LiCl-KCl/Cd계 전해분리 해석

김광락, 김정국, 백승우, 권상운, 김시형, 심준보, 안도희, 정홍석
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150
krkim1@kaeri.re.kr

1. 서론

핵확산 저항성에 적합한 분리개념을 갖는 용융염 기반의 파이로프로세싱 기술을 이용하여 원전 폐기물의 부피를 감축하고, 우라늄 및 TRU 등의 유효자원을 회수하여 원자로시스템에 재활용함과 동시에 고준위폐기물의 처분에 따른 환경 위해도를 효율적으로 감축시킬 수 있다.

용융염 전해환원공정에서 금속으로 환원된 사용후핵연료는 고체 음극을 사용하여 수회의 용융염 전해정련 배취를 거치는 동안 대부분의 우라늄을 회수할 수 있다. 반면 전해질에는 용융염에 활성이 높은 TRU 그리고 희토류(RE) 원소 및 기타 핵분열 생성물이 누적 잔류된다. 이러한 용융염에 잔류된 TRU 원소는 카드뮴과 같은 액체음극에서는 열역학적으로 미소한 활성도 계수에 의한 금속염의 환원전위가 비슷하게 되어 공전착 회수가능성이 매우 높으므로 핵확산 저항성을 나타낸다. 이 기술은 고체음극대신 액체 카드뮴 음극(LCC: Liquid Cadmium Cathode)을 사용하며, LCC 표면에 우라늄 전착물을 걷어내기 위하여 특별한 교반 및 수지상 파쇄 구조의 전극장치를 통해 공학규모로 구현이 가능한 전해제련 시스템으로 주목받고 있다.

본 연구에서는 악티나이드 및 희토류의 다성분 금속염의 전해제련 시스템의 설계, 운전 및 거동 예측을 위해 용융염-액체음극 전해를 모사할 수 있는 정전류 전해모델을 설정하고, 물질전달 및 열역학적인 자료를 기반으로 전해특성을 살펴보았다.

2. 이론 및 결과

해석대상 전해제련 시스템의 구성은 안정된 비활성 고체양극, 용융염 전해질 그리고 액체 Cd 음극으로 이루어졌으며 전해질과 액체음극은 충분히 교반되는 유동조건을 가정하여 전해질 및 LCC Bulk에서 금속염 및 금속 이온의 농도가 균일하다고 가정하였다.

모델은 용융염-액체음극 양쪽 계면에서는 Bulk와는 다른 농도 분포를 나타내는 확산층 두께(0.002 cm)를 가정하고, 전극반응속도는 전극계면의 확산층에서 이온의 이동 속도에 의해 지배되는 확산제한모델을 적용하였다. 확산층의 농도 구배로부터 이동된 이온의 물질수지 그리고 전극표면의 전기화학적 반응에 의한 활성화 과전위 그리고 전극반응 속도를 고려하였다. 금속염에 녹아있는 이온의 농도 과전위는 다음과 같이 Nernst 식으로 나타낼 수 있고 용융염에서 금속염의 활성도 계수는 1로 가정하였다.

$$E^c = E^o + \frac{RT}{nF} ln \frac{\gamma_i^{Salt} X_i^{Salt}}{\gamma_i^{Cd} X_i^{Cd}}$$

음극에서의 환원전위는 다음 식과 같이 전극표면에서의 활성화 과전위의 합으로 나타낼 수 있다.

$$E_i = E^c + \eta_i$$

주어진 전류에서 양극에서는 산화/환원 전위가 높은 비활성 고체 양극을 가정하여 염소발생을 고려하였으며, 전극 표면에서의 염소발생에 의한 분극저항은 무시하였다. 용융염 전해질과 액체음극 계면(LiCl-KCl/Cd)에서의 금속염의 환원반응에 참여하는 개별 원소들의 전극표면에서의 전극반응은 전기화학계의 반응속도론으로 널리 사용되는 Butler-Volmer 전극반응식을 사용하였다.

$$I_i = I_{o,i}\left[\exp\left\{-\frac{\alpha_i n_i F}{RT}\eta_i\right\} - \exp\left\{\frac{(1-\alpha_i) n_i F}{RT}\eta_i\right\}\right]$$

여기에서 금속염에 대한 대칭인자(α_i)는 0.5 그리고 교환전류밀도($I_{o,i}$)값은 1×10^{-4}A/cm^2 를 사용하였다. 전해질-액체음극 계면 확산층에서의 원소들의 전하이동이 확산에 의해 제한되며 농도구배를 선형으로 가정하였다. 벌크와 경계면 확산층에서 유동의 연속성에 의한 물질수지 그리고

Faraday 전하이동 속도식을 고려하여 개별 금속이온의 전하이동에 차지하는 전류량의 합은 외부 전류와 같게 하였다. 전극 계면에서 전극반응에 참여하는 이온의 농도분포 변화를 전해시간에 따라 전해질에 녹아있는 이온의 농도와 물질수지에 의해 계산할 수 있었다.

모델은 평형전위, 과전위 및 전극전위의 함수인 연립 비선형식으로 표현되어 전체적으로 전하이동에 따른 활성화 분극이 전극전위의 증가와 관련됨을 그림 1, 2에서 확인할 수 있었다. 따라서 전극반응에 참여하는 원소들의 전하이동은 외부전류에 따라 전기화학적 활성화 전위 또는 확산계수에 따라 전류밀도가 결정된다. 전해조건에 따라 원소들의 전하이동과 관련되어 차지하는 전류값에 의해 다성분 금속염의 전해특성을 알 수 있었으며, 전극전위 및 확산계수에 의해 제한되는 전착거동을 예측할 수 있는 모사능을 확인하였다.

3. 결론

본 연구에서는 핵확산 저항성에 적합한 분리개념을 갖는 LiCl-KCl/Cd계의 다성분 금속염의 전해제련 특성을 해석하였다. 전극반응에 참여하는 원소들의 전하이동은 외부전류에 따라 전기화학적 활성화 전위 또는 확산계수에 따라 전류밀도가 결정되었다. 전해조건에 따라 원소들의 전하이동과 관련되어 차지하는 전류 값에 의해 다성분 금속염의 전해특성을 알 수 있었으며, 전극전위 및 확산계수에 의해 제한되는 전착거동을 예측할 수 있는 모사능을 확인하였다.

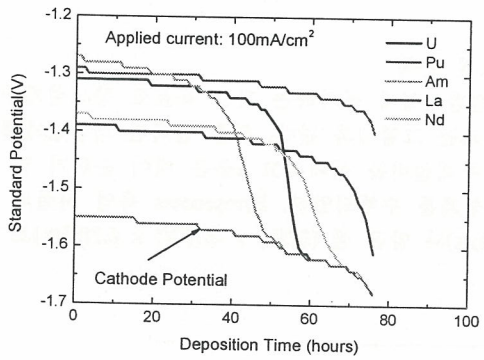

그림 1. 금속염 환원전위 및 전극전위(100mA/cm^2)

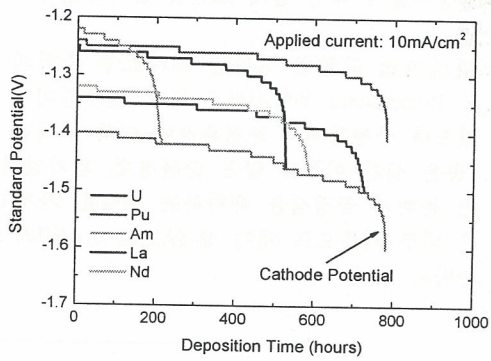

그림 2. 금속염 환원전위 및 전극전위(10mA/cm^2)