J. of the Korean Radioactive Waste Society
Vol.8(1), P.19-32, Mar. 2010.

A Chemical Reaction Calculation and a Semi-Empirical Model for the Dynamic Simulation of an Electrolytic Reduction of Spent Oxide Fuels

산화물 사용후핵연료 전해환원 화학 반응 계산 및 동적 모사를 위한 반실험 모델

Byung Heung Park[1], Jin Mok Hur and Hansoo Lee
Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon

박병흥[1], 허진목, 이한수
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

(Received December 15, 2009 / Revised January 18, 2010 / Approved February 22, 2010)

Abstract

Electrolytic reduction technology is essential for the purpose of adopting pyroprocessing into spent oxide fuel as an alternative option in a back-end fuel cycle. Spent fuel consists of various metal oxides, and each metal oxide releases an oxygen element depending on its chemical characteristic during the electrolytic reduction process. In the present work, an electrolytic reduction behavior was estimated for voloxidized spent fuel based on the assumption that each metal-oxygen system is independent and behaves as an ideal solid solution. The electrolytic reduction was considered as a combination of a Li recovery and chemical reactions between the metal oxides such as uranium oxide and the produced Li metal. The calculated result revealed that most of the metal oxides were reduced by the process. It was evaluated that a reduced fraction of lanthanide oxides increased with a decreasing Li_2O concentration. However, most of the lanthanides were expected to be stable in their oxide forms. In addition, a semi-empirical model for describing U_3O_8 electrolytic reduction behavior was proposed by considering Li diffusion and a chemical reaction between U_3O_8 and Li. Experimental data was used to determine model parameters and, then, the model was applied to calculate the reduction yield with time and to estimate the required time for a 99.9% reduction.

Key words : Pyroprocessing, Spent Oxide Fuel, Electrolytic Reduction, Model, Simulation

요 약

고온 용융염 전해환원 공정은 후행핵연료 주기의 대안 공정인 파이로공정의 산화물 사용후핵연료의 확대를 위해 필수적인 공정이다. 사용후핵연료는 다성분 산화물로 이루어져 있으며 각 산화물은 전해환원 공정에서 화학적 특성에 따라 산소를 잃게 된다. 본 연구에서는 건식분말화 공정 이후 전해환원 반응기에 도입되는 사용후핵연료 조성을 기준으로 각 금속-산소 시스템을 독립적인 이상고용체로 가정하여 전해환원 반응

1) Corresponding Author. E-mail : bhpark@kaeri.re.kr

거동을 계산하였다. 전해환원을 Li의 환원과 이어지는 Li과의 화학반응의 결합으로 산정하여 U을 비롯한 금속 환원 거동을 계산하였다. 계산결과 대부분의 산화물들은 전해환원 공정에 의해 금속으로 전환되는 것으로 예상되었다. 란타나이드 원소들의 경우 Li_2O의 농도가 낮아지면 금속 전환율이 높아지나 대부분 산화물로 존재하는 것으로 나타났다. 추가적으로 U_3O_8의 전해환원 거동에 대해 Li의 확산과 Li과의 화학반응을 고려하여 반실험적 모델이 제시되었다. 실험데이터를 활용하여 매개변수를 결정하였으며 시간에 대한 환원율 및 전류에 대한 99.9% 환원 시간을 계산하였다.

중심단어 : 파이로공정, 산화물 사용후핵연료, 전해환원, 모델, 시뮬레이션

I. 서 론

산업적으로 고순도 금속의 대량 생산을 위해서 금속산화물들이 원료 물질로 사용되고 있으며 다양한 공정을 통하여 금속으로 전환된다. 이와 같은 산화물 환원을 이용한 금속생산 기술의 주된 특성은 산화물에 포함된 산소의 산화물 내 안정성에 의존하게 된다. HgO와 같이 산소가 불안정한 산화물에서는 단순하게 분해 온도 이상으로 가열함으로서 산소는 쉽게 제거되고 금속을 얻을 수 있는 반면 산소원소와 금속원소 사이의 결합이 강하여 쉽게 산소가 제거되지 않는 산화물의 환원을 위해서는 환원제로 원료 산화물 내 금속 원소 보다 산소와 잘 결합하는 금속 환원제 또는 탄소를 넣어 화학 반응을 일으킴으로써 금속을 얻는 공정 기술이 활용되고 있다. 그러나 환원제를 사용하는 기술은 반응 결과로 발생하는 폐기물의 양이 많아지는 한편 생성물에서 원하는 금속을 회수하기 위한 비용이 추가적으로 소요된다. 2000년대 들어 기존 환원 공정과는 차별화되는 금속 생산 기술의 활용으로 산화티타늄을 비롯한 다양한 금속산화물들을 고온용융염 매질에서 전기화학적 반응을 통해 금속으로 환원시키는 연구가 활발하게 진행되고 있다[1,2]. 전기화학 반응 기술은 기존 환원제를 이용한 공정에 비해 폐기물 발생이 적으며 금속을 쉽게 회수할 수 있는 장점을 지니고 있다.

상용원자로에 사용되는 우라늄은 산화물 형태로 전력을 생산한 원자로는 산화물 형태의 사용후핵연료(SF, Spent Fuel)를 방출하고 있다. 누적되는 SF 처리를 위해 상용적으로 용매 추출에 기반을 두는 PUREX 공정이 이용되고 있으며 대안적으로 파이로공정(Pyroprocessing)이 연구되고 있다. 파이로공정은 IFR(Integral Fast Reactor) 프로그램의 일환으로 금속사용후핵연료 처리를 목표로 기술 개발이 시작되었다[3,4]. 파이로공정이 사용되면 사용후핵연료에 포함된 핵확산 민감성이 있는 악티나이드 핵종들은 개별 분리되지 않으며 우라늄은 재활용할 수 있는 것으로 알려져 있기 때문에 핵확산 저항성 측면에서 습식공정에 비해 상대적 우위에 있다. 그러나 파이로공정은 금속연료를 대상으로 초기에 개발되었기 때문에 상용원전에서 방출되는 산화물 사용후핵연료 처리를 위해서는 산화물을 금속으로 전환시키는 환원 공정 도입이 필수적이다. 이 공정을 위해서 앞서 언급한 고온 용융염 매질을 이용한 전해환원 기술이 활용가능하며 LiCl 용융염을 사용하여 우라늄 산화물 및 산화물 SF의 전해환원의 실험적 접근이 이루어지고 있다[5-8].

사용후핵연료 전해환원에 대한 실험적 완성도가 높아지는 반면 공정 해석 및 이해를 위한 모델 개발은 현재 이루어지지 않고 있다. 티타늄 산화물의 전해환원의 경우 3상 경계선 모델[9]을 시작으로 상-장(Phase-Field) 모델[10] 및 응축핵 모델[11] 등이 제시되었으나 단일 산화물을 대상으로 하였으며 전압을 경계 조건으로 필요로 하는 정전압 공정에만 적용이 가능한 단점이 있기 때문에 산화물 SF의 전해환원 해석에 직접 적용이 적합하지 않다. 사용후핵연료는 핵분열 결과 조사전과 같이 순수 우라늄 산화물로 존재하지 않으며 다양한 핵분열 생성물이 섞여 있는 혼합물로 배출된다. 이들 핵분열 생성물들은 전해환원 매질로 사용되는 LiCl에서 화학적 특성과 전기화학 또는 화학적 반응성에 따라 특징적으로 거동하게 된며[12] LiCl은 재생 후 재활용된다[13].

본 연구에서는 산화물 SF의 전해환원 과정을 Li이 생성되는 전기화학 반응과 생성된 Li에 의해 금속산화물이 화학적 반응에 의해 산소를 잃고 금속으로 환원되는 반응의 결합으로 해석하여 SF에 포함되어 있는 핵분열 생성물들의 거동을 계산하여 물질수지 등, 이어지는 후속 공정에 필요한 기초 자료를 제시하였으며 실험적 자료가 발표된 우라늄 산화물의 동적 거동 모사를 위해 생성된 Li 금속의 확산을 고려한 반실험적 모델을 제시하였다. 두 모델은 각각

Li_2O 농도 등 SF의 전해환원 공정 조건에 따른 핵분열 생성물의 이론적 환원율과 전해환원 공정 운전 시간에 따른 우라늄 산화물의 환원율 추산에 활용될 것으로 기대된다.

II. 전해환원 공정 개요

한국원자력연구원에서 개발한 전해환원 공정은 건식분말화 공정[14]을 거친 분말형태의 사용후핵연료의 전기화학적 환원을 위해 다공성 마그네시아 바스켓과 환원을 위한 분말형 산화물 및 전류 인가를 위한 금속 전도체로 이루어진 일체형 음극을 사용한다[5,7]. 전해질로 650℃의 LiCl을 사용하며 초기 전해질 내 산소 농도를 위해 일정량의 Li_2O가 투입되어 전해질은 LiCl-3 wt% Li_2O의 조건에서 운전된다. 반응시스템에 전류가 인가되면 각 전극에서는 다음과 같은 전기화학 및 화학 반응이 발생한다.

음극:

$$Li^+ + e^- = Li \quad \cdots\cdots (1)$$

$$M_xO_y + 2yLi = xM + yLi_2O \quad \cdots\cdots (2)$$

$$Li_2O = 2Li^+ + O^{2-} \quad \cdots\cdots (3)$$

양극:

$$O^{2-} = 1/2O_2 + 2e^- \quad \cdots\cdots (4)$$

셀:

$$M_xO_y = xM + y/2O_2 \quad \cdots\cdots (5)$$

음극에서는 Li^+ 이온이 전기화학적 반응에 의해 금속으로 환원되며(식(1)) 생성된 Li은 다공성 마그네시아에 충전되어 있는 금속산화물(M_xO_y)과 반응하여 금속을 생성하며 반응 생성물로 Li_2O를 생성한다(식(2)). 고온 LiCl에 용해성을 지니는 Li_2O는 용해되어 양이온과 음이온 형태로 Li^+ 이온과 O^{2-} 이온을 생성하여 Li^+ 이온을 순환시키며 전해질에 존재하게 된다(식(3)). 한편 양극에서는 음극에서 발생한 산소 이온이 전달되어 식(4)와 같이 산소 기체로 산화 배출된다. 결과적으로 셀 반응은 식(5)와 같이 산화물이 금속과 산소기체로 분해되는 반응으로 산소 이온의 물질전달이 충분히 빠르다면 공정 운전 중에는 음극에서 양극으로 O^{2-} 이온의 공급이 끊이지 않게 되어 공정 전후 전해질 내 Li_2O 농도에는 변화가 발생하지 않는다.

III. 전해환원 화학 반응 계산

화학 반응 계산을 위하여 SF은 공기 분위기의 건식분말화 공정[14]을 통해 산화수가 증가하여 전해환원에 의한 금속전환 공정에 도입되는 것으로 가정하였다. Li^+ 이온이 전자를 받아 금속으로 환원되는 반응(1)은 음극의 전위가 리튬 이온의 환원 조건이라면 반응이 상당히 빠르게 발생한다. 따라서 금속 전환 반응은 생성된 Li 금속과 금속 산화물 사이의 반응인 식(2)가 금속전환율을 결정하는 것으로 생각 할 수 있다. 이와 같은 조건에서 전해환원 반응은 Fig.1과 같이 Li^+ 이온의 전기화학적 반응인 반응(1)과 반응(4)를 일으키는 전기화학 반응기와 생성된 금속 Li를 받아 금속산화물과 화학반응을 일으키며(식(2)) 생성된 Li_2O를 전기화학 반응기에 넘겨주는 화학 반응기의 결합으로 생각할 수 있다.

전기화학 반응 셀에 투여된 전하가 금속 산화물의 직접 환원에는 참여하지 않고 Li 금속 생성에만 사용되며 전류 효율을 100%로 가정한다면 정전류 조건에서 전류 i에 의해 dt 시간동안 생성된 Li 금속의 양은 다음의 Faraday 법칙에 따라 계산된다.

$$dn_{Li} = \frac{i}{\nu F} dt \quad \cdots\cdots (6)$$

위 식에서 ν는 리튬 단위 양을 환원시키기 위한 전자의 수이며 F는 Faraday 상수이다. 생성된 Li은 금속 산화물 분말과 접촉하여 화학반응을 일으키게 된다. 이런 관점에서 전해 환원 장치의 일체형 음극은 반회분식 반응기와 유사하게 생각할 수 있다. 단위 시간에 생산된 Li은 금속 산화물 일부와 반응하게 되며 시간이 지남에 따라 환원되는 양이 증가하게 된다. SF의 다양한 금속 산화물에 대해 각 산화물은 조성에 비례하는 표면적을 지니고 있을 때 금속 산화물 중 Li에 대해 안정적인 희토류 산화물들은 Li 금속 반응에 대해 비활성 표면을 제공하게 되며 반응기에 도입된 금속 산화물 분말이 균질 물질이라면 이와 같은 Li 반응에 비활성 표면은 비활성 물질의 몰수에 비례하는 것으로 가정할 수 있다. 그러므로 일부

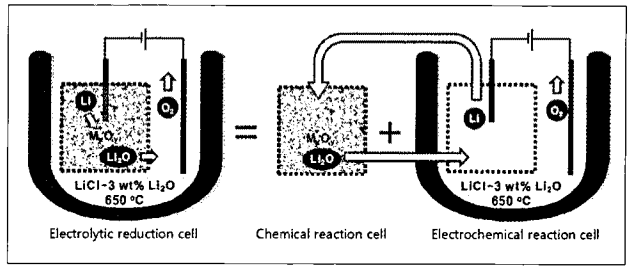

Fig. 1. Concept of a chemical reaction model.

미반응 Li 금속이 잔류하는 것으로 고려할 수 있다. 식(6)에 의해 시간에 따라 지속적으로 Li이 생성되어 화학반응기에 공급되고 따라서 금속 전환 반응에 대해 시간에 대한 금속 산화물의 환원되는 변화를 예측할 수 있다. 반응에 비활성인 금속 산화물에 의해 잔류하는 미반응 Li 금속은 표면 장력에 의해 일체형 음극의 다공성 마그네시아를 통과하지 못하고 화학 환원반응기에 잔류하게 된다. 잔류된 리튬 금속은 전기화학 반응에 의해 생성된 Li 금속과 더해져서 다시 반응에 참여하게 된다.

금속산화물-Li 시스템의 반응들에 대한 각각의 반응 속도는 알려져 있지 않다. 그러나 일반적으로 Li에 의한 화학반응은 급격히 진행되므로 모든 반응 속도를 동일하게 발생하는 빠른 반응으로 가정할 수 있다. 이 경우 화학반응기에 도입되는 Li에 의한 반응의 평형 상수 값에 의해 생성물의 양을 계산할 수 있다. 반응 평형을 계산하는 방법은 각 반응의 평형 상수를 이용할 수 있으나 이와 같은 다성분 다반응 계에서 반응물질(Li)이 시간에 따라 도입되는 시스템에서는 전체 Gibbs 에너지를 최소화하는 방법을 사용한다.

$$\min G = \min \sum_i n_i \mu_i \quad \cdots\cdots (7)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad \cdots\cdots (8)$$

위 식에서 는 i 종의 몰수 이며 는 i종의 화학포텐셜이다. μ_i 는 식(8)의 관계식으로 표준상태 화학포텐셜(μ_i^o)과 활동도계수(a_i)와 연관되어 있다. 식(8)의 R과 T는 각각 기체상수와 절대온도이다. 식(7)과 같은 다상 다성분계 화학 평형 계산을 위한 전산 툴은 많이 알려져 있다. 그러나 SOLGAS-MIX나 ChemSage같은 전산 툴은 각 물질의 Gibbs 에너지를 사용자가 작성 제시해야하는 번거로움이 있기 때문에 본 연구에서는 상용 전산 툴인 HSC Chemistry에 내장되어있는 Gibbs-solver 루틴을 이용하여 Gibbs 에너지를 최소화하였다.

화학반응의 계산을 위해 각 금속-산화물계는 독립된 시스템으로 간주되었으며 개별 금속-산화물계에서 각 금속 및 산화물들은 이상 고용체(ideal solid solution) 거동을 하는 것으로 가정되었다. 반응 계산을 위해 데이터가 알려진 산화물들이 고려되었으며 다른 금속들간의 혼합 산화물의 생성은 종류가 다양하고 데이터가 알려져 있지 않은 이유에 의해 배제되었다. U-O 시스템을 예로 들면 Li와 다양한 산화우라늄의 다음과 같은 반응들이 고려되었다.

$$3UO_3 + 2Li = U_3O_8 + Li_2O \quad \cdots\cdots (9)$$

$$4UO_3 + 6Li = U_4O_9 + 3Li_2O \quad \cdots\cdots (10)$$

$$UO_3 + 2Li = UO_2 + Li_2O \quad \cdots\cdots (11)$$

$$UO_3 + 6Li = U + 3Li_2O \quad \cdots\cdots (12)$$

$$4U_3O_8 + 10Li = 3U_4O_9 + 5Li_2O \quad \cdots\cdots (13)$$

$$U_3O_8 + 4Li = 3U_4O_2 + 2Li_2O \quad \cdots\cdots (14)$$

$$U_3O_8 + 16Li = 3U + 8Li_2O \quad \cdots\cdots (15)$$

$$U_4O_9 + 2Li = 4UO_2 + Li_2O \quad \cdots\cdots (16)$$

$$U_4O_9 + 18Li = 4U + 9Li_2O \quad \cdots\cdots (17)$$

$$UO_2 + 4Li = U + 2Li_2O \quad \cdots\cdots (18)$$

위 반응들에 대해 식(6)에 의해 전해환원 시작($t=t_0$)부터 단위 시간에 화학 반응 시스템에 공급된 Li 금속은 U-O계가 제공하는 표면적에 해당하는 분율의 양이 식(9)~(18)의 반응에 참여하게 된다. 최종적인 생성물의 양은 식(7)과 같이 시스템의 자유에너지가 최소가 되도록 결정된다. 다음 시간 단계($t=t_0+dt$)에서는 미반응 표면에 접촉한 잔류 Li 금속과 식(6)에 의해 다시 생성된 Li 금속이 이전 시간에 계산된 생성물의 조성의 시스템과 반응하게 된다. 이와 같이 시간을 점진적으로 증가시키며 전해환원에 도입된 사용후핵연료 분말에 대해 계산을 수행하였다.

사용후핵연료 조성은 ORIGEN2 code에 의해 비교적 정확하게 추정할 수 있으며 본 계산을 위한 초기 조성은 연소도 4.3×10^4 MWD/MTU을 기준으로 ORIGEN2 code를 사용하여 계산된 조성의 20 kg HM/batch 혼합물의 건식분말화 공정을 거쳐 생산된 분말형 사용후핵연료를 대상으로 Table 1과 같이 정리된 값들[15]을 사용하였다. 전해환원 계산은 Table 1 조성의 산화물 혼합체에 대해 200 A 정전류 조건에서 계산을 수행하였다. 생성된 Li_2O는 일체형 음극 밖으로 빠르게 빠져나가 음극에 농축되지 않는 것으로 가정하여 시스템의 Li_2O 농도는 일정한 것(Li_2O 3 wt%)으로 계산을 수행하였다.

가. U 및 TRU의 환원

우라늄 산화물에 대한 환원 거동은 Fig. 2에 나타났다. U-O 시스템을 단일 시스템으로 간주하였을 경우 우라늄 금속 및 산화물로 구성되어 있는 시스템의 조성은 초기 다량을 차지하고 있는 U_3O_8이 감소하여 산화수가 낮은 산화물들이 생성되기 시작한다. 산화수가 U_3O_8에 비해 낮은 U_4O_9과 UO_2는 점진적으로 증가하지만 U_4O_9의 양이 먼저 최대값에 도달하

며 이후 환원에 의해 UO_2로 환원되는 것으로 나타났다. UO_2는 반응시간이 15시간일 때 최대를 나타내며 이후 점차적으로 감소하여 금속 우라늄으로 전환된다. 우라늄 산화물의 환원 반응인 식(9)~(18)의 Gibbs 자유에너지에 의해 매 시각 화학평형에 도달하는 계산에서 우라늄 산화물은 UO_2까지 산화물의 혼합물로 환원이 진행되며 모든 산화물이 UO_2로 환원되었을 때 U이 생성되기 시작하는 것으로 나타났다. 최종적으로 UO_2는 Fig. 2와 같이 반응시간 59시간에 완전히 U로 환원되는 것으로 계산되었다.

플루토늄 산화물의 환원에서는 비교적 흥미 있는 계산 결과가 Fig. 3과 같이 나타났다. 초기 PuO_2는 반응 시간에 따라 선형적으로 감소하여 PuO로 환원되며 모든 PuO_2가 PuO로 환원된 21시간부터 금속 Pu이 생성되기 시작하였다. 그러나 최종적으로 플루토늄 산화물은 금속으로 완전 환원되지 않으며 Pu-PuO의 혼합물로 존재하며 최종 조성은 Pu:PuO가 92:8인 것으로 계산되었다. 이것은 리튬 환원 공정에서 플루토늄 산화물이 모두 환원되어 금속으로 전환된다는 실험[16]과 다소 상치되는 결과로 이는 반응 온도인 650 ℃에서 반응 Gibbs 에너지가 양의 값을 갖는 다음 반응이 계산에 고려되었기 때문이다.

$$PuO+2Li=Pu+Li_2O,\quad \Delta G_r = 1.543\ kJ/mol\text{-}O \quad \cdots\cdots (19)$$

위 반응의 Gibbs 에너지 값은 양의 값이지만 PuO와 Pu가 고용체를 형성하는 경우 각각은 조성에 비례하는 활동도를 갖게 되며 다량의 Li에 의해 반응이 오른쪽으로 진행할 수 있게 된다. 따라서 Fig. 3과 같이 PuO의 양이 감소하며 Pu의 양이 증가하게 된다. 그러나 식(19)의 반응이 평형 상태에 도달하면 PuO가 남아있게 되어 최종적으로 약 8 mol% 정도 존재하게 계산되는 것이다. 이는 PuO_2의 환원 반응 경로가 명확하게 규명되지 않은 상황에서 물성이 알려진 플루토늄 산화물을 모두 계산에 고려하였기 때문으로 PuO_2의 환원 경로와 Pu-O 시스템의 각 물질의 활동도 계수 등 혼합물의 물성이 측정되면 보다 정확한 계산 값을 제시할 수 있을 것으로 판단된다.

Am과 Np에 대한 환원 거동은 각각 Fig. 4와 Fig. 5로 계산되었다. AmO_2는 리튬 환원 공정에서 금속으로 환원되는 것이 실험적으로 확인[17]되었으며 계산에서도 44시간의 반응시간에 99.7 mol%가 금속으로 환원되는 것으로 나타났다. Np 역시 선형적으로 증가하여 45시간에 100% 금속으로 존재하는 것으로 계산되었다.

Table 1. Initial composition for electrolytic reduction.

Compound	Amount (mol)	Compound	Amount (mol)	Compound	Amount (mol)
Ag	1.7662E-02	NbO	4.3407E-07	Sm_2O_3	7.2697E-02
Ag_2O	4.0422E-04	NbO_2	8.3466E-07	Sn	1.1341E-02
BaO	2.2430E-01	Nd_2O_3	3.6543E-01	SnO_2	4.5598E-03
Ba_2O	5.8162E-02	Pd	1.2890E-01	SnO	3.9489E-03
Cd	1.0098E-02	PdO	2.4830E-01	SrO	2.2351E-01
CdO	1.9472E-02	Pm_2O_3	7.0272E-04	Tb_7O_{12}	6.5875E-05
CeO_2	4.4134E-01	$Pr1_2O_{22}$	1.7092E-02	TbO_2	7.7727E-06
CsO_2	2.5348E-02	PrO_2	2.1006E-11	Tb_2O_3	1.0723E-06
Cs_2O	8.3198E-02	RbO_2	2.0265E-02	Tc	9.3394E-02
Cs_2O_2	7.3482E-02	Rb_2O	3.8235E-02	TcO_2	4.5837E-02
Dy_2O_3	1.3194E-04	Rb_2O_2	4.2477E-03	Te	1.8834E-02
Eu_2O_3	1.3319E-02	Rh	2.2998E-02	TeO	3.6331E-02
EuO	2.9609E-15	RhO	1.1605E-03	Xe	7.5488E-01
Gd_2O_3	1.2471E-02	Rh_2O	2.6053E-02	Y_2O_3	6.5249E-02
Ge	1.5640E-04	Rh_2O_3	1.3668E-02	ZrO_2	1.0239E+00
GeO_2	7.6795E-05	RuO_2	9.6265E-02	AmO_2	6.2247E-02
I_2	2.1616E-02	Ru	1.9609E-01	CmO_2	4.7474E-03
In	2.5251E-04	Sb	2.2891E-03	NpO_2	5.8970E-02
In_2O_3	9.8793E-05	Sb_2O_3	8.7404E-04	PuO_2	8.4628E-01
Kr	7.6412E-02	SbO_2	2.6435E-05	UO_2	1.3236E+00
La_2O_3	1.1396E-01	Se	1.2321E-02	U_4O_9	1.6942E-01
Mo	6.0665E-01	SeO_2	6.0490E-03	U_3O_8	2.5234E+01
MoO_2	2.9785E-01			UO_3	1.5724E+00
Total	3.4924E+01				

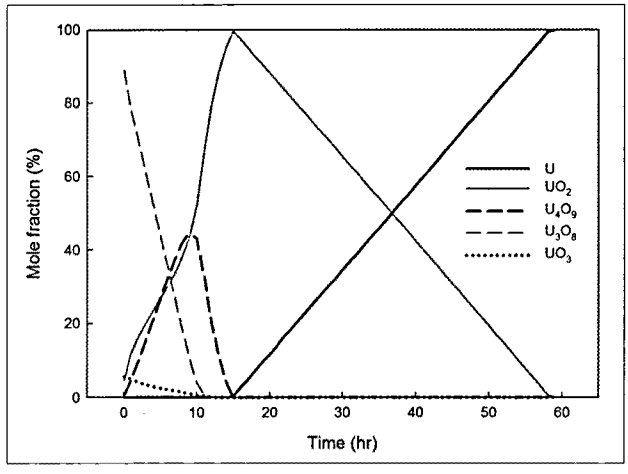

Fig. 2. Reduction behavior of uranium oxide.

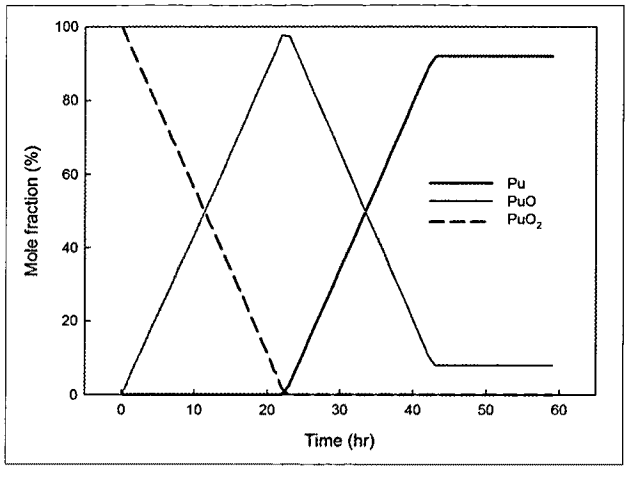

Fig. 3. Reduction behavior of plutonium oxide.

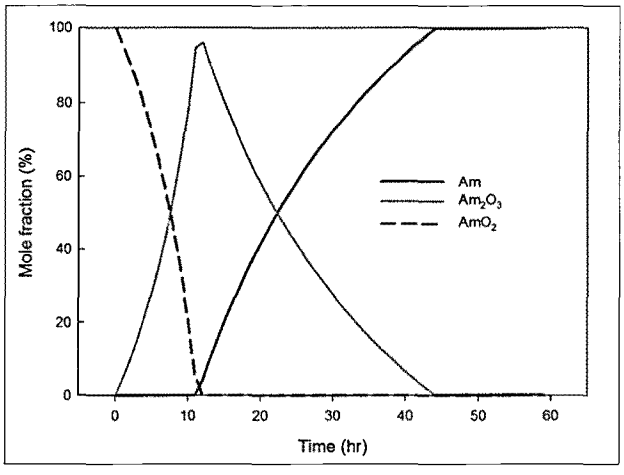

Fig. 4. Reduction behavior of americium oxide.

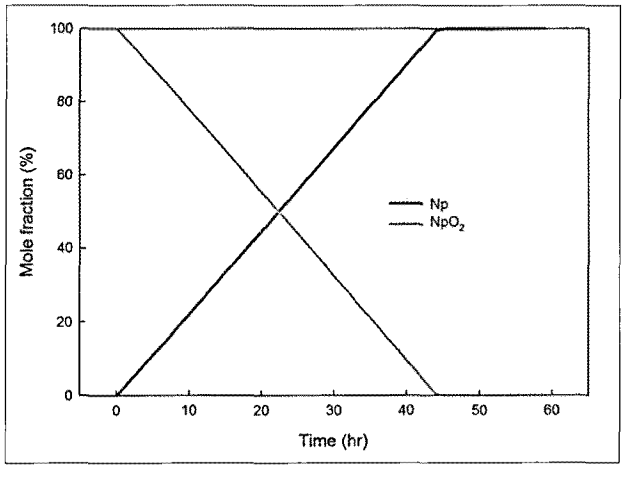

Fig. 5. Reduction behavior of neptunium oxide.

나. 귀금속(NM, Noble Metal) 원소들

일부 NM의 경우 금속-금속산화물 형태의 혼합물로 금속전환 반응기에 도입되며 이에 따라 환원 반응에 소요되는 시간이 다른 산화물에 비해 적게 걸리게 된다. Fig. 6에 MoO_2, ZrO_2, PdO 및 RuO_2에 대한 환원 거동은 각각 (A), (B), (C) 및 (D)에 각각 도시되었다. 그림에 나타난 것과 같이 산화물들은 선형적으로 금속으로 환원되며 순수 산화물로 도입되는 ZrO_2의 환원에 가장 오랜 반응 시간이 소요된다.

Tc-O, Rh-O, Cd-O 및 Sn-O 시스템에 대한 환원 거동 계산 값들은 Fig. 7의 (A), (B), (C) 및 (D)에 각각 정리되었다. Tc-O와 Cd-O 시스템과 같이 안정적인 산화물이 한개인 시스템은 산화물의 양이 선형적으로 감소하며 최종적으로 금속으로 환원 되며 Rh-O와 Sn-O 시스템과 같이 2개 이상의 산화물이 존재하는 시스템은 초기에 산화수가 낮은 산화물(Rh_2O, SnO)의 조성이 다소 증가하나 이들 산화물 역시 쉽게 환원되어 금속으로 전환되는 것으로 나타났다. 이와 같은 경향은 Fig. 8의 (A) Sb-O, (B) In-O, (C) Ge-O 및 (D) Nb-O 시스템에서도 동일하게 관찰되는 현상으로 리튬의 반응성에 의해 NM 산화물이 쉽게 산소를 잃기 때문이다.

다. 희토류(Rare earth) 원소들

희토류 산화물들은 리튬 금속에 대해 비교적 안정적이며 Fig. 9의 (A) Sm-O, (B) La-O 및 (D) Pm-O 시스템과 같이 일부 산화물이 금속으로 전환되는 것으로 나타났으며 환원은 반응 시간 5시간 내에서 종료되는 것으로 나타났다. 그러나 희토류 원소들 중 Eu은 Fig. 9(C)에서와 같이 약 54 mol%는 금속으로 전환되어 안정적인 2가 산화물이 EuO와 혼합물로 존재할 것으로 예상되었다. 최근 사용후핵연료를 사용하여 LiCl-1 wt% Li_2O 용융염 조건의 전기화학적 환원 방법을 적용한 연구에서 희토류 산화물의 약 30~40%가 금속으로 전환되는 일부 실험결과[8]가 발표되었다. 이와 비교하기 위하여 Li_2O 농도 조성을 변화시켜 주요 희토류 산화물의 조성 분포를 계산하여 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Li_2O의 조성이 낮아짐에 따라 금속으로 환원되는 희토류 원소의 양 역시 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 Y_2O_3의 경우 Fig. 10(D)와 같이 Li_2O 1 wt% 정도의 낮은 조성에서도 안정적인 산화물 형태로 존재하는 것으로 예상되었다. 문헌[8]의 결과와 비교하면 Li_2O 1 wt% 조건에서 Nd, Sm 및 Y의 경우 금속 성분이 각각 36~43, 27~33, 34~40 wt% 존재하는 것으로 측정된 반면 계산에서는 각각 약 13, 8, 4.0×10^{-2} wt%로 나타났다. 실험결과와 계산결과의 차이는 희토류 금속-산화물계의 혼합물의 성질이 계산에 포함되어 있지 않기 때문으로 이는 INL의 연구결과[8]를 제외하고는 고려할 수 있는 실험데이터가 존재하지 않기 때문이다. 따라서 Li_2O 조성에 따른 희토류 산화물의 환원 거동이 정량적으로 측정된다면 보다 정확한 계산 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 계산 값과의 차이를 나타내는 또 다른 이유는 환원 메카니즘에서 찾을 수 있다. 본 계산에서는 전해환원 과정에 소요되는 전하가 모두 리튬을 금속으로 환원시키는 반응에 사용되며 나머지 산화물들은 리튬 금속과의 화학 반응에 의해 환원되는 것으로 가정하였다. 그러나 실제 INL 실험과 같은 전기화학적 환원 과정에서는 산화물들이 직접 환원될 가능성이 있으며 650 ℃에서 그 환원 전위는 다음과 같다.

$$Nd_2O_3=2Nd+1.5O_2, \quad E = -2.67\ V \quad \cdots\cdots (20)$$

$$Sm_2O_3=2Sm+1.5O_2, \quad E = -2.68\ V \quad \cdots\cdots (21)$$

$$Y_2O_3=2Y+1.5O_2, \quad E = -2.82\ V \quad \cdots\cdots (22)$$

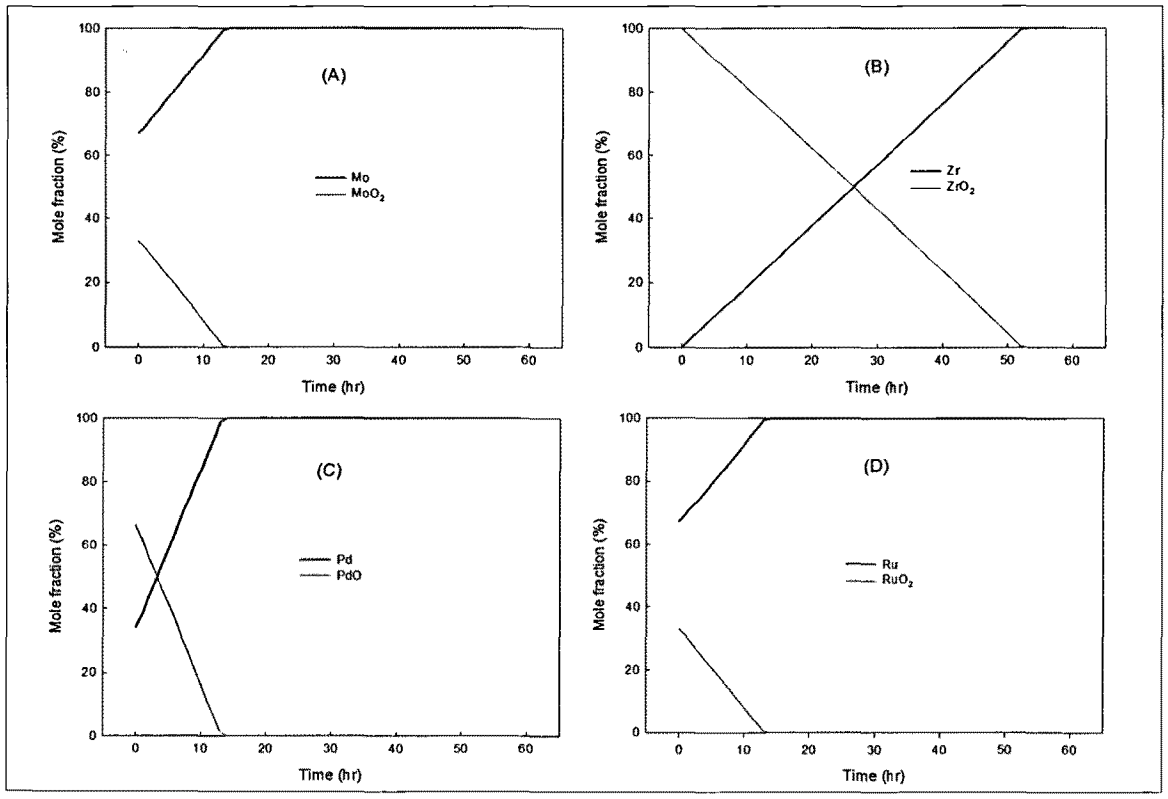

Fig. 6. Reduction behavior of (A) Mo-O, (B) Zr-O, (C) Pd-O, and (D) Ru-O systems.

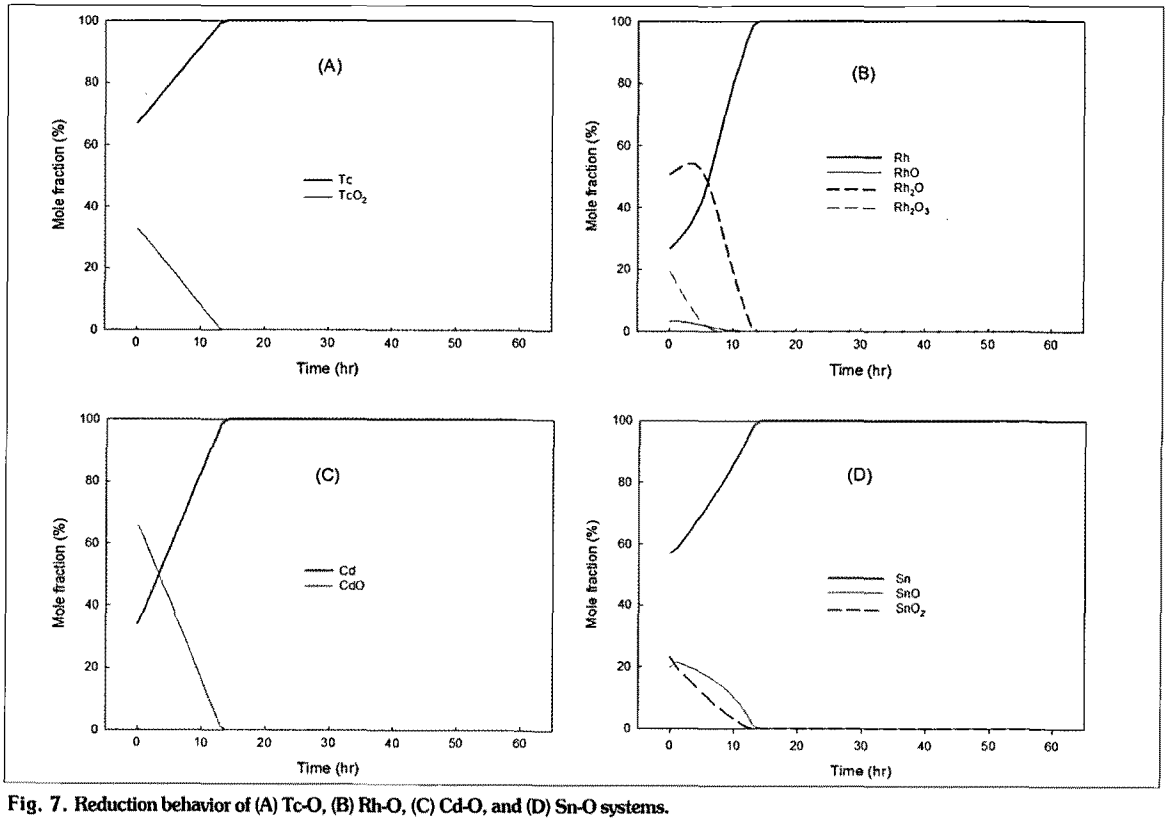

Fig. 7. Reduction behavior of (A) Tc-O, (B) Rh-O, (C) Cd-O, and (D) Sn-O systems.

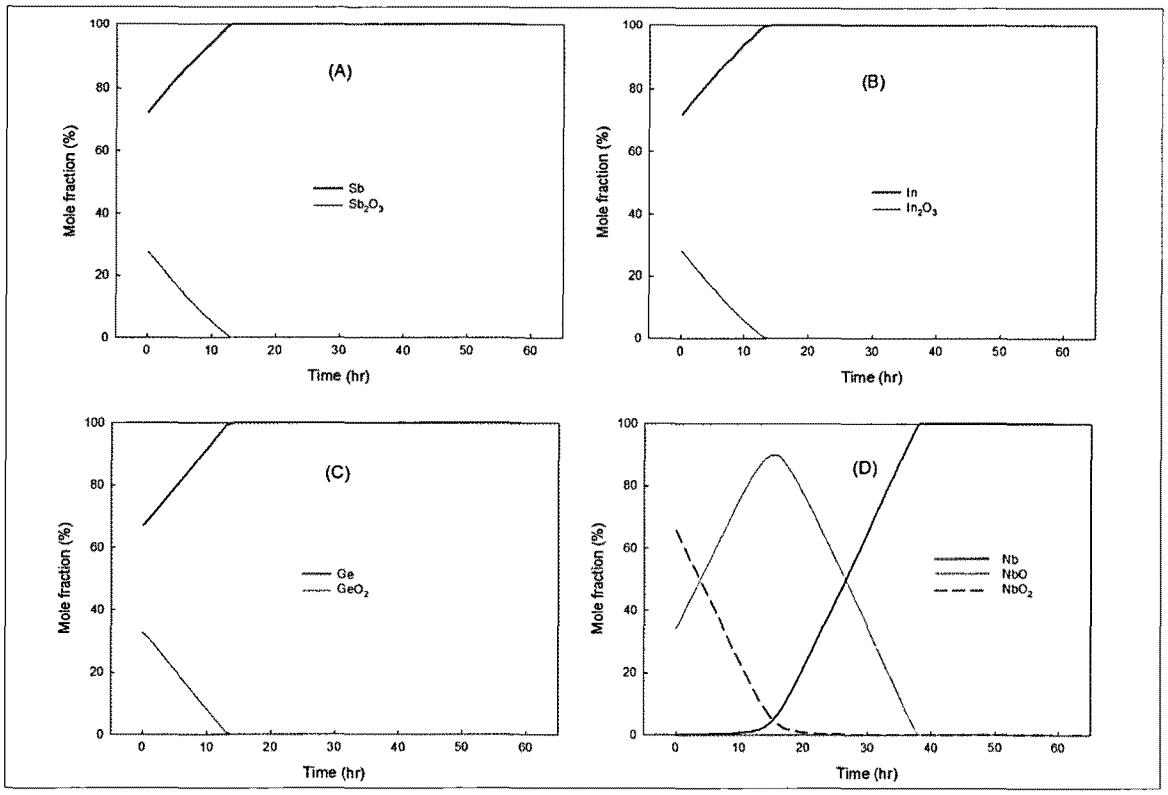

Fig. 8. Reduction behavior of (A) Sb-O, (B) In-O, (C) Ge-O, and (D) Nb-O systems.

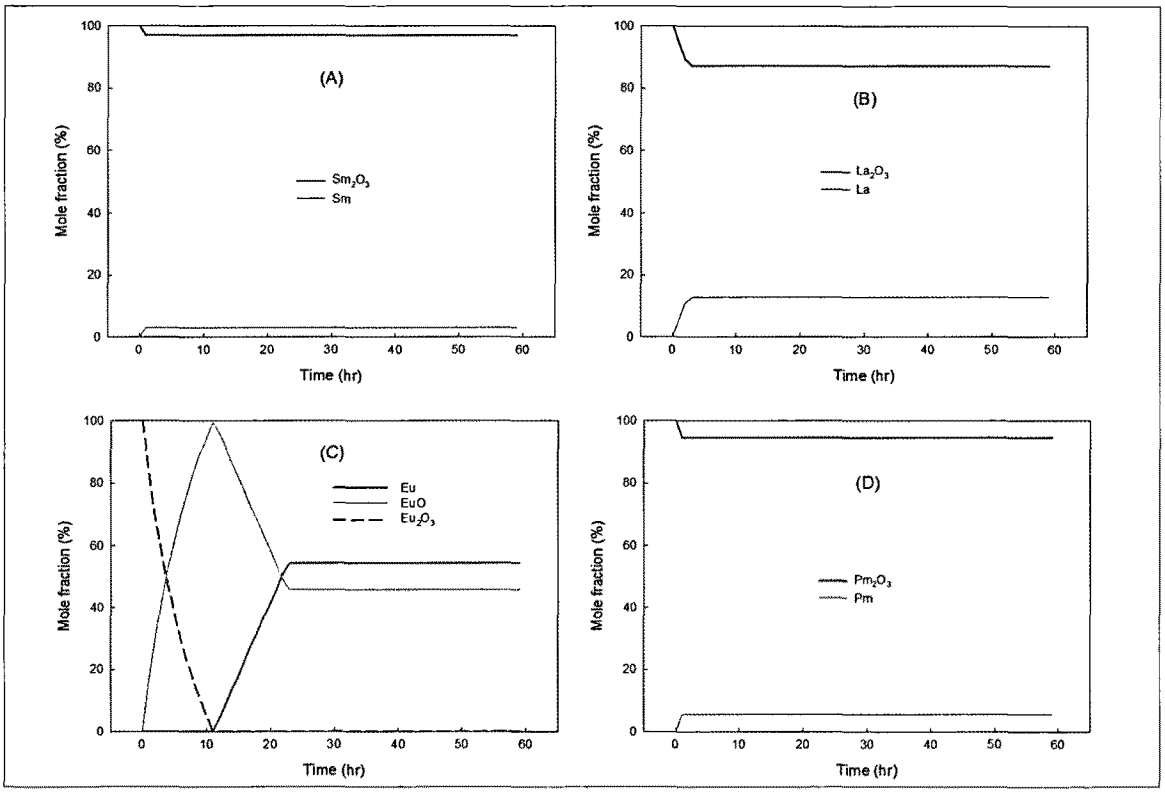

Fig. 9. Reduction behavior of (A) Sm-O, (B) La-O, (C) Eu-O, and (D) Pm-O systems.

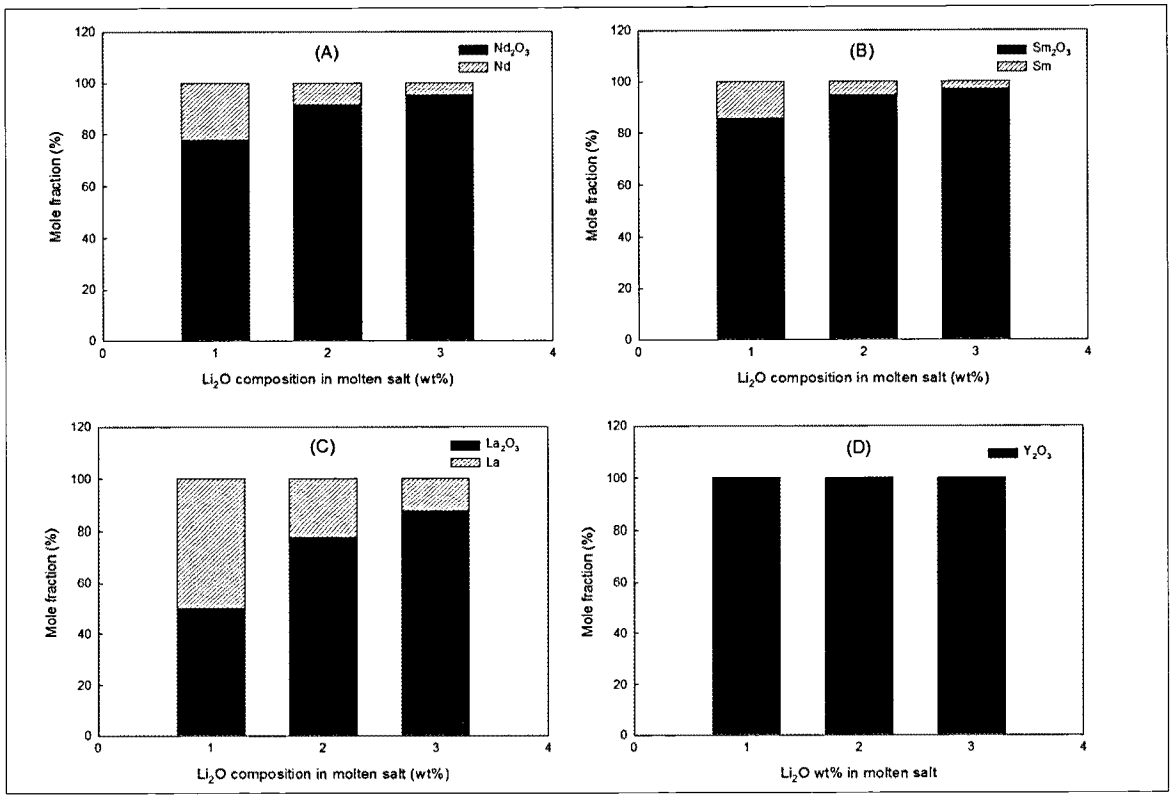

Fig. 10. Metal-oxide fractions of (A) Nd-O, (B) Sm-O, (C) La-O, and (D) Y-O systems with Li_2O concentration.

라. 기타 원소들

알카리, 알카리토 금속 원소들의 산화물은 용융 LiCl과 반응하여 염화물 형태로 전환되어 용융염에 용해된 후 금속전환체에서 제거된다[18]. 대표적인 알카리, 알카리토 원소들의 염화물 변화를 계산하여 Fig. 11에 나타내었다. 염화물은 반응 초기에 발생하며 Cs과 Rb의 경우 다소 시간이 걸리는 것은 M_2O, M_2O_2, MO_2 형태의 다양한 산화물이 고려되었기 때문이다. CsCl과 RbCl과 같이 산화수가 1인 염화물을 생성하기 위해 M_2O_2 및 MO_2는 환원 과정이 필요하며 이에 따라 SrO, BaO 산화물의 염화 반응 보다 다소 시간이 걸리게 된다.

Te, I, Se는 Li과 반응하여 최종적으로 각각 Li_2Te, LiI 및 Li_2Se를 형성하는 것으로 Fig. 12에 계산되었다. 실제 I_2는 공정 온도에서 휘발할 것으로 예상되나 이에 대한 정량적인 데이터가 존재하지 않기 때문에 계산에서는 고체 격자 안에 포함되어 있는 것으로 생각하여 리튬 금속과 반응하는 것으로 취급하였다. Te-O 및 Se-O 시스템에서 반응시간 0에서 반응시간 1 사이에서는 급격하게 조성이 변화하는 것으로 나타났다. 이는 반응시간 0에서는 Te-O와 Se-O의 금속-산소 시스템의 평형상태에서 건식분말화를 거쳐 금속전환 반응기에 도입되는 반면 반응이 시작되어 리튬이 생성되면 리튬과 반응하는 Te-O-

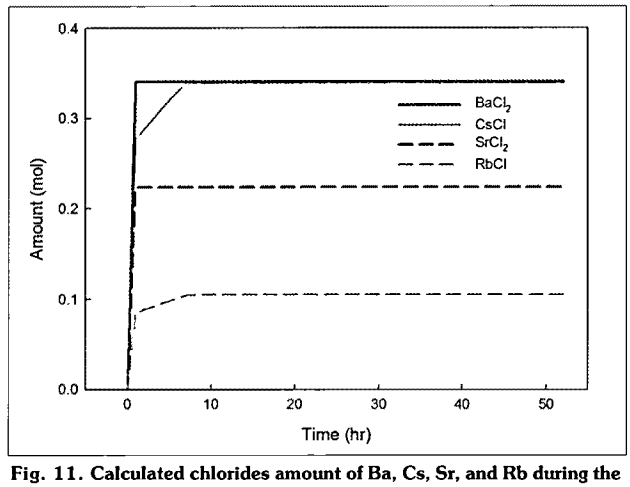

Fig. 11. Calculated chlorides amount of Ba, Cs, Sr, and Rb during the electrolytic reduction.

Li 및 Se-O-Li의 반응 평형이 계산되기 때문이다. 이와 같은 삼성분 반응은 이후 계산에서는 동일하게 적용되므로 급격한 변화 없이 조성이 계산된다. Fig. 12에 리튬 화합물을 함께 표시하였지만 실제로 Li_2Te, LiI 및 Li_2Se의 리튬 화합물은 용융 LiCl에 용해되어 이온 형태로 존재할 것으로 예상된다. 따라서 Te, I, Se는 염화물로 전환되는 알카리, 알카리토 금속 원소들과 함께 금속전환체에서 용융염으로 제거 분리될 것으로 생각할

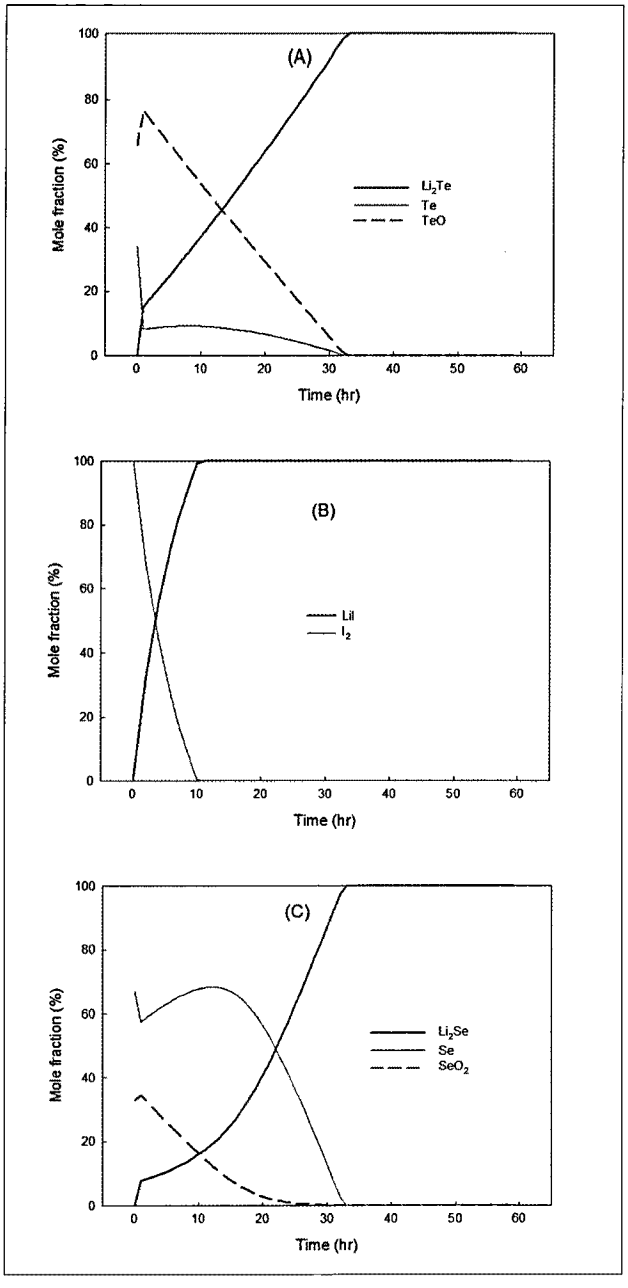

Fig. 12. Behavior of (A) Te-O, (B) I2, and (C) Se-O systems during the electrolytic reduction process.

수 있다.

Table 1의 조성을 지니는 건식분말화 공정 생성물이 200 A 정전류 및 LiCl-3 wt% Li_2O 용융염 조건의 전해환원 공정에 도입되었을 때 반응시간 59시간에 금속전환이 완료되며 이 시간을 기준으로 계산된 조성은 Table 2에 정리되었다. Table 2에 표시된 금속 및 산화물들은 일체형 음극에 잔류하여 금속전환체로 후속 공정에 공급되며 염화물 및 리튬 화합물은 용융염에 용해되어 금속전환체와 상분리를 일으키게 된다.

Table 2. Composition of electrolytic reduction products.

Compound	Amount (mol)	Compound	Amount (mol)
Ag	1.8470E-02	Pr_2O_3	9.9693E-02
$BaCl_2$	3.4062E-01	RbCl	1.0523E-01
Cd	2.9570E-02	Rh	1.0360E-01
Ce	9.9524E-03	Ru	2.9235E-01
Ce_2O_3	2.1569E-01	Sb	4.0371E-03
CsCl	3.3871E-01	Li_2Se	1.8371E-02
Dy_2O_3	1.3173E-04	Sm	2.1994E-03
Eu	1.4453E-02	Sm_2O_3	7.1597E-02
EuO	1.2189E-02	Sn	1.9848E-02
Gd	1.0446E-04	$SrCl_2$	2.2351E-01
Gd_2O_3	1.2419E-02	Tb	3.1372E-07
Ge	2.3321E-04	Tb_2O_3	2.3537E-04
LiI	4.3232E-02	Tc	1.3922E-01
In	4.5010E-04	Li_2Te	5.5165E-02
La	1.5638E-02	Y	9.8254E-06
La_2O_3	1.0614E-01	Y_2O_3	6.5244E-02
Mo	9.0450E-01	Zr	1.0239E+00
Nb	1.2688E-06	Am	6.1892E-02
Nd	1.8033E-02	Am_2O_3	1.7859E-04
Nd_2O_3	3.5641E-01	Cm	4.7474E-03
Pd	3.7720E-01	Np	5.8968E-02
Pm	3.9600E-05	Pu	7.7890E-01
Pm_2O_3	6.8292E-04	PuO	6.7339E-02
Pr	5.7179E-03	U	7.9248E+01
Total	8.5265E+01		

Ⅳ. 동적 거동 모사를 위한 반실험 모델

가. 반실험 모델

사용후핵연료를 이용한 시간에 따른 전해환원율 등 거동에 대해 측정한 자료는 현재 발표된 바 없으나 최근 U_3O_8 분말을 사용하여 전해환원 동적 거동을 측정한 실험결과가 발표되었다[19]. 이와 같은 동적 거동 모사를 위해 본 연구에서는 전기화학적으로 생성된 Li 금속과 U_3O_8의 화학반응을 기반으로 Li 금속 확산과 반응이 결합된 모델을 제시하였다.

U_3O_8과 Li의 화학반응은 다음 식(23)으로 표현되며 이 절에서는 수식의 편의를 위해 식(24)로 대치하여 사용하였다.

$$16Li + U_3O_8 = 8Li_2O + 3U \quad \cdots\cdots (23)$$

$$aA + bB = cC + dD \quad \cdots\cdots (24)$$

위 식(24)에서 A는 Li, B는 U_3O_8을 나타내며 a와 b는 반응(23)에 대한 각각의 양론계수이다.

모델은 Fig. 13과 같이 반경 R_1인 전류공급을 위한 금속봉(center lead)을 중심으로 하여 반경 R_1에서 R_2까지 U_3O_8 분말이 충전되어있는 원주형 일체형 음극을 대상으로 하였다. 전류가 금속봉을 통하여 공급되면 내부에서 반경 방향으로 환원이 진행되고 환원영역과 미환원 영역이 구분된다. 반경 방향의 작은 영역(dr)의 체적요소를 축방향의 변화는 동일한

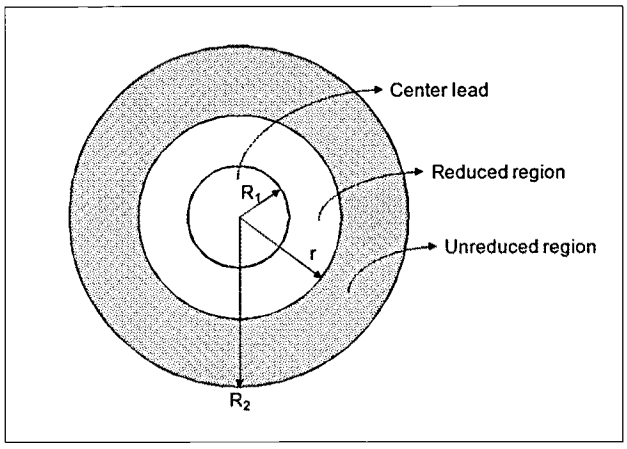

Fig. 13. Concept of a semi-empirical model.

것으로 가정하고 반경 방향의 변화만 고려한 1차원 모델에서 Li 금속의 확산은 유효확산 계수(D_e)를 사용하여 다음 식으로 표시된다.

$$N_A = -D_e \frac{\partial C_A}{\partial r} \quad \cdots\cdots (25)$$

Li에 의한 U_3O_8의 환원은 고려대상의 체적에 Li이 공급되지 않거나 체적에 존재하는 U_3O_8이 모두 금속으로 전환되면 반응이 발생하지 않는다. 따라서 식(24)의 반응은 두 물질의 농도에 의존하는 2차원 반응 속도 r_A를 가정할 수 있다.

$$r_A = -kC_AC_B \quad \cdots\cdots (26)$$

위 식은 단위 체적에 대한 A의 소비 속도이다. 반응이 진행되면 A의 양이 감소하므로 음의 부호를 갖게 되며 식(26)에 사용된 k는 반응 속도 상수이다.

A와 B의 농도는 시간과 반경에 따라 변화하며 ($C_A = C_A(t,r)$, $C_B = C_B(t,r)$) 식(25)와 (26)을 사용하여 원주 형태에서 A의 물질수지를 세우면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rD_e\frac{\partial C_A}{\partial r}\right) - kC_AC_B \quad \cdots\cdots (27)$$

B는 시스템에서 이동하지 않으므로 물질수지는 초기 농도(C_{B0})에서 반응하여 소비되는 것을 고려한 다음 식으로 표현된다.

$$C_B = C_{B0} - \frac{b}{a}\int_0^t kC_AC_Bdt \quad \cdots\cdots (28)$$

A의 시스템 내 공급은 전류가 금속봉을 통해 흐르며 금속봉 표면에서 생성되는 것으로 가정하였으며 일체형 음극 외부로 A가 유출되지 않는 것으로 생각하였다. 실제 실험에 사용된 U_3O_8을 담고 있는 다공성 마그네시아 외부로 Li은 표면장력의 영향으로 유출되지 않는 것으로 생각된다. 이와 같은 조건에서 미분식인 식(27)의 경계조건(B.C.)과 초기조건(I.C.)은 다음과 같다.

B.C.

$$N_A = \frac{i}{(2\pi R_1 h)(\nu_A F)}, \quad \text{at } r = R_1 \quad \cdots\cdots (29)$$

$$N_A = 0, \quad \text{at } r = R_2 \quad \cdots\cdots (30)$$

I.C.

$$C_A = 0 \text{ and } C_B = C_{B0} \quad \text{at } t = 0 \quad \cdots\cdots (31)$$

위 식들에서 N_A는 A의 몰 플럭스(flux)를 표시하고 있으며 식(29)에서 i는 전류밀도, h는 원주의 높이, ν_A는 전기화학반응에 참여하는 전자의 양론수, F는 Faraday 상수를 의미한다.

특정 시간에서 시스템 전체 B의 전환율(X_B)는 다음 식으로 정의된다.

$$X_B = 1 - \frac{2\pi h}{C_{B0}V}\int_{R_1}^{R_2} rC_Bdr = 1 - \frac{2}{C_{B0}(R_2^2 - R_1^2)}\int_{R_1}^{R_2} rC_Bdr \quad (32)$$

식(27)을 식(29)-(31)의 경계조건 및 초기조건 하에서 수식적으로 풀면 시간에 따른 전환율을 계산할 수 있다.

나. 모델 계산 결과

반실험적 전해환원 모델은 A의 유효확산계수(D_e)와 A와 B의 반응상수(k)인 두 개의 매개변수로 결정된다. 문헌[19] 조건인 전류 0.8 A, U_3O_8 10 g, R_1 = 2.5 mm, R_2 = 8.0 mm에서 시간에 따른 전환율 데이터를 이용하여 D_e와 k 값을 각각 12.1015 mm²/hr, 1.001×10^6 mm³hr/mol로 결정하였으며 실험 데이터[19]와 계산결과를 Fig. 14에 나타내었다. 계산결과는 실험결과 경향을 잘 따르고 있으며 평균적으로 8.3%의 상대오차를 나타냈다. 결정된 매개변수를 사용하여 시간에 따른 반경방향의 미환원 산화물의 분율을 Fig. 15에 계산하여 도시하였다. 반응은 모델에서 제시한 개념으로 내부에서 외부로 진행되고 형태는 S자 모양으로 계산되었다. 또한, Fig. 13에 개념적으로 제시한 것처럼 환원영역과 미환원영역이 확연히 구분되어지지 않으며 내부에 산화물이 일부 존재하는 동안에도 Li의 확산으로 인해 외부의 환원이 진행되는 것으

로 나타났다. Fig. 16에 나타낸 그림은 주어진 조건인 10 g U_3O_8/batch 전해환원 종결을 위한 시간을 인가 전류에 대해 계산한 결과로 인가 전류가 증가함에 따라 종결 시간 감소는 선형적이지 않는 것으로 나타났다. 이는 반응속도와 Li의 확산속도의 차이에 의한 것으로 전류가 증가하여 내부에서 공급되는 Li의 양이 많아지고 따라서 외부와 농도차이에 의한 확산이 활발해지는 반면 반응속도는 식(26)과 같이 Li의 양 자체에 비례하기 때문에 전류가 증가하면 미환원 산화물이 내부에서부터 급격히 소진되어 반응시간이 단축되는 것으로 해석된다.

V. 결 론

고온용융염 전해환원 공정은 상업 원자로에서 배출되는 산화물 사용후핵연료의 파이로공정 도입을 위해 필수적인 공정이며 실험적으로 기술적 타당성이 확인되었다. 본 연구에서는 사용후핵연료의 다성분 특성을 고려하기 위하여 Li의 전해환원과 생성된 Li과의 화학반응으로 나누어 전해환원 공정에 도입되는 혼합산화물 조성에서 각 금속-산소 시스템에 대한 환원 거동을 계산하였다.

화학 반응 계산을 위한 모델 계산은 각 금속-산화물 시스템을 독립적인 이상 고용체로 가정하여 화학반응에 의한 Gibbs 자유에너지를 최소화함으로써 수행되었으며 Pu을 제외한 모든 악티나이드 원소들은 금속으로 환원 되며 U의 환원이 제일 늦게 완료되는 것으로 나타났다. Pu에 대한 계산 결과는 실험 데이터와 다소 상이한 예상치이며 이는 계산에 비이상성이 고려되지 않았기 때문이다. NM 원소들은 모두 쉽게 환원되는 반면 란타나이드 원소들은 상당량이 산화물로 잔류하는 것으로 나타났다. 전해환원 공정에 사용되는 고온 LiCl의 초기 Li_2O 농도가 낮아짐에 따라 란타나이드 원소들은 다소 상승하였으나 Y의 경우 1 wt%의 Li_2O 농도에서도 모두 산화물로 존재하는 것으로 추산되었다.

LiCl-3 wt% Li_2O 조건의 U_3O_8의 전해환원 동적 거동 실험결과를 모사하기 위해 Li의 확산에 의한 화학반응을 기반으로한 반실험적 모델이 본 연구에서 제시되었다. 모델은 미소부피 영역에서 Li의 물질 수지로부터 출발하였으며 2차 화학반응을 가정하였다. 모델은 두 개의 매개변수가 필요하며 이들 매개변수인 Li의 유효 확산계수와 화학반응 상수는 실험데이터에 대한 계산 오차를 줄이는 방법으로 추산되었다. 각각 12.1015 mm^2/hr, 1.001×10^6 mm^3hr/mol로 결정된 유효 확산계수와 화학반응 상수 값으로 모델은 실험값과 8.3%의 상대오차를 보였다. 모델의 정밀성을 높이기 위해 다양한 화학적/전기화학적 현상을 고려할 수 있으나 이는 더 많은 매개변수를 요구하며 제한된 실험 데이터(0.8 A 조건 4개 포인트)[19]를 맞추기 위해 매개변수를 더 늘리는 것은 반실험적

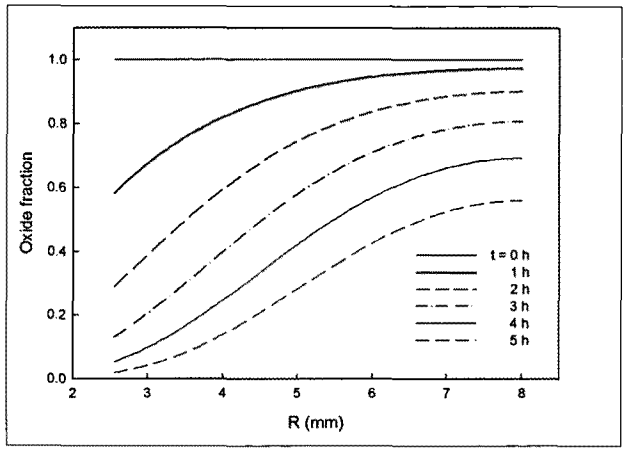

Fig. 15. Unreduced oxide fraction of an integrated cathode.

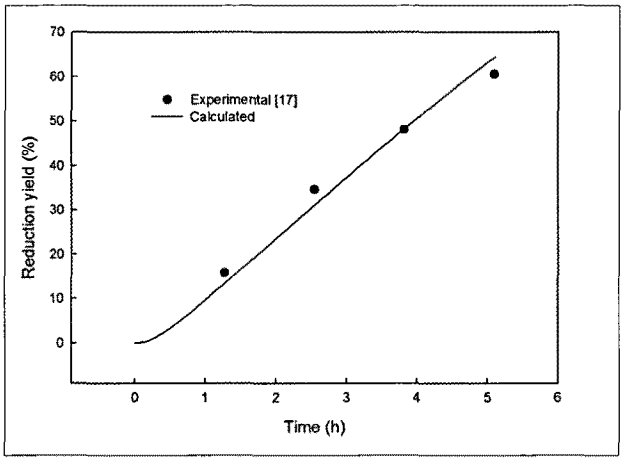

Fig. 14. Comparison of calculated reduction yield with experimental data.

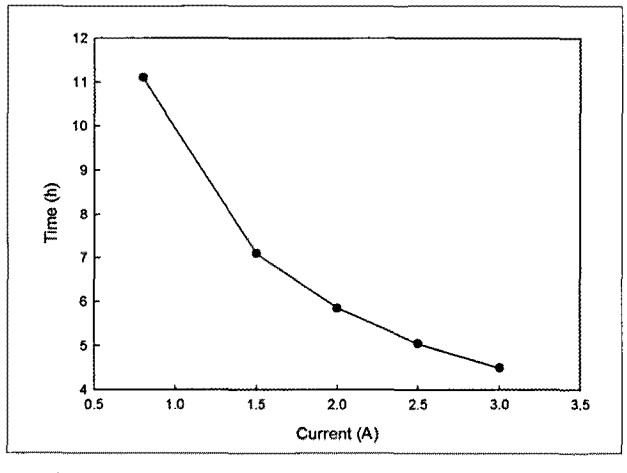

Fig. 16. Time for complete reduction with applied current.

모델에서 효율적이지 않다. 본 연구에서 제안된 반실험적 모델을 활용하여 전해환원 공정에서 전류에 따른 전해환원 공정 시간을 추산할 수 있으며 Li의 확산 속도와 Li의 U_3O_8과의 화학반응 속도의 차이에 의해 증가된 전류에 따라 공정 시간은 선형관계를 나타내지 않았다.

본 연구에서 수행된 화학 반응 계산은 다성분계에 대한 20 kg/batch 환원 거동이며 이는 각 원소들의 환원 거동이 실험적으로 밝혀지면 비이상성이 고려되어 보다 엄밀한 전해환원 계산을 위한 기초 개념으로 활용될 수 있다. 또한, 본 연구에서 제시된 U_3O_8 전해환원의 반실험적 모델은 추가되는 실험결과에 의해 전압-전류 거동 등 보다 다양한 물성 효과가 접합될 수 있는 형태로 전개되어 전해환원 공정 시간 계산을 위해 활용될 것이 기대된다.

감사의 글

본 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다. (연구과제관리코드: M20703030001-08M0303-00110)

참고문헌

[1] G. Z. Chen, D.J. Fray, and T.W. Farthing, "Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride," Nature, 407, pp. 361-362 (2000).

[2] D. J. Fray, "Emerging Molten Salt Technologies for Metals Production," JOM, 53(10), pp. 26-31 (2001).

[3] Y. I. Chang, "The Integral Fast Reactor", Nucl. Technol., 88, pp. 129-138 (1989).

[4] H. F. McFarlane and M. J. Lineberry, "The IFR Cycle Demonstration," Prog. Nucl. Energ., 31(1-2), pp. 155-173 (1997).

[5] J.-M. Hur, C.-S. Seo, S.-S. Hong, D.-S. Kang, and S.W. Park, "Metalization of U_3O_8 via Catalytic Electrochemical Reduction with Li_2O in LiCl Molten Salt,", React. Kinet. Catal. Lett., 80(2), pp. 217-222 (2003).

[6] M. Kurata, T. Inoue, J. Serg, M. Ougier, and J.P. Glatz, "Electro-chemical Reduction of MOX in LiCl," J. Nucl. Mater., 328, pp. 97-102 (2004).

[7] C. S. Seo, S. B. Park, B. H. Park, K. J. Jung, S. W. Park, and S. H. Kim, "Electrochemical Study on the Reduction Mechanism of Uranium Oxide in a LiCl-Li_2O Molten Salt," J. Nucl. Sci. Technol., 43(5), pp. 587-595 (2006).

[8] S. Herrmann, S. Li, and M. Simpson, "Electrolytic Reduction of Spent Light Water Reactor Fuel - Bench-Scale Experiment Results," J. Nucl. Sci. Technol., 44(3), pp. 361-367 (2007).

[9] Y. Deng, D. Wang, W. Xiao, X. Jin, X. Hu, and G. Z. Chen, "Electrochemistry at Conductor/Insulator/Electrolyte Three-Phase Interlines: A Thin Layer Model," J. Phys. Chem. B, 109(29), pp. 14043-14051 (2005).

[10] H. Assadi, "Phase-field Modelling of Electro-deoxidation in Molten Salt," Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 14, pp. 963-974 (2006).

[11] P. Kar and J.W. Evans, "A Shrinking Core Model for the Electro-deoxidation of Metal Oxides in Molten Halides Salts," Electrochim. Acta, 53, pp. 5260-5265 (2008).

[12] B. H. Park, S. B. Park, S. M. Jeong, C.-S. Seo, and S.-W. Park, "Electrolytic Reduction of Spent Oxide Fuel in a Molten LiCl-Li2O System," J. Radioanal. Nucl. Chem., 270(3), pp. 575-583 (2006).

[13] 김정국, 김광락, 김인태, 안도희, 이한수, "파이로프로세싱 발생 LiCl 염폐기물의 열발생," 방사성폐기물학회지, 7(2), pp. 73-78 (2009).

[14] B. H. Park and C.-S. Seo, "A Semi-empirical Model for the Air Oxidation Kinetics of UO_2," Korean J. Chem. Eng., 25(1), pp. 59-63 (2008).

[15] B. H. Park, S. M. Jeong, and C.-S. Seo, "Numerical Approach for the Voloxidation of an Advanced Spent Fuel Conditioning Process (ACP)," Proc. of Global 2007, Sep. 9-13, 2007, Boise, Idaho.

[16] T. Usami, M. Kurata, T. Inoue, H. E. Sims, S. A. Beetham, and J. A. Jenkins, "Pyrochemical Reduction of Uranium Dioxide and Plutonium Dioxide by Lithium Metal," J. Nucl. Mater., 300, pp. 15-26 (2002).

[17] T. Usami, T. Kato, M. Kurata, T. Inoue, H. E.

Sims, S. A. Beetham, and J. A. Jenkins, "Lithium Reduction of Americium Dioxide to Generate Americium Metal," J. Nucl. Mater., 304, pp. 50-55 (2002).

[18] 박병흥, 강대승, 서중석, 박성원, "물질전달 모델 개발과 사용후핵연료 전기환원 공정에서의 세슘, 스트론튬, 바륨 및 산소 이온의 거동에 관한 적용," 방사성폐기물학회지, 3(2), pp. 85-93 (2005).

[19] B. H. Park, I. W. Lee, and C.-S. Seo, "Electrolytic Reduction Behavior of U_3O_8 in a Molten LiCl-Li_2O Salt," Chem. Eng. Sci., 63, pp. 3485-3492 (2008).