

전해환원 및 연계공정의 II족 원소 거동

최은영*, 이정, 오승철, 박우신, 김성욱, 홍순석, 조영환, 박태홍, 김종윤, 전상채, 이주호, 허진목
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
 *eychoi@kaeri.re.kr

1. 서론

파이로프로세싱은 사용후핵연료를 재활용하기 위한 기술로 가압경수로 (pressurized water reactor) 에서 발생한 사용후핵연료를 금속연료로 가공하여 미래형 원자로인 소듐냉각고속로 (sodium cooled fast reactor)의 원료로 사용하는 개념으로 개발되고 있다 [1]. 파이로프로세싱의 세부공정으로는 사용후핵연료 집합체를 해체, 탈피복 등의 가공을 하는 전처리 공정, 산화물형태의 사용후핵연료를 금속으로 전환시키는 전해환원 공정, 우라늄을 선택적으로 회수하는 전해정련 공정, 전해정련 후 용융염에 남아있는 우라늄 및 초우라늄 원소들을 회수하는 전해제련 공정, 염 폐기물 재생 공정 및 핵연료 제조 공정으로 나누어진다. 전해환원 (Oxide Reduction, OR) 공정은 일반적으로 LiCl에 염소가스 발생을 방지하기 위해 Li₂O를 포함한 혼합용융염을 매질로 이용된다. 바스켓 형태에 금속산화물이 담긴 음극에서는 금속산화물이 금속이 되면서 산소이온이 발생되고 용융염을 통해 백금양극에 전달된 산소이온은 산소기체가 되어 배출된다 [2].

사용후핵연료는 우라늄(U)등의 악티나이드 원소와, 네오디뮴(Nd) 등의 희토류 원소, 지르코늄(Zr) 등의 귀금속 및 전해환원 염에 녹는 세슘(Cs), 바륨 (Ba), 스트론튬(Sr) 등의 핵종이 산화물형태로 구성되어 있다. 파이로프로세싱 과정에서 I족 원소인 Cs은 전처리 공정의 고온 산화 과정에서 대부분 제거되고, II족인 Ba과 Sr은 전해환원 공정 중 염으로 대부분 녹아나오며, 환원 후 금속전환체 잔류염내 Ba과 Sr은 일부 염 종류(음극처리공정, Cathode Processing, CP)를 통해 제거되어 전해정련에 공급되는 금속전환체 내에는 Ba과 Sr의 양이 극히 적은 것으로 가정되어 왔다.

본 연구에서는 사용후핵연료를 모사하여 제조한 SIMFUEL (simulated high burn-up nuclear fuel)

을 이용하여 전처리-전해환원-음극처리 연계공정 실험 (Fig. 1)을 통해 Ba과 Sr의 거동을 조사하고 전해정련에 공급되는 농도를 정량적으로 평가하였다.

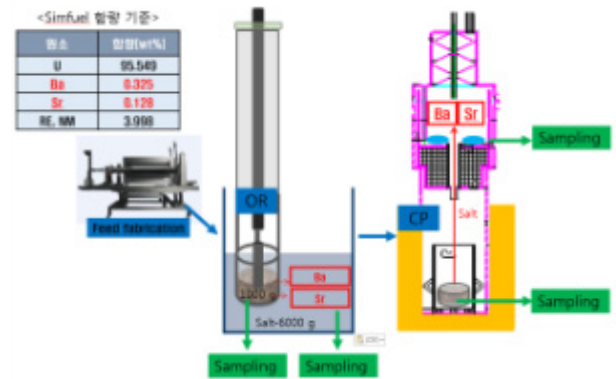


Fig. 1. Behavior of Ba and Sr during feed fabrication-oxide reduction(OR)-cathode process (CP).

2. 본론

2.1. 실험방법

용융염 매질로 사용되는 LiCl의 흡습성이 매우 크기 때문에 전해환원 반응시스템은 고순도 아르곤 글로브박스에 설치되었다. 본 전해환원 시스템은 650°C의 Li₂O가 용해된 LiCl 용융염 매질이 담긴 내부반응기와 SIMFUEL이 담긴 stainless steel 음극 바스켓, 백금 양극, Li-Pb 기준전극으로 구성되어 있다. 우라늄산화물의 전해환원은 constant voltage electrolysis 방법을 이용하였다. 파쇄 펠렛 형태의 SIMFUEL의 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Compositon of SIMFUEL used for this study

원소	함량(wt%)	원소	함량(wt%)
U	95.549	Sr	0.128
Y	0.077	Zr	0.633
La	0.213	Ba	0.325
Ce	0.418	Mo	0.590
Pr	0.195	Ru	0.538
Nd	0.711	Rh	0.074
Sm	0.144	Pd	0.269
Eu	0.024	Te	0.083
Gd	0.029	SUM	100.000

음극처리공정 장치(Fig. 1-CP)는 히터와 히터 내부에 시료를 담는 반응기, 그 상부에 위치하는 단열재, 염을 회수하는 회수부로 구성되어 있다. 염 증류는 상온에서 온도를 증가시켜 850°C 감압 조건에서 수행하였다. 음극처리공정 후 회수염과 금속전환체는 따로 화학분석이 수행되었다. 금속전환체의 금속/금속산화물 비율은 브로민법 [3]을 이용하여 얻어졌다. 염 시료 분석과 브로민법을 통해 얻어진 용해 시료는 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)를 이용하여 분석되었다.

2.2. 결과 및 고찰

전해환원 염내에서 Ba 및 Sr 축적 정도는 20 g/batch와 1 kg/batch 2가지 규모의 전해환원 장치에서 이루어졌다. 20 g/batch 장치에서는 20 g의 SIMFUEL을 20 batch 연속 수행하면서 실험하였으며 (Fig. 2a) 1 kg/batch 장치에서는 1 kg의 SIMFUEL을 3 batch 연속 수행하면서 실험하였다. (Fig. 2b). Fig. 2a과 Fig. 2b에서 보는 바와 같이

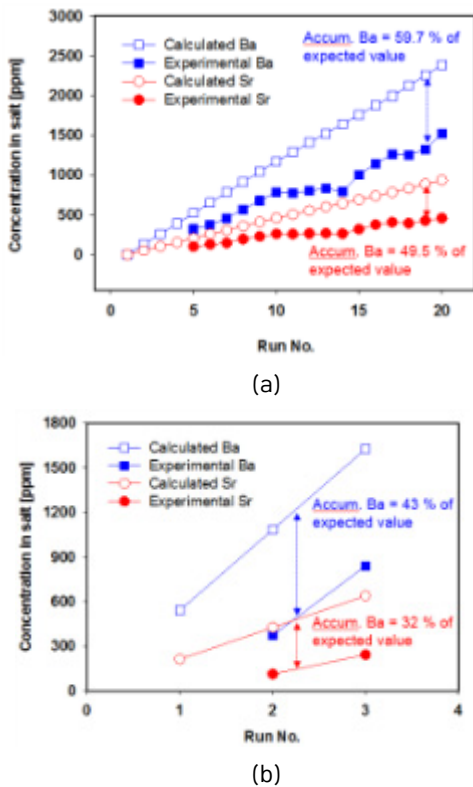


Fig. 2. Measured versus expected Ba and Sr conc. in OR salt (a) 20 g/batch (b) 1 kg/batch.

Table 2. Conc. of Ba and Sr during the OR (1 kg/batch)-CP

Element	Concentration [ppm]			
	Run No. 1		Run No. 2	
	Before CP	After CP	Before CP	After CP
Ba	29	16	135	20
Sr	16	7.4	20	15

환원 중 용해되는 Ba과 Sr의 농도는 절반 수준 또는 그 이하에 불과하였다. 본 실험에서 사용된 비다공성 원료의 특성으로 인해 Ba과 Sr의 염 접촉이 기대보다 적은 것으로 판단된다. 즉, Ba과 Sr이 환원 중에도 염과 접촉하지 못하여 금속산화물 형태로 원료안에 남아있거나, 잔류염에 존재하기 때문으로 사료된다. 그러나, 다공성 원료 사용 시 용해되는 Ba과 Sr의 농도는 이보다 높을 것으로 예상된다. 환원 후 CP 전 (before CP)와 CP 후에 금속환원체 내에 Ba과 Sr의 농도를 Table 2에 정리하였다. 전해정련에 공급되는 환원체내 농도는 20 ppm 이하로 존재하는 것으로 나타났다. 잔류 염에 존재하는 Ba과 Sr이 CP 과정에서 LiCl과 함께 동발 증류하는지 확인하기 위한 CP 실험에서, Ba은 검출되었으나 Sr은 검출되지 않았다. 이 실험에서 회수염에 U도 600 ~ 1000 ppm정도 검출되었는데 이는 작은 크기의 U 입자가 CP 중 압력 차에 의해 물리적으로 이동한 것으로 사료된다. 따라서 검출된 Ba도 LiCl과 함께 동발 증류하였는지 U와 같이 진행된 물리적 이동인지 판단하기 어려웠다.

3. 감사의 글

본 연구는 원자력 중장기연구개발사업의 일환으로 교육과학부의 지원을 받아 수행되었습니다.

4. 참고문헌

- [1] J.J. Laidler, J.E. Battles, W.E. Miller, J.P. Ackerman, E.L. Carls, "Development of pyroprocessing technology", Prog. Nucl. Energ. 31, 131-140(1997).
- [2] H. Lee, G.I. Park, J.W. Lee, K.H. Kang, J.M. Hur, J.G. Kim, S. Paek, I.T. Kim, I. J. Cho, "Current status of pyroprocessing development at KAERI", Sci. Technol. Nucl. Install. 2013, 343492 (2013).
- [3] S.D. Herrmann, S.X. Li, M.F. Simpson, S. Phongikaroon, "Electrolytic reduction of spent nuclear oxide fuel as part of an integral process to separate and recover actinides from fission product", Sep. Sci. Technol. 41, 1965-1983 (2006).