

전해환원 공정에서의 LiCl 용융염에 대한 Li₂O 용해도 변화 측정 연구

김대현, 배상은, 박용준, 송규석

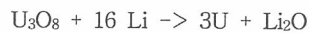
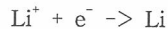
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

iparkv@kaeri.re.kr

1. 서론

고온 용융염 전해환원 공정은 650 °C, LiCl- Li₂O 용융염을 전해질로 사용하여, 환원전극 바스켓에 담겨 있는 산화물 사용후핵연료(U₃O₈)가 전해반응의 진행에 의해 금속 우라늄 인곳(Ingot)으로 변환시키는 공정이며, 이 때 생성된 금속우라늄이 전해정련공정으로 넘어가게 된다 [1-3]. 또한 고온 용융염 전해 환원 공정에서 세슘(Cs)과 스트론튬(Sr)과 같은 고방열 핵종이 용융염에 용해되어 사용후 핵연료로부터 분리됨으로써 사용후핵연료의 체적 및 방사선 준위를 감소시키는 효과가 있다.

전해환원 반응은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 환원반응이 진행되는 음극에 산화우라늄 분말을 충전한 다음, 전위를 가해주면 용융염에 존재하는 리튬이온의 환원 및 이 때 발생하는 금속 리튬과 산화우라늄의 화학반응이 아래와 같이 일어나며, 반응생성물인 산화리튬(Li₂O)은 LiCl 용융염에 용해된다.



Li₂O의 전해반응과 U₃O₈ 분말의 환원반응은 음극에서 동시에 발생되지만, 반응초기에 일정 Li₂O 농도를 유지시키는 것은 안정적인 전해환원 운전 을 위해 필요하다. 낮은 Li₂O 농도는 양극 전위 상승의 원인이 되며, 따라서 백금 전극의 손상으로 이어질 수 있다. 또한, 높은 Li₂O의 농도는 백금전극의 부식을 유발시키기 때문에, 공정 중에 Li₂O의 분석은 안정적인 공정을 위해 필수적이다.

전해환원 공정이 진행됨에 따라 용융염 내에서는 Cs 및 Sr과 같은 고방열 핵종이 증가하게 된다. Simfuel을 이용한 실험에서 100시간의 공정시간 후에 용융염 내에 발생하는 Cs의 양은 약 400ppm 정도로 증가되었다 [4]. 이와같이 용융염 내에 Cs 또는 Sr의 농도가 증가하게 되면 Li₂O의

용해도의 변화가 예상된다. 650 °C에서 LiCl에 대한 CsCl, SrCl₂의 용해도는 각각 47.1 및 37.8로 나타났으며, Li₂O의 용해도는 8.7 wt%로 알려져 있다 [5]. 본 연구에는 LiCl 용융염 매질에서의 Li₂O의 용해도 측정에 관련된 연구를 수행하였으며, 용융염 내 Cs 농도의 증가에 따른 Li₂O의 용해도를 측정하였다.

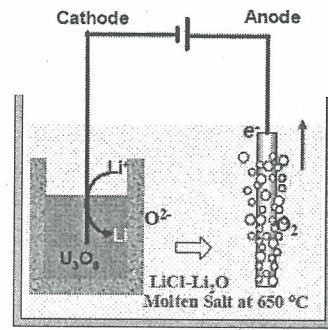


Fig. 1. Concept of an electrolytic reduction process of uranium oxide in a LiCl-Li₂O molten salt medium.

2. 실험

LiCl 및 Li₂O를 다루는 모든 실험은 수분과 산소가 1% 이하로 유지되는 글로브박스에서 수행하였다. 글로브박스 하단부에는 온도를 650 °C로 유지할 수 있는 전기로를 부착하여 Li₂O 용해도 실험을 수행하였다. Li₂O의 용해도는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 glassy carbon 용기와 튜브형태의 magnesia 필터를 이용하였으며, 산염기적정법을 이용하여 측정하였다.

Glassy carbon 용기에 LiCl 30g을 넣고 650 °C 까지 온도를 올린 후에 과량의 Li₂O를 4g 가하였다. 이후 magnesia 필터를 용기 안에 넣고 온도가 650 °C까지 올라갈 때까지 기다리고 추가로 30분 이후부터 30분마다 magnesia 필터 안에 있는 용융염 시료를 주사기를 이용하여 포집하였다. 시료의 온도를 일정하게 유지시키기 위해서 위에

언급한 장치를 크기가 크고 LiCl 용융염이 담겨있는 glassy carbon 용기 안에 장착함으로써 중탕 개념을 도입하여 온도 유지를 향상시켰다.

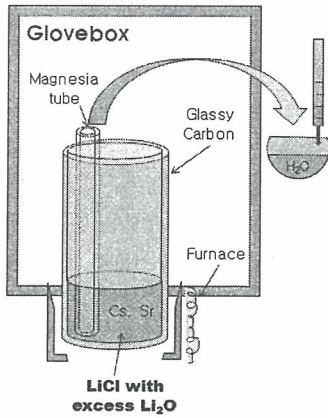


Fig. 2. Schematic drawing of experimental apparatus for measuring Li₂O solubility

3. 결과

Magnesia 필터 속에 있는 용융염 시료를 일정 시간에 따라 주사기로 포집한 시료의 사진을 Fig. 3에 나타내었다.

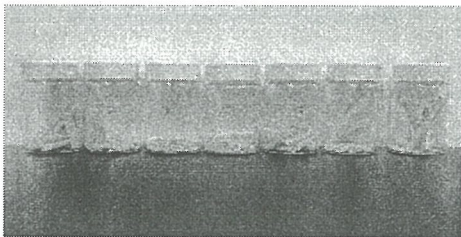


Fig. 3. Photo of Li₂O extracted from magnetite tube

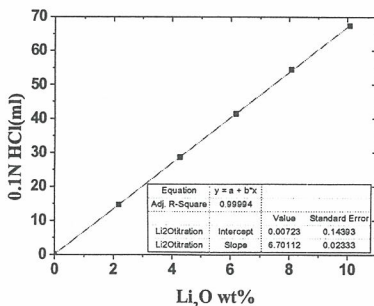


Fig. 4. Calibration curve for acid-base titration

용융염 시료 중 존재하는 Li₂O의 양을 측정하기 위하여 산염기적정법을 이용한 검정곡선을

Fig. 4에 나타내었다. 시료 중에 존재하는 Li₂O의 무게에 대한 HCl 모용액의 부피를 plot한 결과 R= 0.99994로 직선성이 양호한 것으로 나타났다.

Fig. 5에 나타낸 바와 같이 magnesia 필터를 담근 후, 최소한 약 3시간 이후에 시료를 채취해야 정확한 Li₂O의 용해도를 측정할 수 있다는 사실을 확인하였다. 또한, 본 논문에서는 Cs의 양에 따른 Li₂O의 용해도 변화를 논의한다.

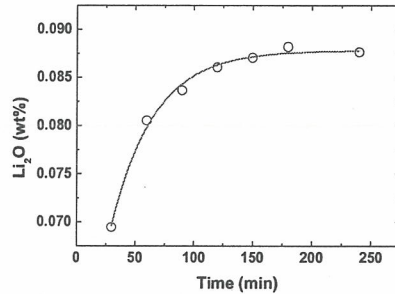


Fig. 5. Solubility changes of Li₂O as a function of time

4. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

5. 참고문헌

- [1] B. H Park, I. W. Lee, C. S. Seo, "Electrolytic reduction behavior of U₃O₈ in a molten LiCl-Li₂O salt", Chem. Eng. Sci., 63, 3485-3492, 2008.
- [2] S. M. Jeong, H. Shin, S. Hong, J. Hur, J. B. Do, H. S. Lee, "Electrochemical reduction behavior of U₃O₈ powder in a LiCl molten salt", Electrochim. Acta, 55, 1749-1755, 2010.
- [3] S. Park, C. Seo, D. Kang, S. Kwon, S. Park, "Study of the electrolytic reduction of uranium oxide in LiCl-Li₂O molten salts with an intergrated cathode assembly", J. Kor. Radioact. Wast. Soc., 3(2), 105-112, 2005.
- [4] B. Park et. al., "Development of head-end pyrochemical reduction process for advanced oxide fuels", KAERI/RR-2939/2007, 2007.
- [5] H. S. Lee et. al., "Development of volume reduction technology for PWR by pyroprocessing" KAERI/RR-3132/2009, 2009.
- [6] Y. Kado, T. Goto, R. Hagiwara, "Dissolution behavior of lithium oxide in molten LiCl-KCl systems", J. Chem. Eng. Data, 53, 2816-2819, 2008.