

# 바스켓형 교반 날개에 장착된 희토류 금속을 이용한 모의 용융 조성에서 악티늄족 원소의 회수 및 회수물 함량 분석

심준보\*, 김택진, 김시형, 김가영, 정재후, 백승우, 안도희, 이성재

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

\*njbshim@kaeri.re.kr

## 1. 서론

국내 원자력발전소에서 발생되어 누증되고 있는 사용후핵연료의 부피를 감축하기 위해 파이로 공정(Pyroprocess) 기술의 확립 및 고속로(SFR)를 기반으로 하는 미래 원자력시스템의 구축을 위한 연구개발이 한국원자력연구원을 중심으로 추진되고 있다. 파이로 기술의 활용에 있어 매우 중요한 경제성이나 방사선 안전에 대한 신뢰성을 높이려면 처분하는 고준위폐기물에 들어가는 악티늄족 원소의 양을 최소화시켜야 한다. 한국원자력연구원에서는 전해제련 공정 처리 후에 남아있는 용융염에서 우라늄 및 TRU 등의 악티늄족 원소를 최대 회수하기 위해 “잔류악티늄족 원소 회수(RAR; Residual Actinides Recovery)” 기술을 개발하여 국내 및 미국에 특허등록을 하였다. 최근에는 잔류악티늄족 원소 회수 기술의 효율성 및 경제성을 크게 향상시킬 수 있는 혁신적인 공정 및 장치를 개발하는 연구를 진행하고 있는데, 희토류(RE) 금속을 환원제로 활용하는 신개념의 악티늄족 원소의 회수 기술이다[1].

본 논문에서는 우라늄과 3종류의 희토류 금속(Nd, Ce 및 La) 염화물이 들어있는 모의 용융 조성에서 Y 금속을 장착시킨 바스켓 형태의 교반기를 활용하여 우라늄을 회수하는 실험을 하였다. 실험 시료의 ICP 정량 분석을 하여 용융염 내 U, Nd, Ce 및 La의 잔류농도, 반응 생성물인 우라늄 회수물의 희토류 함량 등을 측정하고 검토하였다.

## 2. 본론

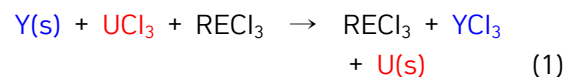
### 2.1 실험 장치 및 방법

회수 개념의 공정화 및 장치 개발의 일환으로 바스켓 형태의 교반기 날개를 제작하여 실험에 사용하였다. 일자형의 교반 날개는 외경 6 mm 길이 50 mm인 희토류 금속봉 2개를 장착할 수 있도록 스테인레스 메쉬를 사용하였다(Fig. 1). 실험은 수분 및 산소의 농도가 1 ppm 이하로 유지되는 아르곤 불활성 분위기의 글로브박스에서 수행하였다.

본 실험에서는 악티늄족의 대표 원소로 우라늄을 사용하였으며, 희토류는 SNF에 많이 들어있는 3종을 선택하였다.  $UCl_3$ ,  $NdCl_3$ ,  $CeCl_3$  및  $LaCl_3$ 를 각각 1.74, 2.69, 1.67 및 0.92wt% 농도로 첨가한 온도 500°C의 LiCl-KCl 용융염 속에 Y 금속봉 2개가 장착된 바스켓형 교반날개를 넣고 70 rpm으로 회전시키면서 U의 회수 실험을 하였다. 실험 중간마다 용융염 중 우라늄과 희토류 금속의 농도 변화를 Cyclic Voltammetry(CV) 기법으로 on-line 측정하였다. 용융염과 침전물에서 시료를 채취하여 ICP를 이용한 U, Nd, Ce 및 La의 농도를 정량 분석하였다. 침전물을 용융염과 분리하기 위해 Cd를 염속에 넣은 뒤 냉각시켜 Cd 잉곳을 만들어 염과 물리적으로 분리하였으며, Cd 잉곳은 톱을 이용하여 상부 및 하부로 절단하여 각각의 금속 함량을 분석하였다.

### 2.2 우라늄과 희토류 원소의 환원 반응 및 농도

용융염 혼합물 속에 환원제인 Y 금속을 넣으면 염속의  $UCl_3$ 와 Y가 반응하여 이온 상태였던 우라늄이 금속으로 생성되고 금속 Y가  $YCl_3$ 로 변화되는 U의 환원 반응이 일어난다. 따라서 아래 반응식과 같이 진행된다.



회수실험 시작 후 용융염 시료를 처음 60 분 동안 4개는 2개씩 10 분, 20 분 간격으로 60 분 이후에는 60 분 간격으로 채취하여 U 및 희토류의 농도 변화를 측정하였다. 환원반응 시작 후 약 60 분이 되었을 때  $UCl_3$ 는 초기 농도 1.74wt%에서 직선적으로 급격히 감소하여 약 5 ppm으로 측정되었다. 따라서 바스켓 형태의 교반기 날개를 사용하는 본 실험 조건에서 거의 모든  $UCl_3$ 가 1 시간 만에 매우 빠르게 제거되며 환원 반응이 종료되는 것으로 나타났다(Fig. 2).

본 실험 결과로부터 희토류 금속을 바스켓 형태의 교반기 날개에 장착하여 빠르게 회전시켜 사용할 경우, 용융염 속에서 반응물인  $UCl_3$ 와 Y의 접촉

을 향상시켜 줄 뿐만 아니라 반응 생성물인 U 미세 입자는 Y금속의 표면에서 쉽게 탈리되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 반응 생성물인 U 미세 입자가 Y의 표면을 덮어 환원 반응을 방해하는 현상을 억제시킬 수 있었으며 악티늄족 원소의 회수 반응 속도가 증진되며 회수 공정의 Throughput을 향상시켜 줄 수 있다.

금속염화물의 형성 Gibbs 자유에너지(-ΔG)가 환원제로 사용한 Y보다 큰 Nd, Ce 및 La의 환원반응은 HSC 전산코드에 의한 반응평형 분석 결과로부터 예상한 바와 같이, 이들 희토류 금속의 농도가 2 시간부터 3 시간 사이에 약간 감소됨을 보였으나 5 시간 후에는 큰 변화가 없는 것으로 측정되었다(Fig. 3).

### 2.3 우라늄 회수물의 함량 분석

희토류 금속에 의한 환원반응 생성물은 금속 이온 상태에서 나노(nano) 크기의 아주 미세한 입자 상태로 바뀌는데, 실험 결과로부터 희토류 금속은 공용염의 내부나 표면으로 부유되지만 희토류 금속(밀도가 약 7 정도)에 비해 밀도가 매우 큰 U(밀도가 약 20)는 공용염 아래의 용기 바닥으로 침전되는 회수 거동을 관찰할 수 있었다.

U 회수물을 공용염에서 분리하기 위해 공용염에 Cd를 첨가하여 냉각한 뒤 Cd 잉곳을 제조하였으며, 이와 같이 제조한 잉곳에서 상,하로 시료를 채취하여 ICP 성분 분석을 수행하였다. 상부 시료에서 우라늄은 1.84, 3종의 희토류는 0.61wt%이고 RE/U 비는 0.336이다. 하부 시료에서 우라늄은 7.29, 희토류는 1.73wt%이고 RE/U 비는 0.237인 것으로 측정되었다.

### 3. 결론

우라늄과 희토류 원소(Nd, Ce 및 La)가 들어있는 모의 LiCl-KCl 공용염에서 Y 금속을 장착시킨 바스켓 형태의 교반기를 활용하여 U를 회수하는 실험 결과 UCl<sub>3</sub>는 초기 농도 1.74wt%에서 시작하여 잔류 농도가 환원반응 시작 1 시간 이후 약 5 ppm으로 측정되었으며 U 회수능이 크게 향상됨을 확인할 수 있었다.

공용염 아래로 도가니 바닥에 침전된 U 회수물의 희토류 함량 측정 결과로부터 계산한 U/RE 비율은 상부 Cd 잉곳 시료에서는 4.0 이하이었으나 하부 Cd 잉곳 시료에서는 4.0을 상회하는 것으로 나타났다.

### 4. 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

### 5. 참고문헌

- [1] 심준보 외, "염화물 용융염에서 잔류 악티늄족 원소의 회수방법", 대한민국 특허등록 제10-1576612 호, 2015.

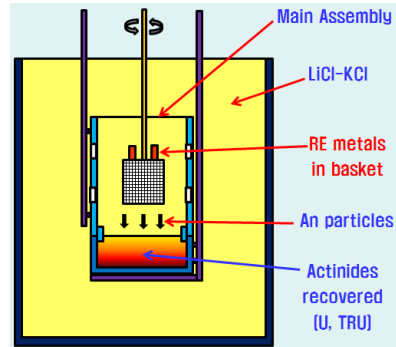


Fig. 1. Stirring basket equipped with Y rods.

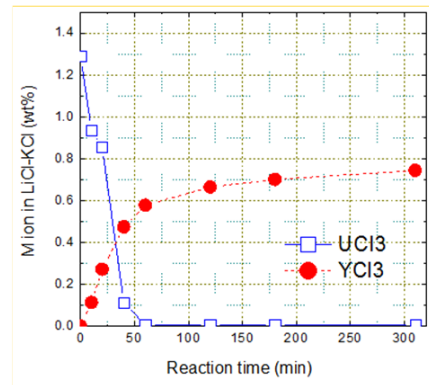


Fig. 2. Concentration of U and Y in an LiCl-KCl salt.

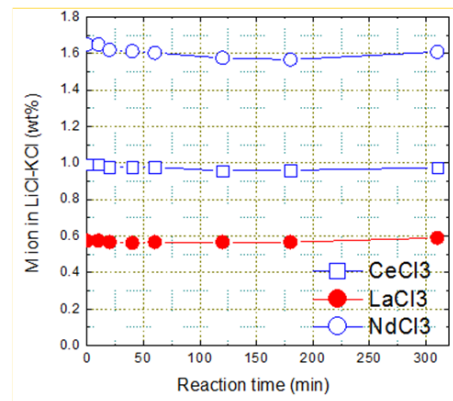


Fig. 3. Concentration of Nd, Ce and La in an LiCl-KCl salt.