

염화리튬 용융염 내에서 우라늄산화물의 전기화학적 환원반응

Electrochemical Reduction of Uranium Oxides in LiCl Molten Salt

최인규, 연제원, 조영환, 박성원, 김원호
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

우라늄산화물의 전기화학적 환원반응에 대해서 설명하였으며, 리튬금속을 사용한 우라늄산화물의 환원공정과 비교하였다. 이 공정은 산화리튬으로부터 리튬금속을 재생하는 공정이 필요 없으며, 우라늄산화물의 환원을 보다 쉽게 만든다. 환원반응 생성물의 XRD 분석과 열무게 분석은 2wt%의 산화리튬을 함유하는 염화리튬 용융염 내에서 UO_2 와 U_3O_8 이 전기화학적 방법에 의해서 환원될 수 있음을 보여주었다. 전류효율과 환원율은 앞으로의 실험결과로부터 평가될 것이다.

Abstract

Electrochemical reduction of uranium oxides is described and compared with lithium direct oxide reduction process. This process can eliminate the extra lithium regeneration process and makes the uranium oxide reduction to be simple. XRD spectrum and thermogravimetric analysis of the reduction products showed that UO_2 and U_3O_8 in LiCl contained 2 wt% of Li_2O could be reduced electrochemically. Current efficiency and reduction yield will be evaluated from further experiments.

1. 서론

에너지의 대부분을 수입에 의존하고 있는 국내 실정에서 원자력은 유용하고 매력적인 에너지원임에 틀림이 없지만, 누적되는 사용후핵연료의 처리 또는 처분을 위한 대책이 수립되지 않는다면 사용후핵연료에 포함되어 있는 일부 방사성핵종들의 독성이 원자력 산업의 발목을 잡을 수 밖에 없다.

우라늄 금속과 같이 산화가 잘 되는 금속의 산화물을 직접 금속으로 환원시키고자 하

는 노력들은 대부분 실패하여 왔다. 예로서 티타늄금속은 가볍고 내부식성이 뛰어나고 자연계에 상당히 많이 존재하는 금속이면서도 복잡한 공정 때문에 널리 사용되지 못하는 금속 중 하나이다. 티타늄광석으로부터 금속으로 전환하기 위한 기존의 Kroll공정 대신에 TiO_2 를 칼슘용융염에서 전기화학적으로 환원시키는 방법이 보고되었고, 이 기술은 티타늄 금속의 활용을 촉진시킬 수 있는 기술로 평가되고 있다.¹⁾

핵확산 저항성을 갖으면서 산화물 사용후핵연료로부터 우라늄과 플루토늄을 금속으로 분리 회수하여 연료로 재활용하거나, 금속형태로 변환시켜 처분하기 위한 연구가 활발히 수행되고 있다.²⁻⁵⁾ 이 방법은 650 °C의 염화리튬 용융염 매질에서 산화물 형태의 사용후핵연료 분말과 리튬금속을 직접 반응시키는 공정이다. 한국원자력연구소에서는 산화물 형태의 사용후핵연료를 금속으로 변환시킴으로써 부피를 획기적으로 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 부수적으로 고방열핵종들이 제거됨으로서 발생하는 열량을 줄여 중간저장시설 또는 처분시설의 규모를 줄일 수 있는 연구를 수행하고 있다. 이 공정은 여러 가지 장점을 갖고 있으면서도 반응성이 큰 리튬금속을 취급하는 점, 부산물인 리튬산화물 농도의 제한과 염화리튬의 재순환 및 리튬금속의 재생이 필요하다.

이러한 단점을 보완하고 보다 효율적인 공정을 개발하기 위하여 TiO_2 를 금속으로 환원시키는 전기화학적 방법을 우라늄산화물의 환원에 적용하기 위한 예비실험을 수행하였다.

2. 실험 및 결과

2. 1. 실험방법

전기화학 실험은 EG&G 회사의 PAR273 전위조절기를 사용하였다. 우라늄산화물로는 UO_2 powder, CANDU pellet 및 U_3O_8 분말을 사용하였다. UO_2 분말은 유기고분자화합물과 혼합하여 전극을 만든 후 furnace에서 350 °C까지 서서히 온도를 올려서 유기물을 완전히 제거시킨 후 전극으로 사용하였다. U_3O_8 분말은 다공성의 MgO tube에 넣어서 사용하였고 CANDU pellet은 별도의 가공없이 환원전극으로 사용하였다. 2wt%의 Li_2O 를 함유하는 염화리튬에서 우라늄 산화물을 환원전극으로 사용하였고 탄소봉, 백금망, 금선(gold wire) 또는 glassy carbon을 산화전극으로 사용하여 650 °C에서 가열하였다. 전기분해 시간은 10시간으로 하였고, 100 - 250 mA의 전류를 흘려주면서 전위를 관찰하거나, -4.5 V의 전위를 걸어주고 얻어지는 환원전류를 관찰하였다.

2. 2. 결과 및 고찰

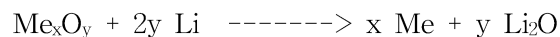
탄소전극을 산화전극으로 사용하였을 경우 산화된 탄소이온과 산소이온이 반응하여 CO_2 를 발생시킬 가능성 때문에 보다 작은 전위값에서 환원반응이 일어날 것으로 판단하여 탄소봉을 전극으로 실험한 결과, 반응이 끝난 후의 탄소봉은 큰 폭의 무게 감소를 보였으며, 용융염 내에 잠겼던 부분은 외경이 현격히 감소한 것을 육안으로도 식별할 수 있었다. 그러나 환원전위가 약 3시간 이내에 -8.0 V 이하로 떨어지면서 전위조절기의 안

전프로그램에 의해서 자동으로 중단되었다. 전위가 초기의 -4.5 V에서 -8.0 V 이하로 급격히 하락한 이유는 산화전극에서 발생한 CO₂가 용융염내에 존재하는 Li₂O와 반응하여 Li₂CO₃를 생성하여 LiCl 매질에서 침전을 형성하므로 Li₂O의 농도를 유지할 수 없기 때문인 것으로 판단되었다. 따라서 CO₂를 발생시키는 탄소봉을 산화전극으로 사용하는 것은 배제하였다. 산화전극으로 백금이나 금을 사용하였을 경우에는 산화전극이 용해되는 손상을 입었고 실험은 자동으로 중단되었다. 두 전극 모두에서 산소를 발생시키는 반응 이외에 다른 반응에 의해서 전극이 용해된 것으로 판단된다.

Glassy carbon rod를 사용하였을 경우, 탄소봉을 사용할 경우와는 달리 CO₂를 발생시키는 대신에 O₂를 발생시키는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 전기분해 도중에 glove box의 Ar 기체를 산소와 수분 흡수 column에 순환시키는 것을 중단시키면 glove box의 산소농도가 약 2 ppm에서 20 ppm 이상으로 서서히 증가하는 것으로 확인할 수 있었다. 또한 동일한 glassy carbon rod를 산화전극으로 반복하여 사용하여 누적 사용시간이 약 70 시간 이상 되더라도 무게와 부피가 모두 변하지 않았음을 확인할 수 있었다. 따라서 산화전극으로는 glassy carbon 전극이 적당한 것으로 판단되었다.

2. 3. 리튬금속에 의한 산화물 사용후핵연료의 금속 변환공정과의 비교

미국의 ANL에서 개발한 Direct Oxide Reduction (DOR) 공정은 아르곤 분위기의 650 °C 염화리튬 용융염에서 산화물 사용후핵연료 분말과 과량의 리튬금속을 반응시켜 불활성 금속, 우라늄 그리고 초우란 원소들을 금속으로 변환시키는 기술로서 반응식은 다음과 같다.



반응식에서 알 수 있는 것과 같이 이 방법은 부산물로 산화리튬을 생성하는데, 생성된 산화리튬은 금속용기의 부식을 야기시킬 뿐만 아니라 농도가 증가하게 되면 금속으로 환원된 초우란원소들이 다시 재산화될 수 있다는 보고가 있다. 따라서 산화리튬의 상한선을 3wt%로 정하고 실험을 수행하고 있기 때문에 사용하는 우라늄 산화물의 양을 증가시키면 염화리튬의 양도 증가시킬 수밖에 없는 실정이다. 또한 대규모의 우라늄산화물을 환원시킬 경우, 소모되는 리튬금속의 양도 무시할 수 없기 때문에 부산물인 산화리튬을 전기분해 시켜서 리튬금속을 회수하여 재사용 하는 것을 전제로 하고 있다.

전기화학적 방법을 사용하여 산화우라늄을 금속으로 환원시키는 방법은 산화물 형태의 사용후핵연료를 금속으로 변환시키기 위한 공정과 유사하다. 리튬을 금속형태로 직접 가해주느냐 아니면 전기화학적으로 생성시키느냐가 다를 뿐이다. 염화리튬 용융염에서 산화리튬을 전기화학적으로 환원시켜 리튬금속을 회수하는 공정은 약 60% 이상의 전류효율을 갖는 것으로 알려졌다.⁶⁾

따라서 2% 정도의 산화리튬을 함유하는 염화리튬 용융염 내에서 산화우라늄을 환원전극으로 사용하여 환원전류를 흘려주거나 환원전위를 걸어주게 되면 산화우라늄 전극 표

면에 리튬이 생성되고 생성된 리튬은 리튬금속을 사용한 기존의 공정처럼 산화우라늄과 반응하여 우라늄금속과 산화리튬을 생성하게 된다.

그림 1은 전기화학적 환원반응 mechanism을 나타낸 것이다. 환원전극과 산화전극에서 일어나는 반응은 다음과 같다.

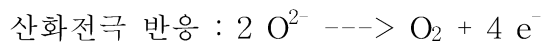
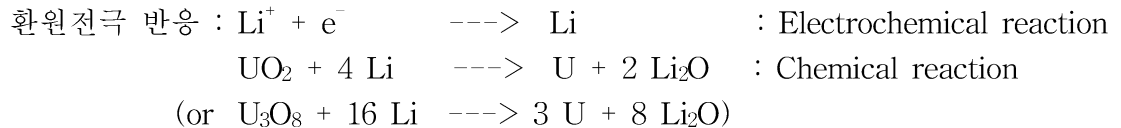


그림 1에서 볼 수 있는 것처럼 산화리튬은 전기분해 과정에서 산화우라늄의 산소를 제거시키는 촉매역할만을 수행하고 자신의 농도는 결코 증가하지 않게 된다.

그러나 650 °C의 온도에서 산화우라늄과 리튬금속의 화학반응 속도가 전기화학적 환원 반응보다 느리기 때문에 생성된 리튬금속 중의 일부는 산화우라늄 표면에 금속상태로 남아있게 되므로 산화리튬의 농도는 초기에 오히려 감소하게 된다.

전기화학적 방법의 가장 큰 장점은 리튬금속을 사용하는 기존 공정에서 사용하는 두 개의 공정 (리튬금속으로 산화우라늄을 환원시키는 공정과 부산물로 생성된 산화리튬을 전기분해시켜 리튬금속을 회수하는 공정)을 한 개의 공정으로 통합할 수 있다는 점이다. 또한 반응성이 큰 리튬금속을 직접 취급할 필요가 없으며, 환원반응 전 과정에서 초기의 산화리튬 농도보다 큰 농도를 갖지 않기 때문에 산화리튬의 높은 농도에서 야기되는 초우라늄원소들의 재산화를 염려하지 않아도 된다. 산화리튬의 농도가 증가하지 않기 때문에 산화우라늄의 양을 증가시키더라도 염화리튬의 양을 증가시키지 않아도 되므로 상대적으로 작은 용기에서 사용후핵연료를 환원시킬 수 있다는 점이다. 마지막으로 전기화학적 방법으로 생성된 리튬금속은 우라늄산화물의 표면이나 내부에서 생성되기 때문에 환원반응이 매우 용이하다. 리튬금속을 직접 사용하는 공정에서는 리튬금속(비중 = 0.534)과 우라늄산화물(UO₂의 비중 = 10.96, U₃O₈의 비중 = 8.30)의 큰 비중 차이 때문에 반응을 용이하게 만들기 위하여 비교적 빠른 교반속도를 필요로 한다.

3. 결론

전기화학적 방법으로 우라늄산화물을 금속으로 변환시키는 것이 가능하였다. 산화전극으로는 백금, 금 그리고 탄소봉보다 glassy carbon rod가 좋은 결과를 주었다. 전기화학적 방법을 사용한 환원공정은 두 개로 나누어진 기존 공정인 리튬금속에 의한 환원공정과 산화리튬의 전기분해에 의한 리튬금속 재순환공정을 통합하여 수행하는 보다 간편한 공정이다. 이 방법은 염화리튬 용융염 내 산화리튬의 농도에 의한 제한을 받지 않기 때문에 초우라늄 원소들의 재산화 염려할 필요가 없으므로 반응용기의 크기와 염화리튬의

양을 대폭 축소시킬 수 있다.

이 방법의 전류효율과 환원수율은 앞으로의 실험에서 보다 자세히 연구되어야 할 과제이며, 리튬금속과 우라늄산화물의 반응속도에 관한 연구도 함께 수행되어야 할 것이다.

후기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발기금으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

4. 참고문헌

1. G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing, "Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride", *Nature*, 407, 361-364(2000).
2. E. J. Karell, R. D. Pierce, T. P. Mulcahey, "Treatment of oxide spent nuclear fuel using the lithium reduction process", ANL/CMT/CP-89562(1996).
3. E. J. Karell, K. V. Gourishankar, L. S. Chow, R. E. Everhart, "Electrometallurgical treatment of oxide spent fuels", ANL/CMT/CP-97939(1999).
4. T. Usami, M. Kurata, T. Inoue, 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).
5. T. Usami, T. Kato, M. Kurata, T. Inoue, H. E. Sims, S. A. Beetham, J. A. Jenkins, "Lithium reduction of americium dioxide to generate americium metal", *J. Nucl. Mat.*, 304, 50 - 55(2002).
6. From private communication

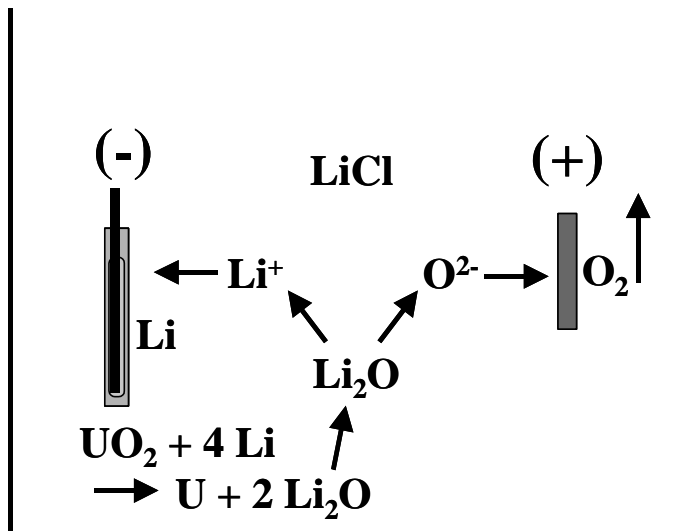


Figure 1. Electrochemical Reduction Mechanism of Uranium Oxides.