

알카리, 알카리토 금속 산화물들의 마그네시아 필터를 통한 용융  
염화리튬-산화리튬계로의 물질전달 거동

Mass Transfer Behavior of AM, AEM Oxides through Magnesia  
Filter to Molten Lithium Chloride-Lithium Oxide

박병홍, 강대승, 서중석, 박성원  
한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

사용후핵연료의 고방열성 핵종인 Cs, Sr과 AEM족인 Ba 산화물들의 고온 용융 염화리튬계에서의 선택적 분리를 위한 마그네시아 필터를 이용한 용해도와 물질전달 계수를 측정하였다. 각 물성의 추산을 위해 단순 추출 모델이 사용되었으며 순수한 산화물의 경우 물질전달 속도는 BaO>Cs<sub>2</sub>O>SrO의 순서로 나타났다. 물질전달에 영향을 미치는 산화물 혼합물의 조성과 용융염의 Li<sub>2</sub>O 농도의 영향이 평가되었으며 Cs<sub>2</sub>O의 물질전달이 다른 산화물에 비해 영향을 덜 받는 것으로 나타났다. AM, AEM 산화물들의 용융 LiCl계로의 용해, 제거 가능성을 실험적으로 확인하였다.

Abstract

The solubilities and mass transfer coefficients of high heat generating Cs, Sr and Ba oxides in high temperature molten LiCl are measured using a magnesia filter for the purpose of selective separation. The properties are estimated by a simplified extraction model and it is determined that the mass transfer coefficients are great in the order of BaO>Cs<sub>2</sub>O>SrO in case of pure oxides. Cs<sub>2</sub>O shows stable behavior compared with BaO and SrO with respect to the composition of oxide mixtures and the concentration of Li<sub>2</sub>O. It is experimentally confirmed that the AM, AEM oxides would be dissolved in LiCl then separated from SF constituents.

## 1. 서 론

사용후핵연료 차세대 관리 공정에서는 산화물 사용후핵연료를 금속전환하여 부피와 발열량을 크게 감소시킴으로서 이후 금속핵연료 주기 또는 직접 처분을 위해 안전하게 저장, 관리하는 것을 개념으로 설정하여 공정을 개발하고 있다. 차세대 관리 공정의 핵심 공정인 전기환원 방법에 의한 금속전환 공정은 리튬 환원 공정의 금속전환 공정과 리튬 회수 공정을 하나로 통합하여 간략화시킨 공정으로 고온 용융 LiCl계에서 Li<sub>2</sub>O의 전기분해를 이용하여 금속 산화물들을 환원시키는 메카니즘에 기초를 두고 있다. 사용후핵연료의 구성 성분들은 전기환원 공정의 일체형 환원전극(cathode)내에 충전되어 고온 용융 LiCl-Li<sub>2</sub>O계에서 전기적, 화학적 환원 분위기에 놓여지게 된다. 이 때, 각 구성 성분은 용융염에 대한 화학적 반응 특성 및 전기적 퍼텐셜 차이에 의해 각기 안정적인 형태로 변화하며 그 결과 크게 세 가지 최종적 형태를 예상할 수 있다. 첫 번째로는 U 및 TRU 원소들로 산소 원자를 잃어 환원된 금속 형태로 환원전극을 구성하는 다공성 필터 내에서 회수되어 전해정련 공정으로 보내지는 것들이다. 두 번째는 전기적 환원 과정이 종결되었을 때 용융염에 용해되어 용융염과 함께 재순환 되는 알카리 및 알카리토 금속 계열 원소들로 용융염의 재순환 이전 일정 수준 이하의 농도를 유지시킬 목적으로 제거된다. 마지막으로 희토류 원소들은 산화 리튬과 상호 작용을 통해 일부는 반응하여 염화리튬에 소량 용해되며 일부는 환원전극 내에 잔존하게 된다.

리튬 환원 공정에서 이들 핵종의 산화물들은 염화리튬과 반응함으로써 염화물로 전환되는 것으로 알려져 있으며[1, 2] Table 1에 보인 바와 같이 표준 상태 반응 깁스에너지 변화를 계산한 결과 공정 온도(650℃)를 포함하는 일정 온도 범위에서 자발적으로 반응이 진행될 것이 예상된다. SrO의 경우 반응 자유 에너지 변화는 적은 양의 값을 나타내지만 실제 공정에서는 과량의 LiCl이 사용되므로 반응 진행도는 생성물 방향으로 옮겨지며 그 결과 SrO 대부분은 SrCl<sub>2</sub>로 변화될 것으로 판단된다. 순수한 고체 Cs<sub>2</sub>O는 360~400℃에서 분해되어 용융점과 액체의 물성이 보고되어 있지 않기 때문에 Table 1의 계산에 사용된 Cs<sub>2</sub>O의 깁스 자유에너지 값은 고체의 값을 계산 온도까지 외삽하여 결정하였다.

Table 1. Standard State Reaction Gibbs Energy Changes of AM and AEM Oxides in Molten LiCl

Reactions	T(℃)	ΔG(kJ/mol)
2LiCl(l)+Cs <sub>2</sub> O(l)* ↔ Li <sub>2</sub> O(s)+2CsCl(s)	650	-294.6005
	700	-291.9235
2LiCl(l)+SrO(s) ↔ Li <sub>2</sub> O(s)+SrCl <sub>2</sub> (s)	650	5.6266
	700	9.2931
2LiCl(l)+BaO(s) ↔ Li <sub>2</sub> O(s)+BaCl <sub>2</sub> (s)	650	-55.4906
	700	-51.2391

\*Extrapolated value

본 연구에서는 전기 환원 금속 전환 공정의 일체형 환원전극에서 용융염으로 용출되어 나오는 알카리, 알카리토 금속 산화물의 물질전달 특성을 측정하여 환원전극을 구성하고 있는 다공성 멤브레인인 마그네시아 필터를 통과하는 기공 확산 물질전달과 필터 내에 담겨져 있는 산화물 분말 사이에서의 물질전달의 영향 평가를 통해 전체적인 물질전달 특성을 측정하였다.

## 2. 용융 LiCl에 대한 산화물의 용해도

용해도는 분자간 상호작용에 크게 의존하는 함수이며 용질에 대해 다음의 열역학적 관계식이 성립한다.

$$f_{2(\text{pure solid})} = \gamma_2 x_2 f_2^0 \quad (1)$$

여기서  $x_2$ 는 용질의 용해도,  $\gamma_2$ 는 용질의 액상 퓨게시티 계수를 각각 나타내며  $f_2^0$ 는 퓨게시티 계수가 정의되는 표준 상태의 퓨게시티를 의미한다. 식(1)을 식(2)와 같이 정리한 후 표준 상태로 과냉각된 액체를 채택하여 고체의 포화증기압과 과냉각 액체의 포화증기압이 크게 차이 나지 않다는 가정과 용매와 용질의 화학적 유사성을 가정하여 용질과 용매의 상호작용이 이상적인 상태로 거동하는 것으로 단순화하면 간략화된 식(3)을 얻을 수 있다.

$$x_2 = \frac{f_{2(\text{pure solid})}}{\gamma_2 f_2^0} \quad (2)$$

$$x_2 = \frac{P_{2(\text{pure solid})}^s}{P_{2(\text{pure subcooled liquid})}^s} \quad (3)$$

고체와 과냉각된 액체의 포화증기압 사이에 차이가 존재 할 경우 식(2)의 퓨게시티 사이의 비는 열역학적 경로를 통해 유도된 다음 식으로 구할 수 있다[3].

$$\ln \frac{f_{2(\text{pure solid})}}{f_2^0} = \frac{\Delta h^f}{RT_t} \left( \frac{T_t}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \left( \frac{T_t}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_t}{T} \quad (4)$$

여기서 하첨자 t는 삼중점(triple point)을 의미하며  $\Delta h^f$ 는 삼중점에서의 용융에 따른 엔탈피 변화를 나낸다.  $\Delta c_p$ 는 열역학 경로를 따르는 액상과 고상의 정압 열용량 차이를 나타내며 ( $\Delta c_p = c_{P(\text{liquid})} - c_{P(\text{solid})}$ ) 위 식은 주어진 온도 범위에서 열용량 차이가 일정 한 경우 유도된 것이다. 또한 비이상적인 거동을 보이는 경우 고려해야하는 퓨게시티 계수는

단순한 Scatchard- Hildebrand 모델[3]을 적용하여 얻을 수 있다.

고체 금속 산화물들이 용융 LiCl에 용해되어 나오는 과정은 다음과 같은 반응들을 통해 발생한다[4].



식(5)과 같이 고체 금속 산화물은 용융 LiCl에 용매화(solvation)되어 유리 상태로 존재하며 유리 상태의 금속 산화물은 해리(식(6))되어 용융염 내에서 금속 이온과 산소 이온으로 분리되어 각각 염소 이온(식(7))과 리튬이온(식(8))과 반응한다. 식(7)과 (8)에 표시된 (l)은 용매화된 상태를 나타내며 생성물인 금속 염화물( $MeCl_{2/x}$ )과 산화리튬이 염화리튬에 대해 포화 상태에 도달하면 이들의 침전 반응 역시 고려해야한다.

용해도 측정에는 주로 등온 포화 방법(isothermal saturation method, IS)과 전위차 적정 방법(potentiometric titration method, PT)[4]이 이용된다. 등온 포화 방법은 과량의 시료를 사용하여 실험과정 동안 대상 물질의 농도를 일정한 시간 간격을 두고 측정하여 포화 농도를 결정하는 방법으로 실험 방법이 단순한 반면 용융염 내에 부유하고 있는 고체가 시료에 채취될 위험이 있으며 용해도가 낮은 물질에 대해서는 오차가 크게 나타날 수 있다. 전위차 적정 방법은 전극을 사용하여 기전력(electromotive force, emf)을 측정하는 것으로 산소 이온 농도의 대수(logarithm) 값과 셀의 전위가 선형 관계임을 이용하여 낮은 농도에서 측정이 가능하다. 그러나 액간 접촉 전위(liquid junction potential)를 고려해야하는 어려움이 따른다.

### 3. 일체형 cathode에서의 AM 및 AEM 산화물의 물질전달

일체형 cathode의 마그네시아 필터는 주로 산화 우라늄으로 이루어진 혼합 산화물 분말로 채워져 있으므로 벌크상의 염화리튬으로 용출되어 나오기 위해서는 cathode 내에 존재하는 AM, AEM 산화물들은 산화물 분말층을 통과해서 필터 기공을 지나야 한다. 정상 상태를 가정하였을 경우 산화물 분말층의 몰 유속(flux)은 필터를 지나는 유속과 같으며 그 값은 총괄 유속 값과 같아야하므로 고려 대상인 A 물질에 대해 다음 식을 유도할 수 있다.

$$N_A = K_C(c_{AC} - c_{Ao}) = k_O(c_{AC} - c_{Ai}) = k_M(c_{Ai} - c_{Ao}) \quad (9)$$

여기서  $K_C$ ,  $k_O$ 와  $k_M$ 은 각각 총괄, 산화물 분말, 멤브레인 물질 전달 계수를 나타내며  $c_{AC}$ ,  $c_{Ai}$  및  $c_{Ao}$ 는 각각 중앙, 멤브레인 내벽과 외벽에서의 농도를 표시한다. 위 식을 정리하면 물질 전달 계수에 대해 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{K_C} = \frac{1}{k_O} + \frac{1}{k_M} \quad (10)$$

순수한 고체로부터 용질을 추출하는 공정의 경우 고체 내에서의 물질전달은 용매상의 물질전달에 비해 거의 저항이 발생하지 않는 것으로 알려져 있다. 그러므로 마그네시아 필터 내를 순수한 금속 산화물로 충전하여 시간에 따른 용융염상의 조성 분석을 통해 필터 공극을 통과하는 금속 이온의 물질 전달 계수( $k_M$ )를 측정 할 수 있다. 또한 최종적인 용융염에서의 농도를 측정하여 금속 산화물의 용융 LiCl에 대한 용해도를 얻을 수 있으며 이 후 혼합 산화물을 채워  $K_C$ 을 결정함으로써 AM, AEM 산화물의  $k_O$ 와  $k_M$ 의 영향을 평가할 수 있다.

부피 V의 용액에 용해되는 물질 A의 몰 유속(flux)은 고체 내에서의 물질 전달 저항이 거의 없는 순수한 경우 회분식 계에서 다음 식으로 표현된다[5].

$$N_A = k_L(c_{AS} - c_A) \quad (11)$$

여기서  $k_L$ 은 액상에서의 물질 전달 계수이며  $c_{AS}$ 와  $c_A$ 는 각각 고체 표면에 접한 용액에서의 농도와 벌크 용액에서의 농도이다. 식(11)는 순수한 고체와 접촉하는 계면에서 용액이 포화 상태를 유지하는 경우 적용된다. 멤브레인을 사용하여 용질과 용매가 접촉하며 멤브레인을 통과하는 물질전달 과정에 액상의 물질전달에 비해 큰 저항이 걸리는 경우 식(11)의 물질전달 계수( $k_L$ )는 멤브레인에서의 물질전달 계수( $k_M$ )로 대체될 수 있다.

한편, 경계에서 농도 차이가 유지되는 경우 다공성이며 화학적 반응에 대해 안정한 고체 내에서의 확산은 공극율(void fraction,  $\epsilon$ )과 tortuosity( $\tau$ )를 고려하여 다음 식으로 나타낼 수 있다[5].

$$N_A = \frac{\epsilon D_{AB}(c_{A1} - c_{A2})}{\tau(z_2 - z_1)} \quad (12)$$

여기서,  $D_{AB}$ 는 용질 A의 용매 B에 대한 확산계수(diffusivity)이다. 공극율과 tortuosity는 멤브레인의 특성이며 tortuosity는 고체에 따라 1.5에서 5.0 사이의 값을 나타낸다. 그러나 이 두 물성은 일반적으로 다음과 같이 확산계수와 결합되어 유효확산계수(effective

diffusivity)에 포함되어 사용된다.

$$D_{A \text{ eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{AB} \quad (13)$$

멤브레인 내부는 포화 농도를 유지하고 외부 농도는 시간에 따라 변하는 회분식 멤브레인 시스템에서 식(11)과 (12)를 결합하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$N_A = D_{A \text{ eff}} \frac{c_{AS} - c_A(t)}{\Delta z} \quad (14)$$

위 식의 좌변은 단위 시간 단위 면적을 통과하는 물질 A의 몰 유속을 나타내며 시간에 따라 적분하면 다음과 같은 식으로 정리된다.

$$\frac{c_{AS} - c_A}{c_{AS} - c_{A0}} = e^{-(AD_{A \text{ eff}}/V\Delta z)t} = e^{-(Ak_M/V)t} \quad (15)$$

그러므로 시간에 따른 용융염 상의 농도 변화를 측정하면 식(15)을 이용하여 포화 농도 및 멤브레인 물질전달 계수인  $k_M (= D_{A \text{ eff}} / \Delta z)$ 를 추정할 수 있다.

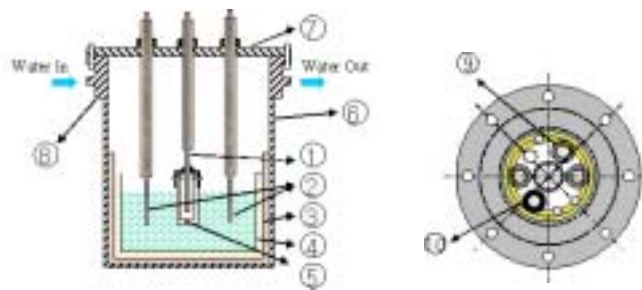
동일한 모델을 혼합 산화물계에 적용하여 총괄 물질전달 계수를 계산하면 식(10)을 사용하여 각각의 물질전달 계수를 얻을 수 있다. 멤브레인 두께에 비해 cathode 내 산화물 확산 층의 두께는 상대적으로 크기 때문에 반지름 방향의 확산에 따른 면적 변화를 고려해야 하며 엄밀히 물질전달 현상을 표현하기 위해서는 산화물 분말 내에서 반경 반향과 시간에 따른 농도 변화를 수식적으로 나타내는 편미분 방정식을 구성해야한다. 그러나 이 경우 멤브레인 내부의 농도( $c_{A_i}$ )를 측정해야하는 어려움이 존재한다. 그러므로 식(11)과 같은 단순한 모델을 총괄 물질전달 계수 추정에 직접 사용하는 것은 산화물 확산 방향에 대한 표면적 변화 및 시간, 위치에 따른 농도 변화를 고려하지 않은 것이며 이때 계산되는 초기 농도와 포화 농도 값은 단순화에 따른 모델 의존적인 유효값들이 된다.

#### 4. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 고풍열성 핵종인 Cs, Sr과 AEM종인 Ba의 전기환원 공정에서의 거동 규명을 위해 Li의 전기화학적 환원이 발생하지 않는 조건에서 각 금속 이온의 LiCl 용융염 내로의 용해, 용출 속도 평가를 수행하였다. 또한, 무전류 조건 실험으로부터 각 금속 산화물들의 용융 염화리튬에 대한 용해도를 추산하였으며 마그네시아 필터에서의 물질전달 특성을 파악하였다.

#### 4.1. 실험장치

고온 용융염에 비교적 안정한 것으로 알려진 마그네시아(MgO) 반응기와 외부 용기와의 열적 전기적 충격을 막기 위한 알루미늄 반응기의 2중 반응기로 구성된 실험장치는 Fig. 1과 같이 S.S 재질의 용기에 담겨진다. S.S 외부 용기 상부 플렌지는 마그네시아 필터 홀더를 지지 할 수 있도록 설계되었으며 용기 입구에는 반응기의 열이 설치된 전극 연결 부위로 전해지는 것을 막고 증발되는 염을 기벽에 응축시키기 위한 냉각수 자켓이 용기 외부에 설치되었다. 자켓 아래 부분은 저항식 가열로에 삽입되며 용융염에 담겨진 열전대에 의해 가열로의 온도를 조절하여 반응 온도를 유지시켰다.



- ① Cathode ② Anode (Pt,  $\Phi 6 \times 2$ ) ③ Alumina Container (70OD $\times$ 4T $\times$ 152H)
- ④ Magnesia Reactor (64OD $\times$ 4T $\times$ 118H) ⑤ Magnesia Filter (16OD $\times$ 3T $\times$ 80H)
- ⑥ STS Container ⑦ Flange ⑧ Water Jacket ⑨ Reference Electrode ⑩ Thermocouple

Fig. 1. Experiment Apparatus

반응기 상부 플렌지에는 홀더와 열전대가 삽입되며 반응 진행에 따른 용융염 조성을 분석하기 위한 샘플링 포트, LiCl 투입을 위한 시료 주입구와 반응 과정에 발생하는 기체를 반응기 밖으로 제거하기 위한 불활성 아르곤 가스 배관이 연결되었다.

지름 10mm 다공성 마그네시아 필터(평균 기공 지름  $\sim 8\mu\text{m}$ )는 상부 측면에 구멍을 내어 홀더에 접속되어 고정된다. 마그네시아 필터는 금속 산화물로 충전되어 장치 중앙에 위치한다.

#### 4.2. 실험방법

불활성 분위기 글로브 박스 내에서 실험 조건에 따라 일정 양(3~5g)의 우라늄 산화물 ( $\text{U}_3\text{O}_8$ )과 AM, AEM 산화물들이 정량 혼합되어 마그네시아 필터에 충전된다. 마그네시아 필터는 홀더에 부착되어 반응기 상부에 고정 설치된다. 이 후 반응 조건에 맞춰 정량된 (125g) LiCl을 주입구를 통해 반응기 내부로 투입한다. 반응기 내부는 기체 아르곤으로 치환되며 20여회의 purge과정으로 LiCl에 포함되어 있는 수분과 반응기 내부 산소를 지

속적으로 제거한다. 가열로를 작동시켜 반응 온도 (650°C)로 서서히 상승시키며 반응기 온도가 약 300°C와 650°C에 이르렀을 때 다시 한번 20여회 아르곤 가스로 purge를 수행하였다. 반응기 온도가 반응 조건에 안정화되었을 때 글로브 박스 내에서 3wt% 용융염이 되도록 정량한 Li<sub>2</sub>O를 LiCl 주입에 사용된 투입구를 이용하여 용융염 상으로 투입하였다.

Li<sub>2</sub>O 용해에 필요한 약 2시간 경과 후 매 5시간 간격으로 용융염상을 석영 sampling tube를 사용하여 약 0.8ml 취해 증류수로 용해시킨 뒤 Cs 금속 원소는 원자 흡수 분광법 (Atomic Absorption Spectrophotometry, AAS), Sr과 Ba 금속 원소는 유도 결합 플라즈마 분광법(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)을 이용하여 조성을 분석하였으며 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 sample내의 Li<sub>2</sub>O 농도를 HCl 용액으로 적정 분석하였다.

## 5. 실험결과 및 고찰

전류가 흐르지 않는 무전류 상태에서 AM, AEM 산화물들의 용융 LiCl로의 용출 과정은 용매 추출 공정과 동일하며 다음과 같은 단계들을 고려하여 해석되어야 한다. 벌크 용매로부터 고체 표면까지의 용매의 물질 전달과 고체 표면에서 고체 내부로 용매 분자의 확산 또는 침투, 용질 분자의 용매로의 용해 과정, 용해된 용매 분자의 고체 표면으로의 확산과 최종적인 용질 분자의 벌크 용매로의 물질 전달 과정이 진행된다. 그러나 이러한 일련의 과정들이 모두 전체적인 물질 전달 속도를 좌우하는 것은 아니며 각 시스템에 맞추어 몇 가지 빠른 과정들은 일반적으로 무시된다. 벌크 용매로부터 고체 표면까지 용매의 물질 전달은 상대적으로 가장 빠른 과정이며 고체 용질의 용매와의 접촉과 동시에 발생하는 고체 내부로의 용매 확산은 고체 용질이 용매에 충분히 젖을 정도의 시간이 시스템에 부여되었을 경우 상대적으로 빠른 단계로 취급될 수 있다. 용질의 용매로의 용해 과정은 물리적인 용해와 화학 반응에 의한 용해로 나뉘어 지며 화학 반응이 동반되는 경우 용질과 접촉하고 있는 용액내의 용질의 농도가 물리적 용해 과정 보다 훨씬 더 낮아지므로 용해 속도는 더욱 빨라진다. 결과적으로 일반적인 경우 여러 단계의 물질전달 과정 중 전체 물질전달 속도를 결정짓는 단계는 용질 분자의 확산과정으로 취급 될 수 있다.

### 5.1. AM, AEM 산화물의 용해도 및 물질전달 계수 측정

식(10)으로 제시된 물질 전달 계수 측정을 위하여 필터를 순수한 AM, AEM 산화물로 충전하여 산화물내 물질 전달을 무시할 수 있는 조건을 만들었다. 교반 없이 5시간 간격으로 용융염상의 금속 원소 농도 변화를 50여 시간 측정하여 다음과 같이 Fig. 2로 나타내어지는 결과를 얻었다.

금속 산화물들의 초기 농도( $c_{A0}$ )가 0이 아닌 것은 분말 형태로 존재하고 있는 금속 산화물들이 LiCl의 가열 용융과정(약 3시간) 동안 용해되어 물질전달이 지속적으로 진행되어



Table 2. Parameters of Eq.(15) for Pure Metal Oxide Cathodes

Chemicals	$c_{AS}(\text{mol}/\text{cm}^3)$	$c_{A0}(\text{mol}/\text{cm}^3)$	$k_M(\text{cm}/\text{hr})$	$D_{\text{eff}}(\text{cm}^2/\text{hr})$
Cs <sub>2</sub> O	$1.3843 \times 10^{-4}$	$1.1054 \times 10^{-4}$	1.3496	0.4049
SrO	$2.8125 \times 10^{-4}$	$2.0643 \times 10^{-4}$	0.9171	0.2751
BaO	$1.9221 \times 10^{-4}$	$1.5126 \times 10^{-4}$	1.4545	0.4364

서 포화 농도의 70% 이상의 값에 도달하였기 때문이다. 세 물질 중 SrO의 포화 농도에 대한 초기 농도의 비가 가장 낮은 것은 Table 2에서 보인 바와 같이 멤브레인 물질전달 계수가 낮기 때문이다. 멤브레인 유효 확산 계수( $D_{\text{eff}}$ )는 실험에 사용된 내경 10mm, 외경 16mm 멤브레인의 규격을 기준으로 계산되었으며 멤브레인 각각에 대해 다소 상이한 값을 갖게 된다. 그러나 멤브레인 두께 증가에 따라 물질전달 계수는 감소하게 되므로 유효 확산 계수는 크게 달라지지 않을 것으로 예상된다. 시료로 선택된 마그네시아 멤브레인의 측정된 공극률은 약 0.27이었으며 tortuosity가 알려진 경우 확산 계수를 얻을 수 있다. 그러나 실제 공정 설계에서는 추산된 유효 확산 계수만으로도 충분할 것으로 판단된다. 위의 과정으로 결정된  $k_M$ 값은 산화물들의 마그네시아 필터에 대한 특성이기 때문에 동일한 규격의 필터가 사용된 이후 모든 실험 결과의 계산에 매개 변수로 채택하였다.

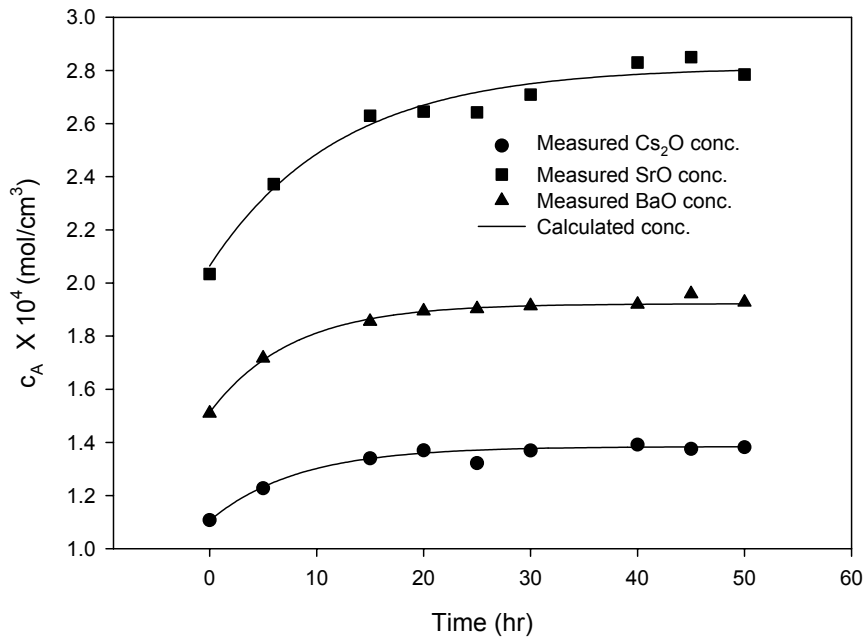


Fig. 2. Concentration changes of metal oxides in molten LiCl from pure metal oxide cathodes

식(10)에 나타난 산화물 내에서의 물질전달 계수( $k_M$ )를 측정하기 위해서는 앞선 실험에서 결정된 멤브레인 물질전달 계수를 바탕으로 전체 물질전달 계수를 측정해야 한다. 이때 결정되는 매개변수 값들은 앞에서 언급한 바와 같이 모델 의존적이며 단순화된 모델을 기반으로 결정된 값들은 물리적 의미 보다 유효값의 의미를 지니게 된다.

일체형 cathode를 산화 우라늄( $U_3O_8$ )과 9wt% 금속 산화물로 충전한 뒤 금속 원소들의 순수한 용융 LiCl로의 용출을 측정하였다. 앞선 실험과 다른 조건을 동일하게 설정하여 Fig. 3의 결과를 얻었다. Fig. 3에 표시된 계산 결과를 위해 사용된 매개변수들은 다음의 Table 3에 정리되었다.

Table 3에서 알 수 있듯 유효 포화 농도와 초기 농도의 비가 낮아져  $CS_2O$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ 에 대해 각각 52, 3.9, 29%를 나타내고 있다. 이는 앞선 순수 금속 산화물로 충전된 cathode 실험에 비해 크게 떨어진 값들로 가열 과정 동안 서서히 용융되는 LiCl과 용해된 금속 산화물들이 cathode의 대부분을 차지하는 불용성  $U_3O_8$ 층을 통과하는데 저항이 크게 걸리기 때문이다.

Table 3. Parameters of Eq.(15) for  $U_3O_8+9wt\%$  Metal Oxide Cathodes in Pure Molten LiCl

Chemicals	$c_{AS}(mol/cm^3)$	$c_{AO}(mol/cm^3)$	$K_C(cm/hr)$	$k_0(cm/hr)$
$CS_2O$	$1.4761 \times 10^{-5}$	$0.7645 \times 10^{-5}$	1.1926	10.2492
$SrO$	$8.6307 \times 10^{-5}$	$0.3377 \times 10^{-5}$	0.2028	0.2603
$BaO$	$2.6722 \times 10^{-5}$	$0.7882 \times 10^{-5}$	0.6622	1.2156

식(10)을 이용하여 추산된 분말 산화물 내에서의 물질 전달 계수( $k_0$ )도 Table 3에 함께 표시하였다.  $k_0$ 값들은 물질에 따라 큰 차이를 나타내는데 이는 Table 1로부터 유추할 수 있는 결과로 금속 산화물들이 용융 LiCl에 의해 충분히 젖었을 때 화학 반응에 의해 cathode 내에서 지속적으로 제거는 정도에 따라  $k_0$ 값들이 커지는 것을 알 수 있다. 반면 멤브레인을 통과 할 때는 분자의 크기와 각 분자들과 멤브레인 구성 성분인  $MgO$ 와의 상호 작용들이 관계하기 때문에 반응 평형만으로는 해석 될 수 없다.

## 5.2. AM, AEM 산화물 물질전달 계수의 산화 리튬 및 cathode 조성 의존성

전기 환원 공정에서는 산화 리튬의 전기적 분해에 의한 금속 전환이 발생하므로 일체형 cathode에 존재하는 AM, AEM 산화물들은 Table 1과 같이 반응 생성물인 산화 리튬의 농도에 따라 반응 평형 및 물질전달에 영향을 받게 된다. 공정 조건의 산화 리튬의 농도는 3wt% 정도이며 이 농도에서 금속 산화물의 일체형 cathode 밖으로의 용출 속도를 측정하였다.

$CS_2O$ 의 경우  $Li_2O$ 의 농도에 대해 물질 전달에 영향이 없는 것으로 판단되며 Fig. 4에서

보인 바와 같이 순수 용융 LiCl계에서와 동일한 매개 변수를 사용하여 계산된 결과가 비교적 잘 맞는 것을 알 수 있다. 이는 Cs<sub>2</sub>O와 LiCl와의 반응이 큰 음의 값의 자유에너지 변화를 동반함으로써 반응 생성물에 해당하는 Li<sub>2</sub>O 농도가 ~3wt% 범위에서 반응의 이동을 수반하지 않기 때문이다. 그러므로 유효 포화 농도 및 물질전달 계수와 초기 농도가 순수 LiCl에서의 값과 동일한 값으로 모델링되었다.

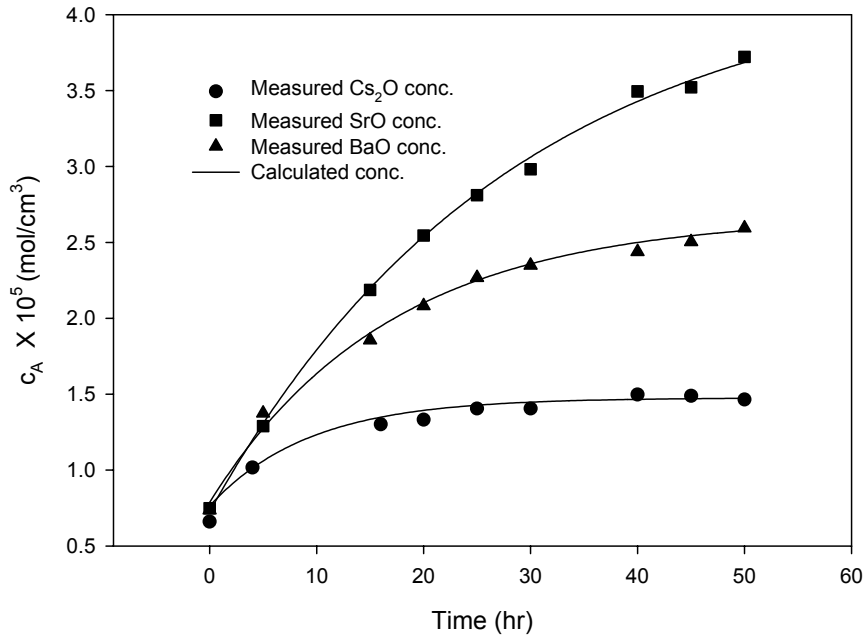


Fig. 3. Concentration changes of metal oxides in molten LiCl from U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>+9wt% metal oxide cathodes

SrO는 용융염에 용해되어 있는 Li<sub>2</sub>O의 농도가 3wt%가 됨에 따라 유효 포화 농도와 물질 전달 계수 모두 감소하였으며 실험 조건인 50시간 안에 용융염에서의 농도는 포화값에 도달하지 못하였다. 기준 시간을 50시간으로 하여 계산한 결과 순수한 LiCl계에 대해 Li<sub>2</sub>O 3wt%를 포함하고 있는 계가 약 30%의 평균 물질전달 감소를 나타내었다. 이 역시 Table 1의 반응 Gibbs 에너지 변화 계산 결과에 기인하는데 SrO와 LiCl의 반응이 표준 상태에서는 자발적으로 진행되지 않는 반응이기 때문에 과량의 LiCl 조건에서 진행되던 반응, 용해 과정이 반응 생성물에 해당하는 Li<sub>2</sub>O의 농도에 민감하기 때문이다. 실험 결과는 Fig. 5에 계산 값과 함께 도시되었다.

Sr과 같은 AEM 중인 Ba의 산화물은 표준 상태에서 LiCl과 자발적으로 반응하는 것으로 나타났으나 반응 깁스에너지 값은 절대값이 크지 않은 음의 값을 갖으므로 어느 정도 Li<sub>2</sub>O의 농도에 영향을 받을 것이 예상되었으며 Fig. 6에 보이는 것과 같이 실험적으로 그와 같은 경향을 확인하였다. 실험 시간인 50시간 동안 평균 물질 전달 속도는 약 20%

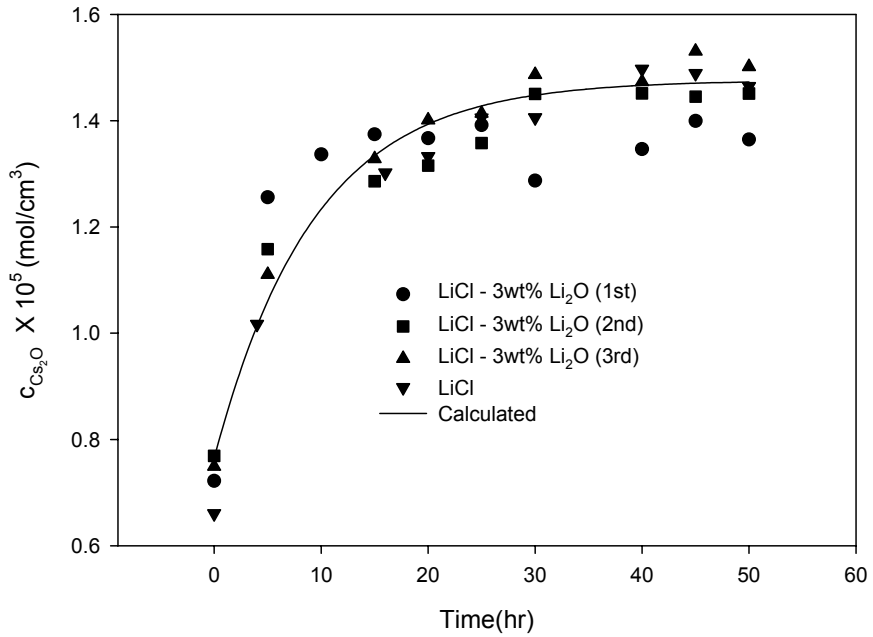


Fig. 4. Comparison of concentration changes of Cs<sub>2</sub>O in LiCl+3wt% Li<sub>2</sub>O and LiCl from U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>+9wt% Cs<sub>2</sub>O cathode at 650°C

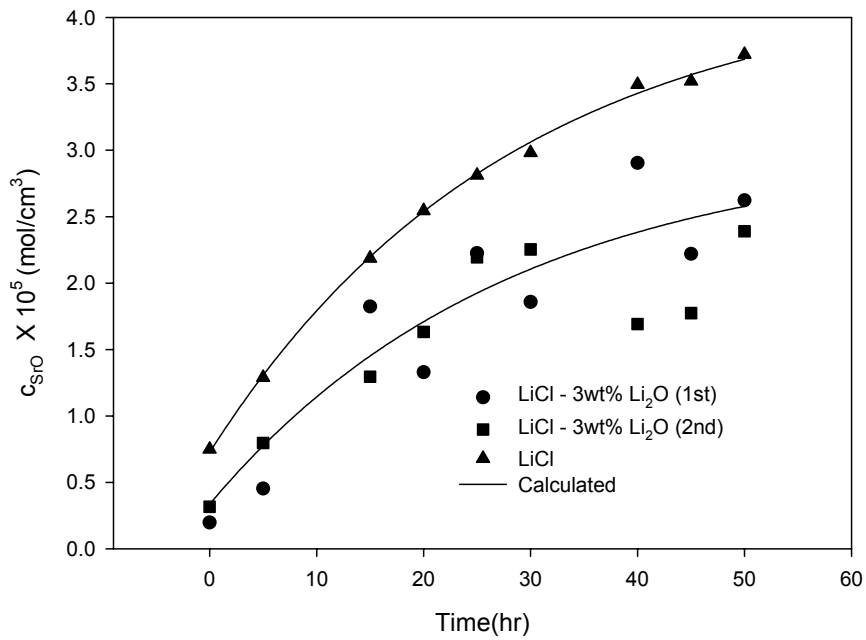


Fig. 5. Comparison of concentration changes of SrO in LiCl+3wt% Li<sub>2</sub>O and LiCl from U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>+9wt% SrO cathode at 650°C

저하되었으며  $\text{Cs}_2\text{O}$ 에 비해 벌크 용액으로의 용해 확산에 대한  $\text{Li}_2\text{O}$  농도 의존성이 크지만  $\text{SrO}$ 에 비교하였을 때 그 정도가 크지 않음을 확인하였다.

$\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  용융염 실험에서 첫 번째 시료는 3시간 정도의  $\text{LiCl}$  용융과 2시간의  $\text{Li}_2\text{O}$  용해가 완료된 뒤 채취되었으며 이로 인해  $\text{Cs}_2\text{O}$  및  $\text{BaO}$  실험에서 순수  $\text{LiCl}$  용융염계 결과에 비해 초기농도가 높게 나왔다.  $\text{SrO}$  실험의 경우  $\text{LiCl}$ 계의 초기농도가 높게 측정된 것은 cathode내 산화물들의 분균일 혼합에 의한 것으로 판단되나 물질전달이 어느 정도 발생한 중기 이후의 거동은 각 금속 산화물들의 3wt%  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 동일한 조건에서 얻은 다수의 실험결과에 비추어 이와 같은 분균일 혼합의 영향은 크지 않다는 결론을 얻을 수 있다.

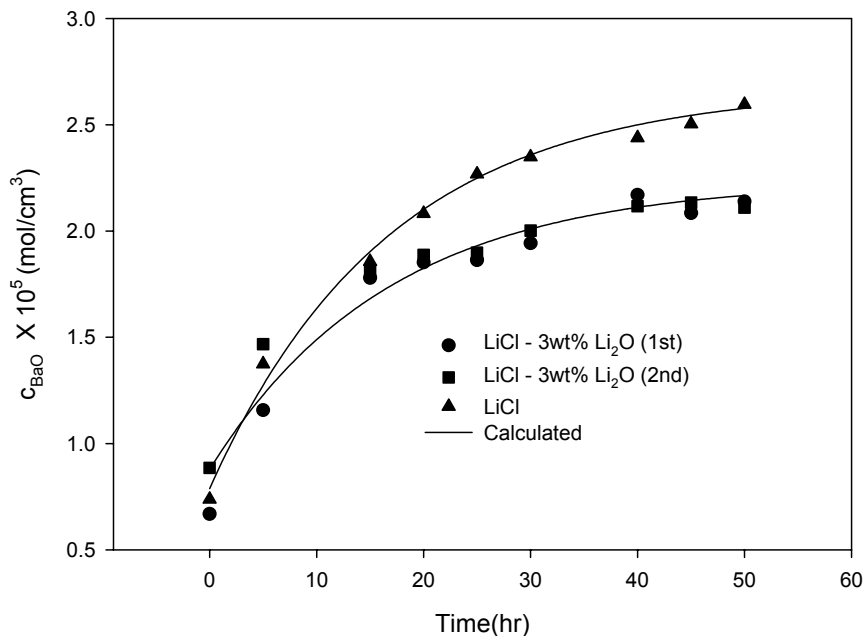


Fig. 6. Comparison of concentration changes of BaO in  $\text{LiCl}+3\text{wt}\% \text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{LiCl}$  from  $\text{U}_3\text{O}_8+9\text{wt}\% \text{BaO}$  cathode at  $650^\circ\text{C}$

산화물 사용후핵연료는 대부분 산화우라늄으로 구성되어 있으며 AM, AEM의 산화물들은 미량 존재한다. 실제 사용후핵연료 조성에 맞추어 실험 조건을 구성하기에는 소규모 실험의 특성상 AM, AEM의 정량과 cathode에 충전될 혼합 산화물의 제조에 어려움이 따른다. 그러므로 본 실험에서는 정량과 검출 가능성을 고려하여 산화우라늄( $\text{U}_3\text{O}_8$ )과 2wt%로 정량된  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$  및  $\text{BaO}$  분말을 혼합한 후 cathode의 충전물인 모의 사용후핵연료를 제조하여 각각  $\text{LiCl}-3\text{wt}\% \text{Li}_2\text{O}$  용융염계 실험에 사용하였다. 앞선 실험들과 동일한 과정으로 실험한 결과를 다음과 같이 Fig. 7에 정리하여 도시하였다.

Fig. 7에서 알 수 있듯이 계산결과가 실험데이터와 비교적 큰 오차를 나타내는데 이는

단순 추출 모델인 식(15)이 낮은 조성의 cathode 모사에 크게 작용하는 반경 방향으로의 확산에 따른 단면적 변화와 회분식 물질전달 과정의 진행에 따른 농도 경계값( $c_{AS}$ )의 변화 등을 포함하지 않았기 때문이다. 그러므로 앞서 언급한 것과 같이 식(15)의 적용에 의해 결정되는 매개변수는 유효값의 의미를 갖는다. Fig. 2에서 Fig. 7까지의 그림에 표시된 계산 결과를 위해 결정된 매개 변수 값들을 Table 4에 정리하였다.

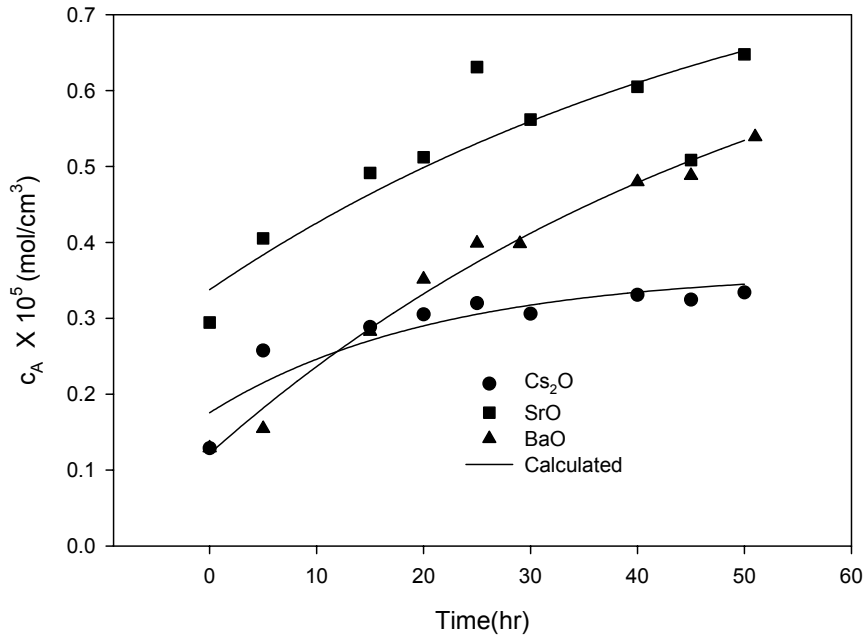


Fig. 7. Concentration changes of Cs<sub>2</sub>O/SrO/BaO in LiCl+3wt% Li<sub>2</sub>O from U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>+2wt% Cs<sub>2</sub>O/SrO/BaO cathode at 650 °C

Table 4. Parameters of Eq.(15) for U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>+9wt% and +2wt% Metal Oxide Cathodes in Molten LiCl+3wt% Li<sub>2</sub>O

Chemicals	Cs <sub>2</sub> O		SrO		BaO	
	9wt%	2wt%	9wt%	2wt%	9wt%	2wt%
$c_{AS}(\text{mol}/\text{cm}^3)$	$1.4761 \times 10^{-5}$	$3.6233 \times 10^{-6}$	$3.0330 \times 10^{-5}$	$8.6307 \times 10^{-5}$	$2.2358 \times 10^{-5}$	$8.1447 \times 10^{-6}$
$c_{AO}(\text{mol}/\text{cm}^3)$	$0.7645 \times 10^{-5}$	$1.7561 \times 10^{-5}$	$0.3358 \times 10^{-5}$	$0.3377 \times 10^{-5}$	$0.8785 \times 10^{-5}$	$1.2170 \times 10^{-6}$
$K_C(\text{cm}/\text{hr})$	1.1926	0.5261	0.3945	0.2028	0.6622	0.2007
$k_O(\text{cm}/\text{hr})$	10.2496	0.8622	0.6923	0.2604	1.2157	0.2328

Table 4의  $k_O$  값을 비교해 보았을 때 산화물의 물질전달 저항은 cathode 산화물 층에서 크게 걸리며 크기가 작은 SrO는 9wt% 조건에 비해 2wt% 조건의 물질전달 계수의 감소

가 다른 산화물에 비해 크지 않음을 알 수 있다.

## 6. 결 론

산화물 사용후핵연료의 전기화학적 금속전환 공정의 일체형 cathode에 존재하는 AM, AEM 산화물은 용융 LiCl에 용해되어 제거된다. 그 과정에서 금속 산화물들의 물질전달은 각 산화물과 Li<sub>2</sub>O와의 화학 반응 및 다공성 멤브레인 필터에서의 저항과 cathode에 충전되어 있는 산화물의 조성 등에 의존하게 된다. 표준 상태를 기준으로 한 반응성 계산에서는 Cs<sub>2</sub>O, BaO, SrO 순서로 LiCl과 반응하여 염화물로 전환되는 것으로 나타났으며 단순 추출 모델을 사용하여 얻어진 멤브레인 물질 전달 계수는 BaO, Cs<sub>2</sub>O, SrO 순서로 용융 LiCl에 확산되는 것으로 추산되었다. 용융염 내의 Li<sub>2</sub>O 농도 증가에 의해 Cs<sub>2</sub>O의 용출 속도는 변화가 발생하지 않은 반면 BaO와 SrO의 물질 전달 속도는 감소하였다. 일체형 cathode 내 산화물 조성이 낮아짐에 따라 불용성 우라늄 산화물 층을 통과하기 위한 물질 전달 저항이 크게 증가하며 이에 따라 확산 속도가 저하되는 현상을 나타냈다. SrO는 대상 물질 중 가장 작은 크기를 갖고 있으며 이에 의해 산화물 층을 통과하는 물질 전달 감소가 상대적으로 낮게 나타났다.

일체형 cathode에서의 AM, AEM 산화물의 반정량적 거동 분석을 통해 실제 산화물 사용후핵연료에서와 같이 AM, AEM의 낮은 조성에서는 AM, AEM 원소들이 금속 전환 공정에 저해를 일으키지 않으며 농도 차이에 의한 물질 전달이 발생하는 것으로 판단된다. 이에 따라 전기 환원에 의한 금속 전환 공정 종료 시점에서는 리튬 금속 환원 공정에서와 동일하게 AM, AEM 원소의 대부분은 일체형 cathode로부터 용출 되어 용융 LiCl에 분포하게 된다는 것을 실험적으로 결론지을 수 있었다.

## 참고 문헌

- [1] M. Fujie, Y. Shoji, and T. Kobayashi, "Development of Lithium Process for Reprocessing LWR Spent Fuel", Proceedings of GLOBAL '95, (1995).
- [2] T. Usami, M. Iizuka, and T. Kobayashi, "Analysis of Reduction Behavior of Oxide Fuels by Lithium Using UO<sub>2</sub> and Simulated Materials", Proceedings of GLOBAL '95, (1995).
- [3] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 3rd ed., Prentice-Hall Inc., New Jersey, (1999).
- [4] V. L. Cherginets, "On Studies of Oxide Solubilities in Melts Based on Alkaline Halides", Electrochimica Acta, 42, 3619 (1997).
- [5] C. J. Geankoplis, "Transport Processes and Unit Operations", 3rd ed., Prentice-Hall Inc., New Jersey, (1993).