

전해 및 $CdCl_2$ 산화에 의한 폐용융염의 잔류 악티늄족원소 회수

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

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

njbshim@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료의 감용 및 미래 원자력시스템에 연계시켜 활용하기 위해 한국원자력연구원에서 원자력 연구개발 중장기 계획사업으로 파이로 공정(Pyroprocessing)의 연구 및 개발이 수행되고 있다. 핵연료에 들어있는 우라늄 및 초우라늄(TRU)과 같은 악티늄족 원소는 전해정련 및 전해제련에 의해 대부분 회수가 가능하다. 전해제련 기술은 전해정련에서 U를 회수한 후 LiCl-KCl 공용염에 들어있는 U, TRU 및 희토류 금속의 일부를 카드뮴 액체음극(LCC)에 공석출시켜 회수하는 방법이다. 파이로 공정에서 발생하는 고준위폐기물 및 처분장에 보내는 악티늄족 원소의 양은 가능한 한 최소화시켜야 한다. 이를 위해 용융염폐기물을 처리하기 전에 폐 용융염에 남아있는 악티늄족 원소를 회수(Residual Actinides Recovery; RAR)하여 악티늄족의 농도를 0.01 wt%까지 낮추어주는 효율적인 방법의 확립이 필요하다. 이 RAR에 대한 해외의 연구에서는 전해회수, 환원추출 및 산화물 형성 등 여러 가지 방법이 시도되고 있다. 최근에 KAERI에서는 LCC 전해 및 $CdCl_2$ 산화제를 활용하는 Hybrid 개념의 RAR 공정을 확립하였으며 이 방법에 대한 가능성을 확인하는 실험을 수행하였다.

본 논문에서는 RAR 공정에 사용되는 LiCl-KCl 공용염/카드뮴 계로 구성된 Bench-scale 실험장치에서 LCC 전해회수 및 $CdCl_2$ 산화반응 실험을 연계시켜 수행하여 용융염 상에서 Cyclic Voltammetry (CV) on-line 측정 및 채취한 용융염 시료의 ICP 정량분석으로부터 우라늄의 잔류 농도를 확인하고 회수율을 평가하는 등 일련의 RAR 공정 실험결과를 요약하였다.

2. 실험 및 결과

2-1. LiCl-KCl 공용염/카드뮴 계의 RAR 공정 확립

LCC 전해와 $CdCl_2$ 산화제를 활용하는 혼합(hybrid) 방식을 채택한 신개념의 RAR 공정을 개발하였다. 폐 용융염에서 잔류 악티늄족 원소를 회수하기 위해 LCC를 사용하는 전해회수의 장점은 실제 사용 후핵연료의 처리 시 +2 및 +3가 상태로 공존하는 Am 및 Nd의 회수율을 제고시킬 수 있다. 고체음극을 사용하는 전해회수에서는 피할 수 없는 전착된 금속과 +3가 이온이 반응하여 +2가를 생성하는 불균등화 반응이 일어나 회수효율이 감소되지만, LCC는 이 반응의 발생 가능성을 크게 낮추어 회수효율이 향상되기 때문에 전해회수 음극으로 LCC를 선정하였다. 또한 LCC에 동반 전착된 RE 금속의 일부를 용융염 중에서 $CdCl_2$ 산화제를 이용하여 산화(염소화)시키는 방법은 금속염화물 형성 자유에너지 값, ΔG 의 차이에 주목하여 열역학적으로 RE 원소만을 선택적으로 산화추출시킬 수 있음에 착안하였다.

RAR 공정 적용은 먼저 LCC 전해에 의해 폐 용융염 중에 잔류된 악티늄족 원소를 LCC에 거의 모두 전착시켜 잔류농도를 최대한 낮춘 뒤, 전해회수 시 LCC에 과량으로 동반 전착된 RE 금속의 일부를 $CdCl_2$ 산화제를 첨가하여 산화시켜 용융염 상으로 용출시켜 진행한다. RE의 함량이 낮아진 LCC는 차후의 RAR 공정에 재사용하고 악티늄족 원소가 제거되고 RE 금속만을 함유한 폐 용융염은 염폐기물 처리 공정으로 보낸다. 본 RAR 공정의 특징이라면 기존의 TRU 연료물질을 회수하는데 사용하는 전해제련 장치 및 부속설비를 그대로 활용할 수 있으며, 공정적용 방법이 일본에서 개발되는 다단 환원추출 공정에 비해 매우 간편하다는 것을 장점으로 들 수 있다.

2-2. RAR 공정의 Bench-scale 실험 결과 및 고찰

폐 용융염 잔류 악티늄족 원소 회수(RAR) 실험은 먼저 용융염 내 악티늄족 원소(U)를 LCC에 전착시켜 U의 잔류농도가 100 ppm 이하로 될 때까지 전해 석출시킨 후, LCC에 과량으로 동반 석출된 RE 금속의 상당부분을 용융염 속으로 $CdCl_2$ 산화제를 첨가하여 산화추출시켜 진행하였다. 이 때 용융염 속의 U 및 RE 금속의 변화량은 CV에 의해 용융염의 상태변화를 실시간으로 파악하여 반응의 진행 정도를 판단하였다(Fig. 1). 전해회수 실험은 U과 Nd, Ce, Gd, La 및 Y 등의 대표 5종 RE 원소를 사

용하였으며 여러 조건의 LCC 전착실험 결과로부터 적정 전해회수 조건을 도출하였다. U 및 5종 RE의 농도 1.5 wt% 내외, 교반속도 50 rpm, 전류밀도 30 mA/cm² 및 glassy carbon 양극을 사용하는 공정조건에서 폐 용융염 내 U의 잔류농도를 본 RAR 공정의 목표치인 100 ppm 이하까지 낮출 수 있음을 시료분석 및 CV측정 결과로부터 확인하였다. 또한 Cd의 최대 용해도 이상의 LCC 석출물 형성 조건에서도 회수가 가능함을 파악하였다.

산화회수 실험은 악티늄족 원소의 전해회수에 사용된 동일한 용융염 전해조 내에서 산화 포텐셜 (산화제의 양)에 따른 용융염내 생성되는 RE 염화물의 조성을 확인하고 평가하였다. 이를 위해 용융염 속에 CdCl₂ 산화제의 양을 단계별로 증가시키면서 RE 금속만을 선택적으로 산화추출 시켰다. U와 RE를 LCC에 전착시켜 U의 잔류농도를 100 ppm 이하까지 낮아지도록 전해 석출시킨 용융염 속에 CdCl₂ 산화제의 양을 LCC에 동반 석출된 RE 총량의 50, 75, 90%가 산화되도록 계량하여 단계별로 첨가하면 RE 금속만이 선택적으로 산화추출되는 것을 확인하였다. 용융염 내 금속농도의 정량분석 결과, 첨가하는 산화제 양이 2종의 RE 금속 총량의 약 75 %가 산화되는 조건에서도 용융염 내 U의 잔류 농도가 본 RAR 공정 실험의 목표치인 100 ppm 이하로 유지되었다. 또한, 용융염의 상태변화를 RAR 실험 중에 in-situ CV에 의해 일정시간 간격으로 측정하여 Cd, U와 RE의 특성피크 변화를 관찰한 결과, CdCl₂의 첨가 및 전착 제거에 의해 용융염에서 CdCl₂의 농도가 달라짐에 따라 CV 그래프에서 RE 피크가 단일 ↔ 다중 형태로 변형됨을 파악하였으며 (Fig. 2), 이 결과를 잘 활용하면 RE의 선택회수 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다. 또한 Cd 금속의 전착여부에 따라 용융염 속에 CdCl₂가 자발적으로 형성되는 현상을 확인하였으며, CdCl₂가 RAR 공정의 전해회수 및 산화추출 단계에서 회수효율에 끼치는 영향을 파악하였고, 이와 같은 현상은 RAR 공정의 효율향상 방안 도출에도 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

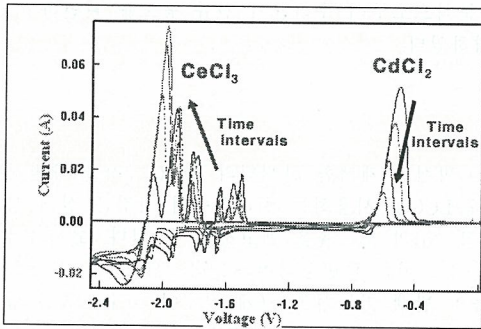


Fig. 1. CV during oxidation of Ce-U-Cd alloy

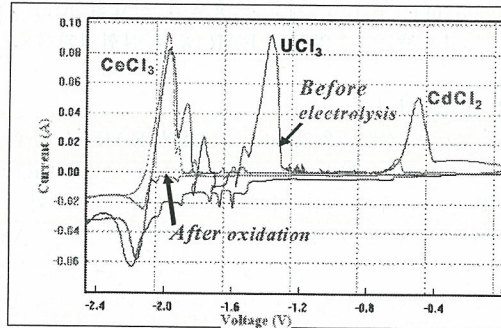


Fig. 2. Change of peak shape due to a RAR

3. 결론

파يرو 공정에서 발생하는 고준위폐기물 및 처분장에 보내는 악티늄족 원소의 양을 최소화시키기 위해 LCC 전해와 CdCl₂ 산화제를 활용하는 혼합 (hybrid) 방식을 채택한 신개념의 RAR 공정을 확립하였다. RAR 공정 실험결과 용융염 내 U의 잔류농도가 목표치인 100 ppm 이하로 유지시킬 수 있음을 확인하였다. RAR 공정의 특징은 TRU 연료물질을 회수하는데 사용되는 전해제련 장치 및 부속설비를 그대로 활용할 수 있으며 공정적용 방법이 일본에서 개발되는 다단 환원추출 공정에 비해 매우 간편하다는 점을 들 수 있다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.