

RAR 공정의 효율 제고를 위한 Cd 회수함량 증대 시험

심준보, 김지용*, 김택진, 윤달성, 김시형, 백승우, 정재후, 김광락, 이한수, 안도희
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

*UST (University of Science & Technology), 대전광역시 유성구 과학로 113번지
nibshim@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료의 감용 및 미래 원자력시스템에서 활용할 목적으로 연구개발이 진행되고 있는 파이로 공정(Pyroprocessing)의 경제성 제고 및 안전성을 확보하기 위해서는 처분할 고준위폐기물에 들어가는 악티늄족 원소의 양은 가능한 한 최소로 낮추어야 한다. LiCl-KCl 용융염에 들어있는 U, 초우라늄(TRU) 및 일부의 희토류(RE) 금속을 카드뮴 액체음극(LCC)에 혼합물 상태로 전착시켜 회수하는 전해제련 단계에서 발생하는 폐 용융염의 처리에 앞서 악티늄족 원소를 회수 (Residual Actinides Recovery; RAR)하여 잔류 농도를 0.01 wt%까지 낮추어주는 효율적인 방법의 확립이 반드시 필요하다. 최근 KAERI에서는 LCC 전해 및 CdCl₂ 산화제를 활용하는 고유 개념의 RAR 공정을 개발하여 국내·외에 특허를 출원하였으며 현재 기술의 개선 및 완성을 위해 여러 가지 후속 실험이 진행 중에 있다.

본 논문에서는 LiCl-KCl 용융염/액체 Cd 계로 구성되는 RAR 공정의 효율을 높여주는 방안의 하나로 LCC 전해회수에 사용되는 액체 Cd의 반복 활용성을 조사하였다. 즉, 수차례의 반복 사용에 따른 Cd에 회수되는 U의 함량을 높였을 경우에 대해 LCC 전해회수 및 CdCl₂ 산화에서 단계별로 용융염 내 농도의 변화를 살펴보았다.

2. 본론

2.1 실험 장치 및 방법

LiCl-KCl 용융염 시약 100 g을 300 °C 온도에서 아르곤 가스 흐름 상태로 충분히 건조시킨 후 500 °C까지 가열하여 용융시켰다. 먼저 용융염에서 UCl₃가 약 3 wt% 형성되도록 CdCl₂ 산화제를 계량하여 넣은 뒤 U 금속편을 용융염에 장입하여 산화시켜 UCl₃을 제조하였다. UCl₃의 생성이 종료된 후, 용융염 속에 순도 5N의 Cd 잉곳을 100 g 넣어 LCC를 준비한다. Glassy carbon(GC) 재료

의 양극 및 LCC(음극)를 사용하여 전류밀도 30 mA/cm²에서 정전류 방식으로 전해회수 실험을 진행하여 U를 액체 Cd에 전착시켜 U-Cd 합금(U-2.5 wt%)을 만들었다. 그 후 용융염에 Nd 및 La 염화물을 각각 1 wt%씩 첨가하고 U, Nd 및 La 이온이 균일하게 섞여 전해 및 산화 반응이 잘 진행되도록 용융염을 50 rpm 내외로 교반하였으며, 액체 Cd(LCC)도 함께 교반되도록 하였다. 또한 La-Nd-U-Cd 합금(U-3 wt%)을 제조한 후 LCC와 접촉하는 용융염에 CdCl₂ 산화제를 단계별로 일정량 넣어 산화반응을 진행시켜 금속 염화물이 형성되는 것을 측정하였다. LCC 전해회수 및 CdCl₂ 산화 반응을 진행시키면서 일정시간 간격으로 용융염 내 UCl₃, NdCl₃ 및 LaCl₃의 변화 상태를 on-line으로 CV 측정하여 정성적으로 확인하였으며, 용융염 시료를 채취하여 ICP에 의한 정량분석도 수행하였다.

2.2 실험 결과 및 고찰

2.2.1 RAR 공정 LCC 전해회수

용융염에서 남아있는 U를 LCC에 1차~4차에 걸쳐 0.208, 0.149, 0.415, 0.415 Ahr로 단계별로 전착시키면서 CV 및 ICP 변화를 측정하였다. LCC에는 이미 약 2.5 wt% 정도의 U가 전착되어 있는 조건 하에 추가로 약 0.5 wt%의 잔류 U를 회수하고자 할 때 100 ppm 이하로 농도를 낮출 수 있는지를 확인하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 4차 전착 후에 CV 측정된 결과 모든 피크가 사라졌으며 La(1)-Ce(1)-U(3)-Cd 합금이 제조되었음을 확인하였다. LCC 전위는 처음 -1.9 V에서 시작하여 종료 시점에서 약 -2.15 V로 변화하였다. ICP 분석결과 U의 농도는 0.18, 0.12 wt%, 530 및 <100 ppm로 1차~4차에 걸쳐 점점 감소하였다. 4차 전착 후 Nd는 0.79 wt%에서 395 ppm으로 La는 0.82 wt%에서 523 ppm으로 낮아졌다. 이 결과로부터 LCC에 회수된 금속 양이 액체Cd의 포화 용해도인 약 4 wt%[1]를 넘어서는 5 wt%까지 LCC 전해회수를 하였어도 용융염 내 U의

잔류농도를 100 ppm 이하로 낮출 수 있음을 확인할 수 있었다.

2.2.2 RAR 공정 CdCl₂의 산화추출

La-Nd-U-Cd 합금의 CdCl₂ 산화추출 실험에서 U는 액체 Cd에 U의 포화농도인 1.14 at% 보다 훨씬 더 많게 LCC에 회수된 경우에 1~4차에 걸쳐 산화추출 단계별 U의 잔류 농도를 측정하였으며 ICP 정량분석 결과를 Table 1에 실었다. 첨가한 산화제 양은 LCC에 회수된 RE의 약 75%를 산화시킬 수 있는 분량을 4회에 나누어 투입하였다. 1차 추출에서는 U 농도가 100 ppm 이하로 측정되었으며 이는 Fig. 2의 CV에서도 UCl₃ 피크가 사라진 것에서 확인할 수 있었다. 그러나 2~4차 산화추출에서 U는 220, 345, 846 ppm으로 점차 증가하였다. Nd 및 La의 농도는 4차 추출결과 0.75 및 0.87 wt%까지 거의 대부분 산화되었다. 이 결과는 Cd에 회수된 양이 U가 Nd 또는 La의 약 3배가 되지만 U는 ppm 농도로 소량 산화되는데, 이는 비중이 큰 U가 액체 Cd 하부에 있기 때문으로 생각된다. 그리고 실험에서 LCC의 높이가 약 9 mm이기 때문에 교반 시 하부에 있던 U가 일부 산화된 것으로 이로 인해 U 농도가 100 ppm 이상으로 측정되었다고 판단된다.

3. 결론

LCC전해에 의해 단계별 4차에 걸쳐 La, Nd, U 이온에 대하여 CV 측정된 결과 모든 피크가 사라졌으며 La(1)-Ce(1)-U(3)-Cd 합금이 제조되었음을 확인하였다. 이 결과는 액체Cd의 포화 용해도(약 4 wt%) 이상까지 LCC 전해회수를 진행시켜도 용융염 내 U의 잔류농도를 100 ppm 이하로 낮출 수 있음을 보여준다.

RAR 산화 단계에서 용융염에 첨가하는 산화제의 양이 LCC에 전해회수된 La 및 Nd 총량의 약 25 % 만을 산화시킬 수 있는 조건에서 산화 후 용융염 내 U의 잔류농도는 100 ppm 이하로 유지되었다. RE의 산화량을 더 증가시킬 수 있는 방안으로 LCC의 높이를 높여주는 것이 필요하다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

- [1] T. Kato, et al., Separation behaviors of actinides from rare-earths in molten salt electrorefining using saturated LCC, J. Nucl. Mater., 357, p. 105-114, 2006.

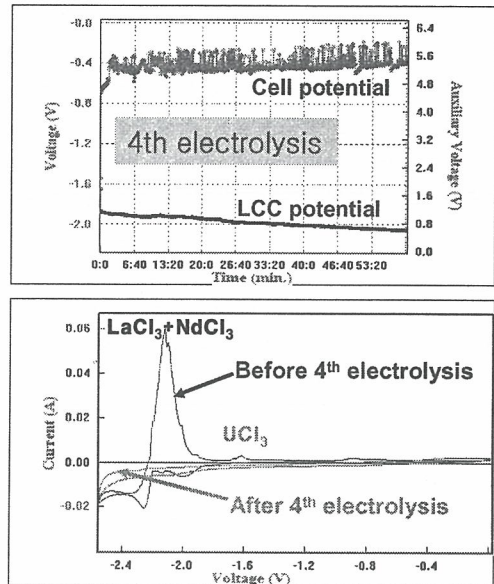


Fig. 1. CV results & 4th electrolysis of a mixed salt

Table 1. ICP results, oxidation of La-Nd-U-Cd alloy, Unit: % (* ppm)

추출 단계	추출율, %	Cd 농도	U 농도	Nd 농도	La 농도
1차 추출	La의 50	<100*	<100*	0.22	0.35
2차 추출	La의 75	110*	220*	0.41	0.63
3차 추출	La의 95	<100*	345*	0.65	0.84
4차 추출	Nd의 50	329*	846*	0.75	0.87

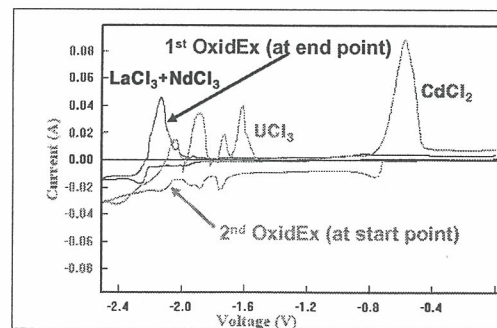


Fig. 2. CV results, oxidation of La-Nd-U-Cd alloy