

## 고온 불화물 용융염계에서 가돌리늄 및 네오디뮴 이온의 전해 실험

### Electrolytic Experiments of Gadolinium and Neodymium Ions in the Fluoride Molten Salt

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

#### 요 약

FLINAK 불화물 용융염 계에서 가돌리늄(Gd) 및 네오디뮴(Nd) 용질 및 비스무스 액체 금속을 사용하여 용융염 속에 들어 있는  $Gd^{3+}$  및  $Nd^{3+}$  이온을 전해환원시켜 액체금속 합금을 제조한 뒤 용융염에 첨가하는 산화제 양의 조절에 의해 Bi 합금으로부터 Gd의 선택적 분리가 가능한 것으로 판단된다. 역추출 실험 진행 중에 용융염 내 용질이온의 상태를 즉시 (in-situ) 파악하기 위해 Cyclic voltammetry 측정방법을 역추출 실험과 함께 적용한 결과, CV로부터 FLINAK 용융염 내 Gd 및 Nd의 전기화학 반응특성을 파악하였으며 또한 CV측정이 용질이온의 in-situ 확인에 매우 유용한 방법임을 확인하였다.

#### Abstract

Electrochemical reductions of  $Gd^{3+}$  and  $Nd^{3+}$  ions were carried out to prepare bismuth alloys including Gd and Nd solutes using a molten liquid Bi cathode in the LiF-NaF-KF fluoride salt. It was considered that selective separation of Gd from bismuth alloy is possible by controlling the addition amount of an oxidation agent to a salt phase. Cyclic voltammetry measurements are useful tools not only for in-situ detection of solutes in salt phase in the course of back extraction experiments but also for elucidation of electrochemical reactions of Gd and Nd in the FLINAK molten salt.

#### 1. 서 론

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 고속중성로나 양성자 가속기-미임계로 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 [1~6].

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

카드뮴(Cd) 또는 비스무스(Bi)와 같은 액체금속은 전해정련 공정에서는 음극재료로 사용되고 환원추출 공정에서는 추출용매로 사용되는데, 이와 같은 공정을 적용한 뒤에 액체금속은 우라늄(U), 초우라늄(TRU) 및 란탄족 원소(RE) 등 여러 가지 금속과 함께 합금 상태로 나온다. 이 액체금속 합금에 함유된 여러 종류의 금속 가운데 목적으로 하는 금속 성분(RE)을 선별적으로 제거하기 위한 방법으로 이들 액체금속의 할로젠화물인  $CdCl_2$  또는  $BiF_3$  등의 산화제를 사용하는 역추출 방법도 고려할 수 있다 [7~12].

본 연구에서는 전해정련이나 환원추출에서 카드뮴(Cd) 또는 비스무스(Bi)와 같은 액체금속에 회수된 U, TRU 및 RE 합금으로부터 RE 원소만을 선택적으로 제거하는 역추출 방법의 타당성을 확인하기 위한 예비실험으로 몇 가지 기초실험을 하였다. 용융염 속에 들어 있는 가돌리늄 (Gd) 및 네오디뮴 (Nd)과 같은 RE 금속이온을 전해 환원시켜 액체금속 합금을 제조하고 산화제 첨가에 따른 액체금속 합금으로부터 용융염 상으로 RE가 이동하는 거동을 살펴보고자 하였다. FLINAK 불화물 용융염 계에 대한 Gd 및 Nd 이온의 전기화학 거동을 조사하기 위하여 그리고 역추출 실험을 진행하는 도중 용융염 속의 금속이온 상태를 즉시 (in-situ) 파악하기 위한 도구로 Cyclic voltammetry 측정 실험도 병행하였다.

## 2. 실험

### 가. 시약 및 재료

불화물 용융염 (LiF-NaF-KF)의 준비에 사용된 시약은 LiF (99.9%), NaF (99.99%), KF (99%), CdF<sub>2</sub> (99.99%), BiF<sub>3</sub> (99.99%), GdF<sub>3</sub> (99.99%), NdF<sub>3</sub> (99.99%), Cd (99.99%) 및 Bi (99.99%) 등으로 고순도 등급 (GR)이며 Alfa Aesar사 또는 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 글로브박스 및 전해조 용기 내부에서 수분 및 산소가 매우 희박한 불활성 분위기를 유지하기 위해 99.99% 이상의 고순도 아르곤 가스를 공급하였다. 이 때 가스 저장 용기로부터 공급되는 아르곤 가스 내에 함유된 미량의 수분을 제거하기 위하여 가스용기와 글로브박스 사이에 Molecular sieve 흡착제를 충전한 칼럼을 설치하여 통과시켰다.

### 나. 실험장치

#### 1) 전해조

용융염 및 용융 Cd 또는 Bi 액체금속을 넣어 사용하는 도가니는 고밀도, 고순도 알루미늄, 고밀도 흑연 및 304 스테인레스강 재료로 만든 도가니 (내경 43mm, 내부 높이 80~100mm, 벽두께 5mm)를 사용하였다. 도가니 및 3종류의 전극이 설치된 전해조용기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

#### 2) 전극류

##### ① 작업전극

- 고체전극: 순도 99.95%, 직경 1mm 텅스텐선, Alfa Aesar사 제품, 용융염에 노출된 길이 약 13mm.

- 액체전극: 순도 99.9%, 직경 0.5mm 이하의 Aldrich사 제품인 카드뮴 또는 비스무스 구슬 (shot)을 알루미늄 도가니 속에서 용융시켜 사용하였다.

##### ② 상대전극 및 기준전극

순도 99.7%, 직경 3mm 몰리브덴봉(Rare Metallic사 제품) 또는 니켈봉(Nilaco사 제품), 용융염에 노출된 길이 15mm.

전해실험 전에는 항상 각 전극의 표면을 깨끗하게 준비하기 위해 미세한 사포로 연마하여 이 물질을 제거하였다.

#### 3) 전기화학 측정장비

Potentiostat/Galvanostat은 국내 원아텍사 제품인 모델 WAT-100를 사용하였다. 이 장비는 정전위, 정전류 전해 및 Cyclic voltammetry 등 여러 가지 전기화학적 측정기능을

내장하고 있다. 실험에서 얻는 데이터를 연속적으로 수집 및 저장하고 Potentiostat를 제어하기 위하여 개인용 컴퓨터(PC)를 사용하였다.

#### 4) 글로브박스

글로브박스는 전해 환원시킨 금속을 안전하게 취급하고 산소나 수분과의 반응성이 큰 용융염 등을 불순물 없이 고순도 상태로 취급하기 위해 불활성 분위기로 유지하는데 필요하다. 본 연구에서는 모든 실험을 글로브박스 내에서 수행하였으며, 글로브박스에 고순도의 아르곤 가스를 공급하여 수분이나 산소가 매우 낮은 농도로 유지시켰다.

### 다. 실험 방법

#### 1) LiF-NaF-KF (FLINAK) 불화물 용융염의 제조

FLINAK 불화물 용융염은 LiF, NaF 및 KF 불화물 시약을 각각 무게를 달아 공융염 (eutectic salt)의 조성비 46.5:11.5:42 mol%에서 용융되었을 때의 부피가 약 40ml 정도 되도록 준비하였다. 이 평량된 시약을 폴리에틸렌 병에 넣고 흔들어서 충분히 섞은 뒤 내부 직경 52mm, 높이 120mm 크기의 알루미나 도가니에 옮겨 넣고 아르곤가스 연속흐름 조건 하에서 온도 370 °C로 약 12시간 건조시켰다.

실험에 사용한 도가니는 고밀도 알루미나(직경 40mm, 높이 100mm) 및 S.S. 304(직경 42mm, 높이 80mm) 이었다. Cd 액체금속이 함께 들어있는 용융염을 준비하기 위해 먼저 액체금속 준비하였다. 직경 약 0.5mm 정도 크기의 구형으로 된 순도 99.9%인 Cd이나 Bi 구슬 (shot)을 약 150g 평량하여 알루미나 (또는 스테인레스강) 도가니에 넣고 온도 400°C에서 약 3시간 이상 용융시킨 뒤 냉각하였다. 응고된 Cd 또는 Bi 위에 이미 건조시킨 FLINAK 시약을 도가니에 채워 550°C에서 약 5시간 이상 용융시킨 뒤 냉각하였다. 이렇게 준비한 액체금속의 높이는 약 10~15mm이고 용융염의 높이는 약 35mm이었다. 용질로 선정된 Gd 및 Nd를 첨가시킨 용융염 혼합물의 준비에는  $GdF_3$ 와  $NdF_3$  시약을 사용하였다. 이들 Gd 및 Nd의 용융염 내 농도는 약 0.3~0.5 mol%가 되도록 준비하였다.

#### 2) 금속불화물의 용융염 전해실험

##### 가) Cyclic voltammetry 측정

먼저 용융염 속에 용질의 첨가에 의한 변화를 비교하기 위하여 500°C로 유지되고 있는 용질을 첨가하지 않은 FLINAK 용융염 속에 전극표면이 깨끗하게 처리된 작업전극, 상대전극 및 기준전극을 삽입하고 Cyclic voltammetry 실험을 하였다. 전위창, 0.2~-2.0V (니켈 기준전극)의 범위에 걸쳐 전위 주사속도를 변화시켜 가면서 전류-전압 곡선을 얻

었다. 사용한 전위 주사속도는 20, 50, 100, 200, 300 mV/s 등이었다. 그 후 Gd 및 Nd 용질을 일정 농도로 첨가시킨 뒤 동일한 방법으로 CV측정을 반복하였다.

#### 나) 용질 금속이온의 정전류 전해환원

용질 금속이온을 액체금속 내에 전해 석출시키기 위하여 도가니의 하부에 액체 상태의 금속(Bi 또는 Cd) 풀(pool)을 미리 만들어 음극 (작업전극)으로 사용하였다. 액체음극이 용융염과 접촉하는 표면적은 사용한 도가니의 내경과 같다. 액체음극에 대한 전원 연결은 외경 1mm인 폴리브덴 선(wire)을 사용하였다. 용융염 속에서 이 선의 표면에서 일어나는 전극반응을 방지하기 위해 알루미늄 튜브 속에 선을 넣었으며 튜브의 끝에 선을 노출시켜 액체음극과 전기접촉이 이루어지도록 하였다. 상대전극 및 기준전극은 CV 실험에서 사용한 것과 동일하였다.

액체금속-금속 합금을 제조하기 위한 전해환원 실험은 일정한 전류를 흐르게 하는 정전류 전해 (galvanostatic electrolysis; GSE) 방법을 채택하였다. 정해진 시간 동안 일정 전류 ( $30\text{mA}/\text{cm}^2$ )가 흐르게 한 뒤 용융염으로부터 용질의 제거상태를 확인하기 위해 액체음극 상부에 있는 용융염에 대해 Cyclic voltammetry 측정을 하였으며, 동일한 주사속도 조건에서 전해환원 실험 전·후의 CV 피크의 변화를 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. FLINAK 용융염의 CV 실험

알루미늄 도가니에 들어있는 순수한 FLINAK 용융염에 대해 CV 측정을 하였다. -1.0V에서 변곡이 일어나 -1.6V까지 전류가 약 -8mA로 증가하는 것으로 나타났으나 이 전류는 피크전류에 비해 작은 값이다.

#### 나. FLINAK 용융염/Bi 액체금속계 실험

##### 1) FLINAK/Bi계 CV 실험

내경 42 mm의 스테인레스강 도가니를 사용하여 용융염 (부피, 약 40 ml)대 액체금속 (Bi)의 부피비가 약 2:1이 되도록 500°C의 용융시료를 준비하고 용질을 첨가하지 않은 FLINAK에 대해 CV를 측정하였다 (Fig. 2). 전위영역 -0.2V~-0.4V 부근에서 나타나는 산화-환원피크는 스테인레스강 도가니의 부식에 따른 용출된 금속이온의 피크인 것으로 판단된다. -0.8V 이후 CV 곡선의 모양은 알루미늄 도가니에서 얻은 것과 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

## 2) FLINAK+GdF<sub>3</sub>/Bi계 CV 및 GSE 실험

가) Gd의 총 농도가 약 0.5 mol%가 되도록 3회에 걸쳐 GdF<sub>3</sub>를 나누어 첨가하면서 FLINAK에서 CV를 측정하였으며 CV 결과의 한 예는 아래 그림과 같다. Scan rate의 증가에 따라 전위 -1.55 V에서 환원피크의 크기가 점점 증가하는 것으로 나타났다 (Fig. 3). 또한 -0.65 V에서 나타난 산화피크의 위치도 scan rate 증가에 따라 변하지 않았다. 이 결과로부터 Gd의 산화-환원 피크의 전위차가 scan rate과 무관하게 일정하므로 Gd의 Mo 전극에 대한 산화-환원 반응은 가역적임을 알 수 있었다. 또한 전위 -1.35V 부근에서도 어깨모양의 환원피크가 관찰되었는데 이는 Gd<sup>3+</sup>의 환원이 2단계 반응으로 진행됨을 보여주는 것이다.

나) CV 측정 후 정전류 전해 (GSE) 방법을 적용하여 전류밀도 30 mA/cm<sup>2</sup>에서 액체 Bi음극 (전극면적, 약 12cm<sup>2</sup>) 속으로 Gd<sup>3+</sup> 이온을 전해 석출시켰다. 이때 전해시간에 따른 음극전위 및 양극-음극 사이의 단자전위를 연속적으로 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 정전류 전해 석출실험은 3회로 나누어 진행하였으며, 3차 전해 그림에서 보는바와 같이 용융염에 첨가된 0.5 mol%, Gd<sup>3+</sup>이온의 전해환원에 상당하는 전류량 (A-hr)을 흘린 시점 (약 5,400 sec)에서 사전에 예상했던 바와 같이 Gd<sup>3+</sup> 이온이 소진되어 FLINAK 용융염의 분해에 따른 -2.0V까지 전위가 증가됨을 확인할 수 있었다.

다) Gd<sup>3+</sup>의 정전류 전해 후 Gd가 제거된 FLINAK에서 CV를 측정하였으며 CV측정 결과의 예를 Fig. 5에 나타내었다. 전해환원 전에 -1.55V 부근에서 나타났던 Gd<sup>3+</sup>의 환원 피크 모양이 거의 없어졌음을 볼 수 있다. 따라서 Gd는 대부분 Bi 액체금속으로 전해석출되어 용융염으로부터 모두 제거된 상태를 본 연구에서 시도한 CV측정에 의해 즉시 확인할 수 있었다.

## 3) FLINAK+NdF<sub>3</sub>/Bi+Gd계 CV 및 GSE 실험

가) Nd의 총 농도도 약 0.5 mol%가 되도록 3회에 걸쳐 NdF<sub>3</sub>를 나누어 첨가하면서 FLINAK에서 CV를 측정하였다. Scan rate의 증가에 따라 전위 -1.5V에서 환원피크가 그리고 -1.2V에서 산화피크가 나타났다.

나) CV 측정 후 전류밀도 30 mA/cm<sup>2</sup>에서 정전류 전해방법을 적용하여 이미 Gd를 석출시킨 액체 Bi음극 속으로 Nd<sup>3+</sup> 이온을 전해 석출시켰다. 이때 전해시간에 따른 음극 전위를 연속적으로 측정하였다. 또한, 정전류 전해환원 후 Nd<sup>3+</sup> 이온이 제거된 FLINAK 용융염에 대해 CV 측정을 하였다.

#### 4) FLINAK+BiF<sub>3</sub>/Bi+Gd+Nd계 역추출 및 CV 실험

Gd<sup>3+</sup> 및 Nd<sup>3+</sup> 이온이 전해환원에 의해 제거된 FLINAK 용융염 속에 Gd<sup>3+</sup>에 상당하는 양의 BiF<sub>3</sub> 산화제를 넣어 역추출시킨 용융염에 대해 CV를 측정하였으며 Bi 합금으로부터 용질의 용출을 확인하는 결과의 일부를 Fig. 6에 나타내었다. 전위 -1.3V 부근에서 Gd<sup>3+</sup>의 환원피크가 나타났다.

### 4. 결론

전해정련이나 환원추출에서 액체금속에 회수되는 U, TRU 및 RE 합금으로부터 RE 원소를 제거하기 위하여 산화제를 사용하는 역추출 방법의 타당성을 확인하는 기초실험을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- FLINAK 불화물 용융염 계에서 가돌리늄(Gd) 및 네오디뮴(Nd) 용질 및 비스무스 액체금속을 사용하여 용융염 속에 들어 있는 Gd<sup>3+</sup> 및 Nd<sup>3+</sup> 이온을 전해환원시켜 액체금속 합금을 제조한 뒤 용융염에 첨가하는 산화제 양의 조절에 의해 Bi 합금으로부터 Gd의 선택적 분리가 가능한 것으로 판단된다.

- 역추출 실험 진행 중에 용융염 내 용질이온의 상태를 즉시 (in-situ) 파악하기 위해 Cyclic voltammetry 측정방법을 역추출 실험과 함께 적용한 결과, CV로부터 FLINAK 용융염 내 Gd 및 Nd의 전기화학 반응특성을 파악하였으며 또한 CV측정이 용질이온의 in-situ 확인에 매우 유용한 방법임을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 중장기연구개발기금으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. LANL, *Proc. of ATW Meeting*, Nov. 7-8, 1996 (1996).
2. US DOE, DOE/RW-0519, Oct. 1999 (1999).
3. M.A. Williamson, *Proc. GLOBAL 95*, 1147-1153 (1995).
4. CEA, PG-DRRV/Dir/00-92, Edited by Reprocessing and Vitrification Research Department(DRRV), Fuel Cycle Division(DCC), CEA (2000).

5. L. Burris, R. Steunenberg and W. Miller, *AIChE Symp. Ser.*, 83 (No.254), 135-142 (1987).
6. Z. Tomczuk et al., *J. Electrochem. Soc.*, 139, 12 (1992).
7. L. Burris, R.K. Steunenberg, and W.E. Miller, "The Application of Electrorefining for Recovery and Purification of Fuel Discharged from the Integral Fast Reactor", ANL, *CONF-861146-14* (1986).
8. 坂村他, 장반감기핵종의 건식 분리기술의 개발-고온 야금법에 의한 초우라늄 원소의 희토류 원소로부터의 분리 기초실험 및 분리예측, *CRIEPI-T93068* (1994).
9. 倉田他, 장반감기핵종의 건식 분리기술의 개발-용융염/액체 카드뮴계, 용융염/액체 비스무스계에 있어서 초우라늄 원소와 희토류 원소의 분리의 비교, *CRIEPI-T94015* (1995).
10. 강영호, 유재형 외, "고온 야금법 자료집; 용융염 전해정제 기술의 개발", *KAERI/TS-110/99*, p.119 (1999).
11. J.A. Plambeck, "Fused Salt Systems", *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* Vol X, A.J. Bard, ed., Marcel Dekker, N.Y. (1976).
12. Y. Sakamura et al., "Measurement of Standard Potential of Actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl-KCl Eutectic Salt and Separation of Actinides from Rare Earths by Electrorefining", *J. Alloys Comp.*, 271, 592 (1998).



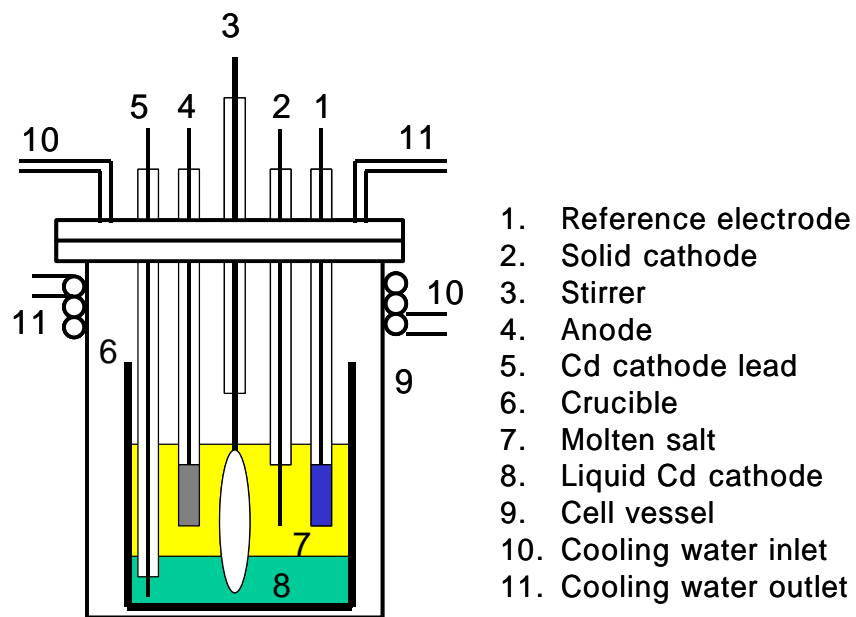


Fig. 1 Schematic diagram of the molten salt-liquid metal cell for electroreduction and back extraction tests

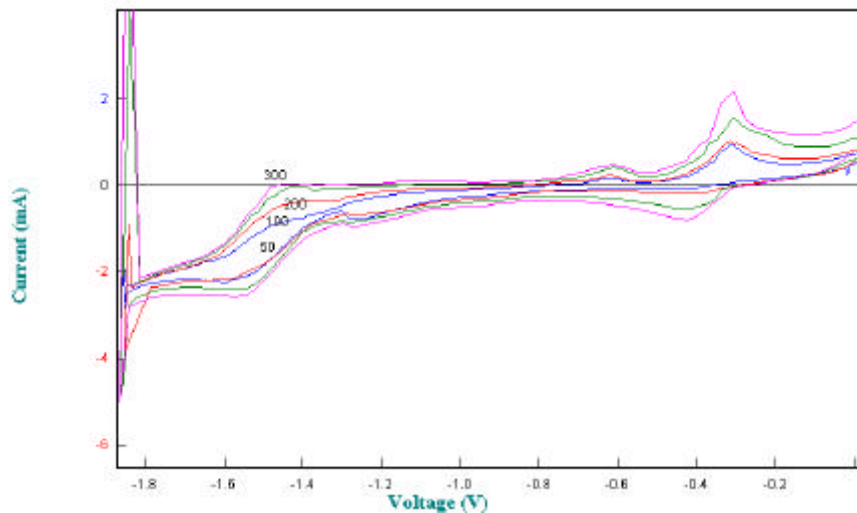


Fig. 2 Cyclic voltammograms of FLINAK-Bi system with scan rate of 50, 100, 200, 300 mV/s for potential window of 0~-1.85 V

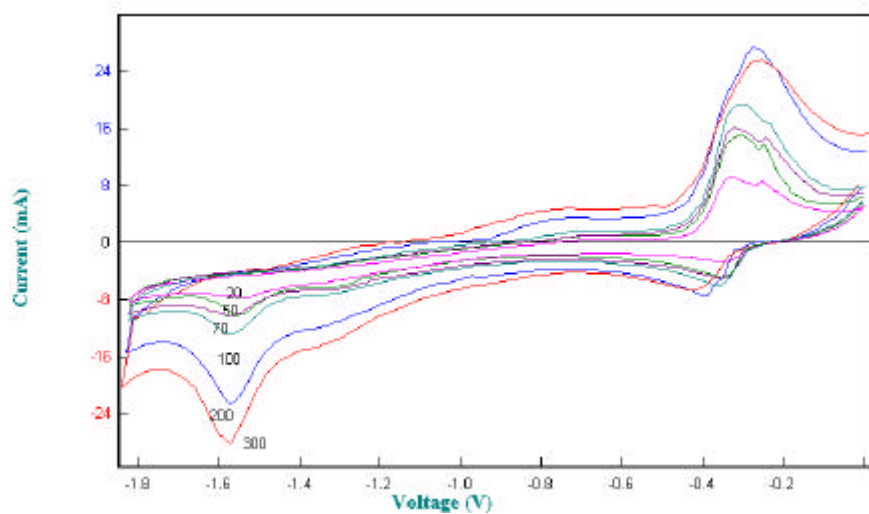


Fig. 3 Cyclic voltammograms of FLINAK+GdF<sub>3</sub> (0.5 mol%)/Bi system with scan rate of 20, 50, 70, 100, 200, 300 mV/s for potential window of 0~-1.82 V

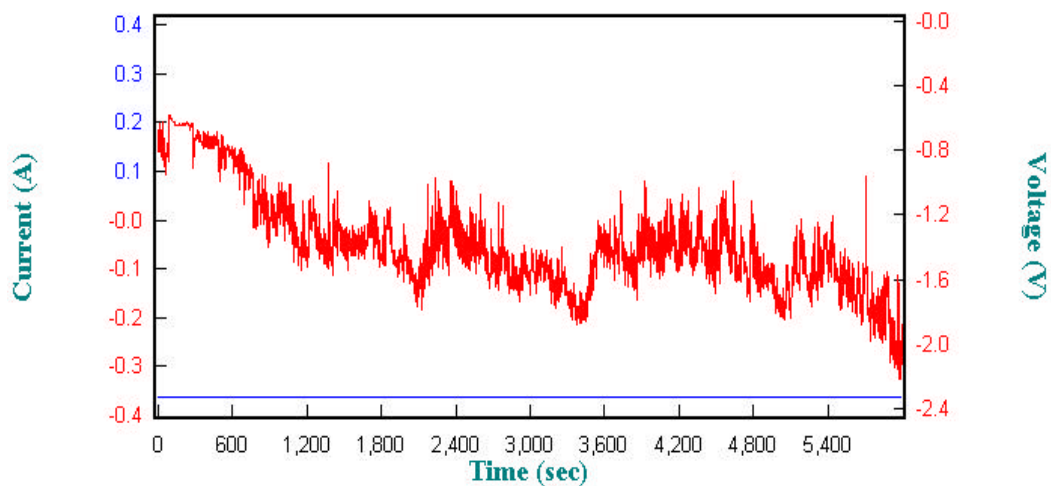


Fig. 4 Potential monitoring of galvanostatic electrolysis for FLINAK+GdF<sub>3</sub> (0.5 mol%)/Bi system

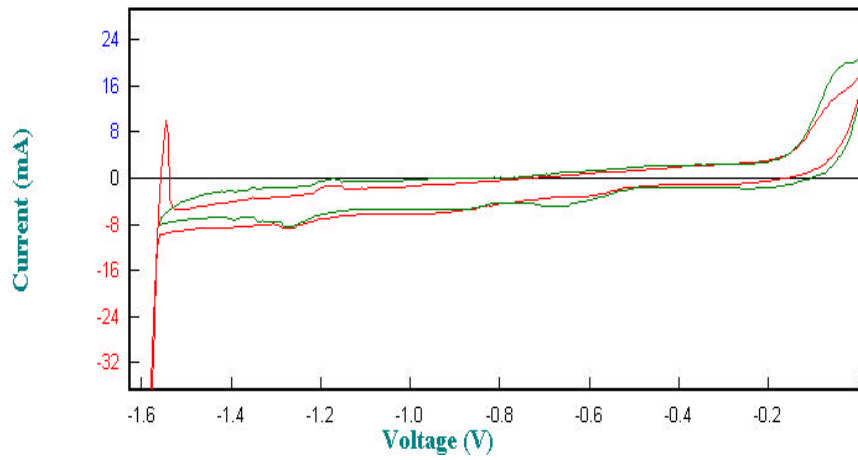


Fig. 5 Cyclic voltammograms of FLINAK/Bi+Gd system with scan rate of 50 mV/s for potential window of 0~-1.58V and 20 mV/s for potential window of 0~-1.56 V

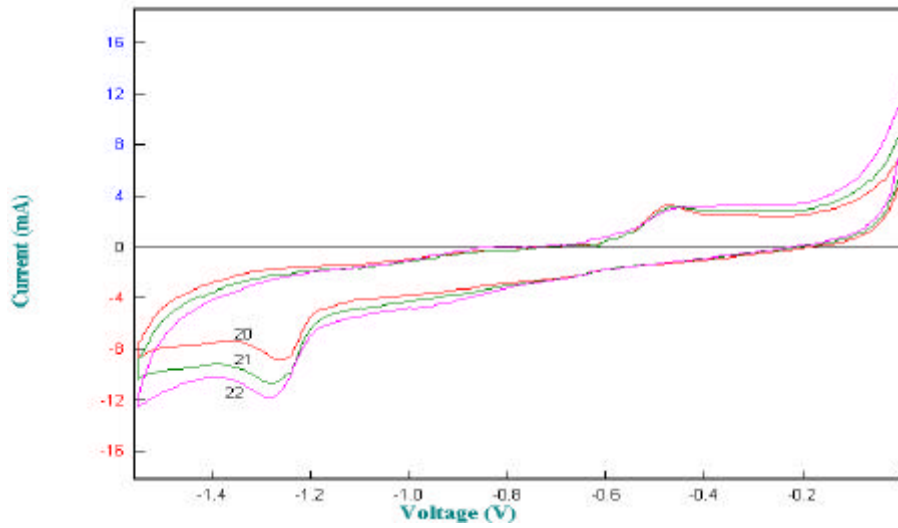


Fig. 6 Cyclic voltammograms of FLINAK+BiF<sub>3</sub>/Bi+Gd+Nd system as a result of back extraction