

## 다성분 금속염의 용융염 전해분리 해석

김광락, 안도희, 백승우, 권상운, 김시형, 심준보, 정홍석, 김용호

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045 (덕진동 150-1)

[krkim1@kaeri.re.kr](mailto:krkim1@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

사용후핵연료에는 독성이 강한 장반감기 초우라늄원소(TRU)를 함유하고 있기 때문에 향후 효율적 관리대책이 절실하다. 이러한 부담을 경감시키기 위해 TRU를 군분리하여 이들 원소들이 환경에 더 이상 영향을 주지 않도록 핵반응에 의한 단 반감기 핵종으로 변환시키는 것이 가능하다.

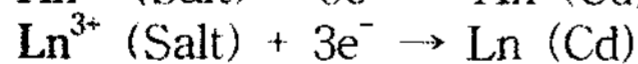
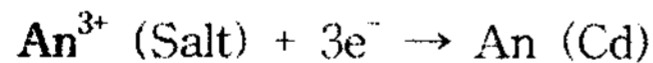
핵확산 저항성에 적합한 분리개념을 갖는 파이로프로세스 기술을 이용하여 부피를 감축하고, 우라늄 및 TRU 등의 유효자원을 회수하여 원자로시스템에 재활용함과 동시에 고준위폐기물의 처분에 따른 환경 위해도를 획기적으로 감축시킬 수 있다.

용융염 전해공정에서 금속으로 환원된 핵연료는 수회의 용융염 전해정련 배치를 거치는 동안 우라늄이 회수되고, TRU 그리고 희토류(RE) 원소 및 기타 핵분열 생성물이 누적 잔류된다. 이러한 용융염에 잔류된 TRU 원소는 카드뮴과 같은 액체음극에서는 미소한 활성화 계수에 의한 금속염의 환원전위가 비슷하게 되어 공석출 회수가능성이 매우 높으므로 핵확산 저항성이 뚜렷하다. 이 기술은 액체 카드뮴 음극(LCC; Liquid Cadmium Cathode)을 채택한 특별한 교반 및 수지상 파쇄 구조의 전극장치를 통해 공학규모로 구현이 가능한 전해제련 시스템으로 주목받고 있다.

본 연구에서는 악티나이드 및 희토류의 다성분 금속염의 전해제련 시스템의 설계, 운전 및 거동 예측을 위해 용융염-액체음극 전해를 모사할 수 있는 정전류 전해모델을 설정하고, 물질전달 및 열역학적인 자료를 기반으로 전해특성을 살펴보았다. 모델은 용융염-액체음극 계면에서 확산층 두께를 가정하고, 확산층의 농도 구배로부터 이동된 이온의 물질수지 그리고 전극표면의 전기화학적 반응에 의한 활성화 과전위와 전극반응 속도를 고려하였다.

### 2. 이론 및 결과

양극용해(Anodic Dissolution)와 음극전착(Cathodic Deposition)이 동시에 일어나는 전해정련로와는 달리, 전해제련로는 금속염의 환원반응에 의한 음극 전착만을 고려하여 다음 악티나이드 원소들(An)과 희토류 원소들(RE)의 전기화학적 반응식은 다음과 같이 반쪽전지반응(Half-cell Reaction) 들이 일어난다.



금속염이 액체음극 상에 환원반응이 일어나는 전해제련 시스템 (LiCl-KCl/Cd)에서의 전극반응에 참여하는 원소들의 전기화학적 평형전위는 Nernst 식으로 표현된다.

$$E_i^e = E_i^o + \frac{RT}{n_i F} \ln \left( \frac{\gamma_i^{\text{Salt}} C_{i,s}^{\text{Salt}}}{\gamma_i^{\text{Cd}} C_{i,s}^{\text{Cd}}} \right) \quad (1)$$

음극에서의 전극반응은 주로 평형전위와 전극표면에서의 과전위에 의해 전극전위가 결정된다. 즉,

$$E_c = E_i^e + \eta_i \quad (2)$$

전극반응은 전기화학적 분극이 활성화 에너지에 의해 제한되고, 전극표면에서의 과전위와 관련되는 속도론을 나타내는 Butler-Volmer 방정식이 사용된다. 전극표면에서의 전극반응 속도식으로 일반화된 Butler-Volmer 방정식은 이런 활성화 공정을 수학적으로 나타내어준다. 전극과 용융염 전해질 사이의 경계면에서 금속염 원소  $i$ 의 전극반응에 대한 전류밀도( $I_i$ )는 다음과 같이 주워진다.

$$I_i = I_{o,i} \left[ \exp \left\{ \frac{\alpha_i n_i F}{RT} \eta_i \right\} - \exp \left\{ - \frac{(1 - \alpha_i) n_i F}{RT} \eta_i \right\} \right] \quad (3)$$

회분식 전해제련로에서 용융염 전해질과 LCC 경계면 확산층에서 농도분포가 선형으로 가정하여 벌크와 경계면 확산층에서 유동의 연속성에 의한 물질수지 그리고 Faraday 전하이동 속도식을 고려하여 개별 금속염이 차지하는 전류량의 합은 외부 전류와 같다.

$$I_i^c = n_i F D_i^{Salt} \frac{C_{i,b}^{Salt} - C_{i,s}^{Salt}}{\delta_c^{Salt}} = n_i F D_i^{Cd} \frac{C_{i,s}^{Cd} - C_{i,b}^{Cd}}{\delta_c^{Cd}} \quad (4)$$

상기 식들은 평형전위, 과전위 및 전극전위의 함수인 연립 비선형식으로 표현되어 전체적으로 전하이동에 따른 활성화 분극이 전극전위의 증가와 관련되어진다. 따라서 전극반응에 참여하는 원소들의 전하이동은 외부전류에 따라 전기화학적 활성화 전위 또는 확산계수에 따라 전류밀도가 결정된다.

본 모사해석은 용융염 전해질-액체음극 경계면에서의 양쪽 확산층 두께를 0.002cm로 가정하여 정전류 (Galvanostatic) 전해인 경우(전해조건: Table 1) LCC에 전착되어 형성되는 원소의 농도변화를 예측하였다. Fig.1에서 보여주는 바와 같이 LCC에서 환원전위가 낮은 U의 전착이 먼저 시작되어 용융염에서의 U 농도가 낮아짐에 따라 전극전위가 조금씩 증가함을 나타낸다. 용융염에서 U의 양이 충분히 감소하여 LCC에서 U 농도가 일정 값을 유지할 때 전극 표면전위는 Pu의 환원이 시작되면서 급격히 변화함을 볼 수 있다. Pu은 음극에서 개별 전착이 일어나지 않으며 액체음극 특성상 환원전위가 비슷한 Am과 동반 전착이 진행되며, 용융염에서 상대적으로 양이 많은 Pu의 전착종료 시점에서 환원전위 값이 큰 희토류 원소들(La, Nd)의 전착이 비로소 시작됨을 보여주고 있다. 본 연구에서는 전해조건에 따라 원소들의 전하이동과 관련되어 차지하는 전류값에 의해 다성분 금속염의 전해특성을 알 수 있으며, 전극전위 및 확산계수에 의해 제한되는 전착거동을 예측할 수 있는 모사능을 확인하였다.

Table 1. Electrolysis conditions and parameters used in calculation at 450°C

Electrolysis conditions and parameters	Symbols	Values
Volume of molten salt (cm <sup>3</sup> )	V <sub>salt</sub>	425
Volume of liquid Cd cathode (cm <sup>3</sup> )	V <sub>Cd</sub>	160
Initial concentration in electrolyte salt (mol/cm <sup>3</sup> )	C <sup>0</sup> <sub>UCl3</sub>	4.8×10 <sup>-5</sup>
	C <sup>0</sup> <sub>PuCl3</sub>	1.5×10 <sup>-1</sup>
	C <sup>0</sup> <sub>AmCl3</sub>	1.1×10 <sup>-5</sup>
	C <sup>0</sup> <sub>LaCl3</sub>	3.1×10 <sup>-5</sup>
	C <sup>0</sup> <sub>NdCl3</sub>	9.9×10 <sup>-5</sup>
Cathodic transfer coefficient	α	0.5
Exchange current density of reaction (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>0</sub>	0.1

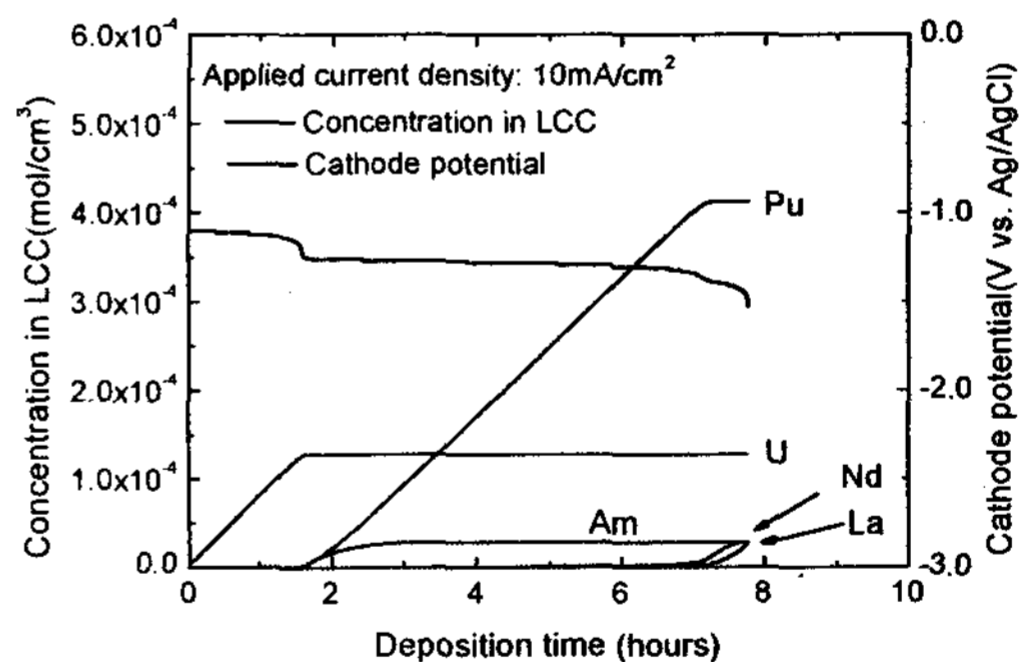


Fig 1. Electrodeposition of U, Pu, Am, La and Nd in LCC from molten salt electrolyte.

### 3. 요약

본 연구에서 제시된 모델을 기반으로 KCl-LiCl/Cd의 전해제련 시스템 해석을 통하여 다성분 금속염의 전해 분리의 기본 특성을 이해할 수 있었으며, 주어진 정전류 전해제련 모사에서 전해거동을 예측할 수 있었다. 또한 시간에 따른 용융염 전극반응에 참여하는 각 원소들의 전류 및 전극반응에 가해지는 전위를 예측할 수 있는 모델로써 전해장치의 설계 및 운전시 전해 변수들이 전해 성능에 미치는 영향을 판단하는데 유용하게 활용될 것이 기대된다.