

RAR 공정에서 La-Ce-U-Cd 합금의 산화추출 회수거동

심준보, 한광선, 윤달성, 김지용, 정용주, 김시형, 백승우, 권상운, 김광락, 이한수, 안도희
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
nibshim@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 일부의 희토류(RE) 금속을 카드뮴 액체음극(LCC)에 공식출시켜 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. 최근에 KAERI에서는 LCC 전해 및 CdCl₂ 산화제를 활용하는 Hybrid 개념의 RAR 공정을 개발하였으며 그 기술적 타당성을 확인하는 실험을 여러 가지 측면에서 진행하고 있다.

본 논문에서는 LiCl-KCl 공용염/카드뮴 계로 구성된 실험장치에서 LCC 전해회수 후 CdCl₂ 산화를 이용한 폐용융염 잔류 악티늄족 원소 회수 특성 시험자료 확보를 위해 LCC 전해회수 실험에 사용된 동일한 전해조 내에서 제조한 La-Ce-U-Cd 합금을 이용하여 산화 포텐셜(첨가하는 CdCl₂ 산화제의 양을 점차 증가시켜 조절함) 변화에 따른 생성되는 U 및 RE 금속 염화물의 조성을 ICP 정량분석을 통해 확인하고 회수거동을 살펴보았다.

2. 실험 및 결과

2-1. La-Ce-U-Cd 합금의 CdCl₂ 이용한 산화추출 실험

RAR 공정의 제 1단계는 U 및 RE 원소를 LCC에 전착시켜 U의 잔류농도가 0.01 wt% (100 ppm) 이하로 낮아지도록 전해하는 것이며, 제 2단계의 산화추출에서 전해에 의해 LCC에 과량으로 동반 전착된 RE 금속을 용융염 속으로 다시 용해시키기 위해 첨가하는 산화제 양에 따른 U 잔류농도 변화를 측정하였다. 산화추출을 위해 용융염 속에 CdCl₂의 양을 LCC에 동반 석출된 RE 총량의 50, 75, 95%가 산화되도록 단계별로 증가시켜 가며 RE 금속만이 선택적으로 산화되도록 진행시켰다. 용융염 내 금속의 농도변화를 실험 진행 중에는 Cyclic Voltammetry(CV)에 의해 실시간으로 on-line 측정하여 피크의 형태, U와 RE의 변화량 등을 정성적으로 추적 및 확인하였으며 용융염에서 채취한 시료를 ICP 분석하여 회수율을 정량 분석하고 평가하였다.

La-Ce-U-Cd 합금의 산화추출실험은 먼저 U, La 및 Ce 염화물로 구성된 용융염 상에서 전류밀도 30 mA/cm²로 LCC에 전해 석출하여 U의 잔류농도는 100 ppm 이하가 되도록 La-Ce-U-Cd 합금을 제조한 후, La-Ce-U-Cd 합금과 접촉하고 있는 상부의 용융염 속에 CdCl₂를 일정량 첨가하고 용융염 및 LCC를 45 rpm 내외로 동시에 교반하면서 일정 시간(30분, 1시간, 또는 2시간) 간격으로 용융염 상에서 CV 측정을 하여, 산화추출된 RE 금속 염화물의 생성 변화량을 정성적으로 확인하고 산화제의 감소에 따른 CV 피크의 형태 변화를 관찰하였다.

2-2. La-Ce-U-Cd 합금의 산화추출 회수 실험결과

U, La 및 Ce 염화물을 LCC에 전착시켜 U의 잔류농도가 100 ppm 이하가 될 때까지 전해하여 U, La 및 Ce의 LCC 내 농도가 최대로 전착될 경우 각각 1 wt% 되도록 La-Ce-U-Cd 합금을 준비한 뒤, 용융염 속에 첨가하는 CdCl₂ 산화제의 양을 LCC에 동반 석출된 La 총량의 50, 95 %가 산화되도록 1~2차까지 단계별로 첨가하여 La 금속만을 선택적으로 산화추출 시켰다. 그 후 LCC에 들어있는 Ce 총량의 50 % (잔여 La의 5%를 산화시키는 CdCl₂ 산화제의 양을 포함하여 첨가), 95 %가 산화되도록 3~4차까지 단계별로 첨가하여 증가시키면서 Ce 금속만을 선택적으로 산화추출 시키고자 하였으며 1차~4차까지 단계별로 La, Ce 및 U의 산화추출 거동을 조사하였다.

La-Ce-U-Cd 합금의 4차 산화추출 단계에 대한 CV측정 결과를 그림 1에 나타내었다. CdCl₂ 첨가

후 30분 간격으로 CV 측정된 것으로 시간이 지남에 따라 $CdCl_2$ 피크는 크기가 점차 감소하고 La 및 Ce의 다중피크는 점점 증가하면서 단일피크 형태로 바뀌고 있다. 1~4차 추출에 걸쳐 측정된 CV피크는 거의 유사한 형태로 나타났다. 표 1에는 용융염에 들어있는 각 금속 성분의 농도를 ICP 정량 분석한 결과를 실었으며, 첨가하는 산화제 양이 두 종류의 RE금속 총량(La+Ce)의 약 75 %가 산화되는 조건인 3차 산화추출 단계 후에도 용융염 내 우라늄의 잔류 농도가 약 50 ppm으로 측정되었다. 이와 같은 실험 데이터는 La-Ce-U-Cd 합금의 산화추출 후에도 U의 잔류농도를 본 연구에서 설정한 목표치인 0.01 wt%(100 ppm) 이하로 유지시킬 수 있음을 확인시켜 주는 결과이다. 산화추출 단계 1~4차에 걸친 실험에서 Ce 및 La의 용융염 내 농도는 점점 증가하며 3차 추출 후에 Ce 농도는 0.43 wt%, La는 0.65 wt% 까지 용융염 상으로 용출되었다.

표 1. La-Ce-U-Cd 합금의 산화추출 시 용융염 시료의 ICP 분석결과

단계별 추출	$CdCl_2$ 산화제		U 농도, wt% (* $\mu\text{g/g}$)	Ce 농도, wt% (* $\mu\text{g/g}$)	La 농도, wt% (* $\mu\text{g/g}$)
	추출율, %	첨가량, g			
LCC 전착후	---	---	29.7*	301*	385*
1차	La의 50	0.99	153*	628*	0.12
2차	La의 95	0.89	39.2*	0.21	0.38
3차	La의 5 + Ce의 50	1.08	50.0*	0.43	0.65
4차**	Ce의 95	0.88	418*	0.68	0.79

** 4차 산화추출 실험이 진행 중에 도가니가 파손되어 실험을 중지함.

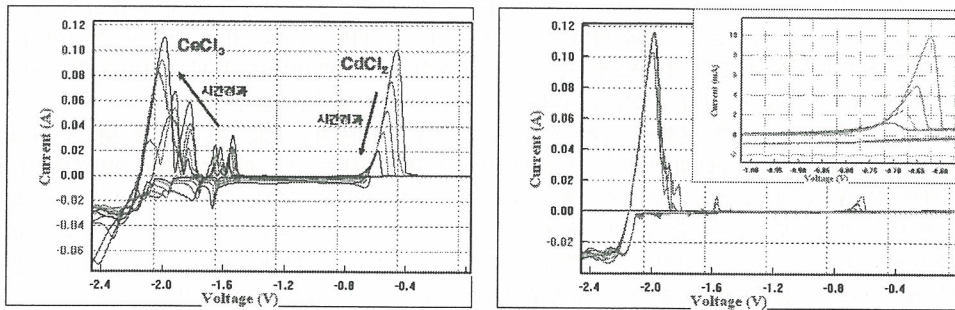


그림 1. La-Ce-U-Cd 합금의 3차 산화추출 단계에서 측정된 CV피크 변화

3. 결론

LCC 전해에 의해 제조한 La-Ce-U-Cd 합금의 $CdCl_2$ 산화제를 활용한 RAR 공정의 단계별 산화추출 실험결과 LCC에 전착된 La 및 Ce 총량의 약 75%를 산화시킬 수 있는 조건에서도 용융염 내 U의 잔류농도를 목표치(100 ppm) 이하인 약 50 ppm으로 유지시킬 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.