직접적 방법과 화학적침전법 등의 간접적인 방법으로 나눌수 있다. 이들 중 마이크로파를 이용한 가열법은 열만이 용액으로부터 금속산화물을 만들기 위해 필요하고 부가적인 시약이 요구되지 않으며 폐기물 발생을 최소화할 수 있고 장치의 유지보수 그리고 안전한 조업조건 등의 잇점이 있다. 단지 물과 NOx 등이 발생하나 이는 질산 등으로 회수될 수 있다. 당 연구실에서는 마이크로파를 이용한 MA(/RE) 질산수용액으로부터 마이크로파를 이용하여 산화물로 전환시키는 연구를 수행중이다. 한편 질산염 수용액으로부터 마이크로파만을 이용하여 금속산화물로 직접 전환시키는 것은 질산염수화물이 마이크로파 흡수성이 매우 작기 때문에 산화온도까지 온도를 높이기가 어렵다. 그러나 마이크로파 흡수제인 SiC 를 사용하여 온도상승을 유도함으로써 원하는 산화물을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 먼저 수용상에 대한 마이크로파 영향을 살펴보고 금속질산염수화물이 산화물로 전환됨에 따라 발생되는 배기체 특성과 최종적으로 생성되는 산화물의 특성을 살펴보았다. 그러나 본 연구에서는 MA 를 직접 취급하기는 현실적으로 어렵기 때문에 Am, Cm 등과 물리화학적 성질이 매우 유사한 Nd 원소를 대상으로 하여 실험을 수행하였다.

2. 실험

제작된 마이크로웨이브 가열 장치는 주파수 2.45 GHz 의 마이크로파 발생장치와 발생된 마이크로파의 전달부, 그리고 전달된 마이크로파로 시료를 가열할 수 있는 cavity 로 이루어진다. 먼저 주파수의 마이크로파 발생을 위하여 발생장치로 최대출력 1.5kw 의 magnetron 을 사용하였다. 발생장치에서 생성된 마이크로파는 도파관(waveguide)을 거쳐서 cavity 에 들어간다. 파 전달을 위한 도파관은 알루미늄으로 제작되었으며, TE_{10}-mode 로 전달가능한 WR-430 규격을 가지며 입사 및 반사파 power 지시계가 설치되어 있다. cavity 로 전달되는 파의 정합(matching)을 위해 3-stub tuner 를 도파관 사이에 설치하였으며, cavity 로부터 반사되는 반사파를 흡수 제거하기 위한 용도의 dummy load 가 설치되었다. Cavity 는 SUS304 로 제작되었으며, cavity 내 마이크로파의 균일성을 유지시키기 위한 stirrer 가 설치되었다. Cavity 의

뒷면에는 발생되는 가스등을 배출하기 위한 배기팬이 달려있으며, 바깥쪽에서 공기의 유입을 위한 흡입구를 cavity 아래쪽에 만들었다. 또한 cavity 내의 온도측정은 열전대(thermocouple)를 사용하였다. 이들을 삽입하기 위해 마이크로파가 새어나가지 않도록 설계된 choke 구조를 갖는 port 를 윗쪽과 아랫쪽에 만들었다.

Fig.2 는 사용된 실험장치중 cavity 내의 구성을 나타낸 것이다. 마이크로파는 물질의 종류 및 온도에 따라 투과, 흡수 또는 반사가 일어나는 정도가 달라지게 된다. Nd 질산염 수용액으로부터 산화물화를 위한 반응기로 마이크로파에 대해 투과성이 있고 약 1100℃까지 조업이 가능한 quartz 비이커(내경 4.1cm, 높이 10cm)를 사용하였다. 온도는 시료에 직접 열전대를 접촉시킴에 의한 측정은 곤란하여 SiC 에 대한 온도를 측정하고 조절하는 것으로 하였다. 한편 Nd 수용액은 외부에서 펌프에 의해 공급되도록 하여 반회분식으로 조업이 되도록 하였다.

Nd 질산염수화물은 가열됨에 따라 열분해를 통해 산화물이 되는 데 온도에 따른 거동을 살펴보기 위해 먼저 열분석기를 사용한 열분해 실험을 수행하였다. 열분석기로 TGA 와 DTA 를 동시 분석할 수 있는 TA Instuments 사의 SDT 2950 를 사용하였다. 또한 Nd 질산염수화물이 열분해 됨에 따라 생성되는 배기체들 중 NO 와 NO_2 를 Testo 350 flue gas analyser 를 사용하여 분석하였다.

한편 마이크로파 가열법에 의해 얻어진 산화물은 열분해(TGA)와 XRD, SEM 등을 통하여 그 특성을 살펴 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 질산염 수용액의 마이크로파 흡수 특성

Fig. 3은 질산용액의 마이크로파 흡수정도를 살펴보기 위하여 각 질산농도에서 마이크로파를 조사시키면서 시간에 따른 용액의 온도 변화를 측정한 결과이다. 사용된 입력 power는 0.525 kw였고 cavity내에서 흡수되지 않고 되돌아오는 마이크로파의 power는 0.1-0.2 kw 범위였다. 이 같이 일정치 않은 것은 마이크로파의 교반에 의해 흡수정도가 변함에 따른 것이다. 사용된 시료의 양은 모두 20ml였다. 실험결과는 질산농도가 높아짐에 따라 온도 상승속도가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 질산의 마이크로파 흡수 정도가 물보다 작음을 알 수 있게 하는 것이다. 한편 질산용액의 경우 끓기 시작한 온도가 시료의 증발하면서 시간에 따라 약간 증가함을 나타내고 있는 데 이는 용액 중 질산농도가 물의 증발에 따라 증가함으로써 용액의 끓는 점이 증가하기 때문으로 사료된다.

용액중 산이나 메탈이온 등의 존재는 마이크로파의 흡수 즉 가열에 영향을 미칠 수 있는 바 본 연구에서도 용액 중 희토류 이온들이 있을 때 그 영향을 살펴보고자 실험을 수행하였다. 각 희토류 원소(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Y) 농도가 0.1M 일 때 질산농도 0 - 3M, 입력 power 0.53kw에서 마이크로파 흡수 실험을 수행한 결과 마이크로파 조사시간에 따른 원소들의 존재로 인한 온도 변화는 거의 나타나지 않았았으며, 금속이온농도를 0.4M까지 증가시켜도 마이크로파 흡수에 의한 온도상승에는 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다.

3.2 Nd 질산염수화물의 열분해 및 배기체 발생 특성

Fig. 4 는 공기 분위기에서 승온속도가 10℃/min 일 때 Nd 질산염수화물의 열분해곡선을 나타낸 것이다. Nd 질산염수화물은 250°C 부근에서 탈수가 일어나고 400°C 부근에서 oxy-nitrate 가 생성된 후 700°C 에서 완전히 산화물화 되는 것으로 나타났다. 따라서 Nd 질산염수화물들은 아래의 반응식과 같이 가장 먼저 탈수화에 의해 무수화물로 되었다가 온도의 계속 증가에 따라 oxy-nitrate 를 거쳐 최종적으로 산화물이 되는 과정으로 나타낼 수 있다.

$$Nd(NO_3)_3\,xH_2O \longrightarrow Nd(NO_3)_3 + xH_2O$$

$$Nd(NO_3)_3 \longrightarrow NdONO_3 + yNO + zNO_2 + O_2$$

$$2NdONO_3 \longrightarrow Nd_2O_3 + yNO + zNO_2 + O_2 \quad (y+z=2)$$

Nd 질산염수화물의 열분해시 발생되는 배기체는 위에서 제시된 반응식에서와 같이 NO, NO_2, 그리고 O_2 이다. 이는 온도가 상승함에 따라 Nd 질산염수화물이 열분해되면서 발생하게 된다.

Fig. 5 는 열분석기에서 나오는 배기체를 직접 flus gas 분석기에 연결하여 연속적으로 농도를 측정한 결과이다. 이때 분위기는 공기로서 그 유량은 86 ml/min 로 일정하게 유지되도록 하였고, 승온속도는 역시 10°C/min 였다. NO 와 NO_2 기체의 발생은 두 개의 peak 를 갖는 것으로 나타나고 있는 데 이는 Nd 질산염수화물의 탈수가 일어난 후 nitrate 화합물이 oxy-nitrate 화합물이 되는 것과 oxy-nitrate 화합물이 산화물로 되는 것의 두 단계에 의해 열분해가 이루어 지고 있음을 나타내는 것이다. NO 와 NO_2 기체 발생몰수는 위의 열분해 반응식에서 y 와 z 로 표시하였는 데 각 원소들의 NO 가스 발생 몰수가 NO_2 보다 항상 높은 농도를 보이는 것으로 나타났다. 그러나 이에 대해 일정한 경향성을 찾지는 못하였다.

3.3 Nd 산화물 특성

펌프를 이용하여 Nd 수용액([Nd]=0.01M, [HNO_3]=1.0M) 100ml(Nd_2O_3 기준 0.1682g)를 약 3ml/min의 유량으로 quartz 비이커에 공급하면서 마이크로파를 같이 공급하였다. 이때 마이크로파 최대출력과 이에 따른 온도 프로그램은 Fig. 6과 같이 설정을 하였다. 이는 수용액상으로 있을 때는 마이크로파가 계속적으로 용액에 공급되도록 하고 용액 모두가 증발한 다음 에는 출력을 높여 nitrate가 산화물로 될 수 있도록 용기의 온도를 높게 유지하기 위함이다. 최종온도의 유지 시간은 예비 실험을 통하여 20분 이상이 필요함을 알 수 있었다. 최종온도에 따른 Nd 산화물 전환 정도를 실험 전과 후 무게를 측정한 결과로부터 알 수 있다. 450℃에서 25%, 600℃에서 12%, 750℃에서 3%, 850℃에서 0% 정도가 Nd_2O_3로 전환되지 않은 것으로 나타났다. Fig. 7은 각 온도에서 얻어진 산화물들에 대한 XRD 결과를 보여준 것이다. 온도가 높아짐에 따라 Nd_2O_3 cubic(XRD JCPDS data card No. 21-0579) 형태의 Nd 산화물이 생성되고 있음을 확인할 수 있다.

4. 결론

1. 질산의 마이크로파 흡수 정도는 물보다 작았다.
2. Nd 질산염수화물의 열분해 결과 250^{o}C 부근에서 탈수가 일어나고 400^{o}C 부근에서 oxy-nitrate 가 생성된 후 700^{o}C 에서 완전히 산화물화 되었다.
3. Nd 질산염수용액으로부터 산화물로 전환시 생성화합물은 XRD 결과 Nd_2O_3 cubic 형태의 산화물이었다.

감사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행된 연구결과입니다.

참고문헌

1. B.J.F. Palmer, L.E. Bahen and A. Celli, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63(8)**, 1030 (1984).
2. M. Koizumi, K. Ohtsuka, H. Isagawa, H. Akiyama and A. Todokoro, *Nuclear Technology*, **61**, 55 (1983).
3. T. Inoue, M. Sakata, H. Miyashiri, T. Matsumura, A. Sasahara and N. Yoshiki, *Nuclear Technology*, **93**, 206 (1991).
4. K. Matsumura, *RFP-Trans-355* (1983).
5. N.M. Levitz, ANL-7735, Argonne National Laboratory (1970).
6. C.B. Kincaid, *Trans. Am. Nucl. Soc.* **33**, 370 (1979).

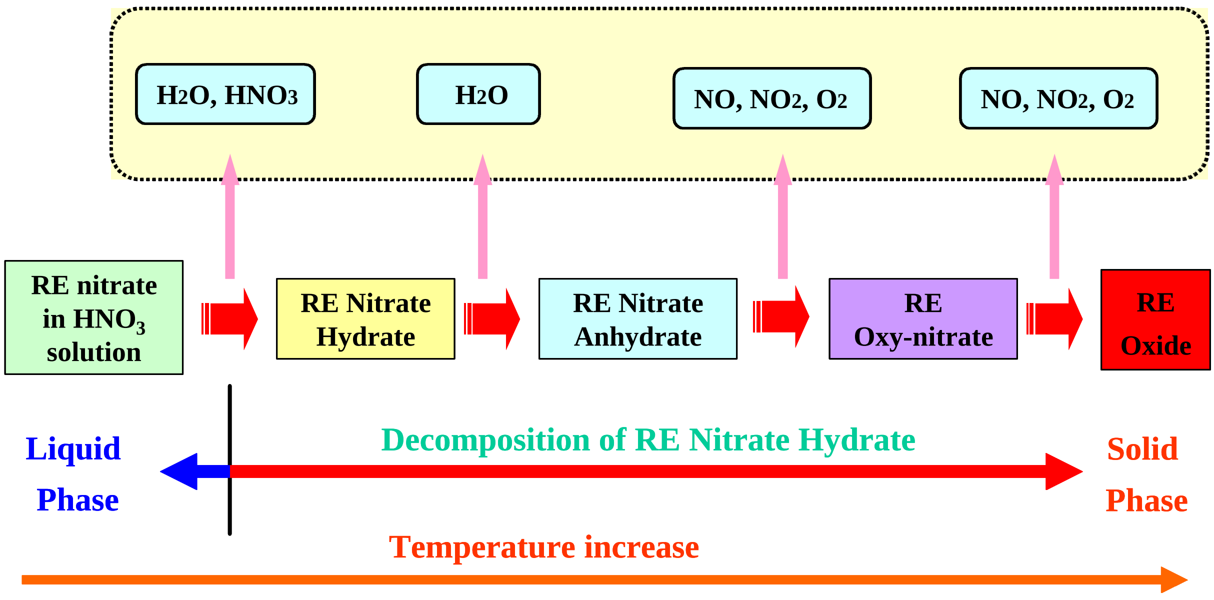

Fig. 1 Conversion of RE nitrate solution to oxide

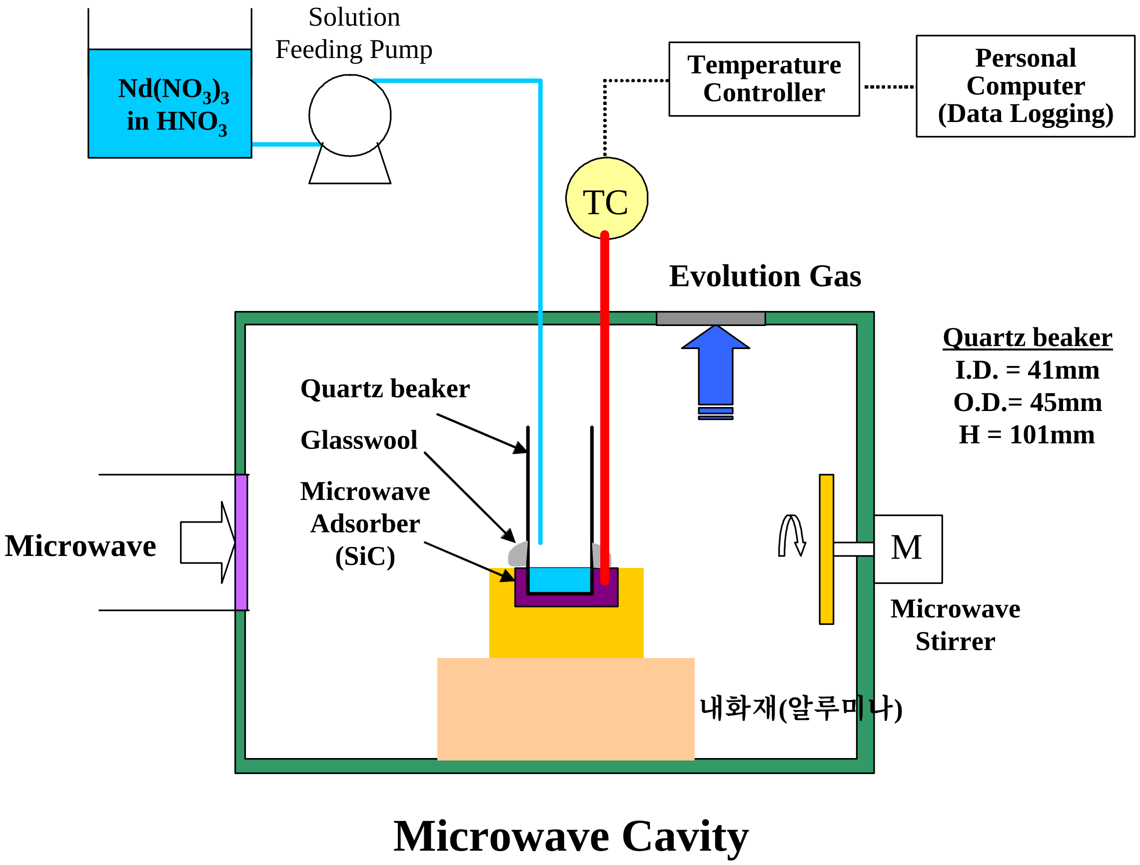

Fig. 2 Microwave heating experimental cavity system.

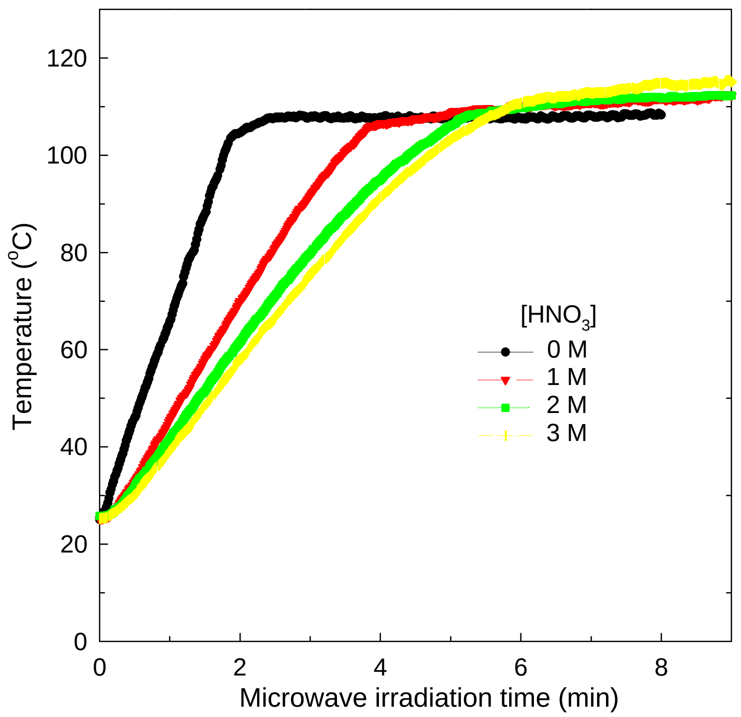

Fig. 3 Microwave heating for nitric acid solution at power 0.53 kw.

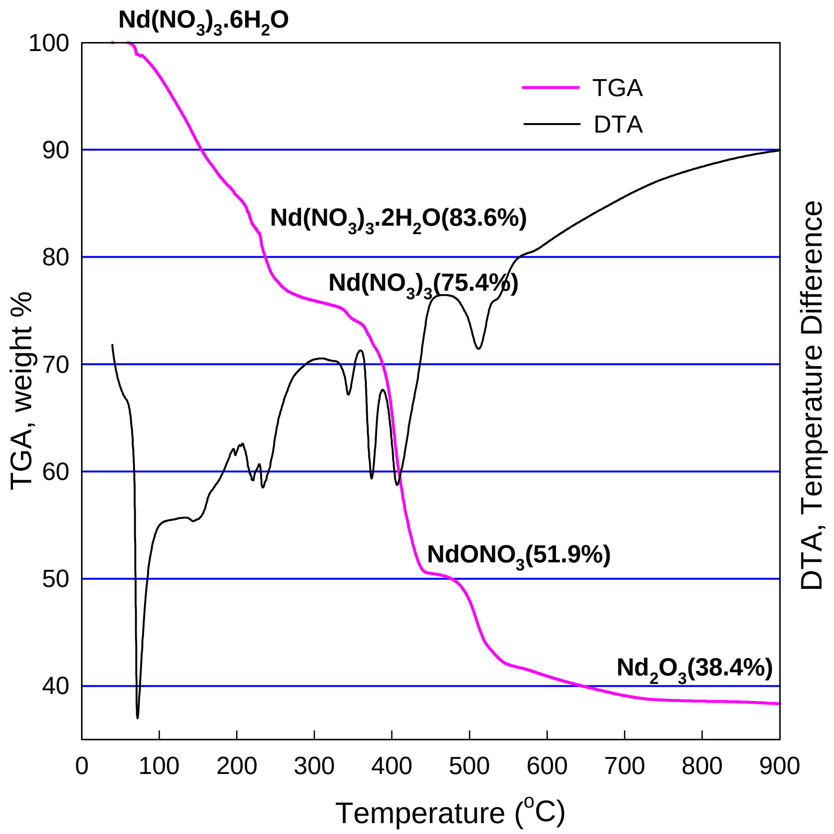

Fig. 4 Thermal Analysis result for $Nd(NO_3)_3.6H_2O$ heated at 10°C/min in air.

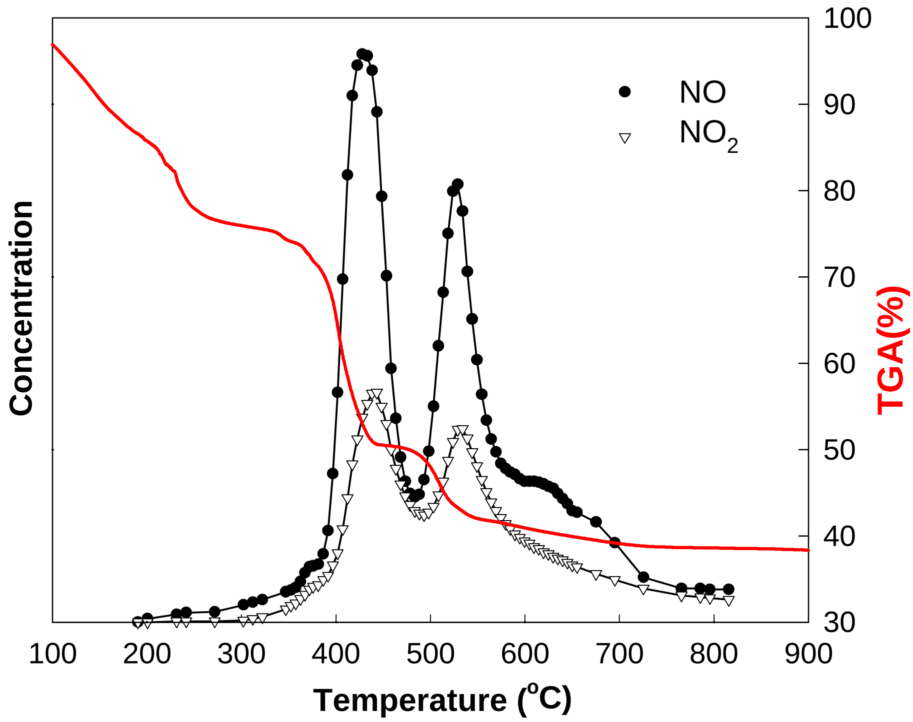

Fig. 5 Evolution of NO and NO_2 gas with temperature by thermal decomposition of neodymium nitrate hydrate at heating rate 10°C/min.

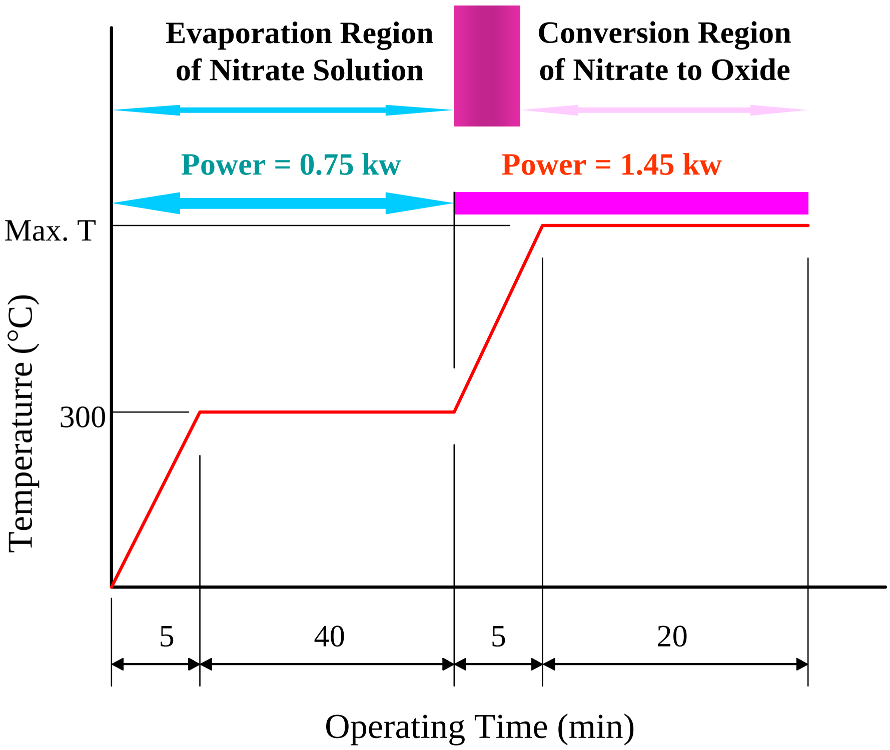

Fig. 6 Temperature program for microwave heating.

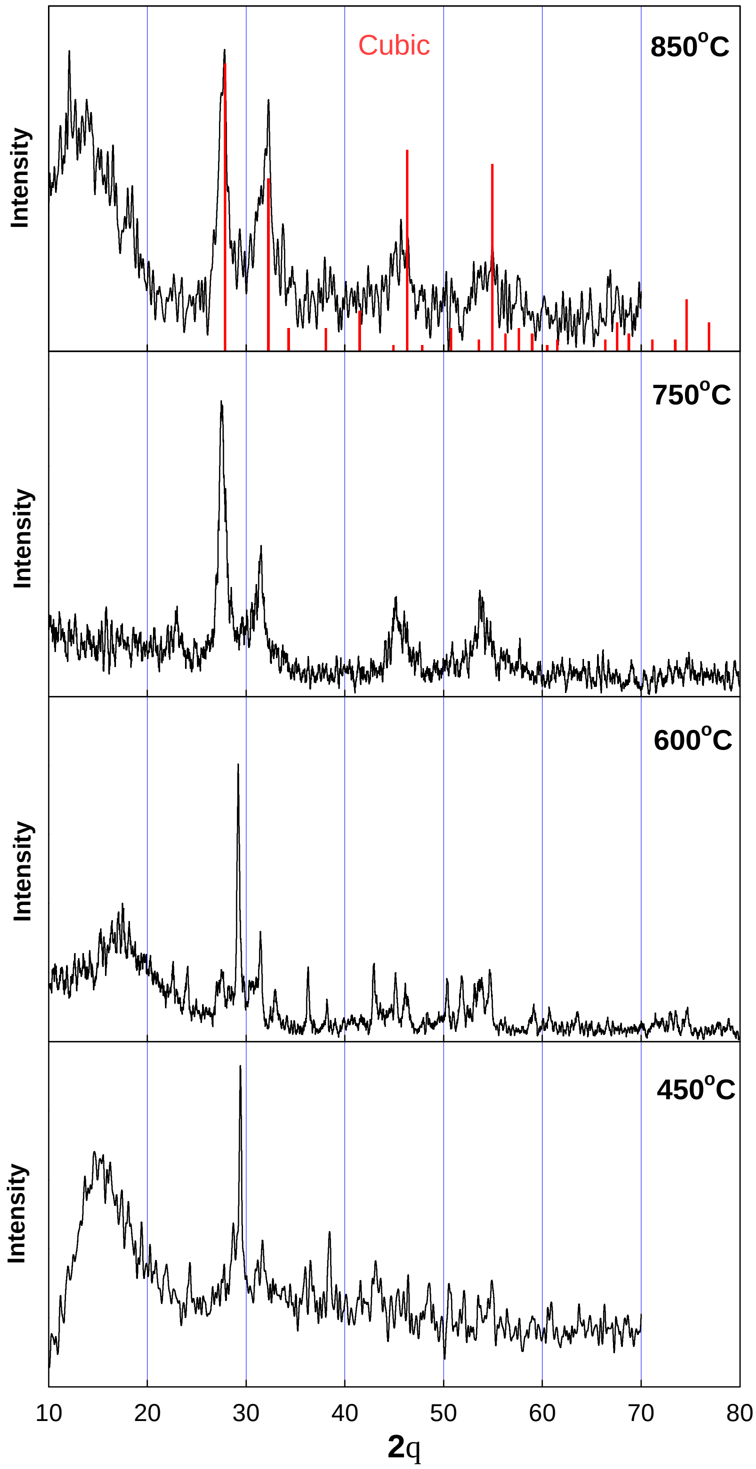

Fig. 7 Powder X-ray patterns of Nd oxide product.