LiCl-KCl-UCl_3 및 LiCl-KCl-UCl_3-$BiCl_3$에서의 순환전위전류법

손성준[1*], 박재영[2] ,김평화[1], 황일순[1]
[1]서울대학교, 서울특별시 관악구 관악로 1
[2]한국원자력안전기술원, 대전광역시 유성구 과학로 62
*drjbamo@snu.ac.kr

1. 서론

국내외에서 활발히 연구가 진행되고 있는 파이로 프로세스에서 사용되는 LiCl-KCl 용융염은 전해정련과 전해제련 등 일련의 공정을 거치고 나면 방사성 초우라늄원소(TRU) 및 희토류 원소(RE)를 포함하게 된다. 서울대학교에서는 폐용융염에서 방출되는 희토류 유리고화체의 방사성폐기물 준위를 낮추고자 폐용융염 내에 존재하는 초우라늄원소 및 희토류 원소를 분리하는 공정을 개발 중에 있다. 이는 Cd, Bi 등 녹는점이 낮은 금속을 사용하여 용융염-액체금속 계에서의 전해회수 및 산화제 투입을 통한 추출반응을 기반으로 한다. Bi는 Cd와 비교했을 때 높은 선택성을 가지고 있어 초우라늄원소와 희토류원소를 분리하는 데에 유리하다고 알려져 있다[1]. 본 논문에서는 Bi 금속이 악티나이드 원소의 전기화학 거동에 미치는 영향을 확인하기 위해 LiCl-KCl 용융염에 UCl_3 및 $BiCl_3$을 주입 후 순환전위전류법을 수행하였다.

2. 본론

2.1 실험 조건 및 셀 구성

실험은 산소 및 수분의 농도가 1 ppm 이하로 유지되는 글로브 박스 내의 전기로에서 수행되었다. 실험 셀은 Fig. 1과 같이 구성하였다. 작동전극과 상대전극로 텅스텐 막대(알파 에이사, 직경 2 mm, 순도 99.95%)를 사용하였고, 기준전극으로는 한쪽 끝이 막힌 뮬라이트 튜브에 Ag 막대 (알파 에이사, 직경 1 mm, 순도 99.9%)와 LiCl-KCl-AgCl(1wt%)를 주입하여 제조하였다. 온도는 $BiCl_3$의 끓는점이 447℃임을 고려하여 430±2℃가 되도록 설정하였고 K-type 열전대를 통해 온도 유지를 확인하였다. 용융염은 LiCl-KCl(시그마 알드리치, 99.99%), $BiCl_3$ (알파 에이서, 99.999%), 유타대학교에서 보유한 UCl_3 분말을 알루미나 도가니(직경 34 mm, 높이 97 mm)에 주입하여 사용하였다.

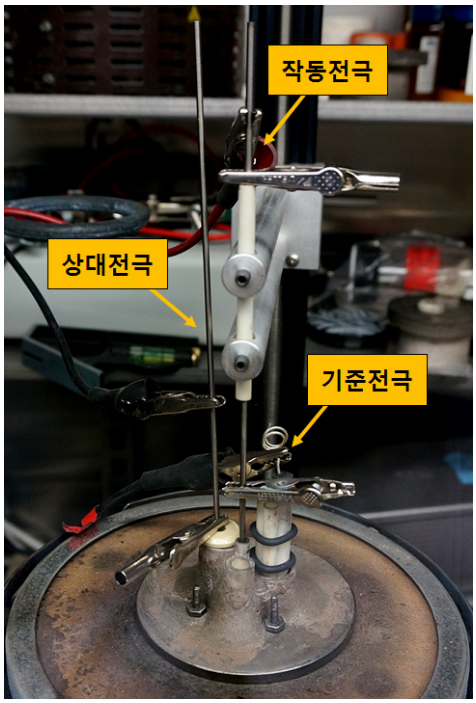

Fig. 1. Experimental cell.

실험은 LiCl-KCl-UCl_3(0.5wt%)에서의 순환전위전류법, LiCl-KCl-UCl_3(0.5wt%)-$BiCl_3$(1.5wt%)에서의 순환전위전류법을 수행하였다. Bi 3가 이온은 0 V 이상의 전위범위에서 환원되는 것을 볼 수 있는데 이를 통해 Bi 금속이 U의 전기화학 거동에 주는 영향을 확인할 수 있다.

2.2 결과 및 분석

LiCl-KCl-UCl_3에서의 순환전위전류법 결과는 Fig. 2와 같다. R1은 U^{4+} 이온이 U^{3+} 이온으로 환원되는 피크이고 O1은 그에 대응되는 산화피크이다. R2는 U^{3+} 이온이 U 금속으로 환원되는 피크이고 O2는 그에 대응되는 환원피크이다[2].

Fig. 3은 LiCl-KCl-UCl_3-$BiCl_3$에서의 순환전위전류법 결과이다. R1에서 Bi 3가 이온은 0 V 이상의 전위범위에서 환원되는 것을 볼 수 있고, 430℃에서 Bi는 액체상태이므로 작동전극에 코팅이 되어 박막전극을 형성하게 된다[3]. R2는 U^{4+} 이온, R3 U^{3+} 이온, R4는 Li^{+} 이온의 Bi 박막전극에 대한 환원피

크로써 텅스텐 작동전극에서의 환원전위보다 양의 범위에서 환원이 일어나는 것을 확인할 수 있다.

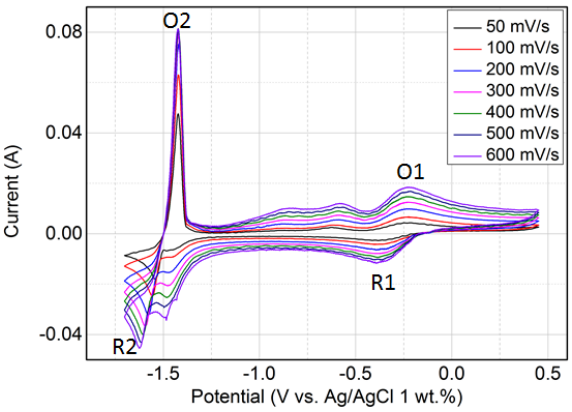

Fig. 2. Cyclic voltammogram on LiCl-KCl-UCl_3.

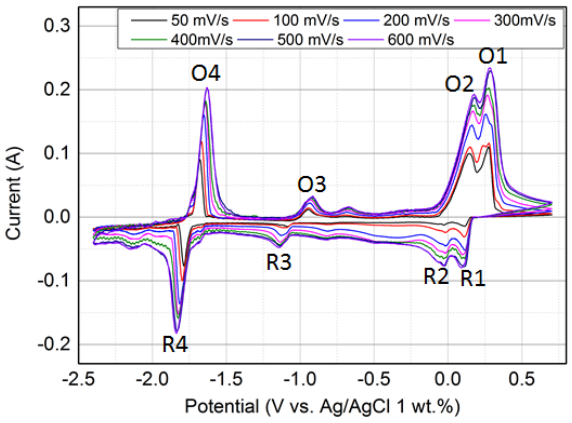

Fig. 3. Cyclic voltammogram on LiCl-KCl-UCl_3-$BiCl_3$.

주사속도 300 mV/s에서의 LiCl-KCl-UCl_3와 LiCl-KCl-UCl_3-$BiCl_3$의 U^{4+}/U^{3+}와 U^{3+}/U의 피크전위 비교를 Table 1에 나타내었다. Bi 박막전극이 형성됨에 따라 U^{4+}/U^{3+}의 경우 0.370 V, U^{3+}/U의 경우 0.4557 V 만큼 환원피크전위가 우측으로 이동함을 확인할 수 있었다.

Table 1. Comparison on peak potential of U^{4+}/U^{3+} and U^{3+}/U with and without $BiCl_3$

용융염	환원피크전위 [V]	
	U^{4+}/U^{3+}	U^{3+}/U
LiCl-KCl-UCl_3	-0.38345	-1.5919
LiCl-KCl-UCl_3-$BiCl_3$	-0.01312	-1.1362

3. 결론

액체 Bi 금속이 LiCl-KCl 내 악티나이드 이온의 거동에 주는 영향을 확인하기 위해 LiCl-KCl-UCl_3 및 LiCl-KCl-UCl_3-$BiCl_3$에 대한 순환전위전류법을 수행하였다. 이를 통해 텅스텐 전극과 비교하였을 때 Bi 박막전극에서 더 양의 환원전위를 가짐을 확인했고 환원전위의 이동은 U^{4+} 이온보다 U^{3+} 이온에서 더 큼을 확인하였다. 목표로 하는 악티나이드 원소와 란타나이드 원소의 분리를 위해 LiCl-KCl-UCl_3-$LnCl_3$-$BiCl_3$ 계에서의 전기화학 연구 등 폭넓은 연구 수행이 필요할 것이다.

4. 감사의 글

본 논문은 미래창조과학부 및 한국연구재단의 지원을 통해 수행되었습니다. (NRF-2011-0031839) 또한 본 논문에서 수행된 실험은 미국 University of Utah의 Nuclear Pyrometallurgical Laboratory에서 Professor Michael Simpson의 협조를 통해 수행되었기에 이에 감사의 인사를 전합니다.

5. 참고문헌

[1] M. Kurata et al., Journal of Nuclear Materials, Vol. 227, 110-121, 1995.

[2] R. Hoover et al., Journal of Nuclear Materials, Vol. 452, 389-396, 2014.

[3] Y. Castrillejo et al., Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 579, 343-358, 2005.