

액체카드뮴 음극을 사용하는 전해정련에서 다성분 용융염 조성의 On-line 검출 및 카드뮴의 영향

On-line Detection of Multiple Salt Composition and Role of Cadmium in the Electrorefining Using LCC

심준보, 우문식, 황성찬, 강영호, 김응호, 유재형
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

건식 분리공정(Pyroprocess)은 핵변환에 의한 소멸처리의 대상인 초우라늄(TRU) 장수명 핵종을 핵분열생성물인 란타늄 금속으로부터 분리·회수하기 위하여 공용염을 매질로 사용한다. 본 연구에서는 LiCl-KCl 용융염을 전해질로 하여 카드뮴 액체금속을 음극으로 사용하는 전해정련 공정에서 용융염 상에 다성분으로 존재하는 금속 용질의 조성 변화를 즉시 검출 및 진단하고자 Voltammetry 방법을 적용하였다. LiCl-KCl 용융염/액체카드뮴 음극(LCC)으로 구성된 전해정련 계의 용융염 상에 네오디뮴, 세륨, 란타늄 및 이트륨 등의 란타늄 금속 원소를 다성분 상태로 넣고 고체 3전극을 이용한 Cyclic voltammetry(CV) 방법에 의해 각 원소의 전위 특성피크를 측정하였다. 또한 다성분계 용융염 상에서 전위 특성피크 분배에 대한 카드뮴의 영향을 파악하였으며, LCC를 이용한 정전류 전해정련 시간에 따른 용융염 조성의 변화를 on-line CV측정에서 피크 크기의 변화로부터 평가하였다.

Abstract

The pyroprocess uses the molten eutectic salt as a treatment medium to separate and recover the transuranic elements(TRU) which are long-lived radionuclides to be transmuted from the lanthanide fission products. In this study, the voltammetric method was applied to the electrorefining process using the LiCl-KCl salt as an electrolyte and liquid cadmium as a cathode in order to detect and diagnose the changes in a multiple element concentration of the electrolyte salt. The characteristic potential peak equivalent to each rare earth element such as Nd, Ce, La and Y which

was contained in the salt phase as a multiple state was measured by means of three solid electrodes cyclic voltammetry(CV) technique in the LiCl-KCl/LCC electrorefining system. Also, the effect of cadmium on the distribution of the characteristic potential peak of each element in the multiple salt phase was examined, and the changes of salt composition as a result of the controlled current electrorefining using a LCC were evaluated on the basis of the reduced peak sizes in the on-line measured CV results.

1. 서론

반감기가 매우 긴 장수명핵종 (주로 초우라늄 원소, TRU)은 사용후핵연료 및 고준위 폐기물 (HLW) 등에 포함되어 있다. 장수명핵종을 포함하고 있는 방사성폐기물은 처분한 후에도 방사능이 수십만 년간 유지되기 때문에 환경보호 및 일반대중의 보건을 위해 상당히 오랜 기간동안 안전관리가 필요하다. 이와 같은 장수명핵종을 고속증식로나 양성자 가속기-미입계로 복합 시스템과 같은 핵변환 시스템에서 소멸처리 (transmutation)할 경우 반감기가 짧은 단수명 또는 안정핵종으로 바뀌어 방사성폐기물의 관리에 대한 부담을 경감시켜 줄 수 있다. 또한 장수명핵종의 소멸처리 시 전력 생산이 가능하므로 폐기물의 자원화에도 기여하게 된다. 현재 소멸처리를 위한 관련 요소기술이 해외 원자력 선진국들을 중심으로 활발하게 연구 개발되고 있다 [1~5].

사용후핵연료 또는 고준위폐기물 등의 출발 물질로부터 마이너 악티나이드를 얻는 건식 분리기술은 고준위폐액을 산화물로 전환, 이렇게 얻은 산화물이나 원전연료 산화물을 염화물이나 불화물로 바꾸는 할로겐화 전처리 단계, 용융염으로부터 초우라늄 원소를 Li 등의 환원제가 함유된 액체금속으로 회수하는 환원추출 단계 및 전해제련이나 전해정련과 같은 전해정제 단계 등으로 구성된다. 이와 같은 장수명핵종의 전환기술에서 초우라늄 원소를 회수하는 핵심단계는 전해정련 및 환원추출 단계이며, 특히 이 핵심단계에서 초우라늄 원소와 란탄족 원소 (RE)는 가능한 한 서로 분리시키는 것이 요구된다[6~13].

본 연구에서는 LiCl-KCl 용융염을 전해질로 하여 카드뮴 액체금속을 음극으로 사용하는 전해정련 공정에서 용융염 상에 다성분으로 존재하는 금속 용질의 조성 변화를 즉시 검출 및 진단하고자 Voltammetry 방법을 적용하였다. LiCl-KCl 용융염/액체 카드뮴 음극(LCC)으로 구성된 전해정련 계의 용융염 상에 네오디뮴, 세륨, 란타늄 및 이트륨 등의 란탄족 금속 원소를 다성분 상태로 넣고 고체 3전극을 이용한 Cyclic voltammetry(CV) 방법에 의해 각 원소의 전위 특성피크를 측정하였다.

2. 실험

가. 실험재료 및 장치

LiCl-KCl 용융염 혼합물의 준비에 사용된 시약은 LiCl, KCl, NdCl₃, CeCl₃, LaCl₃, YCl₃ 및 Cd 등으로 99.9-99.99% 이상의 고순도 등급(GR)이며 Alfa Aesar사 또는 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 글로브박스 및 전해조 용기 내부에서 수분 및 산소 농도가 5ppm 이하의 매우 희박한 불활성 분위기를 유지하였으며 이를 위해 99.99% 이상의 고순도 아르곤 가스를 글로브박스 내부에 공급하고 아르곤 가스 정제기를 연속적으로 통과시켰다.

용융염 및 용융 Cd 액체금속을 넣어 사용하는 도가니는 고밀도, 고순도 알루미늄 재료를 만든 도가니 (내경 42mm)를 사용하였다. 도가니 및 3종류의 전극이 설치된 전해조용기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 작업전극은 CV 측정에 외경 1mm Mo선(Alfa Aesar사 제품)을 사용하였고 정련실험에는 액체 카드뮴 음극(LCC)을 사용하였으며, 기준전극은 Ag/AgCl(1wt%)를 매우 얇은 유리막이 형성된 파이렉스관 (외경 6mm)에 넣어 만들었다. 상대전극은 순도 99.7%, 직경 3mm 몰리브덴 봉(Rare Metallic사 제품)이다. Potentiostat/Galvanostat은 원아텍사 제품인 모델 WAT-100이었다.

나. Cyclic voltammetry 측정 실험

먼저 용질의 첨가에 의한 변화를 비교하기 위하여 450°C로 유지되고 있는 용융염 속에 작업전극, 상대전극 및 기준전극을 삽입하고 Cyclic voltammetry 측정을 하였다. 전위창 (potential window), 0~-2.5V (Ag/AgCl 기준전극)의 범위에 걸쳐 전위 주사속도 50 mV/s에서 전압-전류 곡선을 얻었다. 그 후 Nd, Ce, La 및 Y 용질 금속을 각각 농도 1 wt%씩 첨가시킨 뒤 동일한 방법으로 CV 측정을 하였다.

다. 정전류 LCC 전해정련 실험

용질 금속이온을 액체금속 상으로 전해 석출시키기 위하여 도가니의 하부에 액체 상태의 카드뮴 풀(pool)을 만들어 음극 (작업전극)으로 사용하였으며, 전해정련 실험 중에 액체음극을 약 100rpm으로 교반시켰다. 액체음극에 전류 공급에는 알루미늄 튜브 속에 외경 1mm인 몰리브덴 선(wire)을 넣어 튜브의 끝에 선을 노출시켜 액체음극과 전기접촉이 이루어지도록 하였다. 상대전극 및 기준전극은 CV 실험과 동일한 것이다. 전해정련 실험은 정전류 전해 방법을 사용하여 정해진 시간 동안 일정한 전류 (30 mA/cm²)가 흐르게 한 뒤 용융염으로부터 용질의 제거상태를 확인하기 위해 액체음극 상부에 있는 용융염 상에 대해 Cyclic voltammetry 측정을 하였으며, 동일한 조건에서 전해정련 실험 전·후

의 CV 피크의 변화를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

가. LiCl-KCl 용융염의 CV 측정

불순물이 없는 순수한 LiCl-KCl 용융염을 준비하기 위하여 LiCl, KCl 시약을 알루미늄 도가니에 넣고 아르곤 가스 흐름 하에서 543K에서 12시간 동안 건조시킨 뒤 723K로 가열시켜 용융하였다. 순수한 LiCl-KCl 용융염에 대해 CV 측정을 한 결과 용융염의 분해 전압은 약 -2.43V에서 나타났다(Fig. 2). 전위창 0에서부터 -2.43V까지 범위에서 아무런 불순물 피크가 나타나지 않아 깨끗한 용융염이 준비되었음을 확인하였다.

나. 다성분 용융염의 용질분배에 대한 카드뮴의 영향

용질로 선택한 4가지 란탄족 금속이 들어있는 다성분 용융염은 먼저 깨끗하게 준비한 LiCl-KCl 용융염에 NdCl_3 , CeCl_3 , LaCl_3 및 YCl_3 을 각각 1wt%씩 첨가하여 제조하였다. 이 때 먼저 Nd가 첨가된 용융염에 대해 CV 측정을 하고 여기에 다시 La를 첨가한 뒤 CV 측정, 그 후 여기에 Ce 및 Y를 첨가시켜 준비한 다성분 용융염에 대해 CV 측정을 하였다. 그 결과 Nd 및 La만을 첨가시켰을 때 나타났던 피크(Fig. 3)가 Ce와 Y를 첨가시킨 후에는 Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 전위창 범위 0부터 -2.2V까지에서 보이지 않았다. 그러나 이 다성분 용융염에 카드뮴 금속 칩을 넣은 뒤 다시 CV 측정을 한 결과 Fig. 4(b)와 같이 여러 개의 환원-산화 피크를 관찰할 수 있었다. 여기서 CV 피크가 여러 개로 나타나는 원인은 카드뮴의 첨가로 인해 생성된 카드뮴 염화물(CV 그래프에서 -0.8V 부근에서 나타난 피크에 해당)이 산화제로 작용하고 이로 인해 용융염 상에서 용질 금속의 분배에 영향을 주었기 때문으로 추측된다. 그러나, 이와 같은 현상을 좀 더 명확하게 규명하는 것은 앞으로 심층 연구를 통해 해결해야 할 과제이다.

다성분 용융염에 카드뮴을 첨가함으로써 마치 크로마토그램과 같은 란탄족 원소별 특성전위에서 피크가 나타나 용융염의 조성을 진단하기 위한 on-line CV 검출에 카드뮴의 첨가가 효과적임을 알았다. 또한 전위창 범위를 조절하면서 CV 측정을 통해 각 원소별 환원-산화 피크 쌍을 결정하였다(Fig. 5).

다. 정전류 LCC 전해정련에 따른 CV 피크 변화

1) 다성분 용융염의 정전류 LCC 전해정련 실험

건식 분리공정(Pyroprocess)의 핵심 공정인 전해정련 단계에서 초우라늄 원소(TRU)는

액체 카드뮴 음극(LCC)을 사용하여 란탄족 금속과 분리시켜 회수한다. 본 LCC 전해정련 실험은 TRU를 회수하는 전해정련 공정의 기초연구로서 국내의 여건 상 란탄족 금속만을 사용하여 용융염/LCC 전해처리계의 전기화학적 거동을 파악하고 모사하기 위하여 수행되었다.

내경 42 mm의 고밀도 알루미나 도가니를 사용하여 용융염 하부 즉, 도가니 바닥에 액체 카드뮴 음극을 준비하여 용융염 상에 다성분으로 존재하는 용질금속인 Nd, Ce, La, Y 이온 등을 카드뮴 음극으로 전해 석출시키는 LCC 전해정련 실험을 하였다. 전해정련 실험은 LCC를 100rpm으로 교반시키면서 전류밀도 30 mA/cm^2 의 정전류 방법을 사용하였다. 전해정련 실험 중 음극 및 양극의 전위를 연속적으로 측정하였는데, Ag/AgCl 기준전극과 PC에 장착된 데이터 수집 시스템을 이용하여 기록 및 저장하였다.

이와 같이 측정한 전위감시 결과의 한 예를 Fig. 6에 나타내었다. 전해정련 실험은 각 원소에 따라 4단계로 진행하였는데, 초기에 투입한 각 원소의 기지량으로부터 원소별 전해시간을 결정하여 각 단계를 종료하였다. 따라서 이와 같이 측정 기록한 음극전위 값을 이용하여 각 원소의 전해정련 시 LCC에 대한 평균 전위 값을 구할 수 있었다.

2) LCC 전해정련에 따른 각 용질원소별 CV 피크 변화

위에서 기술한 LCC 정전류 전해정련 실험의 각 단계 종료 후 LCC 상부의 용융염 상에서 다성분 용융염의 조성을 진단하기 위하여 CV측정을 하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 정전류 LCC 전해정련이 진행됨에 따라 용융염 상의 용질금속이 각 원소의 표준전위 값 순서에 따라 순차적으로 제거됨으로 인해 CV 그래프 상에서 피크의 크기가 음극 전위 값 순으로 점차 작아짐을 확인할 수 있었다. 따라서 on-line CV측정은 용융염/LCC 계에서 용융염 상의 조성변화를 손쉽고 신속하게 진단하는데 매우 유용하게 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 LiCl-KCl 용융염을 전해질로 하여 카드뮴 액체금속을 음극으로 사용하는 전해정련 공정에서 용융염 상에 다성분으로 존재하는 금속 용질의 조성 변화를 즉시 검출 및 진단하고자 Voltammetry 방법을 적용하였다. LiCl-KCl 용융염/액체 카드뮴 음극(LCC)으로 구성된 전해정련 계의 용융염 상에 네오디뮴, 세륨, 란타넘 및 이트륨 등의 란탄족 금속 원소를 다성분 상태로 넣고 고체 3전극을 이용한 Cyclic voltammetry(CV) 방법에 의해 각 원소의 전위 특성피크를 측정하였으며, 그 결과 다성분계 용융염 상에서

전위 특성피크 분배에 대한 카드뮴의 첨가가 중요한 역할을 하는 것을 알았다. 또한 LCC를 이용한 정전류 전해정련 실험과 병행하면서 시간에 따른 on-line CV측정을 통해 피크 크기의 변화로부터 용융염 조성의 변화를 진단할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 중장기연구개발기금으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] OECD/NEA, *Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Proc. 7th Information Exchange Meeting*, Jeju, Korea, 14-16 Oct. (2002).
- [2] *GLOBAL-2001*, Paris, France, 9-13 Sep. (2001).
- [3] OECD/NEA, *Pyrochemical Separations*, Proc. Workshop, Avignon, France, 14-16 Mar. (2000).
- [4] CEA, *Assessment of Pyrochemical Processes for Separation/Transmutation Strategies-Proposed Areas of Research*, PG-DRRV/Dir/00-92, Edited by Reprocessing and Vitrification Research Department (DRRV), Fuel Cycle Division (DCC), CEA (2000).
- [5] LANL, *Accelerator-Driven Transmutation of Waste (ATW)*, Proc. ATW meeting, 7-8 Nov. (1996).
- [6] M. Matsumiya et al., *J. Nuclear Sci. Tech.*, **35**, 137 (1998).
- [7] Y. Sakamura et al., *J. Alloys and Compounds*, **271-273**, 592 (1998).
- [8] R. Bermejo et al., *GLOBAL-2001*, Paris, France, 9-13 Sep. (2001).
- [9] H.S. Park and Y.S. Hwang, *GLOBAL-2001*, Paris, France, 9-13 Sep. (2001).
- [10] J.H. Yoo et al., *Development of High-Level Radioactive Waste Treatment and Conversion Technologies*, Final Report, KAERI/RR-2127/2000 (2001).
- [11] J.B. Shim et al., *Actinides-2001*, Hayama, Japan, 4-9 Nov. (2001).
- [12] J.B. Shim et al., *Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, Proc. 7th Information Exchange Meeting, Jeju, Korea, 14-16 Oct. (2002).
- [13] Y.H. Kang et al., *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 342 (2003).

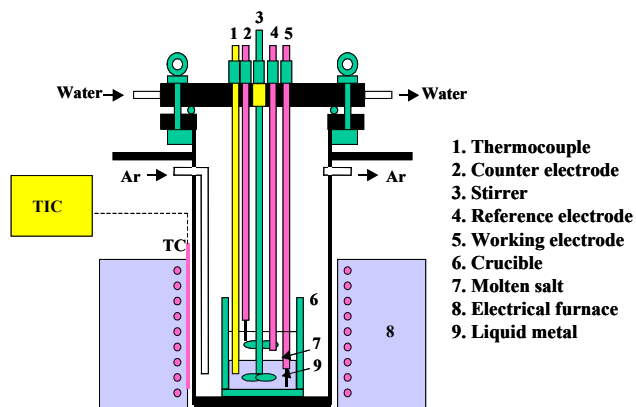


Figure 1. Schematic diagram of the electrochemical cell

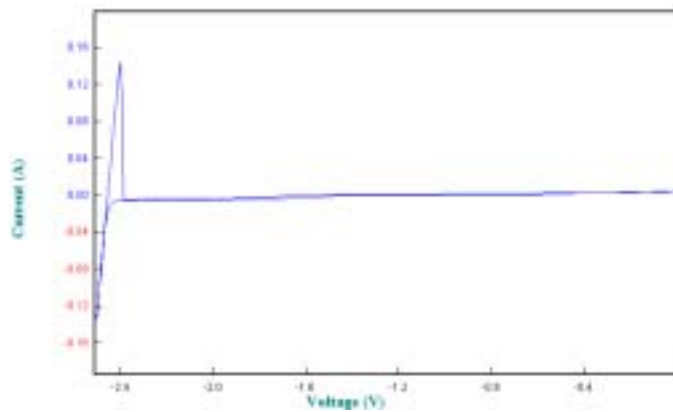


Figure 2. Cyclic voltammograms of the LiCl-KCl salt without solute

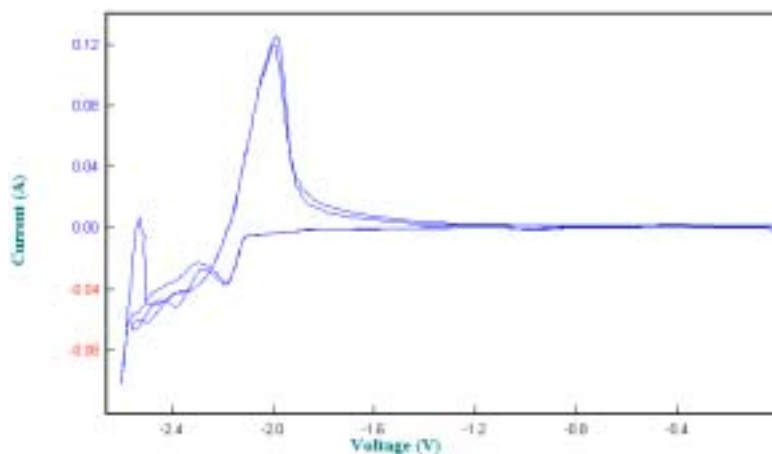


Figure 3. Cyclic voltammograms of the LiCl-KCl-NdCl₃-LaCl₃ salt without Cd

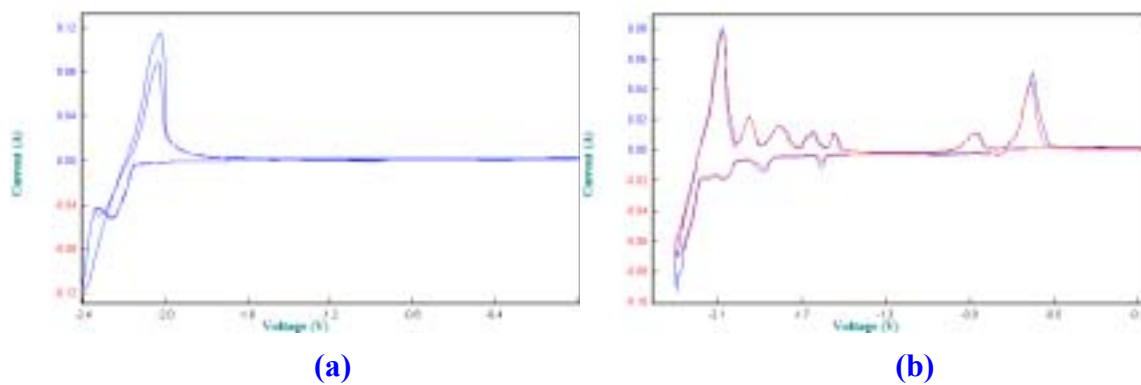


Figure 4. Effect of cadmium addition on cyclic voltammograms of the LiCl-KCl salt mixture; (a) without Cd and (b) with Cd.

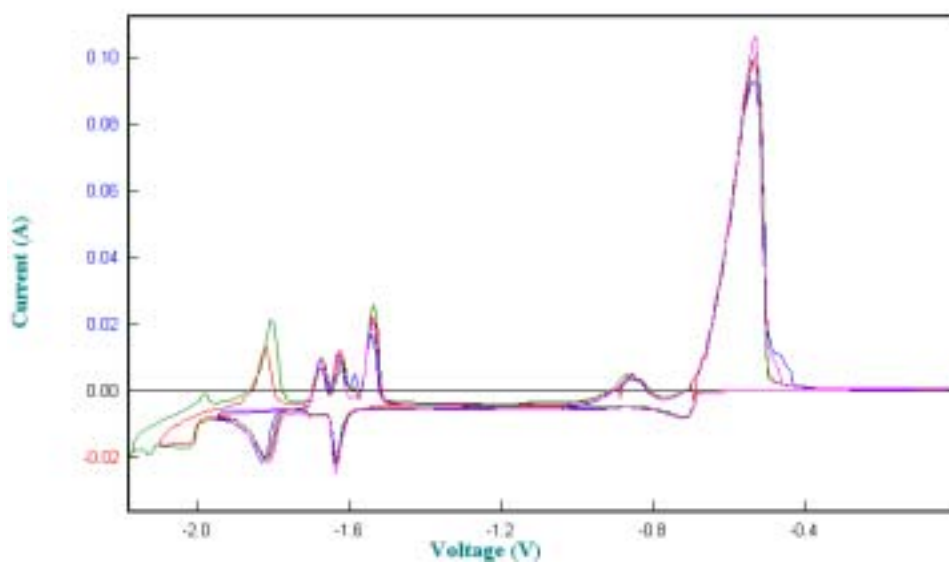


Figure 5. The reduction-oxidation peak couples corresponding to each RE element in the LiCl-KCl salt mixture.

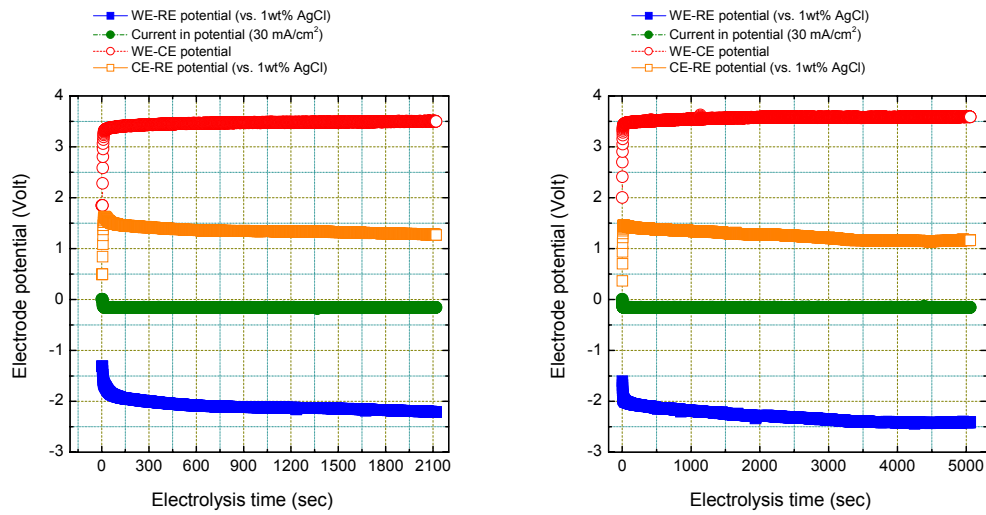


Figure 6. Potential monitoring results during the LCC electrorefining (current density = 30 mA/cm²) of the LiCl-KCl salt mixture.

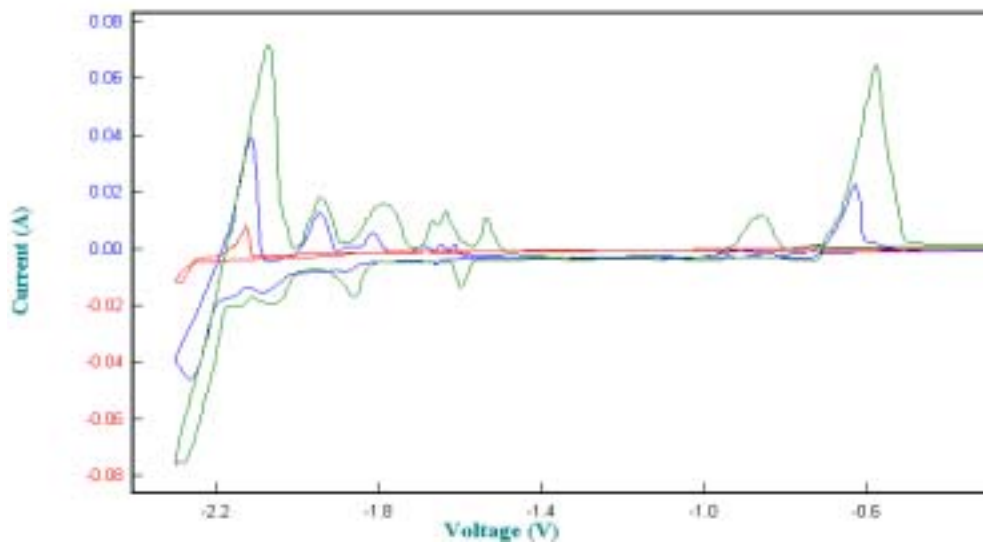


Figure 7. Sequentially reduced CV peaks equivalent to each RE in the LiCl-KCl salt mixture as a result of the LCC electrorefining.