

전해환원 공정에서의 사용후핵연료 분배 특성 분석

박병흥^{*,†} · 이철수^{**}

*한국교통대학교 화공생명공학과
380-702 충청북도 충주시 대학로 50

**고려대학교 화공생명공학과
136-701 서울시 성북구 안암동 5가 1번지
(2012년 3월 7일 접수, 2012년 4월 20일 채택)

Analysis on Distribution Characteristics of Spent Fuel in Electrolytic Reduction Process

Byung Heung Park^{*,†} and Chul Soo Lee^{**}

**Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation,
50 Daehak-ro, Chungju-si, Chungbuk 380-702, Korea*

***Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 1 Anam-dong 5-ga, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Korea
(Received 7 March 2012; accepted 20 April 2012)*

요 약

사용후핵연료의 안정적 관리와 재활용을 위해 건식 처리공정이 관심을 끌고 있으며 현재 국내에서도 이를 중심으로 사용후핵연료 관리를 위한 방안이 모색되고 있다. 파이로 공정으로 불리는 사용후핵연료 고온 용융염 공정 중 전해환원 공정은 후속 공정인 전해정련 공정에 금속 물질을 공급하는 역할을 한다. 이를 위해 전해환원 공정은 고온 LiCl을 매질로 사용하여 전기화학적으로 생성된 Li과의 반응으로 산화물을 금속으로 전환시킨다. 사용후핵연료에 존재하는 다양한 핵종들은 전해환원 공정의 매질인 LiCl과 반응 매질인 Li에 대한 반응성에 차이에 의해 시스템 내에 분배하게 된다. 본 연구에서는 이와 같은 시스템에서 사용후핵연료 구성 성분들의 거동을 해석하기 위해 열역학적 계산을 통해 각 원소들의 반응성을 확인하였다. 공정온도에서 우라늄 및 초우란 원소들은 금속으로 환원되는 반면 Eu를 제외한 희토류 산화물들은 안정적인 산화물로 존재하게 된다. 또한, 본 연구에서는 공정온도에 대한 반응의 경향을 판단하였으며 공정 온도에서 기준 사용후핵연료를 대상으로 전해환원 반응에 따라 분배되는 상들의 방사능 및 열부하를 계산하여 공정 자료를 제시하였다.

Abstract – Non-aqueous processes have been developed for stable management and reuse of spent fuels. Nowadays, a plan for the management of spent fuel is being sought focusing on a non-aqueous process in Korea. Named as pyro-processing, it includes an electrolytic reduction process using molten salt at high temperature for the spent fuels, which provides metallic product for a following electro-refining process. The electrolytic reduction process utilizes electrochemical reaction producing Li to convert oxides into metals in high temperature LiCl medium. Various kinds of elements in the spent fuels would be distributed in the system according to their respective reactivity with the reductant, Li, and the medium, LiCl. This study elucidates the reactions of the elements to understand the behavior of composite elements on the spent fuels by thermodynamic calculations. Uranium and transuranic are reduced into their metallic forms while rare-earth oxides, except for Eu, are stable against the reaction at a process temperature. This study also covers the tendency of reactions with respect to the temperature and, finally, estimates radioactivity and heat load on the distributed phases based on the reference spent fuel characteristics.

Key words: Spent Fuel, Pyroprocessing, Electrolytic Reduction, Thermodynamic Calculation

1. 서 론

원자력을 이용한 전력생산의 결과로 원자로에서 방출되는 사용후핵연료는, 발생 직후 높은 발열량과 방사선량에 의해 원자로 건물

사용후핵연료 저장 수조 내에서 냉각 보관된다. 일정 냉각기간을 거친 후 사용후핵연료는 개별 국가의 관리 정책에 따라 각기 다른 과정을 거치게 된다. 각국의 사용후핵연료 관리 정책은 사용후핵연료에 대한 인식에 따라 다르게 펼쳐지고 있어, 프랑스와 일본은 사용후핵연료를 자원으로 인식하여 이에 잔존하고 있는 유효 자원들을 활용하기 위해 재처리 정책을 견지하고 있는 반면, 스웨덴과 핀란드는 이를 폐기물로 간주하여 심지층에 직접처분하는 정책을 추진하고

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: b.h.park@ut.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 홍원희 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

있다. 그러나, 현재 이들 몇몇 국가들을 제외한 대다수의 국가들은 사용후핵연료 최종 정책을 수립하지 않은 상태를 유지하며 전략적, 경제적 관점과 안전성 및 안보상의 문제 등을 다각적으로 고려하기 위하여 임시적으로 사용후핵연료를 수십 년 동안 저장 관리하는 이른바 ‘관망 정책(Wait and See Policy)’을 채택하고 있다.

아직 최종 관리 정책이 정해지지 않은 우리나라 역시 발생한 사용후핵연료를 원전 부지 내의 저장 수조에 보관하고 있다. 그러나, 지속적인 원자력 발전과 이미 건설된 저장 수조 용량의 한계에 의해 사용후핵연료 관리를 위한 여유 시간은 물리적으로 제한되어 있는 것이 현실이다. 이에 따라, 사용후핵연료를 재활용하여 관리의 효율성을 높이는 한편 유효 자원을 사용하여 에너지원으로서 활용하는 동시에 핵확산저항성을 높이기 위한 기술적 연구가 진행되고 있다. 현재 국내 및 해외에서 경쟁적으로 개발하고 있는 파이로 공정은 기존 재처리 공정과는 달리 순수 플루토늄을 분리하지 않아 핵확산저항성을 높인 동시에 경수로 사용후핵연료를 이용하여 제4세대 원전인 금속냉각고속로의 연료 제조를 위한 원료를 공급할 수 있는 공정이다[1].

파이로 공정은 고온 용융염을 전해 매질로 사용하여 전기화학적 방법으로 사용후핵연료 내에 존재하는 다양한 물질들을 전기화학적 특성에 따라 분리하는 기술로 크게 전해환원, 전해정련, 전해제련 공정으로 구성되어 있다. 초기에 파이로 공정은 금속핵연료를 대상으로 개발되었기 때문에 산화물을 연료로 사용하는 경수로 핵연료에 이 기술을 적용하기 위해서는 맨 먼저 산화물을 금속으로 환원시키는 공정이 요구된다. 이에 따라, 전해환원 공정이 개발되어 산화물을 금속으로 환원시키며 후속 공정인 전해정련 공정에 금속 형태로 사용후핵연료 물질들을 공급하게 된다[2,3]. 전해정련 공정에서는 사용후핵연료의 대부분을 차지하는 우라늄을 고체 음극을 사용하여 회수하게 된다[4]. 우라늄이 회수된 후 매질인 용융염에는 초우라늄소들과 분열생성물들이 남게되며 이 중 플루토늄을 포함하는 초우라늄소들은 전해제련 공정의 액체 음극으로 개별 핵종의 분리없이 함께 회수된다[5]. 최종적으로 용융염에는 용융염 내에서 안정적인 이온 형태를 갖는 분열생성물들만 잔류하게되어 염 처리 공정으로 보내지게 된다.

전해환원 공정은 파이로 기술의 적용성을 금속 핵연료에서 산화물 핵연료로 확장시키기 위해 필수적인 공정으로 타 공정에 비해 비교적 최근에 개발이 진행되고 있다. 전해환원 공정의 주목적은 앞서 언급한 바와 같이 산화물 사용후핵연료를 금속으로 환원시키는 것이다. 그러나 다양한 핵종들을 포함하고 있는 사용후핵연료에서 모두 동일한 전기화학적 거동을 예상할 수는 없다. 이에 따라, 전해환원 반응기 내에서 각 핵종의 거동을 온도, 환원전위, 산화물 농도 등 공정 조건에 따라 예상하는 것이 공정 개발에 매우 중요한 요소가 된다. 본 연구에서는 다양한 실험 데이터가 존재하지 않는 전해환원 시스템에서 공정 조건에 따른 각 핵종의 거동을 열역학적으로 해석하였다. 전해환원 매질인 용융염으로는 LiCl을 대상으로 하였으며 이때 주요 핵종들의 화학적 거동을 열역학 데이터를 사용하여 계산하여 공정요건에서 분배되는 방사선량 및 발열량 분포를 예측하였다.

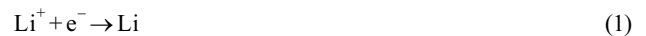
2. 전해환원 공정 개요

전해환원 공정은 전해조의 셀 전위가 환원제를 금속으로 환원시킬 수 있을 정도로 가해진다면 경수로 사용후핵연료의 금속핵연료 주기 공정으로의 적용을 위해 개발되었던 리튬 공정의 리튬환원 공

정과 리튬회수 공정의 결합으로 생각할 수 있다. 전해환원 공정에서 사용하는 매질로는 LiCl 또는 CaCl₂에 대해 연구되고 있다. LiCl은 CaCl₂에 비해 용융점이 낮으며 상당한 양의 Li₂O를 (650 °C에서 11.9 mol%, 750 °C에서 16.1 mol%) 용해시킬 수 있다. 반면 CaCl₂를 사용하는 경우 환원된 Ca의 높은 반응성 때문에 사용후핵연료에 존재하는 대부분의 금속산화물을 금속으로 환원시킬 수 있다.

전해환원 공정은 비소모성 전극인 백금을 양극으로 사용하며 전해환원을 위한 산화물 분말과 금속 전도체로 구성된 음극을 사용한다. 전해환원조에 존재하는 이온들은 금속산화물 분말을 담고 있는 바스켓의 기공을 통과하여 자유롭게 이동할 수 있으나 용융염에 불용성인 환원 금속 및 미환원 금속 산화물들은 바스켓 내에서 용융염으로 유출되지 않으며 용융염으로부터 회수된다[2]. 산화물 분말에 존재하는 산소 원자들은 음극으로부터 떨어져 나와 양극에서 기체로 산화되어 전해조로부터 방출된다. 전해환원 반응기에서 발생하는 화학 및 전기화학 반응은 다음과 같다.

음극 반응:



양극 반응:



위 반응 중 식 (1)과 (2)는 음극에서 연속적으로 일어나며 두 반응의 합은 리튬을 환원제로 사용하는 리튬환원 공정[6,7]의 반응과 동일하다. 음극에서 산소를 이온으로 제거하는 금속산화물의 직접 환원 반응인 식 (3)은 리튬 이온이 전자를 받는 식 (1)로 표현된 반응과 동시에 발생한다. 음극에 가해지는 전위가 두 반응을 발생시키기 위해 충분한 경우 두 반응을 실제 공정에서 구분하는 것은 매우 어려운 일이다. 그러나 리튬 이온이 전자를 받는 반응식 (1)이 고체 상태인 M-O 결합을 끊고 산소를 이온 형태로 내보내는 반응식 (3)보다 쉽게 발생할 것으로 예상된다. 전해 셀에 가해진 전류가 모두 전극에서의 화학반응에 사용된다면 반응 (1)에 의해 소비되는 리튬의 양만큼 반응 (2)에서 발생하므로 전해환원 공정 동안 용융염에서의 Li₂O 농도는 일정하게 유지된다.

리튬환원 공정과 비교하여 전해환원 공정은 다음과 같은 장점이 있다.

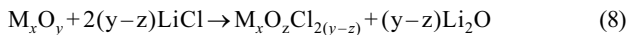
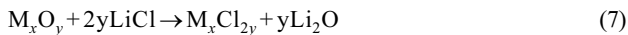
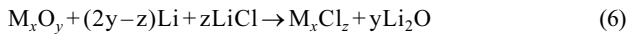
(1) 전해환원 시스템은 리튬 환원 반응기와 리튬 회수 반응기로 사용되므로 리튬환원 공정에 비해 공정 장치의 수가 적다.

(2) 전해환원 공정의 구동력은 외부에서 가해지므로 전류 또는 전압을 조절하여 안정적인 반응 속도 및 선택적 환원을 할 수 있다. 리튬환원 공정에서는 리튬 금속의 첨가에 의한 반응 구동력 조정이 용이하지 않다. 또한 용융 LiCl에 대한 리튬 금속의 용해도가 650 °C에서 0.22 mol%로 낮아 리튬 금속은 용융염 표면위에 떠 있게 된다. 따라서 반응 대상 물질과의 접촉을 위해서는 기계적인 장치가 필요하다.

(3) 용융염 내의 산소 이온의 농도는 전해환원 시스템에서 일정한 값 또는 일정한 범위에서 유지된다. 반면, 리튬환원 공정에서는 반응 생성물인 Li₂O가 발생함에 따라 반응 진행에 의한 산소 이온의 농도의 증가를 피할 수 없게 된다.

3. 사용후핵연료 전해환원 공정 반응

파이로 공정의 전해환원 단계는 LiCl을 매질로 하여 초기산소이온의 농도를 높여주기 위하여 Li₂O를 첨가하여 시작한다. 전해환원 공정은 리튬환원 공정과 리튬회수 공정의 조합으로 생각할 수 있으며, 따라서 전해환원 공정에서의 기초적인 화학반응은 리튬환원 공정과 유사하다. 그러나 리튬환원 공정과 전해환원 공정의 화학반응은 공정 조건인 Li₂O의 활동도 차이에 의해 다르게 나타난다. 리튬환원 공정에서는 초기 금속 전환 반응기에 존재하는 화학종은 금속산화물과 리튬 금속이며 리튬 금속에 의해 산화물들의 환원이 진행함에 따라 Li₂O의 농도가 증가한다. 반면, 전해환원 시스템에서는 금속산화물, 산화리튬과 염화리튬이 초기 단계에서부터 존재하며 리튬 금속은 전류가 전해조를 통과함에 따라 생산된다. 결과적으로 전해환원 공정에서의 고려 대상 화학반응은 다음과 같다.



위에 나열된 반응에 더하여 LiMO₂로 표현되는 복합 산화물 생성 반응(Li₂O + M_xO_y → 2LiMO₂)을 고려할 수 있다. 그러나 복합산화물에 대한 연구는 상대적으로 부족한 상황이며 복합산화물 생성 조건 등 정량적인 데이터가 명확히 밝혀지지 않았기 때문에 위에 언급된 반응만을 고려하기로 하겠다.

금속 산화물은 금속 원소의 산화수에 따라 안정적으로 존재하거나 위의 네 반응중 하나 또는 그 이상의 반응에 참여하게 된다. 사용후핵연료 구성성분인 금속 산화물에 대해 위 반응의 Gibbs 반응에너지 변화를 문헌의 데이터를 [8,9] 이용하여 650 °C에서 계산하여 Table 1에서 3에 정리하였다. 표에서 보인 바와 같이 몇몇 반응은 발생하지 않으며 몇몇 반응은 특정 Li₂O 조건에서 발생한다.

위 반응들의 Gibbs 반응에너지가 알려져 있다면 다음 식으로 평형상수를 계산할 수 있다.

$$K = \exp(-\Delta G/RT) = \prod a_i^{v_i} \quad (9)$$

위 식에서 a_i 및 v_i 는 각각 i 종의 활동도와 양론계수(반응물인 경우 음수, 생성물인 경우 양수)이다. 이때, 반응물들인 산화물(M_xO_y) 및 생성물인 금속(M)은 고체로 존재하는 것으로 가정하여 활동도를 1로 설정하였으며 액상에 존재하는 염화물과 Li₂O에 대해 화학양론

에 의한 Li₂O의 몰조성과 650 °C 순수한 고체와 평형에 있는 포화 Li₂O의 조성에서 계산한 Li₂O의 활동도계수(γ_{Li_2O}) 값인 8.4를 사용하면 Li₂O의 활동도를 계산할 수 있다.

반응 (5)에서 (8)의 공통 생성물인 Li₂O는 반응성을 결정하기 위한 중요 변수이다. Gibbs 반응에너지와 공정 변수와 연관시키기 위해서는 각 반응에 대한 Li₂O의 활동도를 계산해야 하며 계산된 활동도는 표에 함께 기재되었다.

Table 1에 나타난 바와 같이 우라늄 산화물들은 Li₂O의 활동도와 무관하게 금속으로 전환된다. 그러나 U₃O₈의 경우 Li₂O의 활동도가 0.166 보다 낮으면 Li와 LiCl과 반응하여 UCl₃로 전환된다. UCl₃가 생성되는 반응은 LiCl에 대한 UCl₃의 용해 성질에 의해 우라늄을 금속으로 회수하기 위해 바람직하지 않은 반응이다. 아메리슘의 경우 Am의 산화가가 +4이고 Li₂O의 활동도가 0.407 보다 낮으면 UCl₃를 생성시키는 반응과 동일한 반응에 의해 AmCl₃로 전환된다. Pu₂O₃는 악타나이드 산화물 중에서 리튬 금속에 의해 환원시키기 가장 어려운 산화물로 나타났다. 따라서, 전해환원에 도입되는 산화물을 공급하는 건식분말화 공정에서 Pu₂O₃를 PuO₂로 산화시키는 것이 전해환원 공정에서 플루토늄을 금속으로 회수하기 위해 유리할 것으로 판단된다.

안정한 형태인 Pu₂O₃를 제외하고 우라늄과 TRU 산화물들은 금속으로 쉽게 전환되는 것을 알 수 있으며 Li₂O의 낮은 활동도 영역에서의 U₃O₈과 AmO₂의 염화물 전환 반응을 제외하고는 우라늄과 TRU 산화물들의 염화물 전환 반응은 발생하지 않을 것으로 예상된다.

란타나이드 산화물 중 Eu 산화물들은 Table 2에서 보인 것과 같이 금속으로 쉽게 전환된다. 다른 란타나이드를 금속으로 얻기 위해서는 Li₂O의 활동도를 10⁻² 보다 낮게 유지해야 한다. 그러므로 파이로 공정의 전해환원 공정에서 Eu를 제외한 란타나이드들은 산화물 형태로 존재하며 금속 전환체와 함께 음극 바스켓 내에서 회수된다. 란타나이드 산화물들의 염화물 전환 반응 역시 발생하지 않을 것으로 예상된다. 그러나 Table 2에 나타난 것과 같이 PrO₂, Sm₂O₃, TbO₂의 염화물 전환 반응의 Li₂O 활동도가 비교적 높기 때문에 SmCl₂, TbCl₃, PrCl₃는 산화물에서부터 발생할 수 있다.

사용후핵연료에 존재하는 알칼리, 알칼리토 금속 원소들은 LiCl에 용해되어 Table 3에 표시한 것과 같이 염화물로 전환되어 금속 전환체로부터 쉽게 선택적으로 제거된다. 여기서 흥미로운 것은 SrO와 LiCl 사이의 반응에 대해 반응 자유 에너지 변화는 양의 값으로 계산되는데 반해 Li₂O의 활동도 계수가 1이라는 것이다. 자유에너지로부터 계산되는 활동도 평형상수의 값은 0.48이다. 이것은 반응 생성물인 SrCl₂와 Li₂O가 일부 발생한다는 것을 의미하는 것으로 염화물들에 대해 이상적인 거동과 공정온도인 650 °C의 순수한 고체 Li₂O

Table 1. Gibbs free energy changes and Li₂O activity for actinide oxides reduction at 650 °C

Reaction	$\Delta_r G^\circ$	a_{Li_2O}	Reaction	$\Delta_r G^\circ$	a_{Li_2O}
U ₃ O ₈ + 16Li → 3U + 8Li ₂ O	-107.0742	1	AmO ₂ + 4Li → Am + 2Li ₂ O	-96.9479	1
U ₃ O ₈ + 7Li + 9LiCl → 3UCl ₃ + 8Li ₂ O	20.3502	0.1659	AmO ₂ + Li + 3LiCl → AmCl ₃ + 2Li ₂ O	20.3091	0.4069
U ₄ O ₉ + 18Li → 4U + 9Li ₂ O	-54.1543	1	Am ₂ O ₃ + 6Li → 2Am + 3Li ₂ O	10.6516	0.2496
U ₄ O ₉ + 6Li + 12LiCl → 4UCl ₃ + 9Li ₂ O	96.8672	3.963 × 10 ⁻⁴	Am ₂ O ₃ + 6LiCl → 2AmCl ₃ + 3Li ₂ O	166.9942	5.894 × 10 ⁻⁶
UO ₂ + 4Li → U + 2Li ₂ O	-14.7619	1	PuO ₂ + 4Li → Pu + 2Li ₂ O	-37.1980	1
UO ₂ + Li + 3LiCl → UCl ₃ + 2Li ₂ O	155.1373	3.599 × 10 ⁻⁶	PuO ₂ + Li + 3LiCl → PuCl ₃ + 2Li ₂ O	86.5883	1.387 × 10 ⁻³
NpO ₂ + 4Li → Np + 2Li ₂ O	-43.9893	1	PuO + 2Li → Pu + Li ₂ O	6.9734	0.4031
NpO ₂ + Li + 3LiCl → NpCl ₃ + 2Li ₂ O	107.1502	2.325 × 10 ⁻⁴	Pu ₂ O ₃ + 6Li → 2Pu + 3Li ₂ O	44.5364	3.019 × 10 ⁻³
			Pu ₂ O ₃ + 6LiCl → 2PuCl ₃ + 3Li ₂ O	209.5849	2.111 × 10 ⁻⁷

Table 2. Gibbs free energy changes and Li_2O activity for lanthanide oxides reduction at 650 °C

Reaction	$\Delta_r G^\circ$	$a_{\text{Li}_2\text{O}}$	Reaction	$\Delta_r G^\circ$	$a_{\text{Li}_2\text{O}}$
$\text{CeO}_2 + \text{Li} + 3\text{LiCl} \rightarrow \text{CeCl}_3 + 2\text{Li}_2\text{O}$	57.0886	1.793×10^{-2}	$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{LiCl} \rightarrow 2\text{NdCl}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	160.0302	1.016×10^{-5}
$\text{Ce}_2\text{O}_3 + 6\text{LiCl} \rightarrow 2\text{CeCl}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	148.8436	2.436×10^{-5}	$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{LiCl} \rightarrow 2\text{NdOCl} + \text{Li}_2\text{O}$	73.3779	7.045×10^{-5}
$\text{Ce}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Ce} + 3\text{Li}_2\text{O}$	34.0411	1.185×10^{-2}	$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Nd} + 3\text{Li}_2\text{O}$	38.1568	6.933×10^{-3}
$\text{Dy}_2\text{O}_3 + 6\text{LiCl} \rightarrow 2\text{DyCl}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	212.0518	1.741×10^{-7}	$\text{PrO}_2 + \text{Li} + 3\text{LiCl} \rightarrow \text{PrCl}_3 + 2\text{Li}_2\text{O}$	-4.8942	1
$\text{Dy}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Dy} + 3\text{Li}_2\text{O}$	52.7003	1.042×10^{-8}	$\text{Pr}_2\text{O}_3 + 6\text{LiCl} \rightarrow 2\text{PrCl}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	149.9183	2.240×10^{-5}
$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 6\text{LiCl} \rightarrow 2\text{EuCl}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	181.1538	1.949×10^{-6}	$\text{Pr}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Pr} + 3\text{Li}_2\text{O}$	36.9169	8.148×10^{-3}
$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Eu} + 3\text{Li}_2\text{O}$	-18.0729	1	$\text{Sm}_2\text{O}_3 + 2\text{Li} + 4\text{LiCl} \rightarrow 2\text{SmCl}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	39.6764	0.1215
$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2\text{Li} \rightarrow 2\text{EuO} + \text{Li}_2\text{O}$	-56.5691	1	$\text{Sm}_2\text{O}_3 + 6\text{LiCl} \rightarrow 2\text{SmCl}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	175.7777	2.966×10^{-6}
$\text{EuO} + 2\text{Li} \rightarrow \text{Eu} + 3\text{Li}_2\text{O}$	1.1753	0.8580	$\text{Sm}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Sm} + 3\text{Li}_2\text{O}$	40.6527	5.008×10^{-3}
$\text{Er}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Er} + 3\text{Li}_2\text{O}$	65.6216	1.936×10^{-4}	$\text{Sc}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Sc} + 3\text{Li}_2\text{O}$	68.0578	1.409×10^{-4}
$\text{Gd}_2\text{O}_3 + 6\text{LiCl} \rightarrow 2\text{GdCl}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	189.0619	1.050×10^{-6}	$\text{TbO}_2 + \text{Li} + 3\text{LiCl} \rightarrow \text{TbCl}_3 + 2\text{Li}_2\text{O}$	33.2965	0.1385
$\text{Gd}_2\text{O}_3 + 2\text{LiCl} \rightarrow 2\text{GdOCl} + \text{Li}_2\text{O}$	129.7120	4.573×10^{-8}	$\text{Tb}_2\text{O}_3 + 6\text{LiCl} \rightarrow 2\text{TbCl}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	206.8649	2.611×10^{-7}
$\text{Gd}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Gd} + 3\text{Li}_2\text{O}$	43.1070	3.637×10^{-3}	$\text{Tb}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Tb} + 3\text{Li}_2\text{O}$	55.9944	6.785×10^{-4}
$\text{Ho}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Ho} + 3\text{Li}_2\text{O}$	60.4412	3.801×10^{-4}	$\text{Tm}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Tm} + 3\text{Li}_2\text{O}$	58.3044	5.022×10^{-4}
$\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{LiCl} \rightarrow 2\text{LaCl}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	135.5849	6.870×10^{-5}	$\text{Y}_2\text{O}_3 + 6\text{LiCl} \rightarrow 2\text{YCl}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$	213.2158	1.589×10^{-7}
$\text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{LiCl} \rightarrow 2\text{LaOCl} + \text{Li}_2\text{O}$	84.8404	1.583×10^{-5}	$\text{Y}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Y} + 3\text{Li}_2\text{O}$	68.2130	1.381×10^{-4}
$\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{La} + 3\text{Li}_2\text{O}$	32.4307	1.462×10^{-2}	$\text{Yb}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Yb} + 3\text{Li}_2\text{O}$	39.9044	5.521×10^{-3}
$\text{Lu}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Lu} + 3\text{Li}_2\text{O}$	58.5249	4.879×10^{-4}			

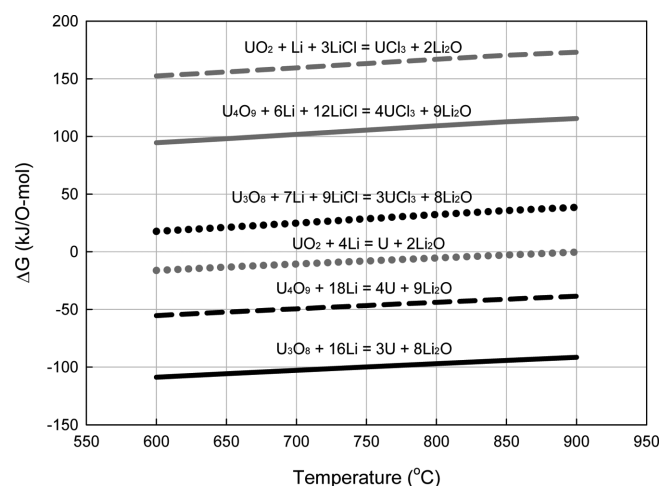
Table 3. Gibbs free energy changes and Li_2O activity for other oxides reduction at 650 °C

Reaction	$\Delta_r G^\circ$	$a_{\text{Li}_2\text{O}}$	Reaction	$\Delta_r G^\circ$	$a_{\text{Li}_2\text{O}}$
$\text{BaO}_2 + 2\text{Li} + 2\text{LiCl} \rightarrow \text{BaCl}_2 + 2\text{Li}_2\text{O}$	-261.5983	1	$\text{NbO}_2 + 4\text{Li} \rightarrow \text{Nb} + 2\text{Li}_2\text{O}$	-164.0194	1
$\text{BaO} + 2\text{LiCl} \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{Li}_2\text{O}$	-55.4906	1	$\text{NbO} + 2\text{Li} \rightarrow \text{Nb} + 2\text{Li}_2\text{O}$	-141.7357	1
$\text{Cs}_2\text{O} + 2\text{LiCl} \rightarrow 2\text{CsCl} + \text{Li}_2\text{O}$	-294.6005	1	$\text{NiO} + 2\text{Li} \rightarrow \text{Ni} + 2\text{Li}_2\text{O}$	-321.3322	1
$\text{Rb}_2\text{O} + 2\text{LiCl} \rightarrow 2\text{RbCl} + \text{Li}_2\text{O}$	-287.912	1	$\text{PdO} + 2\text{Li} \rightarrow \text{Pd} + 2\text{Li}_2\text{O}$	-457.5456	1
$\text{RbO}_2 + 3\text{Li} + \text{LiCl} \rightarrow \text{RbCl} + 2\text{Li}_2\text{O}$	-410.8964	1	$\text{Ru}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Ru} + 3\text{Li}_2\text{O}$	-483.0646	1
$\text{SrO} + 2\text{LiCl} \rightarrow \text{SrCl}_2 + \text{Li}_2\text{O}$	5.6266	1	$\text{RuO}_2 + 4\text{Li} \rightarrow \text{Ru} + 2\text{Li}_2\text{O}$	-402.2926	1
$\text{TeO}_2 + 6\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{Te} + 2\text{Li}_2\text{O}$	-555.9615	1	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Sb} + 3\text{Li}_2\text{O}$	-322.6604	1
			$\text{SnO}_2 + 4\text{Li} \rightarrow \text{Sn} + 2\text{Li}_2\text{O}$	-282.8213	1
$\text{CdO} + 2\text{Li} \rightarrow \text{Cd} + \text{Li}_2\text{O}$	-311.735	1	$\text{SnO} + 2\text{Li} \rightarrow \text{Sn} + \text{Li}_2\text{O}$	-283.6903	1
$\text{MoO}_2 + 4\text{Li} \rightarrow \text{Mo} + 2\text{Li}_2\text{O}$	-267.294	1	$\text{TcO}_2 + 4\text{Li} \rightarrow \text{Tc} + 2\text{Li}_2\text{O}$	-343.7418	1
$\text{MoO}_3 + 6\text{Li} \rightarrow \text{Mo} + 3\text{Li}_2\text{O}$	-306.4452	1	$\text{ZrO}_2 + 4\text{Li} \rightarrow \text{Zr} + 2\text{Li}_2\text{O}$	-16.1585	1

를 표준상태로 일정한 Li_2O 활동도 계수를 가정한다면 반응 평형 상태에서 Li_2O , SrCl_2 , LiCl 에 대해 각각 1.3591, 0.1618, 0.6764의 활동도를 얻을 수 있다. 그러나 활동도는 1을 넘을 수 없으며 따라서 Li_2O 의 활동도는 1로 계산된 것이다. 이것은 Li_2O 의 용해도 범위까지 SrO 의 염화반응이 진행된다는 것을 의미한다. Table 3에 표시된 다른 금속 산화물들은 리튬 금속과 반응하여 U과 TRU와 함께 금속 전환체로 쉽게 회수된다.

매질인 LiCl 의 용융점(605 °C) 이상에서 주요 산화물의 전해환원 조에서의 환원 반응 Gibbs 에너지 변화의 온도 의존성 계산 결과는 Fig. 1에서 Fig. 4에 나타내었다. 전체적으로 전해조의 온도가 증가 되면 반응 Gibbs 에너지 역시 증가하여 반응성이 낮아질 것으로 예상되었다.

우라늄의 경우 Fig. 1에서 보인 것과 같이 시스템의 온도가 상승 하면 U_3O_8 에서 UCl_3 가 생성되는 반응이 억제되어 우라늄의 용융염으로의 유출을 방지할 수 있을 것으로 예측되었다. 반면 온도가 900 °C 이상으로 높아지는 경우 UO_2 의 환원 반응의 Gibbs 에너지 변화가 양의 값으로 전환되는 것을 알 수 있다. 따라서 900 °C 이하의 적절한 온도에서는 UCl_3 생성 억제와 UO_2 환원을 이룰 수 있을 것으로 예상된다.

**Fig. 1. Reaction Gibbs energy of uranium oxides with temperature.**

초우라늄 원소 산화물에 대한 Fig. 2와 Fig. 3은 +4가의 Am 산화물과 +3가의 Pu 산화물이 온도가 증가함에 따라 Li에 의한 환원 반응성이 낮아지고 있음을 보여주고 있다. 이와 같은 경우 Am과 Pu의

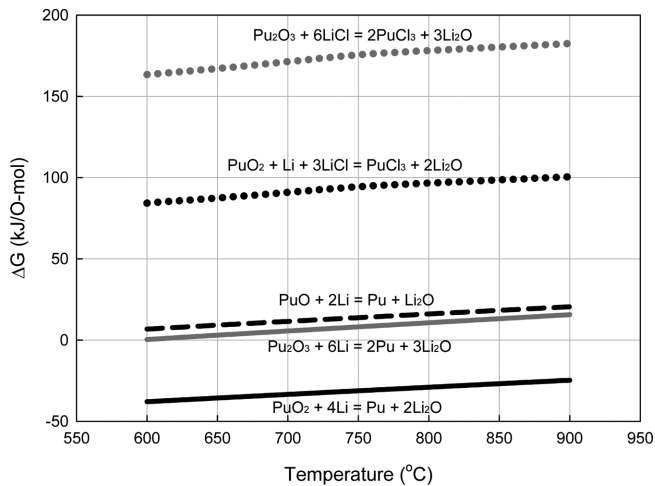


Fig. 2. Reaction Gibbs energy of plutonium oxides with temperature.

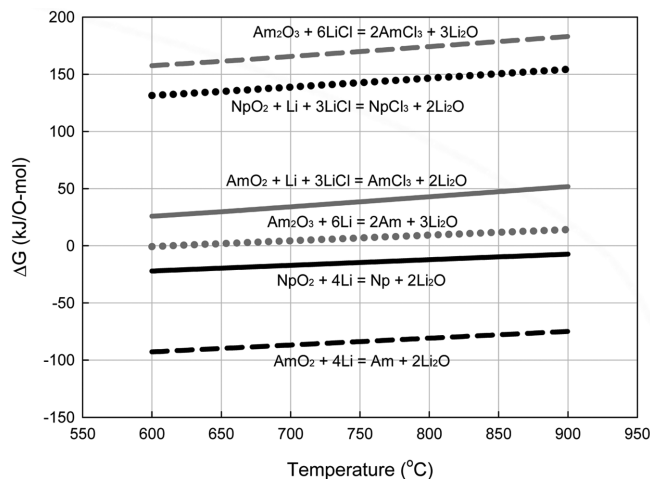


Fig. 3. Reaction Gibbs energy of TRU oxides with temperature.

환원율이 낮아져 금속 환원 반응의 효율이 낮아짐을 알 수 있다. 따라서, Am과 Pu 환원 측면에서는 상대적으로 낮은 온도로 시스템을 운전해야 한다.

Fig. 4에서 보인 것과 같이 주요 알칼리 금속과 알칼리 토금속 산화물들은 계산된 온도 범위에서 염화물로 용융염에 용해 용출될 것으로 예상된다. 다만, SrO의 경우 온도 증가가 반응성 저하로 이어져 온도 조건에 따라 용융염에 용출시킬 수도 있고 산화물로 금속전환체와 함께 후속 공정으로 보낼 수도 있다. 이런 경우 어떤 조건이 바람직한지는 후속 공정과 함께 연계하여 판단할 필요가 있다. 후속 공정인 전해정련 공정의 매질인 공융 LiCl-KCl 조건에서 Sr의 회수가 용이하다면 전해환원 공정의 열부하는 낮추는 방향으로 Sr을 전해정련 공정으로 보내는 것이 전체 공정상 유리할 수 있다. 이는 전

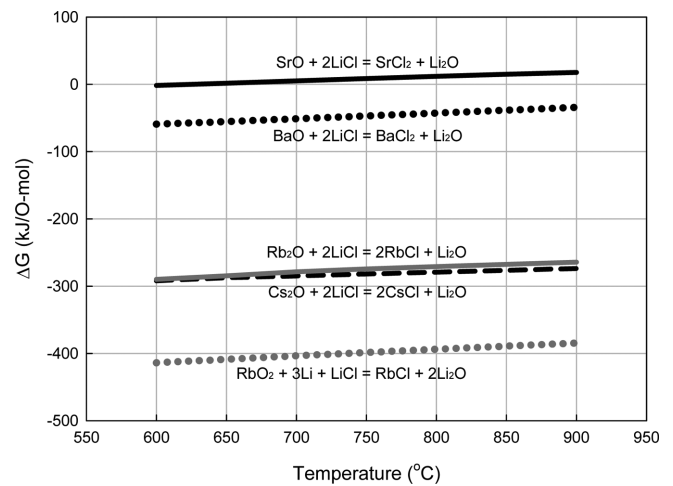


Fig. 4. Reaction Gibbs energy of alkali and alkali-earth oxides with temperature.

해환원, 전해정련 및 용융염 처리 공정 등을 다각적으로 함께 고려해서 판단해야 할 것이다.

4. 전해환원 공정 반응에 의한 사용후핵연료 방사능 및 열부하 분배

전해환원 공정을 거친 사용후핵연료 구성 핵종들은 3개의 상(phase)중 하나에 분배되거나 다상에 분포하게 된다. 전해환원 공정에 의해 발생하는 상은 미환원 산화물과 환원된 금속 전환체로 구성된 고체상, 매질인 용융 LiCl과 이에 용해된 핵종(주로 염화물 형태)으로 구성된 액체상, 양극에서 산소와 함께 산화되어 제거되는 기체상이다.

핵연료는 원자로에서 핵분열 후 다양한 핵종을 갖는 사용후핵연료로 전환된다. 사용후핵연료의 조성은 초기 농축도 및 연소도와 냉각기간에 따라 변화하며 ORIGEN-2 코드를 사용하여 이를 계산할 수 있다. 초기 농축도 4.5%, 연소도 55,000 MWd/tU, 10년 냉각된 사용후핵연료의 단위 질량당 방사능과 발열량은 ORIGEN-2 코드에 의해 각각 6.45×10^2 Ci/kg과 2.13 W/kg으로 계산된다.

이를 기준으로 앞서 계산된 전해환원 반응에 의한 핵종들의 분리에 맞춰 전해환원 반응 이후 분배되는 방사능과 발열량을 추산하면 Table 4와 같이 나타난다. 전해환원 공정 결과 사용후핵연료 방사능의 약 60%와 열부하의 약 44%가 제거된 일부 산화물을 포함하는 고체 금속환원체가 후속 공정으로 이송된다. 반면 질량의 약 98%가 회수되어 후속공정에서 처리되는데, 이는 고체에 대다수를 차지하는 우라늄이 금속으로 전환되기 때문이다. 반면 사용후핵연료 질량의 약 1%만이 용융염에 용해되지만 방사능 및 열부하의 각각 약 60% 및 44%를 나타내고 있다. 이는 고방사성 고방열성 핵종인 Cs, Sr, Ba

Table 4. Spent fuel elements distribution after electrolytic reduction

Phase	Mass fraction (%)	Radioactivity		Heat load	
		Fraction (%)	Per mass (Ci/g)	Fraction (%)	Per mass (W/g)
Solid	98.02	39.14	0.26	55.12	1.2×10^{-3}
Liquid	1.0	59.65	38.48	44.37	9.5×10^{-2}
Gas	0.98	1.21	1.21	0.51	1.1×10^{-3}

등이 용융염에 용해되어 염화물 형태로 존재하기 때문이다.

5. 결 론

전해환원 공정은 파이로 기술의 산화물 사용후핵연료로의 확대 적용을 위해 필수적인 공정이다. 사용후핵연료는 다양한 핵종들의 산화물로 구성되어 있어 전해환원 공정에서 이들 원소들의 거동을 분석하는 것은 공정에 의해 생산되는 상들의 특성 파악을 위해 필수적이다.

본 연구에서는 열역학 정보를 활용하여 고온 LiCl 매질에서 전기 화학적 방법으로 생성된 Li 금속에 의해 환원 반응되는 각 핵종들의 반응을 정리하여 반응성을 계산하였다. 우라늄의 염화물 생성 반응은 발생하지 않아 용융염에 우라늄이 용해되어 수율을 낮추지는 않을 것으로 예상되었다. 우라늄, 플루토늄 및 대부분의 초우란 원소들은 공정온도에서 Li에 의해 산화물에서 각각의 금속 성분으로 환원될 것으로 예상되었으며 Eu를 제외한 희토류 원소들은 산화물이 안정적 인 것으로 나타났다. Eu는 LiCl에 용해되어 용융염에 용해성인 알칼리 및 알칼리 토금속 원소들과 함께 잔류하는 것으로 예상되었다.

온도가 증가함에 따라 Li에 의한 환원 반응성은 낮아져 약 900 °C 이상에서는 UO_2 의 환원 반응의 Gibbs 에너지가 양의 값으로 전환되는 것으로 계산되었다. 한편 고 방열성 핵종의 하나인 Sr은 온도인 650 °C에서는 Li_2O 의 활동도에 따라 용융염에 용해되며 이 이상으로 온도가 유지되는 경우 용융염에 유출시키지 않고 산화물 형태로 금속 환원체에 잔류시킬 수 있을 것으로 예측되었다. 그러나 이와 같은 Sr의 미환원이 파이로 공정 전체에 미치는 영향은 후속 공정들과 함께 고려되어야 할 것이다.

공정 온도 650 °C에서 초기 농축도 4.5%, 연소도 55,000 MWd/tU, 10년 냉각된 기준 사용후핵연료는 고체, 액체, 기체상에 각각 약 39%, 60% 및 1%로 방사능이 분배될 것으로 계산되었으며 열부하는 각각 약 55%, 44%, 1%로 분배될 것으로 예측되었다. 질량 분배인 약 98%, 1% 및 1%를 고려하면 질량당 높은 방사성과 열부하가 액체상에 분포하게 됨을 의미한다. 이는 높은 방사성과 열부하를 갖는 Cs와 Sr이 액체상으로 용해되어 고체상으로부터 분리되기 때문이다.

본 연구 결과는 전해환원 후속 공정에 부하로 작용되는 방사성과 열부하를 열역학적 기반에서 제시함으로써 전체적인 파이로 공정의 연계 및 운영에 활용될 것이 기대된다.

감 사

이 논문은 2012년도 한국교통대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 수행한 연구입니다.

참고문헌

1. Lee, H., Hur, J.-M., Kim, J.-G., Ahn, D.-H., Cho, Y.-Z. and Paek, S.-W., "Koran Pyrochemical Process R&D Activities," *Energy Procedia*, **7**, 391-395(2011).
2. Hur, J.-M., Jeong, S. M. and Lee, H., "Underpotential Deposition of Li in a Molten LiCl-Li₂O Electrolyte for the Electrochemical Reduction of U from Uranium Oxides," *Electrochem. Commun.*, **12**, 706-709(2010).
3. Lee, J. H., Kang, Y. H., Hwang, S. C., Kim, E. H., Yoo, J. H., and Park, H. S., "Separation Characteristics of a Spent Fuel Surrogate in the Molten Salt Electrorefining Process," *J. Mater. Process. Technol.*, **189**, 268-272(2007).
4. Jeong, S. M., Shin, H. S., Hong, S.-S., Hur, J.-M., Doh J.-B., Lee, H. S. and Park, J. J., "Electrochemical Reduction Behavior of U₃O₈ Powder in an LiCl Molten Salt," *Electrochim. Acta*, **55**, 1749-1755(2010).
5. Paek, S., Kim, S.-H., Yoon, D.-S., Lee, H. and Ahn, D.-H., "Performance of the Mesh-type Liquid Cadmium Cathode Structure for the Electrodeposition of Uranium from the Molten Salt," *Radiochim. Acta*, **98**, 779-783(2010).
6. Usami, T., Kurata, M., Inoue, T., Sims, H. E., Beetham, S. A. and Jenkins, J. A., "Pyrochemical Reduction of Uranium Dioxide and Plutonium Dioxide by Lithium Metal," *J. Nucl. Mater.*, **300**, 15-26(2002).
7. Usami, T., Kato, T., Kurata, M., Inoue, T., Sims, H. E., Beetham, S. A. and Jenkins, J. A., "Lithium Reduction of Americium Dioxide to Generate Americium Metal," *J. Nucl. Mater.*, **304**, 50-55(2002).
8. Barin, I., *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim, Germany(1989).
9. Cordfunke, E. H. P. and Konings, R. J. M., *Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products*, Elsevier Science Publishing Company INC., NY(1990).