

# Effect of Rare Earth Elements on Uranium Electrodeposition in LiCl-KCl Eutectic Salt

## LiCl-KCl 공융염에서 우라늄 전착거동에 대한 희토류 원소들의 영향

Sungbin Park\*, Young-Ho Kang, Sung Chan Hwang, Hansoo Lee, Seungwoo Paek, and Do-Hee Ahn  
Korea Atomic Energy Research Institute, 111 Daedeok-daero 989 beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

박성빈\*, 강영호, 황성찬, 이한수, 백승우, 안도희  
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

(Received November 11, 2015 / Revised November 23, 2015 / Approved November 25, 2015)

It is necessary to investigate the electrodeposition behavior of uranium and other elements on the cathode in the electrorefining process to recover the uranium selectively from the reduced metals of the electrolytic reduction process since transuranic elements and rare earth elements is dissolved in the LiCl-KCl eutectic salt. Study on separation factors of U, Ce, Y and Nd based on U and Ce was performed to investigate the deposition behavior of the cathode with respect to the concentration of rare earth elements in LiCl-KCl eutectic salt. After electrorefining with constant current mode by using Ce metal as a sacrifice anode, the contents of U, Ce, Y and Nd in the salt phase and the deposit phase of the cathode were analyzed, and separation factors of the elements were obtained from the analyses. Securing conditions of pure uranium recovery in the electrorefining process was investigated by considering the separation factors with respect to  $UCl_3$  and  $CeCl_3/UCl_3$  ratio.

Keywords: Electrorefining, Uranium deposit, Rare earth element, Separation factor, Ce sacrifice anode

\*Corresponding Author.

Sungbin Park, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: [sbpark@kaeri.re.kr](mailto:sbpark@kaeri.re.kr), Tel: +82-42-868-2523

### ORCID

Sungbin Park <http://orcid.org/0000-0002-5400-0474>  
Sung Chan Hwang <http://orcid.org/0000-0001-8124-4071>  
Seungwoo Paek <http://orcid.org/0000-0002-1811-5450>

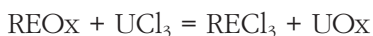
Young-Ho Kang <http://orcid.org/0000-0002-0682-6722>  
Hansoo Lee <http://orcid.org/0000-0002-1469-4918>  
Do-Hee Ahn <http://orcid.org/0000-0002-2661-9413>

산화물 사용후핵연료에 대한 전해환원의 금속전환체를 양극으로 한 전해정련공정에는 LiCl-KCl 공융염에 우라늄 원소뿐 아니라 초우란 원소 및 희토류 원소들이 용해되므로 우라늄을 선택적으로 회수하기 위해서는 우라늄과 다른 원소들이 음극에 전착되는 거동에 대한 연구가 필요하다. LiCl-KCl 공융염 내 희토류 원소의 농도에 따른 음극에서의 전착거동을 고찰하기 위해 U 및 Ce를 기준으로 한 U, Ce, Y 그리고 Nd 원소들의 분리계수에 대한 연구를 수행하였다. Ce 금속을 희생 양극으로 이용하여 정전류 정련반응을 통해 용융염 상과 전착물 상의 U, Ce, Y 그리고 Nd 원소의 농도를 분석하여 이로부터 분리계수를 얻었으며  $UCl_3$  농도와  $CeCl_3/UCl_3$  농도비에 따른 분리계수로부터 우라늄을 선택적으로 회수할 수 있는 조건들을 고찰하였다.

중심단어: 전해정련, 우라늄 전착물, 희토류 원소, 분리계수, Ce 희생양극

## 1. 서론

사용후핵연료를 처리하는 건식공정으로 개발 중인 파이로프로세싱(pyroprocessing)은 경제성, 친환경성 및 핵비확산성 등의 장점으로 인해 원자력 선진국들이 많은 관심을 가지고 차세대 핵연료주기 기술의 하나로 개발하고 있으며, 이를 검증하기 위한 많은 연구들이 수행되고 있다[1-3]. 한국원자력연구원에서는 원자력발전소에서 발생하는 산화물 사용후핵연료를 처리하기 위해 산화물 사용후핵연료를 금속으로 환원시키는 전해환원공정, 전해환원공정의 생성물인 금속전환체로부터 우라늄만을 선택적으로 회수하는 전해정련공정, 용융염에 잔존하는 우라늄과 초우란 원소들을 회수하는 전해제련공정, 전해환원과 전해정련공정에 사용된 LiCl 및 LiCl-KCl 공융염 내 불순물을 제거하여 정제하는 염폐기물공정 등으로 구성된 파이로프로세싱을 개발하였다. 이 중 전해정련공정은 파이로프로세싱의 핵심공정으로 사용후핵연료의 약 94%를 차지하는 우라늄을 전기화학적으로 회수하는 공정으로, 일정한 농도의  $UCl_3$ 가 존재하는 LiCl-KCl 공융염 매질에서 전해환원공정의 금속전환체를 양극으로 하여, 고체음극 표면에 우라늄을 전착시키는 공정이다[4-5]. 이 때 금속전환체의 우라늄 뿐 아니라 초우란 원소와 희토류 원소들도 용해되어진다. 따라서 전해정련공정을 통해 사용후핵연료를 처리함에 따라 매질인 LiCl-KCl 공융염에는 양극에서 초우란 원소와 희토류 원소들이 용해되어 공융염 내에 축적되어지는 반면,  $UCl_3$ 의 농도는 다음과 같은 금속전환체의 미환원 희토류 원소의 산화물과의 반응으로 인해 감소한다[6].



따라서 전해정련공정의 진행에 따라 LiCl-KCl 공융염 내 우라늄과 초우란 및 희토류 원소의 염화물 농도가 변화하게 된다. 이로부터 축적되는 초우란 원소와 희토류 원소와 감소하는 우라늄 염화물의 농도에 따라 음극에 전착되는 우라늄 수지상(dendrite)의 조성에 영향을 미칠 수 있다. 액체 카드뎀 음극전극을 이용하여 LiCl-KCl 공융염 내 잔존하는 우라늄과 초우란 원소를 회수하는 전해제련의 경우 분리계수(Separation factor)를 측정함으로써 우라늄과 초우란 원소의 회수율의 영향을 고찰하였다[7-8]. 하지만 고체음극을 이용한 우라늄의 전해정련의 경우, 초우란 및 희토류 원소에 대한 분리계수를 이용한 우라늄 선택적 회수에 대한 연구는 많이 진행되지 않았다. 전해정련공정의 목적은 우라늄을 선택적으로 회수하는 것이므로 LiCl-KCl 공융염 내 염화물의 농도에 따른 우라늄 전착 거동을 이해하는 것이 필요하다.

이번 연구에서는 Ce를 희생양극으로 이용하여 U, Ce, Y, Nd 염화물이 용해된 LiCl-KCl 공융염으로부터 우라늄 전착 거동에 대한 희토류 원소들의 영향을 알아보고,  $UCl_3$  농도와  $CeCl_3$  농도 변화에 따른 분리계수를 고찰함으로써 우라늄을 선택적으로 회수할 수 있는 조건들을 도출하고자 한다. 이는 향후 상용화 파이로프로세싱 공정 적용을 위한 전해정련공정 조업 조건을 제시할 수 있는 기초자료로 활용될 수 있을 것이다.

## 2. 실험장치 및 방법

본 연구의 실험은 Fig. 1과 같이 고순도 알곤 분위기로 산소의 농도가 10 ppm 이하로 유지되는 글로브박스 내에서 100 g 규모의 전해정련 반응기를 이용하여 진행되었다. 전해정련 반응기는 스테인레스 스틸(STS 304) 재질로 직경

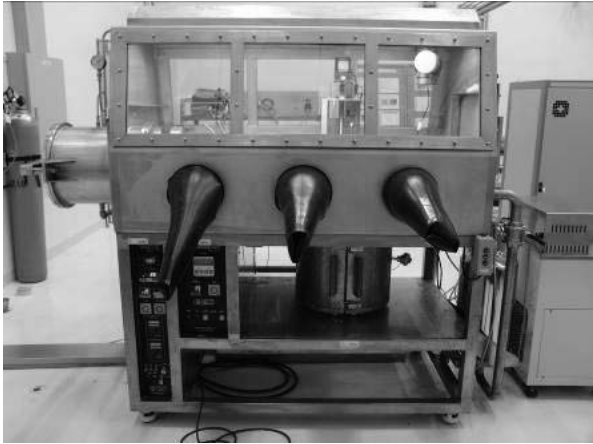
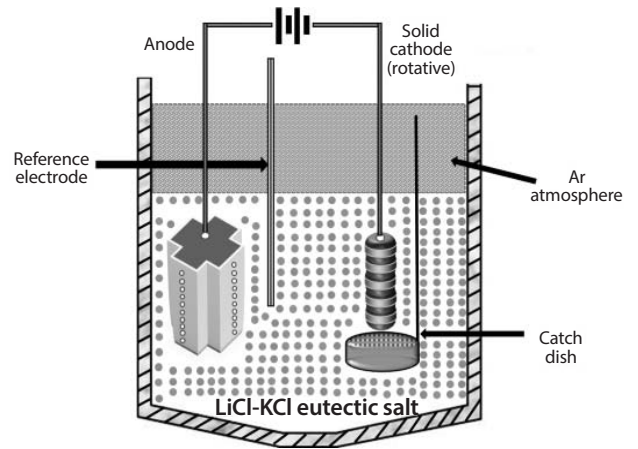


Fig. 1. Experimental apparatus for molten salt electrorefining.



150 mm, 높이 100 mm 크기의 도가니로 제작되었다. 전해 정련 반응 진행을 위해, 4 mm hole 크기의 다공판으로 제작된 산화 금속 펠렛을 담은 십자형 양극, pseudo STS 기준전극, Tokai carbon사의 FE-250 재질로 제작된 흑연음극 등 전극들과 반응기 온도를 측정하기 위한 열전대 등으로 구성되어 있다. 십자형 양극은 길이 20 mm, 높이 100 mm의 크기를 가진 4개의 blade로 제작되어 교반에 의해 양극 용해 속도를 증강시키도록 하였다. 흑연음극은 직경 15 mm, 길이 100 mm의 봉으로 가공하여 8 mm의 STS 봉과 연결하여 전기를 공급하였다.

이 도가니에 Sigma-Aldrich 사의 고순도 LiCl-KCl (58.2-41.8mol%,  $T_m$ : 355°C) 공용염 3 kg이 장입되어 매질로 사용되었다. 전해정련 초기 반응의 전위를 안정시키기 위해 9wt% 삼염화우라늄을 추가 장입하였다. 그리고 공용염에 추가되는 희토류 원소의 염화물에는 Aldrich 사의 99.99% 순도의  $CeCl_3$ ,  $YCl_3$  그리고  $NdCl_3$ 을 사용하였다.

전해정련 반응은 500°C로 조업되며 LiCl-KCl 공용염에  $UCl_3$ ,  $CeCl_3$ ,  $YCl_3$  그리고  $NdCl_3$ 을 용해한 후 양극 바스켓에 Ce 금속을 장입하여 이를 희생전극으로 사용하였다. 음극에 전착되는 거동을 고찰하기 위해 전해정련반응은 Ecochemie Autolab 30 potentiostat을 사용하여 정전류법으로 진행되었으며 인가전류는 6 A이며 전해반응시간은 1-2 시간이다. 정전류법에 의한 전해반응 후 전해질에서의 각 원소의 농도 및 음극에 석출된 전착물에서의 각 원소의 농도를 원자 흡수 분광법(Atomic Absorption Spectrophotometry)을 이용하여 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

파이로프로세싱 공정 중 하나인 전해정련공정은 양극에 장입된 금속혼합물들이 전기화학적으로 LiCl-KCl 공용염에 용해되어지고, 음극에서는 용해된 여러 금속 염화물 중 우라늄만이 선택적으로 회수되는 공정이다. 일정전류가 전해셀에 인가되는 정전류법에서는 전기화학적으로 가장 높은 환원전위를 가진 금속이온이 먼저 고체음극 표면에 환원된다. 이 때 인가전류에 상응하는 고체음극의 전위가 우라늄의 환원전위인 -1.35 V 일 경우에는 거의 우라늄만을 선택적으로 회수할 수 있지만, 우라늄의 회수 수율을 증가시키기 위해 인가전류를 증가시킬 경우 그에 따라 고체음극에 인가되는 음극적(cathodic) 전위가 증가되어 우라늄 외에 초우란 또는 희토류 금속 이온들이 우라늄과 함께 공전착될 수 있다[9]. Lee 등의 연구결과에 의하면 LiCl-KCl 공용염 내  $UCl_3$  농도가 일정농도 이상일 경우에는 고체음극에서 거의 순수한 우라늄을 회수할 수 있으며 낮은  $UCl_3$  농도에서는 희토류 금속들이 우라늄과 같이 공전착됨을 보고하였다. 이로부터 전착거동은 LiCl-KCl 공용염 내 금속이온들의 농도에 의한 영향이 큼을 의미하고 있으며 이를 용융염상과 고체음극상에 분배되는 금속들의 분배계수(Distribution coefficient)와 관련된 분리계수(Separation factor)를 통해 고찰할 수 있다. 분배계수와 분리계수는 다음의 식 (1), (2)와 같이 각각 정의 된다.

$$D_M = \frac{X_M \text{ in salt}}{X_M \text{ in deposit}} \quad (1)$$

Table 1. Analyses of concentrations of the elements in the salt and deposit phase after electrorefining

Exp. No.	Current/ Time	Potential (V)		Conc. in salt(%)				Conc. in deposit(%)			
		Cathode	Anode	U	Ce	Y	Nd	U	Ce	Y	Nd
Initial				1.4	0.47	0.75	2.4	-	-	-	-
#1	6A, 1H	-1.70	0.53	1.1	0.93	0.68	2.4	10.85	15.3	12.0	62.0
#2	6A, 2H	-2.10	0.18	0.7	1.5	0.62	2.1	2.29	36.66	8.67	52.37
#3	6A, 1H	-2.20	0.15	0.5	1.6	0.53	1.9	1.54	42.93	7.79	47.82
#4	6A, 2H	-1.70	0.50	0.4	2.1	0.52	1.7	0.6	52.3	6.64	40.5
#5	6A, 1H	-1.80	0.50	0.11	2.3	0.5	1.6	0.6	56.4	6.07	36.87
#6	6A, 1H	-1.70	0.60	0.07	2.5	0.46	1.5	0.137	61.71	5.2	32.9

Table 2. Separation factors calculated from the results of electrorefining

Exp. No.	Current/ Time	Potential (V)		SF (U basis)				SF (Ce basis)			
		Cathode	Anode	U	Ce	Y	Nd	U	Ce	Y	Nd
#1	6A, 1H	-1.70	0.53	1.0	0.60	0.56	0.38	1.67	1.0	0.93	0.64
#2	6A, 2H	-2.10	0.18	1.0	1.52	0.80	0.52	0.66	1.0	0.53	0.35
#3	6A, 1H	-2.20	0.15	1.0	2.27	0.96	0.66	0.44	1.0	0.42	0.29
#4	6A, 2H	-1.70	0.50	1.0	3.72	1.18	0.74	0.27	1.0	0.32	0.20
#5	6A, 1H	-1.80	0.50	1.0	14.8	4.11	2.54	0.07	1.0	0.28	0.17
#8	6A, 1H	-1.70	0.60	1.0	25.3	5.94	3.75	0.04	1.0	0.23	0.15

$$SF_{M/N} = \frac{D_M}{D_N} = \frac{(X_M \text{ in salt} / X_M \text{ in deposit})}{(X_N \text{ in salt} / X_N \text{ in deposit})} \quad (2)$$

여기서, D는 분배계수이며 용융염상에 존재하던 대상 원소가 전해법에 의해 고체음극상(전착물)에 분배되는 양으로 정의되며, x는 각 상에 존재하는 원소의 조성을 나타낸다. 그리고 SF는 분리계수로 일정 물질 N을 기준으로 다른 물질 M에 대한 분리되는 정도를 나타내는 지표이다. 따라서 분리계수를 곱함으로써 기준 물질 N을 기준으로 물질 M에 대한 고체음극상으로의 효율적 분리를 판단할 수 있는 근거를 도출할 수 있다.

500°C의 LiCl-KCl 공융염에 U, Ce, Y와 Nd 염화물을 용해한 후 양극 바스켓에 Ce 금속을 희생전극으로 사용하여 6 A의 일정전류를 인가하는 정전류법을 적용하여 1 시간 또는 2 시간의 일정시간마다 전해반응을 진행한 후, 전해질에

서의 각 원소의 농도와 고체음극에 생성된 전착물의 각 원소의 농도를 분석하였고 그 결과는 Table 1과 같다. 이 결과로부터 식 (1)와 (2)를 적용하여 U 및 Ce를 기준으로 각각의 분리계수를 구할 수 있었고 이를 Table 2에 나타내었다.

Fig. 2는 U를 기준으로 하여 용융염 상의  $UCl_3$  농도에 따른 분리계수의 변화를 나타낸 그림이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이  $UCl_3$ 의 농도가 감소할수록 U에 대한 Ce, Y 및 Nd의 분리계수가 증가하고  $UCl_3$ 의 농도가 증가할수록 U에 대한 Ce, Y 및 Nd의 분리계수가 감소함을 확인할 수 있다. 이는 U를 기준으로  $UCl_3$  농도가 낮은 경우, 생성물인 전착물에 Ce, Y, 및 Nd 등이 공전착되는 것을 의미하며, 반대로 용융염 내  $UCl_3$  농도가 높아질수록 고체음극에서 순수한 우라늄만을 선택적으로 회수할 수 있음을 의미한다. 한편, 이번 실험에서는 Ce 금속을 희생양극으로 적용하여 U 전해정련 반응을 진행하였으므로 반응이 진행될수록 용융염 내에는

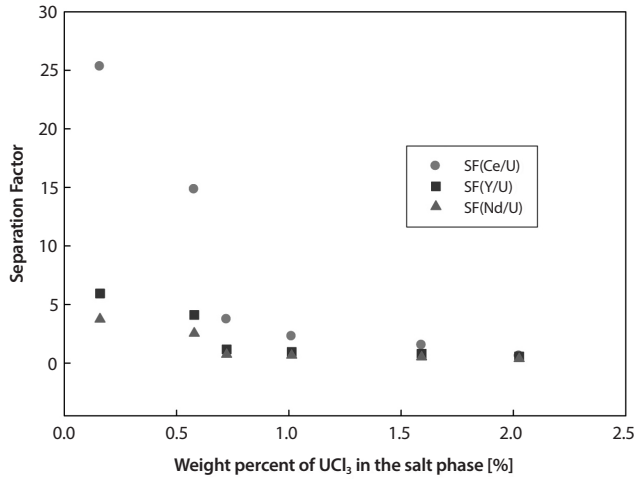


Fig. 2. Separation factors of Ce, Y and Nd on U basis with respect to the weight percent of UCl<sub>3</sub> in the salt phase.

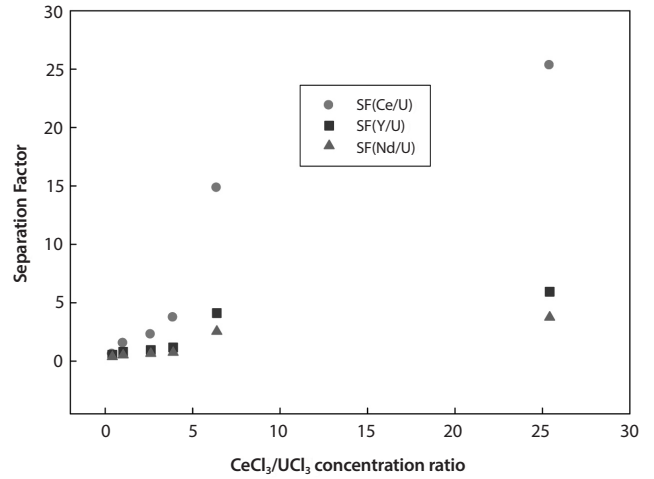


Fig. 3. Separation factors of Ce, Y and Nd on U basis with respect to CeCl<sub>3</sub>/UCl<sub>3</sub> concentration ratio.

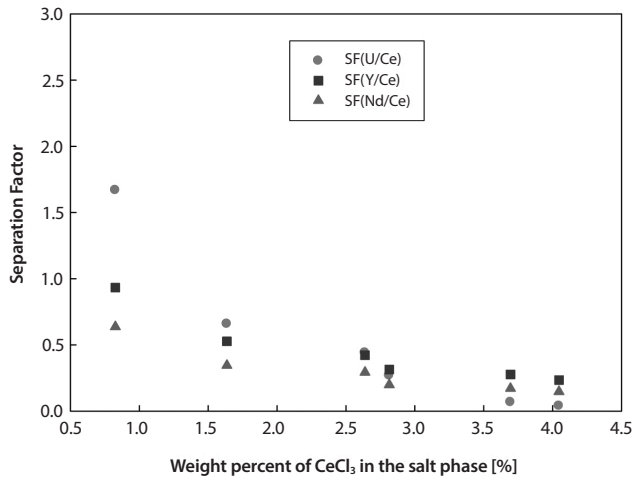


Fig. 4. Separation factors of U, Y and Nd on Ce basis with respect to the weight percent of CeCl<sub>3</sub> in the salt phase.

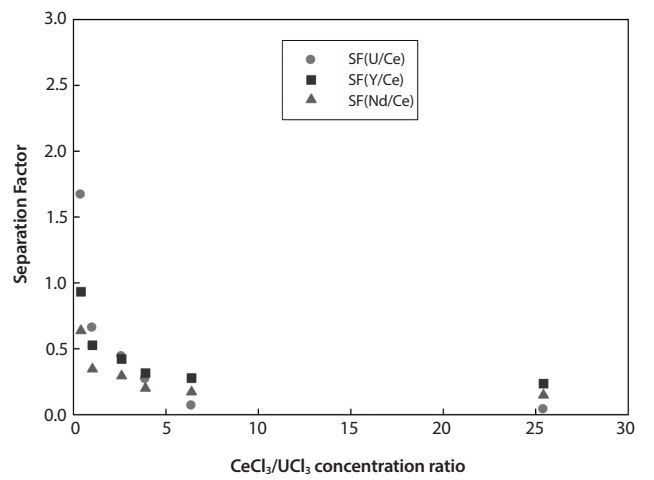


Fig. 5. Separation factors of U, Y and Nd on Ce basis with respect to CeCl<sub>3</sub>/UCl<sub>3</sub> concentration ratio.

UCl<sub>3</sub> 농도는 감소하고 CeCl<sub>3</sub> 농도는 증가하게 되므로 Fig. 3 과 같이 CeCl<sub>3</sub>/UCl<sub>3</sub> 농도비에 대한 분리계수를 고찰할 수 있다. CeCl<sub>3</sub>/UCl<sub>3</sub> 비가 증가할수록 U에 대한 Ce, Y 및 Nd 분리 계수가 커짐을 확인할 수 있는데 이는 용융염 내 CeCl<sub>3</sub> 증가 하고 상대적으로 UCl<sub>3</sub> 농도가 감소할 때 생성물인 U 전착물 에는 Ce, Y 및 Nd 등이 공전착되는 것으로 추론할 수 있다.

Fig. 4와 Fig. 5는 Ce를 기준으로 하여 용융염 상의 CeCl<sub>3</sub> 농도 변화와 CeCl<sub>3</sub>/UCl<sub>3</sub> 농도비에 따른 분리계수의 변화를 나타낸 그림이다. Fig. 2와 Fig. 3에서 고찰했던 결과와 마찬가지로 여기서는 Ce 기준으로 CeCl<sub>3</sub> 농도 및 CeCl<sub>3</sub>/UCl<sub>3</sub> 농

도비에 따른 U 및 희토류 원소의 전착거동을 재확인할 수 있다. CeCl<sub>3</sub> 농도가 증가할수록 그리고 CeCl<sub>3</sub>/UCl<sub>3</sub> 농도가 증가 할수록 Ce에 대한 U의 분리계수가 작아지는데 이는 Fig. 2와 Fig. 3의 결과와 같이 전착물에 Ce이 공전착되어 순수한 우 라늄만을 선택적으로 회수하기 어렵다는 것을 의미한다. 그 리고 Fig. 6은 Ce를 희생양극으로 하여 한 전해정련 반응 후 고체음극에 전착된 생성물과 그 생성물의 SEM 결과 분석을 보여준다. 희토류 원소가 공전착된 우라늄의 경우, 정련공정 을 통해 회수되는 우라늄 덴드라이트와 같은 수지상이 아닌 무정형 형태임을 확인할 수 있었다.

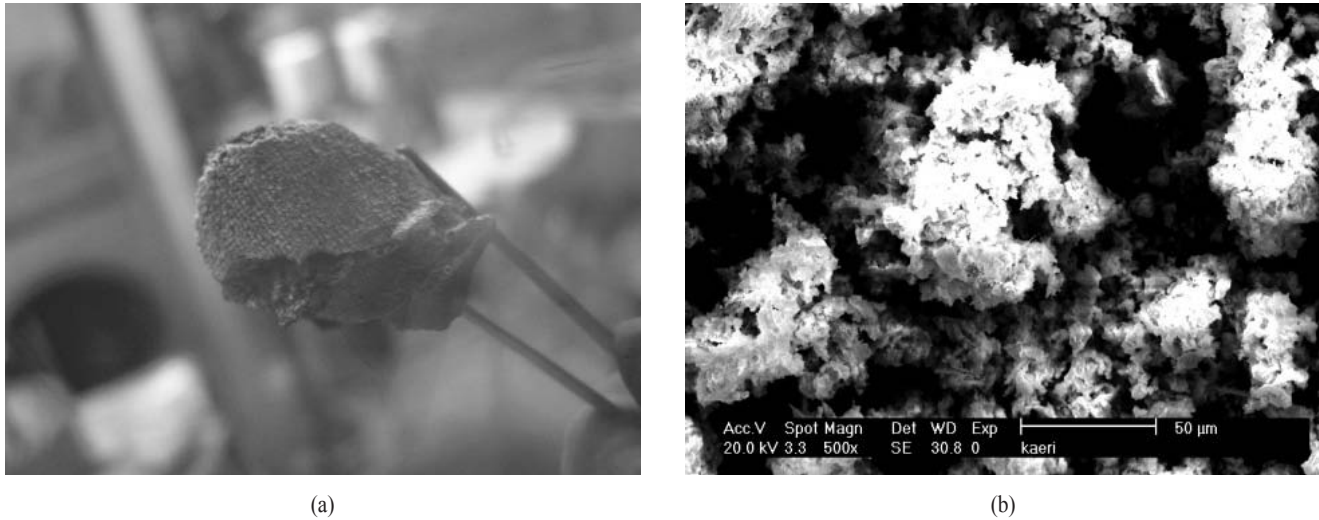


Fig. 6. Electrorefined deposit (a) and SEM photograph (b).

이번 실험의 결과로부터  $UCl_3$  농도와 희토류 원소와의 농도비가 정련공정 생성물의 전착거동에 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 전해정련공정의 목적인 우라늄만을 선택적으로 회수하기 위해서는 용융염 상에서의 일정 농도 이상의  $UCl_3$  농도를 유지해야 함과 희토류 원소 염화물과의 농도비가 잘 조절해야 함을 알 수 있었다. 특히, Fig. 3에서 보는 바와 같이  $CeCl_3/UCl_3$ 의 비가 3 이하까지는 U에 대한 Ce의 분리계수가 그리 크지 않으나 3 이상이 될 경우 U에 대한 Ce 분리계수가 급격히 증가하여 순수한 우라늄을 회수할 수 없음을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

Ce metal을 희생양극으로 사용하여 LiCl-KCl 공용염에 U, Ce, Y, Nd 염화물에 대한 정전류 전해정련 실험을 수행하면서 각 단계에서 용융염상과 전착물상에서의 U, Ce, Y, Nd의 농도를 분석하여 분리계수를 구하였다. 분리계수에 대한 고찰로부터  $CeCl_3$  농도가 증가할수록  $UCl_3$ 의 농도가 감소할수록 U 전착물에 Ce 등 희토류 원소들이 공전착됨을 확인할 수 있었다. 이로부터 전해정련공정을 통해 우라늄을 선택적으로 회수하기 위해서는 용융염 상에서  $UCl_3$ 를 일정 농도 이상으로 유지해야 하며, 희토류 원소 염화물과  $UCl_3$ 의 농도비를 일정 비율 이하로 유지해야 함을 도출할 수 있었고,

이 결과는 전해정련공정의 주요 운전 조건의 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

이 논문은 미래과학창조부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(원자력기술개발사업, 2012M2A8A5025699).

#### REFERENCES

- [1] Y.I. Chang, "The Integral Fast Reactor", Nucl. Technol., 88, 129-138 (1989).
- [2] J.P. Glatz and T. Koyama, "Demonstration of Minor Actinide Recycling with Metal Fuel (I). Overview of the METAPHIX-PYRO Project", Proceedings of GLOBAL 2015, Paper 5242, Sep. 20-24, 2015, Paris.
- [3] M. Iizuka, K. Kinoshita, Y. Sakamura, T. Ogata, and T. Koyama, "Performance of Pyroprocess Equipment of Semi-industrial Design and Material Balance in Repeated Engineering-scale Fuel Cycle Tests Using Simulated Oxide/Metal Fuels", Nucl. Technol., 184, 107-120 (2013).

- [4] J.J. Laidler, J.E. Battles, W.E. Miller, J.P. Ackerman, and E.L. Carls, "Development of Pyroprocessing Technology", *Prog. Nucl. Energy*, 31(1/2), 131-140 (1997).
- [5] J.L. Willit, W.E. Miller, and J.E. Battles, "Electrorefining of uranium and plutonium-a literature review", *J. Nucl. Mater.*, 195(3), 229-249 (1992).
- [6] Y.H. Kang, S.C. Hwang, H.S. Lee, E.H. Kim, S.W. Park, and J.H. Lee, "Effects of Neodymium Oxide on an Electrorefining Process of Uranium", *J. Mater. Process. Technol.*, 209, 5008-5013 (2009).
- [7] Y. Sakamura, T. Iijikata, K. Kinoshita, T. Inoue, T.S. Storvick, C.L. Krueger, L.F. Grantham, S.P. Fusselman, D.L. Grimmett, and J.J. Roy, "Separation of Actinides from Rare Earth Elements by Electrorefining in LiCl-KCl Eutectic Salt", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 35(1), 49-59 (1998).
- [8] K. Uozumi, K. Kinoshita, T. Inoue, S.P. Fusselman, D.L. Grimmett, J.J. Roy, T.S. Storvick, C.L. Krueger, and C.R. Nabelek, "Pyrometallurgical Partitioning of Uranium and Transuranic Elements from Rare Earth Elements by Electrorefining and Reductive Extraction", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 38(1), 36-44 (2001).
- [9] J.H. Lee, Y.H. Kang, S.C. Hwang, J.B. Shim, B.G. Ahn, E.H. Kim, and S.W. Park, "Electrodeposition Characteristics of Uranium in Molten LiCl-KCl Eutectic and its Salt Distillation Behavior", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 43(3), 263-269 (2006).