

Use of Li-K-Cd Alloy to Remove MCl_3 in LiCl-KCl Eutectic Salt

Li-K-Cd 합금을 이용한 LiCl-KCl 용융염에서 금속염화물의 제거

Gha-Young Kim*, Tack-Jin Kim, Junhyuk Jang, Si-Hyung Kim, Chang Hwa Lee, and Sung-Jai Lee
Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Deaduk-Daero 989beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

김가영*, 김택진, 장준혁, 김시형, 이창화, 이성재
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111

(Received April 20, 2018 / Revised June 5, 2018 / Approved June 11, 2018)

In this study, we prepared Li-K-Cd alloy, which meets the requirement of eutectic ratio of Li:K, to maintain the operating temperature of the drawdown process at 500°C and to achieve the reuse of LiCl-KCl molten salt. The prepared Li-K-Cd alloys were added to LiCl-KCl salt bearing U and Nd at 500°C to investigate the removal of UCl_3 in the salt. The reduction of UCl_3 in the salt was examined by measuring the OCP value of salt and analyzing the salt composition by ICP-OES. Reduction was also visually confirmed by change of salt color from dark purple to white. The experimental results reveal that the prepared Li-K-Cd alloy has reductive extractability for UCl_3 in salt. By improving the preparation method, the Li-K-Cd alloy can be applied to the drawdown process.

Keywords: Liquid metal extraction, Li-K-Cd alloy, Uranium chloride, LiCl-KCl eutectic salt

* Corresponding Author.

Gha-Young Kim, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: gkim@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-868-4588

ORCID

Gha-Young Kim <http://orcid.org/0000-0001-6266-8653>

Junhyuk Jang <http://orcid.org/0000-0002-5453-8055>

Chang Hwa Lee <http://orcid.org/0000-0002-4624-5738>

Tack-Jin Kim <http://orcid.org/0000-0001-6440-5689>

Si-Hyung Kim <http://orcid.org/0000-0002-0144-9374>

Sung-Jai Lee <http://orcid.org/0000-0001-7639-1210>

Li-Cd 합금을 이용한 환원추출방식을 LiCl-KCl 기반의 drawdown 공정에 적용하게 되면, LiCl-KCl 공융염의 조성이 파괴되므로 공정온도를 높여야 하며, 전해정련 및 전해제련과 같은 공정에 LiCl-KCl 용융염을 재사용할 수 없게 된다. 따라서, 본 연구에서는 공융염 조성에 적합한 Li-K-Cd 합금을 제조하였으며, 이를 이용하여 U와 Nd가 포함된 LiCl-KCl 염에 투입하여 용융염 내 UCl_3 의 제거가 가능한지 평가하였다.

중심단어: 액체금속추출, Li-K-Cd 합금, 염화우라늄, LiCl-KCl 공융염

1. 서론

사용후핵연료의 파이로프로세싱 처리과정에서 전해정련을 거친 폐용융염 내 잔류하는 악티늄족을 제거하는 공정(drawdown)에 적용하는 여러 방법 중 하나로 액체금속을 이용한 환원추출(liquid metal extraction)이 이용될 수 있다. 이 방법은 metallothermic reduction이라고도 불리는데, 이는 Li와 같은 환원제를 Cd 또는 Bi와 같은 액체금속에 녹여 사용하는 것으로 환원제에 의해 환원된 금속원소를 액체금속으로 포집하여 회수할 수 있는 장점이 있다. 이러한 환원추출의 기초연구는 1970년대에 시작되었는데, 미국 Oak Ridge National Laboratory (ORNL)의 Ferris와 그의 동료들은 $LiF-BeF_2/Bi$ 시스템에서 환원추출실험을 수행하여 악티늄족 원소와 란탄족 원소들의 평형 분배계수를 조사했다[1-2]. Argonne National Laboratory (ANL)에서는 Li-Cd 잉곳을 제조하여 이를 drawdown 공정에서 양극으로 사용하는 연구를 수행하였으며, 소형화 및 효율성 증진을 위한 원심반응기 형태의 반류식 환원추출장치를 개발하였다[3]. 일본에서도 Bi 및 Zn를 사용하여 chloride salt와 액체금속으로 구성된 시스템에서 악티늄족 및 란탄족 원소들의 분배계수를 연구하였으며[4], Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI)는 Li-Cd를 적용한 1-3 단계의 연속 반류식 환원추출장치를 구축하여 실험하였다[5-6]. 이러한 환원추출은 파이로프로세싱에의 적용 외에 Molten Salt Reactor의 clean-up system에서도 적용되고 있다[7-9]. 이와 같이 그 동안 환원추출방법에서는 Li-Cd 혹은 Li-Bi를 사용하여 왔다. 그러나 사용후핵연료의 파이로프로세싱 과정인 전해정련 후 용융염 내 잔류하는 악티늄족의 회수를 위해서 Li를 함유한 액체금속을 사용하게 되면, 전해정련공정에서 사용하는 LiCl-KCl 염의 공융염비 (Eutectic ratio, $LiCl:KCl = 59.6:41.4mol\%$)가

깨져 melting point가 상승하게 되며[10], 환원추출 후 남은 염의 재사용도 어려워진다. 따라서, 본 연구에서는 사용후핵연료의 파이로프로세싱 처리공정에 환원추출방식을 적용하기 위해, Li와 K의 두 가지 환원제를 이용하고 이를 공융염의 비에 맞추어 Cd에 첨가한 Li-K-Cd 합금을 제조하였으며, 제조한 합금을 LiCl-KCl 용융염 내 UCl_3 의 제거에 이용하고자 하였다.

2. 재료와 방법

2.1 Li-K-Cd 합금 제조

Li-K-Cd 합금의 제조는 수분과 산소의 농도가 수 ppm 이하로 조절되는 불활성 분위기의 글러브 박스를 사용하였다. 실험 전 Cd 표면의 산화막을 물리적으로 제거하여 Li 및 K와의 반응을 방지하였다. 알루미늄 재질의 도가니에 Cd (99.99%, Alfa-Aesar) 100 g을 넣어 500℃에서 녹인 뒤, Li (99.999%, Aldrich) 0.25 g과 K (99.999%, Aldrich) 1 g을 투입하여 5시간 가열하였고 이후 자연 냉각하였다. 이와 같은 방식으로 동일한 조성을 가진 Li-K-Cd 합금을 4개 제조하였다.

2.2 Li-K-Cd 합금을 이용한 MCl_3 제거

용융염 내 UCl_3 제거 실험을 위해 수분과 산소의 농도가 수 ppm이하로 조절되는 불활성 분위기의 글러브 박스를 사용하였다. 전해액은 LiCl-KCl 공융염(Sigma-Aldrich, 99.99%, Anhydrous)에 UCl_3 와 $NdCl_3$ 를 첨가하였으며, 알루미늄 도가니를 전해조로 사용하였다. 합금 주입에 따른 용융염 내 UCl_3 의 감소를 모니터링하기 위해 potentiostat/galvanostat (BioLogics, Model SP-150)를 이용하여 Open

Table 1. The estimated concentration of U and Nd in salt by the addition of Li-K-Cd into LiCl-KCl- UCl_3 - $NdCl_3$, where the $SF_{Nd/U} = 44$ was used [11]

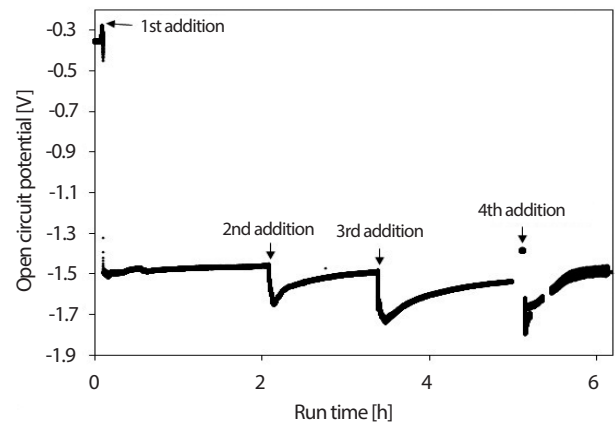
Addition # of Li-K-Cd	Conc. in salt (wt%)	
	U	Nd
Initial	3	12.9
1	1.74	12.69
2	0.75	12.32
3	0.22	11.6
4	0.048	10.80

Circuit Potential (OCP)를 측정하였다. 이때 사용한 작업전극은 Mo wire (1 Φ), 상대전극은 Glassy carbon rod (3 Φ), 기준전극은 Ag/AgCl (1mol%)였다. 용융염 내 UCl_3 및 $NdCl_3$ 의 농도변화는 염 시료를 채취하여 ICP-OES (PerkinElmer, Optima 7300 DV) 분석을 통해 측정하였다. 실험 후 전해조는 자연냉각 한 뒤, 알루미늄 도가니에서 분리한 염의 바닥 부분은 검정층만 채취하여 SEM (Hitachi SU8000)-EDS (Horiba EMAX)로 분석하였다.

3. 결과 및 논의

Li-K-Cd 주입에 의한 용융염 내 UCl_3 제거 실험에 앞서, 계산을 통해 용융염 내 U와 Nd의 농도변화를 예측해보았다. Cd/LiCl-KCl 시스템에서 화학적 평형에 의한 U와 Nd의 분리계수(Separation factor, SF)는 Ackerman이 보고한 값[11]을 이용하였고, 합금에 포함된 Li과 K의 양을 고려하여 이론적으로 감소하는 U와 Nd의 양을 계산하였다. 이때 합금 제조 과정에서 Li/K의 손실량은 없으며 주입된 Li과 K는 모두 용융염 내 UCl_3 및 $NdCl_3$ 와 반응한다고 가정하였다. 이에 따라 계산된 결과는 Table 1과 같다.

이후 Li-K-Cd 합금 투입에 의한 용융염 내 U 및 Nd의 제거를 모니터링 하고자 Mo 전극을 이용하여 LiCl-KCl-4.34wt% UCl_3 -22.4wt% $NdCl_3$ 전해액의 OCP를 측정하였다. 합금 투입 전 측정된 OCP는 -0.35 V였고, 합금이 투입되는 순간 약 -0.3 V로 약간 증가하였다가 염에 녹아 들어가면서 -1.52 V로 급격히 감소한 뒤, 약 1시간 후에 -1.47 V로 안정되었다. 두번째 합금 투입 전, OCP 측정용 Mo 전극을 전해조

Fig. 1. OCP measurement during the addition of Li-K-Cd alloys into LiCl-KCl- UCl_3 - $NdCl_3$ salt at 500°C.

바닥에 위치한 Cd와 접촉하도록 위치를 조정하였다. 이러한 이유는 합금이 500°C에서 용융되며 염과의 비중 차이로 인해 Cd가 전해조 바닥에 가라앉게 되는데, 합금 내 Li/K가 염 내 UCl_3 / $NdCl_3$ 와 반응을 하여 환원된 U/Nd가 Cd에 녹아 들어가며 반응이 진행될수록 Cd내 U/Nd양이 증가하여 OCP 값이 변하기 때문이다. 첫 번째 합금을 주입한 지 2.5시간 후, 두 번째 합금을 투입하였고 투입 즉시 -1.65 V로 감소하였던 OCP는 약 1시간 20분 후 -1.497 V로 안정되었다. 세 번째 합금을 주입한 순간 OCP는 -1.748 V로 떨어졌으며 약 1시간 후 -1.53 V로 안정되었다 (Fig. 1). 다음날 Li-K-Cd 합금 주입 전 OCP값은 -1.37 V로 전날 최종 측정된 값과 차이가 있었다. 본 실험이 용융염 및 Cd의 교반이 없는 상태로 진행되었으며, 상대적으로 Li-K-Cd 합금 내 Cd양이 많아 용융염 내 U/Nd와 접촉이 원활하지 않아 합금 주입 후 용융염 내 U/Nd의



Fig. 2. The salt samples as the reaction time with the addition of Li-K-Cd alloy increases.

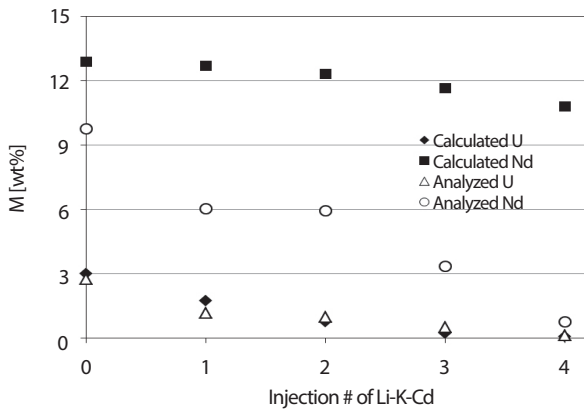


Fig. 3. The concentration changes of U and Nd in LiCl-KCl salt at 500°C by the addition of Li-K-Cd alloys and its comparison to the theoretical values.

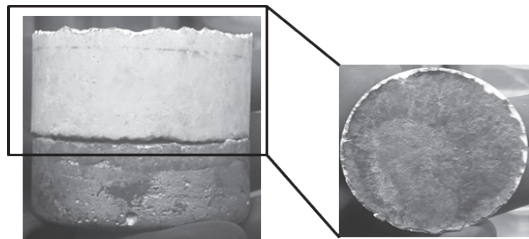


Fig. 4. Photographs of the salt after experiment and the black powder on the bottom of the salt for SEM-EDS analysis.

농도가 최종적으로 안정화 될 때까지 꽤 오랜 시간이 소요되기 때문이라고 생각된다. 4번째 합금 주입 직후 OCP는 -1.80 V까지 떨어졌으나, 주입 후 1시간 30분이 지나자 -1.47 V로 안정된 값을 나타냈다. Li-K-Cd 합금 주입에 의한 U/Nd의 정확한 농도변화를 살펴 보기 위해 합금 주입 전과 후로 염 시료를 채취하였으며, 실험이 진행될수록 초기염의 보라색이

흰색으로 변하는 것을 알 수 있었다 (Fig. 2). 이는 염 내의 U^{3+} 가 Li/K에 의해 U로 환원되어 제거된 것을 의미한다.

염 내 U와 Nd의 농도변화를 살펴보기 위해, 염 시료를 채취하였으며 이를 질산에 녹여 필터링한 후 ICP-OES로 분석하였다. Fig. 3에서 보이듯이 U의 경우 Li-K-Cd 합금에 의해 제거된 양이 이론적으로 계산된 값과 유사하였으나, Nd의 경우 이론적 계산된 변화량에 비해 상당히 많은 양이 염에서 제거된 것으로 나타났다. 이러한 이유를 알아 보기 위해, 실험 후 자연냉각 시킨 뒤 알루미늄나 도가니에서 염과 Cd를 분리하였다. Fig. 4와 같이 Cd와 염 계면, 즉 염 하단부에 검정층이 형성된 것을 육안으로 확인하였다. 이를 채취하여 SEM-EDS 분석을 실시한 결과 검정부분의 성분은 K (24.06wt%), Cl (65.86wt%), Nd (5.69wt%) 및 O (4.39wt%)로 구성되어 있었다. 실험에 사용한 염이 LiCl-KCl 염을 고려하였을 때 검정부분이 대부분 Nd_xO_y 인 것을 알 수 있었다. Nd_xO_y 이 Cd 상부 및 염 하부 계면에 존재한다는 것은 Li-K-Cd 합금에 의해 환원된 Nd가 도가니 재질인 알루미늄(Al_2O_3)와 반응하여 생성된 것으로 추측된다. Li 및 K에 의해 환원된 Nd가 Cd로 녹아 들어가면, 열역학적 평형반응에 의해 염 내 UCl_3 와 치환반응을 일으켜 다시 염 상으로 녹아 나오게 되는데, 이때 알루미늄나 도가니와 접촉하면서 산화물을 생성시킨 것이다. 이러한 이유로, 염 내 $NdCl_3$ 농도가 SF에 부합하지 않고 더 많이 감소된 것으로 판단된다. 따라서, Li-K-Cd 합금을 이용한 악티늄족 환원추출 실험을 위해서는 세라믹 재질의 반응기가 아닌 금속 재질의 반응기에서 실험할 필요가 있다.

4. 결론

본 연구에서는 Li 환원제를 포함한 액체금속을 이용한 환원추출 시 LiCl-KCl 공융염 조성이 깨지는 것을 방지하기 위해 공융염 조성의 Li-K-Cd 합금을 제조하여 이를 용융염 내 악티늄족의 회수에 적용하고자 하였다. 제조한 Li-K-Cd 합금을 500°C LiCl-KCl- UCl_3 - $NdCl_3$ 용융염에 순차적으로 투입함에 따라 용융염의 OCP값이 (-)의 방향으로 순차적으로 증가하였고, 보라색의 용융염이 실험 후 하얀색으로 변한 점에서 볼 때 용융염 내의 UCl_3 가 제거된 것을 알 수 있었다. 각 합금 주입 후 채취한 염 시료를 ICP-OES로 분석한 결과 용융염 내 UCl_3 및 $NdCl_3$ 가 합금 내 Li 및 K에 의해 환원되어 제거된

것을 알 수 있었으며, U의 제거 경향성은 계산값과 거의 일치하였다. 열역학적 계산으로는 Nd의 제거율은 그리 크지 않았으나, 실제 실험에서는 Nd의 상당량이 제거되었는데, 이는 Cd로 녹아 들어간 Nd가 LiCl-KCl 상으로 녹아 나오는 과정에서 알루미늄이나 도가니와 반응하였기 때문이라 생각된다. 반응기 재질의 변경을 통해 산화물 형성과 같은 부반응을 저해하면 정량적 제거가 가능할 것으로 생각되며, Li-K-Cd 합금 제조방법의 개선을 이룬다면 환원추출에 소요되는 반응시간이 감소할 것으로 기대된다. 이와 같이 개선된 Li-K-Cd의 환원추출방법을 적용하면 잔류 악티늄족의 제거 및 용융염의 재사용을 가능하게 해줄 것이라 생각된다.

감사의 글

This work was supported by a National Research Foundation of Korea grant funded by the Korean Ministry of Science, ICT and Future Planning [grant number 2017 M2A8A5015079].

REFERENCES

- [1] L.M. Ferris, J.C. Mailen, and F.J. Smith, "Equilibrium distribution of actinide and lanthanide elements between molten fluoride salts and liquid bismuth solutions", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32(6), 2019-2035 (1970).
- [2] L.M. Ferris, J.C. Mailen, and F.J. Smith, "Chemistry and thermodynamics of the distribution of lanthanide and actinide elements between molten LiF-BeF₂ and liquid bismuth solutions", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33(5), 1325-1335 (1971).
- [3] L.S. Chow, J.K. Basco, E.L. Carls, and T.R. Johnson, Testing of pyrochemical centrifugal contactors, CONF-9606116-64, ANL/CMP/CP-88009 (1996).
- [4] H. Moriyama, H. Yamana, S. Nishikawa, S. Shibata, N. Wakayama, Y. Miyashita, K. Miritani, and T. Mitsugashira, "Thermodynamics of reductive extraction of actinides and lanthanides from molten chloride salt in liquid metal", *J. Alloys and Compd.*, 271-273, 587-591 (1998).
- [5] K. Kinoshita, T. Tsukada, and T. Ogata, "Single-stage extraction test with continuous flow of molten LiCl-KCl and liquid Cd for pyro-reprocessing of metal FBR fuel", *J. Nucl. Sci. Tech.*, 44(12), 1557-1564 (2007).
- [6] K. Kinoshita and T. Tsukada, "Countercurrent extraction test with continuous flow of molten LiCl-KCl salt with liquid Cd for pyro-reprocessing of metal FBR fuel", *J. Nucl. Sci. Tech.*, 47(2), 211- 218 (2010).
- [7] S. Delpech, E. Merle-Lucotte, D. Heuer, M. Allibert, V. Ghetta, C. Le-Brun, X. Doligez, and G. Picard, "Reactor physic and reprocessing scheme for innovative molten salt reactor system", *J. Fluor. Chem.*, 130(1), 11-17 (2009).
- [8] W. Cohen, Q. Zhou, E. Wu, and J. Zhang, "Molten fluoride salt and liquid metal multistage extraction model", *Prog. Nucl. Energy*, 97, 214-219 (2017).
- [9] J. Finne, G. Picard, S. Sanchez, E. Walle, O. Conocar, J. Lacquement, J.-M. Boursier, and D. Noel, "Molten salt/ liquid metal extraction: Electrochemical determination of activity coefficients in liquid metals", *J. Nuc. Mats.*, 344(1-3), 165-168 (2005).
- [10] A.S. Basin, A.B. Kaplun, A.B. Meshalkin, and N.F. Uvaro, "The LiCl-KCl binary system", *Russ. J. Inorg. Chem.*, 53(9), 1509-1511 (2008).
- [11] J.P. Ackerman and J. L. Settle, "Distribution of plutonium, americium, and several rare earth fission product elements between liquid cadmium and LiCl-KCl eutectic", *J. Alloys and Compd.*, 199(1-2), 77-84 (1993).