

LiCl-KCl 용융염내에서의 ZrCl₄ 농도에 따른 Zr 전착물 형성 특성 연구

이창화, 이유리, 전민구, 강권호, 박근일

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111

chwalee@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료를 재활용하기 위한 건식처리 방법으로 파이로 공정은 용융염에서 전기화학을 이용하여 미사용된 우라늄을 회수하고, 미희수 U과 Pu을 포함한 TRU(transuranic) 원소들을 분리없이 회수하여 4세대 원자로인 SFR 핵연료로 재활용할 수 있는 비핵확산성 처리기술이다 [1,2]. 현재 발전소 부지 내에 보관중인 사용후핵연료의 누적량과 저장고의 포화시기를 고려할 때, 파이로 공정을 이용한 사용후핵연료의 처리 및 재활용 기술은 발생하는 폐기물의 양을 획기적으로 줄임으로써, 안전한 사용후핵연료 관리와 폐기물 발생량을 근본적으로 해결할 수 있는 방법이라고 할 수 있다. 한국원자력연구원에서 개발 중인 파이로 공정에서는 사용후핵연료의 처리 및 재활용을 위해 핵연료집합체를 해체하고, 사용후핵연료를 피복판으로부터 분리, 원료물질을 제조하는 전처리 과정을 거친다. 이 때, Zr합금 물질로 구성된 피복판이 폐기물로 발생하는 데, 이는 사용후핵연료 10톤당 약 2.5톤의 양으로, 피복판 내면으로 침투된 방사성 핵종 및 잔류할 수 있는 극미량의 사용후핵연료 때문에 전량 고준위 폐기물로 분류된다 [3, 4]. 따라서, 피복판과 같이 사용후핵연료 처리 시 추가적으로 발생하는 고준위 폐기물의 처리에 대한 연구가 필요하다.

Zr 계열의 피복판은 약 98 wt.% 이상이 Zr으로 구성되어 있기 때문에 폐 피복판으로부터 Zr만 회수하여 중저준위로 처분 또는 재활용할 경우, 고준위 폐기물의 양과 부피를 효과적으로 줄일 수 있다. 대표적인 Zr회수 기술 중 하나인 전해정련은 Zr을 고순도로 분리해 낼 수 있다는 장점이 있으나, 일반적으로 사용되는 LiCl-KCl 용융염 내에서 산화/환원 반응이 복잡하고 얻어진 전착물 내 염의 포함량이 높아 회수 속도가 느리다는 단점이 있다.

본 논문에서는 Zr의 전해정련을 위해 사용되는 LiCl-KCl 용융염에 첨가되는 개시제인 ZrCl₄의 농도 변화가 Zr의 전기화학적 거동 및 회수 전착물의 특성에 어떠한 영향을 미치는 지에 대해 연구를 수행하였다.

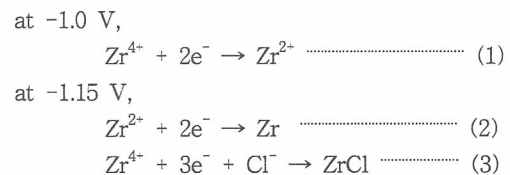
2. 본론

2.1 실험방법

본 연구에서는 99.9 % 순도의 LiCl과 KCl을 각각 250도의 가열로에서 약 10시간 동안 수분을 제거한 뒤, 44:56의 wt.% 비로 혼합한 용융염을 사용하였다. 모든 실험은 수분과 산소를 ppm단위로 조절할 수 있는 Ar분위기의 glove box내에서 수행하였다. 개시제로 ZrCl₄의 농도를 0.5 wt.%, 1 wt.%, 4 wt.%로 조절하였으며, 전해액의 온도는 500℃로 유지하였다. 작업전극(WE)은 W wire 또는 stainless steel (SS) wire를 사용하였으며, 상대전극(CE)과 기준전극(RE)으로는 각각 Zr rod와 Ag/AgCl을 사용하였다. Cyclic voltammetry와 chrono- amperometry와 같은 전기화학측정을 위해 BioLogics사의 Model SP-150 potentiostat/galvanostat 장치를 이용하였다.

2.2 실험결과

ZrCl₄의 농도에 따른 Zr의 전기화학 거동을 살펴보기 위해 cyclic voltammetry를 측정하였다. 그림 1은 ZrCl₄농도를 0.5 ~ 4.0 wt.%로 변화시켰을 때의 voltammogram을 나타낸다. Ag/AgCl 기준전극 대비 약 -1.0 V와 -1.15 V에서 나타나는 peak은 각각 다음과 같은 반응이 일어나는 것으로 예상된다 [5].



Zr의 환원반응에 대한 peak 위치는 ZrCl₄의 농도에 따라 큰 영향이 없는 것으로 나타난 반면, 산화 반응에 있어서는 큰 차이를 보였다. 특히, 산화반응에서 나타나는 두 개의 peak 위치와 크기의 비율이 ZrCl₄가 증가함에 따라 변화하는 것으로 나타났다. 약 ZrCl₄가 0.5 wt.% 일 때, -0.9

V에서 나타나는 peak의 크기가 -0.8 V의 위치에서 나타나는 산화 peak에 대해 상대적으로 증가하는 경향을 보였다.

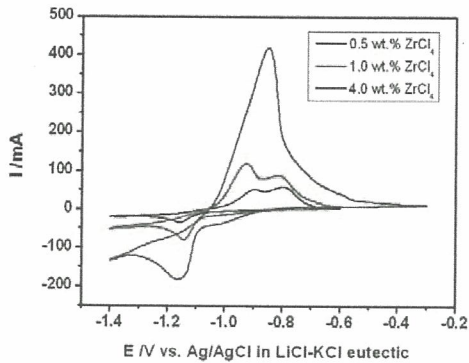


Fig. 1. Cyclic voltammograms for W working electrodes in 500 °C LiCl-KCl molten salts with various concentrations of ZrCl₄.

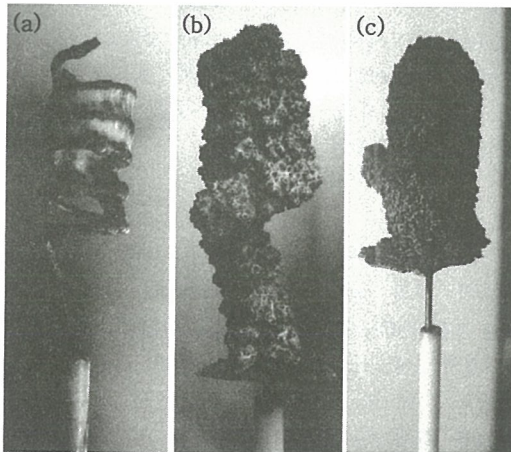


Fig. 2. Deposited Zr on working electrodes at various concentrations of ZrCl₄; (a) 0.5 wt.% ZrCl₄ (-1.1 V for 4 hrs), (b) 1.0 wt.% ZrCl₄ (-1.1 V for 2 hrs), and (c) 4.0 wt.% ZrCl₄ (-1.15 V for 1 hr).

그림 2는 Ag/AgCl 기준전극 대비 -1.1 V 혹은 -1.15 V에서 전착시킨 음극 사진이다. ZrCl₄의 농도에 따라 전착속도가 달라지는 것을 확인할 수 있으며, 이에 따라 전착물 내에 포함되는 염의 양이 달라짐을 알 수 있다. 또한, 그림 3과 같이 ZrCl₄의 농도가 상대적으로 낮은 조건에서 전착 전위를 음의 방향으로 낮추어 전착속도를 낮춘 결과, 전착물 내에 포함되는 염의 양을 줄일 수 있었다.



Fig. 3. Deposited Zr on SS working electrode at -1.02 V in the presence of 1.0 wt.% ZrCl₄. Deposition was performed for 4 hrs.

3. 결론

LiCl-KCl 공용염에서 Zr 전해정련 시, 개시제로 첨가되는 ZrCl₄의 농도와 전착 전위에 따라 음극에 회수되는 전착물의 형상이 변화함을 확인하였다. 특히, 전착물 내에 포함되는 염의 함량을 줄이기 위해서는 개시제의 농도와 전착 조건의 최적화가 선행되어야 한다.

4. 참고문헌

- [1] J. J. Laidler, J. E. Battles, W. E. Miller, J. P. Ackerman, and E. L. Carls, *Prog. Nucl. Energ.*, 31, 131 (1997).
- [2] T. Inoue, *Prog. Nucl. Energ.*, 40, 547 (2002).
- [3] T. S. Rudisill, *J. Nucl. Mater.*, 385, 193 (2009).
- [4] 중·저준위 방사성폐기물 처분시설 인도규정, 과기부고시 제01-32호 (2009).
- [5] C. H. Lee, K. H. Kang, M. K. Jeon, C. M. Heo, and Y. L. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 159, D463 (2012).