

Analysis of AM and AEM Oxides Behavior in a SF Electrolytic Reduction Process

사용후핵연료 전기환원 공정에서의 알카리,
알카리토 금속 산화물들의 거동 분석

Byung Heung Park, Dae Seung Kang, Chung Seok Seo and Seong Won Park
Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duck-Jin Dong, Yusung-Ku, Daejeon

박병홍, 강대승, 서중석, 박성원
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

Abstract

As a basic study for nuclides behavior and distribution in a metalization process by electrolytic reduction which is a key unit process of the advanced spent fuel conditioning process (ACP), electrochemical properties of high heat-generating alkali and alkali earth oxides in molten salt were measured and the behavior of those elements were analyzed. The reduction potentials of Cs, Sr, and Ba in a molten LiCl-Li₂O system were more cathodic than that of Li and closely located one another. Thus, it is expected that the alkali and alkali earth would not hinder the reaction mechanism which is via lithium reduction. Alkali and alkali earth metals are likely to recycle into molten salt when the process is operated beyond metal reduction potentials and the effect of electric current on the mass transport is also determined by measuring the metal concentrations in the molten salt phase at different current conditions.

Key words : Spent Fuel, Electrolytic Reduction, Alkali Oxide, Alkali Earth Oxide, Molten Salt, Reduction Potential

요약

사용후핵연료 차세대 관리공정의 주된 단위 공정인 전기 환원에 의한 금속 전환 공정에서의 핵종 거동 및 분포에 관한 기초 연구의 일환으로 고방열성 핵종인 알카리, 알카리토 금속 산화물들의 고온 용융염에서의 전기 화학적 특성을 측정 분석함으로써 전기 환원 공정에서의 거동을 예상하였다. LiCl-Li₂O 용융염계에서 Cs, Sr 및 Ba은 Li 보다 높은 전위에서 환원되며 환원 전위는 서로 근접해 있는 것으로 측정되었다. 이에 따라 사용후핵연료의 전기 환원 과정에 Li 환원을 매개로 한 반응 메커니즘에 저해를 일으키지 않을 것으로 예측되었다. 알카리, 알카리토 금속의 환원 조건에서 공정이 운전될 경우 자유에너지 변화의 계산을 통해 알카리, 알카리토 금속이 용융염으로 재순환됨을 확인 하였으며 전류 범위에 따른 금속 원소의 농도 변화를 측정하여 알카리, 알카

리튬 금속의 물질 전달에 대한 전류의 영향을 평가하였다.

중심단어 : 사용후핵연료, 전기환원, 알카리 산화물, 알카리토 산화물, 용융염, 환원전위

1. 서 론

한국원자력연구소에서 개발하고 있는 사용후핵연료 차세대 관리공정에서는 PWR 산화물 SF의 부피저감과 방사능 및 발열량 감소를 통해 장기저장의 효율성 증대와 사용후핵연료의 가용성 확보를 위하여 전기환원을 주요 공정으로 하는 conditioning 공정을 확립 추진하고 있다. 전기환원 공정에서는 건식분말화공정을 거친 산화물 사용후핵연료의 구성 성분들이 일체형 환원전극(cathode) 내에 충전되어 고온 용융 LiCl-Li₂O계에서 전기적, 화학적 환원 분위기에 놓여지게 된다. 이 때, 각 구성 성분은 용융염에 대한 화학적 반응 특성 및 전기적 퍼텐셜 차이에 의해 각기 안정적인 형태로 변화하며 그 결과 크게 세가지 최종적 형태를 예상할 수 있다. 첫번째로는 U 및 TRU 원소들로 산소 원자를 잃어 환원된 금속 형태로 환원전극을 구성하는 다공성 필터 내에서 회수되어 전해정련 공정으로 보내지는 것들이다. 두번째는 전기적 환원 과정이 종결되었을 때 용융염에 용해되어 용융염과 함께 재순환 되는 알카리 및 알카리토 금속 계열 원소들로 용융염의 재순환 이전 일정 수준의 농도를 유지시킬 목적으로 제거된다. 마지막으로 희토류 원소들은 산화리튬과 상호 작용을 통해 일부는 반응하여 염화리튬에 소량 용해되며 나머지는 환원전극 내에 잔존하게 된다. 고방열성 핵종인 Cs과 Sr은 알려진 바와 같이 발열량과 방사능이 다른 핵종에 비해 상당히 큰 주요 제거 대상 핵종들이다. 리튬 환원 공정에서 이들 핵종의 산화물들은 염화리튬과 반응함으로써 염화물로 전환되는 것으로 보고[1]되고 있다.

용융염에서 산화물 사용후핵연료를 금속 리튬과 접촉시킴으로서 환원된 금속 형태를 얻는 리튬 공정은 외부로부터 가해지는 반응 추진력(driving force) 없이 평형 상태로 진행되어 내부 반응 추진력이 지속적으로 감소되는 단순 과정인 반면 전기 환원 공정의 경우에는 외부로부터 일정한 전기적 추진력이 계에 부여되므로 공정 조건을 화합물들의 최종적 평형 조건과 일정한 차이로 유지시킬 수 있는 시스템이다. 그러므로 전기 화학적 환원 공정에서 AM, AEM 산화물들의 거동은 단순 화학 반응이 진행되던 리튬 환원 공정과는 다른 양상을 보일 것이 예상되며 리튬 환원 금속 전환 공정에서는 고려되지 않았던 AM, AEM의 환원 전위와 같은 전기 화학적 물성에 대한 연구는 필수 불가결하게 된다.

본 연구에서는 전기 환원 금속 전환 공정의 일체형 환원전극에서 용융염으로 용출되어 나오는 알카리, 알카리토 금속 원소들의 공정 조건 하에서의 환원 전위를 측정하여 일체형 환원전극에서 발생하는 AM, AEM의 전기 화학적 거동을 규명하고자 하였다. 이와 함께 전류밀도와 같은 공정 변수에 따른 금속 산화물의 물질전달 거동을 파악하고자 하였다.

2. 알카리, 알카리토 금속 산화물들의 환원 전위

AM, AEM 산화물들이 LiCl 용융염 전기 환원 조건에서 겪게 되는 분위기는 리튬 환원 공정에서와 동일하게 용융 LiCl과 접촉함으로써 발생하는 화학 반응 및 cathode에 충전되어 있는 분말 사이에 존재하는 용융염으로 용해되어 농도차에 의해 cathode 밖으로 용출 되어 나가는 물리화학적 분위기와 전자의 흐름에 의한 전기화학적 환원 분위기로 구분 할 수 있다. 산화수 변화를 동반하는 전기화학적 과정에 필요한 에너지 변화는 전기적 퍼텐셜에 의해 발생하며 $\Delta G = -nFE$ 의 관계를 갖고 있다. Table 1에서는 본 실험의 대상 물질인 Cs₂O, SrO 및 BaO와 각 산화물들과 용융 LiCl에서의 반응 생성물인 염화물들의 표준 분해 전위를 공정 온도인 650°C에서 나타내었다.

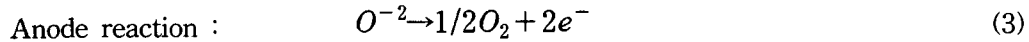
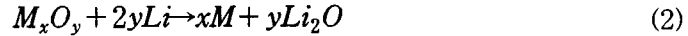
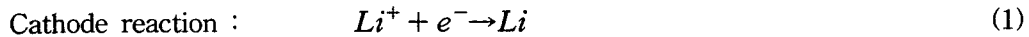
Table 1에서 Cs₂O의 분해 전압이 가장 낮은 것으로 표기되었지만 이는 고체 상태의 값을 공정 온도로 외삽한 가상적인 표준 상태를 기준으로 계산하여 나온 값이기 때문이다. 그러므로 실제 공정에서 Cs₂O는 순수한 액체로 존재하지 않으며 용융 LiCl에 용해되어 해리되면 각기 상대 이온으로 싸여 안정한 형태로 존재하게 된다.

Table 1. Standard State Decomposition Potentials at 650°C

Reactions	ΔG(kJ/mol)	E(V)
Li ₂ O(s) → 2Li(l)+½O ₂ (g)	477.1714	-2.4728
LiCl(l) → Li(l)+½Cl ₂ (g)	333.8291	-3.4599
Cs ₂ O(l)* → 2Cs(s)+½O ₂ (g)	222.2282	-1.1516
CsCl(s) → Cs(s)+½Cl ₂ (g)	353.6578	-3.6654
SrO(s) → Sr(s)+½O ₂ (g)	498.9912	-2.5853
SrCl ₂ (s) → Sr(s)+Cl ₂ (g)	683.7514	-3.5433
BaO(s) → Ba(s)+½O ₂ (g)	465.7898	-2.4138
BaCl ₂ (s) → Ba(s)+Cl ₂ (g)	711.7672	-3.6885

*Extrapolated value

산화물 사용후핵연료의 금속 전환 공정은 일종의 deoxidation 공정으로 cathode의 전위를 리튬 이온의 환원 전위 보다 더 cathodic하게 유지할 경우 deoxidant로 사용되는 Li₂O로부터의 Li 금속 환원과 환원된 Li 금속에 의한 화학적 반응에 따른 산화물 환원 반응의 연속 반응으로 해석된다.



우라늄과 TRU 산화물들은 식(2)에 의해 금속으로 전환되는 반면 용융염상에 용해되어 이온으로 존재하는 AM, AEM 원소들은 cathode에서 Li 이온의 환원반응과 경쟁을 하게 된다.

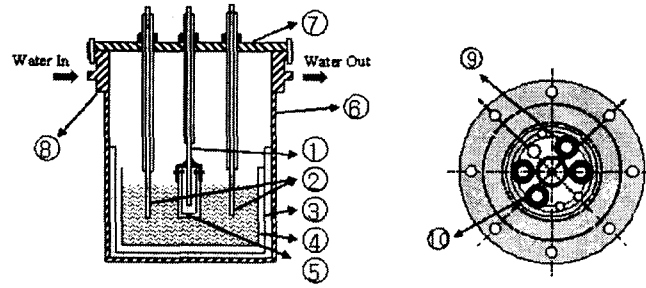
3. 실험장치 및 방법

3.1. 실험장치

고온 용융염에 비교적 안정한 것으로 알려진 마그네시아(MgO) 반응기와 외부 용기와의 열적 전기적 충격을 막기 위한 알루미늄 반응기의 2중 반응기로 구성된 실험장치는 Fig. 1과 같이 STS 재질의 용기에 담겨진다. STS 외부 용기 상부 플랜지는 전극을 설치 할 수 있도록 설계되었으며 용기 입구에는 반응기의 열이 설치된 전극 연결 부위로 전해지는 것을 막고 증발되는 염을 기벽에 응축시키기 위한 냉각수 자켓이 용기 외부에 설치되었다. 자켓 아래 부분은 저항식 가열로에 삽입되며 용융염에 담겨진 열전대에 의해 가열로의 온도를 조절하여 반응 온도를 유지시켰다.

반응기 상부 플랜지에는 전극들과 열전대가 삽입되며 반응 진행에 따른 용융염 조성을 분석하기 위한 샘플링 포트, LiCl 투입을 위한 시료 주입구와 반응 과정에 발생하는 기체를 반응기 밖으로 제거하기 위한 불활성 아르곤 가스 배관이 연결되었다.

Cathode에 충전되는 우라늄 산화물을 포함한 금속 산화물과 통전을 위해 직경 5mm의 STS conductor가 마그네시아 필터 홀더에 연결되었으며 홀더 위로 뺏어나와 반응기 외부의 전력 공급 장치에 연결된다. 내경 10mm 다공성 마그네시아 필터(평균 기공 지름 ~8μm)는 상부 측면에 구멍을 내어 홀더에 접속되어 고정된다. STS conductor와 마그네시아 필터 사이는 환원되어지는 금속



- ① Cathode ② Anode (Pt, $\Phi 6 \times 2$) ③ Alumina Container (70OD \times 4T \times 152H)
 ④ Magnesia Reactor (64OD \times 4T \times 118H) ⑤ Magnesia Filter (16OD \times 3T \times 80H)
 ⑥ STS Container ⑦ Flange ⑧ Water Jacket ⑨ Reference Electrode ⑩ Thermocouple

Fig. 1. Experiment Apparatus

산화물로 충전되어 conductor, 마그네시아 필터와 함께 일체형 cathode를 구성한다. 전도성과 고온 용융염에 대한 안정성을 고려하여 백금을 anode로 사용하였으며 cathode와의 전극 면적을 고려하여 직경 6mm의 백금 tube를 사용하여 두개의 anode를 제작 설치하였다. 각 전극의 전위 측정을 위해서는 기준 전극을 설치하여 3극셀을 구성해야한다. 용융염계 전위 측정을 위해 일반적으로 Ag/AgCl 또는 Ni/NiO와 같은 금속/금속 염화물 또는 산화물로 기준 전극을 제작 사용하지만 본 실험에서는 제작의 어려움과 전극 재생의 편의를 위해 anode와 동일한 재질의 3mm 백금 rod를 사용하여 준기준전극(quasi-reference electrode)을 제작 측정하였다. 기준전극, cathode, anode와 열전대는 반응 용기와의 전기적 독립성을 유지시키기 위해 반응 용기에 삽입되어 접촉되는 부분은 알루미늄 tube에 싸여 고정되었다. 전기 환원 과정은 반응기 외부에 연결된 potentiostat/galvanostat를 사용하여 통제되었으며 potentiostat/galvanostat는 컴퓨터와 연결되어 software를 이용 전압-전류 데이터를 저장하였다.

3.2. 실험방법

불활성 분위기 글로브 박스 내에서 실험 조건에 따라 일정 양(3~5g)의 우라늄 산화물(U_3O_8)과 AM, AEM 산화물들이 정량 혼합되어 마그네시아 필터에 충전된다. 마그네시아 필터는 cathode의 홀더에 부착되어 cathode를 구성하며 cathode와 다른 전극들은 반응기 상부에 고정 설치된다. 이후 반응 조건에 맞춰 정량된(~125g) LiCl을 주입구를 통해 반응기 내부로 투입한다. 반응기 내부는 기체 아르곤으로 치환되며 20여회의 purge과정으로 LiCl에 포함되어 있는 수분과 반응기 내부 산소를 지속적으로 제거한다. 가열로를 작동시켜 반응 온도 (650 $^{\circ}$ C)로 서서히 상승시키며 반응기 온도가 300 $^{\circ}$ C와 650 $^{\circ}$ C에 이르렀을 때 다시 한번 20여회 아르곤 가스로 purge를 수행하였다. 반응기 온도가 반응 조건에 안정화되었을 때 글로브 박스 내에서 3wt% 용융염이 되도록 정량한 Li_2O 를 LiCl 주입에 사용된 투입구를 이용하여 용융염 상으로 투입하였다.

Li_2O 용해에 필요한 약 2시간 경과 후 매 5시간 간격으로 용융염상을 석영관을 사용하여 약 0.8 ml 취해 증류수로 용해시킨 뒤 Cs 금속 원소는 원자 흡수 분광법(Atomic Absorption Spectrophotometry, AAS), Sr과 Ba 금속 원소는 유도 결합 플라즈마 분광법(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)을 이용하여 조성을 분석하였으며 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 시료내의 Li_2O 농도를 HCl 용액으로 적정 분석하였다.

4. 실험결과 및 고찰

전기환원에 의한 금속 전환 공정의 일체형 cathode에서는 계에 존재하는 모든 양이온들이 전자

를 얻기 위해 경쟁을 하게 된다. 그러나 전자를 얻어 금속으로 전환되는 원소는 각 금속 이온들의 환원 전위에 의해 결정된다. 양이온의 대부분을 차지하는 리튬 이온은 금속 전환이 이루어짐에 따라 산화물 전극이 금속 전극으로 변화되는 외부적 요인을 제외하면 이온 농도의 감소에 의한 환원 전위 변화는 거의 발생하지 않는다. 그러나 소량 존재하는 AM, AEM 이온들의 환원 전위는 무한 희석 상태를 표준 상태로 정의하지 않는 한 표준 환원 전위와 크게 어긋나게 된다. 그러나 무한 희석 상태에 대한 값은 실험적으로 측정하기 어렵기 때문에 공정 온도에서 순수한 액체 또는 과냉각된 액체 상태를 기준으로 하여 환원 전위를 측정하여 활동도 계수와 같은 열역학 물성들을 결정하는 것이 일반적이다. 이번 실험에서는 전기 환원에 의한 금속 전환 공정에서 AM, AEM들의 일체형 cathode에 대한 환원 전위를 측정하여 리튬 환원 전위에 대한 상대적인 위치를 파악함으로써 AM, AEM 원소의 용융염으로의 분리 가능성과 전기 환원의 진행에 따른 AM, AEM 산화물들의 용해 용출 과정에 의한 농도 변화 등 전기 화학적 거동을 확인하고자 하였다.

4.1. AM, AEM의 환원 전위 측정

일반적으로 금속 원소의 환원 전위는 전극의 성질, 기준 전극의 종류 및 전해질 내의 금속 이온의 농도와 종류에 의해 상대적으로 결정되며 대상 핵종인 Cs, Sr 및 Ba에 대한 용융염에서의 환원 전위에 관한 자료들은 상당히 부족한 편이다. 수용액상의 표준 상태 환원 전위 데이터[2]를 참조하면 Cs/Cs^+ , Sr/Sr^{+2} 와 Ba/Ba^{+2} 의 전위가 용융 LiCl계에서 상당히 가까이 있을 것으로 추정할 수 있으며 Li/Li^+ 에 비해 먼저 환원되는 것으로 예측할 수 있다. 그러나 금속 이온의 낮은 농도 영역이므로 대부분의 양이온을 차지하는 용융 LiCl-Li₂O의 Li/Li^+ 값과의 비교는 반드시 실험적으로 판단해야 한다.

고온 용융염계에서 환원 전위를 얻기 위해 정성적 및 반정량적 측정에서 매우 편리하며 전극 표면 또는 전극 표면 근방에서 어떠한 반응이 일어나고 있는가를 가장 직접적으로 파악할 수 있는 방법 중의 하나인 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 사용하였다. 각 실험은 U₃O₈과 14wt%의 금속 산화물로 이루어진 일체형 cathode를 650°C 용융 LiCl-3wt% Li₂O 전해액에서 0.0V 부터 -2.5V (vs. Pt)로 10mV/sec의 주사 속도로 순환하여 수행되었다. 주사 속도는 비슷한 계에서의 실험 방법들[3-5]을 참조하여 결정하였으며 얻어진 파형 분석을 위해 U₃O₈로만 충전된 일체형 cathode를 용융 LiCl-3wt% Li₂O 전해액과 순수 LiCl 전해액에서 각각 순환 주사하여 Fig. 2에 함께 나타내었다.

Fig. 2의 (a), (b) 및 (c)와 (d)를 비교하였을 때 각 곡선에서 (a), (b), (c)의 3, 4번으로 표시된 파형은 각각 Cs/Cs^+ , Sr/Sr^{+2} 와 Ba/Ba^{+2} 의 환원 및 산화에 의한 것임을 알 수 있다. 나머지 파형을 분석하기 위해 U₃O₈만으로 충전된 cathode로 순수한 LiCl 전해질계에서 실험한 Fig. 2(e)와 비교하면 약 -0.7V에서 나타나는 1번 파형과 이에 대응하는 산화 파형인 7번은 산화우라늄에 의한 거동이며 모든 그림에서 나타나는 것을 확인할 수 있다. 2, 5, 6번 위치에서 측정된 파형의 전기화학적 거동은 Fig. 2(e)에 굵은 실선으로 표시된 주사범위를 -1.8V까지 확장한 전압-전류 곡선과 Fig. 2(d)를 비교하여 결정하였다. Fig. 2(a)~(d)에서 공통으로 나타나는 2번 파형은 약 -1.6V 근처에서 발생하였으나 이를 확인하기 위한 (e)의 -1.8V 범위에서의 곡선에는 나타나지 않았으며 5, 6번 파형 또한 관찰되지 않았다. 이러한 실험 결과에 따라 2번은 Li/Li^+ 의 환원에 의한 거동이며 5, 6번은 각각 Li/Li^+ 의 산화와 전극으로부터의 탈착에 의해 생성된 것으로 판단된다. 또한 (d)와 (e)의 비교를 통해 LiCl-Li₂O에서의 Li⁺ 이온과 순수 LiCl의 양이온인 Li⁺는 다른 환원 전위를 갖는 것을 알 수 있는데 이것은 산화 리튬의 첨가 즉 산소 이온에 의해 Li⁺의 활성도가 크게 영향을 받기 때문이다.

반정량적인 CV 방법을 이용해 추정된 일체형 cathode에 대한 Cs/Cs^+ , Sr/Sr^{+2} 와 Ba/Ba^{+2} 의 환원 전위는 대략 -2.2V(vs. Pt)였으며 서로 근접해있었다. 반면 LiCl-3wt% Li₂O의 Li/Li^+ 환원 전위는 -1.6V 근처에서 나타났다. 그러므로 cathode 경쟁 반응에서 cathode 전위를 -1.6V와 -2.2V

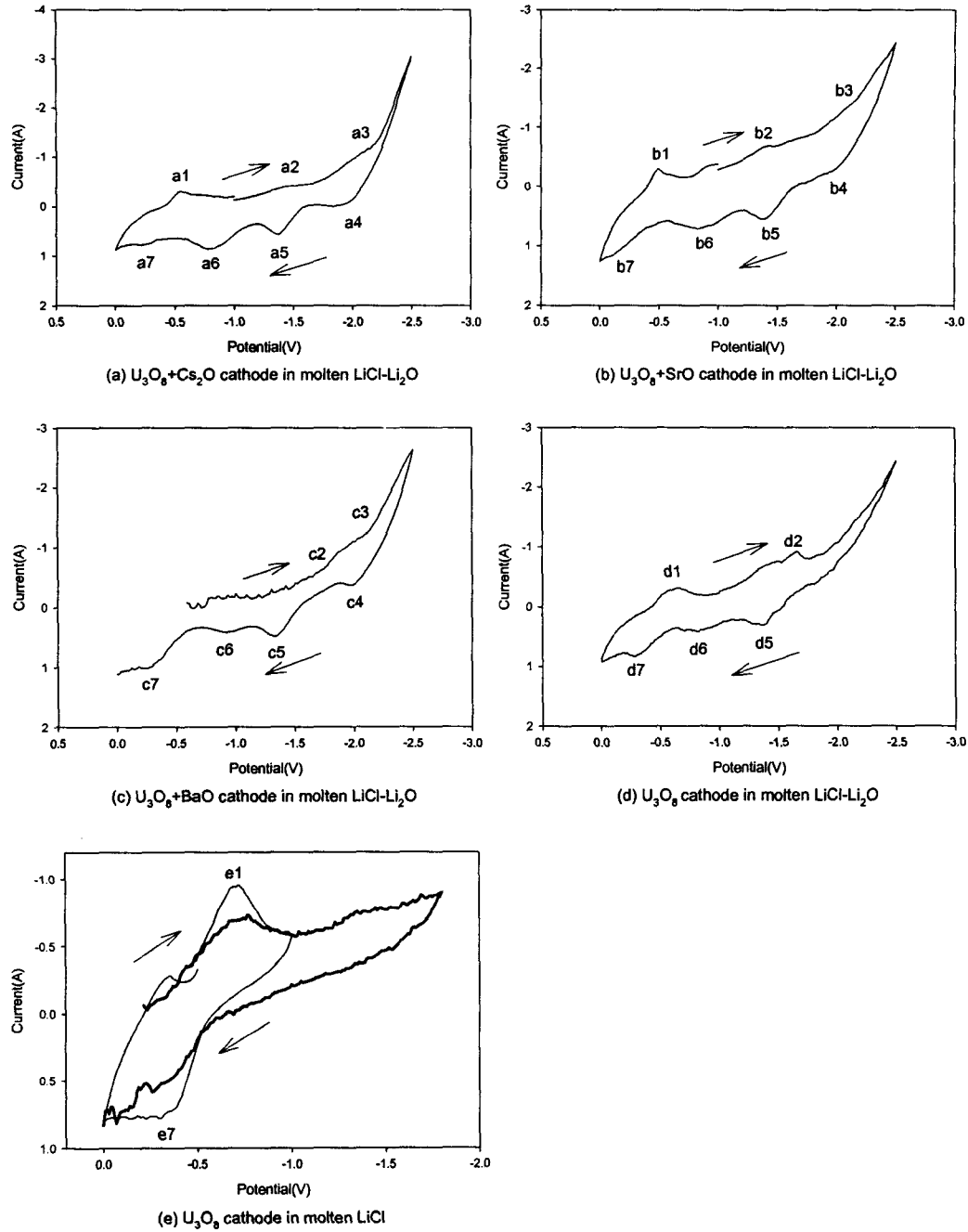


Fig. 2. Cyclic Voltammograms of U_3O_8 with (a) Cs_2O (b) SrO and (c) BaO in $LiCl-3wt\% Li_2O$ and U_3O_8 in (d) $LiCl-3wt\% Li_2O$ and in (e) $LiCl$

사이에서 유지한다면 Li^+ 만을 금속으로 환원시킬 수 있으므로 리튬의 금속 전환 반응을 Cs , Sr 및 Ba 의 환원에 의한 전류 효율 저하 없이 진행시킬 수 있다. 이러한 운전 범위는 실제 사용후핵연료와 같이 낮은 AM, AEM의 농도 영역에서는 더욱 크게 벌어지게 될 것이다. 그러나 cathode 전위가 Cs^+ , Sr^{+2} 와 Ba^{+2} 의 환원 가능한 영역에 들어서면 리튬 금속의 경우에서처럼 환원된 금속과 시스템내의 다른 물질들과의 화학 반응이 일어난다. 이 때 발생할 수 있는 반응에 대해 $650^\circ C$ 에서의 표준 상태 자유에너지 변화를 Table 2에 정리하였다.

Table 2에 제시된 계산 결과에 의해 cathode에 환원되어 금속 형태로 존재하게 되는 Cs 은 $LiCl$ 과 Sr 은 U_3O_8 , Li_2O 및 $LiCl$ 과 Ba 는 U_3O_8 , $LiCl$ 과 각각 표준 상태에서 반응하여 산화물 또는 염화

물로 전환 될 것이 예상된다. 그러나 생성된 산화물과 염화물은 용융 LiCl에 용해되어 다시 이온 상태로 존재하게 될 것이다. 이런 경우 Cs, Sr와 Ba는 금속 전환 메카니즘의 Li과 마찬가지로 cathode 근처에서 순환하게 되며 이런 현상은 우라늄 금속 또는 리튬 금속이 생성되는 반응들의 결과이므로 시스템의 전류 효율을 떨어뜨리지는 않는다. 그렇지만 용융염 속으로 용해되어 cathode로부터 제거되어야 하는 핵종들의 농도가 cathode 내에서 높아지므로 바람직하지 않은 결과를 초래하게 된다.

Table 2. Standard Reaction Gibbs Energy Change of Metals with Oxides and Chloride

Reactions	$\Delta G(kJ)$
$16Cs(l)+U_3O_8(s) \rightarrow 8Cs_2O(l)+3U(s)$	1169.7604
$2Cs(l)+Li_2O(s) \rightarrow 2Li(l)+Cs_2O(l)$	253.2109
$Cs(l)+LiCl(l) \rightarrow Li(l)+CsCl(l)$	-20.4764
$8Sr(s)+U_3O_8(s) \rightarrow 8SrO(s)+3U(s)$	-1030.6396
$Sr(s)+Li_2O(s) \rightarrow 2Li(l)+SrO(s)$	-21.8391
$Sr(s)+2LiCl(l) \rightarrow 2Li(l)+SrCl_2(s)$	-16.2234
$8Ba(s)+U_3O_8(s) \rightarrow 8BaO(s)+3U(s)$	-765.8252
$Ba(s)+Li_2O(s) \rightarrow 2Li(l)+BaO(s)$	11.2627
$Ba(s)+2LiCl(l) \rightarrow 2Li(l)+BaCl_2(s)$	-44.2405

4.2 전기 환원 공정에서의 AM, AEM 물질전달

공정 운전 조건이 앞서 언급한 Li^+ 의 환원 전위와 Cs^+ , Sr^{+2} , Ba^{+2} 의 환원 전위 사이에서 결정된 다면 비록 금속 이온들이 양의 전하를 지니고 있지만 cathode 외부로의 농도차에 의한 물질 전달을 크게 떨어뜨리지는 않을 것이 예상되었다. 그러나 전류의 임가에 따른 시스템의 대응이 순수 용해 용출 과정과는 다른 분위기에서 진행되므로 실험적으로 각 금속 원소의 물질전달 거동을 측정하였다.

Cs_2O 0.5g과 U_3O_8 5g으로 충전된 일체형 cathode에서 용융염으로 용출되는 Cs_2O 의 농도 변화 및 용융염 내에서의 Li_2O 농도 변화를 물리 화학적 과정이 발생하는 무전류 조건과 전기 화학적 조건이 부과되는 0.4A 정전류 조건에서 비교하여 Fig. 3를 얻었다. 전류의 흐름에 따라 Li_2O 의 분해가 진행되어 Li_2O 의 농도가 급격히 감소하는 반면 전류의 조건에 무관하게 Cs_2O 의 용출이 진행되는 것을 확인 할 수 있었다.

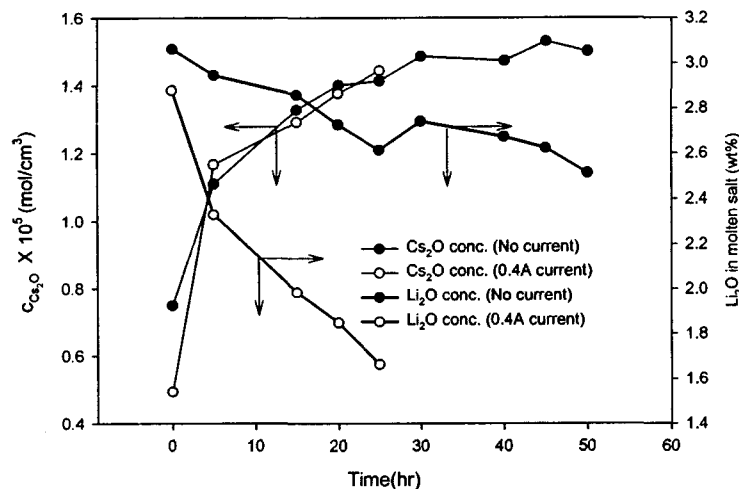


Fig. 3. Concentration changes of Cs_2O and Li_2O in molten LiCl from 9wt% cathode at no current and 0.4A constant current conditions

SrO계에 대해 수행한 앞선 Cs₂O계와 동일한 전류 영향 평가를 위한 비교 실험에서 SrO의 용출이 0.4A 조건에서 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. Fig. 4에서 보인 것과 같이 0.4A 조건의 실험 시작 후 5시간과 15시간에 분석된 SrO의 농도는 시료 제조 또는 분석에서 발생한 오차로 판단되며 타당하지 않은 거동을 나타낸다. 그러나 이 후 얻은 결과에 비추어 SrO 용출 속도 증가는 전하 이동에 따른 Li₂O 농도 감소에 기인하는 것으로 유추된다.

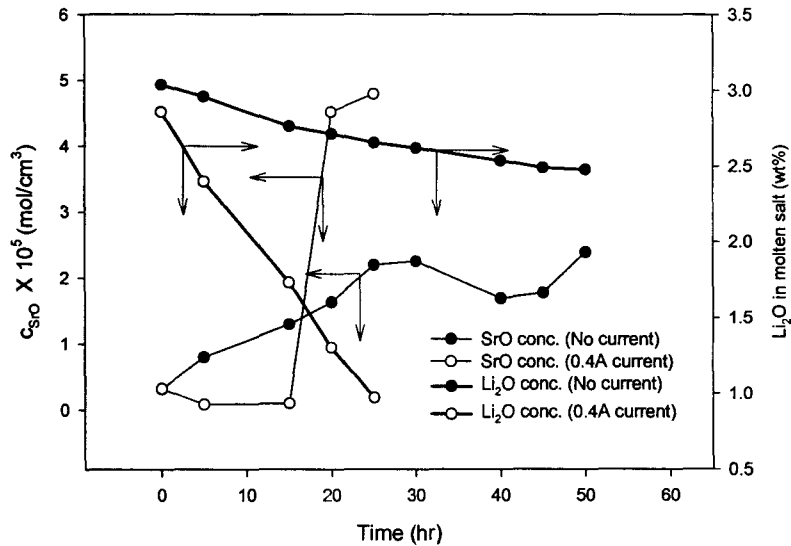


Fig. 4. Concentration changes of SrO and Li₂O in molten LiCl from 9wt% cathode at no current and 0.4A constant current conditions

이어서, Li₂O 농도에 의해 용출 속도가 영향을 크게 받는 SrO와 BaO에 대해 cathode의 조성을 낮춤과 동시에 낮은 전류 조건을 유지하여 공정 조건의 영향을 평가하기 위한 실험을 수행했다. 일체형 cathode에 U₃O₈ 5g과 SrO와 BaO 0.1g을 각각 충전하여 무전류 조건과 0.05A 저전류 조건에서의 농도 변화를 관찰하여 얻은 결과를 Fig. 5과 6에 각각 도시하였다. SrO와 BaO 모두 전류의 영향을 받지 않고 cathode로부터 용융염으로 용출되는 것을 알 수 있으며 이는 낮은 cathode 조성에서 Li₂O 농도 변화에 의한 금속 산화물의 반응 및 용출이 독립적임을 의미한다.

일체형 cathode의 전기 환원 공정에서 AM, AEM의 용출은 Li⁺의 환원 전위와 Cs⁺, Sr⁺², Ba⁺²의 환원 전위 사이에서 전류 밀도에 의존하지 않으며 고농도 SrO는 오히려 용출 속도가 증가하였다. 이는 Li₂O 농도에 SrO의 용출이 크게 의존하기 때문이며 실제 사용후핵연료에서와 같이 낮은 조성에서 AM, AEM 산화물들은 전류 효율의 저하 없이 용융염으로 용출되며 이는 전기장에 의한 금속 이온의 이동 보다 농도차에 의한 금속 이온의 확산 분포가 우세하게 일어난다는 것을 나타낸다.

5. 결론

산화물 사용후핵연료의 전기화학적 금속전환 공정의 일체형 cathode에 존재하는 AM, AEM 산화물은 용융 LiCl에 용해되어 제거된다. 용융 LiCl-3wt% Li₂O에서 반정량적인 방법에 의해 측정된 Cs, Sr, Ba의 환원 전위는 Li에 비해 cathodic한 것으로 측정되었으며 금속 전환 공정에서 공정 조건에 따라 금속 전환 과정에 저해를 가져오지 않을 것으로 판단되었다. 높은 전류 영역에서 Cs₂O의 용출은 전류의 영향을 받지 않았으며 SrO는 Li₂O 농도의 감소와 cathode 형태 변화에 의해 용융염으로의 물질 전달 속도가 증가하는 것으로 관찰되었다. 낮은 전류 영역에서는 금속 산화물의 용출이 전류 밀도에 대해 독립적임을 확인하였다.

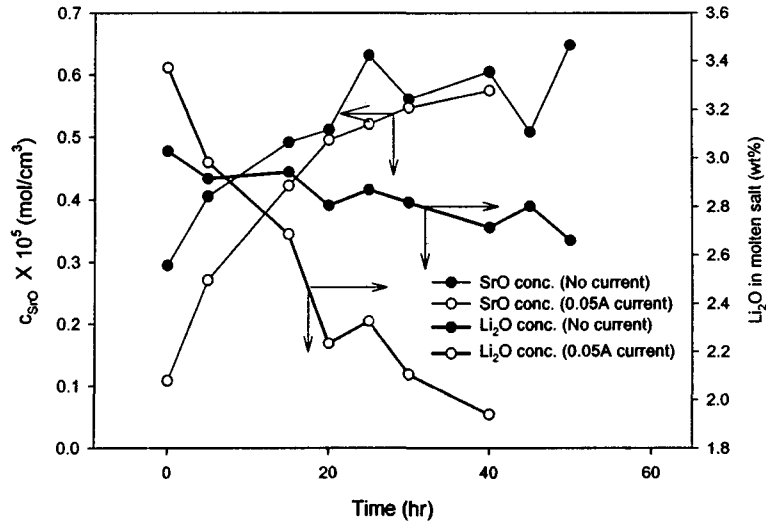


Fig. 5. Concentration changes of SrO and Li₂O in molten LiCl from 2wt% cathode at no current and 0.05A constant current conditions

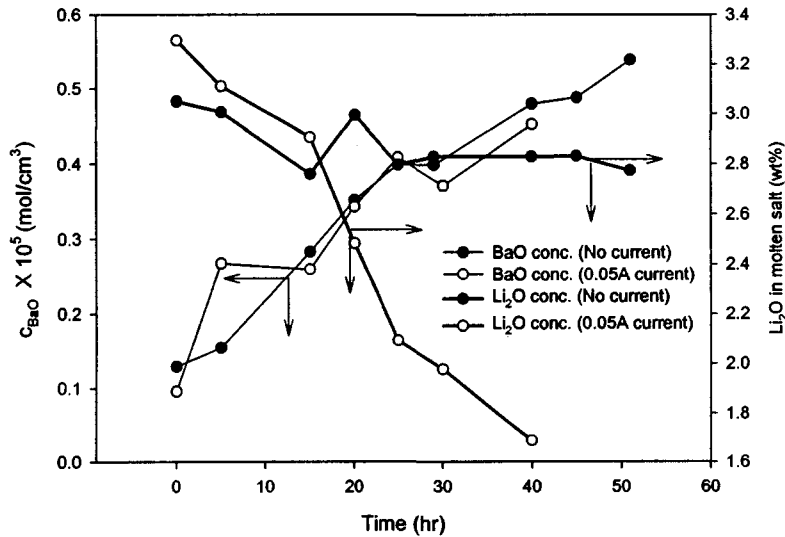


Fig. 6. Concentration changes of BaO and Li₂O in molten LiCl from 2wt% cathode at no current and 0.05A constant current conditions

일체형 cathode에서의 AM, AEM 산화물의 거동 분석을 통해 실제 산화물 사용후핵연료에서와 같이 AM, AEM의 낮은 조성에서는 AM, AEM 원소들이 금속 전환 공정에 저해를 일으키지 않으며 농도 차이에 의한 물질 전달이 전기장에 의한 금속원소의 이동 보다 우세하게 발생하는 것으로 판단된다. 이에 따라 전기 환원에 의한 금속 전환 공정 종료 시점에서는 리튬 금속 환원 공정에서와 동일하게 AM, AEM 원소의 대부분은 일체형 cathode로 부터 용출 되어 용융 LiCl에 분포하게 된다는 것을 실험적으로 결론지을 수 있었다.

참고 문헌

[1] M. Fujie, Y. Shoji, and T. Kobayashi, Proceedings of GLOBAL '95, (1995).

- [2] P. W. Atkins, "Physical Chemistry", 7th ed., Oxford, New York, (2002).
- [3] G. Z. Chen, D. J. Fray, and T. W. Farthing, *Nature*, 407, 361 (2000).
- [4] M. Kurata, M. Iizuka, T. Inoue, J. Serp, M. Ougier, and J.-P. Glatz, Korea-Japan Workshop on Nuclear Pyroprocessing, Seoul, October 23, (2003).
- [5] S. X. Li, S. D. Herrmann, M. F. Simpson, and D. R. Wahlquist, Proceedings of GLOBAL 2003, (2003).