

LiCl-KCl 및 액체 Cd 속에 있는 U의 CdCl₂에 의한 산화반응 특성

심준보, 김지용, 한광선, 윤달성, 김시형, 백승우, 권상운, 김광락, 이한수, 안도희
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

nibshim@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료의 감용 및 미래 원자력시스템에서 나트륨 냉각 고속로(SFR)와 연계시켜 활용하기 위해 파이로 공정(Pyroprocessing)의 연구 및 개발이 한국원자력연구원에서 진행되고 있다. 파이로 공정의 핵심기술의 하나인 전해제련은 전해정련 단계에서 U를 회수한 후 나오는 LiCl-KCl 용융염에 들어있는 U, 초우라늄(TRU) 및 일부의 희토류(RE) 금속을 카드뮴 액체음극(LCC)에 혼합물 상태로 전착시켜 회수한다. 파이로 공정의 경제성 제고 및 안전성을 확보하기 위해서 발생하는 고준위폐기물 및 처분장에 보내는 악티늄족 원소의 양은 가능하면 최소로 만들어 주는 기술의 확보가 중요하다. 이와 같은 관점에서 폐 용융염을 처리하여 고화체를 제조하기 전에 폐 용융염에 남아있는 악티늄족 원소를 회수(Residual Actinides Recovery; RAR)하여 악티늄족의 농도를 0.01 wt%까지 낮추어주는 효율적인 방법의 확립은 파이로 공정의 성공을 위해 필수적인 요건이다. 최근 KAERI에서는 LCC 전해 및 CdCl₂ 산화제를 활용하는 고유 개념의 RAR 공정을 개발하였으며 기술적인 타당성을 확인하는 실험을 다양하게 진행시켜 왔다.

본 논문에서는 LiCl-KCl 용융염/액체 Cd 계로 구성된 RAR 실험에서 LCC 전해회수 후 CdCl₂에 의한 산화 단계에서 일어나는 U-Cd 합금의 CdCl₂ 산화제와 반응특성에 초점을 맞추었다. 비교를 위해 이미 많이 활용되는 용융염 상에서 U 금속편과 CdCl₂의 반응을 UCl₃ 형성 측면에서 살펴보고, RAR 계에서 UCl₃ 형성 반응이 잘 일어나지 않는 현상을 RAR 반응기의 구조 특성에 원인이 있는 것으로 해석하였다.

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 산화반응을 진행시켜 UCl₃를 제조하였다. 이 때 용융염 상에서 Cyclic Voltammetry 방법으로 on-line 측정하여 생성되는 UCl₃와 감소되는 CdCl₂의 특성피크를 관찰하였다. UCl₃의 형성 반응이 종료되었음을 CV 그래프상의 CdCl₂ 피크의 소멸로부터 확인한 후, 용융염 속에 순도 5N의 Cd 잉곳을 100 g 넣어서 LCC를 준비한다. Glassy carbon(GC) 재료의 양극 및 LCC를 사용하여 전류밀도 30 mA/cm²에서 정전류 전해석출 실험을 진행하여 U 이온을 액체 Cd에 전착시켜 U-Cd 합금(U-3 wt%)을 만들었다. 이 때, 용융염에 존재하는 U 이온이 균일하게 분포되고 전해석출이 잘 진행되도록 용융염을 50 rpm 내외로 교반하였으며, LCC 용기 속에 담긴 액체 Cd도 동시에 교반되도록 하였다. 용융염에 들어있는 U 금속 염화물의 양과 인가 전류량에 따른 전해 석출 시간을 Faraday 법칙을 통해 계산하여 전해 종료 시간을 결정하였다. 또한 U-Cd 합금(U-3 wt%)이 형성된 LCC와 접촉하는 용융염 속에 CdCl₂ 산화제를 계량하여 넣은 뒤 산화반응을 진행시켜 UCl₃가 형성되는 것을 측정하였다. 전해 및 산화 반응이 진행되는 동안 일정시간 간격으로 용융염 내 잔류 UCl₃의 정성적인 확인은 on-line CV 측정을 이용하였다. 또한, 용융염 시료를 채취하여 ICP에 의한 정량분석도 하였다.

2.2 실험 결과 및 고찰

2.2.1 LiCl-KCl에서 U과 CdCl₂의 반응

용융염에서 U를 LCC에 전착시켜 U-Cd 합금을 제조하기 위해서는 UCl₃가 필요하다. CdCl₂ 산화제를 용융염 속에 넣고 U 금속편을 장입하면 아래와 같이 반응식에 의해 UCl₃가 생성된다.



UCl₃가 생성되는 진행 상황을 CV에 의해 실시간으로 측정하여 반응 종료 여부를 판단하였다. 위의 반응식에 의해 시간 경과에 따라 UCl₃가 생성되면서 이로 인해 CdCl₂는 소모되기 때문에 점차 CdCl₂의 피크 크기가 작아지며 궁극적으로 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 반응종료 시점에서는 용융염 상에서 UCl₃가 생성된 후 CdCl₂ 피크가 모두 사라졌음을 확인할 수 있다.

2.2.2 액체 Cd 속에 있는 U과 CdCl₂의 반응

RAR 공정 2단계인 U-Cd 합금의 CdCl₂에 의한 산화추출 실험에서 LCC에 전착된 U는 액체 Cd에서 포화농도, 1.14 at%[1] 이상으로 LCC에 전착된 경우에도 CdCl₂에 의한 산화 반응이 약간은 일어나지만, 용융염 속에 들어있는 U 금속에서 일어나는 반응에 비해 잘 진행되지 않는 것으로 나타났다. 산화반응 실험에서 용융염 상에 UCl₃를 형성시키기 위해 U 금속편과 CdCl₂를 반응시킬 경우에 측정된 반응종료 시간(약 5시간)의 5 배(24시간 이상)까지 LCC에 전착시킨 U-Cd 합금의 CdCl₂에 의한 산화추출 반응을 진행시켜도 UCl₃가 잘 형성되지 않았기 때문이다(Fig. 2).

이와 같은 현상은 두 가지 원인에 의한 것으로 유추하였다. 첫 째 LCC에 전착된 U이 Cd에서의 용해속도가 매우 느려서 포화 용해도보다 훨씬 적은 양이 Cd에 용해되어 있고, 두 번째 U이 Cd보다 밀도가 더 커서 대부분 U금속 상태로 Cd 아래에 가라앉아 LCC 도가니의 바닥위에 존재하기 때문에 U과 CdCl₂가 접촉이 원활하지 않아 U이 산화되어 UCl₃이 형성되는 반응이 잘 일어나지 않는 것으로 판단된다.

U를 이용한 RAR 산화추출 실험 결과로부터 국내에서 취급이 불가능한 TRU의 회수 거동을 유추 및 예측할 수 있었다. 회수효율의 항상 측면에서 TRU는 U의 거동과 매우 유사할 것으로 예상된다. RAR 공정의 산화추출 단계에서 용융염 속에 첨가된 CdCl₂는 용융염/Cd 계면에 주로 존재하는 전착된 RE 금속과는 접촉이 잘 일어나지만, Cd 밑에 있는 가라앉아 있는 밀도가 큰 An 금속(U 또는 TRU)과는 접촉이 용이하지 않을 것으로 예상되며 이로 인해 RE에 비해 An이 산화될 가능성은 훨씬 더 낮아질 것이다. 이와 같은 추론의 타당성 여부는 앞으로 TRU를 사용하는 실험에 의해 밝혀질 수 있을 것으로 기대한다.

3. 결론

RAR 공정 2단계인 U-Cd 합금의 CdCl₂에 의한 산화추출 실험에서 LCC에 전착된 U는 액체 Cd에서 포화농도 이상으로 LCC에 전착된 경우에도 CdCl₂에 의한 산화 반응이 용융염 상의 U 금속에 비해 잘 진행되지 않는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 LCC에 전착된 U이 Cd에서의 용해속도가 매우 느리고 Cd보다 밀도가 더 커서 대부분 U금속 상태로 Cd 아래에 가라앉아 LCC도가니의 바닥위에 있기 때문에 일어나는 것으로 판단된다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

[1] K. Kurata, et al., Thermodynamic studies on reductive extraction process of pyrometallurgical partitioning, CRIEPI Report, ET96001, p. 34, 1997

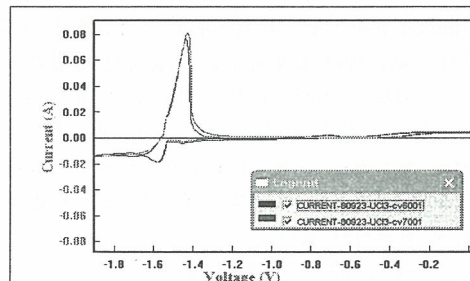


Fig. 1. CV results, oxidation of U in salt

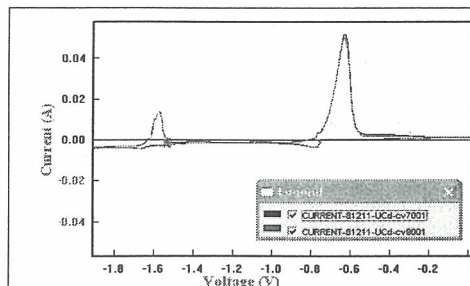


Fig. 2. CV results, oxidation of U-Cd alloy