

고온 용융염 내 란타나이드 이온의 전기화학적 환경에 따른 분광학적 연구

메상은, 김대현, 김종윤, 조영환, 오승용, 박용준, 연제원, 송규석
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
 sebae@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료 부피감소 및 핵연료의 재활용을 위해 다양한 처리 공정을 이용하고 있다. 사용후핵연료 처리 공정은 크게 습식공정과 건식공정으로 나눌 수 있는데 우리나라는 핵확산방지에 효과적인 건식공정을 선택하여 사용후핵연료의 처리를 위해 집중적으로 연구하고 있다. 건식공정은 고온에서 수행하기 때문에 파이로 공정 기술이라 일컫는데, 이 파이로 공정은 상온, 상압에서 결정형태인 염을 400 ℃ 이상 고온을 가해 액화상태로 만든 용융염을 전해질로 사용한다. 이 용융염 상태의 전해질은 사용후핵연료의 고온에 분해되지 않아 안정적인 뿐만 아니라 전기화학적 전위창이 넓다는 장점이 있기 때문에 사용후핵연료의 우라늄, 초우라늄 등의 원소를 전착 회수하는데 적당하다.

사용후핵연료에는 우라늄, 플루토늄 등의 악티나이드 원소뿐만 아니라 니오디움, 란타늄 등의 다양한 란타나이드 원소가 공존하고 있다. 파이로 공정은 이러한 원소들 중 고방사성 원소를 회수하여 사용후핵연료의 부피를 감소시킴으로써 사용후핵연료를 효율적으로 저장할 수 있게 한다. 또한 사용후핵연료에 존재하는 우라늄, 초우라늄 등의 유용한 원소를 재활용하기 위해 회수하는 공정이기도 하다. 파이로 공정을 진행함에 따라 용융염 전해질에 섞여 있는 다양한 원소들은 전극에 가해진 전위에 따라 다른 산화수로의 산화환원 반응이 일어날 뿐만 아니라 반응 생성물간의 전자이동 반응에 의해 산화수가 변화하는 등 다양한 화학적, 전기화학적 반응이 존재한다. 파이로 공정을 성공적으로 실증하기 위해서는 이러한 고온 용융염 내 악티나이드 및 란타나이드 원소의 화학반응 정보를 반드시 확보하여야 한다.

본 연구에서는 파이로 공정에서 일어나는 다양한 반응 및 산화수를 조사하기 위하여 분광학/전기화학 일체형 측정 시스템(Fig. 1)을 도입하여 고온 용융염 내 전기화학적 반응에 따른 란타나이드 원소의 화학반응 특성을 조사하였다. 또한

파이로 공정의 공정진행 상황 정보, 핵물질계량을 위해 필수적인 온라인 측정법으로 분광학적 측정법의 응용 가능성을 연구하였다.

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 ℃ 이상 유지할 수 있는 전기로를 부착하여 고온 용융염 실험 환경을 구성하였다.

LiCl-KCl 공융염과 $EuCl_2$ 등의 시약은 알드리치사에서 구입하여 전처리 없이 사용하였다.

분광학/전기화학 셀은 석영관을 이용하여 제작하였고 작업전극으로는 텅스텐 선을, 기준전극으로는 1 wt% AgCl이 녹아있는 LiCl-KCl 공융염에 은선을 넣어 사용하였다. 포텐시오미터는 Gamry 사의 Reference 3000과 Autolab 사의 PGSTAT장비를 사용하였다.

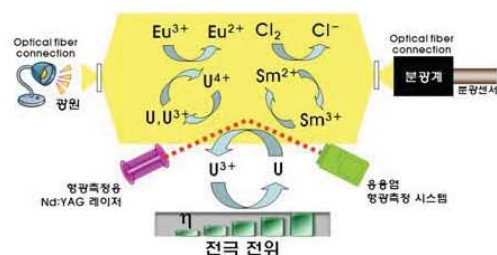


Fig. 1. Concept of a spectro-electrochemical measurement system in a high temperature LiCl-KCl molten salt medium.

3. 결과

Fig. 2는 400 ℃의 LiCl-KCl 고온 용융염에 Eu^{2+} 를 녹인 후에, 텅스텐을 작업전극으로 사용하여 측정된 순환전압전류곡선이다. 음의 방향 주사에서 0.24 V, 양의 방향 주사에서 0.38 V 전위에서 환원, 산화 전류 신호가 각각 나타난다. 이

는 유로피움 양이온의 전기화학적 산화환원 반응의 전형적인 전류 형태로써 유로피움 양이온이 +2가와 +3가 형태로 반응함을 의미한다. 또한 전위 주사 속도가 증가함에 따라 반응 전류가 증가함을 알 수 있으며 이는 유로피움 양이온의 산화환원 반응이 이온의 확산속도에 의존함을 의미한다.

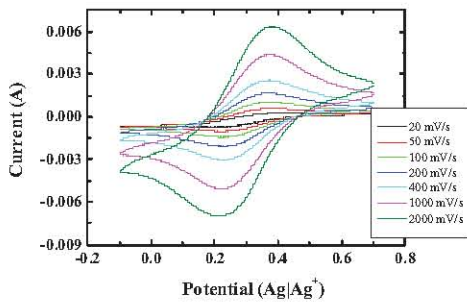


Fig. 2. Cyclic voltammograms obtained from W wires in LiCl-KCl melt containing EuCl_2 at $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Fig. 3은 LiCl-KCl 고온 용융염에 녹아있는 EuCl_2 의 전위에 따른 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 보여주고 있다. 250 nm, 320 nm 영역에서 넓은 흡수 신호를 나타내고 있는데 이는 고온 용융염에 녹아 있는 Eu^{2+} 의 f-d 전이에 기인한 것이라 알려져 있다. 고온 용융염에 담겨있는 전극에 전위를 점차 증가시키기에 따라 관찰된 흡수 신호가 점차 감소하고 있으며 약 0.6 V에서 흡수 신호의 변화가 줄어들기 시작하여 더 높은 양의 전위에서는 일정한 값을 유지하였다.

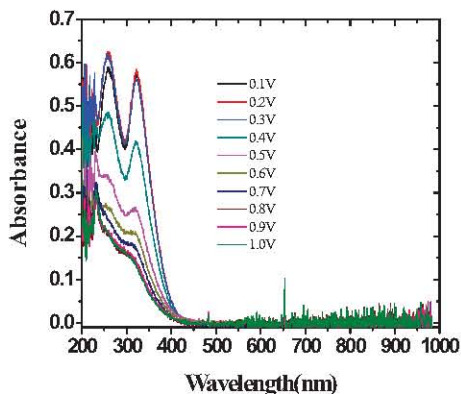


Fig. 3. UV-Vis absorption spectrum of Eu^{2+} in LiCl-KCl melt at $450\text{ }^\circ\text{C}$.

또한 본 연구에서는 다양한 란타나이드 원소의

전위 및 온도에 따른 UV-Vis 흡수 스펙트럼, 레이저 유도 형광 스펙트럼을 측정하였으며 분광학/전기화학 일체형 측정 시스템을 도입하여 전기화학 전위에 따른 다양한 란타나이드 양이온의 산화수 변화를 실시간으로 관측하였다.

4. 결론

고온 용융염에 녹아 있는 다양한 란타나이드 원소의 UV-Vis 흡수 스펙트럼과 레이저 유도 형광 스펙트럼을 측정하였다. 특히 본 연구에서는 고온 용융염 내에서 2가지 산화수 양이온이 존재하는 란타나이드 원소를 선정하여 전위에 따른 분광 스펙트럼을 측정하였고 고온 용융염 내 란타나이드 원소의 산화수에 따른 반응 정보를 측정하였다. 그 결과 용융염에 녹아 있는 Eu^{3+} 양이온은 자발환원반응(spontaneous reduction)에 의하여 Eu^{2+} 로 환원되었지만 Sm^{3+} 는 자발환원반응이 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다. 고온 용융염의 열 억제 (thermal quenching)에 의해 Eu^{2+} 양이온의 레이저 유도 형광은 매우 약한 신호를 보였고 Eu^{3+} 양이온은 형광 신호가 관찰되지 않았다.

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] Y-H. Cho, T-J. Kim, Y-J. Park, H-J. Im, K. Song, *J. Lumin.* 130 pp 280, 2010.
- [5] W. T. Carnall, R. L. McBeth, and D. M. Gruen, *J. Phys. Chem.* 66 pp 2159, 1962.