

LiCl-KCl 공용염/카드뮴 계에서 CdCl₂의 자발 형성에 관한 고찰

심준보*, 한광선, 김시형, 백승우, 권상운, 김정국, 김광락, 정홍석, 이한수, 안도희

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

nibshim@kaeri.re.kr

1. 서론

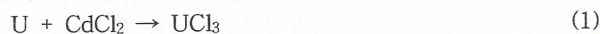
국내 누적된 경수로 사용후핵연료의 감용 및 미래의 선진 핵주기 시스템에 활용하기 위해 개발되고 있는 파이로 공정 (Pyroprocessing)에서 U과 초우라늄 원소(TRU) 등의 악티늄족 원소를 회수하는 주요 단계에 전해 정련 및 제련기술이 활용된다. 여기서 전해제련 기술은 전해정련에서 U을 회수한 후 LiCl-KCl 공용염에 들어있는 U, TRU 및 란타늄 금속의 일부를 카드뮴 액체음극을 사용하여 공석출시켜 회수하기 위해 요구된다. 그리고 파이로 공정에서 나오는 폐기물 양 및 폐기 처분되는 악티늄족 원소의 양을 최소화하기 위해 용융염폐기물을 처리하기 전에 먼저 폐 용융염 내 존재하는 잔류 악티늄족 원소를 회수 (Residual Actinides Recovery; RAR)하는 공정이 필요하다. 이 RAR 방안으로 해외의 관련 연구에서는 전해회수, 환원추출 및 산화물 형성 등의 여러 가지 방법이 고려되고 있는데, 최근에 KAERI에서는 액체 카드뮴 전극 및 CdCl₂ 산화제를 활용하는 Hybrid 개념을 도출하였으며 이에 관한 기술적 타당성을 확인하는 연구가 수행되고 있다.

본 논문에서는 전해제련 및 RAR 단계에서 사용되는 LiCl-KCl 공용염/카드뮴 계에서 일어나는 CdCl₂가 자발적으로 형성되는 현상에 대하여 Cyclic Voltammetry 측정을 이용하여 확인하였으며, RAR 단계에서 CdCl₂의 이용 및 역할이 중요하므로 이와 같은 현상의 원인에 대하여 검토하였다.

2. 실험 및 결과

○ LiCl-KCl 공용염/카드뮴 계에서 Cyclic Voltammetry에 의한 CdCl₂의 생성 확인

파이로 공정의 전해정련 및 제련기술 연구 과정이나 실제로 공정을 적용하는 단계에서 용융염 속에 UCl₃를 형성시키기 위하여 아래와 같이 CdCl₂와 금속우라늄을 반응시켜 UCl₃를 제조한다.



CdCl₂는 <표 1>에서 보듯이 Gibbs 자유에너지의 절대 값이 비교적 작아 열역학적으로 불안정한 화합물이며 따라서 Cd²⁺ 이온은 쉽게 환원되면서 다른 금속을 산화시키는 성질이 있어 위의 식과 같이 산화제 (염화물 형성)로 활용된다. 이와 같은 성질을 활용하여 RAR 단계에서 란타늄 금속이 파인으로 석출된 카드뮴 잉곳과 CdCl₂를 반응시켜 란타늄 염화물을 형성시킬 수 있다. 위의 반응식을 적용하여 용융염 속에 형성된 UCl₃ 및 NdCl₃를 Cyclic Voltammetry (CV) 측정에 의해 확인할 수 있다. <그림 1>에서 보듯이 시간이 지남에 따라 UCl₃가 형성되면서 UCl₃의 CV피크 크기는 증가되고 이 때 CdCl₂의 피크는 감소되어 반응 종료 시에는 CdCl₂ 피크가 모두 사라졌다. <그림 2>는 이 용융염에 NdCl₃ 시약을 첨가한 뒤 얻은 CV 그래프이다. 그리고 카드뮴 액체음극을 준비하기 위해 용융염에 순도 99.999+급의 카드뮴 잉곳을 넣었으며 <그림 2>에서 볼 수 있듯이 시간이 지남에 따라 점차로 CdCl₂에 해당하는 CV 피크의 크기가 증가함을 관찰하였다. 또한, 용융염에 금속 염화물을 형성시키기 전에 먼저 고순도의 LiCl-KCl 공용염 시약과 카드뮴 잉곳만을 넣어 용융시켜 일정 시간이 경과한 뒤 CV 그래프를 얻은 결과 CdCl₂가 용융염 속에 형성되어 존재함을 확인하였다.

○ CdCl₂의 자발 형성 및 반응에 관한 고찰

열역학적인 관점에서 볼 때 위의 실험에서 관찰된 CdCl₂가 자발적으로 공용염 속에서 생성된다는 것은 쉽게 동의하기 어렵다. 공용염을 구성하는 LiCl 및 KCl은 CdCl₂에 비해 Gibbs 자유에너지의 절대 값이 훨씬 크며 따라서 매우 안정한 화합물이기 때문에 파이로 공정에서 전해질로 사용된다 (표 1). 그리고 실험에 사용된 염화물 및 카드뮴은 고 순도의 시약이다. 그럼에도 불구하고 LiCl-KCl 공용염/카드뮴 계에서 <그림 2>와 같이 CdCl₂의 CV 피크가 검출되었으며, 특히 시

간 경과에 따라 점점 CdCl₂ 생성 양이 많아지고 있는 것으로 보아 CdCl₂가 자발적으로 생성되는 것으로 판단된다. 카드뮴은 증기압이 커서 500 °C의 온도에서 용융염 속에는 카드뮴 증기가 존재하게 된다. 그러나 CdCl₂가 CV 그래프에서 피크 형태로 검출된다는 것은 카드뮴이 이온 상태로 용융염 속에 존재한다는 것을 의미하며, 즉 CV 측정 시에 전기화학 반응에 의해 전자의 수수가 일어나는 환원/산화 Couple 피크의 형태를 보여주는 것이다. 또 다른 CdCl₂ 형성에 대한 근거는 RAR 실험에서 CdCl₂ 산화제를 넣었을 때 나타나는 란탄족 금속염화물이 다중피크 형태를 보이는 결과와 동일하게 CdCl₂ 자발생성 피크 크기의 증가와 더불어 NdCl₃는 다중피크 형태로 변한 것으로부터 확인할 수 있다.

용융염 속에 CdCl₂가 자발적으로 생성되는 이유에 대해 아래와 같이 추론하여 보았다. 용융염은 양이온과 음이온의 당량수가 서로 일치하여 항상 전기적인 중성도 (Electro-neutrality)를 유지하고 있어야 한다. 이로부터 CdCl₂의 형성에는 Cl 이온을 잃은 양이온 짝이 있어야 함을 알 수 있다. 금속 염화물이 들어있지 않은 순수한 용융염 속에는 LiCl 및 KCl 만이 들어있고 LiCl이 KCl에 비해 Cl 이온을 잃기가 쉽기 때문에 이 현상을 아래 반응식 (2)와 같이 생각하여 보았다.



열역학적으로 Gibbs 자유에너지 값의 차이에서 볼 때 위 반응식의 정방향 반응은 진행되기 어렵다. 액체 카드뮴에 대한 여러 가지 원소의 용해도를 보여주는 자료로부터 Li는 다른 원소에 비해 카드뮴 속에 용해도가 큰 원소임을 알 수 있다. 따라서 새로 넣어 준비한 카드뮴은 다른 원소를 받아들일 수용태세가 되어있고 위의 (2)의 반응식에 의해 Li이 카드뮴 속에 용해되어 들어가고 카드뮴 금속이 전하를 잃고 염화물을 형성할 수 있을 것으로 추측하였다. 반면에 금속이 전착된 카드뮴에서는 CdCl₂의 자발생성 현상이 현저히 낮아지는 실험결과를 얻었는데 이는 카드뮴의 포화 용해도에 기인하는 것으로 판단된다. 본 논문에서 CdCl₂의 자발생성 원인에 대해 추론하였으나 앞으로 좀 더 명확히 규명하기 위해 여러 가지로 확인 연구를 할 필요가 있다.

표 1. 염화물 형성 Gibbs 자유에너지 값

Free Energies of Formation of Chlorides at 500 °C, kJ/g-equiv.Chlorine			
Compound	-ΔG _f ⁰ (KJ/g-equiv.-Cl)	Compound	-ΔG _f ⁰ (KJ/g-equiv.-Cl)
KCl	363.76	AmCl ₃	266.38
LiCl	345.27	CmCl ₃	264.99
		PuCl ₃	261.41
LaCl ₃	293.62	NpCl ₃	242.91
CeCl ₃	287.37	UCl₃	232.35
NdCl₃	281.45	ZrCl ₂	194.18
GdCl ₃	273.02	CdCl₂	136.30
YCl ₃	272.50	FeCl ₂	124.36
		NbCl ₅	107.62
		MoCl ₃	67.96
		TcCl ₃	44.33
Ions in salt phase		Metals in Cd phase	

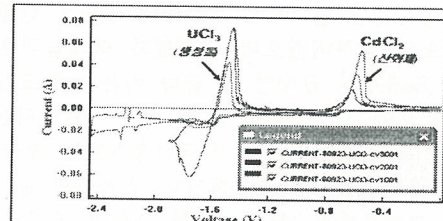


그림 1. CdCl₂ 산화제에 의해 형성된 UCl₃ CV피크

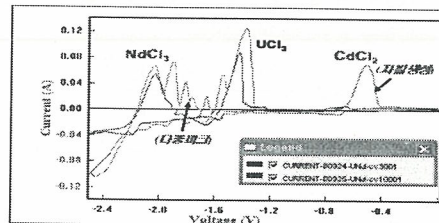


그림 2. CdCl₂가 자발적으로 형성된 CV피크

3. 결론

LiCl-KCl 공융염/카드뮴 계에서 CdCl₂가 자발적으로 생성되는 현상을 Cyclic Voltammetry 실험에 의해 확인하였으며, Li이 카드뮴 속에 용해되어 들어가고 카드뮴 금속이 전하를 잃고 염화물을 형성하는 것으로 추론하였다. 앞으로 확인 과정을 거쳐 좀 더 명확히 규명할 필요가 있다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.