

## LiCl-KCl 공융염에서 Zr의 전기화학적 거동 연구

이창화, 이유리, 전민구, 허철민, 강권호, 김응호, 박근일  
한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111  
[chwalee@kaeri.re.kr](mailto:chwalee@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

파이로 공정은 경제적이고 핵확산 저항성이 높은 핵연료주기를 위해 개발되었으며, 용융염 내에서의 전기화학을 이용하여 사용후핵연료를 효과적으로 처리하고 재활용할 수 있는 방법으로 주목을 받고 있다. 한국원자력연구원에서 개발중인 파이로 공정은 산화된 사용후핵연료를 환원시키기 위한 원료물질을 제조하는 전처리 단계와 U과 TRU를 회수하는 주요 공정인 후처리 단계로 나누어진다[1]. 이때, 전처리 공정에서는 핵연료 집합체를 해체, 피복관을 인출한 뒤, 탈피복과정을 거쳐 피복관과 사용후핵연료를 분리하게 된다. 이렇게 전처리 공정에서 발생하는 폐 피복관의 양은 사용후핵연료 10톤 처리를 기준으로 약 2.5톤에 달하며, 잔류하는 극미량의 사용후핵연료와 피복관 내면에 침투된 방사성 물질 때문에 일반적인 폐 피복관 처리 방법인 압축법 또는 용융법을 사용할 경우, 전량 고준위 폐기물로 분류될 것으로 예상된다. 따라서, 사용후핵연료를 효과적으로 처리할 수 있는 파이로 공정의 완성을 위해서는 전처리 단계에서 발생하는 고준위 금속 폐기물의 양과 부피를 획기적으로 줄일 수 있는 새로운 방법이 요구된다.

이를 위해서 Zr이 약 98 %를 차지하는 Zr 합금 피복관으로부터 Zr의 회수가 가능한 공정으로 염소화와 전해정련이 있다. 특히 전해정련의 경우, 공정이 복잡하고 처리 속도가 느리다는 단점이 있지만, 파이로 공정과의 연계성이 높고, 핵확산 저항성이 우수하다는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 전해정련을 이용한 Zr 회수를 위해 용융염 내에서 Zr의 전기화학 거동에 대한 연구를 수행하였다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험방법

Zr 전해정련을 수행하기 위해 산소와 수분을 수 ppm 수준으로 조절할 수 있는 glove box를 사용하였다. Zr 전해정련을 위해 다양한 염이 사용되어 왔으나, 본 연구에서는 용융점이 약 357도로

낮은 99.99% 순도의 무수 LiCl-KCl 공융염에 4 wt%의  $ZrCl_4$ 를 개시제로 첨가하여 사용하였으며, 작업 온도는 500 °C를 유지 하였다. 전기화학측정을 위해 작업전극(WE)으로 W wire, 상대전극(CE)은 Zr rod 및 Zircaloy-4를 사용하였으며, 기준전극은 Pyrex tube에 LiCl-KCl-1 wt% AgCl을 Ag wire와 함께 넣어 사용하였다.

#### 2.2 실험결과

그림 1은 LiCl-KCl 용융염 내에서 W wire를 working electrode, Zr rod를 counter electrode로 침지시켜, -0.2 V ~ -2.0 V 범위에서 전위를 변화시킨 cyclic voltammogram을 나타낸다. 전위 변화의 따른 전류 변화가 약 0.4 mA 이내인 것으로 보아, 이 범위내의 전위에서는  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ 를 비롯해 각 전극 물질과 관련하여 다른 부반응이 없는 것을 확인하였다.

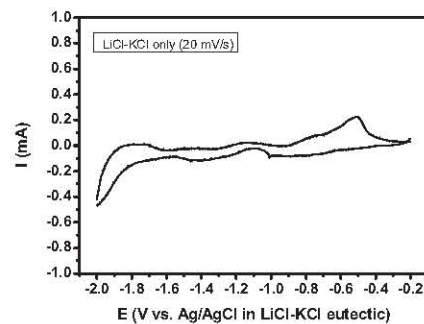


Fig. 1. Cyclic voltammograms for W electrode in the potential range of -0.2 V to -2.0 V vs. Ag/AgCl.

순수한 LiCl-KCl 공융염내에서  $ZrCl_4$ 의 효과를 살펴보기 위해 4 wt%의  $ZrCl_4$ 를 첨가한 뒤, Cyclic voltammetry를 수행하였다. 그 결과, 그림 2에 나타나 있듯이, Zr의 산화 및 환원에 의한 peak들을 확인할 수 있었다. 특히, scan rate의 증가에 따라 peak 전류가 cathode 반응에 대해서는 음의 방향으로, anode 반응에 대해서는 양의 방향

으로 이동하는 것으로 나타나, quasi-reversible 반응임을 알 수 있다. 또한, cathodic, anodic 반응에서 다양한 peak이 나타나는 것으로 보아 다양한 산화 상태에 따른 multi-step 환원/산화가 일어남을 알 수 있다.

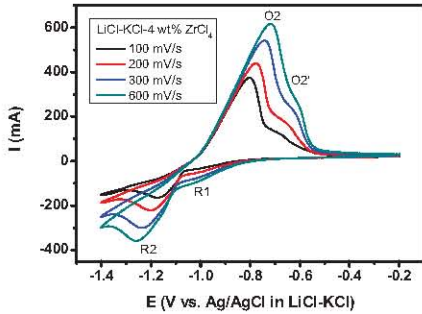


Fig. 2. Cyclic voltammograms at various scan rates for W electrode in the potential range of -0.2 V to -1.4 V vs. Ag/AgCl.

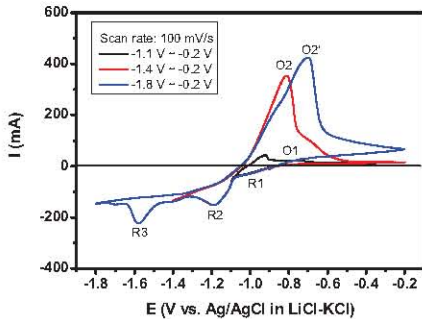
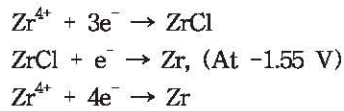
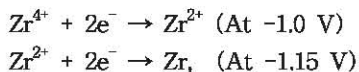


Fig. 3. Cyclic voltammograms for W electrode at various scan ranges at a scan rate of 100 mV/s.

각각의 peak에서 나타나는 반응을 살펴보기 위해 다양한 범위에서 전위를 변화시켜가며 전류 응답을 측정하였다. 그림 3에 나타난 바와 같이 전위를 -1.8 V까지 낮출 경우 추가적인 peak이 약 -1.6 V에서 나타났으며, 이에 따라 -0.7 V에 있는 산화 peak이 증가하였다. -1.0 V, -1.15 V, -1.55 V에서 각각 전착을 수행하여 XRD 및 EDX를 분석한 결과 다음과 같은 반응이 수반되는 것으로 예상된다.



위의 실험을 바탕으로 anode를 Zircaloy-4로 교체하여 cyclic voltammetry를 그림 4와 같이 수행하였다. 그 결과, 대부분 Zr을 차지하는 Zircaloy-4의 경우 순수한 Zr과 거의 유사한 peak들이 관찰되었으나, 합금원소인 Sn, Fe, Cr 등에 의해 cathodic 반응에서 추가적인 peak를 확인할 수 있었다. 또한 ICP를 통해 -1.15 V에서 최수한 Zr의 성분을 분석한 결과, 0.56 %의 Sn이 포함된 것을 확인할 수 있었다.

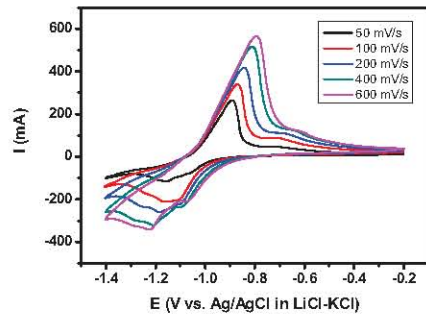


Fig. 4. Cyclic voltammograms on W working electrodes with a Zircaloy-4 hull anode at various scan rates.

### 3. 결론

폐 피복관의 회수처리를 위한 전해정련법의 타당성을 살펴보기 위해, LiCl-KCl-ZrCl<sub>4</sub> 용융염 내에서 Zr의 전기화학적 거동을 살펴보았다. 구성성분의 대부분이 Zr인 Zircaloy-4 피복관을 Zr 환원 전위에서 전해정련하였을 때 고순도의 Zr을 회수할 수 있었다.

### 4. 참고문헌

[1] H. Lee, G.-I. Park, K. -H. Kang, J. -M. Hur, J.-G. Kim, D.-H. Ahn, Y.-Z. Cho, and E. H. Kim, *Nucl. Eng. Tech.*, **43**, 317 (2011).  
 [2] H. Lee, J.-M. Hur, J.-G. Kim, D.-H. Ahn, and Y.-Z. Cho, *Energ. Procedia*, **7**, 391 (2011).