

AM, AEM 산화물들의 용융 LiCl에서의 분리 물성 측정

Measurements of Separation Properties of AM, AEM Oxides in Molten LiCl

오승철, 박병홍, 강대승, 서중석, 박성원
한국원자력연구소

요 약

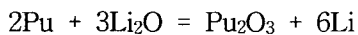
우라늄 산화물의 금속전환을 위해 고온 용융염 중에서 전기화학적 환원공정에 대한 관심이 고조되고 있다. 본 공정은 우라늄 산화물뿐만 아니라 다른 악티늄족 원소 산화물 및 일부 희토류원소 산화물 역시 금속으로 환원되는 장점을 가지고 있다. 이러한 금속산화물들은 독창적으로 고안된 일체형 음극 및 불활성 양극을 이용하여 금속으로 환원되며, 음극에서 발생된 산소 이온은 양극으로 전달되어 산화됨으로서 산소기체를 발생시킨다. 용융염 중에서 알칼리 및 알칼리토류 산화물에 대한 전기화학적 거동은 아직 완전히 밝혀지지 않았으며, 후행핵연료주기의 단위공정으로서 개발 중에 있다. 사용후핵연료의 열 부하는 주로 세슘 및 스트론튬에 의한 것으로, LiCl 용융염 중에서 세슘, 스트론튬 및 바륨 산화물에 대한 용해 속도 및 환원전위를 고찰하였다.

Abstract

Much attention has been given to an electrochemical reduction process for converting uranium oxide to uranium metal in molten salt. The process has the versatility of being adopted for reducing other actinide and rare-earth metals from their oxides. Using the metal oxide to be reduced as a integrated cathode designed originally and inert conductors as anodes, oxygen anions are removed from the cathode and oxidized at the surface of the anodes in a molten salt cell. However, the electrochemical properties of alkali and alkali-earth metal oxides in molten salt have not been investigated thoroughly, which made the process incomplete when it is considered as a unit process in a back-end fuel cycle. It is well known that cesium and strontium isotopes in spent fuel are main contributors for head load. The properties of cesium, strontium, and barium oxides such as the dissolution rates and reduction potentials in molten LiCl dissolving Li_2O are examined.

1. 서 론

고온 LiCl 용융염계를 이용한 대표적인 금속전환기술은 미국의 ANL 연구소에서 개발된 리튬공정으로, 650 °C의 LiCl 용융염계에서 산화물 핵연료와 Li 금속과의 환원반응을 이용하여 우라늄, 초우라늄 원소, 귀금속 원소들을 금속으로 전환하여 회수하고, 알칼리 및 알칼리토류 산화물은 LiCl과 반응하여 염화물 형태로 전환되어 용융염 내에 용해되며, 이 때 생성되는 Li₂O 역시 용융염 내에 용해된다. 650 °C의 LiCl 용융염 중의 Li₂O 용해도는 8.7 wt%이나¹⁾, 효율적으로 플루토늄을 환원하기 위해서는 Li₂O 농도를 3 wt% 이하로 유지해야 한다고 보고하고 있으며²⁾, Li₂O가 일정 농도 이상의 경우에는 다음과 같은 화학평형에 의해 환원되었던 플루토늄이 다시 산화되는 것으로 설명하고 있다.



이와 같은 이유로 LiCl 용융염 중의 Li₂O 농도를 허용치 이하로 유지하기 위하여 후속공정으로 Li₂O의 전기분해 공정이 추가되어야 하며, 회수된 Li 및 처리된 염은 다음 공정에서 재 사용한다. 그러나 LiCl 용융염 중의 핵분열생성물의 농도가 어느 수준에 도달하면 새로운 염으로 교체하고 사용한 염은 유리 및 제올라이트와 혼합하여 세라믹 형태로 만들어 폐기한다.

최근에 미국의 ANL과³⁾ 한국원자력연구소(KAERI)에서⁴⁾ 고온의 LiCl-Li₂O 용융염계에서 우라늄 산화물의 금속전환과 Li₂O의 전해반응이 동시에 진행되는 통합 반응메카니즘을 기초로 한 전기화학적 환원공정이 연구된 바 있으며, 기본 개념은 같으나 음극의 형태가 ANL에서는 스테인레스 스틸 망 내부에 UO₂ 펠렛을 충전한 개념이며, KAERI에서는 다공성 마그네시아 필터 내부에 U₃O₈ 분말을 충전한 개념이다. 그러나 지금까지 알칼리 및 알칼리토류 산화물에 대한 전기화학적 거동이 알려진 바 없어 본 연구에서는 대표적인 고방열 핵종인 세슘, 스트론튬 및 바륨 산화물에 대한 용해속도 및 환원전위를 고찰하였다.

2. 실 험

가. 실험 장치

본 실험장치는 그림 1과 같이 저항식 가열로, 2중 반응기로 구성된 금속전환 반응관, cathode 및 anode 전극, 아르곤 가스 공급장치로 구성된다. 금속전환 반응관은 내·외부 반응기 사이에 세라믹 도가니를 설치하여 외부의 전기적 노이즈를 차단하도록 하였다. 특히 내부 반응기는 LiCl 용융염계에서 비교적 내부식 특성이 있는 고밀도 마그네시아 도가니를 사용하였고, 흡수성이 큰 LiCl과 Li₂O는 불활성 분위기의 밀폐된 조건에서 내부 반응기로 공급이 가능하도록 하였다. 금속전환 반응장치의 상단 부분에는 증발된 LiCl의 응축과 반응기의 냉각을 위해 cooling jacket을 설치하였다. 금속전환 셀은 다공성(pore size: 6 μm) 마그네시아 필터, 우라늄 및 알칼리 산화물과 스테인레스 스틸 재질의 conductor로 구성된 일체형 cathode 전극, ø6 mm 백금튜브의 anode 전극 및 ø3 mm 백금봉의 reference 전극으로 구성된다. anode 전극은 중앙 cathode 전극으로부터 20 mm 지점에 180°각도로 2 개의 전극을 설치하였다. 그리고 금속전환 셀의 상단 플랜지에는 K type의 열전대, 산화전극에서 발생된 산소가스를 외부로 동반 배출하기 위한 아르곤 가스 공급 및 배출장치와 반응단계에서 발생된 산소의 농도를 측정하기 위한 장치를 설치하였다. 금속전환 셀은 반응 종료 단계에서 생성된 우라늄 금속의 산화방지과 용융염 계면으로부터 열전대와 anode, cathode 전극을 밀폐조건에서 분리가 가능한 connector를 사용함으로써 불활성 분위기를 유지하도록 하였다.

나. 실험방법

본 실험은 크게 두 가지 내용으로 수행되었다. 먼저 각 산화물들의 용융염에 대한 물리화학적 특성을 측정하기 위해 전류가 흐르지 않는 조건에서 산화물의 용해도 및 용해 속도를 측정하였으며 이 후 동일한 조건에서의 전기화학적 물성 측정을 위한 cyclic voltammetry를 수행하였다. 알칼리 및 알칼리토류 산화물과 U_3O_8 분말은 아르곤 분위기의 글로브박스 내에서 무게를 측정하고 혼합한 후 다공성 마그네시아 필터에 충전하였으며, 내부반응기에 충전된 LiCl은 상온, 300 °C 및 650 °C의 온도 조건에서 불활성가스인 아르곤 가스의 충전 및 배출 과정을 통해 흡착된 수분 및 수화물을 완전히 제거하였다. 그리고 LiCl-Li₂O 복합용융염은 650 °C의 LiCl 용융염에 일정량의 Li₂O를 투입, 일정 시간 용해하여 제조하였다. 알칼리 및 알칼리토류 산화물이 LiCl과 반응하여 마그네시아 필터의 기공을 통해 용융염 매질로 용해되는 속도를 측정하기 위해 양극 및 음극에 전원을 공급하지 않고 5 시간 간격으로 시료를 채취하였다. 채취된 시료의 일부는 증류수에 용해하여 페놀프탈레인 지시약과 0.1 N HCl 용액으로 적정하여 Li₂O 농도를 측정하였으며, 금속원소의 농도 변화는 AAS 및 ICP를 이용하여 원소분석을 통해 측정하였다. 10 mV/s의 cyclic voltammetry 방법을 사용하여 알칼리 및 알칼리토류 산화물의 환원 전위를 측정하여 Li 환원 전위와의 상대적인 위치를 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

세슘, 스트론튬 및 바륨의 산화물과 지지전해질인 LiCl은 650 °C에서 다음과 같이 반응함으로써 각각의 염화물과 산화리튬을 생성하는 것으로 알려져 있다.



스트론튬 산화물의 경우 지지전해질인 LiCl이 과량으로 존재하므로 실제 사용후핵연료에 포함되어 있는 스트론튬 산화물은 평형 이동에 의해 대부분 용융염 속으로 용해되어 나오는 것으로 알려져 있다.

세슘, 스트론튬 및 바륨 산화물의 용해도를 측정하기 위하여 순수한 각각의 산화물을 마그네시아 필터에 충전하여 용융염 내에서의 농도 변화를 관찰하였다. 그림 2에서는 용해도 표시에 사용되는 몰랄 농도로 환산된 변화 추이를 표시한 것으로 세슘과 바륨 산화물은 약 20 시간에 포화 농도에 도달하였으며 이 때 각각의 몰랄 농도는 0.092 m과 0.128 m로 나타났다. 반면 스트론튬 산화물은 약 40 시간 경과 후 0.191 m의 용해도를 나타내었다.

세슘, 스트론튬 및 바륨 산화물이 LiCl과 반응하여 용융염 매질로 용해되는 속도 및 반응 생성물인 Li₂O 농도의 영향을 평가하기 위해 LiCl-3 wt% Li₂O 및 순수한 LiCl 용융염 중에서 실험을 수행하였다. 마그네시아 필터는 U_3O_8 5 g과 각 산화물 0.5 g으로 충전하였으며 이는 실제 사용후핵연료의 조성비에 대해 상당히 과량의 알칼리, 알칼리토 금속으로 혼합산화물을 구성한 것이다. Cs_2O 의 경우에는 그림 3(a)에서 보인 바와 같이 Li₂O의 존재 여부에 관계없이 약 30 시간 이후에 농도 변화가 없었으며, 이 때의 금속이온의 농도는 0.26 wt%였다. 이는 큰 음의 값인 반응 Gibbs 자유에너지 계산 결과를 실험적으로 확인한 것이다. SrO 및 BaO의 경우에는 그림 3(b), 3(c)에서 보인 바와 같이 Li₂O를 첨가한 경우에는 50 시간이 경과한 후에도 지속적으로 증가하는 추세를 보이나 3 wt% Li₂O의 경우에 BaO는 약 40 시간이 경과한 후 농도가 일정하게 되었으며, Li₂O 농

도의 영향으로 용융염 내로의 용출 속도가 현저히 떨어지는 것을 알 수 있었다. 실제 전기화학적 환원 공정은 50 시간 보다 더 빠른 시간에 종료됨으로 본 실험에서는 이 후 농도 변화의 측정은 수행하지 않았다.

전기화학적 환원 공정은 Li 이온의 환원과 생성된 Li 금속과 산화 우라늄의 화학적 환원의 연속 반응으로 알려져 있으며 앞 선 실험에서 측정된 바와 같이 각 산화물은 용해되어 이온으로 존재 하며 용융염 내로 용출된 Cs^+ , Sr^{2+} 및 Ba^{2+} 들은 Li^+ 와 경쟁적으로 환원을 하게 되므로 공정 효율을 떨어뜨릴 개연성이 있다. 그러므로 cyclic voltammetry 실험을 통해 각 Li 이온에 대한 각 금속 이온의 상대적 환원 전위를 측정하였다. 용융염 내의 Li_2O 농도는 동일한 3 wt% 조건에서 각각의 cathode를 구성하여 10 mV/s의 주사속도로 실험을 수행하였으며 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 1과 2로 이어지는 환원 곡선은 각 물질에 대해 정확히 구분하기 어려웠으나 상대 산화 곡선인 1'과 2'을 통해 각 금속의 환원 전위를 유추할 수 있었다. 전압-전류 곡선은 1'에서 U_3O_8 - Cs_2O 및 U_3O_8 - SrO 계에서만 큰 봉우리를 보이며 이는 Cs^+ 와 Sr^{2+} 의 환원 전위가 1에 위치함을 나타낸다. 반면 용융염 내에 공통적으로 포함되어 있는 Li의 산화는 2'에서 모든 곡선에 나타났다. 또한 U_3O_8 - BaO 계의 경우 U_3O_8 특성곡선과 유사한 거동을 보이며 이는 Ba^{2+} 와 Li^+ 의 환원전위가 서로 근접하여 2에 표시되기 때문인 것으로 생각된다. 실제 공정 운전 조건은 2의 전위 보다 더 cathodic한 조건에서 이루어지며 이 때 각 이온들의 거동에 대한 연구는 본 연구에 이어 수행 될 예정이다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부의 원자력 중장기 연구개발 사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. E. Battles et al., ANL-94/15 (1994).
2. E. J. Karell et al., CONF-9606116-12 (1996).
3. K. Gourishankar et al., Electrochemical Reduction of Metal Oxides in Molten Salts in Light Metals 2002, ed., W. A. Schneider, (Warrendale, PA: The Minerals, Metals, and Materials Society, February 2002), 1075-1082.
4. J. M. Hur et al., Proc. of WM'03 Conference (2003).

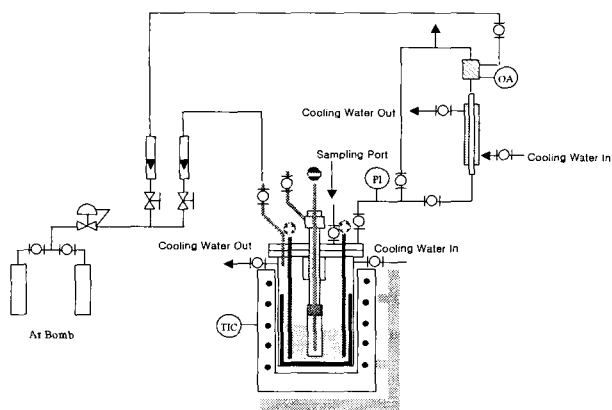


Fig. 1. Experimental apparatus.

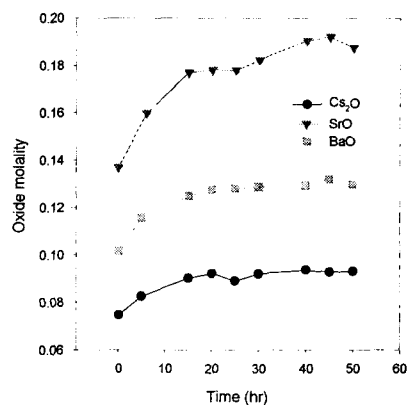


Fig. 2. Change of oxide molalities in molten LiCl.

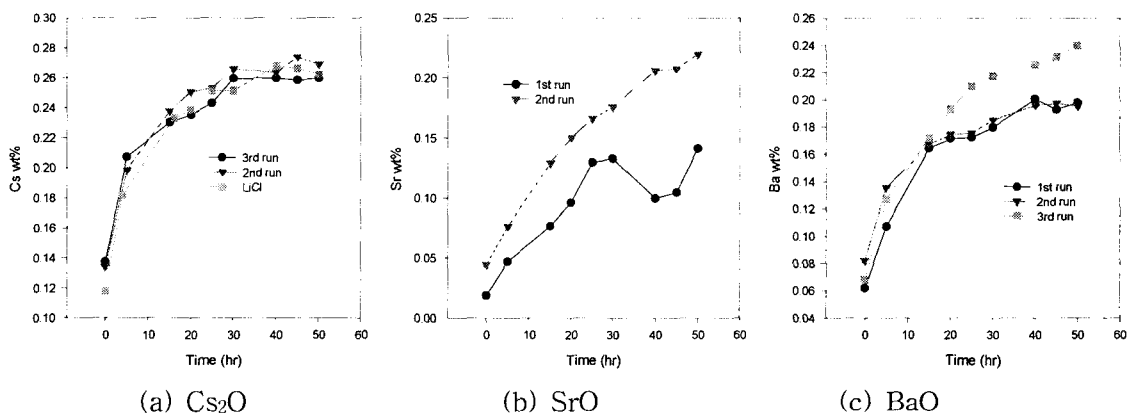


Fig. 3. Concentration change in molten LiCl.

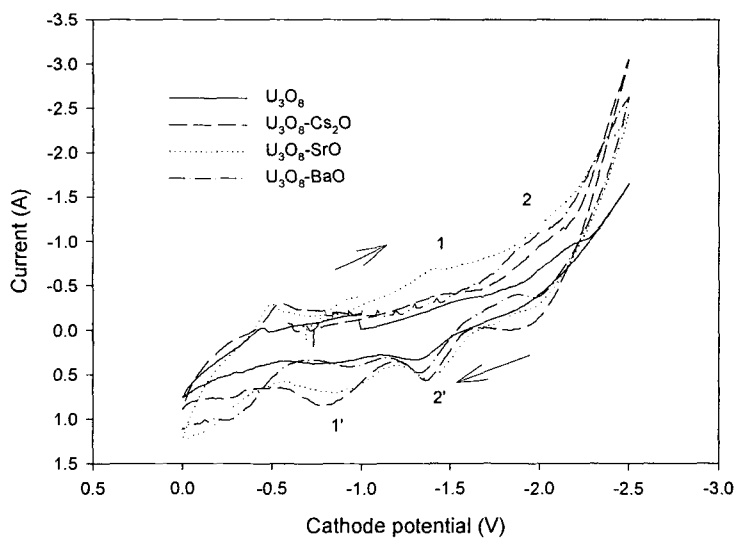


Fig. 4. CV diagram of $U_3O_8-M_xO$ cathode in molten LiCl.