

고온 LiCl-KCl 용융염 내 U 원소의 산화수 변화 측정연구

배상은, 김대현, 조영환, 박용준, 송규석

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045 (덕진동 150-1)

sks@kaeri.re.kr

1. 서론

고온화학공정 (pyrochemical processing)은 사후핵연료의 처리법으로, 원자력 발전량이 증가함에 따라 이에 대한 관심이 현재 그 어느 때보다 높다.[1] 고온화학공정은 사후핵연료를 전처리 후, 약 500°C 이상의 고온에서 액체 상태인 LiCl-KCl 등과 같은 용융염을 전해질로 이용하여 전기화학 셀을 구성, 우라늄 등의 원소를 작업전극에 전착, 회수하는 공정이다. 이 공정은 산화우라늄을 환원시키고, 산소 음이온을 산화시키는 전해환원, 우라늄 금속을 음극에 전착시켜 회수하는 전해정련, 고온 용융염에 여전히 녹아있는 우라늄 및 플루토늄, 넵티늄 등과 같은 초우라늄을 카드뮴 풀 전극에 전착 회수하는 전해제련 공정으로 나눌 수 있다.[2]

전해정련 공정에서는 우라늄 전착 반응을 안정적으로 수행하기 위해 용융염 내 약 9 wt%의 UCl_3 를 고온 LiCl-KCl 용융염에 초기농도로 첨가한다. Fig.1에 나타난 바와 같이 전해정련 공정의 양극에서는 우라늄 및 초우라늄 원소들이 산화 해리하는 반응이 일어나며 음극에서는 양극에서 해리된 후 확산에 의해 이동한 U^{3+} 가 환원, 전착 반응이 일어난다. 만약 공정상 용융염 내 U^{3+} 와 같은 양이온이 존재하지 않으면 고온 용융염 상의 음극에서 일어날 수 있는 환원반응으로, 높은 과전압이 필요한 리튬 양이온의 환원 반응만이 존재하기 때문에 양극에서의 해리반응은 음극에서의 환원반응에 의해 제한되는 결과를 초래하여 공정의 효율이 떨어지게 된다. 그러므로 고온화학공정의 효율적인 운영을 위해서는 항상 용융염 내 U^{3+} 와 같은 용질이 항상 일정량 이상 존재하여야 한다. 공정이 진행됨에 따라 용융염 내 이러한 용질은 음극에서의 전착, 회수에 의해 점차 줄어들게 되며 일정량 이하의 농도가 되면 공정의 한 배치가 끝나게 된다. 그러므로 공정의 원활한 운영을 위해 용융염 내 U^{3+} 의 양을 항상 모니터링 하여야 한다.

고온 용융염 내 용질의 정량 및 정성 분석을 위한 센서 기술로써 최근 전기화학적 방법과 분광학적 방법이 주목받고 있다. 전기화학적 방법으로는 직각파전위법(SWV)와 노멀펄스전위법(NPV)을 이용한 정량 및 정성 분석 연구가 많이 수행되고 있으며 분광학적 방법으로는 자외선-가시광선 흡수분광법과 형광분광법을 이용한 연구 결과들이 보고되어지고 있다. 특히 고온화학공정에서 가장 중요한 원소인 U^{3+} 는 400 ~ 600 nm 영역에 강한 흡수분광 특성을 나타내기 때문에 U^{3+} 의 센싱을 위한 수단으로써 자외선-가시광선 흡수분광법이 좋은 측정법 후보로 알려져 있다.[2]

고온 용융염 내 U^{3+} 등 용질의 전기화학적 반응 동안에 자외선-가시광선 흡수분광 측정법을 도입한다면 용융염 내에서 일어나는 용질의 산화수 변화 등 전기화학적 정보를 획득할 수 있다. 뿐만 아니라 고온 용융염 내 용질의 정량 및 정성 분석을 위한 자외선-가시광선 흡수분광법의 이용가능성을 조사할 수 있다. 이를 위해 본 연구에서는 고온화학공정의 가장 중요한 원소인 우라늄 양이온을 고온 LiCl-KCl 용융염에 녹여 전극 반응에 따른 자외선-가시광선 흡수분광 특성을 조사하여 보고하고자 한다.

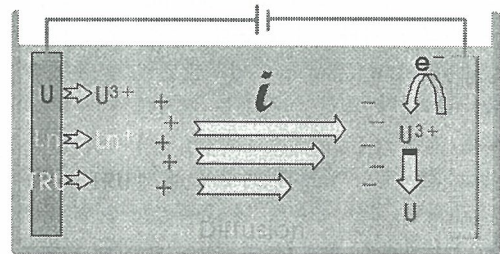


Fig. 1. Illustration of electrochemical reactions in electro-refining step

2. 실험 및 결과

2.1 실험

본 연구에서는 LiCl-KCl 공융염을 500 °C에서 녹인 후 UCl_3 를 첨가하고 1.0 mol%의 $AgCl$ 을 함

유한 LiCl-KCl 공용염이 담긴 파이렉스 유리관을 기준전극 및 상대전극으로, 유리질 탄소를 작업전극으로 사용하여 전기화학적 삼전극 셀(Fig. 2)을 구성하였다. 전압전류조절기는 Gamry 사의 Reference 600을 사용하였으며 모든 실험은 산소와 수분이 1 ppm 이하로 유지되는 글로브박스에서 수행하였다.

분광학 실험을 수행하기 위한 장치는 참고문헌 [3]에서 설명한 것과 동일하다.

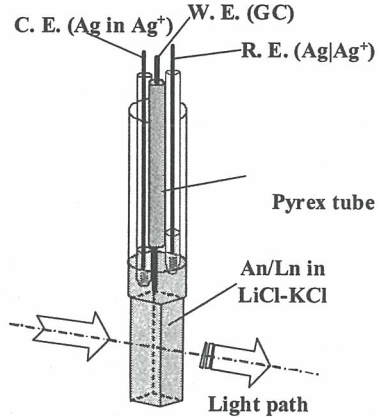


Fig. 2. Illustration of electrochemical cell used for electrochemical treatment of U cations in LiCl-KCl melt

2.2 결과

Fig. 3과 같이 고온 LiCl-KCl에 녹아 있는 우라늄 양이온은 자외선-가시광선 영역에서 흡수가 존재한다. U^{3+} 가 녹아있는 용융염에서는 480 nm, 570 nm 영역에서 $5f^3-5f^26d^1$ 전이에 기인한 특성 피크들을 나타내며 200 nm ~ 300 nm 영역에서는 강한 피크가 나타나지 않는다. 이와 달리 U^{4+} 의 경우는 200 nm ~ 300 nm 영역에서 강한 흡수 피크를 나타내며 또한 가시광선 영역에서 작은 피크들을 보인다.

Fig. 2와 같이 분광학적 셀에 전기화학적 전극을 도입하면 고온 용융염 내 우라늄 원소의 산화수를 선택적으로 조절할 수 있다. 전극에 가하는 전위 또는 전류를 조절함에 따라 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 측정하였고 이 흡수 스펙트럼을 이용하여 고온 용융염 내 우라늄 원소의 산화수, 농도 등에 대한 정보를 얻을 수 있었다.

3. 결론

전기화학적, 분광학적 방법을 이용하여 고온 용융염 내에서 전기화학적 변수에 따른 우라늄 원소의 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 전위 및 전류를 가하는 시간에 따라 우라늄 3가 및 4가의 특성 흡수 피크가 변화함을 알 수 있었으며 이는 자외선-가시광선 흡수 분광측정법을 고온 용융염 내 우라늄 원소의 산화수 변화뿐만 아니라 정량 및 정성 분석 센서 기술로 응용할 수 있다는 가능성을 보여주었다.

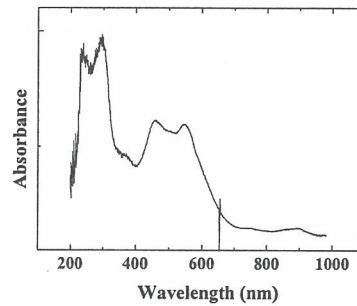


Fig. 3. UV-Vis absorption spectrum of U obtained during potential control in LiCl-KCl melt

4. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

5. 참고문헌

- [1] T. Inoue and L. Koch, *Nucl. Eng. & Technol.*, **40**, pp 183, 2008.
- [2] J. H. Yoo, C. S. Seo, E. H. Kim and H. S. Lee, *Nucl. Eng. & Technol.*, **40**, pp 581, 2008.
- [3] Y-H. Cho, T-J. Kim, Y-J. Park, H-J. Im, K. Song, *J. Lumin.* **130** pp 280, 2010.