

## 8. 건식화학 공정을 위한 계산 도구

### 8.1. 서론

건식화학 기술과 같은 재처리 방법은 용융염과 같은 매질에서의 악티나이드와 란타나이드 화학의 깊은 이해에 기초하는 열역학적인 분석으로 개념을 잡을 수 있다. 현존하는 습식 기술에 비해 용융염 기술의 경우 변수들의 수가 훨씬 많으며 물성들은 알려져 있지 않다. 따라서 액체 또는 고체 금속 음극을 사용하는 전해정련과 환원 추출과 같은 공정을 예측하기 위해서는 많은 기초 연구가 필요하며 이와 같은 단계의 열역학적 선택성과 효율성 예측 또한 필요하게 된다. 상용 소프트웨어인 FACTSAGE와 HSC와 같은 프로그램이 열역학적 분석을 위해 사용될 수 있으며 계산 도구와 연계를 위해서는 독립적인 데이터베이스를 활용하여 코드를 개발해야한다. Fig.8.1에 개략적인 접근 방식을 도식적으로 나타내었다.

이 연구 분야에서는 상대적인 potential-oxoacidity 그림을 확립하기 위하여 열화학 루틴을 개발하는 일이 진행되고 있다. 이와 같은 연구는 계산에 사용된 열역학 모델과 방법들을 제시하는 일과 함께 시작되고 있다.

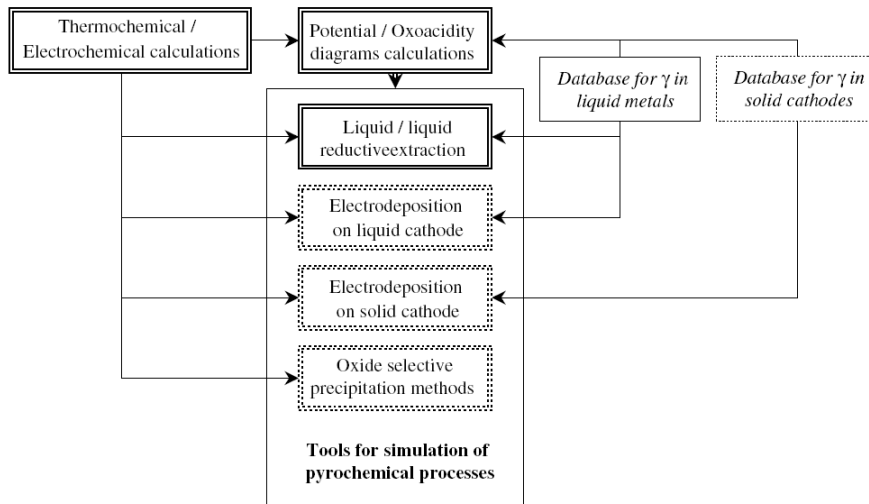


Fig.8.1 General structure and objectives of computational helps.

### 8.2. Potential-oxoacidity diagrams

Potential-oxoacidity diagram은 (1) 전기화학적 포텐셜(y-축)과 (2) 산화물의 양(x-축)에 따른 용융염에서의 화합물 안정 영역을 나타내는 그림이다. 전기화학적 포텐셜은 용융염에서 다양한 산화수를 갖는 용해성 물질의 상대적인 양을 조절하거나 cover gas의 조성을 변화시키는 것과 같은 방법으로 조절할 수 있다. Oxoacidity는 gas bubbling 방법이나 강한 oxide donor를 추가하여 조절한다.

용융염에 존재하는 산화물들은  $O^{2-}$  이온과 회합한 형태로 존재하기 때문에 diagram은  $O^{2-}$  이온의 활동도를 사용하여 작성되어야 한다. Diagram을 그리기 위해서는 산화물의 활동도는 대표적인 산화물의 활동도로 제시되어야 한다. 많은 수의 혼합물계에서 동일한 기준을

제시하기 위하여 원자력 분야에서 가장 많이 사용되는 LiF와 Li<sub>2</sub>O를 선정하였다.

Electroactivity와 oxoacidity 도메인은 용융염 조성에 크게 의존한다. Oxoacidity의 주된 영역에서 위쪽 한계는 O<sup>2-</sup>의 O<sub>2</sub>로의 산화이며 가장 낮은 전기화학적 포텐셜은 양이온 M이 환원되는 영역이다. 이러한 영역은 열화학 데이터와 화학 반응식들로부터 추산될 수 있다.



반응식(1)과(2)에 대해 Nernst 식을 사용하면 혼합 용융염에서 diagram의 한계는 다음 식(3)과 (4)에 의해 주어진다.

$$E = \frac{\Delta G_{(1)}^r}{2F} - 2303 \frac{RT}{2F} \log \frac{a_{Li_2O}}{a_{LiF}^2} \quad (3)$$

$$E = \frac{\Delta G_{(2)}^r}{nF} - 2303 \frac{RT}{2F} \log a_{MF} \quad (4)$$

위 식에서  $\Delta G_{(1)}^r$  과  $\Delta G_{(2)}^r$  는 각각 반응(1)과 (2)의 반응 깁스 에너지 변화이다. LiF의 활동도는 Raoult의 법칙을 이용하여 추산할 수 있으며 fluorine anion이 기체로 산화되는 것을 계산의 기준으로 삼으면 이 포텐셜(=E(F<sub>2</sub>(0.1 MPa)/F<sup>-</sup>)은 0 V가 된다.

### 8.3. 계산 루틴의 공정 흐름도

공정 계산의 흐름도는 Fig.8.2에 제시되었으며 크게 세 개의 주요 계산단계로 구성되어 있다.

#### ① 화합물의 선택 - 순수 물질의 Gibbs 에너지 데이터베이스

계산을 위한 주요 변수가 선택되어진다. 모든 이용가능한 화합물이 선택되며 열화학 데이터가 데이터베이스로부터 추출된다.

#### ② 각 화합물의 활동도 정의

화합물의 상태가 순수한 고체인지 용융염에 용해되어 있는지 또는 액체 금속에 용해되어 있는지 등에 따라 활동도가 정의된다. 용융염에 용해되어 있는 물질들을 위해서 활동도 계수와 농도는 사용자에게 의해 주어져야 한다. 액체 금속에 용해되어 있는 원소들에 대해 활동도는 액체 금속에서의 물분율과 독립적인 데이터베이스에서 계산된 활동도 계수로 계산된다.

#### ③ Potential-oxoacidity diagram 계산 루틴

계산 알고리즘의 주된 원리는 diagram을 수직선들로 나누는 것이다. 각 수직선에서 oxoacidity 포텐셜이 고정되면 계산 루틴은 불안정한 물질들을 제거하고 다음의 일반적인

식으로 평형 포텐셜을 계산한다.

$$l \cdot M_x^1 M_i^2 O_j F_k - l \cdot M_y^1 M_i^2 O_m F_n + (i \cdot m - l \cdot j) \cdot Li_2O + 2 \cdot (l \cdot j - i \cdot m) \cdot LiF + (i \cdot y - l \cdot x) \cdot M^1 F + \left( i \cdot m - l \cdot j - \frac{i \cdot j - i \cdot n + i \cdot y - l \cdot x}{2} \right) \cdot F_2(g) = 0$$

계산의 마지막에 루틴은 diagram의 grid에 대응하는 평형 포텐셜과 화합물의 목록 등을 제시한다.

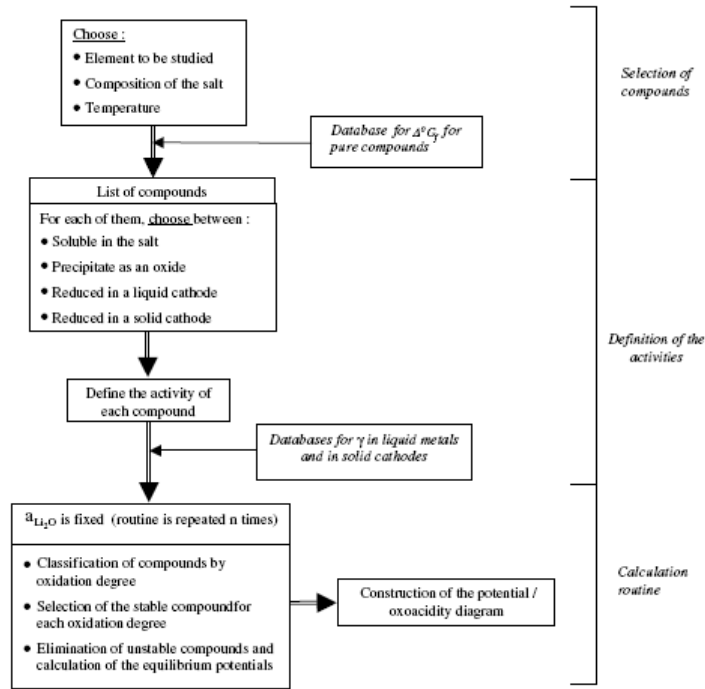


Fig.8.2 Operating flowsheet for the calculation of the potential-oxoacidity diagram.

#### 8.4. 활용 예

MSR(Molten Salt Reactor) 연료의 경우 산소 화합물의 활동도가 원자로에서  $UO_2$ 의 침전을 막기 위하여 낮게 유지된다. 그러나 다음과 같은 두 단계의 재처리 단계에서는 독립적으로 조절될 수 있다. ① 재처리와 재순환을 위한 악티나이드의 선택적 추출 ② 용융염 정제를 위한 란타나이드들의 용융염으로 부터의 추출. 이와 같은 단계는 전기화학 반응 또는 oxoacidic-oxobasic 반응에 기반하고 있으며 예로 Fig.8.3에 953 K의 40 mol%LiF- 60 mol% NaF 시스템의 Pu, U, Ce에 대한 diagram을 나타내었다.

Diagram은 다음과 같이 세 부분의 영역으로 해석될 수 있다.

- ① Oxobasic media (high activities of  $Li_2O$ ) - 이 영역에서 모든 화합물들은 산화물로 침전된다.
- ② Oxoacidic media (low activities of  $Li_2O$ ) - 이 영역에서 어떠한 산화물 또는 산불화

- 물이 염에서 생성되지 않으며 전기화학적 포텐셜은  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 활동도에 의존하지 않는다.
- ③ 중간 영역 - 이 영역에서 일부 산화물 또는 산불화물이 형성된다. 전기화학적 포텐셜은  $\text{Li}_2\text{O}$  활동도에 크게 의존하게 된다. 이 영역에서 산불화물을 고체 산화물로 환원시킬 수 있기 때문에 선택적 침전이 가능한 영역이다.

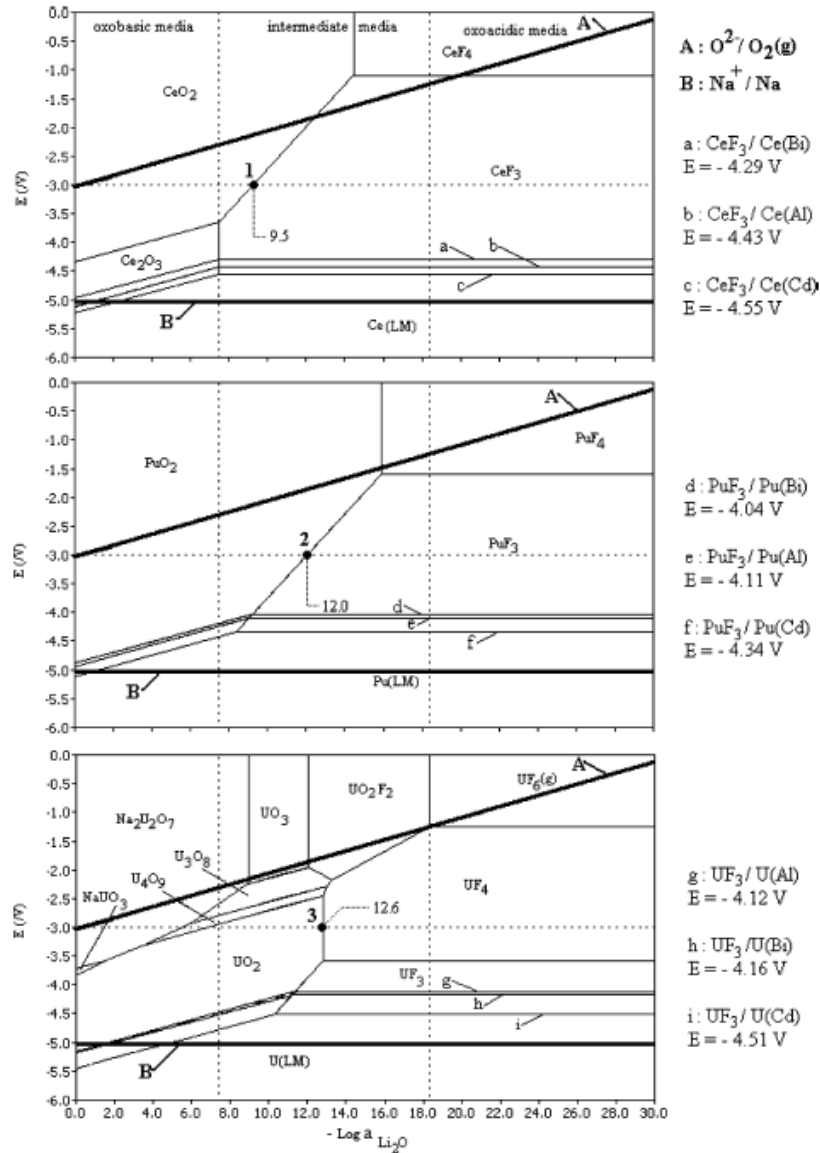


Fig.8.3 Potential-oxoacidity diagrams of Pu, U and Ce in 40 mol% LiF - 60 mol% NaF at 953 K.

### 8.5. 결론

건식공정의 활용과 해석을 위해 용융염의 종류와 온도 조성 등 공정 조건을 설정하기 위하여 물성을 예측하는 계산 도구는 매우 중요하다. 그러나 용융염에 대한 실험 데이터가 부족하며 특히 사용후핵연료에 존재하는 다양한 악티나이드와 란타나이드들의 거동들에 대한 자료가 다른 종류의 시스템에 비해 많지 않다. 그럼에도 건식공정 개발과 함께 전산 접근

방법 역시 활성화 되고 있는 단계이며 이러한 움직임의 초기 단계로 열역학 물성들의 해석이 진행되고 있다. 건식 공정은 습식 공정에 비해 기술적 성숙도가 낮으며 세계 각 국에서 진행되는 연구 개발에 전산 모델 및 전산 툴의 개발 역시 연구의 한 축으로 자리 잡고 있다.