

LiCl - Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 전기화학적 금속전환에 관한 연구  
A Study on the Electrolytic Reduction of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> to Uranium Metal in  
LiCl - Li<sub>2</sub>O Molten Salt

서중석, 허진목, 홍순석, 강대승, 박성원

한국원자력연구소  
대전시 유성구 덕진동 150

요 약

본 연구에서는 고온의 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 금속전환과 Li<sub>2</sub>O의 전기화학적 환원반응이 동시에 진행되는 통합 반응메카니즘을 기초한 전기화학적 금속전환기술을 제안하였다. 본 실험에서는 전기화학적 환원반응에 의해 생성된 Li 이온이 cathode 전극에 전착과 동시에 우라늄 산화물과 반응하여 우라늄 금속 (금속전환율 > 99 %)을 생성하는 통합 반응메카니즘을 확인할 수 있었다. 또한 전기화학적 금속전환기술의 공정 적용성 평가의 일환으로 우라늄 산화물의 금속전환성, cathode 및 anode 전극재질의 영향, Li<sub>2</sub>O의 closed recycle rate 및 물질전달 특성 등의 기초 데이터를 확보하였다. 향후 전기화학적 금속전환 기술은 LiCl-Li 용융염계의 금속전환공정의 반응조건 제한성 해소, 금속전환율 향상 및 공정의 단순화 등의 기술성과 경제성 향상 측면에서 획기적인 방안으로 고려될 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract

New electrolytic reduction technology was proposed that is based on the integration of metallization of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and Li<sub>2</sub>O electrowinning. In this electrolytic reduction reaction, electrolytically reduced Li deposits on cathode and simultaneously reacts with uranium oxides to produce uranium metal showing more than 99% conversion. For the verification of process feasibility, the experiments to obtain basic data on the metallization of uranium oxide, materials for cathode and anode electrode, the characteristics of closed recycle of Li<sub>2</sub>O and mass transfer were carried out. This evolutionary electrolytic reduction technology would give benefits over the conventional Li-reduction process improving economic viability such as: avoidance of handling of chemically active Li-LiCl molten salt, increase of metallization yield, and simplification of process.

## 1. 서 론

산화물 핵연료는 고온 LiCl 용융염계의 금속전환 과정에서 고방열 핵종인 알카리, 알카리 토금속 및 일부 희토류 원소를 제외한 모든 핵분열생성물과 우라늄, 플루토늄 등은 모두 금속으로 전환된다. 특히 LiCl 용융염계에서 알카리, 알카리 토금속 및 일부 희토류 산화물은 염화물 혹은 산염화물로 전환되는 특성으로 인해 금속전환체로부터 선택적 분리가 가능하다[1,2,3]. 고온 LiCl 용융염계에서 산화물 핵연료의 금속전환과 일부 고방열성 핵종의 선택적 분리성은 산화물 핵연료 대비 1/4의 부피감용 이외에 방사능 및 발열량도 1/4로 줄일 수 있는 장점이 있다. 본 과제에서는 고온 LiCl 용융염계에서 산화물 핵연료의 화학적 특성을 이용하여 사용후핵연료의 저장성 향상과 효율적인 처분을 위한 핵비확산성 전처리 기술인 사용후핵연료 차세대관리 공정을 제안하고, 실험실 규모의 단위요소 기술에 대한 반응성 규명을 통해 산화물 핵연료의 건식 분말화공정, 금속전환공정 및 Li 금속 회수공정으로 구성되는 독자적인 사용후핵연료 차세대관리 공정의 flow sheet를 확립하였다.

고온 LiCl 용융염계를 이용한 대표적인 금속전환기술은 미국의 ANL연구소에서 개발된 리튬공정으로, 650 °C의 LiCl 용융염계에서 산화물 핵연료와 Li 금속과의 환원반응을 이용하여 우라늄, 플루토늄, NM원소를 금속으로 전환하여 회수하고, 후속공정인 전해정련 공정과 연계하여 산화물 핵연료를 IFR 핵연료주기에 재순환, 소멸처리 혹은 효율적인 처분을 위한 대표적인 공정이다. 리튬공정은 후속공정인 전해정련공정과 연계성을 고려하여 산화물 핵연료의 펠렛 혹은 분말을 일정 형태의 basket에 충전하여 LiCl-Li 용융염계에서 금속화하는 개념으로 공학적 규모의 금속전환공정에 대해 검증실험을 완료하였다[4,5]. 특히 본 공정은 산화물 핵연료의 금속전환 과정에서 생성된  $\text{Li}_2\text{O}$ 으로 인해 우라늄과 플루토늄의 금속전환율 감소, 기타 희토류 원소와의 부반응에 의한 복합산화물 혹은 산염화물의 생성을 동반하는 복잡한 반응메카니즘을 나타낸다[6,7]. 산화물 핵연료의 금속전환율 향상과 부반응을 억제하기 위해서는 LiCl 용융염계의  $\text{Li}_2\text{O}$ 농도를 5.1 wt% 이하로 유지해야 함을 기 발표 문헌에서 제시하고 있으며[6], 이로 인해 반응기 부피의 증가가 필연적으로 동반된다. 또한 이와 같은 제한된 반응조건에서 산화물 핵연료 펠렛은 약 80 시간의 반응시간이 소요됨에도 불구하고 금속전환율이 상대적으로 낮은 단점이 있다.

본 연구에서는 고온의 LiCl 용융염계에서 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속의 전도특성과  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 전기화학적 환원반응에 착안하여 LiCl-Li 용융염계의 금속전환공정과 Li 회수공정을 통합한 독창적인 전기화학적 금속전환기술을 제안하였다. 본 실험에서는 LiCl- $\text{Li}_2\text{O}$  용융염계에서 전기화학적 환원반응에 의해 생성된 Li 이온이 다공성 마그네시아 필터, 우라늄 산화물로 구성된 일체형 cathode 전극에 전착과 동시에 우라늄 산화물과 반응하여 우라늄 금속 (금속전환율 > 99%)을 생성하는 반응 메카니즘을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 LiCl- $\text{Li}_2\text{O}$  용융염계에서 우라늄 산화물의 전기화학적 금속전환기술의 실험적 검증 일환으로 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속의 전도특성을 이용한 일체형 cathode 전극의 성능평가, 우라늄 산화물의 금속전환과  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 전기화학적 환원의 통합 반응 메카니즘 규명,  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 close recycle rate 및 주요 변수에 대한 평가를 수행하였다. 본 전기화학적 금속전환기술은 LiCl-Li 용융염계 금속전환공정의 단순화 및 기술적 난점의 해결, 공정 및 시설의 기본 요건완화 등의 기술성과 경제성 향상 측면에서 큰 장점을 제공하는 획기적인 방안으로 제시될 가능성이 있을 것으로 판단된다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 가. 실험 장치

본 실험장치는 그림 1과 같이 저항식 가열로, 2중 반응기로 구성된 금속전환 반응관, cathode 및 anode 전극, 아르곤 가스 공급장치로 구성된다. 금속전환 반응관은 내,외부 반응기 사이에 세라믹 도가니를 설치하여 외부의 전기적 노이즈를 차단하도록 하였다. 특히 내부 반응기는 LiCl 용융염계에서 비교적 내부식 특성이 있는 스테인레스 스틸 304를 사용하였고, 흡수성이 큰 LiCl와 Li<sub>2</sub>O는 불활성 분위기의 밀폐된 조건에서 내부 반응기로 공급이 가능토록 하였다. 금속전환 반응장치의 상단 부분에는 증발된 LiCl의 응축과 반응기의 냉각을 위해 cooling jacket이 설치된다. 금속전환 cell은 다공성(pore size : 3 $\mu$ m) 마그네시아 필터, 우라늄 산화물 및 스테인레스 스틸 재질의 conductor로 구성된 일체형 cathode 전극,  $\varnothing$  8mm의 백금튜브의 anode 전극 및  $\varnothing$ 3mm 백금봉의 reference 전극으로 구성된다. 그림 1과 같이 anode 전극은 중앙 cathode 전극으로부터 40 mm 지점에 120 $^{\circ}$  간격으로 3개의 전극이 설치된다. 그리고 금속전환 cell의 상단 플랜지에는 K type의 열전대, 산화전극에서 발생된 산소가스를 외부로 동반 배출하기 위한 아르곤 가스 공급 및 배출장치와 반응단계에서 발생된 산소농도를 측정하기 위한 장치가 설치된다. 반응종료 단계에서 생성된 우라늄 금속의 산화방지와 용융염으로부터 열전대와 anode, cathode 전극을 밀폐조건에서 분리가 가능한 connector를 사용하여, 금속전환 cell은 기준요건의 불활성 분위기를 유지하도록 하였다.

#### (1) Cathode 전극

Cathode 전극은 그림 2와 같이 conductor인 스테인레스 스틸 봉과 우라늄 산화물 및 다공성 마그네시아 필터로 구성된다. cathode 전극은 실험 용이성을 고려하여 일체형 개념을 도입하여 그림 2와 같이 우라늄 산화물은 상단의 공급장치를 통해 다공성 필터와 conductor 사이에 유입되도록 하였고, 우라늄 산화물 충전밀도는 2.8 ~ 2.9 g/cm<sup>3</sup>를 유지토록 하였다.  $\varnothing$  6 mm의 스테인레스 스틸 conductor는 세라믹 튜브를 이용하여 외부 반응기와 통전을 방지하고, 용융염으로부터 밀폐조건에서 cathode 전극의 분리성과 금속전환 cell의 불활성 분위기 유지를 고려하여 특수 connector를 사용하여 연결하였다. 그리고 고온의 LiCl 용융염계에서 conductor와 마그네시아 필터와의 열팽창 계수의 차를 고려하여 conductor는 다공성 마그네시아 필터의 밀면으로부터 5 mm의 간격을 두었다.

#### (2) Anode 전극

Anode 전극은 LiCl 용융염계에서 내부식 특성과 산화분위기의 양극환경에서 내구성이 있는 재료의 선정이 매우 제한적이다. 이런 물리적 환경이외에 열역학적 혹은 산화반응 측면에서 매우 양호한 특성을 갖고 있는 NiO, SnO 및 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등의 전극은 현재 개발단계에 있으며, 본 실험에서는 산화층 형성에 의한 저항증가 등의 단점이 있지만 백금재질의 전극을 사용하였다. 그림 2와 같이 anode 전극은  $\varnothing$ 8mm x 150 mm의 백금 튜브와 스테인레스 스틸의 conductor, 세라믹 보호관으로 구성된다. 특히 anode 전극은 우라늄 산화물이 금속화됨에 따라 cathode 전극면적이 증가하는 것을 고려하여 초기 cathode 전극면적의 약 2배가 되도록 하였다.

### (3) Reference 전극

본 실험에서 산화전극과 환원전극은 산화층 생성으로 인한 저항변화와 전극면적 변화,  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도변화로 인해 금속전환 cell의 전위변화를 정확히 관찰하기 위해서는 기준전극이 요구된다. 기 발표문헌에서  $\text{LiCl}$  용융염계에서는  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 의 기준전극을 제시하고 있지만 [8], 사용횟수의 제한과 마그네시아 membrane 제작의 어려움으로 인해 범용적으로 사용하기는 한계가 있다. 본 실험에서는 이러한 점을 고려하여  $\text{LiCl}$  용융염계에서 비교적 안정한 inert 금속인 백금 기준전극을 사용하였다. 그림 2와 같이 기준전극은  $\phi 3\text{mm} \times 150\text{mm}$ 의 백금 rod, 스테인레스 스틸 conductor 및 세라믹 보호관으로 구성된다.

### 나. 실험방법

내부반응기에 충전된  $\text{LiCl}$ 은 상온,  $300^\circ\text{C}$  및  $650^\circ\text{C}$ 의 온도조건에서 불활성가스인 아르곤 가스 충전 및 배출과정을 통해 흡착된 수분 및 수화물을 완전히 제거하였다. 그리고  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  복합용융염은  $650^\circ\text{C}$ 의  $\text{LiCl}$  용융염에 직접 일정량의  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 용해하여 제조하였다. 본 우라늄 산화물의 금속전환실험에서는 일정 전류 혹은 전위공급 mode, voltametry mode하에서 전위와 전류의 변화에 대한 영향을 고찰하였다. 전기화학적 반응단계에서  $\text{LiCl}$  용융염계의  $\text{Li}_2\text{O}$  농도는 반응시간 5 시간 간격으로 1.5 ~ 2.0 g의 용융염 시료를 샘플링하고, 페놀프탈레인 지시약과 0.1 N HCl 용액으로 적정하여 분석하였다[9]. 금속전환이 완료된 cathode 전극은 우라늄 금속의 재 산화를 방지하기 위해 불활성 분위기로 유지되는 반응기 내부에서 일정시간 동안 냉각한 다음 반응기로부터 분리하여 회수하였다. 회수 우라늄 금속의 전환율은 공기분위기에서 산화에 의한 무게 증가율 분석방법을 이용하여 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

본 실험에서는 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속의 전도특성을 이용한 일체형 cathode 전극의 성능평가,  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  용융염계에서 우라늄 산화물의 금속전환성 및 통합 반응기구 규명,  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 close recycle 구현성에 대한 검증실험을 수행하였다. 그리고 전기화학적 금속전환기술의 공정 적용성 평가를 위해  $\text{LiCl-Li}_2\text{O-U}_3\text{O}_8(\text{LiCl-Li}_2\text{O})$ 의 환원전위와 우라늄산화물에 따른 금속전환성, cathode 및 anode 전극 형태에 대한 평가,  $\text{Li}_2\text{O}$  close recycle rate 및 물질전달기구에 관한 데이터를 얻는데 주력하였다.

### 가. Cathode 및 Anode 전극재질에 대한 평가

#### (1) Cathode 전극형태와 재질에 대한 평가

본 연구에서 제안한 우라늄 산화물과 우라늄 금속의 전도특성을 이용한 일체형 개념의 cathode 전극은 우라늄 산화물의 금속전환과  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 전기화학적 환원반응의 통합 반응메카니즘 및  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 closed recycle 구현성 등의 기준요건을 충족해야 한다. 또한 이는 우라늄 산화물의 전기화학적 금속전환기술의 공정 적용 가능성을 평가하는 핵심요소이다. 이와 같은 기준요건을 만족하기 위해서는 우라늄 산화물 분말 전극의 구성과 전기분해과정에서 생성된  $\text{Li}$ 이온의 이동이 가능한 다공성 필터가 가장 바람직하다. 본 실험에서는 상기의 실험 조건 하에서 스테인레스 스틸재질의 금속망 (325 mesh)과 비전도 특성이 있는 다공성 마그네시아 필터를 대상으로 cathode 전극에 대한 평가를 수행하였다. 스테인레스 스틸 금속

망으로 구성된 cathode 전극은 금속 자체의 전도특성으로 인해 환원된 대부분의 Li 금속이 금속망 외부 표면에 전착되는 현상이 관찰되었고, cathode 전극의 우라늄 산화물 금속전환율은 약 10 % 미만을 나타내었다. 그러나 비전도 특성의 다공성 마그네시아 필터로 구성된 cathode 전극은 우라늄 산화물이 99 % 이상 금속전환됨을 확인할 수 있었다. 본 실험에서는  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 전기분해반응에 의해 생성된 Li 금속이온이 다공성 마그네시아 필터를 통해 우라늄 산화물 층에 전착되고, 동시에 우라늄 산화물과 반응하여 우라늄 금속을 생성하며, 이 과정에서 생성된  $\text{Li}_2\text{O}$ 는 LiCl 용융염계로 재순환되는 이상적인 반응 메커니즘을 확인할 수 있었다. 이와 같은 실험결과를 통해 일체형 cathode 전극은 상기에서 기술한 환원반응의 통합화와  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 close recycle 구현이 가능함을 나타내고 있다. cathode 전극의 재질은 비전도 특성이외에 큰 영향은 없는 것으로 판단되나, cathode 전극에서 우라늄 산화물과 Li 금속과의 반응에 의해 생성된  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 물질전달 특성은 금속전환율과  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 close recycle rate에 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다.

## (2) Anode 재질에 대한 고찰

본 실험에서는  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 전기분해과정에서 생성된 산소이온의 높은 산화전위를 고려하여 산소이온을 CO 혹은  $\text{CO}_2$ 로 배출하기 위한 소모성 전극재질인 graphite와 LiCl 용융염계의 양극환경에 적합한 백금재질의 inert anode 전극을 대상으로 검증실험을 수행하였다. 상기의 실험조건에서 graphite anode 전극은 LiCl 용융염계에서  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 전기분해 반응에 의해 생성된 산소이온과 반응하여  $\text{CO}_2$  혹은 CO를 생성함을 관찰할 수 있었다. LiCl 용융염계에 잠긴 부위의 graphite anode 전극의 직경은 약 2 mm 감소하였다. 그러나 graphite anode 전극에서 간접적으로 Li 금속의 생성에도 불구하고 일체형 cathode 전극의 우라늄 산화물의 금속전환율은 매우 낮게 나타났다. 이는 anode 전극에서 생성된  $\text{CO}_2$ 와 LiCl 용융염계의  $\text{Li}_2\text{O}$ 와 반응하여  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  생성에 기인함을 X-ray 회절분석을 통해 확인할 수 있었다. graphite 전극은 부반응에 의해 생성된  $\text{CO}_2$ 에 비례하여  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 소모되기 때문에  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 closed recycle 구현이 불가능하였다. 그러나 백금 anode 전극은 graphite 전극에 비해 셀의 전위는 약 1 V 상승하였으나, graphite 재질과 달리  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  생성 등의 부반응이 동반되지 않는 매우 양호한 결과를 나타내었다. 백금 anode 전극은 그림 3과 같이 산화 피막의 형성에 의해 약간의 저항이 증가하나, 우라늄 산화물의 금속전환 측면에서는 매우 양호한 결과를 나타내었다.

## 나. 우라늄 산화물의 환원전위 측정

본 실험에서는 650 °C의 LiCl 용융염계에서 전도특성을 나타내는  $\text{UO}_2$ 이외에 금속전환율과 반응속도측면에서 양호한 특성을 나타내는  $\text{U}_3\text{O}_8$ 를 대상으로 실험을 수행하였다. 특히  $\text{UO}_2$ 는 고온의 LiCl 용융염계에서 전도특성으로 인해 전류효율 측면에서 우수한 특성을 나타낼 것으로 예상되는 반면에,  $\text{U}_3\text{O}_8$ 는 환원된 Li 금속과의 환원반응 측면에서의 양호한 특성으로 인해  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 closed recycle rate가 높을 것으로 예상된다. 본 실험에서는 금속전환공정의 선행공정 확립차원에서 우선 환원전위, 전류밀도 및 금속전환율 등의 기초 데이터를 확보하고, LiCl- $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ 계, LiCl- $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{UO}_2$ 계 및 LiCl- $\text{Li}_2\text{O}$ 계의 linear sweep voltametry mode에서 환원전위 및 전류변화 등의 관찰을 통해 반응 메커니즘을 예측하고자 하였다. 본 실험은 일체형 cathode 전극의 우라늄 산화물의 층 높이를 고려하여 200 g의 LiCl 용융염과 3 wt%의  $\text{Li}_2\text{O}$  조건에서 각각의 계에 대한 환원전위를 측정하였다. 전위에 따른 전류의 변화는 상기에서 기술한 바와 같이 linear sweep voltametry mode에서 관찰하였고, 조사속도

는 0.139 mV/sec 조건에서 수행하였다.

그림 4는 상기의 실험조건에서 LiCl-Li<sub>2</sub>O-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>계의 환원전위에 따른 전류의 변화를 나타낸 것으로, Li<sub>2</sub>O의 전기분해가 시작되는 환원전위는 -2.45 ~ -2.47 V를 나타내었다. 이는 Li<sub>2</sub>O 환원반응의 gibb's free energy로 추정된 이론적 환원전위 -2.47 V와 거의 유사하고, 기 발표된 문헌과 일치된 결과를 나타내었다[10]. 그림 4로부터 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 금속전환반응은 LiCl 용융염계 Li<sub>2</sub>O의 전기분해반응에 의해 생성된 Li과 일체형 cathode 전극의 우라늄 산화물과 반응하여 금속을 생성하는 통합 반응메카니즘이 지배함을 나타내고 있다. Li<sub>2</sub>O의 환원전위 이하인 -0.5 ~ -1.5 V 범위구간에서는 이론적으로는 전류 변화가 없어야 함에도 불구하고 150 ~ 200 mA의 전류가 흐름을 확인할 수 있었다. 이와 같은 전류 변화는 표 1과 같이 스테인레스 스틸 304 재질 주성분인 Fe, Ni 및 Cr 산화물 형태의 부식생성물 이론적 환원전위가 -0.8 ~ 1.5 V 임을 고려할 때, 이는 내부 반응기의 부식 생성물에 기인하는 것으로 예측된다. 또한 -1.5 ~ 2.0 V의 전위변화 구간에서는 전위가 상승함에 따라 전류가 완만하게 상승하는 현상을 관찰할 수 있다. 그러나 그림 5와 같이 LiCl-Li<sub>2</sub>O 계의 전위에 따른 전류변화 곡선은 -1.5 ~ -2.37 V의 전위구간에서 우라늄 산화물이 존재하는 상기의 계와 약간 다른 경향을 나타내고 있다. 그러나 -1.5 V 이하의 구간에서는 상기의 계와 거의 유사한 경향을 나타내고 기존에 발표된 문헌과 일치된 경향을 나타내고 있다. 특히 -1.5 ~ -2.37 V의 전위 구간에서 LiCl-Li<sub>2</sub>O계는 약 70 mA의 전류가 흐르는 반면에 우라늄 산화물이 존재하는 계는 최대 600 mA까지 흐르는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 실험결과로부터 LiCl 용융염계에서 Li<sub>2</sub>O의 전기분해반응에 의해 생성된 Li 금속과 우라늄 산화물의 반응에 의한 금속전환반응이외에, -1.5 ~ 2.0 V의 전위범위에서 환원반응속도는 비록 느리지만 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>이 직접 전기화학적 환원반응 혹은 생성된 중간물질로부터 우라늄 금속으로 전환되는 2단계의 반응메카니즘에 의해 진행됨을 암시하고 있다. 이와 같은 실험결과로부터 LiCl-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>계의 일정 전류모드 하에서 예측되는 반응메카니즘을 규명하기 위한 보완실험을 수행할 예정이다.

#### 다. LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>분말의 전기화학적 금속전환특성

LiCl 용융염계에서 우라늄 산화물의 금속전환 반응속도식은 shrinking core model에 적용되고, 이와 같은 점을 고려할 때 LiCl 용융염계에서 펠렛보다는 분말형태의 우라늄 산화물의 금속전환이 금속전환율과 반응속도측면에서 유리할 것으로 판단된다. 금속전환공정의 선행공정은 사용후핵연료 펠렛을 고온의 과잉공기 분위기에서 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말로 변환하는 방법과 물리적 방법을 이용하여 강제 분쇄하는 방법을 고려할 수 있다. 그리고 UO<sub>2</sub>는 고온의 LiCl 용융염계에서 전도성으로 인한 금속전환 cell의 전류효율 측면에서, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>분말은 Li 금속과의 화학반응 측면에서 유리한 각각의 상반된 특성을 갖고 있다. 본 실험에서는 이러한 특성을 고려하여 우라늄 산화물의 전기화학적 금속전환성의 정량적 평가를 통해 선행공정 확립과 더불어 최종적으로는 기준 금속전환공정의 선정에 요구되는 기초 데이터를 확보하고자 하였다.

##### (1) 전극의 전위변화 및 금속전환율 평가

본 실험은 상기에서 기술한 방법과 같이 반응온도 650 °C, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 40 g, Li<sub>2</sub>O농도 3 wt% 인 조건에서 전류제어 모드하에서 수행하였다. 그림 6은 1.5 A의 일정 전류모드 하에서 시간에 따른 cathode 전극, anode 전극 및 cell 전위의 변화를 나타낸 것이다. 그림 6과 같이

1.5 A의 일정 전류모드 하에서 cathode 전극의 전위는 약 -2.40 ~ -2.45 V를 나타내었다. 이론적 관점에서 일체형 cathode 전극은 반응초기의 비전도체인  $U_3O_8$ 의 반응이 점차로 진행됨에 따라 우라늄 금속으로 전환되고, 이로 인해 cathode 면적 증가 및 저항의 감소로 인해 cathode의 전위는 점차로 감소할 것으로 판단되나, 그림 6과 같이 전극면적 증가와 저항의 감소로 인한 전위변화는 미미한 것으로 관찰되었다. 이와 같이 전극면적 증가와 저항에 의한 영향의 감소는 LiCl 용융염계  $Li_2O$  농도의 감소로 인한 영향과 상쇄되는 것으로 판단되고, 향후 각각 변수에 대한 정량적 데이터를 얻는 보완실험이 필요할 것으로 판단된다. anode 전극 전위는 반응이 진행됨에 따라 완만히 상승하고, 반응시간 800 분부터는 급격히 상승하는 경향을 나타내고 있다. 이는 그림 3과 같이 반응이 진행됨에 따라 anode 전극의 표면에서 산소와의 반응에 의해 PtO 혹은  $PtO_2$ 의 생성과 LiCl 용융염계의  $Li_2O$  농도감소에 의한 것으로 판단된다. 회수 우라늄 금속은 공기분위기에서 산화에 의한 무게 증가율 측정 방법을 이용하여 측정한 결과, 약 99.98 %의 금속전환율을 나타내었고 화학적 환원반응을 이용한 금속전환공정과 비교하여 금속전환율은 매우 높게 나타났다.

그림 7은 동일한 실험 조건에서 공급 전류에 따른 cell의 전위변화를 나타낸 것으로 상기의 실험 결과와 동일한 경향을 나타내고 있다. 공급전류에 따라 cathode의 전위는 그림 4의 전류-전위의 상관관계와 거의 일치하여 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그림 8은  $U_3O_8$  40 g,  $Li_2O$  3 wt% 조건에서 공급 전류에 따른 우라늄 산화물의 금속전환율을 나타낸 것으로 대체로 0.5 A와 2.0 A의 전류공급 조건이외에는 금속전환율이 99 % 이상 상회함을 나타내고 있다. 0.5 A 전류공급 조건에서  $U_3O_8$  분말의 100 % 금속전환에 요구되는 Li 금속 생성 이론적 시간 (2349 분)과 실제 반응시간 (2400 분)을 고려할 때 89.7 %의 낮은 금속전환율을 나타내는 것은 당연하다. 공급 전류 2.0 A의 조건에서 LiCl 용융염계의  $Li_2O$ 가 반응시간에 따라 선형적 감소하고, 94 %의 비교적 낮은 금속전환율을 나타내는 것은  $Li_2O$ 의 전기분해 속도가 공급전류에 비례하여 증가하나, 우라늄 산화물의 금속전환속도가 Li 농도의 증가에 따라 선형적으로 증가하지 않음을 암시한다. 이와 같은 실험결과로부터  $Li_2O$ 의 전기화학적 환원반응과 금속전환의 통합 반응속도는 일정 전류공급 범위에서는 공급전류에 비례하여 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 2.0 A 이상의 전류공급 조건에서 통합 반응속도의 율속단계는 일체형 cathode의 우라늄 산화물 금속전환반응임을 예측할 수 있다.

## (2) LiCl용융염계의 $Li_2O$ 농도변화

그림 9는 반응시간 5 시간 간격으로 LiCl 용융염계의  $Li_2O$  농도변화를 나타낸 것이다. 그림 9와 같이 반응초기  $Li_2O$  농도는 공급된 전류에 비례하여 소모된  $Li_2O$  이론량 보다 더 감소하고, 반응시간 15시간 이후에는 공급된 전류에 비례하여 소모된  $Li_2O$  이론량보다 덜 감소하는 경향을 나타내고 있다. 특히 이와 같은 현상은 다음과 같은 관점에서 해석이 가능하다. 스테인레스 스틸 304 재질의 내부 반응기는  $Fe_2O_3$ ,  $Ni_2O_3$  및  $Cr_2O_3$  등의 sesquioxide 형태의 부식층을 생성하고, 이들 부식생성물은 LiCl 용융염계의  $Li_2O$ 와 반응하여  $LiFe(Ni, Cr)O_2$ 를 생성함을 X-ray 회절분석을 통해 확인할 수 있었다. 즉 LiCl 용융염계의  $Li_2O$ 가 이론량보다 더 감소하는 것은  $LiFe(Ni, Cr)O_2$  생성에 기인함을 확인할 수 있었다. 그리고 반응시간 15시간 이후  $Li_2O$  이론량보다 덜 감소하는 이유는 일체형 cathode에 생성된  $Li_2O$ 의 물질전달 현상론으로 추정이 가능하다. 다공성 마그네시아 필터, 우라늄 산화물 층 및 conductor로 구성된 일체형 cathode 전극에서 전기분해반응에 의해 생성된 Li 이온은 다공성 마그네시아 필터를 통해 우라늄 산화층 혹은 conductor에 전착되고, 동시에 우라늄 산화

물과의 금속전환반응에 의해  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 생성한다. 기 발표된 문헌에서  $\text{LiCl-Li}$  용융염계에서 금속전환된 우라늄 금속으로부터  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 확산속도는 금속전환 반응속도를 지배하는 율속단계로, 확산계수는  $2.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 임을 제시한 바 있다. 또한  $\text{LiCl-Li}$  용융염계의 금속전환단계에서 생성된  $\text{Li}_2\text{O}$ 는 상기에서 제시한 바와 같이 우라늄 금속의 pore에서 확산속도가 느린 반면에  $\text{LiCl}$  용융염계로의 물질전달 및 용해속도는 매우 빠르고 물질전달과정이 비교적 단순하다. 반면에 일체형 cathode에서  $\text{LiCl}$  용융염은 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속을 단지 젖은 정도의 상태로 존재하기 때문에, 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속 층의  $\text{Li}_2\text{O}$ 는 일반적인 물질전달 메카니즘에 의해  $\text{LiCl}$  용융염계로 물질전달되는 것은 매우 어려울 것으로 예측된다. 따라서 생성된  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 대부분은 우라늄 산화물 혹은 금속 층에 결정형태로 존재하고,  $\text{LiCl}$  용융염계로 재순환되는  $\text{Li}_2\text{O}$ 는 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속의 외부 표면에 생성된 일부  $\text{Li}_2\text{O}$  일것으로 예상된다. 또한 일체형 cathode의  $\text{U}_3\text{O}_8$  분말은 비전도 특성으로 인해 반응초기에 생성된 Li 금속이온이 중심부분의 conductor에서 주로 환원반응이 진행될 것으로 예측된다. 이로 인해 금속전환반응은 conductor의 인접 우라늄 산화물 층으로부터 점차로 외부로 금속전환반응이 점차로 진행되고,  $\text{Li}_2\text{O}$ 도 상기와 같은 메카니즘에 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속의 내부로부터 축적될 것으로 판단된다. 그림 9와 같이 반응시간 15시간 부근에서 다공성 마그네시아 필터내부의 표면에 생성된 소량의  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 일체형 cathode 전극으로부터  $\text{LiCl}$  용융염계로 물질전달됨을 나타내고 있다. 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속 내부에 생성된  $\text{Li}_2\text{O}$ 은 상기에서 기술한 바와 같이 결정형태로 존재할 가능성이 매우 높고 일반적인 물질전달 메카니즘에 의해 물질전달되는  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 양은 매우 적을 것으로 예측된다. 이와 같은 실험결과로부터  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 closed recycle rate의 향상을 위해서는 일체형 cathode의 우라늄 산화물 층 두께를 가능한 얇게 유지하는 것이 필수적임을 확인할 수 있었다.

### (3) Anode potential과 $\text{Li}_2\text{O}$ 농도와와의 상관관계

모든 공급전류 조건에서 anode 전극의 전위는 반응중반 단계부터 서서히 증가하고, 반응 후반 단계에서는 급격히 상승하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 반응이 진행됨에 따라 백금 anode의 표면에서 산소와의 반응에 의해 그림 3과 같이  $\text{PtO}$  혹은  $\text{PtO}_2$ 의 생성 혹은  $\text{LiCl}$  용융염계의  $\text{Li}_2\text{O}$  농도변화에 기인하는 것으로 예상된다. 특히 그림 10과 같이 anode 전극의 전위가 급격히 상승하는 시점은  $\text{Li}_2\text{O}$  농도가 0.4 ~ 0.5 wt%이하의 범위에서 나타남을 확인할 수 있었다. 이와 같은 anode 전극의 산화층 형성과  $\text{Li}_2\text{O}$  농도에 의한 anode 전위 변화의 영향을 정량적으로 평가하기 위한 보완실험이 향후 요구된다. 이와 같은 실험결과를 고려할 때, 최대 금속전환율과  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 closed recycle rate를 얻기 위한 방안으로 일정시간 단계로 전류공급 및 전류차단 ( $\text{Li}_2\text{O}$ 의 물질전달 단계)하는 운전방법을 고려할 여지가 있음을 나타내고 있다.

### (4) 일체형 cathode 전극의 $\text{U}_3\text{O}_8$ 층 두께에 따른 금속전환특성

본 실험은 일체형 cathode 전극의  $\text{U}_3\text{O}_8$  층 두께가  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 closed recycle 및 금속전환율에 미치는 영향을 평가하였다. 동일한 실험조건의 1.5 A의 전류제어 모드하에서  $\text{U}_3\text{O}_8$  층 두께가 각각 9 mm와 12 mm인 일체형 cathode 전극에 대해 평가하였다.

그림 11은 시간에 따른 cathode와 anode 전극의 전위변화를 나타낸 것으로 cathode 전극의 전위는 거의 유사한 전위값을 나타낸다. 반면에  $\text{U}_3\text{O}_8$  층의 두께가 12 mm인 anode 전극



의 전위는 반응시간 15시간 시점부터 급격히 상승하는 결과를 나타내었다. 이는 상기의 실험결과와 같이  $\text{Li}_2\text{O}$  농도에 의한 영향으로 판단된다. 즉 일체형 cathode 전극의  $\text{U}_3\text{O}_8$  층 두께 증가로 인해 closed recycle되는  $\text{Li}_2\text{O}$  량의 감소에 의한 것으로 판단된다. 이와 같은 실험결과로부터 일체형 cathode에서의  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 물질전달에 영향을 미치는 가장 큰 변수는  $\text{U}_3\text{O}_8$  층 두께인 것으로 예측되고,  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 closed recycle rate 및 금속전환율 향상을 위해서는 일체형 cathode의  $\text{U}_3\text{O}_8$ 의 층 두께를 가능한 줄이는 것이 바람직 할 것으로 판단된다. 실험결과로부터 일체형 cathode  $\text{U}_3\text{O}_8$ 의 층 두께의 증가는  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 물질전달 속도감소로 인한  $\text{Li}_2\text{O}$  closed recycle rate 감소와 금속전환체의  $\text{Li}_2\text{O}$  함량증가를 야기하고, 이로 인해 anode 전극전위의 상승 및 반응지속의 한계로 인해 높은 금속전환율을 얻을 수 없을 것으로 판단된다. 본 실험의 각각의 조건에서 우라늄 산화물의 금속전환율은 99.7 %와 89.63 %를 얻을 수 있었다. 향후 우라늄 산화물의 전기화학적 금속전환반응 메커니즘이 정확히 규명되면 이를 기준으로 일체형 cathode  $\text{U}_3\text{O}_8$  층 두께가 금속전환율과  $\text{Li}_2\text{O}$  closed recycle rate에 미치는 영향을 정량적으로 평가할 예정이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고온의  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  용융염계에서  $\text{U}_3\text{O}_8$ 의 금속전환과  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 전기화학적 환원반응이 동시에 진행되는 통합 반응메커니즘을 기초한 전기화학적 금속전환기술을 제안하였다.  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  용융염계에서 전기화학적 환원반응에 의해 생성된  $\text{Li}$  이온은 cathode 전극에 전착과 동시에 우라늄 산화물과 반응하여 우라늄 금속 (금속전환율 > 99 %)을 생성하는 통합 반응메커니즘을 확인할 수 있었다. 또한 전기화학적 금속전환기술의 공정 적용성 평가를 위해 우라늄 산화물의 금속전환성, cathode 및 anode 전극 재질의 영향,  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 closed recycle rate 및 물질전달 특성평가를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 비전도성의 마그네시아 다공성 필터로 구성된 일체형 cathode 전극은 전기분해 반응에 의해 생성된  $\text{Li}$  이온이 우라늄 산화물 층에 전착됨과 동시에 우라늄 산화물과 반응하여 우라늄 금속 (금속전환율 > 99 %)의 생성하고,  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 closed recycle되는 반응메커니즘의 구현이 가능함을 나타내고 있다.
- 백금 anode 전극은 산화 피막의 형성에 의해 저항이 약간 증가하는 경향을 나타내고 있으나, 우라늄 산화물의 금속전환측면에서 graphite 전극에 비해 양호한 결과를 나타내었다. 전기화학적 금속전환반응이 진행됨에 따라 anode 전극 표면에서  $\text{PtO}$  혹은  $\text{PtO}_2$ 의 생성에 의해 anode 전극의 전위는 서서히 증가하는 경향을 나타내고, 특히  $\text{Li}_2\text{O}$  농도 0.4 ~ 0.5 wt% 이하의 범위에서는 anode 전위가 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있다.
- $\text{LiCl-Li}_2\text{O-U}_3\text{O}_8$  용융염계의 환원전위는 -2.45 ~ -2.47 V를 나타내고 있다. 전기화학적 금속전환반응은 전기분해에 의해 생성된  $\text{Li}$  금속과 우라늄 산화물과의 환원반응이외에 -1.5 ~ 2.0 V 전위구간에서  $\text{U}_3\text{O}_8$ 이 우라늄 금속으로 전환되는 다른 반응메커니즘이 존재함을 나타내고 있다.
- $\text{Li}_2\text{O}$ 의 전기화학적 환원반응과 금속전환의 통합 반응속도는 1.5 A이하의 전류공급 조건에서는 공급전류에 비례하여 증가하는 경향을 나타내고 있다. 2.0 A 이상의 전류공급 조건에서 통합반응속도의 율속단계는 일체형 cathode의  $\text{U}_3\text{O}_8$  금속전환반응임을 확인할 수 있었다. 전기화학적 금속전환공정은  $\text{LiCl-Li}$  용융염계의 금속전환공정에 비해 금속전환율과  $\text{Li}_2\text{O}$  농도 제한성 측면에서 양호한 결과를 나타내며 99 % 이상의 금속전환율을 얻을 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. E.J. Karell, R.D. Pierce, and T.P. Mulcahey, "Treatment of Oxide Spent Nuclear Fuel Using the Lithium Reduction Process", ANL/CMT/CP-89562(1996).
2. M. Fujie, Y. Shoji, and T. Kobayashi, "Development of Lithium Process for Reprocessing LWR Spent Fuel", Proceedings of GLOBAL'95, p. 1448 ~ 1453(1995).
3. T. Usami, M. Iizuka, and T. Koyama, "Analysis of Reduction Behavior of Oxide Fuels by Lithium Using  $UO_2$  and Simulated Materials", Proceedings of GLOBAL'95, p. 1472 ~ 1477(1995).
4. J.J. Laidler et al., Chemical Technology Division Annual Technical Report, ANL-97/13, p. 119 ~ 130(1997).
5. J.J. Laidler et al., Chemical Technology Division Annual Technical Report, ANL-98/13, p. 123 ~ 131(1998).
6. T. Usami, M. Kurata, T. Inoue, and J. Jenkins, "Behavior of Actinide Elements in the Lithium Reduction Process(I)-Feasibility of the Li Reduction Process to  $UO_2$  and  $PuO_2$ ", T-99089(2000).
7. T. Usami, M. Kurata, and T. Kato, "Reactions of Rare Earth Oxides in Li Reduction Process and Properties of Products", T-99088(2000).
8. F. Kobayashi, S. Kitawaki, "Characterization of Ag/AgCl Reference Electrode in LiCl-KCl Eutectic Melt", JAERI-Tech 99-006.
9. T. Usami, M. Kurata and T. Inoue, "Pyrometallurgical Reduction of Unirradiated TRU Oxides by Lithium Chloride Melt ", Workshop on Pyrochemical Separations(2000).
10. J.E. Battles et al., "Chemical Technology Division Annual Technical Report ", ANL-94/15, p. 102 ~ 108(1993).

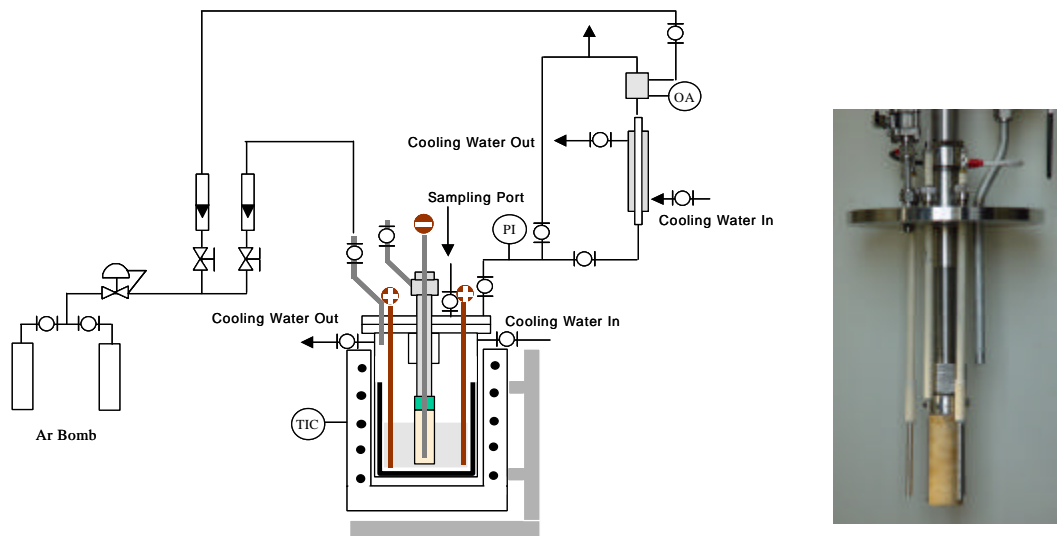


Fig. 1. Experimental apparatus for electrolytic reduction of  $U_3O_8$  to U in  $LiCl-Li_2O$  molten salt.

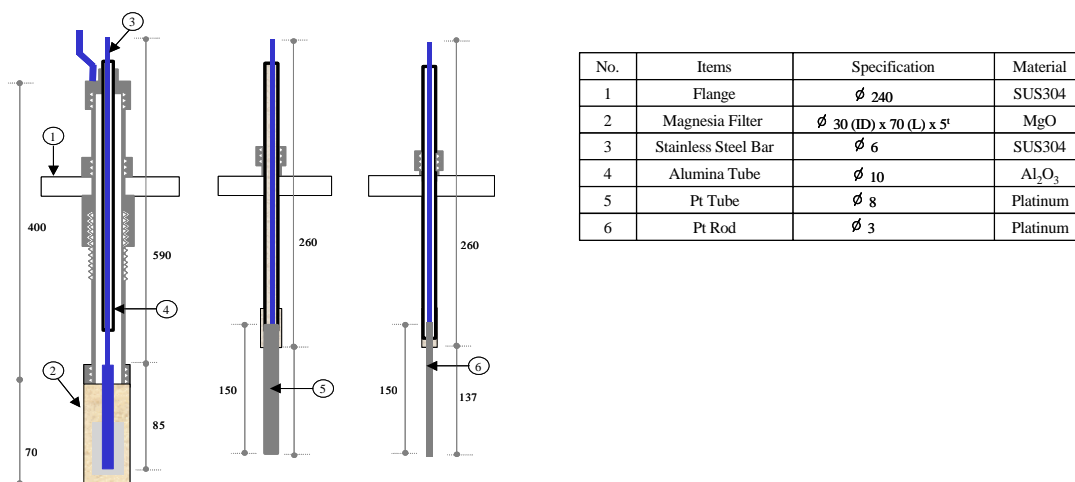


Fig. 2. Cathode, anode and reference electrode.



Fig. 3. Oxide of layer of platinum anode electrode.

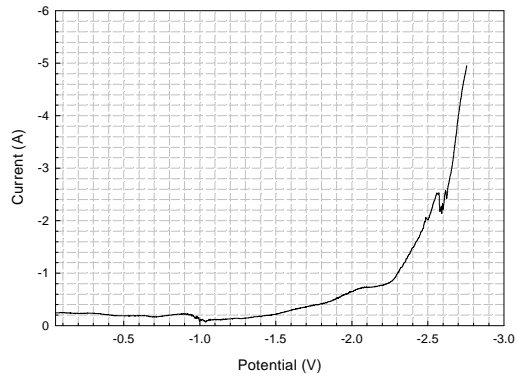


Fig. 4. Relationship between potential and current of LiCl-Li<sub>2</sub>O-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> at 650 °C, 0.139 mV/sec.

Table 1. Standard free energy of reaction and reduction potentials at 650 °C

Reaction		$\Delta G(\text{kcal/mol, } 650^\circ\text{C})$	Reduction Potential (V)
$\text{Li}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Li} + 1/2\text{O}_2$		-113.80	-2.47
$\text{Li}_2\text{O} + 2\text{C} \rightarrow 2\text{Li} + \text{CO}$		-67.60	-1.47
$\text{LiCl} \rightarrow \text{Li} + 1/2\text{Cl}_2$		-79.90	-3.46
Stainless Steel	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe} + 3/2\text{O}_2$	-140.09	-1.01
	$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + 1/2\text{O}_2$	-50.90	-1.014
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{Fe} + 2\text{O}_2$	-196.43	-1.065
	$\text{NiO} \rightarrow \text{Ni} + 1/2\text{O}_2$	-37.74	-0.819
	$\text{Ni}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Ni} + 3/2\text{O}_2$	-	-
	$\text{CrO} \rightarrow \text{Cr} + 1/2\text{O}_2$	-	-
	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Cr} + 3/2\text{O}_2$	-214.66	-1.546
	$\text{CrO}_2 \rightarrow \text{Cr} + \text{O}_2$	-	-

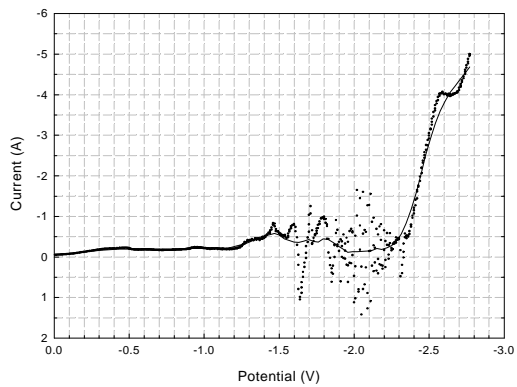


Fig. 5. Relationship between potential and current in LiCl-Li<sub>2</sub>O molten salt at 650 °C, 0.139 mV/sec.

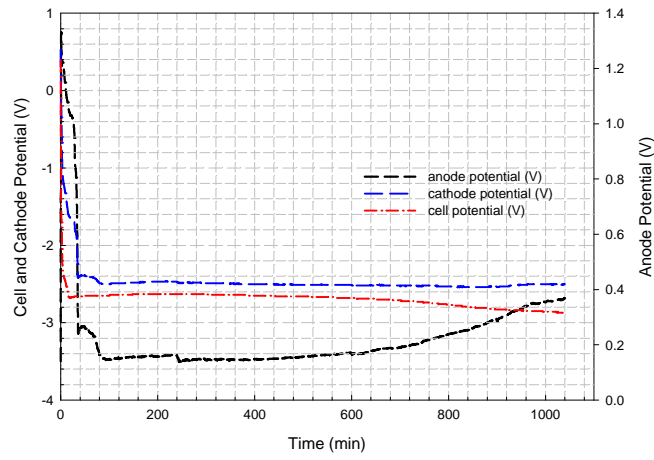


Fig. 6. Changes of cathode, anode and cell potential in LiCl-Li<sub>2</sub>O-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> molten salt with time.

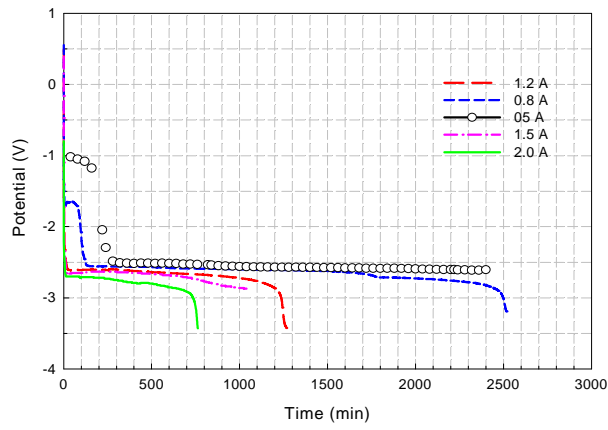


Fig. 7. Changes of cell potential in in LiCl-Li<sub>2</sub>O-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> molten salt with time.

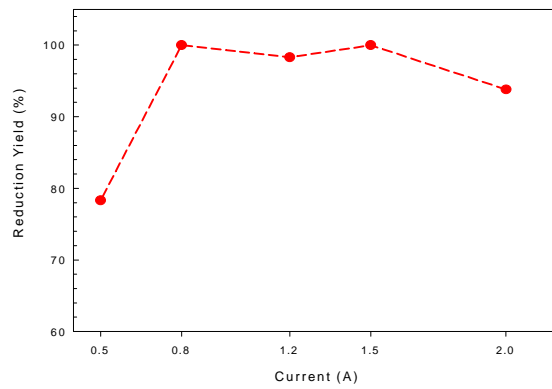


Fig. 8. Reduction yield of uranium with current.

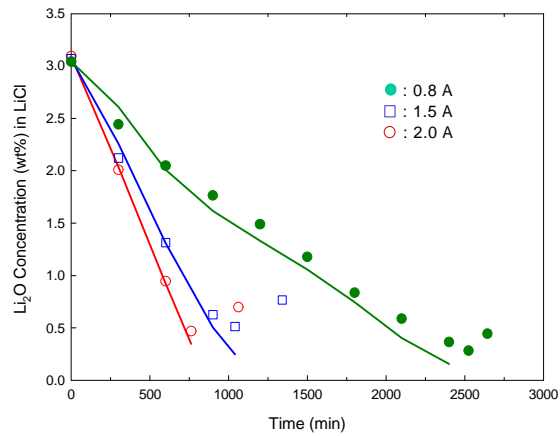


Fig. 9. Changes of  $\text{Li}_2\text{O}$  concentration in  $\text{LiCl-Li}_2\text{O-U}_3\text{O}_8$  molten salt with time.

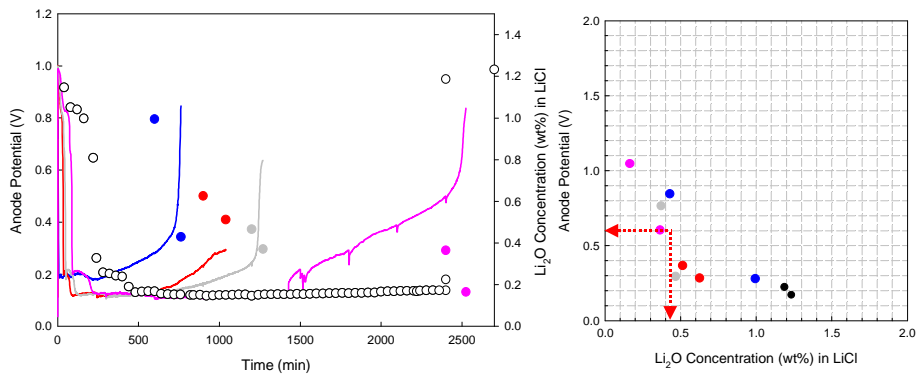


Fig. 10. Relationship between anode potential and  $\text{Li}_2\text{O}$  concentration in  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  molten salt at  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

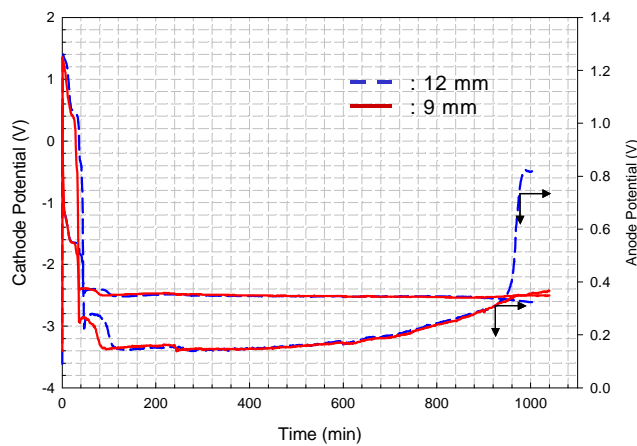


Fig 11. Effect of cathode and anode potential with  $\text{U}_3\text{O}_8$  layer in  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  molten salt.