

# LiCl-KCl 용융염에서 란타계 원소의 카드뮴 액체음극에 의한 순환 전압 전류 특성

안병길, 권상운, 임성팔, 김응호, 유재형  
한국원자력연구소

## 1. 서론

경수로(PWR) 사용후핵연료로의 금속 전환체인 인곳(ingot)으로부터 고체음극에 의한 전해 정련 및 전해 제련 공정에 의해 처리된 LiCl-KCl 용융염에 미량으로 함유된 TRU 및 악티나이드 원소를 회수하기 위한 공정으로 액체 카드뮴(Cd) 음극 공정이 활용된다. 고체음극에서는 우라늄의  $\Delta G_f$  값이 악티나이드 및 란타나이드 원소보다 약 30kJ/mol 크기 때문에 우라늄의 선택적인 회수가 가능하다[1]. 반면 액체 Cd 음극에서는  $\Delta G_f$  값이 서로 근접되어 있다. 이러한 것은 TRU 원소들의 활동도계수가 액체 Cd 에서 매우 낮아서 안정화되기 때문이다[2,3]. 따라서 TRU와 우라늄과 동반하여 액체 음극에 회수된다. 본 연구에서는 이러한 액체 Cd 음극에 의한 전해 정련 연구의 일환으로 액체 Cd 음극의 정전위 전해 정련에 관련된 연구를 수행하였다. 연구 내용에는 Nd, La 및 Zr 염화물의 액체 Cd 음극에 대한 환원 전위를 파악하기 위하여 순환 전압 전류(Cyclic Voltametry) 실험이 수행되었다.

## 2. 실험

### 가. 실험 장치

모든 실험은 산소와 수분 농도가 2ppm 이하로 유지되는 glove box 내에서 수행하였다. 교반기는 액체 Cd 및 용융염을 각각 교반하기 위해서 교반기 날개는 탄탈륨(Tantalum) 재질로 만들었으며, 액체 음극과 용융염의 통전을 방지하기 위해서 부도체인 알루미늄 봉의 상. 하단부에 교반 날개를 설치하였다. 반응용기는 내경 55mm, 높이 100mm, 두께 2mm인 고순도 알루미늄 crucible을 사용하였으며, 외부의 보호 용기(id 72 x od 78x h 120mm)는 STS 314로 제작하였다. LiCl-KCl 공융염은 Alfa사 제품이며 그 외 용질(NdCl<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub> 및 ZrCl<sub>4</sub>) 및 카드뮴 금속은 99.99%의 Rare metallic Co. 사 제품을 사용하였다. 그리고 용융염과 액체 Cd 층은 60 rpm으로 교반하였다. 액체 Cd 음극에 전위를 부가하기 위해 id 2mm x od 3mm 고순도 알루미늄 튜브를 shield 로 하여 직경 1mm의 몰리브덴 wire를 사용하였다. counter 전극은 외경 6mm, 내경 4mm의 알루미늄 봉 내부에 몰리브덴 wire(직경 2mm)를 삽입하여 사용하였다. 기준 전극은 Ag/ LiCl-KCl-AgCl(≒1wt%) 로 구성된 알루미늄/ SiC 다공막형과 Pyrex 형 기준전극을 사용하여 비교 실험을 수행하였다. 전기화학 측정장치는 EG & G Princeton Applied Research potentio/galvanostat Model 263A를 사용하

였다. 정전위 전해 정련 실험은 불활성 분위기가 유지되는 글로브 박스 내부에서 수행되었다.

#### 나. 실험 방법

용융염을 정제하기 위해서 200°C에 약 6시간 건조 후 실험 온도인 450°C로 순차적으로 가열하였다. Cd 은 직경 1cm 길이 4 cm 인 ingot을 내경 4.0cm 인 pyro-coated graphite 도가니에서 350°C로 용융 및 냉각 공정 후 표면에 존재하는 슬래그를 줄로서 제거하여 사용하였다. 액체 Cd 음극, counter 전극(Mo) 및 기준전극으로 구성된 cell을 이용하여, LiCl-KCl 용융염, 용질의 순차 첨가에 의한 순환 전압전류(CV, Cyclic Voltametry)에 의한 환원 및 산화 전위를 얻기 위해서 전위창(potential window)을 0 ~ - 2.2 V로 하였다. LiCl-KCl 용융염과 Cd의 체적비를 3:1 로 하였으며 용융염은 약 150 g, Cd은 약 210 g 을 각각 사용하였다. 용융염 매질의 순도를 확인하기 위해서 전위창 범위내에서 CV를 측정하였으며, 그 결과를 이용하여 용질 첨가 전의 용융염 상태를 확인하였다. 그 후 용융염을 냉각한 후 각 용질의 농도를 1 wt%하여 CV 실험을 실시하였다.

## 2. 실험 결과 및 고찰

NdCl<sub>3</sub> 단일 물질에 대한 CV 실험 결과를 나타낸 그림 1를 보면 약 -1.35 V부터 환원 전류가 증가하며 약 - 1.0V에서 산화 peak가 존재함을 알 수 있다. 약 -0.8 V에서의 환원 peak 는 불순물에 의한 영향으로 판단된다. 그리고 주사 속도의 증가에 따라 peak의 높이가 증가됨을 볼 수 있으며, Randles-Sevick 식에 따름을 알 수 있다[1]. NdCl<sub>3</sub>+LaCl<sub>3</sub> 에 대한 CV 실험 결과를 나타낸 그림 2을 보면 약 -1.30 V부터 환원 전류가 증가하며 약 -1.80V에서 peak가 멈춤을 알 수 있다. Nd 경우와 비교시 La의 첨가로 인해서 환원 peak 가 -0.05 V 로 낮아짐을 알 수 있다. ZrCl<sub>4</sub>단일 물질에 의한 CV 실험 결과를 나타낸 그림 3을 보면 약 -1.31 V부터 환원 전류가 증가함을 알 수 있다. 이상과 같이 액체 Cd 음극에 의한 Zr 및 란타나이드 염화물의 환원 전위는 -1.35V ~ -1.3 V에 존재함을 알 수 있다.

## 3. 결 론

액체 Cd 음극의 정전위 전해 정련관련 연구로서 Nd, La 및 Zr 염화물의 액체 Cd 음극에 대한 환원 전위를 파악하기 위하여 순환 전압 전류(Cyclic Voltametry) 실험을 수행하였으며 액체 cd 음극에 의한 Cyclic Voltametry 실험 결과 환원 전압은 약 -1.3 Volt 부근으로 액체 Cd 음극에 의한 상호 분리는 어려우며, 이러한 것으로부터 Pyro-process의 비 핵확산성을 확인할 수 있었다. 그리고 LiCl-KCl 순수 용융염에 있어서 대한 액체 Cd 음극에 의한 LiCl의 환원 전위는 약 -1.6V로 확인되었다.

## REFERENCE

1. T.Koyama, K. Uozumi, M.Iizuka et. al, Pyrometallurgical Data Book, CRIEPI Report T93033, 1995.
2. I. Johnson et al, Trans. Metall. Soc., AIME 233(1965) 1408.
3. J. Roy et. al, J. Electrochem. Soc. 143(1996) 2487.
4. M. Iizuka et. al, J. of Nuclear Materials 299(2001) 32-42.
5. A. Bard, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, Wiley, New York, 1980

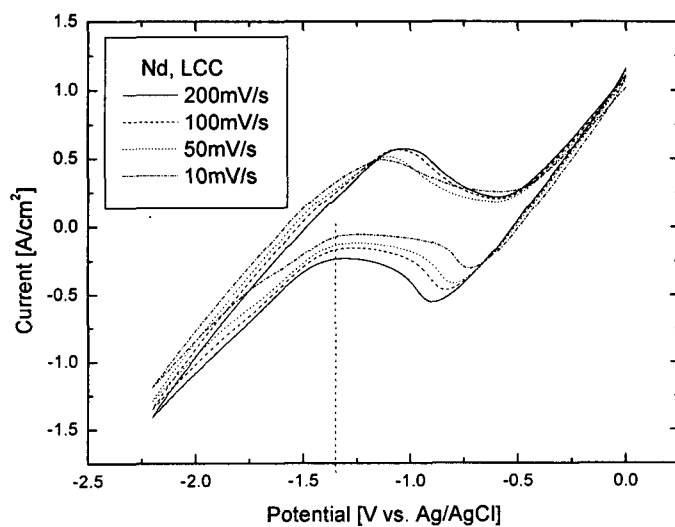


Fig. 1. Cyclic voltametry of Nd chloride, LCC and Mo anode electrode, in LiCl-KCl molten salt.

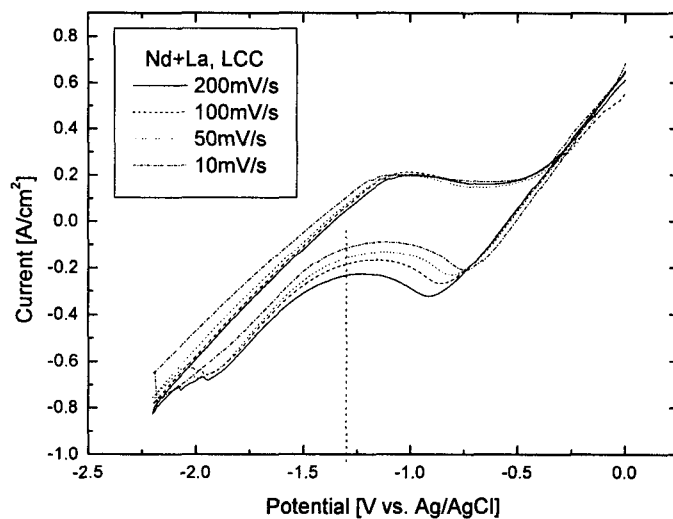


Fig. 2. Cyclic voltametry of Nd + La chloride, LCC and Mo anode electrode, in LiCl-KCl molten salt.

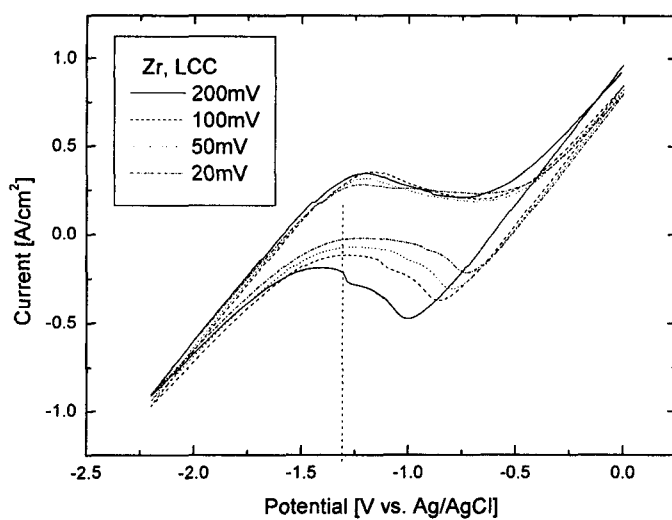


Fig. 3. Cyclic voltametry of Zr chloride, LCC and Mo anode electrode, in LiCl-KCl molten salt.