

전해환원 장치 성능 검증을 위한 대체 금속산화물 선정 및 시험

이정*, 최은영, 김성욱, 이상권, 허진목

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*leej1@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료를 금속으로 전환시키기 위한 파이로프로세싱 전해환원 공정에서는 사용후핵연료에서 가장 많은 비율을 차지하는 우라늄산화물을 원료로 연구를 수행하고 있다. 핵물질로 분류되는 우라늄산화물을 사용하기 이전에 대체 금속산화물을 이용하면 전해환원 장치의 성능 평가와 개선이 매우 수월하다.

고온 용융염을 전해질로 사용하는 전해환원 기술은 다양한 금속산화물로부터 순수한 금속을 제조하는데 이용되어 왔다. 특히 고부가가치 재료인 Ti 금속을 TiO₂로부터 제조하는 방법으로 적용되었다. 금속 Ti 제조를 위한 고온 용융염 전해환원은 주로 CaCl₂ 용융염을 이용하여 수행되어졌고, LiCl 용융염을 사용하여 전해환원이 시도된 바 있다. 파이로프로세싱 전해환원으로부터 얻은 금속전환체는 후속 공정인 전해정련의 원료로 사용되므로 사용후핵연료의 유실 또는 용해는 공정 효율에 영향을 미친다. 이에, 본 연구에서는 핵물질의 대체 금속산화물로 타이타늄 산화물인 TiO₂와 TiO를 선정하고 650°C의 LiCl-Li₂O 용융염에서의 안정성 및 전해환원 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

전해환원 및 침지 실험에 염은 무수 LiCl (99%, Alfa Aesar)와 Li₂O (99.5%, Alfa Aesar)를 사용하였다. 타이타늄 산화물로는 TiO₂는 1 cm³의 큐브형 태의 시약 (Toshiba Manufacturing Co.)을, TiO는 입자 형태의 시약 (Sigma-Aldrich)을 사용하였다.

전해환원 실험에 앞서 용융염에 TiO₂ 및 TiO 시료를 침지하여 전해질에서의 용해를 확인하였다. 먼저 30 g의 LiCl-1wt% Li₂O 용융염과 30 g의 LiCl-1wt% Li₂O-0.1wt% Li 용융염을 제조하고, 제조한 용융염에 각각 3 g의 TiO₂ 및 TiO가 담긴 바스켓을 침지하여 650°C에서 12 시간 동안 유지하였다. 실험을 종료한 후 용융염 내에 존재하는 Ti의 농도를 ICP-AES를 이용해 확인하였다.

전해환원을 위한 내부반응기에 700 g의 LiCl-1 wt% Li₂O 염을 넣고 650°C에서 완전히 용융시킨 후 양극과 음극, Li-Pb 합금 (32 mol% Li)으로 제작된 기준전극을 함께 장입하였다. 양극으로는 폭 10 mm의 백금 전극과 산소 가스를 포집하여 금속장치의 부식을 방지하기 위한 MgO-ZrO₂ 슈라우드를 이용하였다. 음극으로는 3중 mesh 바스켓에 각각 10 g의 TiO₂와 TiO를 넣어 구성하였다.

구성된 전해 셀에 DC power supply (E3633A, Agilent)를 이용하여 3.2 V의 정전압을 인가하였으며 기준전극 대비 음극의 전위를 multimeter (E34405A, Agilent)로 확인하였다. 전해환원 실험을 종료한 후 양극 표면을 샘플링하여 EDS를 이용해 원소 분석하였고 음극 바스켓 내에서 금속전환체를 임의로 채취해 염을 제거한 후 XRD와 SEM을 통해 환원체의 특성을 분석하였다.

3. 실험결과

전해환원 실험에 앞서 TiO₂와 TiO의 염내 용해여부를 확인하였다. 전해환원 실험과 동일한 조건의 LiCl-1wt% Li₂O 용융염 및 Li이 과도하게 생기는 경우를 모사하여 LiCl-1wt% Li₂O-0.1wt% Li 염을 제조하였다. 각각의 시료를 15 시간 침지한 용융염에 존재하는 원소를 ICP를 통해 분석한 결과 용융염 내에 Ti이 용해된 것을 확인할 수 있었다. LiCl-1wt% Li₂O 염을 분석한 결과 TiO₂와 TiO는 각각 2100, 156 ppm 검출되었으며 상대적으로 낮은 검출량을 보인 TiO는 Li 금속이 포함된 염에서는 376 ppm 검출되어 Li 금속이 타이타늄 산화물의 용해에 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 따라서 전해환원 운전 시에 주기적으로 전압을 중단하여 Li 생성량을 조절할 필요가 있다.

Fig. 1은 650°C의 LiCl-1wt% Li₂O 용융염에서 10 g의 TiO를 환원시키기 위해 3.2 V의 정전압을 가하고 이 때의 전류와 음극 전위 변화를 나타내고 있다. 전해전압 3.2 V를 적용했을 때 음극 전위는 Li-Pb 기준전극 대비 -1.1 V로 나타났다. 전해환원은 10 g의 TiO를 100% 환원시키기 위한 이론적인

전하량의 200%에 해당되는 전하량을 부가한 후 종료하였다. 전해환원 종료 후에 음극으로부터 얻은 금속환원체는 Fig. 2와 같이 기존 갈색이었던 TiO가 은회색의 금속으로 환원된 것을 볼 수 있다. 또한 금속 Ti의 환원은 XRD와 SEM을 통한 분석으로도 확인할 수 있었다.

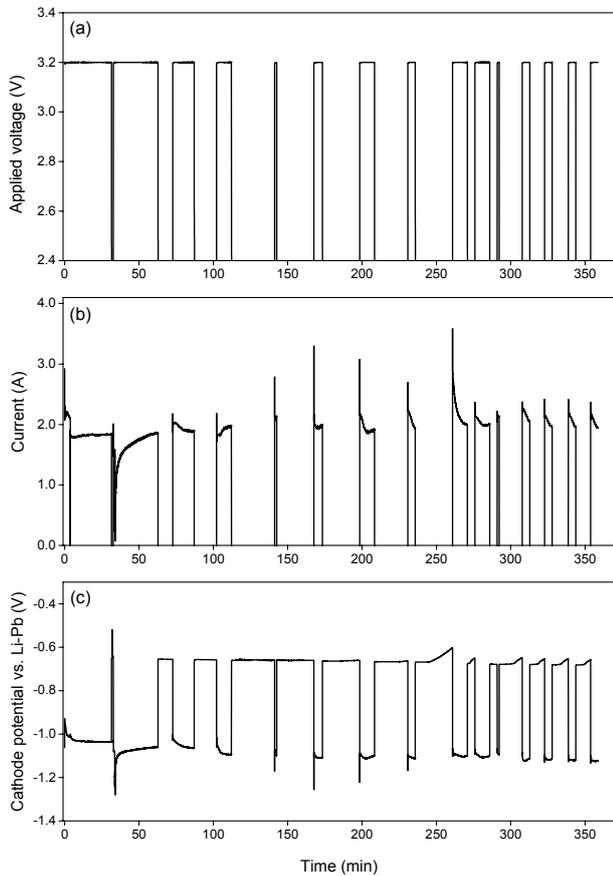


Fig. 1. Plots from the electrochemical reduction of TiO in LiCl-Li₂O at 650°C.

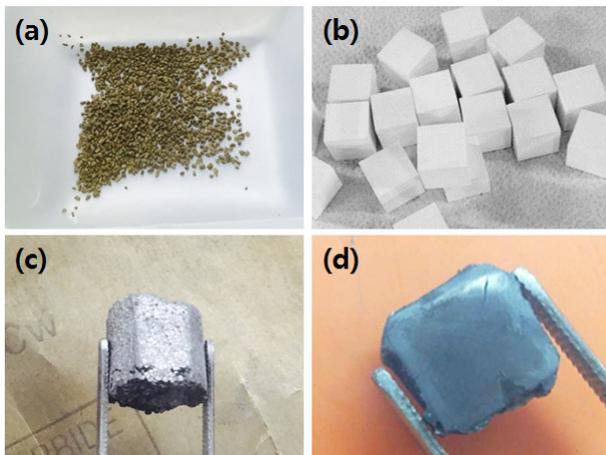


Fig. 2. Photographs of raw titanium oxides and reduction products.

4. 참고문헌

- [1] J.-M. Hur, S.-C. Lee, S.-M. Jeong and C.-S. Seo, "Electrochemical reduction of TiO₂ in molten LiCl-Li₂O", Chem. Lett., 36(8), 1028-1029 (2007).
- [2] K. M. Goff, J. C. Wass, K. C. Marsden and G. M. Teske, "Electrochemical processing of used nuclear fuel", Nucl. Eng. Technol., 43(4), 335-342 (2011).
- [3] E.-Y. Choi, J. W. Lee, J. J. Park, J.-M. Hur, J.-K. Kim, K. Y. Jung and S. M. Jeong, "Electrochemical reduction behavior of a highly porous SIMFUEL particle in a LiCl molten salt", Chem. Eng. J., 207, 514-520 (2012).
- [4] E.-Y. Choi, J.-K. Kim, H.-S. Im, I.-K. Choi, S.-H. Na, J. W. Lee, S. M. Jeong and J.-M. Hur, "Effect of the UO₂ form on the electrochemical reduction rate in a LiCl-Li₂O molten salt", J. Nucl. Mater., 437, 178-187 (2013).