

## Post Process Associated with the Electrochemical Reduction Process - Smelting of a Metal Product and Solidification of a Molten Salt

### 전해환원공정 관련 후처리공정 - 금속전환체 Smelting 및 용융염 고화

Jin-Mok Hur, Myoung-Soo Jeong, Won-kyoung Lee, Soo-Haeng Cho,  
Chung-Seok Seo, and Seong-Won Park

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O.Box 105, Yuseong, Daejeon, 305-353

허진목, 정명수, 이원경, 조수행, 서중석, 박성원  
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

#### Abstract

The processes for the smelting of a metal product and the solidification of a molten salt were developed respectively to treat the products from the electrochemical reduction process. The method for the separation of a metal product in a magnesia container from the residual salt and consequent smelting of it to a metal ingot by the multi step heating in vacuum was proposed. The new concept using a dual vessel and a salt valve was also suggested for the solidification of a molten salt into a regular size and shape which is suitable for the transport and measurement. The results obtained in the study will be applied to the design of the hot cell demonstration system of the Advanced Spent Fuel Conditioning Process of KAERI.

**Key Words** : Smelting, Metal Ingot, Molten Salt, Solidification, Magnesia

#### 요약

전해환원공정에서 발생하는 금속전환체와 용융염을 각각 smelting하고 고화시키는 공정을 개발하였다. 진공조건에서 다단계 가열에 의하여 마그네시아 용기에 담긴 금속전환체를 잔류 용융염과 분리하고 용융시켜 금속 잉곳을 제조하는 운전방법을 제시하는 한편, 금속전환체의 분석을 수행하였다. 전해환원 공정에서 감압이송된 용융염의 경우에는 이송과 계량에 적합하게 이중 용기와 염 밸브를 사용하여 일정 형상과 크기로 고화하는 신개념을 도출하였다. 본 연구의 결과는 한국원자력연구소 Advanced Spent Fuel Conditioning Process의 hot cell 실증시스템 설계에 적용되었다.

**중심단어** : Smelting, 금속 잉곳, 용융염, 고화, 마그네시아

#### 1. 서론

한국원자력연구소에서는 1997년 이래로 사용후핵연료 관리·이용 기술개발(Advanced Spent

Fuel Conditioning Process(ACP))에 대한 연구를 수행하고 있다 [1]. 공정의 개념은 산화물 형태 사용후핵연료를 고온 용융염에서 금속으로 환원시키는 과정에서 Cs, Sr 등의 고방열핵종을 염에 녹여 분리하고, 이를 통해서 사용후핵연료의 발열량, 부피 및 방사능을 1/4로 감소시키는 것이다. 최근 금속전환의 방법을 기존의 Li reduction 방법에서 LiCl-3 wt% Li<sub>2</sub>O 용융염상에서 전해환원시키는 방법으로 수정하고 2007년 hot cell 실증을 목표로 연구를 추진중이다 [2-4].

전해환원 공정의 결과물인 금속전환체는 금속 잉곳 형태로 만든 다음, 장기 저장이나 최종 처분 등의 목적에 맞게 후처리되어야 한다. 그런데 5 kgU/batch 규모의 전해장치에서 fresh U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>을 사용하여 전해환원 실험을 수 차례 수행한 결과, 금속전환체가 담긴 다공성 마그네시아 용기 내에는 ~40 wt%의 용융염이 잔류하고 있는 것으로 분석되었으며, 이 잔류 용융염은 금속전환체가 대기와 접촉하여 재산화되는 현상을 억제하는 역할을 하는 것으로 판단되었다. 그러나 금속 ingot을 제조하기 위해서는 염을 제거한 다음 용융시키는 과정이 필요하다. 본 연구에서는 전해환원장치에서 잔류염과 함께 다공성 마그네시아 용기에 담겨 이송된 금속전환체의 특성을 분석하는 한편, 금속 잉곳으로 제조하기 위한 운전조건을 제시하여 ACP hot cell 실증시스템 설계자료로 활용하고자 하였다.

전해환원 공정의 반응매질인 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염에 고방열 핵종인 Cs, Sr 등이 축적되면, 용융염 처리 공정으로 이송하여 고방열 핵종을 제거한 다음, 다시 전해환원공정으로 이송하여 재사용하여야 한다. 그런데 용융염은 대기 중에서 쉽게 조해되고 용융점(무수 LiCl의 경우에는 613 °C) 이하의 온도에서는 고화되는 특성을 가지고 있다. 따라서 용융염을 취급하는 공정은 이들 측면을 고려하여 설계 및 운전되어야 한다. 선행연구에서는 고온의 저장용기에서 용융된 염을 노즐을 통하여 원기둥 모양의 형틀(mold)에 붓고 일정 시간동안 방치, 냉각시켜 염 펠렛으로 제조하는 개념을 도출하고, 50 kg LiCl/batch 규모의 용융염 재순환용 펠렛 제조장치를 설계/제작하여 성능평가를 수행하였다. 그런데 저장 용기에서의 용융염 액위가 변함에 따라 노즐에서의 용융염 배출속도가 변하고 이에 따라 염 펠렛 크기 제어가 어려운 현상이 발생하는 한편, 부식에 의해서 밸브에 의한 노즐 개폐에 지장이 발생하였다. 이에 본 연구에서는 전해환원공정이 끝난 후 용융염을 용융염 고화장치로 감압이송하여 금속전환체와 용융염의 분리를 달성한 다음, 이중 용기와 염 밸브를 사용하여 용융염을 취급이 용이한 형태로 고화시켜 재사용을 위한 이송, neutron counter를 사용한 계량, Padirac Cask를 이용한 용융염 반출 등의 단위공정에서의 용융염 취급성을 향상시키고자 하였다.

## 2. 금속전환체 Smelting

사용후핵연료의 성분은 화학적 물성에 따라 다음과 같이 네 개의 그룹으로 분류될 수 있다: (a) 우라늄과 TRU, (b) 알칼리, 알칼리 토금속, Eu, Se, Te, (c) 희토류 (REE), 그리고 (d) 귀금속 (NM). 한국원자력연구소에서 수행한 실험실 규모 (5 kgU/batch) inactive test 결과에 따르면 우라늄 산화물은 전해환원 공정에 의하여 99% 이상 우라늄 금속으로 전환될 수 있다. 귀금속의 경우에도 쉽게 금속으로 전환될 수 있을 것으로 판단된다. 고방열 핵종인 알칼리, 알칼리 토금속의 경우에는 전해환원 과정에서 염화물로 전환되어 염상에 존재하게 되어 금속전환체로부터 분리되게 된다. 그런데 전해환원과정에서 사용후핵연료는 다공성 마그네시아 용기 내에 위치하게 되는데, 상기하였듯이 다공성 마그네시아 용기 내에는 ~40 wt%의 용융염이 잔류하므로 금속전환체의 smelting 과정에서는 전해환원 공정의 반응매질인 LiCl과 Li<sub>2</sub>O 뿐만 아니라 CsCl과 SrCl<sub>2</sub> 등의 휘발에 대해서도 고려하여야만 한다. 희토류의 경우에는 LiCl 용융염에서의 낮은 용해도 때문에 산화물 형태로 금속전환체에 동반하게 되는 것으로 판단된다.

Smelting에 영향을 미칠 것으로 추정되는 주요 대상물의 녹는점을 Table 1에 나타내었다. 알칼리와 알칼리 토금속의 염화물이 금속전환체와 그와 동반한 희토류 산화물보다 낮은 온도에서 용

용됨을 알 수 있다. 고온 진공가열에 의하여 염화물을 금속전환체와 쉽게 분리한 다음 염 트랩에 가두어 후속처리공정으로 이송할 수 있을 것으로 판단되었다. 이상기체를 가정한다면 휘발되는 양은 아래 식에 의해서 계산할 수 있다.

$$W = cP\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} = 0.0583P\left(\frac{M}{T}\right)^{1/2}$$

P : vapor pressure at T (torr)

M : molecular weight (g/mol)

T : temperature (K)

W : 초당 단위 면적 1 cm<sup>2</sup>에 부딪치는 기체량 (g · cm<sup>-2</sup> · sec<sup>-1</sup>)

Table 1. Melting Points of the Key Target Materials of Smelting [5]

U	Am	CsCl	SrCl <sub>2</sub>	LiCl	Li <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1132 °C	1173 °C	646 °C	868 °C	613 °C	1570 °C	>2000 °C

문헌값을 바탕으로 계산한 LiCl과 CsCl의 증기압 변화를 Fig. 1에 나타내었다 [6]. SrCl<sub>2</sub>의 증기압 변화에 대해서는 알려진 자료를 찾을 수 없었다. 950 °C에서의 LiCl과 CsCl의 증기압이 각각 12.32 torr와 30.68 torr이므로, smelting의 1단계 과정으로 950 °C의 온도에서 10 torr 이하의 진공을 유지한다면 염의 대부분을 차지하는 LiCl와 고방열핵종인 CsCl를 금속전환체로부터 제거할 수 있음을 알 수 있다.

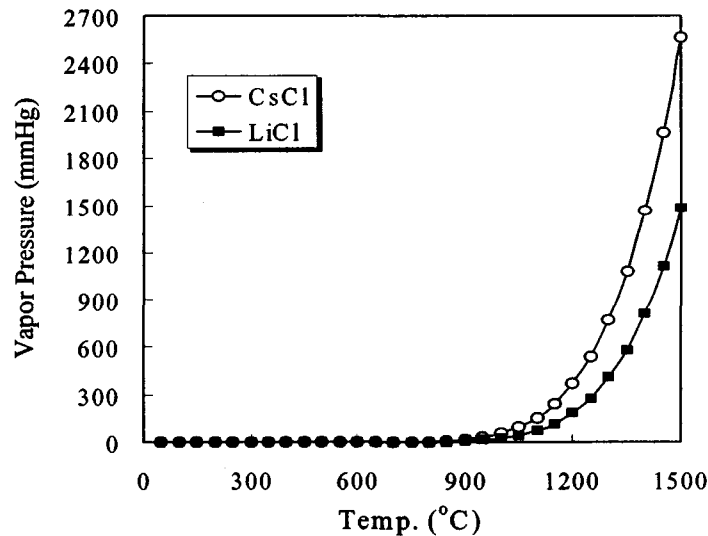


Fig. 1. Variation of vapor pressure of LiCl and CsCl as a function of temperature.

금속전환체의 경우에는 녹는점 이상의 온도에서 순조롭게 용해되어 mold에서 잉곳 형태로 제조될 것으로 기대되었다. 그런데 사용후핵연료에 포함된 악티나이드 원소 중 Am은 기상 기저상태에서 매우 안정한 5f<sup>7</sup>7s<sup>2</sup> configuration을 가지므로 고온에서 용융할 경우 상당량이 휘발될 수 있다. Trybus의 보고에 따르면, T>1400 °C와 진공 ~670 Pa의 조건으로 ANL-W에서 수행한 U-20% Pu-10% Zr-2.1% Am-1.3% Np의 injection casting에서 ~40%의 Am 손실이 관찰되었다 [7]. 따라서 1단계 과정으로 염화물을 휘발시킨 다음, 2단계로 1150 °C의 온도에서 Am 등의 휘발을 막기 위하여 상압에 약간 못 미치는 압력에서 금속전환체의 용융을 진행시켜야만 한다고 판단

된다. 그런데 휘발된 염은 다공성 마그네시아 용기의 기공을 통하여 smelter 외부로 배출되어 염 트랩에 모이게 된다. 본 연구에서는 surrogate 물질을 사용하여 Am 등의 휘발을 모사하는 한편, 염의 휘발이 다공성 마그네시아 용기에 미치는 영향에 대해서도 분석을 진행 중이다.

0.1 N HCl과 페놀프탈레인 지시약을 사용한 적정법으로 금속전환체에 포함된  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 양을 분석한 결과,  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 염의 ~20 wt%를 차지함을 알 수 있었다. 전해환원 반응에서 염내  $\text{Li}_2\text{O}$  농도는 3 wt% 미만이었다. 따라서 금속전환체와 동반한 잔류염에 존재하는  $\text{Li}_2\text{O}$  대부분은 전해환원 반응 과정에서 과량으로 생성되었던 Li 금속이 산소와 접촉하여 생성되었을 것으로 유추되었다. Table 1에서 알 수 있듯이 산화물 형태로 금속전환체와 동반하는 원소들은 녹는점이 매우 높으므로 1400 °C 이하로 설정하고 있는 금속전환체 용융온도에서는 용융되지 못하고 고체 상태로 존재하게 된다. U의 밀도가 19.07 g/cm<sup>3</sup>인데 반해서  $\text{Li}_2\text{O}$ 와  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 밀도는 각각 2.013 g/cm<sup>3</sup>와 6.51 g/cm<sup>3</sup>에 불과하다. 따라서 smelting 후  $\text{Li}_2\text{O}$ 와 희토류 산화물은 금속 잉곳 상부에 slag으로 존재하게 된다.

### 3. 용융염 고화

전해환원 장치에서 발생된 혼합용융염은 라인히터가 장착된 이송관과 고온 글로브 밸브로 이루어진 이송시스템을 이용하여 용융염 고화장치의 저장용기에 감압이송되게 된다. 선행연구에서는 중력에 의하여 노즐을 통하여 저장용기로부터 일정량 배출되는 고온 용융염이 원기둥 모양의 형틀에서 일정 시간동안 냉각되어 실린더 모양의 펠렛으로 고화되게 하였다. 그런데 두 가지 개선 보완 사항이 도출되었다. 즉, 1) 저장용기에서의 용융염 액위 변화에 따른 펠렛 크기 변화, 2) 염 배출 밸브 (stopper)를 닫았음에도 불구하고 관찰되는 노즐에서의 염 누출이다. 본 연구에서는 이를 해결하기 위하여 이중용기와 염밸브를 사용한 새로운 용융염 고화장치 개념을 도출하였다.

용융염 액위 변화에 따른 고화염 크기 변화에 대해서 살펴보면 다음과 같다. 용융염의 표면장력과 점도 영향을 무시한다면 노즐에서 용융염이 배출되는 속도는 에너지 보존법칙에서 유도된 베르누이 정리에 의해서 아래와 같이 계산 가능하다. 유체의 레이놀즈 수가 크면 contraction coefficient  $c$ 는 노즐의 형상에 의존하게 되고, 원형 노즐의 경우 노즐직경 ( $d$ )와 입구부의 직경 ( $D$ )의 비가 0.3 이하이면  $c$ 는 0.62가 된다. 50 kg의 용융염을 펠렛으로 제조한 선행연구의 경우, 전해환원 장치로부터 용융염이 저장용기에 이송된 순간의 용융염 액위는 37 cm이었다. 노즐부 길이가 12 cm이었으므로  $h_1$ 은 0.49 m가 된다. 위 식에 의해서 노즐에서의 용융염 배출속도를 구하면,  $V_2$ 는 1.9 m/sec가 된다. 그런데 펠렛 제조공정이 진행됨에 따라 저장용기에서의 용융염 액위는 낮아졌고 따라서  $V_2$ 는  $h_1$ 의 제곱근에 비례하여 감소하였다. 최종적으로 노즐부에만 용융염이 차 있는 경우에는  $h_1$ 이 12 cm이므로  $V_2$ 는 0.95 m/sec이고, 따라서 제조된 펠렛의 크기가  $V_2$ 는 1.9 m/sec인 경우에 비해서 절반에 불과하게 되었다.

$$\frac{V_1^2}{2g} + h_1 = \frac{V_2^2}{2g}$$

$$V_2 = c\sqrt{2gh_1}$$

$V_1$  : 저장용기 액위면에서의 용융염속도 = 0

$V_2$  : 노즐에서의 용융염 배출속도

$h_1$  : 저장용기 액위면 높이

$c$  : contraction coefficient

본 연구에서는 이송 및 계량에 적합하게 고화되는 염의 양을 일정하게 조절하는 방안으로 이중 용기를 사용하는 개념을 도출하였다. Fig. 2에 그 개략도를 나타내었다. 운전절차를 간략히 살펴보면 다음과 같다.

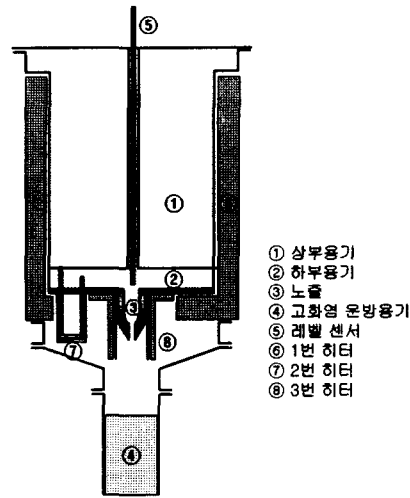


Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus for the solidification of a molten salt.

전해환원 장치로부터 이송된 염은 용융된 상태로 상부용기에 저장되게 된다. 이때 2번 히터와 3번 히터는 off 상태에 있다. 그 다음 단계로 2번 히터를 작동하여 상부용기와 하부용기 사이 연결도관의 온도를 염의 용융점 이상으로 올리게 되면 액위를 맞추기 위해서 상부용기로부터 하부용기로 용융염이 이동하게 된다. 하부용기의 크기는 고화염 운반용기의 제원을 고려하여 설정되어 있다. 2번 히터를 off 시켜 상부와 하부 용기 사이 연결도관의 온도를 염의 용융점 이하로 낮춘 다음 3번 히터를 작동시키면 하부 용기에 채워진 염만이 노즐을 통하여 고화염 운반용기로 이송되게 된다.

노즐부의 용융염 배출밸브로 에어실린더로 구동되는 stopper를 사용한 선행연구에서는 앞서 기술하였듯이 염누출이 관찰되었다. 그 원인으로는 불순물에 의한 밸브면의 손상 또는 고온 용융염과 접촉한 밸브와 노즐 부위에서의 부식 발생 등을 들 수 있다. 이에 본 연구에서는 염의 녹는점을 이용한 염밸브 개념을 도입하였다. 즉, 노즐부의 온도를 염의 녹는점 이상으로 유지하면 노즐이 열리고, 녹는점 이하로 유지하면 노즐이 닫히는 것이다. 본 개념의 타당성을 확인하기 위해서 Oak Ridge National Laboratory에서 개발한 HEATING 7 프로그램을 사용하여 열해석을 수행하였다. 원통형 노즐에서 열분포가 대칭적이라는 점을 고려하여 r-z 2차원 좌표를 사용하였다. 본 해석에서 사용한 노즐의 치수 및 경계조건을 Fig. 3에 나타내었다. 초기에 650 °C의 LiCl 용융염이 STS 304 재질의 노즐을 채우고 있고, 경계에서는 아래에 나타낸 자연대류와 복사에 의해서 열전달이 일어난다고 가정하였다.

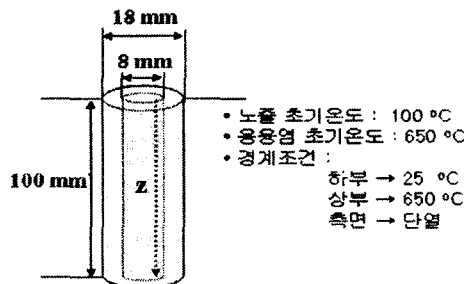


Fig. 3. Schematic diagram of the nozzle used for the modeling by HEATING 7.

- Natural convection

$$h_{nc} = 1.80(\Delta T)^{0.250}$$

- Radiation

$$q = A\sigma\varepsilon(T_s^4 - T_a^4)$$

q : heat flow (W)

A : heat transfer area (m<sup>2</sup>)

σ : Stefan-Boltzmann constant (=5.669 × 10<sup>-8</sup> W/m<sup>2</sup>K<sup>4</sup>)

ε : emissivity of surface material

T<sub>s</sub> : surface temperature (K)

T<sub>a</sub> : ambient temperature (K)

염밸브에서 r = 2 mm인 지점의 염 온도변화를 z축 방향으로 시간의 함수로 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. 5 초 경과후 노즐 하단부에서 염이 고화됨을 알 수 있다. 이는 LiCl 염의 용융에 4.75 kcal/mole의 상대적으로 큰 열량이 소모됨에 기인한다. 염고화 시간을 줄이기 위하여 노즐의 길이, 노즐의 두께, 경계조건 등을 변화시키면서 전산모사를 수행한 결과, 노즐 길이보다는 STS 304 재질의 노즐 두께를 크게 하는 것이 염고화 시간 단축에 보다 효과적임을 확인하였다. 이는 STS 304의 전도도가 ~20 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>인데 반해서 694 °C의 LiCl 열전도도가 0.567 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>로 보고되고 있는 데서 알 수 있듯이 열전달이 주로 STS를 통해서 이루어지기 때문이라고 해석된다 [8].

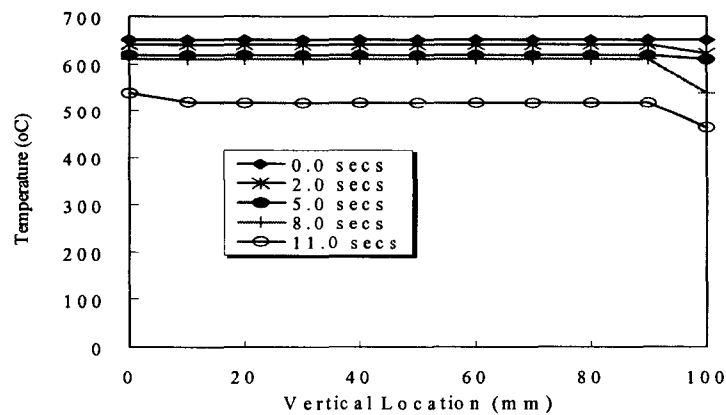


Fig. 4. Temperature variation in a salt valve calculated by using HEATING 7.

ACP 실증을 위하여 다단히터와 염밸브를 사용하여 용융염을 한번에 모두 처리할 수 있는 장치를 개발 중이다. 그 장치의 안정성 및 신뢰성을 높이기 위하여 염밸브의 특성을 보다 정확하게 모사할 수 있는 모델개발 연구가 반응시스템 전체의 열해석과 더불어 진행 중이다.

#### 4. 결 론

전해환원공정에서 발생하는 금속전환체와 용융염을 각각 smelting하고 고화시키는 공정을 개발하였다. 사용후핵연료의 smelting 과정에서 염화물은 휘발되어 금속전환체와 분리되는 반면 희토류 산화물 및 Li<sub>2</sub>O는 금속 ingot 상부에 slag으로 존재하게 됨을 밝히는 한편, 다단계 진공 가열

에 기반한 smelting 운전조건을 설정하였다. 또한 전해환원 공정에서 감압이송된 용융염을 이송과 계량에 적합하게 이중 용기와 열밸브를 사용하여 일정 형상과 크기로 고화하는 신개념을 도출하고 장치 설계조건을 도출하기 위하여 전산모사를 통하여 열해석을 수행하였다. 본 연구의 결과는 한국원자력연구소 Advanced Spent Fuel Conditioning Process의 hot cell 실증시스템 설계에 적용되었다.

## 감사의 글

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

## 5. 참고문헌

1. S. W. PARK et al., "Development of Advanced Spent Fuel Conditioning Process", The 3rd Korea-China Joint Workshop on Nuclear Waste Management (2002).
2. J. M. Hur, C. S. Seo, S. S. Hong, D. S. Kang, and S. W. Park, "Metallization of  $U_3O_8$  via Catalytic Electrochemical Reduction with  $Li_2O$  in  $LiCl$  Molten Salt", *React. Kinet. Catal. Lett.*, **80**, 217 (2003).
3. 오승철, 서중석, 허진목, 박성원, "A Study on the Electrolytic Reduction Mechanism of Uranium Oxide in a  $LiCl-Li_2O$  Molten Salt", 한국방사성폐기물학회지 **1(1)**, 25 (2003).
4. 오승철, 허진목, 서중석, 홍순석, 이원경, 박성원, "5kg  $U_3O_8$ /Batch Scale Mock-up Test for the Electrochemical Reduction of Spent Oxide Fuel" 한국방사성폐기물학회지 **1(1)**, 47 (2003).
5. S. Budavari et al., "The Merck Index", 12th edition, Merck & Co., Inc, 1996.
6. O. Kubaschewski and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 5th edition, Pergamon Press, 1979.
7. C. L. Trybus, "Injection casting of U-Zr-Mn, surrogate alloy for U-Pu-Zr-Am-Np" **224**, 305, *J. of Nuclear Materials*, (1995).
8. Y. Nagasaka et al., "Experimental Determination of the Thermal Diffusivity of Molten Alkali Halides by the Forced Rayleigh Scattering Method. I. Molten  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $RbCl$ , and  $CsCl$ ", **13(4)**, 555, *Int. J. Thermophys.*, (1992).