

LiCl 용융염 내 Sr, Cs 농도변화에 대한 Li₂O 용해도 변화 측정 연구

김대현, 배상은, 김종윤, 박용준, 송규석
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
iparky@kaeri.re.kr

1. 서론

건식 파이로 공정은 전해환원, 전해정련, 전해 제련 공정으로 나눌 수 있으며 용융염 전해환원 공정은 650°C, LiCl 용융염을 전해질로 사용하여, 환원전극 바스켓에 담겨 있는 산화물 사용후핵연료(U₃O₈)가 전해반응의 진행에 의해 금속 우라늄 인곳(Ingot)으로 변환시키는 공정이다. 이 전해환원 공정에서 세슘(Cs)과 스트론튬(Sr)과 같은 고방열 핵종을 용융염에 용해시켜 사용후핵연료로부터 분리함으로써 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 일어나 우라늄은 환원되어 금속이 되며, Li는 산화되어 산화리튬(Li₂O) 형태로 LiCl 용융염에 용해된다.

전해환원공정에서 반응초기에 일정 Li₂O 농도를 첨가하는데, 이는 고온 용융염 내 음극에서 일어나는 환원반응의 상대반응으로 양극에서는 산화반응이 일어나는데 고온 용융염 내 Li₂O가 없을 때 양극인 백금 전극의 산화해리 반응이 일어나 결국 값비싼 백금 전극의 손실을 초래하는 것을 방지하기 위함이다. 뿐만 아니라 염소기체 발생으로 인하여 용융염 내 염소기체 농도를 증가시켜 공정효율을 저하시키는 것을 예방하기 위함이다.

용융염 내에 생성된 산화리튬의 양을 정확히 측정하는 것은 진행 중인 공정 반응도를 측정하는 수단일 뿐만 아니라, 생성물인 금속우라늄 양을 어렵할 수 있는 정보를 제공해준다. 또한 생성된 산화리튬의 양이 염화리튬 내의 용해도를 초과할 경우에는 환원된 금속과 함께 침전됨으로서 금속의 안정성에 영향을 미칠 수 있으며 일부 금속들을 다시 산화시킬 수 있다는 것이 보고된 바 있다.[4]

전해환원 공정이 진행됨에 따라 용융염 내에서는 Cs 및 Sr과 같은 고방열 핵종이 증가하게 된다. Simfuel을 이용한 실험에서 100시간의 공정시간 후

에 용융염 내에 발생하는 Cs의 양은 약 400ppm 정도로 증가되었다[5]. 이와 같이 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[6]. 하지만 고온 용융염에 녹아있는 CsCl, SrCl₂와 같은 용질의 농도에 따른 Li₂O의 용해도에 대한 정보는 아직 미비하다. 본 연구에는 전해환원 공정 개발을 위해 필요한 고온 LiCl 용융염 내 CsCl, SrCl₂의 농도에 따른 Li₂O의 용해도 변화를 확인하였다.

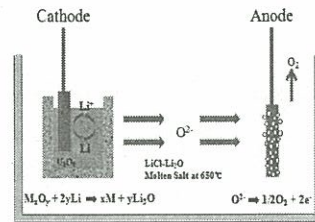


Fig. 1. Concept of an electrolytic reduction process of uranium oxide in a LiCl-Li₂O molten salt medium

2. 실험

LiCl 및 Li₂O를 다루는 모든 실험은 아르곤으로 채워진 글러브 박스에서 실험을 수행하였다 (H₂O < 1ppm, O₂ < 2ppm). 글러브 박스 하단부에는 온도를 650°C로 유지할 수 있는 전기로를 부착하여 Li₂O 용해도 실험을 수행하였다. Li₂O 용해도 실험은 Fig. 2에 나타난 것과 같이 유리질 탄소 용기와 튜브형태의 마그네시아 필터를 이용하였으며, 산염기적정법을 이용하여 용해도를 측정하였다.

Fig. 2에 보듯이, 유리질 탄소 용기에 LiCl 40g을 넣고 650°C까지 온도를 올린 후 과량의 Li₂O를 10g 가하였다. 시료가 완전히 용해되고 온도가 안정화되기 위해서 3시간을 방치시켜 둔 후, 마그네시아 필터를 용기 안에 넣고 온도가 일정하게 유지된 상태에서 마그네시아 필터 안에 있는 용융염 시료를 주사기로 이용하여 포집하였다.

Fig. 2에 나타낸 바와 같이 유리질 탄소용기를 2개를 장착함으로써 증탕 개념을 도입하여 시료의 온도를 일정하게 유지시켰다.

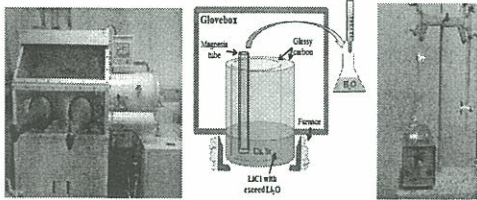


Fig. 2. Schematic drawing and photo of experimental apparatus for measuring Li_2O solubility

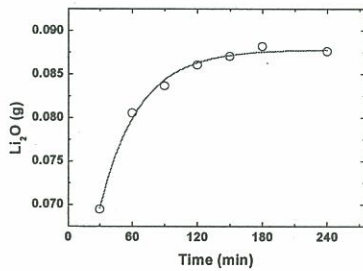


Fig. 3. Concentration changes of Li_2O as a function of time

3. 결과

3.1 Li_2O 의 용해도

Fig. 3은 전기로에 들어있는 유리질 탄소에 Li_2O 를 넣은 후 시간에 따라 녹아있는 Li_2O 의 농도를 측정된 결과이다. Li_2O 를 첨가한 후 초기 120분 동안은 Li_2O 가 빨리 녹아들어가고 180분에 이르러 거의 일정해짐을 알 수 있다. 따라서, 고온 LiCl 용융염에 대한 Li_2O 의 안정된 용해도 값을 얻기 위하여 180분 이상의 용해 시간을 기다린 후에 시료를 포집하여 측정하였다.

3.2 Sr, Cs 농도변화에 따른 Li_2O 용해도 변화

Fig. 4는 온도 안정화가 이루어지는 시점에서 시료를 포집하여 측정된 CsCl 의 농도에 따른 Li_2O 의 용해도를 나타내었다. CsCl 농도가 1 mol%일 때에는 CsCl 가 없는 경우 Li_2O 의 용해도인 11.6 mol%에 비해 용해도가 소량 감소하였으며 CsCl 의 농도가 증가함에 따라 Li_2O 의 용해도가 선형적으로 감소함을 알 수 있었다. 또한 고온 LiCl 용융염에 녹아있는 SrCl_2 의 농도에 따른 Li_2O 의 용해도를 측정하였으며 이 결과는 Cs 의 경우와 반대로 선형적으로 증가함을 나타내었다.

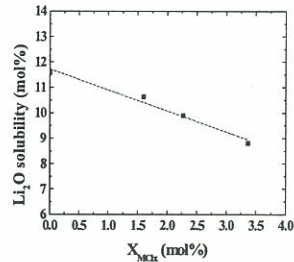


Fig. 4. Solubility changes of Li_2O as a function of salt content.

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 U_3O_8 in a molten $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 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 U_3O_8 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 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ molten salts with an integrated cathode assembly", J. Kor. Radioact. Wast. Soc., 3(2), 105-112, 2005.
- [4] W. H. Kim et. al., "Development of Advanced Spent Fuel Management Technology", KAERI/RR-2133/2000, 2001.
- [5] B. Park et. al., "Development of head-end pyrochemical reduction process for advanced oxide fuels", KAERI/RR-2939/2007, 2007.
- [6] H. S. Lee et. al., "Development of volume reduction technology for PWR by pyroprocessing" KAERI/RR-3132/2009, 2009.
- [7] Y. Kado, T. Goto, R. Hagiwara, "Dissolution behavior of lithium oxide in molten LiCl-KCl systems", J. Chem. Eng. Data, 53, 2816-2819, 2008.
- [8] Y. Sakamura, "Solubility of Li_2O in molten LiCl-MClx ($\text{M}=\text{Na, K, Cs, Ca, Sr, or Ba}$) Binary systems", J. Elec. Soc., 157(9), E135-E139, 2010.