

## 우라늄 산화물의 전해환원 공정 중 발생하는 LiCl/Li<sub>2</sub>O 용융염내 산소이온농도의 네모파 전압전류법을 이용한 모니터링

최은영, 정상문, 강대승, 신호섭, 허진목  
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지  
eychoi@kaeri.re.kr

### 1. 서론

경수로 사용후핵연료로부터 다시 핵연료 물질로 재사용할 수 있는 우라늄을 분리/회수하기 위한 고온 전해분리공정(pyroprocessing)은 경제성, 환경친화성, 핵비확산성을 만족시키는 차세대 재처리 기술로 활발한 연구개발이 이루어지고 있다. 고온전해분리공정에서 산화물형태의 사용후연료를 금속으로 전환시키는 전해환원 공정은 일반적으로 LiCl에 염소가스 발생을 방지하기 위해 5 wt% 이하의 Li<sub>2</sub>O를 첨가한 혼합용융염을 매질로 하여 양극을 basket형태로 만들어 금속산화물인 사용후연료를 담아 음극과 연결하여 전압을 가하면 다음 반응식과 같은 메커니즘을 통해 이루어진다.

양극반응 :  $MxOy$  (금속산화물) +  $2ye^-$   $xM$  (금속) +  $yO_2^-$

$Li^+ + e^- \rightarrow Li$

$MxOy + 2yLi \rightarrow xM$  (금속) +  $2yLi^+ + yO_2^-$

음극반응 :  $yO_2^- \rightarrow y/2O_2$  (g) +  $2ye^-$

이와 같은 전해환원반응에서 산소이온은 양극반응에서의 생성과 음극반응에서의 소모 순환이 일어나므로 정상적인 금속산화물의 금속전환 반응에서는 산소이온의 농도 (Li<sub>2</sub>O)는 거의 변하지 않고 일정한 수준을 유지한다. 그러나 반응조건의 이상으로 비정상적인 전해환원이 일어날 경우 산소이온의 순환이 일어나지 않아 농도의 급격한 변화가 일어나므로 산소이온농도의 변화는 전해환원반응과정을 파악하여 금속전환의 효율을 높이는 데 매우 중요한 요인이다. LiCl/Li<sub>2</sub>O 용융염을 매질로 하는 금속산화물의 금속으로의 전해환원공정에서 산소이온농도를 모니터링하는 것은 공정운전의 필수과정이라 할 수 있다. 현재까지 일반적으로 사용되어온 산소이온농도의 측정방법은 염의 일부를 시료 채취하여 얻는 적정법이 사용되어져 왔으나 많은 노동과 시간이 요구되며 전체 염의 양의 부피감소를 초래한다는 단점이 있었다.

전기화학적 전압전류법은 시스템의 전기화학적 활성을 가진 물질의 농도 변화를 전하의 흐름으로 반영하여 실시간 모니터링하는데 범용적으로 사용되고 있다. 전압전류법 가운데서 네모파 전압전류법은 주기적으로 극히 짧은 시간동안 전류신호를 채취하는 하는 펄스를 이용하여 신호 대 잡음 비가 높아져 전기화학적 처리 동안의 변화를 보다 정확하게 반영하여 농도를 모니터링하는데 매우 효과적으로 이용되는 분석방법이다. 본 연구는 우라늄산화물의 전해환원반응동안 네모파 전압전류법을 통한 변화하는 Li<sub>2</sub>O 농도변화 모니터링방법을 제공한다.

### 2. 실험 및 결과

Li<sub>2</sub>O 농도에 따른 네모파 전압전류를 측정하고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Li<sub>2</sub>O 농도는 0 wt%에서 0.77 wt%까지 변화시키고, 각각의 농도에 대한 네모파 전압전류를 측정하여 Li<sub>2</sub>O 농도 변화에 따른 네모파 전압전류곡선을 얻었다. 전기화학 셀에 담겨있는 650 °C의 염에 작업전극(Pt wire), 보조전극(Ni wire) 및 기준전극 (Li-Pb) 을 서로 접촉하지 않도록 담근 후 네모파 전압전류분석을 수행하였다. 처음에는 Li<sub>2</sub>O의 농도를 영으로 하고 네모파 전압전류분석 후 Li<sub>2</sub>O를 첨가하여 다시 네모파 전압전류를 측정한다. Li<sub>2</sub>O 첨가 때마다 같은 과정을 반복한다. 네모파 전압전류 분석은 펄스 진동수 20 Hz, 펄스 전압차 2.55 mV, 진폭 19.95 mV로 1.0 V에서 양의 방향으로 2.4 V까지 실시하여 Li<sub>2</sub>O의 농도를 측정하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이, Li<sub>2</sub>O의 농도가 증가할수록 전위는 2.2 V에서 1.9 V로 이동하며, 상기 Li<sub>2</sub>O의 농도에 따른 전위의 변화는 하기 반응식 1에 해당하고, 상기 반응으로 백금산화물이 생성된다. 또한, 2.1 - 2.2 V 근처에서 나타나는 피크는 하기 반응식 2에 해당하며, 산소이온 농도의 변화를 관찰할 수 있다.



우라늄 산화물의 전해환원공정 중 네모파 전압전류법을 이용하여 산소이온 농도를 측정하고, 그 결과를

Fig. 2에 나타내었다.  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 0.77 wt%가 함유된 650 °C의 LiCl 용융염계에서 우라늄 산화물을 담은 바스켓을 환원전극으로 하고, 백금판을 산화전극으로 하며, 리튬-납 합금을 기준전극으로 하여 전해환원 반응조에 넣고 정전압을 이용하여 전해환원공정에서 요구이론전하량 대비 0%, 50% 및 100%를 가하였을 때 미리 전해환원반응조에 삽입시켜 놓은 백금선과 니켈선을 각각 작업전극과 상대전극으로 사용하여 네모파 전압전류곡선을 측정하였다.

Fig. 2의 내부 그래프는 정전압을 3.0 V로 유지하고,  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도가 변하지 않는 공정에서의 네모파 전압전류곡선 그래프이다. 0%, 50% 및 100%의 요구이론전하량 각각의 네모파 전압전류곡선은 거의 변화하지 않았고, 이를 통해  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도가 일정하다는 것을 알 수 있다. Fig 1에서 나타난 전류밀도 값으로  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도를 예측하여 Fig. 2의 외부그래프에 -○-로 나타내었으며, 적정법을 통해 실측한  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도를 -▲-로 나타내었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이, 본 연구에 따른 산소이온 농도 측정방법으로 측정된  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도와 적정법을 통해 측정된  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도는 유사한 값을 가지는 것을 알 수 있다.

Fig. 3의 내부 그래프는 정전압을 3.8 V로 유지하여  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 감소할 수 있는 조건의 공정에서 측정된 요구이론전하량 대비 0%, 50% 및 100%의 전하량을 가하였을 때 측정된 네모파 전압전류곡선을 나타낸다. 전하량이 증가할수록 네모파 전압전류곡선에서 산소이온 농도에 해당하는 전류밀도 값은 감소하였다. Fig. 1에서 나타난 전류밀도 값으로  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도를 예측하여 Fig. 3의 외부그래프에 -○-로 나타내었으며, 적정법을 통해 실측한  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도를 -▲-로 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이, 본 연구에 따른 산소이온 농도 측정방법으로 측정된  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도와 적정법을 통해 측정된  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 농도는 유사한 값을 가지는 것을 알 수 있다.

사 사

본 연구는 원자력 중장기연구개발사업의 일환으로 교육과학부의 지원을 받아 수행되었습니다.

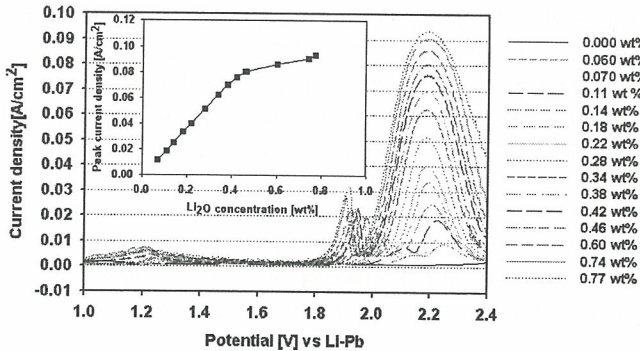


Fig.1.  $\text{Li}_2\text{O}$  농도 변화를 네모파 전압전류로 측정된 결과

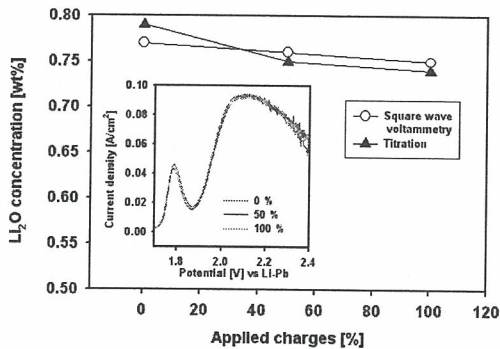


Fig. 2. 우라늄 산화물을 3.0 V의 정전압으로 수행한 전해환원공정 중  $\text{Li}_2\text{O}$  농도를 네모파 전압전류로 측정된 결과를 나타낸 그래프.

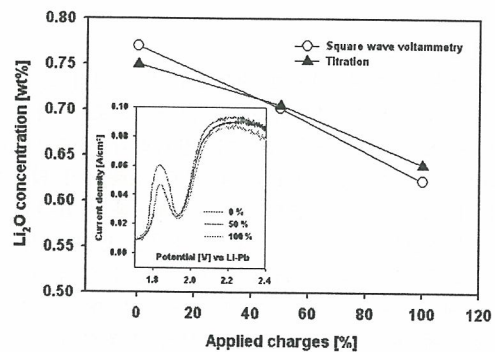


Fig. 3. 우라늄 산화물을 3.8 V 정전압으로 수행한 전해환원공정 중  $\text{Li}_2\text{O}$  농도를 네모파 전압전류로 측정된 결과를 나타낸 그래프.