고온 용융염 내 악티나이드 화학연구 현황

박태홍*, 배상은, 김종윤, 조영환, 김대현, 이나리, 김지혜, 최수희, 연제원
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
*parktae@kaeri.re.kr

1. 서론

습식공정에 비해 핵비확산성이 우수하여 사용후 핵연료의 재활용과 고준위 방사성폐기물의 부피저감을 위한 대안으로 연구가 활발히 진행되고 있는 파이로공정은 고온의 용융염에서 전기화학을 기반으로 하는 전해환원, 전해정련, TRU 회수의 세부공정으로 구성된다. 용융염 내 악티나이드와 란타나이드 이온의 전기화학적 거동과 공정 용융염 매질의 물리적 특성은 파이로공정 개발 연구, 원활한 공정 운영, 핵물질 계량관리에 중요한 기초자료로 사용되기 때문에 측정기술의 개발과 측정자료의 데이터베이스화는 중요한 의미를 가진다. 또한 안전조치를 이행하면서 파이로공정을 안정적으로 운영하기 위해서는 각 세부공정별 생산물과 조업염 그리고 폐기물의 조성을 신속하고 정확하게 정량하는 화학분석 기술도 필수적으로 필요하다.

본 발표에서는 한국원자력연구원 원자력화학연구부가 구축한 고온 용융염 조건에서의 측정시스템과 이를 이용하여 측정한 용융염내 이온의 분광학적, 전기화학적 자료와 용융염 물성 자료 및 파이로공정 연구를 지원하는 공정 시료 화학분석 기술 개발에 대해서 설명한다.

2. 본론

2.1 고온 용융염 내 이온의 분광학-전기화학 동시 측정

고온 용융염 내 란타나이드와 악티나이드 이온은 전극의 전압에 따라 다양한 산화상태를 가지기 때문에 이들의 화학반응과 전기화학 거동을 측정하기 위해 고온에서 분광학과 전기화학을 동시에 측정할 수 있는 시스템을 구축하여 전위를 조절하면서 흡수 및 형광 스펙트럼을 측정하였다.

Fig. 1은 450℃ LiCl-KCl 용융염에서 측정한 란타나이드와 U이온의 UV-Vis-NIR 흡수스펙트럼이다. U의 경우 란타나이드와 달리 가시영역(400-800 nm)에서 강한 흡수띠(ε～900 $M^{-1}cm^{-1}$)를 보여주고 있다. 이로 인해 우라늄이 녹아있는 전해정련공정의 용융염은 매우 짙은 색을 띠게 된다. U^{3+}의 f-f 전이(ε = 50-100 $M^{-1}cm^{-1}$)는 NIR 영역(800-1400 nm)에서 측정되고 900-1000 nm의 영역에서는 란타나이드 이온들의 f-f 전이와 거의 중첩되지 않기 때문에 이 영역에서 조업염 내 U 농도를 흡수분광법으로 실시간 측정할 수 방안을 제안하였다[1].

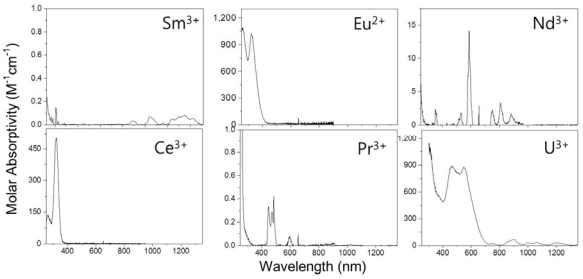

Fig. 1. UV-Vis-NIR absorption spectra of lanthanide and uranium ions in LiCl-KCl at 450℃.

용융염 매질에서 악티나이드 연구를 위해서는 고순도의 염화물이 요구된다. 화학반응 및 전기화학 반응을 이용하여 LiCl-KCl 용융염에서 고순도의 UCl_3와 $NpCl_3$ 합성법을 확보하고 전기화학 전위에 따른 흡수분광스펙트럼을 측정하였다[2]. 이 방법은 용융염에서 다른 악티나이드 시료를 고순도로 만드는 것에 적용할 수 있으리라 기대한다.

2.2 전기화학기술 개발 및 열역학 자료 생산

전해정련공정에서 용융염 내 악티나이드 농도의 실시간 모니터링은 공정운영 관점에서 중요하다. 하지만 다성분계에서 전기화학적으로 농도를 측정하는 것은 신호 중첩과 고농도 조건에서 전류 신호의 비선형 등의 문제로 어려움이 크다. 우리는 반복적인 산화환원 전위를 인가하는 Repeating chronoamperometry (RCA) 방법을 이용하여 9 wt%까지 우라늄과 란타나이드 이온의 농도를 정량할 수 있음을 보였다[3]. 특히 다성분계 용융염에서 RCA를 적용하여 란타나이드가 포함되어 있는 용융염에서 U을 실시간으로 정량할 수 있는 가능성을 확인하였다[1].

사용후핵연료에는 다양한 악티나이드와 란타나이

드 원소가 포함되어 있기 때문에 파이로공정 개발을 위해 이들 이온의 표준환원전위, 확산계수, 교환전류밀도, 전자전이 계수 등 다양한 전기화학적 변수들을 사전 조사하여 데이터베이스화 하는 것이 절실히 요구된다. 우리는 고온 용융염용 회전디스크전극(RDE) 측정 시스템을 구축하여(Fig. 2) 우라늄과 란타나이드 이온의 확산계수, 교환전류밀도 등의 전기화학적 변수를 성공적으로 측정하고 그 데이터를 축적하고 있다[1].

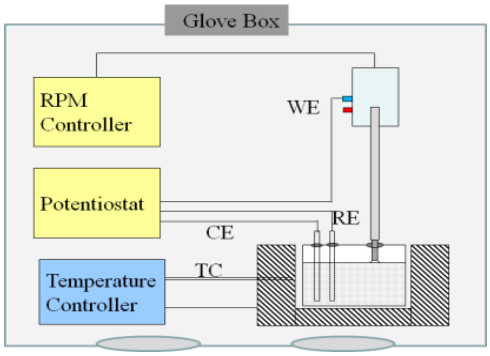

Fig. 2. Schematic of rotating disk electrode system.

2.3 고온 용융염 물성 측정

고방사성원소를 포함하고 고온의 부식성이 강한 용융염을 매질로 사용하는 파이로공정의 설계, 안정적 운영, 감시를 위해서는 밀도, 전기전도도, 점도 등 기초적인 물성에 대한 정보를 필수적으로 확보해야 한다. 하지만, 파이로공정을 고려한 염소계 용융염에 대한 물성 측정 자료는 턱없이 부족하여 자체적으로 개발한 측정장비를 사용하여 전기전도도, 밀도, 점도 등의 고온 용융염 물성 자료들을 생산하고 있다[1].

전기화학 기반의 파이로 공정에서 전기전도도 측정은 공정 설계 및 최적화, 그리고 향후 공정운영에 중요한 역할을 수행할 것으로 기대된다. 우리는 AC 임피던스법을 이용한 전기전도도 측정 시스템과 다중스텝전위차(Short-time Interval Multiple-potential Step Chronoamperometry)법을 개발하여 다양한 온도에서 LiCl-KCl 공융염의 전기전도도를 측정하고 기존의 연구자료와[4] 비교하여 측정 신뢰도를 점증하였다. 확보된 측정시스템을 이용하여 다양한 농도의 이온이 녹아 있는 고온 용융염의 전기전도도 측정을 수행하고 그 결과를 DB화 하였다. 또한 $NdCl_3$-LiCl-KCl 용융염계에 대한 전기전도도 측정으로 액상선과 고상선 온도를 얻었고 이는 전기전도도 측정을 통해 다성분계의 상평형 자료를 얻을 수 있음을 보여준다[1].

2.4 파이로 공정 시료 화학분석기술 개발

Ethyl acetate와 Br_2를 이용하여 모의사용후핵연료에서 환원된 금속을 선택적으로 녹여 전해환원공정에서 우라늄과 란타나이드의 환원율을 측정하였다. 특히 열중량측정법(TGA)을 이용하여 측정한 Nd 금속 시료의 금속 조성과 EtOAc-Br_2법으로 측정한 결과가 동일함을 확인하여 선택용해법이 우라늄 외에도 란타나이드 원소에도 적용될 수 있음을 확인하였다. 현재 사용후핵연료에서 얻어지는 고방사성 금속전환체 분석을 위해 화학핫셀에서 적용할 수 있도록 절차를 수정하고 검증하고 있다.

3. 결론

한국원자력연구원의 원자력화학연구부는 용융염 내 악티나이드의 화학거동과 용융염 물성 측정 기술을 개발하여 파이로공정 연구개발과 공정운영에 기초자료로 사용할 있도록 측정자료를 데이터베이스화 하고 있다. 또한 공정의 원활한 운영과 안전조치 이행에 필요한 화학분석 기술을 개발하고 그 절차를 확립하고 있다.

4. 감사의 글

본 연구는 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행하였습니다.

5. 참고문헌

[1] 연제원 외, “용융염애 악티나이드 화학연구” KAERI/RR-3778/2014, 한국원자력연구원 (2015).
[2] D-H Kim et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. 308, 31 (2016).
[3] D-H Kim et al. Microchem. J. 114, 261 (2014).
[4] GJ Janz et al. J Phys. Chem. Ref. Data, 4, 871 (1975).