

## 고온 용융염 내 용질 농도 측정을 위한 전기화학

배상은, 김대현, 김종윤, 박태홍, 조영환, 박용준, 연제원, 송규석  
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111  
[sebae@kaeri.re.kr](mailto:sebae@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

원자력 발전소에서 발생하는 사용후핵연료의 처리, 즉 재활용 및 부피감소를 위해 다양한 방법이 사용되고 있다. 우리나라는 이러한 사용후핵연료의 처리를 위해, 핵확산 방지에 효과적인 건식 처리법을 선택하였으며, 현재 한국원자력연구원을 중심으로 건식 처리법중 하나인 파이로 프로세스의 연구에 매진하고 있다.

파이로 프로세스는 고온 용융염에 사용후핵연료를 녹여내어 전기화학적 전착반응을 통해 미래 선진 원자력 연료의 원료인 우라늄 금속을 회수할 뿐만 아니라 유용한 원소인 초우라늄 원소들을 재활용하는 공정이다. 이러한 파이로 프로세스 공정은 사용후핵연료, 특히 핵물질을 사용하기 때문에 공정의 진행과정 동안 이러한 핵물질의 물질 계량은 필수요소이다.

고온 용융염 내 물질 계량을 위한 방법으로 사전, 사후 측정법 뿐만 아니라 파괴, 비파괴 측정법 등 다양한 측정법을 이용하여 고온 용융염 내 용질의 농도 측정을 시도하고 있다. 그 예로써 전기화학적, 분광학적, 레이저분광학, ICP 등이 연구되고 있다. 하지만 핵물질과 관련된 공정이기 때문에 공정 현장에서 실시간으로 물질 계량이 꼭 이루어져야 한다. 공정 시스템에서 실시간 농도측정이 가능한 측정법으로는 전기화학적, 분광학적 방법 등이 가능할 것이며 특히 전기화학적 측정법은 전기화학적 환경에서 운영되는 파이로 프로세스와 호환성이 매우 좋을 것으로 생각된다.

파이로 프로세스에서는 약 9 wt% 이상의 고농도의  $UCl_3$ 가 녹아있는 고온 용융염에서 공정이 진행된다. 하지만 기존의 전기화학적 측정법은 이러한 고농도 용질의 농도에 적용하기 어렵다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 고농도 용질의 농도 측정을 위해, 다양한 전기화학적 측정법을 (Fig. 1) 조사하였다. 또한 사용 가능성이 있는 측정법을 공정 현장에서 사용할 수 있게 변형하여 그 가능성을 확인하였다.

### 2. 실험

$LiCl-KCl$  고온 용융염 내 전기화학 실험은 아르곤 기체를 채운 글러브 박스에서 모든 실험을 수행하였다. ( $H_2O < 1ppm$ ,  $O_2 < 1ppm$ ) 글러브 박스 하단부에는 온도를  $500^\circ C$  이상 유지할 수 있는 전기로를 부착하여 고온 용융염 실험 환경을 구성하였다.

$LiCl-KCl$  공융염은 알드리치사에서 구입하여 전처리 없이 사용하였으며  $UCl_3$ 는 문헌에 알려진 방법을 이용하여 합성하였다.

전기화학 셀은 석영관을 이용하여 제작하였고 작업전극으로는 텅스텐선을, 기준전극으로는 1 wt%  $AgCl$ 이 녹아있는  $LiCl-KCl$  공융염에 은선을 넣어 사용하였다. 포텐시오시타르는 Gamry 사의 Reference 3000과 Autolab 사의 PGSTAT장비를 사용하였다.

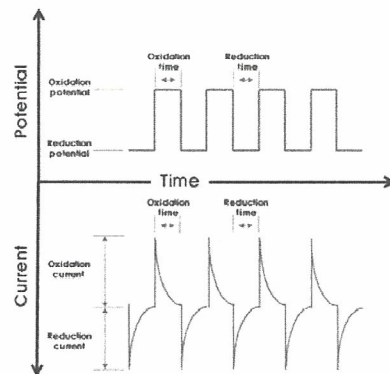


Fig. 1. Concept of a repeating chronoamperometry for concentration measurement of a solute in a high temperature  $LiCl-KCl$  molten salt medium.

### 3. 결과 및 토의

Fig. 2는  $500^\circ C$ 의  $LiCl-KCl$  고온 용융염에 다양한 농도의  $NdCl_3$ 를 녹인 후, 텅스텐을 작업전극으로 사용하여 측정한 반복 일정전위측정법 결과이다. Fig. 1에서 보인 것과 같이 두 개의 전위를 선택하여

$Nd^{3+}$  이온이 전착반응과 해리반응이 일어나게 하였으며 이 때 측정된 전류를 Fig. 2에 나타냈다. 이 결과를 살펴보면 전위변화 초기에는 아주 날카로운 피크형태의 전류와 시간이 지남에 따라 전류가 점차 감소하여 일정해지는 전형적인 일정전위측정법의 결과를 보여주고 있다. 날카로운 피크 전류는 전극 표면의 이중층 충전 전류에 기인하며 일정전류는 용융염 내 녹아있는 용질의 산화환원 반응 때문에 발생된다. 농도가 증가함에 따라 측정된 전류가 증가함을 볼 수 있으며 이는 고온 용융염에 녹아있는 용질의 농도와 선형적인 관계를 나타냈다.

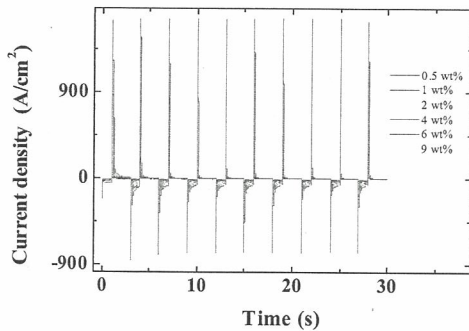


Fig. 2. Repeating chronoamperometry results obtained from W wires in LiCl-KCl melt containing various concentration of  $NdCl_3$ .

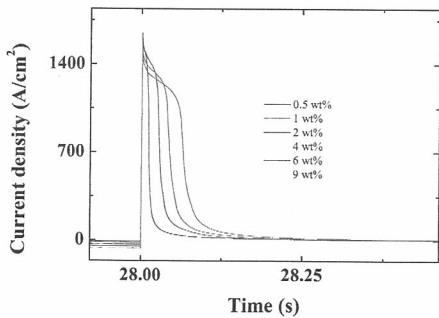


Fig. 3. Stripping currents of the repeating chronoamperometry result in Fig. 2.

Fig. 3은 Fig. 2의 결과 중 산화반응에 기인한 전류를 나타낸 시간 대 전류밀도 결과이다. 이는 환원반응 중 전극표면에 전착된 Nd 금속이 산화전위를 가하여 산화해리되면서 나타난 결과이다. 이 결과에서도 초기 날카로운 피크가 나타나지만 대부분의 전류는 금속의 산화해리에 의해 나타난 전류이다. 이후의 전류는 전극 표면의 이중층 충

전에 의한 전류이며 농도에 관계없이 항상 일정함을 보여주고 있다. 또한 이 그래프를 적분하여 면적을 구하면 반응 중에 흐른 전하량을 측정할 수 있는데, 흐른 전하량은 용질의 농도에 선형적으로 비례함을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

고농도의 용질이 녹아 있는 고온 용융염에서 용질의 농도를 측정할 수 있는 다양한 전기화학적 측정법을 조사하였다. 그 결과 반복 일정전위 측정법의 전류 및 전하가 고온 용융염 내 용질의 농도 정보를 잘 반영함을 알 수 있었다. 즉, 반복 일정전위측정법이 파이로 프로세스의 전기화학적 실시간 농도측정법으로 좋은 방법임을 의미한다.

#### 5. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업의 지원받았습니다.

#### 6. 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. I. Chang, Nucl. Technol., 88, pp 129, 1989.
- [4] S.-E. Bae, Y.-H. Cho, Y. J. Park, H. J. Ahn, and K. Song, Electrochem. Solid-Stat Lett., 13, pp F25, 2010.
- [5] M. Iizuka, T. Inoue, O. Shirai, T. Iwai, and y. Arai, J. Nuc. Mater. 297 pp 43, 2001.