

4. 미국의 전식공정 기술개발III (전기화학 환원공정)

4.1. 서론

1990년대 미국 Argonne 연구소에서는 사용후핵연료의 악티나이드 산화물들을 환원시키기 위하여 용융염에 기반한 리튬 환원 공정을 개발하였다. 이 공정에서 환원 과정은 650 °C의 용융 LiCl에서 진행되며 악티나이드 산화물의 환원 과정에서 발생하는 Li₂O는 용융염에 용해된다. 환원 공정과 연계된 리튬 금속 회수 공정에서 환원제인 리튬 금속이 전해 회수 되어 환원 공정에 공급된다. 따라서 리튬 공정은 두개의 반응기가 필요한 공정이 된다. 다음 단계의 공정 개발은 이 두 반응을 하나의 반응기에서 구현하는 것을 목표로 진행되었다. 이러한 의도로 향상된 공정은 하나의 반응기에서 염에 용해되는 Li₂O의 전기화학적 분해와 금속 산화물의 환원을 동시에 유발시키기 위한 전극의 배치와 용융염 전해조를 활용하였다. 이 공정에서 산소를 발생시키는 전극에 의해 전해질 내의 산화물 농도를 적절한 수준으로 유지할 수 있다. 리튬 금속은 화학 반응 영역에서 생성되며 이 경우 전기화학적으로 생성된 리튬과 금속 산화물 사이에 화학 반응이 발생한다.

최근에는 금속 산화물이 리튬 금속을 생성하지 않는 조건에서도 직접 환원되는 것이 실험적으로 관찰되었다. 이 직접환원 메카니즘은 사용후핵연료를 담고 있는 바구니 형태의 용기가 음극의 일부이며 음극 전위가 리튬 전착 전위 보다 양극성(anodic)이고 연료 바구니의 금속 산화물의 환원 전위 보다 음극성(cathodic)인 측면에서 리튬이 생성되는 메카니즘과 다르다. 이 메카니즘은 전해질 내의 산화물 농도에 따라 다소 변하지만 리튬 전착 전위가 금속 산화물의 환원 전위 보다 음극성이라는 것에 착안한 것으로 공정 조건이 안정적으로 유지된다면 리튬 금속의 생성 없이 금속 산화물을 환원시킬 수 있는 기술이다.

4.2. 열역학적 분석

리튬은 환원성이 매우 강한 금속으로 용융염에 기반하는 리튬 환원 공정은 넓은 범위의 금속 추출 공정에 활용될 수 있다. 그러나 희토류 산화물들과 같은 일부 산화물들의 환원을 위해서는 용융염에 용해되어 있는 산화물의 농도가 낮아야하는 제약이 존재한다. Table 4.1은 순수한 고체 Li₂O를 표준상태로 하였을 때 계산된 최대 Li₂O 활동도로서 각각의 산화물들은 650 °C에서 표에 제시된 Li₂O 활동도 이하의 조건에서 환원된다. 계산은 더 낮은 산화수를 갖는 물질과 Li₂O와 산화물 사이에 발생하는 혼합 산화물과 같은 안정적인 중간 물질이 존재하지 않는다는 가정에 의해 수행된 것이다. Table 4.1에 따르면 UO₂의 환원은 Li₂O의 활동도에 영향을 받지 않는다. 그러나 Pu₂O₃와 Am₂O₃를 환원시키기 위해서는 Li₂O의 활동도가 0.4 보다 낮아야한다. LiCl에 대한 Li₂O의 용해도인 11.9 mol% (8.7 wt%)에 의해 계산된 활동도 계수 8.4를 이용하면 이 농도는 약 4.6 mol% (3.3 wt%)가 된다. 이러한 제한 조건은 Nd₂O₃, Ce₂O₃ 및 La₂O₃와 같은 희토류 산화물에 대해서는 더욱 심해지며 Li₂O의 활동도가 0.01 이하인 것을 Table 4.1에서 알 수 있다. Table 4.1에서 가장 환원시키기 어려운 산화물은 Y₂O₃로 Li₂O의 활동도가 0.0001 이하여야만 한다.

Table 4.1 Maximum Li₂O activity limit for reducing metal oxides at 650 °C

Reaction	Standard Free Energy of Reaction, ΔG_r° (650°C), J/mole	Maximum Li ₂ O Activity, a_{Li_2O} , Limit at 650°C
UO ₂ (s) + 4 Li (salt) = U (s) + 2 Li ₂ O (salt)	-28890	1
Pu ₂ O ₃ (s) + 6 Li (salt) = 2 Pu (s) + 3 Li ₂ O (salt)	18800	0.4
Am ₂ O ₃ (s) + 6 Li (salt) = 2 Am (s) + 3 Li ₂ O (salt)	23180	0.4
Nd ₂ O ₃ (s) + 6 Li (salt) = 2 Nd (s) + 3 Li ₂ O (salt)	113885	0.007
Ce ₂ O ₃ (s) + 6 Li (salt) = 2 Ce (s) + 3 Li ₂ O (salt)	101525	0.012
La ₂ O ₃ (s) + 6 Li (salt) = 2 La (s) + 3 Li ₂ O (salt)	96705	0.015
Y ₂ O ₃ (s) + 6 Li (salt) = 2 Y (s) + 3 Li ₂ O (salt)	203780	0.0001
HfO ₂ (s) + 4 Li (salt) = Hf (s) + 2 Li ₂ O (salt)	19870	0.3

Figure 4.1은 여러 온도와 Li₂O 활동도에 따른 Li₂O 및 LiCl의 분해 전위 계산 결과를 나타내고 있다. Li₂O의 분해 전위는 Li₂O 활동도에 크게 의존하는 반면 LiCl의 분해 전위는 가상적으로 Li₂O 활동도에 무관한 것으로 나타났다. 그 결과 Li₂O의 낮은 활동도 영역에서는 Li₂O의 분해전위가 LiCl의 분해전위에 접근하게 된다. 따라서 낮은 Li₂O 영역에서 운전하는 것은 양극에서 염소를 산소와 함께 발생시킬 가능성이 있게 된다. 그러므로 특히 낮은 Li₂O 활동도 영역에서 운전할 경우 전극 전위를 감시하기 위한 기준 전극의 사용이 더욱 필요하게 된다. Figure 4.1에 의하면 LiCl과 Li₂O의 상대 분해전위는 온도에 의해 크게 의존하지 않는 것으로 나타났다.

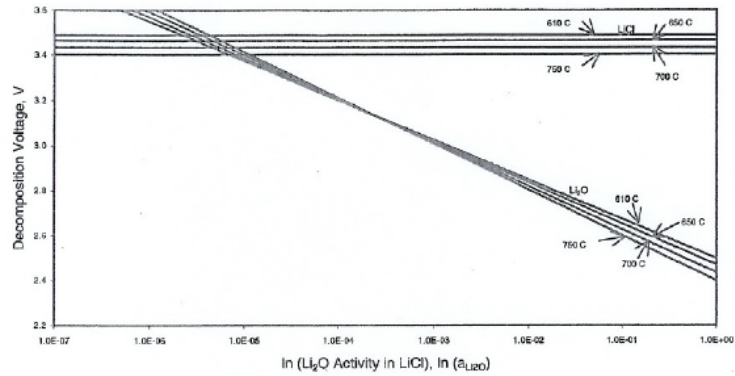
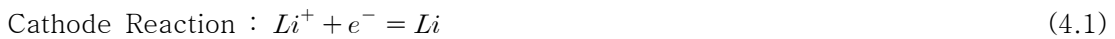


Figure 4.1 Calculated decomposition voltages for Li₂O and LiCl

4.3. 공정 메카니즘

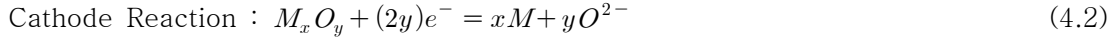
전기화학에 의한 직접 환원 메카니즘은 환원과 화학반응이 동시에 발생하는 공정과 다소 상이하다. 동시 공정에서는 환원제 금속인 리튬 금속이 전기화학적으로 음극 주변에서 생성된다. 이 때 음극에서 발생하는 전기화학 반응은 리튬 금속의 전착 반응이다.



전기화학적으로 생성된 리튬 금속은 금속산화물과 화학반응을 일으켜 금속산화물을 환원

시킨다.

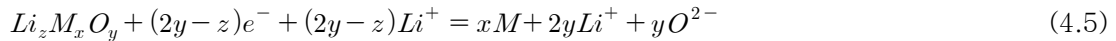
반면, 직접 전기화학 환원 공정에서의 음극 반응은 금속산화물 M_xO_y 의 금속이 환원되는 것이다.



금속 원소의 환원은 리튬 금속의 전착 보다 음극성 전압에서 발생하며 금속 산화물이 전자에 의해 환원 되어 리튬 금속과 같은 환원제가 필요하지 않게 된다. 금속 산화물의 산소 이온은 전해질에 용해되어 금속 성분을 남기고 음극을 떠나 양극에서 기체로 제거된다.



음극에서 발생할 수 있는 중간 생성물의 반응은 다음과 같다.



위 반응에 의해 금속산화물에 포함된 리튬은 금속산화물의 전도도를 향상시켜 환원 반응을 쉽게 할 수 있는 것으로 여겨진다.

4.4. 직접 전기화학 환원 실험 및 결과

Figure 4.2는 직접 전기화학 환원 실험에 사용된 반응기의 개략적인 모습을 보여주고 있다. 이중 도가니는 각각 스테인레스 스틸과 고밀도 MgO로 구성되어졌으며 전해질의 조성은 $LiCl-1 \text{ wt\% } Li_2O$ 로 만들어졌다. 양극으로는 직경 1.5 mm인 백금을 사용하여 전극면적은 1 cm^2 이 되도록 하였다. 음극은 직경 1.3 cm에 길이 2.2 cm인 원주 형태의 연료 바구니로 초기에 UO_2 chip을 약 15g 충전하여 실험하였다. 연료 바구니 형태 음극은 40-mesh 스테인레스 스틸로 325-mesh를 내부에 감았으며 약 $45 \mu\text{m}$ 크기의 입자를 담을 수 있다. 실험에서는 $45 \mu\text{m}$ 에서 5 mm 사이의 UO_2 chip이 사용되었다.

기준 전극은 두개를 사용하였으며 각각 음극과 양극의 전위를 측정하는데 이용되었다. 기준 전극은 다공성 플러그로 끝은 막은 고밀도 MgO 튜브에 금속-금속산화물로 제작되었다. 구리 튜브가 용융염 위 기체층에서 산소를 제거하는 라인으로 사용되었다. 실험은 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 비활성 헬륨 분위기에서 정전류 조건에서 수행되었으며 전류는 산소 발생율을 최대로 하며 염소 기체 발생을 최소로하는 수준에서 결정되었다.

Figure 4.3(a)와 (b)는 전형적인 UO_2 직접 전기화학 환원 실험 1 A 정전류 조건에서의 셀 전위를 나타내고 있다. Figure 4.3(a)은 초기 환원 거동을 보여주고 있다. 약 4시간 운전에서 음극 전위가 갑자기 300 ~ 500 mV 떨어지는 것이 발견되었다. 이것은 모든 실험

에서 동일하게 관찰되는 거동으로 리튬 전착을 위한 전위보다 양극성 조건에서 리튬 전착 전위로 이동하는 것으로 판단된다. 초기에 음극 전위는 리튬 전착 전위 보다 양극성을 갖고 있으며 음극에서는 우라늄의 환원과 UO_2 격자에서 용융 전해질로의 산소이온의 용해가 동시에 발생하는 반응이 발생한다. 결국 산화물 분말 표면에 금속 우라늄이 형성되어 산소이온의 제거가 어려워지며 산화물 분말의 크기가 작아짐에 따라 우라늄의 환원 속도를 떨어뜨린다. 산소이온의 축적은 과전압을 유발시켜 음극전위를 리튬 환원 전위로 떨어뜨리게 된다. 이와 같은 조건에서 리튬 전착 반응이 셀 전류의 대부분을 차지하게 된다.

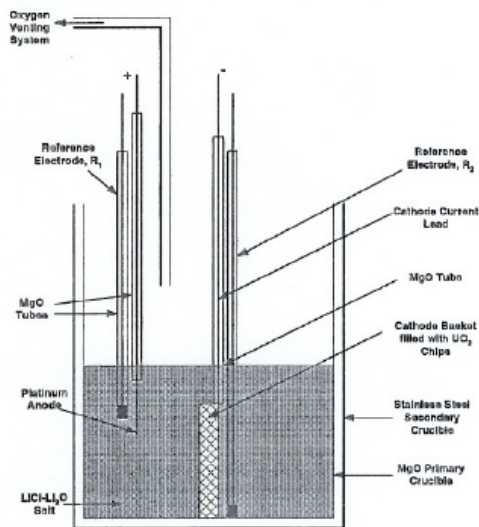
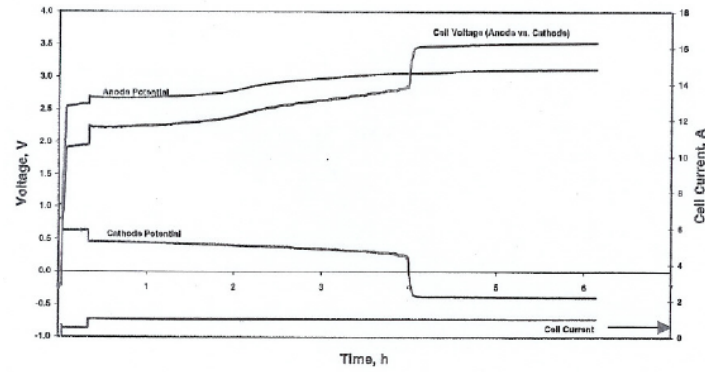


Figure 4.2 Schematic of the test cell for electrochemical reduction of UO_2 .

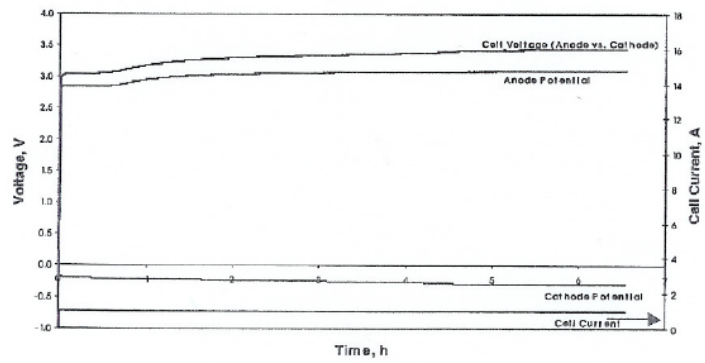
셀의 전류가 상대적으로 높게 유지되면 전압 거동은 Fig. 4.3(b)와 같이 나타나며 음극 전위는 리튬의 생성 전위에 머무르게 된다. 이 공정 조건이 지속되면 리튬 생성 속도가 우라늄 산화물의 환원 속도 보다 빠르게 나타나게 되면 전해질 내의 산소 농도가 감소하는 결과로 이어진다. 이 현상은 양극에 반영되어 산소 이온 농도가 낮아짐에 따라 양극 전위가 상승하게 된다. 또한 이와 같은 조건에서는 리튬 금속의 자유로운 방울들이 생성되어 산소를 소비하여 셀 전류 효율을 떨어뜨리게 된다. 전체 공정에서 환원은 두 가지 메커니즘으로 발생한다. 첫 번째는 전기화학적 환원에 의해 우라늄 원소의 직접 환원되는 것이며 두 번째는 전기화학적으로 생성된 리튬 금속과 우라늄 산화물이 화학적으로 반응하여 환원되는 것이다. 두 과정의 상대적인 속도는 환원 단계와 동적 요인에 영향을 받는다. 따라서 리튬 생성의 속도가 화학 반응에 의한 리튬 소모의 속도와 균형을 이루는 최적의 전류 조건이 존재하게 된다.

환원된 우라늄의 형상은 Fig.4.4(a)와 (b)에 나타났다. 이 그림에서 많은 입자들이 초기 형상을 유지하는 것을 알 수 있으며 크기가 작은 입자들이 일부 생성된 것을 보이고 있다. 회수된 입자의 조직은 환원된 금속 층이 외부를 감싸고 있고 미환원 부분이 내부를 차지하고 있는 것으로 나타났으며 환원이 외부에서부터 진행되는 것을 알 수 있다. 음극 회수물에 대한 X-ray 분석 결과는 Fig.4.5와 같이 우라늄 금속이 대부분이며 일부 LiCl이 검출되었

다.

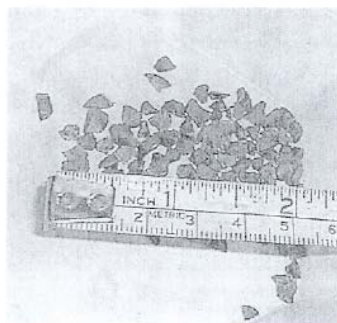


(a)

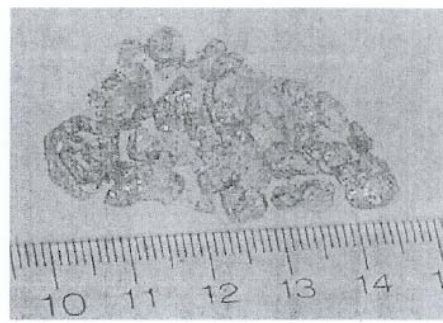


(b)

Figure 4.3 UO_2 direct electrochemical reduction at (a) early stages and (b) later stages.



(a)



(b)

Figure 4.4 Direct electrochemical reduction - (a) UO_2 feed and (b) reduction product.

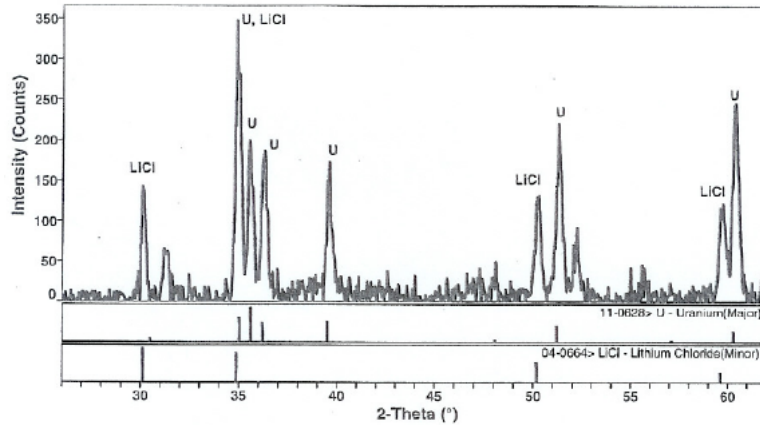


Figure 4.5 X-ray diffraction pattern of reduction product.

4.5. 결론

산화물 사용후핵연료를 건식처리 하기 위한 노력의 일환으로 개발된 리튬 공정은 환원제인 리튬 금속을 사용하는 환원 반응기와 부생물인 리튬 산화물에서 리튬을 회수하는 전해 회수 공정의 두 공정으로 구성되어 있다. 이러한 두 공정은 모두 고온 용융염에서 운전하는 것으로 반응기를 하나로 통합하면 공정 효율을 높일 수 있다. 이에 따라 전기화학적 환원 방법이 2000년대 초반부터 개발 되고 있으며 현재 미국에서는 산화물 사용후핵연료에 대한 전기화학적 환원과 뒤따르는 공정인 전해정련 공정에 대한 연속 공정 실험을 진행하고 있다. 전기화학적 환원은 산화물 사용후핵연료를 음극으로 사용하여 전류를 인가하여 환원을 발생시키는 공정으로 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 고온 용융염을 기반으로 하여 우라늄 산화물이 직접 환원되는 메카니즘과 환원된 리튬 금속에 의한 화학적 반응의 두 가지 메카니즘으로 발생하는 것으로 나타났다. 두 메카니즘과 중간 생성물과 같은 세부적인 연구의 결과는 아직 발표되고 있지 않으나 전기화학 건식공정에 의한 산화물 사용후핵연료 대상 공정의 개발에는 좋은 시발점이 되고 있다. 환원에 대한 공정 실현성은 미국과 일본 등에서 확인 되었으며 전극 선택과 용융염 선택 및 공정 조건 설정 등의 세부 연구가 진행되고 있다. 이와 같은 연구의 결과가 실현되면 산화물 사용후핵연료의 부피 감소 및 처리에 대한 가시적인 성과가 기대된다.