

RAR공정 잔류 악티늄족 원소의 LCC 전해회수 효율개선 방안

김지용, 심준보*, 박대엽*, 김광락*, 백승우*, 김시형*, 안도희*

UST (University of Science & Technology), 대전광역시 유성구 과학로 113번지

*한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

kjv82@kaeri.re.kr

1. 서론

원자력에너지는 자원부족 문제를 해결하기 위한 친환경적인 에너지원으로 각광받고 있다. 그러나 이에 따른 부산물인 사용후핵연료의 처리문제도 함께 발생하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 사용후핵연료 재활용기술의 하나로 검토되고 있는 파이로 프로세스는 기존의 처리기술에 비해 핵확산저항성이 상대적으로 높으며 경제적이다는 이유로 사용후핵연료를 환경 친화적으로 관리하기에 적합한 기술로 인식되고 있다. 파이로 프로세스의 전해제련 (electrowinning) 공정에서는 액체 카드뮴음극(Liquid Cadmium Cathode, LCC)을 사용하여 전해제련 후 잔여 우라늄과 TRU를 함께 회수한다. 파이로 프로세스에서 발생하는 폐기물 내 악티늄족 원소를 최소화하기 위해서 이를 효과적으로 회수할 수 있는 RAR (Residual Actinides Recovery) 공정의 확립이 필요하다.

본 연구에서는 RAR공정의 LCC 전해회수 단계에서 정전류 전해방식으로 잔류악티늄족 원소를 100 ppm 이하로 낮출 때 발생하는 금속회수 전류 효율이 100% 이하일 때 용융염 상에서 U 및 RE 금속이 고갈됨에 따라 용융염 전해질의 분해 및 이로 인해 Li금속이 생성되어 후속 단계에서 첨가하는 CdCl₂ 산화제의 소모 원인이 되기 때문에 LCC 전해회수 시에 발생하는 Li금속의 생성을 제어하거나 그 활용 방법을 모색하는 등 효율을 개선할 수 있는 방안에 대하여 검토하였다.

2. 본론

2.1 실험장치 및 방법

LCC 전해회수 실험을 수행하기 위하여 Fig.1의 실험장치가 사용되었으며, 전해실험은 산소와 수분의 농도가 5 ppm 이하로 유지되는 글로브박스 내부에서 수행되었다. RAR 실험은 용융염 내 악티늄족 원소(U)를 LCC에 전착시켜 U의 잔류농

도가 100 ppm 이하로 될 때까지 전해 석출시킨 후, LCC에 과량으로 동반 석출된 RE 금속의 상당부분을 용융염 속으로 CdCl₂ 산화제를 첨가하여 산화추출 시켜 진행한다. 전해회수 실험은 U과 RE 원소를 사용하여 농도 1.5 wt% 내외, 교반속도 50 rpm, 전류밀도 30 mA/cm² 및 glassy carbon 양극을 사용하여 U의 잔류농도를 100 ppm 이하까지 낮추며 용융염 시료분석 및 CV측정을 통해 확인하였다.

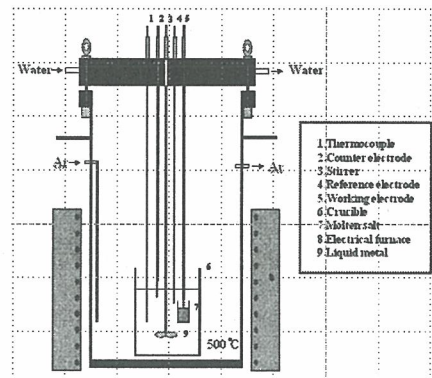
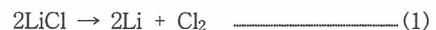


Fig. 1. RAR reactor vessel

2.2 결과 및 고찰

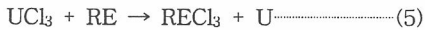
LCC 전해회수 후 산화단계에서 CdCl₂ 산화제의 첨가 시 RE 등 금속 염화물의 생성 없이 산화제가 소모되는 현상이 관찰되었다(Fig.2). 용융염 내에서 CdCl₂가 RECl₃의 생성 없이 소모되는 이유는 아래와 같은 반응 때문으로 생각된다.



Li 금속은 용융염에서 U 및 RE 금속의 농도가 매우 희박해지면서 용융염의 LiCl이 전기분해되어 염소 기체와 함께 생성된다.

LCC 전해회수 시 Li 금속의 생성을 억제하는 방법은 첫째, 전해가 진행됨에 따라 금속 농도가

낮아지면 전류밀도를 단계적으로 낮추면서 금속 회수 전류효율을 100%로 유지하도록 운전방식을 선택하는 것이다. 이와 다른 두 번째 조업 방식을 고려할 수도 있는데, U의 농도를 100 ppm 이하로 낮아질 때까지 LCC 전해회수를 진행하지 않고 용융염 내 금속의 농도가 저농도 수준까지 낮아지면 전해 조업을 중단하고 용융염 및 LCC의 교환을 지속시키면서 아래와 같은 교환 반응을 진행시켜 U의 잔류 농도를 100 ppm 이하가 되도록 용융염에서 U를 Cd로 회수한다.



전자의 Li금속 생성을 억제하기 위해서 저농도에서 전류밀도를 낮추면서 전류효율을 100 %로 유지하는 운전방식을 도출하고자 하였다. 여기에서는 Ce만을 선정하여 LiCl-KCl에서 LiCl만 분해된다는 가정 하에 Ce의 초기 농도를 각각 0.1, 0.5, 1.0 wt%, 전류효율이 100 %라고 할 때 시간과 10, 30, 50 mA/cm² 세가지 전류밀도에 따른 Ce농도 변화를 Faraday 법칙을 기반으로 계산하여 Fig.3과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 전해회수 시 생성된 Li금속을 활용하는 후자의 방안에 대한 실험 결과도 일부 확보하였다.

3. 결론

본 연구에서는 RAR 공정의 LCC 전해회수 시 용융염 상에서 U 및 RE 금속의 농도 저하에 따른 용융염의 분해 및 이로 인해 생성된 Li금속의 제어 및 활용을 위한 방안이 실험 및 계산결과 기초로 검토되었다. 검토된 방안 및 추후의 실험 결과는 LCC 전해회수 후속 단계에서 첨가하는 CdCl₂ 산화제의 불필요한 소모를 방지하여 RAR 공정의 효율 한 단계 높이는 데 활용할 예정이다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

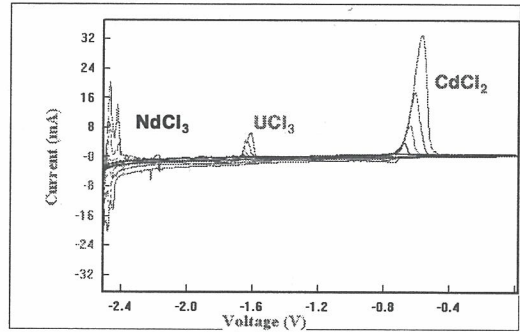


Fig. 2. CV results, reaction of Li and MCl₃ in a LiCl-KCl salt

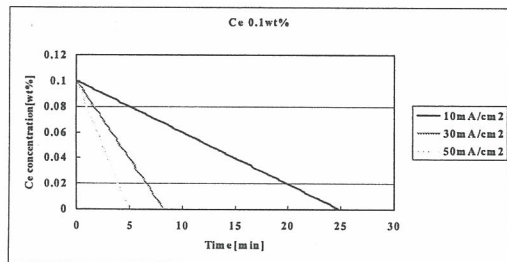
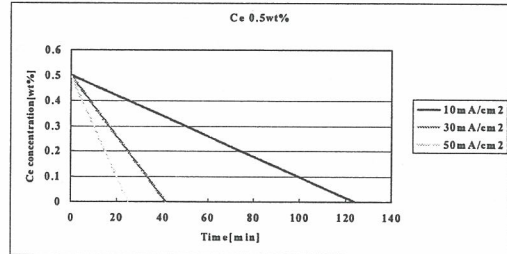
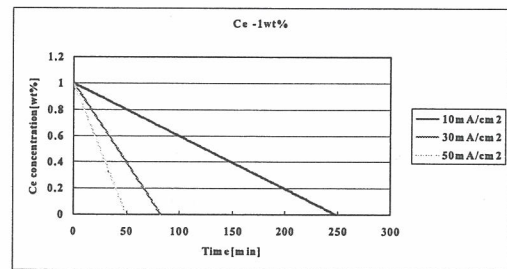


Fig. 3. Cerium concentration change according to the time and current density.