

LiCl-Li₂O 용융염계에서 UO₂와 U₃O₈의 전기화학적 금속전환특성
비교연구

Comparative Study on the Electrochemical Reduction of UO₂ and
U₃O₈ in LiCl-Li₂O Molten salt

허진목, 서중석, 강대승, 홍순석, 박성원
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

사용후핵연료의 관리 이용을 위한 전기화학적 금속전환공정 개발노력의 일환으로, 우라늄 산화물의 종류가 전기화학적 금속전환에 미치는 영향에 대해서 비교 연구하였다. LiCl-Li₂O 용융염계에서 UO₂와 U₃O₈은 Li₂O의 환원전위와 비슷한 ~ -2.5 V의 셀전위에서 금속으로 전환되었다. 이 경우, 각각 음극을 구성하고 있는 UO₂와 U₃O₈는 음극에서 전해환원된 Li와의 화학적 반응에 의해서 금속으로 전환되는 것으로 추정되었다. 또한, 열역학적 장벽에도 불구하고 알곤 기체를 흘려주는 반응조건인 650 °C, LiCl-Li₂O 용융염계에서는 U₃O₈이 UO_{2.25}를 거쳐 UO₂로 전환됨을 확인하였으며, 이를 통해서 전기화학적 환원에서 UO₂와 U₃O₈이 비슷한 금속전환특성을 나타내는 원인을 규명하였다.

Abstract

Comparative study on the electrochemical reduction of uranium oxides in LiCl-Li₂O molten salt was carried out for the development of advanced spent fuel management technology. The metallization of UO₂ and U₃O₈ occurred at ~ -2.5 V cell potential which is similar to that of Li₂O. In this case, the formation of uranium metal may proceed from the chemical reaction of UO₂ and U₃O₈ with Li resulted from electrolytic reduction of Li₂O at cathode. U₃O₈ transformed to UO₂ via UO_{2.25} intermediate in the conditions of 650 °C reaction temperature, LiCl-Li₂O molten salt and Ar gas atmosphere overcoming thermodynamic barrier. These results elucidated the reasons of similar behaviors of UO₂ and U₃O₈ in electrochemical reduction process.

1. 서론

고방사성 물질인 사용후핵연료는 원자력발전 과정에서 필연적으로 발생하는 부산물로서, 원자력발전의 경제성 제고, 에너지 자원활용의 극대화 및 환경친화성 증진 측면에서 사용후핵연료의 효과적인 관리 이용기술의 개발은 중요하다. 현재 핵확산 저항성이 큰 건식처리기술을 이용해서 사용후핵연료로부터 초우란 원소를 포함한 장수명핵종을 분리하여 고속로나 소멸로에서 이를 단수명 핵종으로 전환함과 동시에 에너지를 생산하고, 단수명 핵종만을 심지층에 처분하는 핵연료주기 기술에 대한 연구들이 전세계적으로 활발히 진행되고 있다.

보관량이 갈수록 증가하고 있는 사용후핵연료 중에는 직접 저장처분에 적당하지 않은 여러 종류의 산화물 형태도 존재하고 있다. 미국 Argonne National Laboratory에서는 사용후핵연료의 장기처분을 단순화하기 위해서, 여러 가지 형태의 사용후핵연료를 전기야금학적 방법으로 세 가지의 균일한 형태로 전환하는 기술이 개발되었다.¹⁾ 그중 하나는 순수한 우라늄으로서, 사용후핵연료로부터 금속전환과 전해정련 과정을 거쳐 별도로 분리된 우라늄은 그 최종용도가 결정되기까지 중간저장된다. 나머지 들은 금속과 세라믹 형태의 안정한 고준위 폐기물들로서 이들은 최종적으로 저장·처분되게끔 공정이 설계되어 있다.²⁾

한편, ‘Accelerator Transmutation of Waste (ATW)’ 시스템 개발에 대한 roadmap이 최근 미국 DOE에서 발표되었다.³⁾ 여기서는 금속 ingot이 초우란원소를 ATW 시스템을 위한 target과 blanket으로 가공하는 공정에 있어서 선호되는 사용후핵연료의 형태로 제시되었으며, 초우란원소와 핵분열생성물을 금속형태로 전환하기 위한 기준공정으로는 Li 환원공정이 채택되었다. 그런데 금속전환을 위해 고온용융염상에서 이루어지는 기존의 Li 환원공정에서는 Li의 산화와 폭발을 막기 위해서 고순도 비활성기체 분위기의 핫 셀에서 공정이 수행되어야만 한다. 그러나 핫 셀내에서 반응활성이 큰 Li를 취급함은 필연적으로 Li 환원공정을 복잡하고 하고 공정운전 비용의 상승을 초래한다. 따라서, 공정의 안정성과 경제성 향상을 위한 새로운 기술의 개발이 요구되고 있다.

한국원자력연구소에서는 1997년 이래로 사용후핵연료 관리·이용 기술개발(Advanced Spent Fuel Conditioning Process(ACP))에 대한 연구를 수행하고 있다. 공정의 개념은 사용후핵연료를 고온 용융염에서 금속전환시키는 과정에서 Cs, Sr 등의 고방열핵종을 제거하고, 이를 통해서 사용후핵연료의 발열량, 부피 및 방사능을 1/4로 감소시키는 것이다. 현재까지 단위공정에 대한 실험적 검증을 통하여 기준공정을 채택하였는데, 이는 사용후핵연료의 air voloxidation, Li 환원에 의한 LiCl-Li 용융염에서 산화물 형태 연료분말의 금속으로의 전환, 그리고 electrowinning에 의한 폐용융염으로부터의 Li 회수로 이루어져 있다.⁴⁾ 그런데 천연 우라늄을 사용한 ACP의 mock-up cold test 과정에서 Li의 취급과 회수에 기인하는 문제점들이 발생되었고, 이에 대한 해결책을 모색하게 되었다.

한국원자력연구소에서는 최근 산화물 형태의 사용후핵연료를 Li로 환원하는 공정과 폐

용융염으로부터의 Li를 회수하여 금속전환공정에 재순환시키는 공정을 통합하는 새로운 전기화학적 금속전환개념을 제시하고 관련연구를 수행함으로써 기존 Li 환원공정의 단점을 극복하고자 노력하고 있다.⁵⁾ Fig. 1에 나타내었듯이 이 신기술에서는 반응공급물질로 Li 대신에 Li_2O 를 사용한다. 즉, 음극부에서 Li_2O 가 전해환원되어 생성된 Li가 역시 음극부에 존재하는 산화물 형태의 사용후핵연료를 금속으로 전환시키고, 그 결과 생성된 Li_2O 는 다시 전해환원되어 금속전환 반응에 재사용되는 것이다. 이러한 전기화학적 금속전환 공정을 통해서 ACP의 공정 단순화, 핫 셀내에서의 공정 운전용이성 및 공정 경제성 향상 등을 도모할 수 있을 것으로 판단하고 있다.

ACP에서는 Fig. 2에 나타내었듯이 우라늄 산화물의 형태로 UO_2 와 U_3O_8 이 고려되고 있다. 이에 본 연구에서는 사용후핵연료의 관리 이용을 위한 전기화학적 금속전환공정 개발 노력의 일환으로, 우라늄 산화물의 종류가 전기화학적 금속전환에 미치는 영향에 대해서 비교 연구하였다. 구체적으로는 전기화학적 반응셀에서의 금속전환 전위분석, 열역학적 분석, 반응결과물 분석 등을 수행하였으며, 이를 통해서 전기화학적 금속전환공정에 적합한 우라늄 산화물 종을 도출하고자 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

가. 실험장치

우라늄 산화물의 전기화학적 금속전환 특성을 규명하기 위한 반응장치는 저항식 가열로, K-type 열전대, 2중으로 구성된 반응기, 음극, 양극 및 기준전극, 알곤 기체 및 시료 공급장치, 산소 검지기 등으로 구성하였다. 금속전환 반응기는 내부와 외부 반응기 사이에 알루미늄 도가니를 설치하여 절연시켰으며, 내부반응기의 경우에는 LiCl 용융염계에서 비교적 내부식 특성이 있는 SUS 304로 제작하였다. 반응기 상단에는 반응기 냉각과 용융염의 휘발, 배출을 막기 위해서 냉각 재킷을 설치하였다. 전기화학 셀의 음극부는 SUS 재질의 conductor, 우라늄 산화물 및 이를 담는 pore size 3 μm 의 다공성 마그네시아 필터로 구성하였다. 반응물질인 우라늄 산화물은 반응기 상단의 공급장치를 통해 SUS conductor와 다공성 필터 사이에 충전밀도 2.8 ~ 2.9 g/cm^3 으로 공급하였다. $\varnothing 8\text{mm}$ 의 백금 튜브와 SUS conductor가 양극으로 사용되었으며, 중앙에 위치한 음극을 중심으로 120° 간격으로 세 개를 설치하였다. 기준전극으로는 LiCl 용융염계에서 비교적 안정한 백금 기준전극을 사용하였으며, $\varnothing 3\text{mm}$ 의 백금 튜브와 SUS conductor로 구성하였다.

나. 실험방법

전기화학적 금속전환 반응성 실험은 비활성 분위기 유지를 위해서 알곤기체를 흘리면서 650 °C에서 수행하였다. 우라늄 산화물과 용융염의 원료물질인 LiCl(Alpa, 99%) 500 g은 상온에서 내부반응기에 공급하였다. 상온, 300 °C 및 650 °C에서 0.5 kG 알곤 가스로 반응기를 각각 20 회 purge하여 LiCl에 흡착된 수분을 제거하였다. 수분과의 반응에 의한

LiOH 생성을 방지하기 위해서 Li₂O(Cerac, 99.5%)는 글로브 박스에서 500 g LiCl에 대해서 3 wt%(15.46 g)가 되게끔 포장한 다음, 밀폐된 비활성분위기를 유지하면서 650 °C로 유지되고 있는 내부반응기에 공급하여 LiCl-Li₂O 복합용융염을 제조하였다. 650 °C에서 3 시간을 유지하여 복합용융염이 전류공급에 의한 실험시작 전에 완전히 녹을 수 있도록 하였다. 우라늄 산화물의 금속전환특성을 규명하기 위한 전기화학적 실험기법으로는 chronopotentiometry와 linear sweep voltammetry를 이용하였다. 금속전환실험이 끝난 후에는 생성된 우라늄 금속의 재산화를 방지하기 위해서 음극부를 비활성분위기에서 일정 시간 동안 냉각한 다음 반응기로부터 분리하여 회수하였다. 회수된 우라늄 금속에 존재하는 잔류 LiCl-Li₂O-Li 용융염은 증류수와 메탄올로 세척하여 제거하였다. 상온에서 진공 건조한 우라늄은 공기분위기에서 산화에 의한 무게 증가율 측정방법(Thermogravimetry Analysis)을 이용하여 금속전환율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 우라늄 산화물의 전기화학적 금속전환

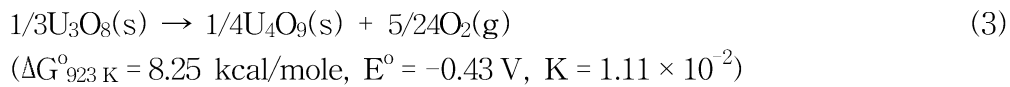
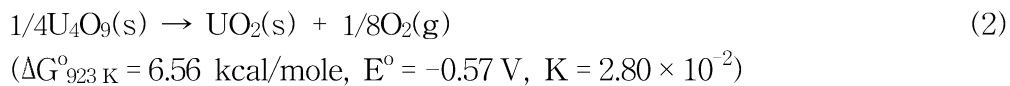
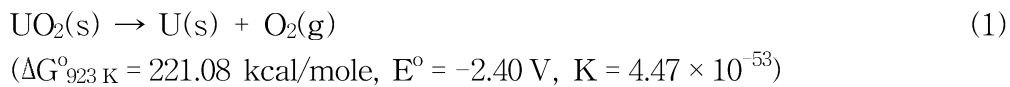
UO₂와 U₃O₈을 대상으로 전기화학적 금속전환 실험을 수행하였다. 우선, 반응시스템에서 우라늄 산화물의 환원전위를 측정하기 위해서 linear sweep voltammetry 실험을 수행하고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. UO₂와 U₃O₈의 환원전위 측정은 각각 3 wt% Li₂O, 200 g LiCl 및 30g의 우라늄 산화물을 초기 반응물로 공급한 조건에서 수행하였으며, Li₂O의 경우에는 3 wt% Li₂O와 200 g LiCl을 초기 반응물로 공급한 조건에서 환원전위 측정을 수행하였다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 세 경우 모두 셀전위가 Li₂O의 평형 분해전위인 ~ -2.5 V에 이르면서부터 환원에 기인하는 전류증가가 관찰되었다. 이를 통해서, 우라늄 산화물의 금속전환은 우선 음극부에서 Li₂O가 전해환원되어 Li를 생성하고, 이 Li가 우라늄 산화물과 화학적으로 반응하여 우라늄 금속을 생성하는 과정으로 반응이 진행됨을 추정할 수 있었다. 환원전압값이 ~ 2.5 V에 도달하기 전에도 어느 정도의 전류가 흐르는 것이 관찰되었는데, 이는 반응 시스템의 구조재로 사용된 SUS 304의 재질 주성분이 Fe, Ni 및 Cr 산화물이고 이들의 이론적 환원전위가 $-0.8 \sim -1.5$ V인 점으로 설명할 수 있다. 반응시스템의 규모에 비해서 실험에 사용한 potentiostat(Wona Tech. WMPG 1000)의 용량은 5 A이어서 한계전류값은 측정할 수 없었다.

실제로 우라늄 산화물을 전기화학적으로 금속전환시키는 반응성 실험을 수행하기 위해서 chronopotentiometry(0.8 A) 기법을 이용하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 불순물들이 환원되는 초기 구간을 지나면, linear sweep voltammetry에서 측정된 셀 전위값과 비슷한 ~ -2.5 V 도달하면서부터 환원반응이 진행되는 것으로 판단되었다. 또한 반응시간의 경과와 함께 백금 양극표면에서의 산화층 형성과 용융염내 Li₂O 농도감소에 의해서 양극의 전위가 증가하고 이로 인해서 셀 전위가 점점 - 방향으로 이동해감을 실험적으로 관찰하였다. U₃O₈을 전기화학적으로 금속전환하는 경우, 백금 양극의 전위가 ~ 1 V에 달

했을 때 전류 공급을 중단하고 650 °C에서 5 시간 더 유지시킨 다음 열중량 분석법으로 측정된 결과, 우라늄의 금속전환율이 99% 이상이었다.

나. 우라늄 산화물의 열역학 분석

전기화학적 금속전환 반응에 대한 열역학적 분석을 수행하였다. 우선 문헌에서 조사한 상수값과 $\Delta G^{\circ}_T = A + BT\log T + CT$ 식을 이용해서, 온도에 따른 반응 자유에너지 값의 변화를 계산하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.⁶⁾ 그리고 650 °C에서의 $\Delta G^{\circ}_{923\text{ K}}$, 평형전위(E), 평형상수(K) 등을 계산한 결과는 아래 반응식들에 나타내었다. 평형전위와 평형상수는 각각 $\Delta G^{\circ}_T = -nFE$ 와 $\Delta G^{\circ}_T = -RT\ln K$ 관계식을 이용해 구했다. 계산은 이상상태를 가정하고, 생성되는 U 1몰을 기준으로 수행하였다.



비활성분위기에서 촉매제의 매개없이 우라늄 산화물이 산소를 잃고 금속으로 전환되는 과정은 Fig. 5에서 알 수 있듯이 열역학적으로는 불가능하다. 비록 반응온도가 상승함에 따라서 반응의 자유에너지값이 점점 감소하기는 하지만, 전기화학적 금속전환공정의 반응 온도인 650 °C에서는 반응의 자유에너지 값이 양의 값을 가지고 있으며, 이는 금속전환반응이 비자발적 반응임을 제시한다. 그런데, U_3O_8 과 U_4O_9 이 각각 U_4O_9 과 UO_2 로 전환되는 과정은 UO_2 가 U로 전환되는 과정에 비해서 낮은 자유 에너지값을 가지고 있다. 특히, 본 금속전환반응 시스템에서는 비활성분위기 유지를 위해서 알곤 기체를 흘려주면서 반응을 진행시키므로, 실제 반응시스템에서의 평형은 식 (2)와 (3)의 평형상수값이 제시하는 것보다 훨씬 오른쪽으로 치우쳐 있을 것이다. 앞서 기술한 것처럼, 우라늄 산화물의 금속전환은 음극부에서 Li_2O 가 전해환원되어 Li를 생성하고, 이 Li가 우라늄 산화물과 화학적으로 반응하여 우라늄 금속을 생성하는 과정으로 반응이 진행된다고 추정된다. 그런데, 반응 도중에 U_3O_8 이 U_4O_9 중간체를 거쳐 UO_2 로 전환되면, 이 또한 전기화학적 금속전환공정에서 UO_2 와 U_3O_8 이 비슷한 금속전환특성을 나타내는 현상을 설명할 수 있을 것으로 판단하였다.

한편, TiO_2 가 고온 용융염에서 직접 Ti로 전해환원된다는 문헌보고가 있다.⁷⁾ 우라늄 산화물의 경우에도 그 전해환원에 필요한 평형전위는 반응식 (1), (2), (3)에 나타내었듯이

650 °C에서의 Li₂O의 전해환원 평형전위 2.47 V보다 오히려 낮다. 그러나, 우라늄 산화물이 직접 전해환원된다는 구체적인 증거는 아직까지 밝혀내지 못한 상태이며, 또한 우라늄 산화물이 직접적으로 전해환원되는 반응의 활성화 에너지 장벽은 무척 클 것으로 예측되고 있다. 이에 대한 보다 심도있는 연구는 후속연구로서 수행될 것이다.

다. 비활성분위기에서 U₃O₈의 UO₂로의 전환

비활성분위기에서 U₃O₈이 UO₂로 전환되는지에 대한 검증실험을 수행하였다. 비활성 분위기 유지를 위해서 알곤기체를 흘려주는 650 °C 반응온도 조건에서, 반응기에 LiCl 300 g과 U₃O₈ 30 g을 넣고 200 rpm으로 교반하였다. 이때 전류는 공급하지 않았으며, 우라늄 산화물의 상변화를 관찰하기 위해서 5 시간마다 시료를 채취하여 XRD 분석을 수행하였다. Fig. 6에 나타내었듯이, 반응시간 5 시간 경과시에는 U₃O₈과 UO_{2.25}(U₄O₉)만이 존재하였으나, 반응이 진행됨에 따라, U₃O₈ 상은 사라지고 UO₂ 상만이 존재함을 관찰하였다. 문헌에 의하면 U₄O₉는 1123 °C의 이상의 온도에서 UO_{2+x}와 UO_{ca2.6}으로 분해된다고 한다.⁸⁾ 그러나, 본 연구의 실험결과에 의하면, LiCl-Li₂O 용융염계에서는 650 °C에서도 U₃O₈이 UO₂로 전환될 수 있음을 알 수 있고, 이를 통하여 전기화학적 금속전환공정에서 UO₂와 U₃O₈이 비슷한 금속전환특성을 나타내는 현상을 설명할 수 있었다.

$$D = \frac{K\lambda_x}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

D = grain 크기, K = dimensional constant, 2θ = 회절각
λ_x = X-ray radiation의 파장, β = 회절피크의 FWHM

한편, 식 (4)에 나타낸 Sherrer 식에 의해서 우라늄 산화물의 평균 grain 크기를 계산하였다. 그 결과, 반응시간 5 시간 경과시의 U₃O₈의 grain 크기는 374 nm이고, 10 시간, 15 시간, 20 시간 경과시의 UO₂의 grain 크기는 각각 359, 291, 344 nm이었다. 따라서, 측정 오차를 감안한다면 우라늄 산화물의 grain 크기는 상변화와 반응의 진행에 의해서 변화하지 않음을 알 수 있다.

4. 결론

한국원자력연구소에서 수행되고 있는 사용후핵연료 관리이용기술개발(Advanced Spent Fuel Conditioning Process) 연구의 일환으로 UO₂와 U₃O₈의 전기화학적 금속전환에 관해서 비교·연구한 결과, 이들이 비슷한 금속전환특성을 나타냄을 확인하였다. LiCl-Li₂O 용융염계에서 UO₂와 U₃O₈는 Li₂O의 환원전위와 비슷한 ~-2.5 V의 셀전위에서 금속으로 전환되었으며, 이때 음극부의 다공성 마그네시아 필터에 담겨 있는 우라늄 산화물은 음극에서 전해환원된 Li와의 화학적 반응에 의해서 금속으로 전환되었다. 또한, 열역학적 장

벽에도 불구하고 U_3O_8 은 650 °C, LiCl-Li₂O 용융염계에서 알곤기체를 흘리면서 반응을 진행시키면 $UO_{2.25}$ 를 거쳐 UO_2 로 상전환됨을 확인하였으며, 이를 통해서 전기화학적 환원에서 UO_2 와 U_3O_8 이 비슷한 금속전환특성을 나타내는 원인을 규명하였다. 반응속도론적 측면에서 UO_2 와 U_3O_8 의 전기화학적 금속전환특성을 비교하는 연구는 후속연구로서 수행될 것이다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부의 원자력 중장기 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음.

5. 참고문헌

1. J. J. Laidler, "Pyrochemical Processing of DOE Spent Fuels", *Proc. Topl. Mtg. DOE Spent Nuclear Fuel-Challenges and Initiatives*, p. 188. Salt Lake City, Utah (1994).
2. J. P. Ackerman, T. R. Johnson, L. S. H. Chow, E. L. Carls, W. H. Hannum, and J. J. Laidler, "Treatment of Wastes in the IFR Fuel Cycle", *Prog. Nucl. Energy*, **31**(1/2), 141 (1997).
3. J. J. Laidler, E. D. Collins, J. Duguid, R. N. Henry, J. Hill, E. J. Karell, S. M. McDeavitt, M. Thompson, M. A. Williamson, and J. L. Willit, "Chemical Partitioning Technologies for an ATW System", *Prog. Nucl. Energy*, **38** (1-2), p. 65-79 (2001).
4. S. W. Park, H. S. Park, C. S. Seo, J. M. Hur, and Y. S. Hwang, "Development of Advanced Spent Fuel Conditioning Process", *Proc. of the 3rd Korea-China Joint Workshop on Management of Nuclear Wastes*, Shanghai (2002).
5. C. S. Seo, W. K. Lee, D. S. Kang, S. S. Hong, J. M. Hur, and S. W. Park, "A Study on the Reduction of Uranium Oxide to Uranium Metal in LiCl Molten Salt", *Proc. of the KNS Meeting*, Kwang-Ju (2002).
6. O. Kubaschewski and C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry* 5th edition, Pergamon Press (1979).
7. G. Z. Chen, D. J. Fray, and T. W. Farthing, "Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride", *Nature*, **407**, p. 361 (2000).
8. *Encyclopedia of Chemical Technology* 3rd edition Vol **23**, p 502, John Wiley & Sons (1983).

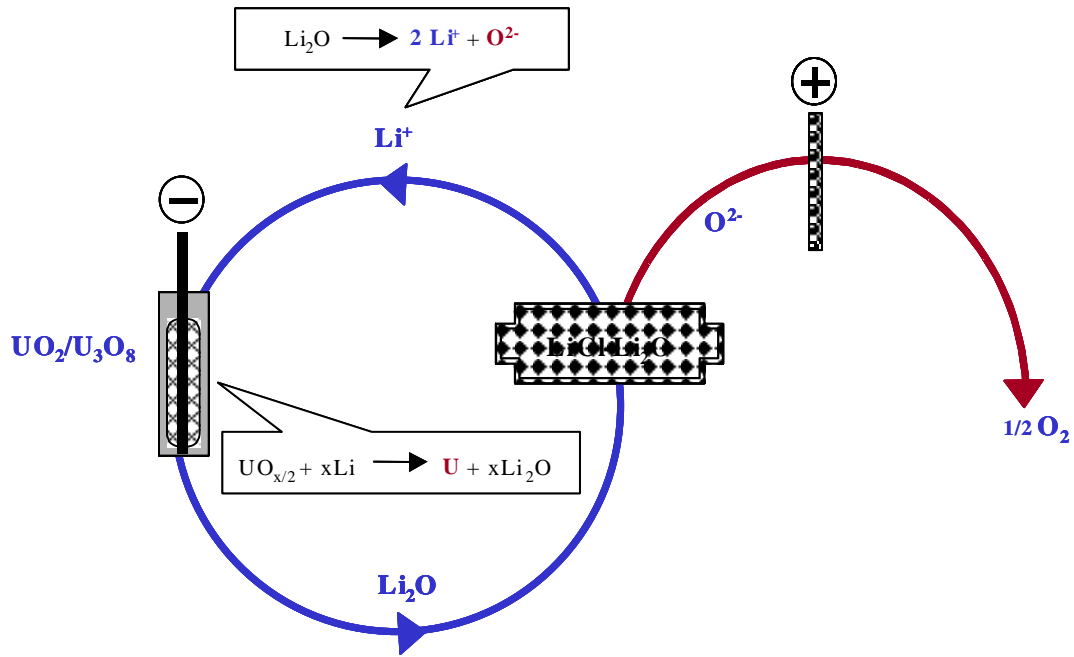


Fig. 1. Reaction mechanism of electrolytic reduction of uranium oxides to U in LiCl-Li₂O molten salt.

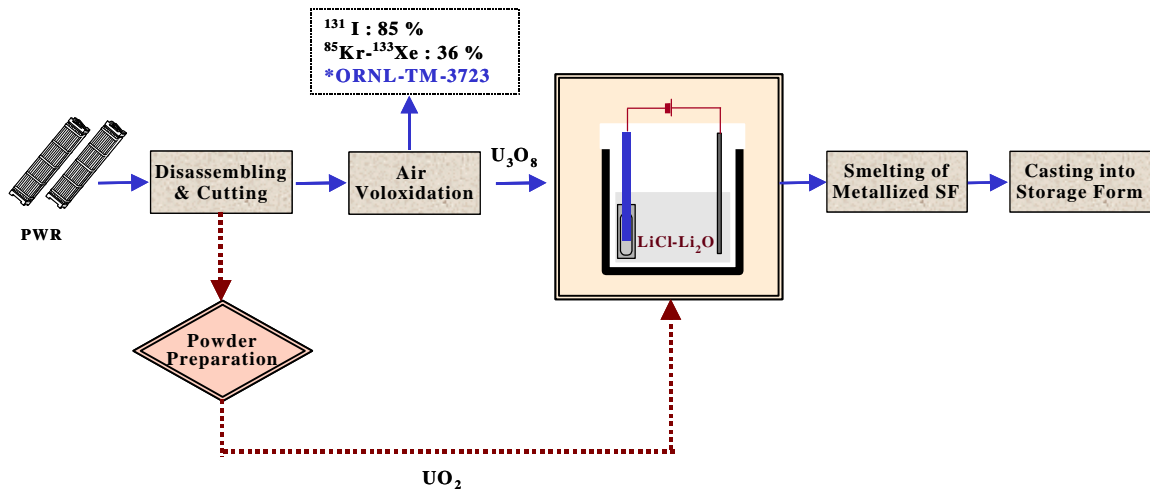


Fig. 2. Flow sheet of advanced spent fuel conditioning process.

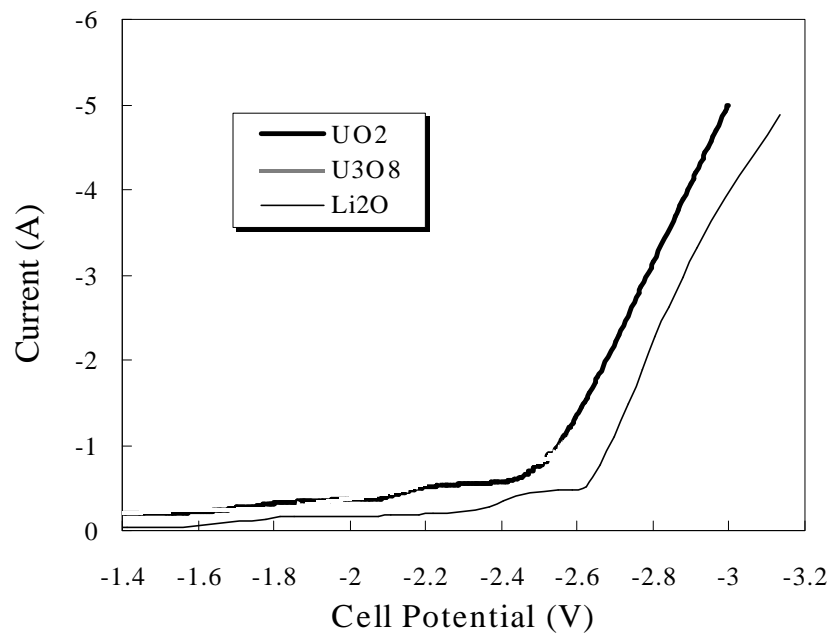


Fig. 3. Linear sweep voltammograms of Li₂O-LiCl, UO₂-Li₂O-LiCl, and U₃O₈-Li₂O-LiCl systems.

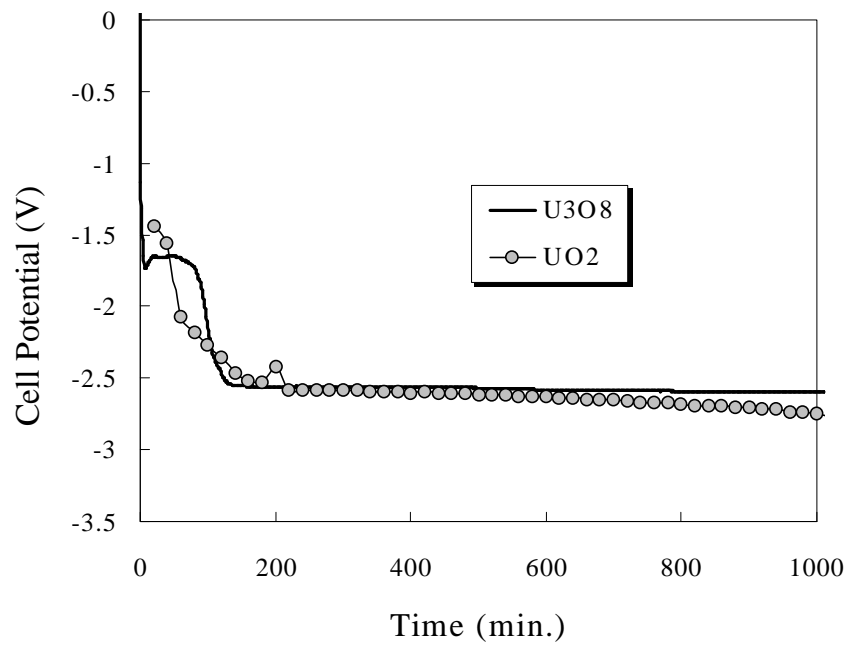


Fig. 4. Chronopotentiograms of UO₂-Li₂O-LiCl and U₃O₈-Li₂O-LiCl systems

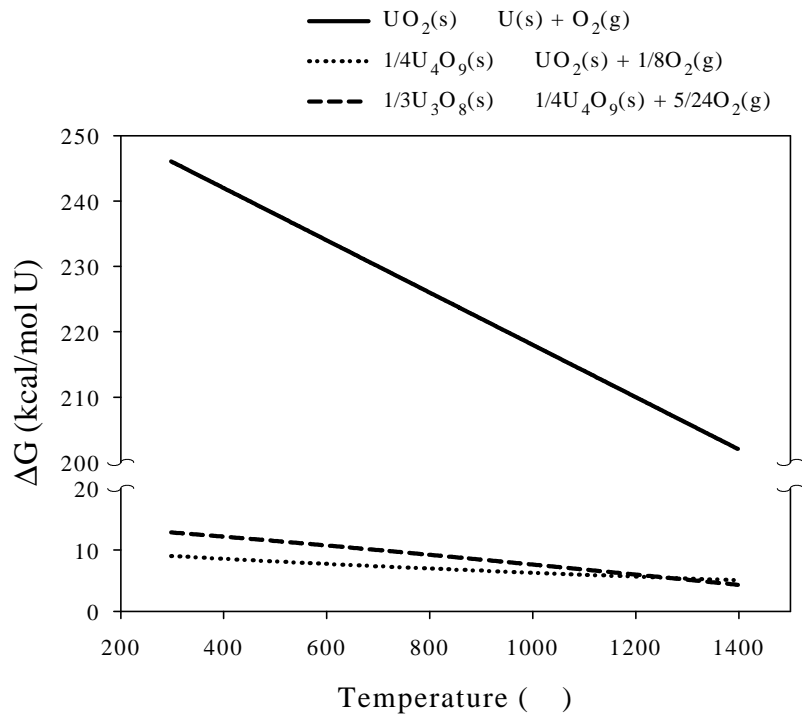


Fig. 5. ΔG_r of uranium oxides reduction at various temperatures.

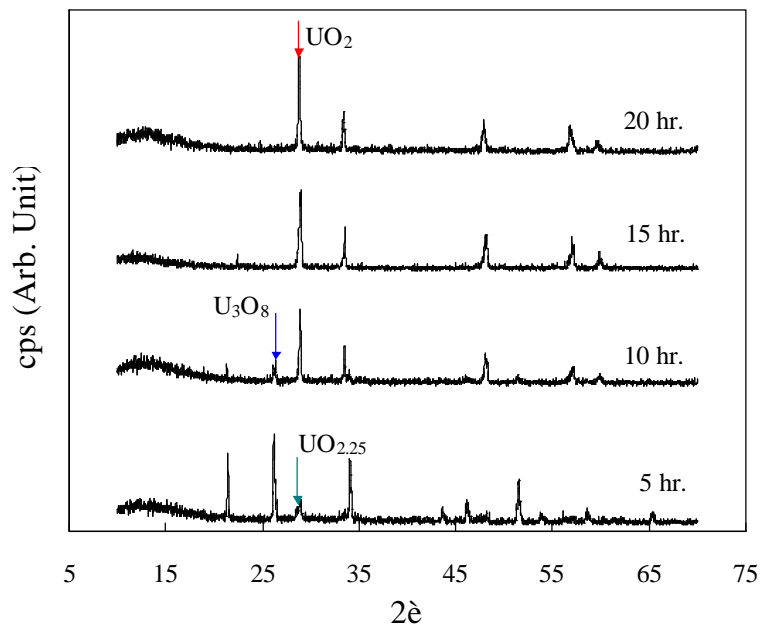


Fig. 6. XRD spectra of uranium oxides as a function of reaction time.