

## LiCl-KCl 공융염의 잔류 악티늄족 원소 회수방안 분석

심준보, 유영재, 김시형, 백승우, 권상운, 김광락, 정홍석, 김응호, 안도희

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

njbshim@kaeri.re.kr

### 1. 서론

사용후핵연료 (SF)의 감용을 위한 건식 처리과정 (Pyroprocessing)에서 연료 중에 포함된 U 및 초우라늄 원소(TRU) 등은 전해정련 및 제련 공정을 이용하여 음극에 석출시켜 회수한다. 다량의 연료를 처리할 경우에는 용융염 중에 핵분열생성물 (Fission products)이 누적되기 때문에 폐용융염 처리과정에서 FP의 제거가 요구된다. 그러나 용융염에는 악티늄족 원소가 잔류되어 있어서 용융염 처리과정 이전 단계에서 이들 원소를 충분히 제거해주어야 한다. 잔류 악티늄족 원소의 회수(Drawdown; DD) 방안으로는 산화, 전해, 환원추출 또는 이들의 조합 방법을 적용할 수 있다.

본 연구에서는 고속로 (SFR) 연료물질 회수를 위해 Cd 음극 (LCC)을 이용한 전해제련에 이어 적용되는 잔류 악티늄족 원소 회수(DD) 방안의 하나로 전해 및 산화를 조합한 공정을 제시하고 HSC 전산코드를 이용하여 산화물 생성반응에 대한 열역학적 계산 및 간단한 실험 등을 통해 그 가능성을 검토하였다.

### 2. 실험 및 결과

#### ○ 잔류 악티늄족 회수방안 및 열역학적 타당성 분석

SFR 연료 제조를 위해 LCC에 의한 U/TRU를 회수하는 전해제련 (EW) 공정은 동반 석출되는 희토류 원소 (RE)의 함량을 조절하는 것이 중요하다. 따라서 적절한 조업조건에서 EW 공정을 종료해야 하며, <그림 1>에서 보는 바와 같이 EW 조업후 용융염에 잔류하는 악티늄족 원소(An)는 Cd 음극을 사용하여 전해시켜 회수한 뒤 동반 석출된 과량의 RE는 선택적으로 산화물을 형성시켜 Cd-An 합금에서 분리하여 용융염 처리공정으로 보내는 것으로 개념을 설정하였다. DD 공정에서 당초의 An 선택회수 개념은 용융염 상에서 산소를 미량 조절하여 산화물을 형성시키려 하였으나, 열역학적 계산결과 금속 Oxychlorides가 생성되어 An/RE의 선택 분리가 곤란한 것으로 파악되었다. 따라서, RE의 선택 산화방법을 Cd 금속 상에서 산소를 미량 조절하여 산화물을 형성하는 방법을 검토하였으나 500 °C의 온도에서는 산소농도 조절도 쉽지 않아 CdO와 같은 생성  $\Delta G$  값이 매우 작은 화합물을 산화제로 선정하여 Cd-M 합금 속에 첨가시키는 것으로 변경하였다.

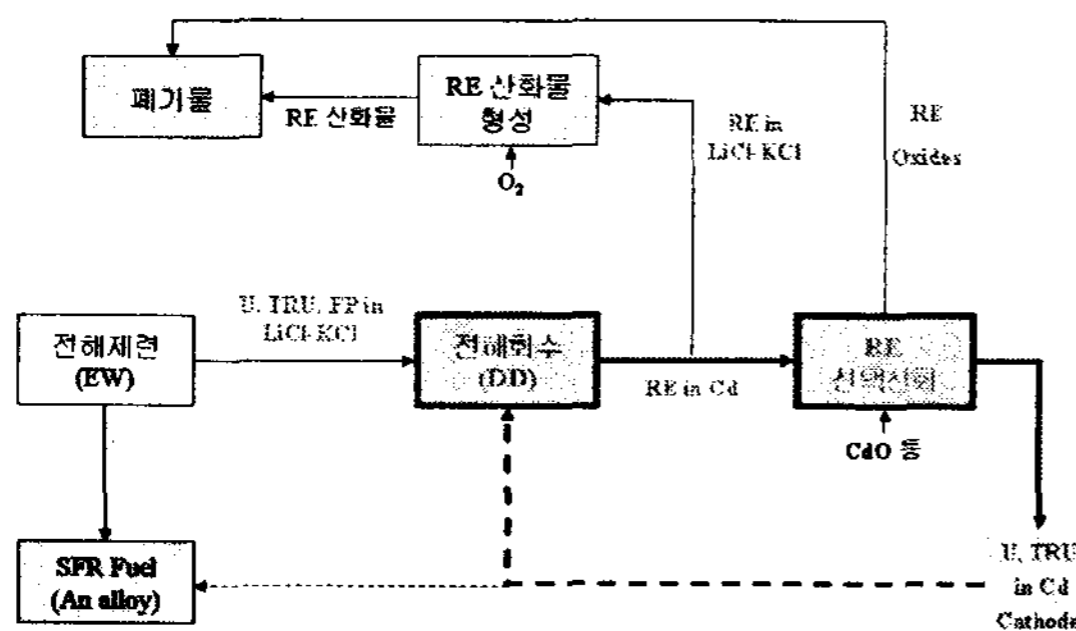


그림 1. 전해 및 RE 선택산화에 의한 An 회수개념

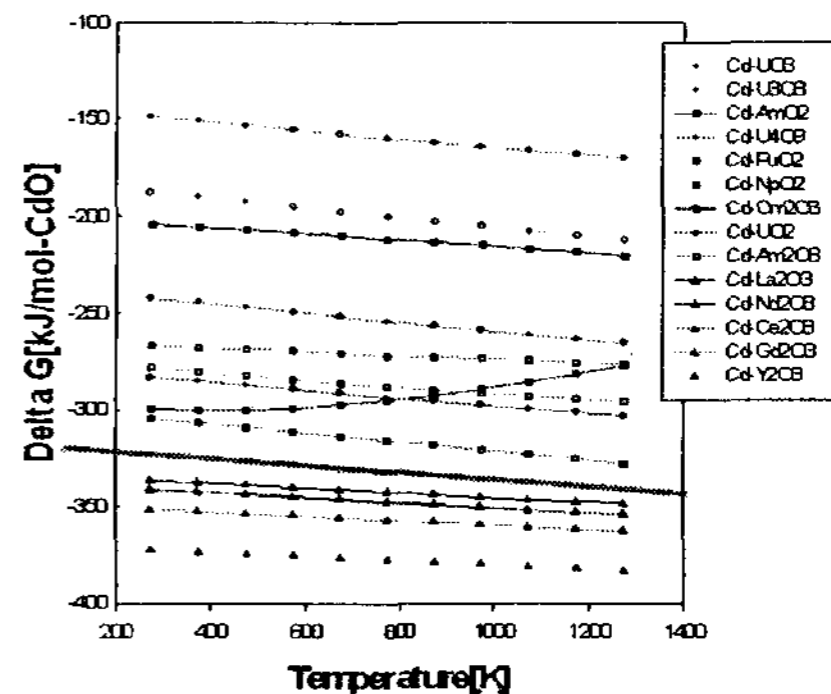


그림 2. 금속산화물 생성  $\Delta G$  계산결과

#### ○ CdO 산화제에 의한 Cd음극 석출물의 선택산화 방안 분석

<그림 2> 및 <표 1>에 나타낸 바와 같이 Cd-M 합금에서 일어나는 CdO에 의한 An 및 RE 금속의 산화물 형성 반응에 대한  $\Delta G$ 값을 HSC 전산코드를 이용하여 열역학적 계산하고 반응진

행 가능성 및 An/RE의 선택회수 가능성에 대해 검토 및 분석하였다. <그림 2>에서 온도 400~1,200 °C의 범위에 걸쳐 ΔG 값이 파란색 선으로 구분되는 An과 RE 산화물이 상호분리 가능함을 볼 수 있다. 산화물 생성반응의 ΔG 값은 <표 1>에서 보는 듯이 Am과 가장 가까운 La 사이의 차이가 약 25.6 kJ/mol-CdO 이었으며 U-La 사이는 48.3 정도가 된다. 또한 같은 RE 금속 중에서 Ce-Y 사이는 약 29.5 kJ/mol-CdO 가 된다.

본 연구에서는 CdO 산화제에 의한 RE 금속의 선택산화 반응의 실효성을 확인하기 위하여 우선 RE 원소만을 이용하여 실험하였다. Y에 대해 ΔG 값 차이가 더 큰 Nd이나 La을 Y와 함께 용융 Cd에 각각 약 3.5 wt%가 되도록 넣어 Cd-M 합금을 제조한 뒤, 550 °C에서 CdO를 Y의 약 50 %만 산화되는 mol 수로 첨가하여 10시간 동안 반응시켜 생성된 시료를 XRD로 분석하였으며 <그림 3-a>에 나타내었다. 또한 Cd의 영향을 배제한 조건에서 RE 금속과 CdO 산화제의 직접 반응을 실험한 결과도 <그림 3-b>와 같이 얻었다. 액체 Cd 상이나 직접반응에서 형성된 산화물은 HSC 계산에서 예측한 바와 같이 Y 금속이 선택적으로 산화되어 주로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성되었음을 <그림 3-a,b>에서 볼 수 있다. 그러나 Cd 상 반응에서는 CdO도 약간 검출되었다. 직접 반응에서 반응기 뚜껑 안쪽에는 미세한 Cd 방울들이 맺혀 있었으며 XRD 상에 검출된 La 금속은 시료의 분리 과정에서 남아있던 La가 동반된 것으로 추측된다.

Cd 상 산화실험에서 나타난 점은 RE 산화물이 형성된 뒤 Cd와 뒤섞여 있어서 공정을 적용할 경우 RE 산화물만을 Cd로부터 회수하기가 용이하지 않을 수 있을 것으로 우려된다. 한편 RE를 선택 회수한 후 Cd-An 합금을 음극으로 다시 사용하기 위해서는 산화제로 CdCl<sub>2</sub> 등을 사용하는 방법이 공정 적용 측면에서 보다 바람직할 것으로 생각된다.

표 1. CdO이용 산화물 생성반응 ΔG

Reaction Equations	ΔG at 875K [kJ/mol-CdO]
$CdO + 2/3Pu = 1/3Pu_2O_3 + Cd(l)$	190.324
$CdO + 1/3U = 1/3UO_3 + Cd(l)$	-162.627
$CdO + 3/8U = 1/8U_3O_8 + Cd(l)$	-203.301
$CdO + 1/2Am = 1/2AmO_2 + Cd(l)$	-213.828
$CdO + 4/9U = 1/9U_4O_9 + Cd(l)$	-256.695
$CdO + 1/2Pu = 1/2PuO_2 + Cd(l)$	-272.823
$CdO + 1/2Np = 1/2NpO_2 + Cd(l)$	-289.952
$CdO + 2/3Cm = 1/3Cm_2O_3 + Cd(l)$	-292.778
$CdO + 1/2U = 1/2UO_2 + Cd(l)$	-295.858
$CdO + 2/3Am = 1/3Am_2O_3 + Cd(l)$	-318.485
$CdO + 2/3La = 1/3La_2O_3 + Cd(l)$	-344.116
$CdO + 2/3Nd = 1/3Nd_2O_3 + Cd(l)$	-349.3
$CdO + 2/3Ce = 1/3Ce_2O_3 + Cd(l)$	-349.591
$CdO + 2/3Gd = 1/3Gd_2O_3 + Cd(l)$	-358.513
$CdO + 2/3Y = 1/3Y_2O_3 + Cd(l)$	-379.115

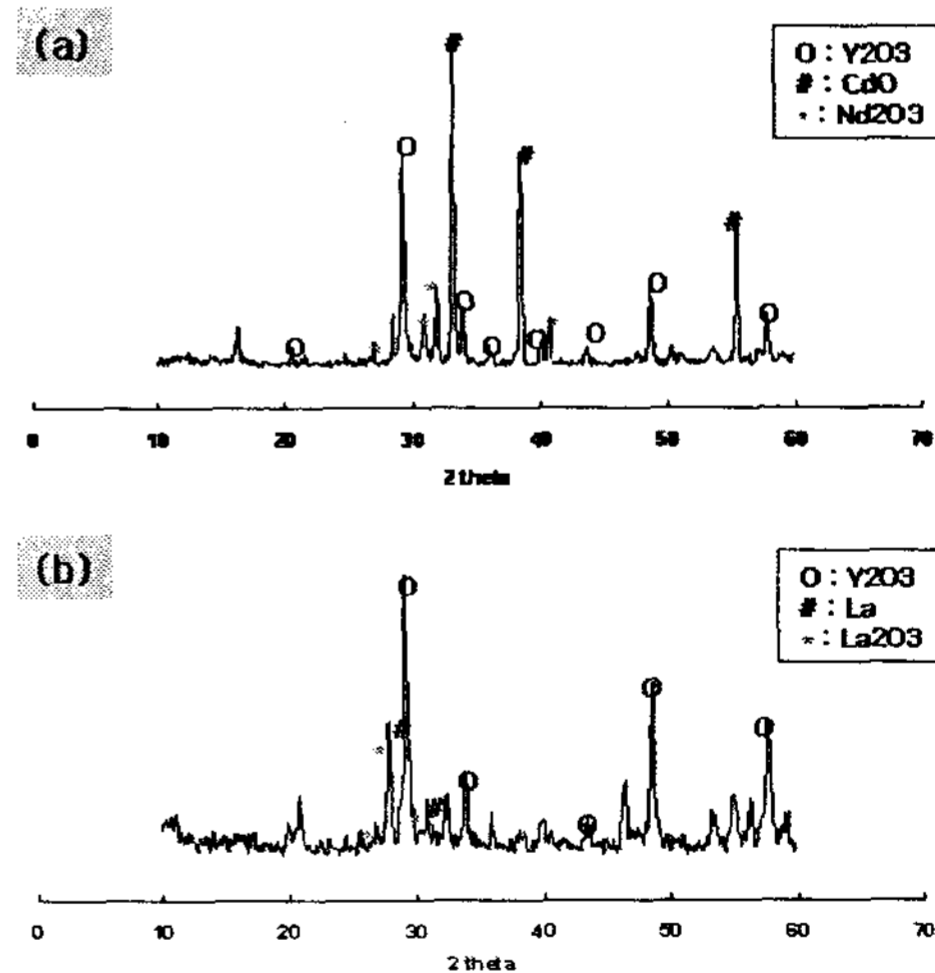


그림 3. 산화물시료 XRD분석: a)Cd상 산화, b)직접산화

### 3. 결론

본 연구에서는 전해제련 후 용융염에 잔류하는 악티늄족 원소 회수방안의 하나로 전해 및 산화를 조합한 공정을 제시하고 HSC 전산코드를 이용하여 산화물 생성반응에 대하여 열역학적 계산 및 CdO를 이용한 산화실험을 수행하여 선택 회수방안의 가능성을 검토하였다.

Cd-M 합금에서 일어나는 CdO에 의한 An 및 RE 금속의 산화물 형성 반응의 HSC 전산코드를 이용한 계산결과 온도 400~1,200 °C의 범위에서 RE 산화물의 선택회수가 가능한 것으로 나타났다.

액체 Cd 상이나 직접 산화반응 실험결과 형성된 산화물은 HSC 계산에서 예측한 바와 같이 Y 금속이 선택적으로 산화되어 주로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성되었음을 확인할 수 있었다.