

## NPV 측정법을 이용한 전해제련 공정의 실시간 모니터링 연구

박대엽, 김택진, 김시형, 김지용, 심준보, 김가영, 백승우, 정용주\*, 안도희

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

\*한국기술교육대학교, 충남 천안시 동남구 병천면 충절로 1600

dypark@kaeri.re.kr

## 1. 서론

한국원자력연구원에서는 사용후핵연료의 부피 감용을 위해, 그리고 차세대 원자력 시스템인 소듐 냉각 고속로(SFR)용 연료를 만들기 위해 파이로 공정(Pyroprocessing)을 개발하고 있다. 파이로 공정에서 전해제련공정은 액체카드뮴 음극(LCC)을 이용하여 용융염(LiCl-KCl)중의 잔류 U와 TRU(Np, Pu, Am, Cm)를 혼합물 상태로 회수하는 공정이다. 전해제련에서 용융염 중의 U와 TRU 회수 시 희토류원소가 많이 회수되지 않도록 용융염의 각 원소농도를 수시로 점검하면서 운전할 필요가 있다[1-3]. 현재 수행하고 있는 채취시료의 화학분석은 처리에 시간이 많이 소요되기 때문에 공정관리에 적당하지 않다. 따라서 이러한 농도를 빠르게 측정하는 방법이 필요하다. 이 조건을 만족할 수 있는 방법으로는 전기화학적 방법과 분광법이 있다. 전기화학적 방법은 측정대상 원소의 표준산화환원 전위차를 이용한 것이고 분광법은 용융염 중에 존재하는 측정 대상 이온의 흡수 혹은 반사 스펙트럼의 차이를 이용한 것이다. 본 연구에서는 전기화학적 농도측정법 중의 하나인 NPV(Normal Pulse Voltammetry)를 전해제련 공정에 적용하기 위해 희토류 원소로 방법론을 평가하였다.

## 2. 본론

## 2.1 실험장치 및 시약

실험은 수분 및 산소농도가 1ppm 이하로 유지되는 고순도 아르곤 분위기의 glove box안에서 수행되었다.

Fig. 2-1은 실험장치의 개략도이다. 안쪽 도가니는 pyrex로 만든 glass도가니(D)이며, 실험 중 도가니가 깨져 흐르는 것을 방지하기 위해 외부에 STS도가니(E)를 두었다. 이것을 반응기 속에 설치하고 전기로로 가열했다. 실험은 500℃에서 수행되었다.

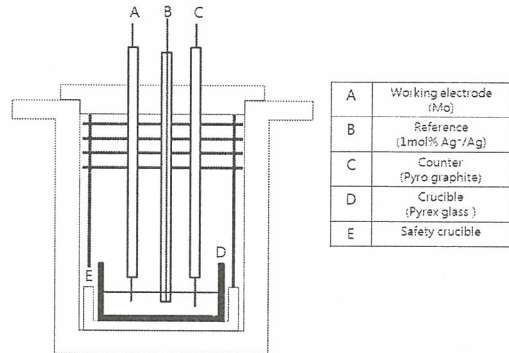


Fig. 1. Schematic of the experimental apparatus.

Working 전극은 직경 1mm인 몰리브덴(Mo)봉을 사용하였으며, 표면적은 용융염 속에 담기는 깊이로 결정하였다. 측정시 working electrode의 표면에 생긴 석출물을 제거하고 초기상태로 만들기 위해 측정 때마다 working 전극을 정지 전위에서 -200mV 전위로 10~20분간 유지하고 sandpaper로 연마하였다.

Counter 전극은 직경 2mm인 pyro graphite를 사용하였으며, reference는 1 mol% Ag<sup>+</sup>/Ag 전극을 사용하였다.

용융염화물(LiCl-KCl)은 SIGMA-ALDRICH사의 순도 99.99%이상 재료를 사용하였으며, 희토류 염화물(GdCl<sub>3</sub>)는 순도가 99.9%이상인 것을 사용하였다.

전기화학측정은 AutoLAB의 PGSTAT302N과 software를 사용하여 측정 및 결과를 기록하였다.

## 2.2 실험 및 결과

NPV의 전해제련공정 관리에 대한 적용가능성을 검토하기 위해 단원소에 대해서 인가전위 파형에 대한 파라미터를 변화시키면서 적당한 조건을 선정 후, 농도의존성을 조사하였다.

## 2.2.1 측정조건 선정

NPV에는 펄스폭, 펄스간 거리, 펄스당 펄스늘

이의 변화량등 3가지의 변화될 수 있는 인가전위 과형 파라미터가 있다. 펄스폭과 펄스간 거리는 과형측정을 결정하고, 펄스높이의 변화량은 측정 과형의 분해능에 영향을 미친다. 본 연구에서는 펄스높이의 변화량을 5mv로 고정하고 나머지 두 파라미터를 변화시켜 측정과형에 미치는 영향을 보았다.

펄스폭을 50msec, 100msec, 200msec로 변화시키며 측정하였으며 각 펄스폭에서 펄스간 거리는 250msec, 500msec, 1000msec, 2000msec로 변화시켰다.

펄스간 거리가 짧으면 저전위 영역에서 전위-전류곡선이 한계전류에서 벗어나 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이것은 working 전극 표면에 석출된 Gd가 완전히 재용해되지 않으므로 working 전극 부근에서 Gd이온 농도가 초기상태로 돌아가지 않고 조금씩 감소하기 때문이라고 생각된다. 펄스간 거리는 어느 정도 이상 주어야 측정과형이 일정하게 되며 펄스폭이 50msec~200msec인 범위에서는 펄스폭과 펄스간 거리의 비가 1:10 정도면 예민한 측정과형을 얻을 수가 있음을 알게 되었다.

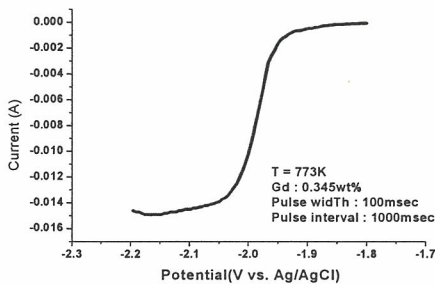


Fig. 2. Effect of Pulse width/Pulse interval ratio on the NPV.

### 2.2.2 NPV 측정과형의 농도의존성

LiCl-KCl 중의 Gd농도를 0.3wt%, 0.5wt%, 1wt%, 2wt% 3wt%로 단계적으로 증가시켜 NPV를 측정하였다. 측정 시 펄스폭은 100msec, 펄스간 거리는 1000msec로 하였다. Gd농도가 1wt%정도 이하에서는 한계전류 값이 거의 농도에 비례하여 증가하는 것을 보였으나 그 이상의 농도에서는 비례관계에서 벗어나는 것을 보였다.

### 3. 결론

본 연구에서는 NPV이용하여 전해제련 공정을 실시간으로 모니터링 할 수 있는지를 검토하기 위해 측정조건 선정과 희토류 원소 농도를 변화시켜 농도에 대한 측정과형을 확인하였다.

NPV를 측정하기 위해서 펄스폭은 100msec, 펄스간 거리는 펄스폭에 비해 10배 이상 되도록 하는 것이 예민한 측정과형을 얻을 수 있는 조건이었다. NPV에 의한 측정 과형은 1wt%보다 낮은 농도에서는 비례하는 것을 볼 수 있었으나, 그 이상의 농도에서는 비례하는 경향에는 벗어나는 것을 보였다.

이를 통해 낮은 농도에서는 NPV법을 이용하여 용융염 중의 원소농도를 측정하는 것이 가능할 것으로 판단된다.

### 4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

### 5. 참고문헌

- [1] J.J. Roy et al., Thermodynamic properties of U, Np, Pu, and Am in molten LiCl-KCl eutectic and liquid cadmium, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2487.
- [2] S.P. Fusselman et al., Thermodynamic properties for rare earths and americium in pyropartitioning process solvents, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 2573.
- [3] M Krumpelt et al., Thermodynamics of the cadmium-neptunium system: Solute-solvent interaction in liquid alloys, metall. Trans. 5 (1974) 65.