

A Basic Study on Separation of U and Nd From LiCl-KCl-UCl₃-NdCl₃ System

LiCl-KCl-UCl₃-NdCl₃ system에서 U 및 Nd 분리에 관한 기초연구

Tack-Jin Kim, Do-Hee Ahn, Hee-Chul Eun*, and Sung-Jai Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

김택진, 안도희, 은희철*, 이성재

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

(Received September 18, 2017 / Revised November 24, 2017 / Approved November 30, 2017)

In case of high contents of rare earths in the LiCl-KCl salt, it is not easy to recover U and TRU metals as a usable resource form from LiCl-KCl eutectic salts generated from the pyroprocessing of spent nuclear fuel. In this study, a conversion of UCl₃ into an oxide form using K₂CO₃ and an electrodeposition of NdCl₃ into a metal form in LiCl-KCl-UCl₃-NdCl₃ system were conducted to resolve the problem. Before conducting the conversion, experimental conditions for the conversion were determined by performing a thermodynamic equilibrium calculation. In this study, almost all of UCl₃ disappeared in the LiCl-KCl salt when the injection of K₂CO₃ reached theoretical equivalent for the conversion, and then NdCl₃ was effectively electrodeposited as a metal form using liquid zinc cathode. After that, the LiCl-KCl salt became transparent, and uranium oxides were precipitated to the bottom of the LiCl-KCl salt. These results will be utilized in designing a process to separate U and rare earths in LiCl-KCl salt.

Keywords: Spent nuclear fuel, Pyroprocessing, LiCl-KCl, UCl₃, NdCl₃, Separation

*Corresponding Author.

Hee-Chul Eun, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: ehc2004@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-868-2712

ORCID

Tack-Jin Kim <http://orcid.org/0000-0001-6440-5689>

Do-Hee Ahn <http://orcid.org/0000-0002-2661-9413>

Hee-Chul Eun <http://orcid.org/0000-0001-8350-2935>

Sung-Jai Lee <http://orcid.org/0000-0001-7639-1210>

사용후핵연료를 건식처리하는 파이로프로세싱 중 전해정련 및 제련공정 후 발생하는 우라늄과 초우라늄 및 희토류 등의 염화물을 함유한 LiCl-KCl 공용염에는 특히 희토류 함량이 높기 때문에 유효자원으로 활용이 가능한 형태의 우라늄과 초우라늄의 분리/회수가 쉽지 않다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 LiCl-KCl-UCl₃-NdCl₃ 시스템에서 산화제(K₂CO₃)를 이용하여 UCl₃를 산화물 형태로 전환한 후 전기화학적 방법을 이용하여 NdCl₃를 금속형태로 분리하는 실험을 실시하였다. 실험에 앞서, 이론적 평형계산을 수행하여 우라늄 염화물을 산화물로 전환하기 위한 실험조건을 결정하였다. 상기의 실험에서 LiCl-KCl 내 UCl₃는 첨가제의 주입량이 이론적 반응당량에 근접하였을 때 거의 대부분이 염내에서 염화물 형태로 존재하지 않는 것으로 나타났다. 이후 액체금속음극을 이용하여 NdCl₃를 금속형태로 전착시켰으며, 전착실험 후 투명한 용융상의 LiCl-KCl 공용염과 갈색의 우라늄 산화침전물이 존재함이 확인되었다. 이러한 결과들을 통해 LiCl-KCl-UCl₃-NdCl₃ 시스템에서 우라늄 및 희토류를 각각 분리할 수 있는 방안을 수립할 수 있을 것으로 판단된다.

중심단어 : 사용후핵연료, 파이로프로세싱, LiCl-KCl, UCl₃, NdCl₃, 분리

1. 서론

파이로프로세싱(Pyroprocessing)은 고온의 용융염(LiCl 또는 LiCl-KCl)을 전해질로 활용하여 전기화학적 방법으로 사용후핵연료에서 유효자원으로써 재사용이 가능한 U 및 TRU(transuranic)를 금속형태로 회수하는 공정이다[1-3]. 이러한 파이로프로세싱은 전처리, 전해환원, 전해회수(전해정련+전해제련) 등의 공정으로 구성되어 있으며, 재사용이 가능한 U 및 TRU 금속은 전해회수공정에서 회수된다[3]. 그러나 LiCl-KCl 공용염 내 희토류의 함량이 높을 경우에는 희토류의 공전착이 발생되어 재사용이 가능한 형태의 U 및 TRU 금속을 회수하는 것이 쉽지 않으며[4], 이를 위해서는 LiCl-KCl 공용염 내 희토류의 농도를 일정수준 이하로 낮추거나 희토류 핵종들을 공용염에서 분리할 수 있는 기술개발이 필요하다.

LiCl-KCl 공용염 내 희토류 염화물은 K₂CO₃와 반응하여 산화물 형태로 잘 전환된다[5]. 희토류 염화물과 같이 공용염 내에서 3가의 염화물 형태로 존재하는 UCl₃도 K₂CO₃와 반응하여 산화물 형태로 쉽게 전환시킬 수 있다. 반응을 통해 생성된 희토류 산화물은 아래 반응식과 같이 우라늄 염화물과 반응하여 염화물 형태로 전환되며 우라늄은 산화물 형태로 전환된다[6].

$$\text{RE}_2\text{O}_3 + 2\text{UCl}_3 = 2\text{RECl}_3 + \text{UO}_2 + \text{UO} \quad (\text{Gibbs free energy: } -55 \sim -38 \text{ kcal at } 500^\circ\text{C})$$

위의 결과들은 희토류 및 우라늄 염화물을 함유한 LiCl-KCl 내 K₂CO₃를 우라늄 염화물이 산화물로 전환될 수 있는 반응당량 수준까지 주입한다면 희토류는 공용염 내 염화물 형태로 잔류시키고, 우라늄 염화물을 산화물 형태로 분리할 수 있다는 것을 의미한다. 갈색의 우라늄 산화물은 공용염 내 불용성 화합물로 고체상으로 존재하기 때문에 침전 분리가 가능하며 공용염 내 잔류하는 희토류 염화물은 액체 금속음극을 이용하여 금속형태로 쉽게 전착시켜 분리하는 것이 가능하다[3]. 본 연구에서는 화학적 첨가제(chemical agent)를 이용하여 우라늄 염화물을 산화물 형태로 전환시켰으며 여기에 일련의 공정으로서 희토류 염화물을 전기화학적 방법으로 전착시켜 금속형태로 분리하는 실험을 실시하였으며, 이 결과들을 활용하여 LiCl-KCl-UCl₃-RECl₃ 시스템에서 우라늄과 희토류를 각각 분리하는 공정을 수립하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

본 연구에서 LiCl-KCl 공용염 내 UCl₃를 산화물 형태로의 전환반응 및 NdCl₃를 전기화학적 방법으로 전착시켜 금속으로 회수하기 위해 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 실험장치는 글러브박스, 전기히터, 반응기, 알루미늄 도가니, 모터, 교반기, 전극 등으로 구성되며, 목적에 따라 플랜지를 교체하여

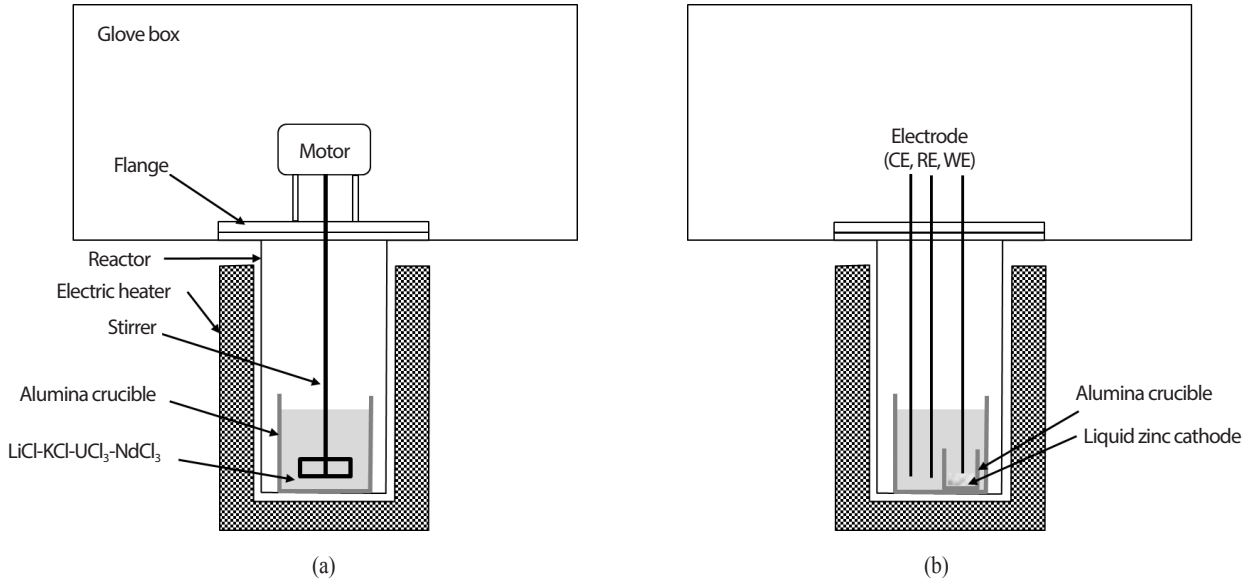


Fig. 1. Schematic diagrams of the experimental apparatus used in this study, (a) for conversion of UCl₃ to an oxide form, (b) for electro-deposition of NdCl₃ into a metal form.

사용할 수 있는 형태를 가지고 있다. 본 연구에서 사용되는 시료들은 염화물 형태로서 수분 및 산소와 반응이 쉽게 진행될 수 있기 때문에 비활성분위기에서 실험이 수행되어야 하며, 이를 위해 시료의 반/출입이 수행되는 플랜지 영역은 고순도 알곤가스(purity > 99.999%)로 분위기를 치환할 수 있는 글러브박스 내에 수반되도록 하였다. 전기 히터는 반응기 내부의 온도가 비교적 균일하게 가열되도록 하기 위하여 측면과 하부에 열선이 설치된 형태로 제작되었으며 최대 1,000℃까지 가열할 수 있다. 반응기는 STS 316 L 재질로서 직경 100 mm, 높이 300 mm의 규격을 가진 것이다. 용융염 및 액체금속용기는 알루미늄이나 도가니를 사용하였다. UCl₃의 산화물로의 전환반응이 효과적으로 잘 진행되도록 플랜지에 교반기를 설치하였으며, 상기의 반응을 종료한 후 전기화학반응을 이용한 NdCl₃의 전착반응을 위해 플랜지에 전극을 설치하였다. 작업전극(Working Electrode)은 1 mm 직경의 텅스텐 봉(Nilaco, 99.99%)을, 참조전극(Counter Electrode)은 3 mm 직경의 유리질탄소 봉(Alfa Aesar, 99.99%)을, 기준전극(Reference Electrode)은 한쪽 끝이 막힌 파이렉스(Pyrex) 튜브 내 1wt% AgCl-LiCl-KCl를 넣어주고 Ag 봉을 삽입하여 제작하여 사용하였다.

LiCl-KCl 공융염 내 우라늄과 희토류를 분리하기 위한 실험을 수행하기 위해 LiCl-KCl 공융염(Alfa Aesar, 99%, LiCl 몰비: 0.58)에 약 1.4wt% UCl₃를 첨가하였고, 사용후핵연료 내 희토류 중 함량이 가장 많은 Nd를 대표 핵종으로 선택하여 NdCl₃ (Alfa Aesar, 99.9%)를 약 4wt% 되도록 첨가한 후 500℃에서 용융시켜서 LiCl-KCl-UCl₃-NdCl₃ 모의시료를 준비하였다. 공융염 내 UCl₃를 산화물로 전환시키기 위한 화학적 첨가제로써 K₂CO₃ (Aldrich, 99%)를 사용하였으며, 아래의 식(1)을 기준으로 주입된 UCl₃ 몰수의 1.5배에 해당하는 양을 산출한 후 일정시간 간격으로 첨가제를 주입함에 따른 공융염 내 우라늄과 희토류의 농도변화를 관찰하고자 20분 간격으로 9번으로 나누어 첨가제를 등량으로 주입하여 실험을 수행하였다. 이 때 UCl₃의 산화물로의 전환반응에 대한 진행경과를 살펴보기 위해 각 단계별로 공융염 시료를 채취하였다.



UCl₃의 산화반응을 종료한 후 전기화학적 방법을 이용한 NdCl₃의 전착실험은 아연금속(zinc, Alfa Aesar, 99.9%)을 액체음극으로 사용하였으며, 공융염 내 Nd³⁺의 양(약 3.37 g)을

고려하여 필요한 총 전류량(전류효율 70% 기준 약 2680 mA)을 산출하여 6시간 동안에 전착반응이 완료될 수 있도록 인가전류(약 413 mA · h⁻¹)를 결정하여 실험을 수행하였다. 이때 액체음극의 전위는 Nd³⁺가 Zn 금속과 합금 형태가 아닌 고체로 전착되는 전위인 -2.1 V가 넘지 않도록 상한치를 설정하였다.

이상의 실험에서 얻어진 공용염 시료들은 증류수에 용해한 후 유도결합플라즈마 분광분석기(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES, Perkin-Elmer, Optima 8300)를 이용하여 U 및 Nd의 농도를 분석함으로써 첨가제 주입에 따른 공용염 내 UCl₃ 및 NdCl₃의 농도변화를 관찰하였고, 우라늄 침전물에 대해서는 화학적 구조를 살펴보기 위해 X-선 회절분석(XRD, Rikaku, Cu K α radiation)을 실시하였다.

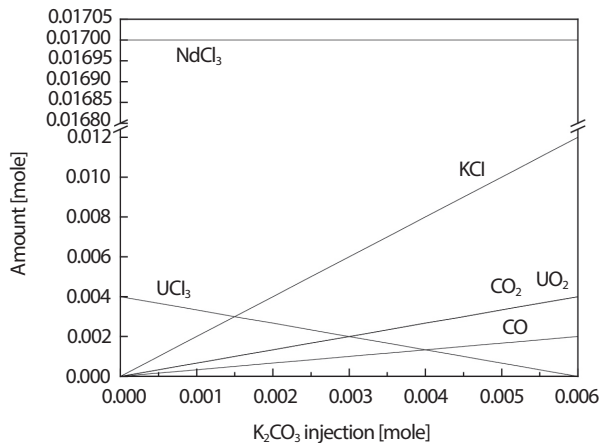


Fig. 2. Thermodynamic equilibrium calculation results of the conversion of UCl₃ into UO₂ using K₂CO₃ in LiCl-KCl-UCl₃-NdCl₃ system.

3. 결과 및 고찰

3.1 평형계산

LiCl-KCl-UCl₃-NdCl₃ 시스템에서 K₂CO₃ 주입에 따른 UCl₃의 산화물로의 전환반응을 수행하기에 앞서 자유에너지를 기반으로 열역학적 평형계산이 가능한 HSC-Chemistry 6.0 프로그램을 이용하여 본 연구의 실험조건하에 공용염 내 UCl₃의 산화물로의 전환반응에 대한 이론적 평형계산을 실시하였으며[7], 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 따르면, 첨가제인 K₂CO₃를 주입함에 따라 UCl₃가 산화물 형태인 UO₂로 전환되는 비율이 점차적으로 늘어나며, 반응당량에 해당하는 양의 K₂CO₃가 주입되었을 때 거의 대부분의 UCl₃가 UO₂로 전환되는 것으로 산출되었다. 반면, NdCl₃는 이 과정에서 다른 형태로 변화되지 않고 염화물 형태를 계속 유지하며 초기에 주입된 양이 변화되지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과들을 볼 때 Fig. 2는 식(1)의 반응결과를 그대로 보여주고 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과가 나온 이유를 살펴보기 위해 HSC-Chemistry 프로그램을 이용하여 Table 1에서와 같이 상기의 계산조건에서 발생 가능한 반응식을 도출하였다. Table 1에 나타낸 반응식들에 대한 자유에너지(Gibbs free energy) 값을 비교해 보면, UCl₃가 UO₂로 전환되는 반응인 식(1)이 가장 잘 진행되는 것으로 예측될 수 있다. 또한 본 연구의 실험조건은 식(1)을 기준으로 첨가제의 주입조건을 설정한 것이다. 따라서 자유에너지를 기반으로 열역학적 평형계산이 수행되는 HSC-Chemistry를 이용하여 본 연구의 실험조건하에 산출한 Fig. 2의 결과는 자유에너지가 가장 낮은 반응인 식(1)을 주요한 반응으로 인식하여 평형계산이 진행된 것으로 사료되며, 이러한 이유에서 Fig. 2의 결과가 식(1)의 반응결과를 그대로 보여주고 있는

Table 1. Gibbs free energies of reactions between NdCl₃, UCl₃, and K₂CO₃

Reactions	Gibbs free energy [kcal]
$UCl_3 + 1.5K_2CO_3 = UO_2 + 3KCl + CO_2(g) + 0.5 CO(g)$	-104.8
$UCl_3 + K_2CO_3 = UOCl + 2KCl + CO_2(g)$	-50.6
$NdCl_3 + 1.5K_2CO_3 = 0.5Nd_2O_3 + 3KCl + 1.5CO_2(g)$	-55.2
$NdCl_3 + K_2CO_3 = NdOCl + 2KCl + CO_2(g)$	-46.9

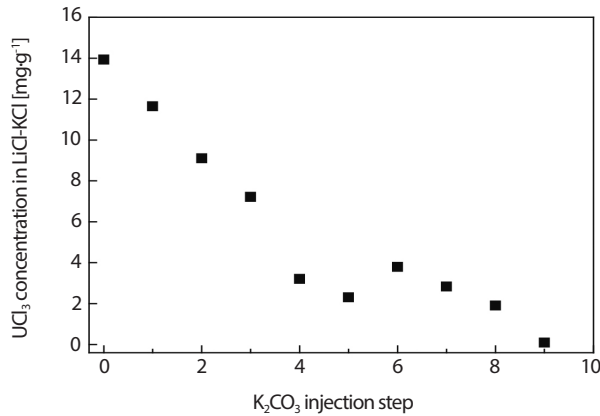


Fig. 3. Changes of UCl_3 concentration in LiCl-KCl melt according to K_2CO_3 injection steps.

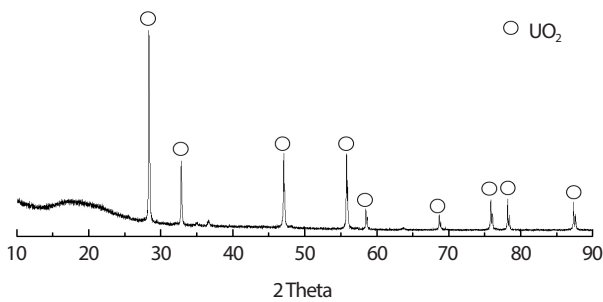


Fig. 4. XRD-patterns of insoluble materials in LiCl-KCl melt after the conversion test of UCl_3 into an oxide form.

것이라 판단된다. Fig. 2의 결과에서 특이한 점은 첨가제의 양을 단계적으로 나누어 주입하는 조건에서 산출된 결과이기 때문에 반응조건상 UOCl_2 이 생성될 수 있을 것으로 사료되었으나 UO_2 만 생성되는 것으로 평형계산이 산출되었다는 것이며, 실험에서 이러한 현상이 나타나는지에 대한 확인이 필요할 것으로 사료되었다.

3.2 UCl_3 의 산화물로의 전환

식(1)을 기반으로 설정한 첨가제의 주입량을 9단계로 나누어 등량으로 주입하면서 LiCl-KCl- UCl_3 -NdCl₃ 시스템에서 UCl_3 의 산화물로의 전환반응을 실시하였다. 이 과정에서 단계적으로 채취한 공용염 시료 내 U 및 Nd의 농도를

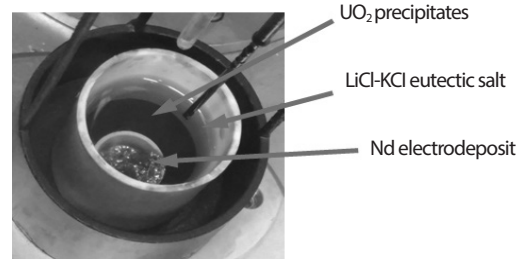


Fig. 5. A photo of the product after the electro-deposition of NdCl_3 into a Nd metal in LiCl-KCl melt.

분석하였으며, 이 분석자료를 이용하여 공용염 내 UCl_3 농도의 변화를 Fig. 3과 같이 산출하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 첨가제 주입 4와 5단계에서 산출된 값은 전체적인 경향에 벗어나는 결과를 보이고 있으나 전반적으로는 첨가제를 단계적으로 주입함에 따라 공용염 내 UCl_3 의 농도가 감소되어 첨가제 주입량이 반응당량에 도달하였을 때 거의 대부분이 공용염 내 불용성 화합물로 전환된 것으로 확인되었다. 이러한 전환반응에서 UCl_3 가 공용염 내 불용성 화합물로 전환된 효율은 약 99.3wt%였다. 첨가제를 단계적으로 주입할 때마다 전 단계까지 진행된 상태의 공용염을 관찰하였으며, 이 때 공용염 내에 갈색인 UO_2 로 예상되는 갈색의 불용성 입자들이 존재하였다. 전환반응을 종료한 후 갈색의 불용성 입자들을 채취하여 구조분석을 실시하였으며, Fig. 4에서와 같이 침전물은 UO_2 임을 확인하였다. 이와 같이 첨가제를 주입함에 따라 공용염 내 UCl_3 가 UO_2 로 전환되면서 공용염 내 UCl_3 의 농도가 감소되는 결과와 달리 단계적으로 채취된 공용염 내 Nd 농도를 기반으로 산출된 공용염 내 NdCl_3 의 농도는 초기 농도인 $38.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 을 비슷하게 유지하였다. 이는 상기 실험의 평형과정에서 NdCl_3 가 염화물 형태로 존재하고 있었음을 의미한다. 이상의 결과들은 종합해 볼 때 HSC-Chemistry를 이용하여 산출한 평형계산결과가 실험결과와 상당히 일치하였음을 알 수 있다.

3.3 Nd 전착

LiCl-KCl- UCl_3 -NdCl₃ 시스템에서 UCl_3 의 산화물로의 전환반응을 종료한 후 액체아연음극(LZC: liquid zinc cathode)을 이용하여 공용염 내 NdCl_3 의 전착실험을 실시하였으며, 종료 후 공용염의 형상을 Fig. 5에 나타내었다. 일반적으로

NdCl₃이 공융염 내 존재할 경우 남색을 띠게 된다. 그러나 Fig. 5에서 관찰되는 공융염은 투명한 것으로 확인되었으며, 이를 통해 대부분의 NdCl₃가 금속형태로 전착된 것으로 예상되었다. NdCl₃가 금속형태로 전착된 효율을 평가하고자 공융염 시료를 채취하여 공융염 내 NdCl₃의 농도를 분석하였으며, 그 결과 약 99.1wt%의 NdCl₃가 금속형태로 전착된 것으로 확인되었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 Nd 전해전착을 종료한 후 UO₂는 거의 대부분 침전된 상태로 반응용기 하부에 존재하였고, Nd 전착물은 액체금속음극의 용기 내에 합금으로 존재하였다. 따라서 UO₂는 침전분리를 이용하고, 전착된 Nd은 반응기에서 액체금속음극 용기를 회수함으로써 LiCl-KCl 공융염으로부터 각각 분리할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 LiCl-KCl-UCl₃-NdCl₃ 시스템에서 화학적 첨가제(K₂CO₃) 주입을 통한 UCl₃의 산화물로의 전환과 여기에 일련의 공정으로서 NdCl₃를 금속형태로 전착시켜 분리하는 실험을 실시하였으며, UCl₃는 UO₂ 침전물로, NdCl₃는 액체금속음극에 금속형태로 전착한 형태로 99wt% 이상 분리할 수 있음을 확인하였다. 이 결과들은 LiCl-KCl-UCl₃-RECl₃ 시스템에서 우라늄과 희토류를 각각 분리하기 위한 공정을 수립하는데 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 미래과학창조부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(원자력기술개발사업, 2017M2A8A5015079).

REFERENCES

- [1] K.R. Kim, D.H. Ahn, J.B. Shim, S. Paek, I.T. Kim, and Y. Jung, "Pyrochemical extraction analysis of an immiscible molten LiCl-KCl/Cd system", *J. Nucl. Chem.*, 304, 329-335 (2015).
- [2] D. Rappleye, S.M. Jeong, and M. Simpson, "Application of multivariate analysis techniques to safeguards of the electrochemical treatment of used nuclear fuel", *J. Nucl. Energy*, 77, 265-272 (2015).
- [3] H.S. Lee, G.I. Park, G.H. Kang, J.M. Hur, J.G. Kim, D.H. Ahn, Y.Z. Cho, and E.H. Kim, "Pyroprocessing Technology Development at KAERI", *Nucl. Eng. Technol.*, 43(4), 317-328 (2011).
- [4] P. Soucek, R. Malmbeck, E. Mendes, C. Nourry, and J.-P. Glatz, "Exhaustive electrolysis for recovery of actinides from molten LiCl-KCl using solid aluminum cathodes", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 286(3), 823-828 (2010).
- [5] H.C. Eun, J.H. Choi, T.K. Lee, I.H. Cho, N.Y. Kim, J.U. YU, H.S. Park, and D.H. Ahn, "Separation Characteristics of NdCl₃ From LiCl-KCl Eutectic Salt in a Reactive Distillation Process using Li₂CO₃ or K₂CO₃", *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, 13(3), 181-186 (2015).
- [6] Y.H. Kang, S.C. Hwang, H.S. Lee, E.H. Kim, S.W. Park, and J.H. Lee, "Effect of neodymium oxide on an electrorefining process uranium", *J. Mater. Processing Technol.*, 209, 5008-5013 (2009).
- [7] A. Roine. "Outokumpu HSC chemistry for windows", Pori, Finland (2002).