

RAR 공정 전해회수 방식 개량 및 산화제 감축 방안

심준보, 김지용, 박대엽, 김택진, 김시형, 백승우, 정재후, 김광락, 이한수, 안도희
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

njbshim@kaeri.re.kr

1. 서론

국내 원전에서 나오는 사용후핵연료의 감용 및 미래 원자력시스템의 구축에 필수적인 파이로 공정(Pyroprocessing)의 연구개발이 한국원자력연구원에서 원자력 증장기 과제로 수행되고 있다. 파이로 공정의 경제성 제고 및 안전성 확보를 위해서 고준위폐기물에 포함되어 처분장으로 보내는 악티늄족 원소의 양을 최소화 시켜 주는 기술이 반드시 확보되어야 한다. 따라서 전해제련 단계에서 나오는 폐 용융염을 처리하여 고화체를 제조하기 전에 폐 용융염으로부터 악티늄족 원소를 충분히 회수(Residual Actinides Recovery; RAR)하여 악티늄족의 잔류농도를 0.01 wt% 이하로 감축시키는 방법의 확립은 파이로 공정의 성공을 위해 매우 중요하다. 이를 위해 한국원자력연구원에서는 LCC 전해 및 $CdCl_2$ 산화제를 활용하는 고유 개념의 RAR 공정을 개발하였으며 기술의 확립을 위해 여러 가지 실험을 진행하고 있다.

본 논문에서는 LiCl-KCl 공융염 속에서 액체 Cd 음극으로 구성된 RAR 공정의 LCC 전해회수 단계에서 정전류 전해방식으로 잔류 악티늄족 원소를 100 ppm 이하까지 낮출 때, 용융염에서 U 및 RE 금속이 고갈됨에 따라 용융염 전해질이 분해되고 Li 금속이 생성되어 RE 금속 산화 단계에서 첨가하는 $CdCl_2$ 산화제를 소모시키기 때문에 LCC 전해회수 시에 발생하는 RE 금속의 과잉 전착 및 Li 금속의 생성을 제어하여 공정 효율을 개선할 수 있는 방안을 검토하였다.

2. 본론

2.1 전해회수 방식 개량 및 산화제 감축 방안

LCC 전해회수 시 Li 금속의 생성을 억제하는 방법으로 전해가 진행됨에 따라 금속 농도가 낮아지면 전류밀도를 단계적으로 낮추면서 금속전착 전류효율이 가급적 100%로 유지되도록 전해회수하는 운전방식을 선택하였다 (Fig. 1).

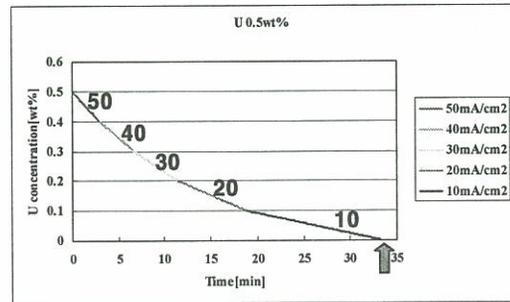


Fig. 1. Current decreasing electrolysis method

2.2 실험 장치 및 방법

용융염 준비는 먼저 LiCl-KCl 용융염 내에서 UCl_3 의 농도를 0.5 wt%가 형성되도록 준비한 후, $NdCl_3$ 및 $LaCl_3$ 를 각각 1.0 wt%가 되도록 충분히 건조한 순도 4N 시약을 첨가하였다. 용융염 속에 순도 5N의 Cd 잉곳 2개 (212.95 g)를 넣고 용융시켜 LCC를 준비하였다. 전해회수 방식은 순차적으로 전류밀도를 일정 시간 간격으로 단계별로 낮추면서 50→40→30→20→10 mA/cm²에서 각 단계에서 전해 시간을 6→8→10→12→32 분씩 나누어 전해회수를 진행하였다. 전해 시간의 결정은 LCC에 Nd 및 La 금속이 U과 함께 전착될 수 있기 때문에 U의 단계별 전해시간의 2배로 하였다. 용융염 및 LCC의 교반속도는 60 rpm로 고정하였으며 용융염의 변화를 on-line 감시하기 위해 전해회수 전·후에 Cyclic Voltammetry (CV) 기법으로 측정하여 UCl_3 및 $RECl_3$ 가 전착에 의한 감소되는 상태변화를 확인하였다.

2.3 실험 결과 및 고찰

2.3.1 단계별 전류량 강하 방식 전해회수 결과

잔류 악티늄족 원소의 전해회수 조업은 Li 금속의 생성을 억제시키고 LCC에서 RE 금속의 전착량을 감축시켜 궁극적으로 RE 금속의 산화 단계에서 과잉 소모될 $CdCl_2$ 산화제의 절감을 통해 RAR 공정의 조업시간 단축 및 효율 증대를 달성할 목적으로 단계별로 전류밀도를 점차 낮추어

가능한 한 전류효율을 높게 유지시키는 방식으로 전해를 진행하였다. Fig. 2~3에 전류밀도를 낮춰 가며 1차~5차까지 단계별로 전해 실험하면서 얻은 전해 전·후의 CV 측정 결과의 일부를 나타내었다. 1차 전해 시에는 RE 및 U의 피크가 함께 감소하였다 (Fig. 2). 2차~5차에 걸친 전해 단계에서는 RE의 피크는 큰 변화가 없었으나 -1.7 V ~ -1.6 V 영역에 있는 U의 피크는 단계가 지남에 따라 점점 더 감소함을 보여주었다. 이 결과로부터 Li금속의 생성을 억제시키기 위한 단계별 전류강화 방식의 전해 조업이 효과적임을 확인할 수 있었으며, 또한 RE 금속의 공전착 양도 크게 감소시킬 수 있음을 CV 피크를 통해 확인할 수 있었다. 이 CV 결과는 앞서 진행된 RAR 전해회수 실험에서 일정 전류밀도를 사용하는 전해에서 얻었던 RE금속의 피크가 단계별로 크게 감소되는 CV 측정 결과와는 큰 차이를 보여준다.

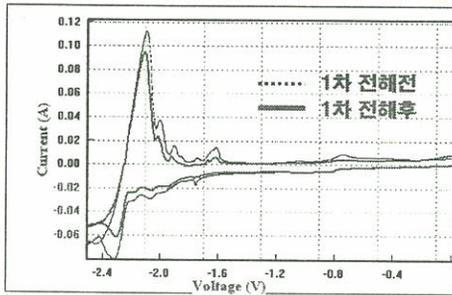


Fig. 2. CV results, 1st step electrolysis

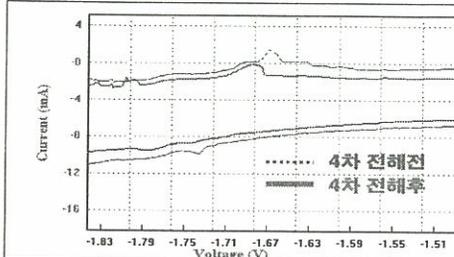
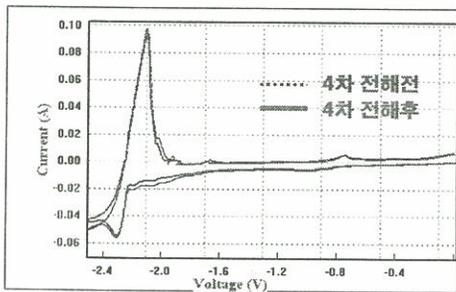


Fig. 3. CV results, 4th step electrolysis

2.3.2 전류량 강화 전해회수에서 전위 거동

Fig. 4는 단계별로 전류강화 전해 시 4차/5차 전해에서 얻은 전류 및 전위 값을 연속해서 측정 한 결과이며 LCC 음극 및 Glassy Carbon (GC) 양극에서의 전류-전압 분극거동을 확인할 수 있는 자료다. 그런데 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 4차/5차 단계의 전해회수를 비교할 때 LCC전위 값이 5차가 4차보다 낮게 측정되는 역전 현상을 확인할 수 있었다. 이는 전류-전압 분극거동의 일반적인 특성을 보여주는 V자 형태의 Plot에서 벗어나는 결과이다. 그와 같은 현상이 발생하는 원인은 단계별로 전류밀도를 낮추는 전해 방식으로 인해 용융염에서 RE 금속의 동반 전착이 적어지면서 U가 선택적으로 제거되었기 때문에 일어나는 것으로 판단된다.

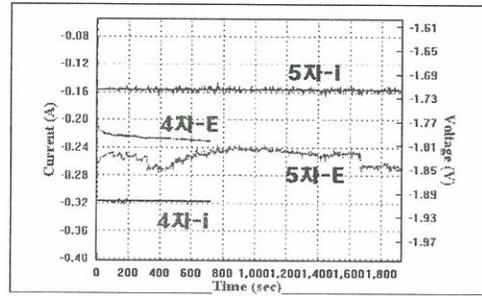


Fig. 4. I-P monitoring, 4th/5th steps electrolysis

3. 결론

RAR 공정 산화추출 단계에서 용융염에 첨가하는 CdCl₂ 산화제의 양을 감축시키는 방안을 도출하였다. LCC 전해회수 단계에서 전류밀도 30 mA/cm²의 정전류로 전해하면 종료 시점에서 금속 이온의 농도가 희박해져 과잉으로 공급되는 전하량에 의해 생성되는 Li 금속이 산화제의 비효율적 소모의 원인을 확인하였다. LCC 전해회수 조업을 과전류 공급기간의 단축 및 단계별로 전류밀도를 감축시키는 방식으로 개선하였다. RAR 공정 장치의 전해회수 조업방식 개량을 통해 조업시간 단축 및 공정 효율을 한층 더 높여줄 수 있다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.