

염화리튬 용융염에서의 금속우라늄 용해도 측정

The Measurement of Metallic Uranium Solubility in Lithium Chloride Molten Salt

박경균, 최인규, 연제원, 최광순, 박영재

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

염화리튬 용융염에서의 금속 우라늄의 용해도 측정에 적용하기 위하여 미량 우라늄 정량에 미치는 염화리튬 영향과 용융과정에서의 금속 우라늄 산화상태의 변화를 조사하였다. 염화리튬 매질 내 우라늄 농도가 10 $\mu\text{g/g}$ 이상일 경우에는 직접 ICP-AES법으로 정량이 가능했으나 그 이하일 경우는 사전에 음이온교환법에 의한 분리 및 농집으로 0.1 $\mu\text{g/g}$ 까지 정량할 수 있었다. 알곤 분위기에서 유리질 탄소 또는 스텐레스강 도가니를 반응용기로 사용하여 염화리튬 용융염에 금속 우라늄을 용해하고 용융염 중에 존재하는 우라늄을 정량하였다. 금속 우라늄의 용해에 미치는 산화리튬, 산화우라늄(UO_2) 또는 금속 리튬의 영향을 조사하였다. 금속 리튬을 환원제로 사용하지 않으면 금속 우라늄이 산화되어 우라늄(III) 이온 상태로 용해하여 용해도를 증가시키기 때문에 금속 우라늄의 정확한 용해도를 측정하기 위해서는 금속리튬의 첨가가 필수적임을 알 수 있었다. 660 및 690 $^{\circ}\text{C}$ 의 용융온도에서 측정된 금속 우라늄의 용해도는 둘 다 10 $\mu\text{g/g}$ 보다 낮았다.

Abstract

For the purpose of more precise solubility measurement of metallic uranium in lithium chloride melt, the effect of lithium chloride on uranium determination and the change of oxidation state of metallic uranium in the media were investigated. Uranium of higher than 10 $\mu\text{g/g}$ could be directly determined by ICP-AES. In the case of the lower concentration, the separation and concentration of uranium by anion exchanger was followed by ICP-AES, thereby extending the measurable concentration to 0.1 $\mu\text{g/g}$. The effects of lithium oxide, uranium oxides(UO_2 or U_3O_8) and metallic lithium on the solubility of metallic uranium were individually investigated in glassy carbon or stainless steel crucibles under argon gas atmosphere. Since metallic uranium is oxidized to uranium(III) in the absence of metallic lithium, causing an increase in the solubility, metallic lithium as reducing agent should be present in the reaction media to obtain the more precise solubility. The metallic uranium solubilities measured at 660 and 690 $^{\circ}\text{C}$ were both lower than 10 $\mu\text{g/g}$.

1. 서론

사용후핵연료 중에 존재하는 우라늄을 재활용하고, 처리 및 처분하여야 할 고준위방사성폐기물의 부피를 줄이고, 사용후핵연료의 형태에 관계없이 동일한 유형의 고준위방사성폐기물로 변환함으로써 처분 효율을 높이기 위한 DOR(direct oxide reduction) 공정에 대한 연구가 ANL(Argonne National Lab.)에서 시작되었다. 산화우라늄의 환원제로서 칼슘이나 마그네슘 금속을 이용하는 연구를 수행하기도 했다. 그러나, 리튬염이 공정반응에서 생성하는 Li_2O 에 대한 용해도가 크다는 이점 때문에, 최근에는 주로 리튬 금속을 이용한 환원연구를 많이 수행하고 있다¹⁻³⁾.

DOR 공정의 효율성을 높이기 위해서는 용융염의 높은 부식성에 견딜 수 있는 반응용기 재료, 공정반응도를 실시간으로 또는 이에 가깝게 추적할 수 있는 감지 기술, 그리고 최적 공정조건 도출을 위한 속도론적 및 열역학적 자료를 실험적으로 확보할 필요가 있다. LiCl 용융염 공정의 온도조건(650 °C)에서 금속 리튬은 용액상으로 존재하지만 사용후핵연료의 산화우라늄은 고체상으로 존재한다. 그러므로 격렬한 교반 조건에서 리튬의 용융용액이 산화우라늄 고체와 접촉하여 불균일상 반응을 한다고 볼 수 있다. 또한 리튬의 높은 용해도를 고려하면 용존하는 리튬의 반응 참여도 무시할 수 없을 것이다. 산화우라늄은 LiCl 용융염 매질에서 용해도가 낮기 때문에 용액상에서의 산화우라늄과 리튬의 반응은 기대하기 어렵다. 그러나 생성된 금속 우라늄의 용해도는 생성물의 회수율과 형상에는 영향을 미칠 것이다. 따라서 공정 반응물 및 생성물의 용융염 매질에서의 용해도는 중요한 의미를 갖는다. 우라늄 금속의 용해도를 실험적으로 측정된 결과는 발표된 것이 없다.

용융염 매질에서의 용해도 측정은 몇 가지 어려움을 내포하고 있다. 우선 적절한 반응용기 및 시료채취 재질의 선정이다. 용기의 심각한 부식은 실험 자체를 불가능하게 하며, 미세한 부식은 부식생성물에 의한 화학종 변화를 유도하여 실험 결과의 정확성을 떨어뜨린다. 금속원소의 용해도를 측정할 때, 세라믹 용기나 쉽게 산화물 피막을 형성하는 금속용기를 사용하면 존재하는 산소원소가 측정 원소의 산화수를 변화시킬 수 있다. 용존 화학종을 정량적으로 분석할 수 있다면 이러한 영향을 보정할 수 있으나 고온의 용융염이라는 제약 때문에 기존의 확립된 기술을 적용하는데 한계가 있다. 금속용기 재질이 측정하려는 금속원소와 합금을 형성할 수 있다. 금속 우라늄의 용해도를 측정할 때, 스텐레스강을 반응용기 재료로 사용하면 710 °C 이상의 온도에서 철과 합금을 형성하기 때문에⁴⁾ 측정온도를 이보다 높일 수 없다. 합금을 생성하면 금속원소가 아니라 합금상의 원소의 용해도 값이 측정된다. 금속원소는 고온에서 쉽게 산화물을 형성하므로 실험 분위기 내의 산소 또는 수분을 제어할 필요하다.

일반적으로 용융염에서의 금속산화물의 용해도를 측정할 때는 용융염이 포화될 때까지 연속적으로 금속산화물을 가해주고 용존금속의 농도를 방사화학적⁵⁾ 혹은 전기화학적⁶⁾ 방법으로 분석하고 있다. 이 때, 산화물 시료가 온도 상승에 의해 상변화를 한다면 사전에 용해도 측정 실험 온도에서 소결할 필요가 있다.

용해도가 낮은 원소 또는 화합물의 용해도를 측정할 때는 감도가 우수한 분석법을 적용하여야 한다. 일반적으로, 낮은 농도의 금속원소는 방사성동위원소를 추적자로 가해주고 방사선계측하거나 분광학적인 방법으로 원자 흡광 또는 발광을 측정한다. 전자의 경우에는 측정원소의 분리과정을 피하기 위하여 감마선 방출 동위원소를 사용할 수 있어야 유리하다. 후자의 경우에는 다량의 비휘발성 염이 매질 효과 및 스펙트럼 효과를 일으켜 정량을 방해할 수 있으므로 미량성분을 분

리 및 농집해야 하는 단점이 있다. 염으로부터 우라늄을 분리하기 위하여 공침법, 용매추출법, 또는 이온교환법 등을 이용할 수 있다. 공침법은 또 다른 염의 농도를 높일 수 있다. 우라늄의 용매추출은 주로 질산염 매질에서 이루어지므로 LiCl 염 시료에 적용하려면 매질변환이 필요하다. 또한 비색분석법을 적용하지 않는다면 역추출의 번거로움이 있다. 이온교환법은 시간 소요가 많은 반면에 농집과 매질의 변환이 용이하다는 장점이 있다. 양이온교환법이나 음이온교환법을 선택할 수 있는데, 양이온교환법은 음이온 농도가 낮은 조건에서 흡착하고 높은 조건에서 용리하므로 정량단계에서 음이온의 영향을 받을 수 있다. 음이온교환은 양이온교환과 반대로 음이온 농도가 높은 조건에서 흡착하고 낮은 조건에서 용리하므로 정량에 미치는 음이온 영향을 쉽게 피할 수 있다. 미량 우라늄의 정량법으로는 비색분석법, 형광측정법, ICP-AES법 등을 적용할 수 있다. 이 중에서 민감도는 형광측정법이 우수하지만 염소 이온이 소광효과를 일으키므로 매질변환이 필요하다. 다음으로 민감도가 좋은 ICP-AES법은 매질효과를 비교적 적게 받고, 측정이 간편하므로 우라늄뿐만 아니라 대부분의 금속원소 정량에 가장 많이 사용하고 있다.

본 발표에서는 LiCl 용융염에서의 금속 우라늄 용해도 측정에 적용하기 위하여 ICP-AES법에 의한 미량 우라늄의 정량에 미치는 LiCl의 영향과 Li₂O, UO₂ 또는 리튬 금속이 용융과정에서의 금속 우라늄의 산화상태 변화에 미치는 영향을 기술하고 앞으로의 정밀측정을 위한 실험조건을 제시하였다.

3. 실험

3.1. 기기

건조한 시약을 다루거나 용해도를 측정할 때는 알콘 분위기의 글로브박스(이슬점 < -45 °C, 산소함량 < 10 ppm)를 이용하였다. LiCl을 용융할 때는 유리화 탄소 도가니 또는 스텐레스강 도가니(그립1)를 반응용기로 사용하였다. 우라늄을 정량할 때는 JY 38 PLUS(Jobin Yvon) 플라즈마 유도 원자발광분광분석기(ICP-AES)를 사용하였다. 우라늄 용액의 스펙트럼 측정은 Carry 32(Varian) 흡광분석기를 사용하였다. 불용성 우라늄 침전의 화합물 확인을 위한 XRD 스펙트럼 측정은 D5000(Siemens) X-선회절분석기를 사용하였다.

3.2. 시약

LiCl 분말은 300 °C의 진공상태에서 3시간 이상 가열하여 건조하였다. 금속성 은색을 띠고 있는 구슬 모양의 금속 리튬은 건조과정 없이 그대로 사용하였다. 약 0.4 g 크기의 리튬 조각 형태인 금속 우라늄은, 실험 직전에, 금속성 은색이 나타날 때까지 검은 산화물 피막을 5 M HNO₃로 제거하고, HNO₃를 아세톤으로 세척하고, 아세톤을 질소 기체로 말렸다. Li₂O는 새로 개방한 시약을 건조과정 없이 사용하였다. UO₂ 분말은 상온의 진공에서, 그리고 U₃O₈ 분말은 600 °C에서 건조하였다. 양이온교환수지(Bio-Rad GW 50-X12, H⁺ 형, 200-400 mesh) 또는 음이온교환수지(Bio-Rad AG 1-X8, Cl⁻ 형, 200-400 mesh)는 사용 전에 HCl 용액으로 세척하였다. 기타 시약은 분석급 또는 시약급을 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

3.3. 과정

3.3.1. 용융염 중 우라늄 분석

우라늄을 함유한 용융염을 용해하고 분리과정 없이 직접 ICP-AES를 이용하여 정량할 수 있는 LiCl 농도 범위를 조사하였다. 우라늄과 LiCl 농도가 서로 다른 0.1 M HCl 용액을 준비하여 우라늄의 발광세기를 측정하고 우라늄 농도와 발광세기의 직선성 유지를 확인하였으며, 발광세기의 편차를 구하여 우라늄 정량한계를 결정하였다. 우라늄 농도가 너무 낮아서 정량범위를 벗어날 때는

내경 8 mm의 유리 컬럼에 30 mm 높이로 채워진 이온교환수지를 이용하여 분리 및 농집하고 정량하였다. HCl 또는 LiCl 농도가 서로 다른 용액 중에 존재하는 여러 가지 농도의 우라늄에 대하여 회수율을 측정하여 용융염 시료에의 적용성을 확인하였다. 양이온교환수지를 이용할 때는 우라늄을 0.5 M HCl 조건에서 흡착하고 1:1 HCl로 용리 하였다. 음이온교환수지를 이용할 때는 우라늄을 6 M 이상의 염소 이온 농도에서 흡착하고, 0.5 M HCl로 용리 하였다.

예비실험에서 금속 우라늄과 함께 용융하였던 용융염 시료를 0.1 M 또는 1 M HCl에 용해하면 침전이 생성되는 경우가 있었다. 이 때 진한 HNO₃를 조금 가하고, 50 °C 정도에서 하룻밤 방치하면 완전히 용해시킬 수 있었다. 용존상과 침전상에 존재하는 우라늄을 구분하여 정량하기 위해서는 용액을 원심분리하고, 우라늄 농도가 낮은 상등액은 음이온교환수지에서 분리 및 농집한 후에, 그리고 침전은 최소량의 1:1 HNO₃로 용해하고 0.1 M HCl로 희석한 후에 ICP-AES로 정량하였다.

3.3.2. LiCl과 금속 우라늄의 동시 용융

반응용기로 유리화 탄소 도가니를 사용하였다. 90 g의 LiCl과 1.2 g의 금속 우라늄을 반응용기에 담고 795 °C까지 가열한 다음, 3 시간 이상 방치한 후에 원하는 온도(770 및 680 °C)까지 냉각하고, 1.5 시간 이상 평형을 유지하였다. 초기에 높은 온도에서 충분히 방치하여 평형을 이룬 다음에 온도를 낮춤으로서 교반의 필요성을 배제하였다. 석영관을 사용하여 끝이 최소한으로 용융염에 잠기도록 조심하면서 약 1.5 내지 3 ml의 분석용 시료를 취하였다. 용융염은 냉각하면서 부피가 감소하기 때문에 용융염은 석영관으로부터 쉽게 분리되었다.

3.3.3. 사전에 용융한 LiCl에 금속 우라늄 용해

반응용기로 유리화 탄소 도가니를 사용하였다. 금속 우라늄을 1.9 g 가하기 전에 100 g의 LiCl을 미리 795 °C까지 용융하였다. 용융 상태를 한 시간 정도 유지하여 수분이나 산소와 같은 휘발성 불순물을 제거하였다. 금속 우라늄을 가하고 용해를 촉진하기 위하여 석영 막대를 사용하여 10 분 간격으로 3회 교반하였다. 위의 '3.3.2. LiCl과 금속 우라늄의 동시 용융'에서와 같은 방법으로 평형을 유지하고 시료를 취하였다. 별도의 시료를 취하여 흡광분석 및 XRD 측정용 시료로 사용하였다. 증류수, 0.1 M HCl 및 메타놀이 각각 3 ml 씩 담겨져 있는 마개가 있는 흡광분석셀에 약 0.3 g의 시료를 가하여 용해현상을 관찰하고, 생성된 침전을 원심분리한 다음에 증류수에 대한 흡광스펙트럼을 측정하였다. 또한 LiCl을 1 M HCl 또는 메탄올로 세척하고 남은 침전을 질소 분위기에서 건조한 다음에 XRD 스펙트럼을 측정하였다.

3.3.4. 사전에 용융한 LiCl-Li₂O에 금속 우라늄 용해

반응용기로 유리화 탄소 도가니를 사용하였다. LiCl 90 g에 1 g의 Li₂O를 혼합하고 '3.3.3. 사전에 용융한 LiCl에 금속 우라늄 용해'에서와 같은 방법으로 1.4 g의 금속 우라늄을 가하고, 교반하고, 평형을 유지하고, 시료를 취하였다. 그러나 교반할 때 석영 막대 대신에 스텐레스강 막대를 사용하였으며 금속 우라늄과 스텐레스강 중의 철과의 합금 형성을 피하기 위하여 700 °C에서 교반한 다음에 온도를 높였다.

3.3.5. 사전에 용융한 LiCl-UO₂에 금속 우라늄 용해

LiCl 90 g에 2 g의 UO₂를 혼합하고 '3.3.4. 사전에 용융한 LiCl-Li₂O에 금속 우라늄 용해'에서와 같은 방법으로 실험하였다. 가해진 금속우라늄의 양은 2 g이었다.

3.3.6. 금속 리튬 존재에서 용융한 LiCl에 금속 우라늄 용해

금속 리튬은 유리화 탄소를 부식하므로 반응용기로 스텐레스강 도가니를 사용하였다. 용융하면 비중이 작은 금속 리튬이 LiCl 용융염 위에 막을 형성한다. 시료를 취할 때 리튬 용융막이 함께

취해지는 것을 피하기 위하여 시료채취 유도관을 도가니 위에 설치하였다(그림 1 참조). 100 g의 LiCl을 용융한 후에, 유도관 밖에 0.5 g의 리튬 금속을 가하고, 유도관 안으로 1.9 g의 금속우라늄을 가하고, '3.3.4. 사전에 용융한 LiCl-Li₂O에 금속 우라늄 용해'에서와 같은 방법으로 실험하였다. 그러나 우라늄-철 합금 생성을 피하기 위하여 700 °C 이하에서만 실험하였다. 시료는 690 및 660 °C에서 취하였다. 스텐레스강 튜브로 취한 시료는 냉각하여도 기벽으로부터 분리되지 않았으므로 튜브를 절단하여 시료를 용해하였다.

3.3.7. 산화 우라늄의 용해도 측정

반응용기로 유리화 탄소 도가니를 사용하였다. 90 g의 LiCl에 2 g의 UO₂ 또는 U₃O₈를 혼합하여 '3.3.2. LiCl과 금속 우라늄의 동시 용융'와 같은 방법으로 실험하였다.

4. 결과 및 토의

4.1. LiCl 시료 중 우라늄 분석

그림 2는 LiCl을 100 및 200 g/L 함유한 용액에서 우라늄 농도를 증가시키며 측정한 발광세기를 농도에 따라 도시한 것이다. 두 경우 모두 발광세기와 우라늄 농도는 선형관계를 유지하기 때문에 LiCl 농도만 같게 유지한다면 정량이 가능함을 보여주고 있다. 그러나 LiCl 농도가 100 g/L에서 200 g/L로 증가하면 발광세기가 26% 정도 감소한다. 이 때 측정한 발광세기의 표준편차를 그림 3에 나타내었다. 우라늄 농도가 낮아지면 편차가 크게 증가했다.

LiCl-HCl 수용액 내에 존재하는 0.1 내지 50 µg의 우라늄을 양이온교환수지나 음이온교환수지로 분리 및 농집할 때, 리튬 이온은 세척하기 위해서는 6 ml의 세척액이 필요하였으며 우라늄은 8 ml의 용리액에 의하여 정량적으로 회수되었다.

4.2. LiCl과 금속 우라늄의 동시 용융

채취한 시료가 열은 갈색을 띠었다. 용융염과 닿았던 석영관의 표면상태의 변화를 육안으로는 확인할 수 없었으므로 시료를 취하는 짧은 시간동안에는 석영이 부식되지 않은 것으로 간주하였다. 냉각한 용융염 중의 금속 우라늄 조각은 짙은 갈색의 분말상과 함께 덩어리 형태로 가라앉아 있었다. 이것은 설명할 수 없는 원인 때문에 금속 우라늄의 상당량이 산화하면서 금속 형태를 잃었다는 것을 나타낸다. 반응용기의 바닥을 포함한 모든 표면은 실험 전과 마찬가지로 윤기를 유지하고 있었으므로 반응용기 재질이 금속 우라늄 산화의 원인이라고는 볼 수 없다. 가능한 원인으로 알곤 기체, LiCl 및 반응용기에 불순물로 존재했던 수분이나 산소를 생각할 수 있다. 시료를 0.1 M HCl에 용해한 후에 바닥에 가라앉은 갈색 침전을 발견하였으나 진한 HNO₃를 가하여 용해하고 직접 ICP-AES 법으로 정량하였다. 정량결과로부터 계산한 용해도를 여러 가지 방법으로 측정한 결과와 함께 표에 나타내었다.

4.3. 사전에 용융한 LiCl에 금속 우라늄 용해

불순물로 존재하는 산소나 수분의 영향을 피하기 위하여 LiCl을 미리 795 °C까지 가열한 다음에 금속 우라늄을 가한 결과도 LiCl과 금속 우라늄을 동시에 용융한 결과와 유사한 현상을 보였다. 오히려 시료의 갈색이 더 진하였다. 용융염 바닥에 가라앉은 금속 우라늄은 더 심하게 금속 형태를 잃었다. 교반에 사용한 석영 막대의 표면이 부식하여 윤기를 잃었다. 석영 막대가 긴 시간 동안 용융염과 접촉하면 상당한 부식이 일어난다는 것을 나타낸다. 시료를 0.1 M HCl에 용해하였을 때 생성되는 침전을 분리하여 용해성과 침전성 우라늄으로 나누어 각각을 정량하였다. 그 결과를 표에 나타내었다. LiCl과 금속 우라늄을 동시에 용융한 경우보다 오히려 우라늄 농도가 상당히 높은 값을 보였다. 이것은 석영의 부식으로 용해한 SiO₂의 영향 때문으로 보인다.

흡광스펙트럼을 측정하기 위하여 시료를 증류수, 0.1 M HCl 및 메탄올에 용해하였을 때, 시료 주변 용액이 짙은 분홍색을 띠지만 교반하면 곧 녹색으로 변했다. 시료가 용해할 때 기체가 떠오르는 것이 보였지만 금속 우라늄의 산화에 의한 수소 발생인지, 아니면 시료에 포획되었던 기체가 용해열에 의하여 방출되는 것인지는 확인하지 않았다. 용해시킨 용액은 교반 직후에는 투명하였지만 서서히 침전을 생성하였으며, 원심분리하면 갈색 침전이 분리되었다. 메탄올에서는 매우 느리게 용해되었으며, 녹색도 매우 옅었다. 원심분리한 상등액의 흡수 스펙트럼을 그림 4에 나타내었다. 세 스펙트럼 모두 HClO₄ 매질의 UO₂²⁺이 403, 414 및 427 nm에서 보이는 특성피크나 U⁴⁺가 495, 549 및 648 nm에서 보이는 특성피크와는 다른 모습을 보이고 있다. 더욱이 메탄올에 용해한 우라늄은 증류수나 0.1 M HCl에 용해한 것과는 아주 다르게 628 nm에서만 약한 피크를 보이고 있다. 10 g 정도의 시료를 최소의 1 M HCl 또는 메탄올로 세척하여 얻은 침전의 XRD 스펙트럼은 침전이 UO₂임을 보였다.

4.4. 사전에 용융한 LiCl-Li₂O에 금속 우라늄 용해

채취한 시료가 갈색을 띠기는 했으나 훨씬 옅었다. 그래도 용융염 바닥에 가라앉은 금속 우라늄은 금속 형태를 잃고 있었다. 시료를 1 M HCl에 용해하였다. 침전이 존재하는 것을 육안으로는 확인할 수 없었다. 직접 ICP-AES로 정량한 결과를 표에 나타내었다.

4.5. 사전에 용융한 LiCl-UO₂에 금속 우라늄 용해

채취한 시료가 갈색을 띠었다. 용융염 바닥에 가라앉은 금속 우라늄은 금속 형태를 잃고 있었다. 시료를 1 M HCl에 용해했을 때 침전이 생성되었다. 침전을 분리하여 용해성 우라늄을 음이온 교환수지로 분리 및 농집하여 정량하고, 침전성 우라늄을 직접 정량하여 그 결과를 표에 나타내었다. 용해성 우라늄의 농도는 매우 낮으나 침전성 우라늄의 농도가 매우 높은 결과를 보여주고 있다.

4.6. 금속 리튬 존재에서 용융한 LiCl에 금속 우라늄 용해

스텐레스강 튜브에 담긴 시료를 0.1 M HCl에서 용해할 때 튜브에서 떨어져 나오는 시료를 보면 흰 덩어리 중에 갈색의 흔적이 보였다. 그러나 불용성 침전은 생성하지 않았다. 용융염 바닥에 가라앉은 금속 우라늄은 표면이 산화우라늄에 의하여 갈색으로 변하기는 했으나 금속 형태를 유지하고 있었다. 음이온교환수지로 우라늄을 분리 및 농집하고 정량한 결과를 표에 나타내었다.

4.7. 산화 우라늄의 용해도 측정

시료를 취한 석영관은 거의 갈색을 띠고 있지 않았다. 용해과정에서 불용성 침전을 생성하지 않았다. 산화우라늄 분말은 모두 용융염 바닥에 존재하였다. 음이온교환수지로 우라늄을 분리 및 농집하고 정량한 결과를 표에 나타내었다.

일반적으로 ICP-AES 법으로 금속이온을 정량할 때 용존 고체성분의 함량을 1.5 mg/L 이하로 유지할 것을 권고하고 있다⁷⁾. 실제로, 1 mg/L 농도의 우라늄에서 500 mg/L 농도의 LiCl은 우라늄의 발광세기를 3% 정도 감소시켰다. 이 정도의 오차를 감수하더라도 500 mg/L 농도의 LiCl 용액 중에 1 mg/L 농도로 존재하는 우라늄은 용융염 중의 우라늄 용해도가 0.2%임을 의미하므로 낮은 용해도 측정에는 적용이 곤란하다. 그림 2에서 볼 수 있는 것처럼 LiCl의 농도가 높더라도 발광세기와 우라늄 농도가 선형을 유지하므로 시료와 표준용액 중의 LiCl 농도를 같도록 준비한다면 정량이 가능하다. 그러나 LiCl 농도가 100에서 200 g/L로 증가면 발광세기가 26 % 감소하므로 시료와 표준 용액의 LiCl 농도가 10 g/L정도 차이가 나면 약 3 %의 오차를 유발한다고 할 수 있다. 그림 3를 보면 표준편차를 5% 이하로 유지하기 위해서는 우라늄 농도가 0.6 mg/L 이상이

되어야 한다. 즉, LiCl 농도가 100 g/L인 조건에서 측정한다면 우라늄의 용해도가 6 µg/g 이상이 되어야 한다. 따라서 우라늄의 용해도가 이보다 낮을 경우에는 시료 용액 중의 우라늄을 분리 및 농집할 필요가 있다.

양이온교환수지를 이용한 분리 및 농집은 LiCl 농도의 영향을 크게 받았다. HCl의 농도가 0.5 M이고, 우라늄 양이 5 µg인 용액에 적용하였을 때, LiCl 농도가 57 g/L(Cl⁻ 농도가 1.8 M)까지는 97%의 우라늄이 회수되었으나 85 g/L(Cl⁻ 농도가 3 M)에서는 81%만이 회수되었다. 이것은 Li⁺과 UO₂²⁺ 이온 사이의 경쟁, 그리고 UO₂²⁺ 이온이 과량의 Cl⁻ 이온과 반응하여 음이온성 착물을 형성하기 때문이다. 우라늄 용해도가 낮은 경우에 적용하기 위한 방법이므로 LiCl 농도를 낮출 수 없기 때문에 양이온교환수지 대신에 음이온교환수지를 이용해야만 했다. HCl 농도가 0.5 M 이상이며, Cl⁻ 농도가 6.5 M인 HCl-LiCl 혼합 용액 중의 0.1 내지 50 µg의 우라늄을 음이온교환수지로 분리하였을 때, LiCl 농도에 관계없이 95% 이상의 우라늄을 회수할 수 있었다. 따라서 LiCl 중의 우라늄 농도가 10 µg/g 이상인 경우에는 동일한 LiCl 농도의 표준용액을 준비하여 직접 ICP-AES법으로 정량할 수 있었으나, 그렇지 않은 경우에는 음이온교환수지를 이용하여 우라늄을 분리 및 농집하여 ICP-AES법으로 정량하여야 했다.

용융염으로부터 채취한 시료가 짙은 갈색을 띠수록 우라늄 농도가 높고, 바닥에 가라앉은 금속 우라늄이 산화우라늄으로 변하면서 형태를 많이 잃은 것으로 보아 갈색의 원인은 설명할 수 없는 원인에 의해 산화된 우라늄이 용융염 내에 존재하기 때문이다. 그러나 용융염의 바닥에 가라앉은 산화우라늄 입자들이 형성하는 층이 용융염과 명확하게 경계를 이루고 있었으며, 증류수에 용해할 때도 시간이 경과한 후에 침전이 생성되는 것으로 미루어 용융염 내에 존재하는 우라늄이 상분리되지 않은 미세한 산화우라늄 분말은 아니었다. 따라서 용융염 중에 존재하는 우라늄의 대부분은 이온상태로 염소 이온과 화합물을 형성하여 존재하는 것으로 볼 수 있다. 고체상의 UCl₄는 암녹색이며 수용액 중의 U⁴⁺ 이온은 녹색이다. 그런데 용융염 시료는 증류수, 0.1 M HCl 또는 메탄올 중에서 U³⁺ 이온의 분홍색 용액을 생성하면서 용해하였다. 따라서 용융염 중에 존재하는 우라늄 이온은 U(III) 산화상태이다.

U³⁺는 용액 중에서 빠르게 U⁴⁺로 산화하므로 용액을 교반하면 분홍색이 빠르게 녹색으로 변했다. 용융염에서는 U(III)이 LiCl 매질에 존재하므로 염소 착물로 존재할 것이다. 용융염을 증류수에 가하면 LiCl이 함께 용해하면서 염소 이온 농도도 함께 높아지기 때문에 U³⁺-Cl⁻ 착물상태를 유지할 수 있으므로 용존상태로 존재한다. U(III)이 U(IV)로 산화하더라도 U⁴⁺-Cl⁻ 착물 때문에 용존 상태로 존재할 수 있다. 그러나 U⁴⁺는 강하게 가수분해하므로 U(IV) 농도가 높고, 시간이 오래 경과하면 침전을 생성했다. 한편, 원심분리한 침전은 갈색을 띠고 있었으며, 침전을 건조하면 UO₂가 된다는 것을 XRD 스펙트럼으로 확인할 수 있었다. 이것은 실험 조건에서 U(IV) 이온이 가수분해하여 UO₂ 침전을 생성한 것을 의미한다. 따라서 표에 나타난 용해성 우라늄과 침전성 우라늄으로 나누어 나타낸 용해도 값은 용융염 내의 우라늄 화학종에 따른 것이 아니라 용해과정에서 생성된 우라늄 침전 때문으로 보아야 할 것이다. 이 원인을 밝히기 위해서는 높은 LiCl 농도에서의 U(IV)의 가수분해 및 침전 생성에 관한 추가 연구가 필요하다. 용액 중의 침전을 공기 중에 하루 이상 방치하면 황녹색을 거쳐 노란색으로 변하였으며, 용액도 U(VI)의 우라닐 이온의 노란색으로 변하였다.

용융염 중에 용존하는 우라늄이 순수한 금속 원소가 아니고 갈색의 U(III) 화학종으로 존재하는 것은 Li₂O나 UO₂ 존재와 무관했다. 반면에, 석영 막대로 교반한 경우에는 교반하지 않았거나, 스텐레스강 막대로 교반한 경우보다 갈색의 U(III) 화학종 농도가 아주 높았다. 더욱이 시료나 용기 중에 존재할 수 있는 수분이나 산소를 예열에 의하여 제거했음에도 불구하고 크게 증가하였다. 이것은 석영의 표면이 부식한 것으로 미루어 용해한 산화규소가 금속 우라늄의 산화를 촉진한 것으로 보인다. 용해한 석영 성분이 금속 우라늄의 산화에 미치는 영향을 더 조사할 필요가 있다.

금속 리튬이 존재하면 용융염이 거의 갈색을 띠지 않음으로서 우라늄의 산화가 크게 억제되었음을 알 수 있었다. 리튬이 우라늄을 산화할 수 있는 불순물을 모두 산화시켰기 때문일 것이다. 따라서 표에 나타난 용해도(690 및 660 °C에서 각각 9.6 및 7.8 $\mu\text{g/g}$)는 순수한 금속 우라늄의 용해도라고 간주할 수 있다. 그래도 LiCl 바닥에 가라앉은 금속 우라늄이 형태를 유지하기는 했으나 갈색 분말이 존재하였기 때문에 일부 우라늄이 산화되었다고 볼 수도 있다. 또한 우라늄 산화물이 금속 우라늄보다 큰 용해도를 갖는다면 부분적으로 생성된 우라늄 산화물이 용해도를 결정했다고 생각할 수도 있다. 하지만 가해진 금속 리튬이 용해도 측정을 완료할 때까지 존재하였고, 금속 리튬의 용해도가 높으며, 금속 리튬의 환원력이 금속 우라늄보다 크기 때문에 측정 용융염이 평형을 이루고 있었다면 그 영향은 크지 않았을 것으로 생각된다.

표에 나타난 UO_2 와 U_3O_8 의 용해도가 770 °C에서는 각각 8.6과 3.3 $\mu\text{g/g}$ 이며 680 °C에서는 각각 3.3과 3.0 $\mu\text{g/g}$ 으로 더 낮은 온도에서 측정한 금속 우라늄보다 낮은 용해도를 보이고 있다. 일반적으로 용해도는 온도가 높을수록 큰 값을 갖는다는 것을 고려하면 금속 우라늄이 우라늄 산화물보다 약간 큰 용해도 값을 갖는다고 볼 수 있다.

Li_2O 분석을 위해 우라늄 산화물을 리튬 금속으로 환원하는 공정에서 채취했던 시료 중의 우라늄 농도를 측정해보았다. 측정한 우라늄 농도는 일반적으로 3 내지 11 $\mu\text{g/g}$ 의 넓은 분포를 보였지만 본 실험에서 금속 리튬 존재에서 측정한 용해도와 유사한 값을 보였다. 모든 시료는 옅은 회색을 띠고 있었는데 아주 짙은 회색을 띠고 있는 경우에는 22 또는 49 $\mu\text{g/g}$ 의 높은 농도를 보이기도 했다. 용해과정에서 침전 생성은 없었다. 금속 리튬의 농도는 1.1 내지 2.5 mg/g이며 우라늄 농도와 상관관계를 보이지 않았다. Li_2O 의 농도는 14 내지 28 mg/g을 보였으며 역시 우라늄 농도와 상관관계를 보이지 않았다. 그러나 우라늄 농도가 높았던 짙은 회색의 시료는 Li_2O 농도가 각각 35 및 39 mg/g의 높은 농도를 보였다.

5. 결 론

LiCl 용융염 중에서의 금속 우라늄은 알곤 분위기에서도 아직 밝히지 못한 원인에 의하여 산화되므로 높은 용해도를 나타낼 수 있었다. 용해한 우라늄은 갈색의 U(III)-Cl 화학종으로 존재한다. 석영 재질은 LiCl 용융염과 오랫동안 접촉하면 부식되었으며 부식된 SiO_2 성분은 금속 우라늄의 산화를 촉진했다. 금속 우라늄의 산화는 용융염에 리튬 금속을 가하여 억제할 수 있었다. 리튬 금속을 사용했기 때문에 반응용기로는 유리화 탄소 대신에 스텐레스강 재질을 사용했으며, 스텐레스강의 철 성분이 금속 우라늄과 합금을 형성하기 때문에 용융온도를 700 °C 이하로 유지하였다. 측정한 금속 우라늄의 용해도는 10 $\mu\text{g/g}$ 보다 낮은 값이었다. 그러나 유리화 탄소 용기를 사용하여 770 °C에서 측정한 UO_2 와 U_3O_8 의 용해도보다는 높은 값을 보였다. 금속 또는 산화 우라늄의 용해도가 낮기 때문에 용융염 중의 우라늄을 ICP-AES법으로 정량한다면 LiCl의 영향을 피할 수 없었다. 그러나 우라늄을 6.5 M Cl^- 농도에서 음이온교환수지에 흡착하고 0.5 M HCl로 용리하면 0.1 $\mu\text{g/g}$ 농도의 우라늄까지 95% 이상의 회수율로서 정량할 수 있었다. 우리 실험실에서는 이 결과들을 바탕으로 여러 가지 온도에서 금속 및 산화 우라늄의 용해도를 측정하고 있다.

후 기

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다. 또한 우라늄 침전의 XRD 스펙트럼은 한국원자력연구소의 박양순씨께서 측정하여 주셨으며, 역시 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. A. Wenz, R. D. Wolson, and I. Johnson, ANL-7463 (1968).
2. K. M. Axler and R. I. Sheldon, *J. Nucl. Mater.*, **187**, 183 (1992).
3. G. M. Haarberg, N. Aalberg, K. S. Osen and R. Tunold, *Molten Salt Forum*, **1-2**, 5 (1993).
4. J. Laidler(ANL)의 개인적 자문
5. D. Naumann and G. Reinhardt. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 343, 165(1966)
6. R. Combes, F. De Andrade, A. De Barros and H. Ferreira, *Electrochim. Acta* 25, 371(1980)
7. L.S. Clesceri, A.E. Greenberg and A.D. Eaton, eds. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*", 20th ed. APHA, AWWA and WEF, Washington D.C.(1998) (page 3-37).

표. 여러 가지 조건에서의 금속 우라늄 및 산화 우라늄의 용해도 측정 결과

측정 조건	용해도 ($\mu\text{g U/g LiCl}$)			
	용해성 우라늄 (770/680 °C)	침전성 우라늄 (770/680 °C)	총 우라늄 (770/680 °C)	용해 조건
금속 우라늄의 용해도				
LiCl-U 혼합 용융	-	-	60/80	0.1 M HCl
LiCl 용융 후 U 용해	8700/9600	80/80	-	0.1 M HCl
LiCl-Li ₂ O 용융 후 U 용해	-	-	90/25	1 M HCl
LiCl-UO ₂ 용융 후 U 용해	1.6/2.0	275/186	-	1 M HCl
LiCl-Li 용융 후 U 용해	9.6/7.8 (690/660 °C)	-	-	0.1 M HCl
산화 우라늄의 용해도				
LiCl-UO ₂ 혼합 용융	8.6/3.3	-	-	0.1 M HCl
LiCl-U ₃ O ₈ 혼합 용융	4.3/3.0	-	-	0.1 M HCl

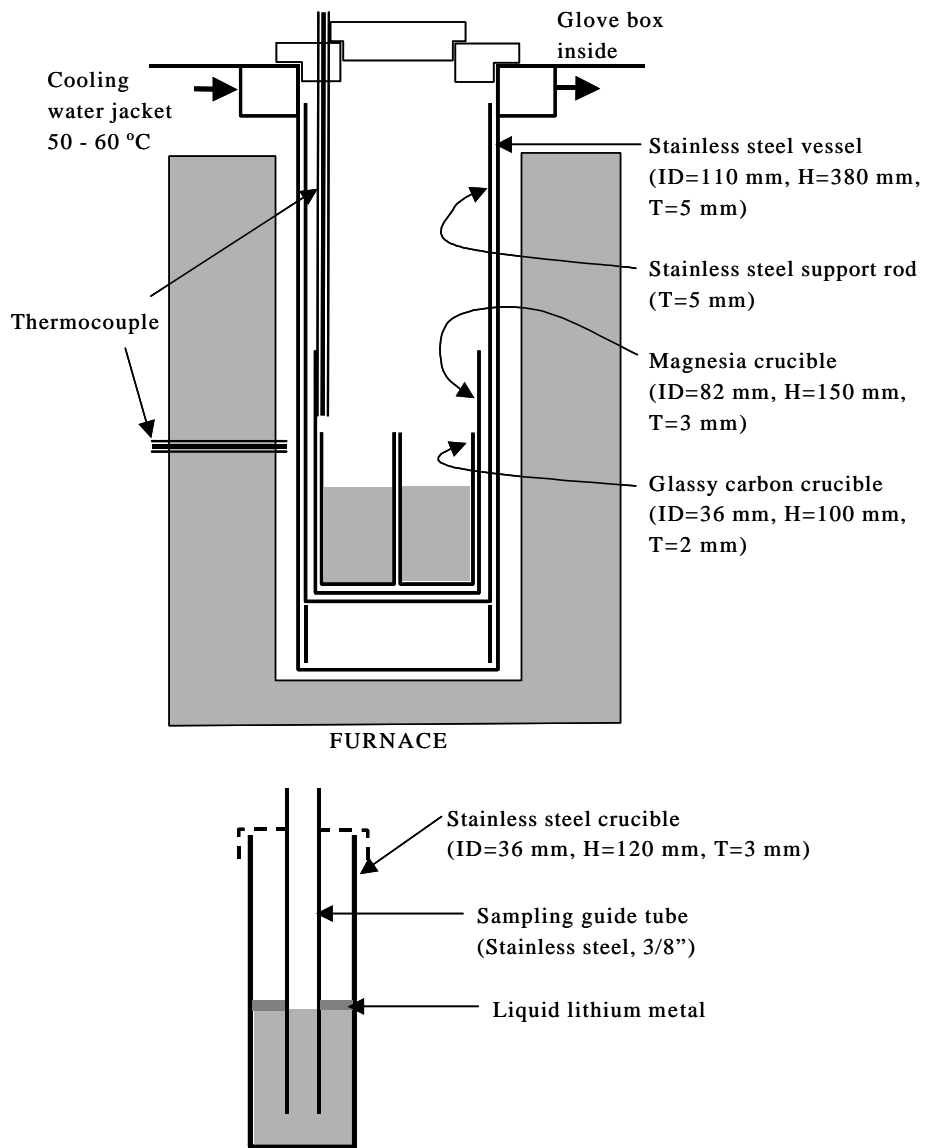


Fig. 1. Molten salt vessels of glassy carbon crucible and stainless steel crucible.

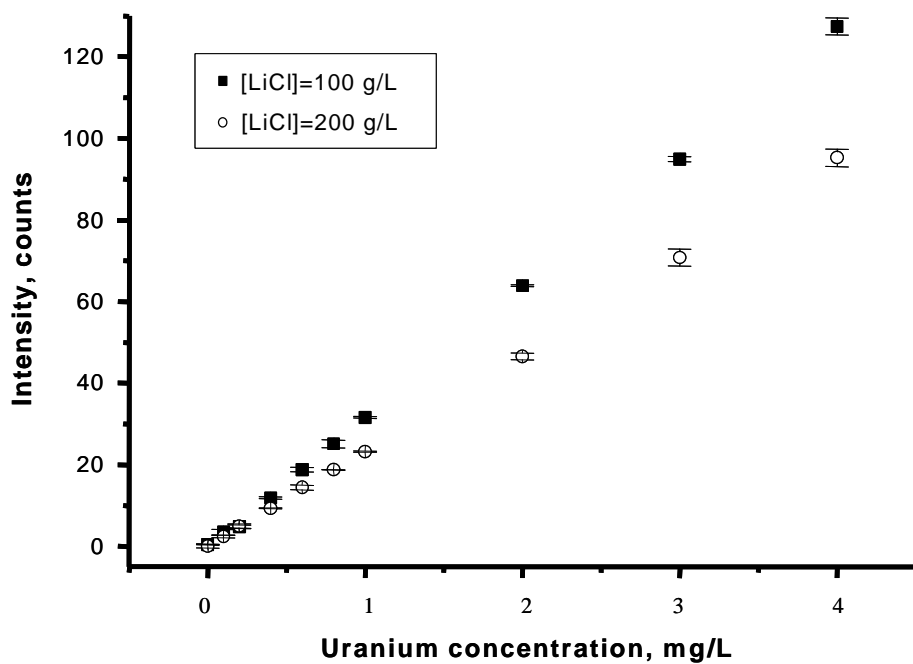


Fig. 2. Uranium emission intensities of ICP-AES against its concentration in the presence of LiCl.

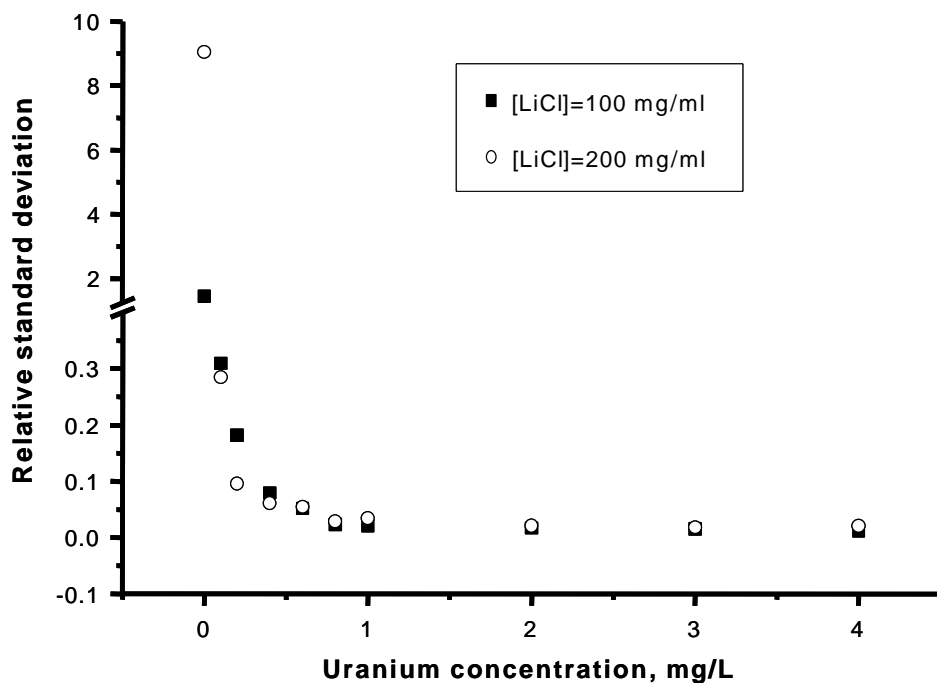


Fig. 3. Relative standard deviation of uranium emission intensities of ICP-AES against its concentration in the presence of LiCl.

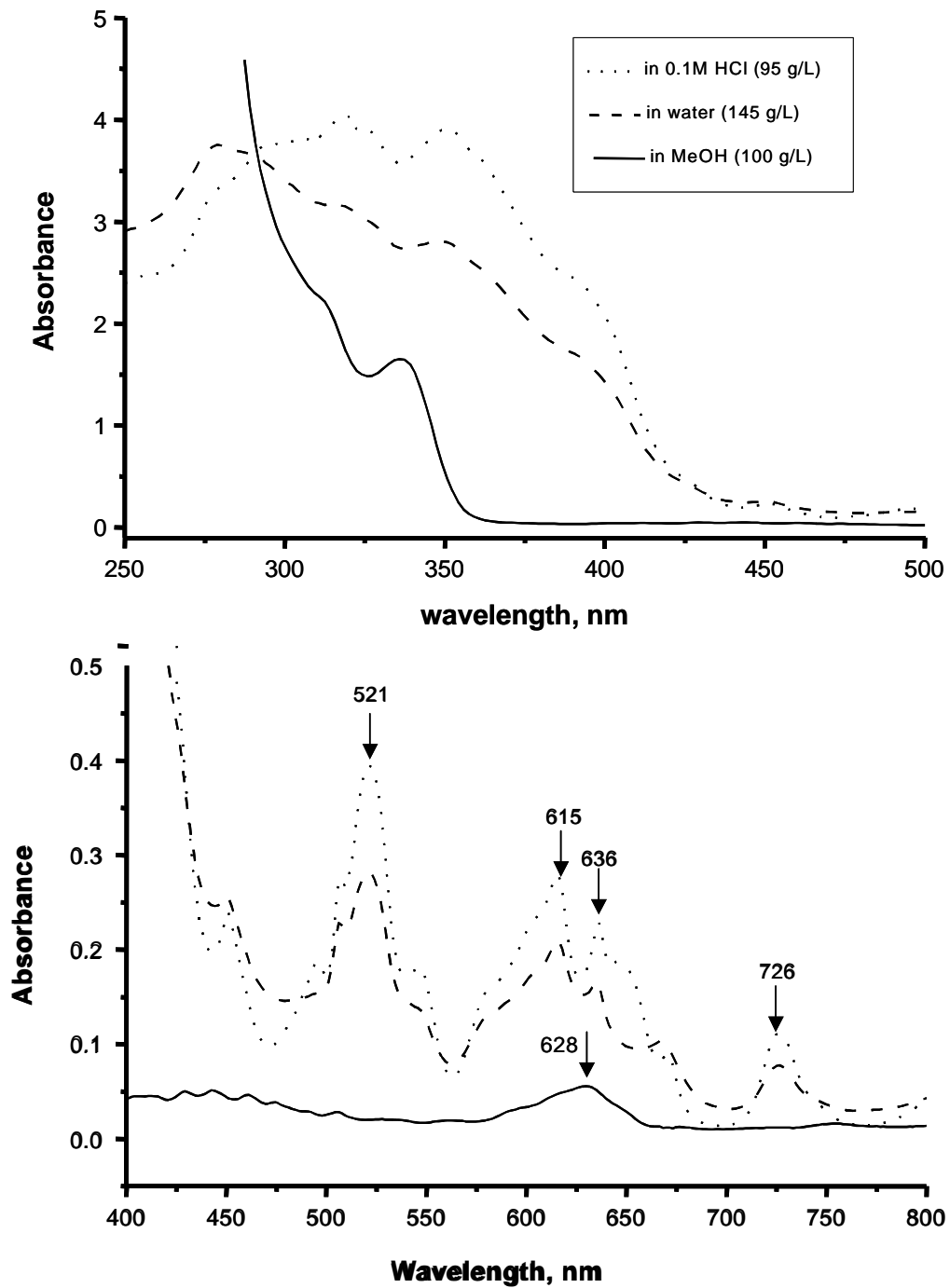


Fig. 4. Absorption spectra of uranium in lithium chloride molten salt after dissolving in water, 0.1 M hydrochloric acid and methanol.