

# 액체금속 Bi 를 이용한 용융염내 란타니드 회수공정 연구

김범규, 한화정, 박병기\*

순천향대학교, 충청남도 아산시 순천향로 22

\*byunggi@sch.ac.kr

## 1. 서론

사용후핵연료와 고준위 폐기물은 중저준위 폐기물 처분장으로 요구되기 때문에, 최종 처분에 있어서 중저준위화를 위한 연구개발이 필수적이다. 이를 위해 한국원자력연구원에서 개발되고 있는 파이로 프로세싱에서 발생하는 초우라늄 원소를 포함하는 용융염 폐기물로부터 추가적으로 초우라늄 원소를 회수하기 위한 공정개발 연구가 필요하다. 현재 한국원자력연구원은 파이로 공정에 집중적인 연구를 수행하고 있으며 서울대학교는 PyroRedSox 공정을 개발하였다[1-2]. PyroRedSox 공정은 액체금속 전극을 이용하여 란타니드 및 악티니드를 회수하는 공정으로 용융염 폐기물에 잔류하는 악티늄의 회수를 위하여 전해 환원을 이용해 용융염-액체금속 추출 시스템을 사용하여 선택적으로 산화 및 추출하는 연속 공정이다. 이 시스템의 성능 향상을 위하여 란타나이드 거동에 대한 이해가 필요하다.

본 연구는 비스무스 액체금속전극을 이용하여 용융염에 용해된 란타나이드를 환원해 보았으며 용융염내 전기화학 측정을 통하여 란타나이드 원소의 거동을 확인해 보았다.

## 2. 본론

### 2.1 실험방법

실험에 사용한 7가지의 란타니드  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3$  와  $\text{BiCl}_3$ , Bi는 Sigma Aldrich 사에서 구매하였으며 LiCl-KCl은 alfa aesar에서 구매하였다. 전기화학 측정을 위한 전극은 Tungsten wire와 Silver wire를 alfa aesar에서 제품을 구매하여 이용하였고, 액체 비스무스 금속에 바로 접촉하여 전류를 인가해주는 전극은 텅스텐으로 하였으며, 용융염과 접촉하는 것을 막기 위하여 내경 1.2 mm, 길이 350 mm의 알루미늄관을 이용하여 끝이 1 mm만 나오도록 하여 사용하였다.

시약이 담겨진 실험 셀은 Sigma Aldrich 제품의 외경 48 mm 알루미늄 도가니이며, alfa aesar 제품의

외경 30 mm의 알루미늄 도가니를 내부에 위치 시켜 고온 반응셀로 선택하여 실험에 적용하였다. 전기화학 실험을 수행하기 위한 전극의 구성은 Fig. 1에 도시하였다.

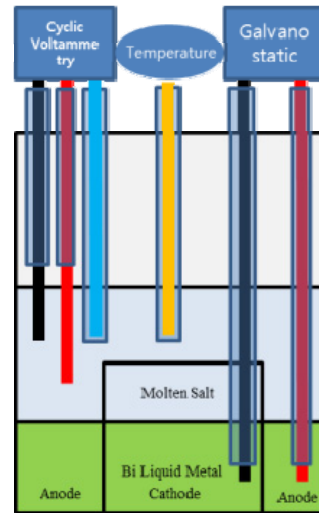


Fig. 1. Schematic of electrochemical experiment.

환원을 위한 액체금속전극의 구성은 큰 도가니에 Bi 50 g를 넣고, 작은 도가니에 Bi 25 g를 넣어 작은 도가니가 큰도가니 중앙에 위치하도록 하였다.

용융염은 약 70 g을 넣어 고온에 용융시킨 후 7 mol 의 란타니드 원소를 첨가하였다. 7 mol 의 양이온이 회수되기 위한 필요한 전하량은 6700 C 으로 -0.25 A를 7 시간 20 분 동안 인가하였다. 또한 액체금속전극에 용해된 란타니드 원소를 용융염으로 재회수하기 위해  $\text{BiCl}_3$ 를 6회 걸쳐서 30 분씩 3 시간 동안 첨가하였다.

Cyclic Voltammetry는 란타니드 이온의 거동을 예측하기 위하여 수행하였으며 LiCl-KCl 상부층에 구성된 전극을 이용하여 매 30 분마다 측정하였다.

### 2.2 실험결과

일정한 전위 범위에서 30 분 간격으로 4 시간 동안 CV를 측정한 결과를 Fig. 2에 도시하였다.

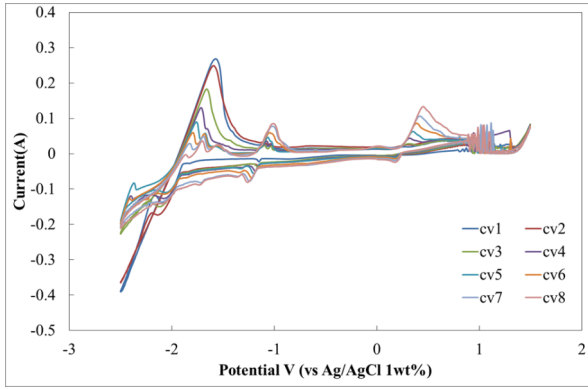


Fig. 2. Cyclic voltammograms of LiCl-KCl-LnCl<sub>3</sub>(7wt%) at tungsten electrode at 773K.

시작부터 2.5 시간까지 측정된 CV 측정결과 -2V 부근에 존재하는 란타니드 원소는 전위인가에 따라 4 시간 이내에 anodic peak 전류가 점차 감소하는 것을 볼 수 있으며 전위 또한 더욱 음의 값으로 이동한다. 전류가 감소하는 것은 용융염내 있던 7wt%의 란타니드 원소들이 용매에 농도가 점차 감소하며, 이는 액체 Bi 전극에 선택 전류를 인가하여 액체 Bi 전극으로 이동하는 것으로 예측된다. 또한 다른 전위에서 이종금속합금과 Bi 반응에 대해 관찰되었다.

Fig. 3은 전체적인 전위 인가시 수행된 결과를 나타내었다.

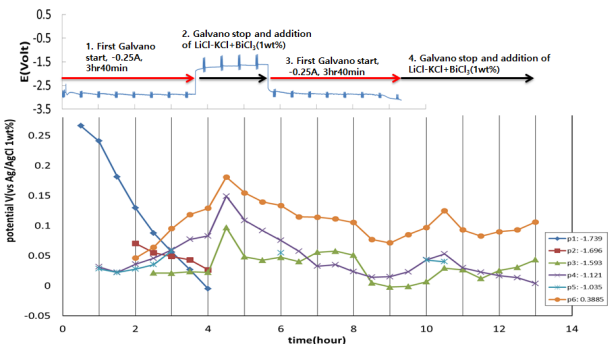


Fig. 3. Results of the galvanostatic gram which apply -0.25A and the anode current peak as flow of time.

### 3. 결론

실험은 LiCl-KCl/ Bi 계에서 전기화학적 환원법을 통해 비스무스 금속에 란타니드 원소를 환원시키고, 산화제인 BiCl<sub>3</sub>를 첨가하여 란타니드를 용융염으로 재회수하는 방안으로 시간이 흐름에 따라 실시간 농도를 파악하기 위하여 전기화학 측정인 Cyclic Voltammtry 방법으로 연구를 진행하였다. CV 결과 -2 V 부근에 존재하는 란타니드 원소는

전위인가에 따라 액체금속으로 이동하여 LiCl-KCl 내 란타니드가 감소하는 것을 알수있다. 허나 액체금속에 증속된 란타니드를 회수하기 위해 산화제 BiCl<sub>3</sub>를 첨가하여 측정을 실시한 결과 용융염에 용해되어 있던 란타니드 원소들과 결합하여 이종금속합금을 형성하였으며 란타니드 원소가 감소하는 것을 확인 하였다. 이에 따라 용융염에 해리된 비스무스 이온은 액체상태의 비스무스 용매에 란타니드를 용해하기 위한 해리 에너지보다 용융염에 존재하고 있는 란타니드의 결합에너지가 더 크므로 이와 같은 결과가 나타났음을 예측해본다.

추후 연구는 이종금속 합금의 형성을 억제하기 위하여 교반을 수행한다. 또한 ICP 분석을 수행하여 추후 평가에 도움이 되고자 한다.

### 4. 감사의 글

이 연구는 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 통한 원자력기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다 (2016M2A8A5904264).

### 5. 참고문헌

- [1] H. Lee, G. Park, K. Kang, J. Hur, J. Kim, D. Ahn, Y. Cho, and E. Kim, 2011, "Pyroprocessing Technology Development at KAERI", Nuclear Science and Technology, 43(4), pp. 317-328.
- [2] H.S. Jung, S. Choi, and I.S. Hwang. Song, M.-J., Environmental assessment of advanced partitioning, transmutation, and disposal based on long-term risk-informed regulation: PyroGreen. Progress in Nuclear Energy 58, 27-38. 2012.