

2001 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

산화우라늄의 금속전환율 평가를 위한 산화리튬 측정

Determination of Lithium Oxide for Evaluating the Metal Conversion Rate of Uranium Oxide

연제원, 최인규, 박경균, 김원호
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

박영일
목포대학교
전라남도 무안군 청계면 도림 61

요 약

사용후핵연료 금속전환율을 산출하기 위하여 산화리튬을 “수소기체 측정법”과 “산염기 적정법”으로 분석하였다. 분석결과로부터 그로브박스 내에서 “시료무게 측정”과 “수소기체 측정” 과정은 오차가 크게 발생할 수 있는 과정으로 평가되었다. 그로브박스 내에서 200mg 시료의 무게 측정은 1.6%의 오차를 발생시켰고, 수소기체의 측정은 측정조건에 따라 측정값의 4 - 10% 크기의 표준편차를 보였다. 오차 발생단계와 그 정도를 평가하여 분석과정을 효과적으로 개선하였다.

Abstract

Lithium oxide content was quantitatively analyzed by the acid-base titration method following hydrogen gas measurement for evaluating metal conversion rate of spent nuclear fuel in DOR(direct oxide reduction) process. The main error was estimated to come from the sample weighing step in glove box and hydrogen gas measurement step. Weighing 200 mg sample in glove box gave 1.6% error, and measuring hydrogen gas showed big standard deviation equivalent to 4 - 10% value of measured hydrogen volume. The analysis process of lithium oxide was effectively improved by understanding the causes of error and its impacts.

1. 서론

산화물 사용후핵연료를 재 순환시키기 위한 목적으로 ANL(Argonne National Lab.)에서 시작된 DOR(direct oxide reduction) 공정은 산화물 사용후핵연료를 금속으로 전환시켜 연료로 재활용할 수 있을 뿐 아니라, 고방사성폐기물의 체적감소 및 다양한 형태의 사용후핵연료를 동일한 형태의 고준위 방사성폐기물로 변환시켜 처분할 수 있는 가능성을 보여주고 있다. 지금까지 칼슘, 마그네슘 금속을 이용한 환원연구가 수행되었지만, 리튬계염이 반응부생성물인 산화리튬에 대한 용해도가 크다는 이점 때문에, 최근에는 리튬금속에 의한 환원연구가 진행되고 있다¹⁻³.

이 DOR 공정에서 안전하게 공정을 관리하고 최적의 공정조건을 도출하기 위해서는 사용후핵연료가 금속으로 전이되는 정도를 정확하게 측정하는 기술확보가 선행되어야 한다. 사용후핵연료의 주성분인 산화우라늄이 U 금속으로 환원된 후에는 낮은 용해도로 인하여 용융매질에 석출되므로 화학적 방법으로 U 금속량을 결정하기는 어렵다. 그러므로 반응의 부생성물이고 리튬용융매질에서 높은 용해도를 가지고 있는 산화리튬의 농도를 “수소기체 측정법”과 “산염기적정법”으로 분석하는 방법이 전환율 산출을 위하여 제시되고 있는 방법 중 하나이다. 그러나 이 방법은 시료채취 후 모든 과정을 비활성, 무수분 환경인 그로브박스 내에서 수행하여야 한다. 그로브박스 내에는 작업 시 내부압력을 일정하게 유지시키기 어렵기 때문에 정확한 시료무게를 측정하기가 어렵고, 무수분 환경은 리튬금속 분석 시 첨가되는 물의 증기압 때문에 정밀한 수소기체 측정을 어렵게 한다.

본 연구에서는 그로브박스 내 “시료무게 측정단계”와 “수소기체 측정단계”에서 발생하는 오차를 산출하였다. 이 결과로부터 반응초기의 전환율 계산에 오류가 쉽게 발생할 수 있는 원인 등을 규명할 수 있었으며, 문제점을 파악하여 집중적인 개선이 필요한 단계에 노력을 집중할 수 있었다.

2. 금속전환공정에서의 화학분석

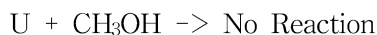
금속전환공정의 전환율 산출과 최적의 공정조건을 개발하기 위해서는, 공정조건에서 용융염 매질에 존재하는 각 화학종을 정확하게 분석하여야 한다. LiCl 용융염 매질에 존재하는 주 성분인 U, 산화우라늄(UO₂, U₃O₈), Li, Li₂O의 함량을 결정하기 위해서는 일반적으로 다음의 절차에 의해서 각각의 양을 결정하게 된다⁴⁻⁵.

(1) 시료를 메탄올에 녹이면서 발생하는 기체의 부피를 측정한다. 이 기체는 시료에 포함되어 있는 리튬금속에 의하여 발생하는 수소기체이며, 이 부피로부터 리튬의 양을 결정할 수 있다.

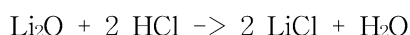
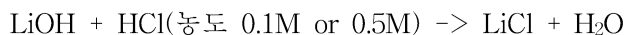


(2) 메탄올에는 시료 중의 Li, Li₂O 그리고 매질인 LiCl 가 녹으나, U 과 산화우라늄은 녹지

않는다. 그러므로 메탄올 세척으로 우라늄과 산화우라늄을 Li 화합물로부터 분리할 수 있다.

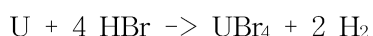


(3) 메탄올에 녹아서 분리된 Li 화합물(LiOH, Li₂O) 함유용액은 염산으로 적정되어, 금속 Li 과 Li₂O 총량을 결정할 수 있다. 이 값에 (1)에서 구한 금속 Li 의 값을 빼면 순수한 산화리튬의 양이 결정된다.

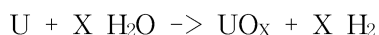
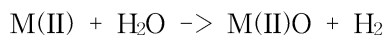


(4) 고체로 분리된 금속 U과 산화우라늄의 총량은 감마선(U-235: 186 KeV)으로 산출한다.

(5) 금속 U, 산화우라늄 혼합물에 HBr을 가하여, 발생하는 수소기체 부피로부터 금속 U을 정량한다. (4)에서 얻은 총 우라늄 양과 비교하면, 산화우라늄의 양도 결정할 수 있다.



리튬정량을 위하여 메탄올을 사용한다. 이것은 시료 내에 이온화가 되기 쉬운 금속이 존재하면 물을 첨가하였을 때 금속이 산화되면서 수소기체를 발생하므로 리튬정량에 오차를 유발시킨다. 이러한 이유로 우라늄이 다량 존재하는 시료는 그것의 정확한 리튬정량을 위하여 물 대신 메탄올을 사용한다.



그러나 본 실험에서는 취급하는 시료는 전환율을 측정하기 위하여 용융부분에서 취하였으므로 우라늄 함량은 우라늄의 용해도 수준인 100 -300 ppm 의 극히 낮은 값으로 분석되었다. 그러므로 이 연구에서는 금속 Li 정량에 물을 사용하였다.

3. 실험

분석을 위한 용융염 시료는 약 200mg - 500mg 단위로 그로브박스 내부에서 준비하였다. 시료무게는 Mettler PM480 전자저울로 mg 단위까지 측정하였고, 무게측정 후 수소발생량 측정을 위해 소형 vial(1.5 ml)에 밀봉되어 측정셀로 옮겼다. 수소발생을 위하여 주입되는 물로 인하여 발생하는 압력변화를 최소화하기 위하여, 실험 전에 측정셀 내부를 수분으로 젖혔다. 수소발생반응 직전, 압력릴리즈 밸브를 여닫아 측정셀 내부의 압력을 외부 대기과 동일하게 맞추었다. 그 후 직접 시료에 Metrohm 자동뷰렛으로 물 2cc를 주입한 후 발생하는 수소기체를 수소기체 측정장치(그림 1)를 이용하여 측정하였다. 수소기체측정이 끝난 시료는 0.1 M 염산으로 적정하여 용액 중에 함유되어 있는 리튬산화물과 수산화물의 양을 결정하였다. 모든 실험은 25°C(±2°C) 환경에서 수행되었다.

4. 결과 및 토의

그로브박스 내부는 주변 온도 변화와 그로브 사용으로 인한 압력변화를 피할 수 없다. 그러므로 그로브박스 내부에서 사용되는 수정진동자 방식의 저울은 시료측정 전후의 압력변화

로 인하여 무게측정에서 오차를 준다. 표 1은 그로브박스 내부의 압력변화에 의해서 저울 눈금의 변화를 보여주고 있다. 10 mmH₂O(=1/100 기압)의 작은 압력변화는 저울에 1mg의 변화를 주므로, 시료를 양이 적을수록 큰 오차를 유발하게 된다.

표 2는 160 - 550 mg 무게범위의 시료에 대하여 그로브박스 내, 외부에서 5회 씩 측정된 무게의 평균값과 표준편차를 비교한 도표이다. 그로브박스에서의 작업이 평균값에는 큰 차이가 보여주지 않으나, 측정값은 상당히 분산되어 있음을 나타내고 있다. 예를 들어 200mg 시료를 그로브박스 내에서 측정하였을 때, 무게 값의 표준편차(σ)를 1.6으로 보다면, 측정값에 신뢰성(2σ , 95.4%)를 주기 위해서는 3.2 mg, 시료무게를 기준으로 $\pm 1.6\%$ 의 오차를 허용해야 한다. 이것을 그로브박스 외부에서의 측정이 허용하는 $\pm 0.05\%$ 와 비교하면, 그로브박스에서의 무게측정이 최종 분석결과에 상당한 오차를 줄 수 있음을 보여준다.

우리 연구팀은 수소기체의 발생량으로부터 용융염 시료 중 리튬함량이 조건에 따라 0.07 - 0.25 wt % 범위 내에 있음을 측정하였다. 그리고 측정된 리튬 양의 표준편차는 리튬 양에 대하여 4 - 10 % 범위의 값을 가지고 있었다. 이 편차는 화학분석법에서는 상당히 큰 값이지만, 리튬의 양을 측정하는 주요 목적이 산화리튬을 적정법으로 정량할 때 리튬금속이 주는 오차를 줄이는 것이므로, 용융염에 산화리튬이 어느 정도 존재하는, 즉 전환반응이 상당히 진행되었을 때는 상대적으로 리튬의 영향이 줄어들어 리튬측정에서 나타나는 큰 편차의 영향이 상당히 줄어든다. 반면에 산화리튬의 양이 적은 반응초기에는 리튬금속의 영향이 상대적으로 커질 수 있다. 이러한 원인으로 전환반응 초기에 전환율이 시간에 대하여 오히려 감소되는 잘못된 결과가 도출되기도 하였다.

이상과 같은 최종 분석결과에 미치는 측정 단계별 오차의 정도를 파악함으로써, 집중적인 개선이 필요한 단계를 인지하였고, 무게 측정법 개선과 수소기체 측정장치의 개량으로 측정 오차를 위에서 언급한 값으로 줄일 수 있었다. 그림 2는 산화우라늄(U₃O₈)을 리튬으로 환원시키는 금속전환반응에서 반응시간에 따라 산화리튬(최고 예상 농도 3.0 wt%)의 변화를 도시한 그림이다. 그림으로부터 시간에 따른 전환율이 선형적으로 증가하고 있다는 것을 쉽게 이해할 수 있다. 산화리튬을 분석하는 방법 자체 내에는 피하기 어려운 오차발생 단계를 가지고 있으나, 그것을 파악하고 줄임으로써 실험결과해석의 어려움을 최소화하였다.

5. 결 론

- 그로브박스 내에서 시료무게의 측정은 1.6 % 이내의 오차를 주었다.
- 수소기체 측정법으로 리튬총량이 1.0 mg 이하의 시료에 대한 리튬함량을 결정하였다.
- 산화리튬의 농도가 낮은 반응초기의 전환율을 정확하게 산출하기 위해서는 수소발생량을 정밀하게 측정할 수 있는 방안을 모색해야 한다.

후 기

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

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. 일본 전력중앙연구소 보고서, T99088 (1999).
5. 일본 전력중앙연구소 보고서, T99089 (1999).

압력차(mmH ₂ O)	-50	-20	0	20	50
무게차(mg)	3	2	0	-2	-4

표 1. 그로브박스 내부 압력변화에 따른 저울의 편차

평균값(외부)/mg	표준편차(외부)	평균값(내부)/mg	표준편차(내부)
167.32	0.045	167.8	1.64
244.58	0.084	246.4	0.89
377.08	0.045	376.2	2.05
464.84	0.055	465.8	1.92
555.76	0.055	554.8	1.30

표 2. 그로브박스 내, 외부에서 측정된 시료무게의 평균값과 표준편차

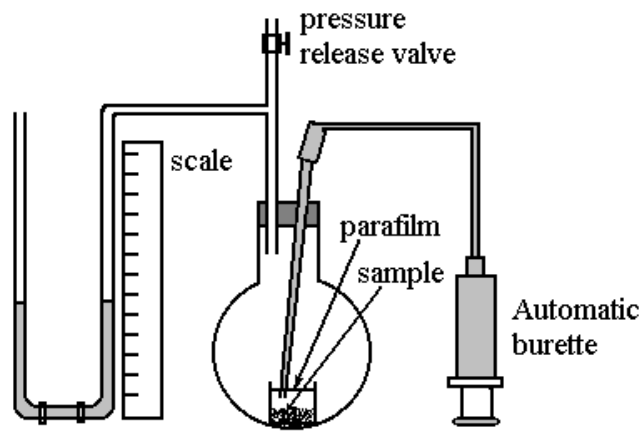


Fig 1. 기체 발생량 측정장치의 개략도

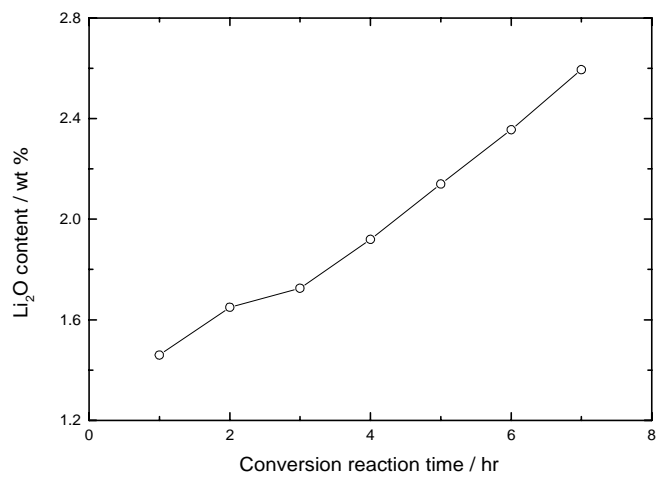


Fig 2. 금속 전환반응시간에 따른 산화리튬 생성량 변화
(산화리튬 최대 예상 함량 3.0 wt %)