

## 2. 미국의 건식공정 기술개발I (전해정련공정)

### 2.1. 서론

1990년대 미국에서는 건식야금법과 전기화학법을 이용하여 금속핵연료를 대상으로 하는 Integral Fast Reactor (IFR) 프로그램을 시작하였다. 이 프로그램의 목적은 경제성을 담보하는 동시에 핵확산 저항성을 지니고 있으며 또한 폐기물 발생을 최소화 하는 공정을 개발하는 것에 있었다. 이 프로그램은 1960년대 EBR-II 금속 연료를 사용했던 “용융 정련 (melt refining)” 공정에서 한 단계 발전한 것으로 용융 정련 공정에서는 휘발성 분열생성물들은 제거되고 비휘발성 분열생성물들은 약 5 wt%의 분열생성물을 포함하는 연료물질로 재순환되었으며 초우란 원소들의 회수는 부분적으로 수행하였다. 이러한 목적으로 추진된 IFR 프로그램에 의해 개발되는 전해정련 공정을 주축으로 하는 건식공정에 의해 악티나이드 원소들은 99.9%이상 회수되며 플루토늄은 우라늄(회수 금속의 약 30%)과 다른 초우란 원소들(Np, Am, Cm)과 함께 존재하여 분리되지 않는다.

### 2.2. 건식공정 (pyroprocessing)

건식공정은 회분식 공정으로 IFR 사용후핵연료의 경우 운전은 조사된 연료 집합체를 해체하는 것으로 시작한다. 추출된 연료봉은 절단기로 보내지며 그 곳에서 약 6~7 mm로 절단되어 전해정련 공정의 다공성 형태의 스틸 바구니에 담긴다.

전해정련 공정은 사용후핵연료에 존재하는 분열생성물로부터 악티나이드 원소들을 분리하는 역할을 수행한다. 이 공정은 오랫동안 광물 산업에서 사용되어온 공정으로 불순물이 포함된 금속을 양극으로 하며 대상 금속을 보다 순수한 금속으로 음극에 전해질을 통해 전착시키는 공정이다. IFR 전해정련 장치에서는 고체 음극에 거의 순수한 우라늄을 회수하며 전해질에 매달려있는 액체 카드뮴 음극에 플루토늄, 아메리슘, 넵티늄, 큐륨, 우라늄과 약간의 희토류원소들을 회수한다. 잔류 분열생성물들은 염과 염 아래층인 카드뮴 층에 모여지게 된다. 음극 전착물들은 원하는 양이 모였을 때 회수되며 고온 진공로인 음극처리기(cathode processor)로 보내진다. 음극 전착물들은 음극처리기에서 용융된 후 고화되며 이때 음극 전착물에 포함되어 있던 휘발성 성분들은 기화되어 제거된다. 이 휘발성분들은 우라늄 전착물의 경우 염이며 액체 음극 전착물의 경우는 카드뮴이 된다. 휘발된 성분들은 음극처리기의 응축영역으로 이동하여 전해정련 장치로의 재순환을 위해 응축 회수 된다. 음극처리 후 금속 잉곳은 다음 공정인 사출 주조 공정으로 보내질 정도로 불순물이 제거된 형태이다.

### 2.3. 전해정련과 건식공정 화학

전해정련 공정은 건식공정의 주요 단계로 악티나이드 원소들이 사용후핵연료의 분열생성물과 분리되어 회수되는 공정으로 그림 2.1에 간략하게 도시되었다. IFR 건식공정에서 전해정련은 스틸 용기에서 고순도 아르곤 분위기에서 수행된다. 공학규모 용기는 약 1 m 직경에 1 m 높이로 제작되었으며 0.15 m 정도의 카드뮴이 반응기 바닥에 위치한다. LiCl-KCl

용융염은 약 0.3 m 두께로 카드뮴 층을 덮고 있다. 공정온도는 약 500 °C이며 절단된 연료 조각은 다공성 스틸 양극 바구니에 담겨 전해질인 염 속으로 내려간다. 사용후연료의 악티나이드들은 양극 바구니에서 인가 전류에 의해 두 종류의 음극으로 이송된다. 이 공정에서 피복관을 포함하여 모든 절단된 연료의 구성성분들은 전해질 염과 화학 평형을 이루게 된다.

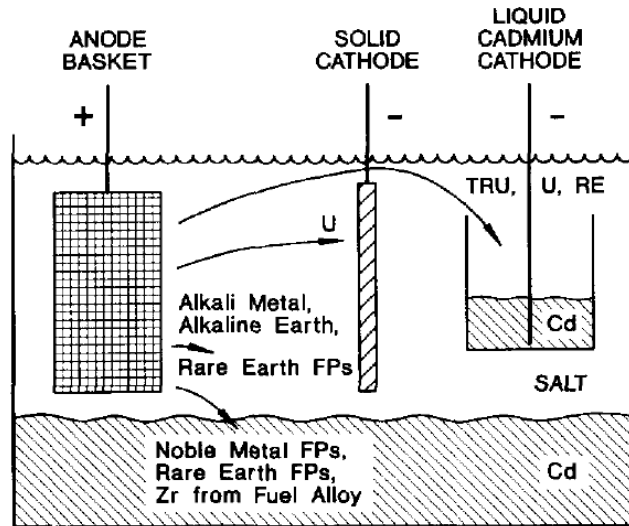


그림 2.1. 사용후핵연료 전해정련 개념도

표 2.1. 염화물들의 표준 생성 자유에너지

Relatively Stable (salt phase)	Electro-transportable	Relatively Unstable (metal phase)
$\Delta G_f^0$	$\Delta G_f^0$	$\Delta G_f^0$
CsCl -87.8	PuCl <sub>3</sub> -62.4	CdCl <sub>2</sub> -32.3
KCl -86.7	NpCl <sub>3</sub> -58.1	FeCl <sub>2</sub> -29.2
SrCl <sub>2</sub> -84.7	UCl <sub>3</sub> -55.2	NbCl <sub>5</sub> -26.7
LiCl -82.5	ZrCl <sub>4</sub> -46.6	MoCl <sub>2</sub> -16.8
NaCl -81.2		
LaCl <sub>3</sub> -70.2		
PrCl <sub>3</sub> -69.0		
CeCl <sub>3</sub> -68.6		
NdCl <sub>3</sub> -67.9		
YCl <sub>3</sub> -65.1		

평형 열역학 개념에서 전해정련 공정의 필요한 정보를 얻을 수 있다. 다양한 원소들의 양극 바구니, 염, 카드뮴 및 두 종류의 음극사이에서의 분배는 평형상수를 이용하여 비교적 정확하게 예측되며 이에 따라 금속상의 용융염상과의 반응이 공정 속도에 비해 매우 빠르다는 것을 유추할 수 있다. 더 나아가 사용후핵연료의 금속 원소들의 열역학적 활동도는 악티

나이드 원소들의 완전 분리가 일어나지 않는 생성물과 초우란 원소들을 포함하지 않는 폐기물을 스트립을 위해 컨트롤 할 수 있다.

표 2.1에는 500 °C 표준 생성 자유에너지 값으로 건식공정에 관련된 원소들의 염화물의 안정성이 표시되었다. 염화물 전해질 계는 표 2.1에 보인 것과 같이 상대적인 염화물 안정도에 따라 세 가지로 구별되는 열역학적 특성을 갖는 원소들로 묶을 수 있기 때문에 선택되었다. 표 2.1의 우측 열은 귀금속 종들로 카드뮴, 피복관 원소들과 전이 금속 분열생성물들이다. 이들 금속들의 염화물들은 낮은 염화물 안정성을 나타내기 때문에 반응물로 사용되면 즉시 반응을 하며 금속으로 전환되며 건식공정 조건에서 생성되지 않는 물질들이다. 이런 원소들은 전해정련 반응기로 부터 양극 바구니에서 제거되거나 여과되어 제거된다.

표 2.1의 좌측 열은 염과 높은 염화물 안정성을 갖는 금속 원소들로 주로 알칼리 금속과 알칼리 토금속 분열생성물들이다. 이들 원소들은 완전히 염화물로 전환되어 용융염 상에서만 발견된다. 희토류 원소인 Eu와 Sm은 500 °C에서 80~85 kcal/mol 영역의 생성 자유에너지를 갖는 것으로 추정되는  $EuCl_2$ 와  $SmCl_2$ 를 형성하여 염상에 존재한다. 이와 같이 염에 존재하는 원소들은 제올라이트를 사용하여 이온 교환 방법으로 주기적으로 제거된다. 표 2.2의 가운데 열은 가장 관심을 갖게하는 물질들로 나머지 희토류 원소들과 지르코늄, 모든 악티나이드들이 이에 해당한다. 건식공정에서 이들 물질들은 금속과 염화물로 평형을 이루며 존재하게 된다. 염과 금속 상에서 이들 원소들의 분배는 평형상수에 의해 결정된다. M과 N 원소의 화학반응은 다음과 같이 표현된다.



위 반응의 자유에너지 변화는 다음과 같다.

$$\Delta G = \frac{b}{3}\Delta G_f^o(NCl_b) - \frac{a}{3}\Delta G_f^o(MCl_a) \quad (2.2)$$

금속들과 염화물들의 농도는 평형상수와 금속 및 염화물의 활동도 계수로부터 결정된다. 위 반응 (2.1)의 평형상수는 자유에너지 변화로부터 계산된다.

$$K_{eq} = \exp(-\Delta G/RT) \quad (2.3)$$

활동도계수는 다음과 같이 정의된다.

$$\gamma_i = \alpha_i/x_i \quad (2.4)$$

위 식에서  $\alpha_i$ 는 활동도이며  $x_i$ 는 몰 조성이다. 따라서 반응 (2.1)의 평형상수는 다음과 같

이 쓸수 있다.

$$K_{eq} = \frac{(\alpha_{NCl_b})^{b/3} (\alpha_M)^{a/3}}{(\alpha_N)^{b/3} (\alpha_{MCl_a})^{a/3}} = \left[ \frac{\gamma_{NCl_b}}{\gamma_N} \right]^{b/3} \left[ \frac{\gamma_M}{\gamma_{MCl_a}} \right]^{a/3} \left[ \frac{x_{NCl_b}}{x_N} \right]^{b/3} \left[ \frac{x_M}{x_{MCl_a}} \right]^{a/3} \quad (2.5)$$

금속의 활동도계수들은 카드뮴과 금속간 생성물을 형성하여 1보다 훨씬 낮은 값으로 감소할 수 있다. 금속 활동도의 감소는 대응하는 염화물의 안정성의 감소와 같은 효과를 나타낸다. 예를 들면, 플루토늄의 플루토늄-카드뮴 금속간 생성물에서의 활동도는  $4 \times 10^{-6}$ 이다. 따라서, 카드뮴이 용매로 존재하는 경우 플루토늄은 플루토늄 염화물들이 우라늄 염화물에 비해 실제로는 7.2 kcal/equivalent 안정하나 약 0.8 kcal/equivalent 안정한 것과 같이 거동한다. 희토류 원소들 또한 카드뮴과 금속간 생성물을 형성하지만 우라늄의 경우 공정온도에서 금속간 물질을 생성하지는 않는다. 이와 같은 현상으로 우라늄은 초우란 원소들과 희토류 원소들로부터 분리된다.

#### 2.4. 전해정련 공정의 운전

전해이동 속도를 약 1 V의 셀 전압하에 높은 속도로 유지할 수 있도록 2 mol% 악티나이드 염화물 농도가 전해이송을 위해 염 내에서 유지된다. 그림 2.1은 사용후핵연료의 구성성분인 우라늄이 양극 바구니에서 산화되는 것을 묘사하고 있으며 양극에서 반응은 우라늄 금속에서 원자 하나에 세 개의 전자가 제거되어  $U^{+3}$ 를 형성하는 반응이다. 우라늄 금속에서 제거된 전자들은 외부 회로를 따라 음극으로 이동하여 염 상의  $U^{+3}$ 과 반응하여 우라늄 금속으로 전환되는 데 기여한다. 결국 금속이 양극에서 음극으로 이동한 결과를 얻게 된다.

Faraday의 법칙에 따라 이송된 금속의 질량  $m$ 은 다음과 같다.

$$m = \alpha MQ/nF \quad (2.6)$$

위 식에서  $\alpha$ 는 회수율이며  $M$ 은 금속의 원자량,  $Q$ 는 공급된 전하량이며  $n$ 은 반응에 참여하는 전자의 수이다.  $F$ 는 Faraday 상수로 96485 C/g-equivalent이다. 약 3 g의 악티나이드가 1 A-hr에 이송된다.

두 종류의 음극이 전해이송을 위해 사용된다. 고체 음극에는 우라늄이 약간의 전해질을 포함하는 수지상의 전착물로 회수된다. 고체 음극으로는 스틸이 사용된다. 수지상에서 떨어져 나오는 우라늄 금속들은 전해환원 반응기 바닥에 존재하는 카드뮴 조로 떨어지게 되며 카드뮴 풀을 음극으로 사용하면 회수 할 수 있다. 고체 음극에 전착된 우라늄은 초우란 원소들과 희토류 원소들이 전착될 수 없기 때문에 거의 순수한 우라늄이다. 염화물 형태의 플루토늄과 우라늄은 다음 반응으로 평형 상태를 이루고 있다.



표 2.1과 같이 플루토늄과 마이너 악티나이드 염화물들은 우라늄 염화물 보다 훨씬 안정적이며 우라늄과 플루토늄 염화물들이 용융염에 비슷한 농도로 존재하기 때문에 고체 음극에 전착된 플루토늄은  $UCl_3$ 와 반응하여 위 반응을 오른쪽으로 이동시킨다. 순수한 우라늄의 전착은  $PuCl_3:UCl_3$ 의 비가 100이상인 경우에도 발생하는 것으로 계산된다. 실제 실험에서는 고체 음극 주변의 우라늄 농도가 급격히 감소하므로 벌크상의 농도 비가 13정도까지는 순수한 우라늄이 전착되는 것으로 밝혀졌다.

플루토늄과 마이너 악티나이드들을 회수하기 위해 활동도를 낮추어야 한다. 이것은 액체 카드뮴 음극으로 전해이송시킴으로 달성할 수 있다. 액체 음극에서 카드뮴과 금속간 생성물을 형성하여 안정화가 일어나기 때문이다. 희토류 원소들의 금속들은 비슷하게 안정화 되지만 그들의 염화물들이 악티나이드들의 염화물 보다 훨씬 더 안정적이다. 따라서, 단지 적은 양의 희토류 원소들만이 액체 카드뮴 음극에 전착된다.

카드뮴 음극은 매우 적은 양의 액체 카드뮴을 세라믹 도가니에 담아 용융염 상에 매달아 구성한다. 전류가 흐르면 플루토늄, 아메리슘, 넵티늄, 큐륨과 적은 양의 희토류 분열생성물이  $Md_6$ 의 금속간 생성물을 형성하여 염과 카드뮴 계면에서 전착된다. 전착된 우라늄과 초우란 원소들의 상대적인 양은 염 상의  $MCl_3:UCl_3$ 의 농도비에 의존하며 사용된 카드뮴에 전착된 금속의 상대적인 비에 의존한다. 염상의 염화물 농도의 비가 3정도에 다다르면 고체 음극과 액체 카드뮴 음극을 동시에 또는 차례로 운전한다. 염 상의 농도는 원하는 우라늄 양이 고체 음극에 전착되고 다른 악티나이드들은 액체 카드뮴 음극에 전착되도록 전하의 양을 조절하여 유지시킨다. 공학규모 장치에서 전형적인 액체 카드뮴 음극 전착은 약 4 kg의 플루토늄과 마이너 악티나이드를 포함하고 있으며 약 1 kg의 우라늄 역시 포함된다. 이에 상대하는 고체 음극에는 15 kg의 우라늄이 회수되며 희토류 원소들과 초우란 원소들은 회수 되지 않는다.