

# 폐 피복관 처리를 위한 혼합 용융염 내 Zr 전해정련에서 AlF<sub>3</sub>의 첨가효과 연구

강덕윤<sup>1</sup>, 이창화<sup>2\*</sup>, 강권호<sup>2</sup>, 이성재<sup>2</sup>, 안도희<sup>2</sup>, 이종현<sup>1</sup>

<sup>1</sup>충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 99

<sup>2</sup>한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

\*chwalee@kaeri.re.kr

## 1. 서론

파이로공정(Pyroprocessing)은 고온 용융염을 사용하여 사용후핵연료로부터 금속우라늄(U) 및 U/TRU를 전기화학적으로 회수하여 고준위폐기물 양을 줄이고, 차세대원자로인 SFR(Sodium cooled Fast Reactor)의 연료로 사용할 수 있도록 한 핵확산저항성이 뛰어난 건식 처리기술이다.

폐 피복관은 Pyroprocessing 전처리 공정 중 사용후핵연료의 핵연료를 집합체의 피복관으로부터 인출하면서 남게된다. 사용후핵연료 10 톤 처리를 기준으로 할 때에 폐 피복관은 약 2.5 톤에 해당하며, 핵연료를 인출한 지르코늄합금 피복관 내면에는 극 미량의 사용후핵연료가 남고, 고방사성 핵분열생성물이 침투하기 때문에 전량 중준위 이상의 폐기물로 분류된다.

지르코늄합금 피복관의 97% 이상이 지르코늄임을 감안한다면 폐 피복관에서 지르코늄을 선택적으로 회수하여 폐기물 처리량을 획기적으로 줄일 수 있고, 원자력산업에 재활용이 가능할 것으로 판단된다.

지르코늄을 회수하기 위한 기술 중 하나인 전해정련법은 염화물, 불화물 또는 염화물-불화물의 혼합 용융염을 기반으로 다양한 연구가 수행되었다 [1-4]. 특히, KAERI에서는 이전 연구에서 혼합용융염을 이용하여 Zr의 반응메커니즘을 단순화하고, 회수전착물의 형상을 powder 형태에서 dendrite 형태로 전환시킴으로써, 전착물 내 염 함유량을 줄이고 회수율을 개선한 연구를 수행한 바 있다[4].

본 연구에서는 Zr 전해정련을 위한 혼합용융염에서 금속성의 양이온 첨가제인 알루미늄을 fluoride형태로 첨가하여 전착물 형상변화 및 회수 특성에 대하여 살펴보았다.

## 2. 본론

### 2.1 실험

본 연구에서는 산소와 수분의 농도가 5 ppm 이

하로 제어한 고순도 Ar 가스가 채워진 글러브 박스 내에서 모든 전기화학 실험을 수행하였다. 전해액으로 250 g의 LiCl-KCl-1.3wt.% LiF의 혼합용융염에 1.0wt.% ZrCl<sub>4</sub>를 개시제로 사용하였으며, 다양한 농도의 AlF<sub>3</sub>(3.8 ~ 38.6 mM)를 첨가하여 600°C의 온도에서 실험을 수행하였다.

전기화학 실험을 위한 작업전극(Working Electrode, WE)으로 길이 3 cm, 직경 0.1 cm의 Tungsten(W) wire를 사용하였으며, 상대전극(Counter Electrode, CE)은 길이 1 cm, 직경 1.07 cm, 두께 0.17 cm의 Zirlo 피복관을 세로방향으로 이등분하여 SUS wire를 감아 사용하였다. 기준전극(Reference Electrode, RE)으로 Ag/AgCl을 사용하였다.

Potentiostat/Galvanostat (BioLogics, Model SP-150)을 이용하여 Cyclic voltammetry (CV)를 측정하고, 정전류(Chronopotentiometry, CP) 및 정전압(Chronoamperometry, CA) 조건에서 Zr 전해정련 실험을 수행하였다.

### 2.2 결과 및 토의

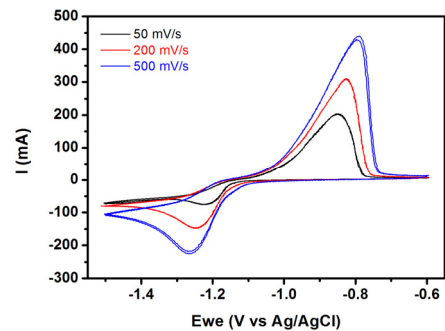


Fig. 1. Cyclic voltammetric curves for Zr reduction/oxidation at various scan rates in 600°C LiCl-KCl-LiF-ZrCl<sub>4</sub> molten salts in the absence of AlF<sub>3</sub>.

Fig. 1은 AlF<sub>3</sub> 첨가 없이 수행한 CV 결과를 보여준다. 일반적인 염화물 기반에서의 다단계 환원 공정과 달리 Zr의 환원 및 산화반응에 대해 single peak로 나타남을 알 수 있다. 또한, scan rate의 증가에 따라 redox peak의 이동이 관찰되었는데

이는 전극 표면에서의 반응이 quasi-reversible electron transfer process임을 나타낸다.

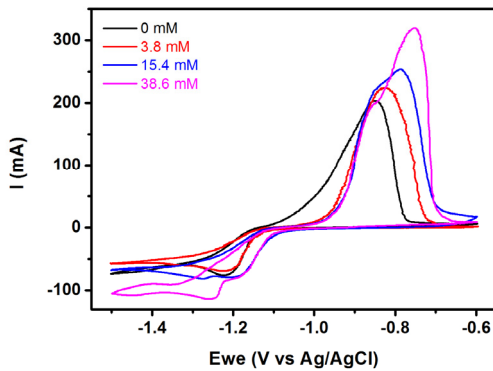


Fig. 2. Cyclic Voltammetric curves for Zr reduction/oxidation at various  $\text{AlF}_3$  concentrations in  $600\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{LiCl-KCl-ZrCl}_4\text{-LiF}$  molten salts. The scan rate was fixed at  $50\text{ mV/s}$ .

Fig. 2는 기존의 혼합용융염에 다양한 농도의  $\text{AlF}_3$  첨가에 따른 CV curve를 나타낸다.  $\text{AlF}_3$  농도가 증가함에 onset potential이 양의 방향으로 증가하고 추가적인 peak가 약  $-1.3\text{ V}$  부근에서 나타나기 시작하는 것을 알 수 있다.  $\text{Al(III)/Al(0)}$ 의 환원전위가  $\text{Zr(IV)/Zr(0)}$  환원전위보다 더 positive한 것을 감안하면, Al에 의한 Zr의 underpotential deposition과 Zr-Al의 codeposition에 의한 것으로 예상된다.

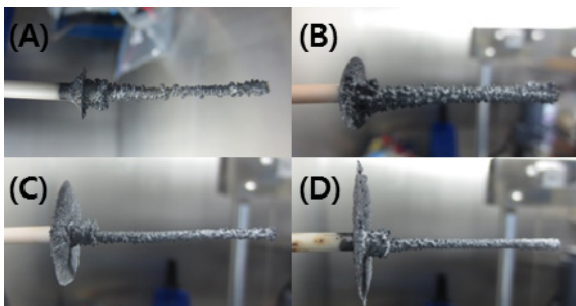


Fig. 3. Electrodeposited Zr on W cathodes at various  $\text{AlF}_3$  concentrations in  $600\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{LiCl-KCl-LiF-ZrCl}_4$  molten salts; (A)  $0\text{ mM AlF}_3$ , CP at  $-50\text{ mA}$   $4\text{ hrs}$ , (B)  $3.8\text{ mM AlF}_3$ , CA at  $-1.2\text{ V}$   $2\text{ hrs}$ , (C)  $15.4\text{ mM AlF}_3$ , CA at  $-1.2\text{ V}$   $1\text{ hr}$ , and (D)  $38.6\text{ mM AlF}_3$ , CA at  $-1.2\text{ V}$   $1\text{ hr}$ .

Fig. 3은  $\text{AlF}_3$ 의 농도를 증가시키며 정정압 및 정전류 조건에서 전해정련실험을 수행하여 얻은 전착물 사진이다. Zr 전착물은 반응이 진행됨에 따라 염 표면에서 판 형태로 성장이 촉진되는 것을 알 수 있으며, Al농도가 증가함에 따라 그 크기가 더 커지는 것을 알 수 있다.

Table 1. Results of ICP analysis for Zr deposits in the absence and presence of  $\text{AlF}_3$

분석원소	시료분석 결과 (단위: wt%(* $\mu\text{g/g}$ ))	
	0 mM $\text{AlF}_3$	3.8 mM $\text{AlF}_3$
Zr	41.3	57.3
Al	0	0.6
Cr	* < 50	0.06
Fe	*81	* < 50
Sn	*143	*131
etc.	balance	balance

Table 1은  $\text{AlF}_3$  첨가 유무에 따른 전착물 성분을 나타낸다.  $\text{AlF}_3$ 를  $3.8\text{ mM}$  첨가하였을 때 Zr의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

### 3. 결론

폐 피복관 처리를 위한 Zr 전해정련공정에서 혼합용융염 내  $\text{AlF}_3$ 의 첨가효과에 대하여 살펴보았다. 그 결과, 미량의 Al이 포함되기 하지만 전해정련을 통한 Zr의 회수율을 높일 수 있었다.

### 4. 참고문헌

- [1] R. Fujita et al., "Zirconium recovery process for spent Zircaloy components from Light Water Reactor (LWR) by electrorefining in molten salts", *Electrochem.*, 73, pp. 751-753 (2005).
- [2] C. H. Lee et al., "Electrorefining of zirconium from Zircaloy-4 cladding dulls in  $\text{LiCl-KCl}$  molten salts", *J. Electrochem. Soc.*, 159(8), pp. D1-D6 (2012).
- [3] K.T. Park et al., "Purification of nuclear grade Zr scrap as the high purity dense Zr deposits from Zirlo scrap by electrorefining in  $\text{LiF-KF-ZrF}_4$  molten fluorides", *J. Nucl. Mater.* 436, pp. 130-138 (2013).
- [4] C.H. Lee et al., "Addition Effect of Fluoride Compounds for Zr Electrorefining in  $\text{LiCl-KCl}$  Molten Salts", *Int. J. Electrochem. Sci.* 11, pp.566-576 (2016).