

# LiCl 염시로 내 Li<sub>2</sub>O 농도 측정을 위한 산업기 적정 실험의 감마선 영향 연구

최수희\*, 배상은, 박태홍

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길111

\*shchoi926@kaeri.re.kr

## 1. 서론

사용후핵연료의 재활용 및 고준위 방사성 폐기물 용량 감소의 장점이 있는 파이로 프로세싱은 전처리 공정, 전해환원, 전해정련, 전해제련 공정의 세부적인 단계로 이루어진다. 전해환원공정의 양극과 음극은 각각 Pt 전극과 사용후핵연료 금속산화물로 구성된다. 금속산화물에서 산소 이온이 떨어져 나오며 금속으로 전환되고, 떨어져 나온 산소 이온은 Pt 전극에서 산화되어 산소기체를 발생하게 된다 (Fig. 1)[1, 2]. 이 전해환원 공정은 LiCl-Li<sub>2</sub>O를 전해질로 사용하여 실험을 진행한다. Li<sub>2</sub>O의 농도가 0.6wt% 이하인 경우에는 양극인 Pt 전극 표면에서 국부 부식이 시작되며 Li<sub>2</sub>PtO<sub>3</sub>가 형성되고, 0.3 wt%이하일 때는 전면부식이 일어나며 Pt가 용해된다. 반면, 1wt%이상일 경우에는 발생하는 산소로 인해 장치 구조재의 부식이 발생한다. 그러므로 공정을 순조롭게 운영하기 위해서는 전해질 내 Li<sub>2</sub>O의 농도를 일정 수준 이상 유지하여야 하며 또한, 배치가 끝날 때 마다 산소 이온의 농도를 측정하여 확인하여야 한다.

산소 이온의 농도 측정은 일반적으로 산, 염기 적정법을 사용해왔는데 사용후핵연료의 방사성 원소가 포함된 염에 포함된 산소 이온 농도를 측정하는 것은 없다. 본 연구에서는 향후 사용후핵연료를 사용하여 공정을 진행할 경우를 대비하여 방사선이 존재하는 환경에서 산, 염기 적정법을 이용한 산소 이온의 농도 측정법의 사용 가능성을 확인하였다.

## 2. 실험

산, 염기 적정용 지시약으로 Phenolphthalein, methyl red, bromothymol blue, thymol blue, phenol red를 Alfa Aesar에서 구입하였으며, Li<sub>2</sub>O는 Sigma-aldrich, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 Merck에서 구입하여 사용하였다. 용액은 각각 3wt% Li<sub>2</sub>O, 0.1 M HCl으로 제조하였으며, 지시약은 적정 시 동일한 mol수가 되도록 stock solution을 제조하여 사용하였다. 적정의 종말점을 관찰하기 위해서 654 pH

meter (Metrohm)을 사용하여 용액의 pH를 측정하였다 (Fig. 2).

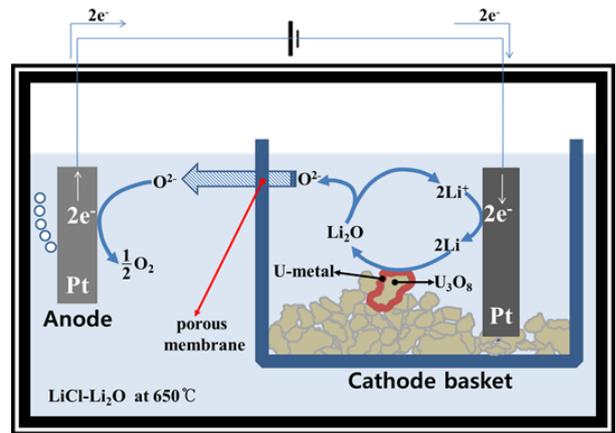


Fig. 1. Schematic diagram of the electro-reduction process in LiCl-Li<sub>2</sub>O molten salt.

방사선 조사 실험은 한국원자력연구원 첨단방사선연구원에서 Co-60에서 방출되는 감마선을 산, 염기 적정 용액 조사에 사용하였다. 이 때, 조사되는 방사선의 세기는 1000 Gy, 조사 시간은 50 분이었다.

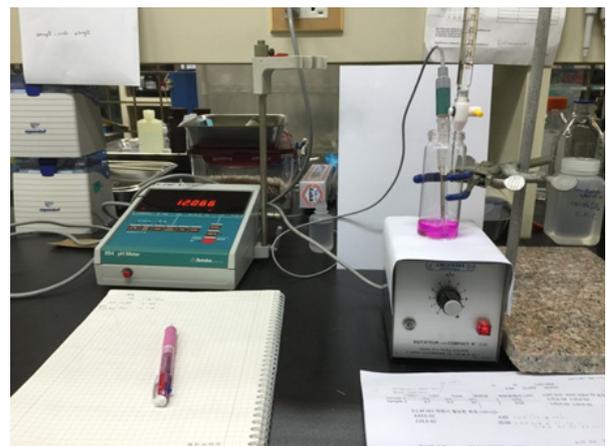


Fig. 2. Photograph of acid-base titration.

## 3. 결과 및 토의

Li<sub>2</sub>O 농도 분석을 위한 적정 실험에 있어 종말점

을 측정하기 위한 다양한 방법을 시도하였다. 리트머스 종이, pH 측정, 지시약 (phenolphthalein)을 이용하여 적정 실험을 진행한 결과, 리트머스 종이를 이용할 경우 색의 변화가 뚜렷하지 않아 종말점 관찰이 쉽지 않았다. Phenolphthalein의 경우 적색에서 무색으로 색의 변화가 뚜렷하여 종말점 관찰을 위한 방법으로 가장 효과적이었다.

실제 사용후핵연료가 포함된 용융염 내  $\text{Li}_2\text{O}$  농도 분석을 대비하기 위하여 방사선 조사한 후 산, 염기 적정 실험을 수행하였다. 방사선 조사 시료의 실험을 수행하기 전에 모사실험으로써, 방사선을 수용액에 조사하면 생성되는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 가 수용액에 존재할 때의 적정실험을 수행하였다. 수용액에  $\text{H}_2\text{O}_2$  농도를 0, 1, 10, 100 mM로 하여 적정을 시도한 결과, 색의 변화를 통한 종말점 측정은 가능하나 아래와 같이 phenolphthalein을 이용한 적정법의 단점이 나타났다.

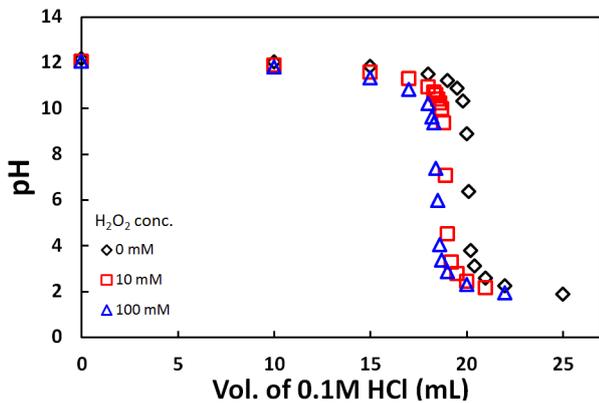


Fig. 3. Titration curve of hydrochloric acid and 3wt% lithium chloride.

3wt%  $\text{Li}_2\text{O}$  용액 내 존재하는 phenolphthalein의 시간에 따른 색의 변화를 관찰해보면 시간의 경과와 함께 색이 옅어지는 것을 관찰하였다. 이러한 경향은 용액 내에 포함되어 있는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 농도가 진할수록 단 시간 내에 색이 옅어졌다.

산, 염기 지시약으로 Phenolphthalein 뿐만 아니라 강산-강염기 적정곡선에서 색의 변화가 나타나는 다양한 산염기 지시약 중 methyl red, bromothymol blue, thymol blue, phenol red를 추가 선택하여 적정 실험을 진행하였다. 4 가지의 지시약에서도 산, 염기에 따른 색변화는 뚜렷하게 나타났으나, phenol red의 경우에는 phenolphthalein과 동일하게 시간에 따라 색이 옅어지는 것을 관찰하였다.

실제 방사선 조사 시, 지시약이 용액 내에 안정하게 존재하는지를 확인하기 위하여 산, 염기 용액에 지시약을 넣고 1000 Gy의 Co-60에서 방출되는 감마선에서 약 50분간 조사하여 조사 전, 후 용액의 색 변화 관찰을 통해 지시약의 안정성 테스트를 진행하였으며, 조사한 시료를 이용하여 적정의 가능여부를 확인하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 핫셀 시험시설 내에서 사용후핵연료과 포함된 염 시료 내  $\text{Li}_2\text{O}$  농도 분석을 위한, 산, 염기 적정법의 에서 사용 가능성 연구를 수행하였다. 5 개의 지시약 모두 산, 염기에 따른 색변화가 뚜렷하게 나타났으며, 방사선 조사 전, 후의 색변화를 통해 지시약이 안정함을 확인하였다. 또한 핫셀 창의 색 때문에 적정에 따른 색변화의 명암 차이가 뚜렷한 지시약이 가장 적합한 것으로 예상할 수 있다.

#### 5. 참고문헌

[1] Jae-Hyung Yoo, Jung-Kuk Kim, Han-Soo Lee, In-Seok Seo, and Eun-ka Kim, "Patent Analysis for Pyroprocessing of Spent Nuclear Fuels", Journal of the Korean Radioactive Waste Society, 9(4), 247-258 (2011).

[2] Eun-Young Choi, Sun-Seok Hong, Wooshin Park, Hun Suk Im, Seung-Chul Oh, Chan Yeon Won, Ju-Sun Cha, and Jin-Mok Hur, "Electrochemical Reduction Process for Pyroprocessing", 52(3), 279-288 (2014).