

LiCl-Li₂O 용융염계에서 다공성 마그네시아 용기를 이용한 Li의
반연속적 전해회수

Semi-continuous Electrolytic Recovery of Li from LiCl-Li₂O
Molten Salt by Using Porous Magnesia Crucible

허진목, 서중석, 강대승, 홍순석, 박성원
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

산화물형태 사용후핵연료를 금속형태로 전환하고자 하는 Li 금속전환공정의 경제성과 환경친화성을 증진시키기 위한 노력의 일환으로, LiCl-Li₂O 용융염으로부터 Li를 회수하는 기술을 개발하고 실험적 실증을 수행하였다. 1) 비전도성 다공성 마그네시아 용기 내부에 환원전극이 장착된 전해장치를 이용한 Li의 전해공정, 2) 표면장력에 의해서 다공성 마그네시아 용기 내부에 포집된 Li를 용융염 액위 이상으로 상승시켜 용융염으로부터 분리하는 공정, 3) 상기 포집된 Li를 진공 siphon을 이용하여 별도의 보관조로 이송시키는 공정의 결합으로 이루어진 것을 특징으로 하는 Li 회수기술에 의해서 LiCl-Li₂O 용융염계에서 Li를 반연속적으로 95% 이상 회수할 수 있었다.

Abstract

A Li recovery technology was developed and experimental verification efforts for it were carried out to improve the economic feasibility and environmental friendliness of a Li reduction process for the 'Advanced Spent Fuel Conditioning Process' of KAERI. This technology is characterized by the combination of 1) the electrolysis of Li₂O from a molten salt using a porous nonconducting magnesia container in the cathode part, 2) the separation of Li from molten salt by elevating the container, where Li is contained by surface tension, 3) the transport of Li by using a vacuum siphon to a separated reservoir. Li was semi-continuously recovered from LiCl-Li₂O molten salt with a more than 95% yield via this technology.

1. 서론

고방사성 물질인 사용후핵연료는 원자력발전 과정에서 필연적으로 발생하는 부산물이다. 그러므로, 원자력발전의 경제성 제고, 에너지 자원활용의 극대화 및 환경친화성 증진 측면에서 사용후핵연료의 효과적인 관리 이용기술의 개발은 중요하다. 현재 핵확산 저항성이 큰 건식 처리기술을 이용해서 사용후핵연료로부터 초우란 원소를 포함한 장수명핵종을 분리하여 고속로나 소멸로에서 이를 단수명 핵종으로 전환함과 동시에 에너지를 생산하고, 단수명 핵종만을 심지층에 처분하는 핵연료주기 기술에 대한 연구들이 전세계적으로 활발히 진행되고 있다.

보관량이 갈수록 증가하고 있는 사용후핵연료 중에는 직접 저장처분에 적당하지 않은 여러 종류의 산화물 형태가 존재하고 있다. 미국 Argonne National Laboratory에서는 사용후핵연료의 장기처분을 단순화하기 위해서, 여러 가지 형태의 사용후핵연료를 전기야금학적 방법으로 세 가지의 균일한 형태로 전환하는 기술이 개발되었다. 그중 하나는 순수한 우라늄으로서, 사용후핵연료로부터 금속전환과 전해정련 과정을 거쳐 별도로 분리된 우라늄은 그 최종용도가 결정되기까지 중간저장된다. 나머지 들은 금속과 세라믹 형태의 안정한 고준위 폐기물들로서 이들은 최종적으로 저장·처분되게끔 공정이 설계되어 있다.

한편, 미국 DOE의 'Accelerator Transmutation of Waste (ATW)' 시스템 개발에서는 초우란원소를 ATW 시스템을 위한 target과 blanket으로 가공하는 공정에 있어서 금속 ingot이 선호되는 사용후핵연료의 형태로 제시되었으며, 초우란원소와 핵분열생성물을 금속형태로 전환하기 위한 기준공정으로는 Li 금속전환공정이 채택되었다 [1-7].

한국원자력연구소에서는 1997년 이래로 사용후핵연료 관리·이용 기술개발(Advanced Spent Fuel Conditioning Process(ACP))에 대한 연구를 수행하고 있다. 공정의 개념은 사용후핵연료를 고온 용융염에서 금속전환시키는 과정에서 Cs, Sr 등의 고방열핵종을 제거하고, 이를 통해서 사용후핵연료의 발열량, 부피 및 방사능을 1/4로 감소시키는 것이다. 현재까지 단위공정에 대한 실험적 검증을 통하여 기준공정을 채택하였는데, 이는 사용후핵연료의 air voloxidation, Li 환원에 의한 LiCl-Li 용융염에서 산화물 형태 연료분말의 금속으로의 전환, 그리고 electrowinning에 의한 폐용융염으로부터의 Li 회수로 이루어져 있다. 그런데 ACP 공정의 경제성과 환경친화성을 증진시키기 위해서는 환원공정의 결과물인 LiCl-Li₂O 용융염계에서 Li를 회수, 재사용해야만 한다.

Li의 회수방법으로는 전기화학적 방법에 의해 리튬이온을 환원시키는 방법이나 마그네슘 또는 알루미늄 금속으로 리튬산화물을 환원시키는 방법 등이 지금까지 알려져 있다. 주로 염수로부터 Li를 회수하고자 하는 연구들이 진행되어 왔으며, 용융염계에서 Li를 회수하는 방법에 관해서는 한정된 자료들만이 존재한다 [8-17]. 그런데, 지금까지 알려져 있는 Li 회수방법으로는 Li를 용융염 및 산화전극에서 기인하는 부산물로부터 효과적으로 분리할 수 없을 뿐만 아니라, 장치가 복잡하고 연속 공정이 불가능하여 경제성을 높일 수 없다.

본 연구에서는 비전도성 다공성 마그네시아 용기를 이용한 반연속적 Li 회수 기술을 고안하고 이의 실험적 실증을 수행하였다. Li 회수는 다음 3단계로 이루어져 있다. 즉, 1) 다공성 마그네시아 용기 내부에 환원전극이 장착된 전해장치를 이용한 Li의 전해공정, 2) 표면장력에 의해서 다공성 마그네시아 용기 내부에 포집된 Li를 용융염 액위 이상으로 상승시켜 용융염으로부터 분리하는 공정, 3) 상기 포집된 Li를 진공 siphon을 이용하여 별도의 보관조로 이송시키는 공정의 결합으로 이루어진 것이 본 Li 회수기술의 특징이다.

본 Li 회수기술에 의해서, 산화전극으로부터 기인하는 부산물들과 Li간의 반응이 다공성 마그네시아 용기에 의해서 효과적으로 차단되는 한편, 용융염과 생성 Li의 분리가 용이해지고, 간단한 전해조에서 Li를 비교적 경제적으로 반연속적으로 회수할 수 있을 것이 기대되었다. 본 연구에서는 특히 환원전극과 산화전극의 구조 및 재료의 건전성, 정전류 공급조건 운전에서의 전해 전압의 관찰과 전류밀도 및 산화리튬 농도영향 평가, 장치간 Li의 이송 용이성 등에 주안점을 두고 실험을 수행하였다.

2. 실험 장치 및 방법

가. 실험장치

금속전환공정에서 발생하는 LiCl-Li₂O 용융염계로부터 Li를 회수하기 위한 전해장치는 저항식 가열로, K-type 열전대, 이중으로 구성된 반응기, 산화전극, 환원전극 및 기준전극, 알곤 기체 및 시료 공급장치, 산소 검지기 등으로 구성하였다. 전해 반응기는 내부와 외부 반응기 사이에 알루미늄 도가니를 설치하여 절연시켰으며, 내부반응기의 경우에는 LiCl 용융염계에서 비교적 내부식 특성이 있는 SUS 304로 제작하였다. 반응기 상단에는 반응기 냉각과 용융염의 휘발, 배출을 막기 위해서 냉각 재킷을 설치하였다. 전기화학 셀의 환원전극부는 SUS 재질의 conductor와 생성된 Li를 포집하기 위한 다공성 마그네시아 용기로 구성하였다. $\Phi 6$ mm의 백금 튜브와 SUS conductor가 산화전극으로 사용되었으며, 중앙에 위치한 환원전극을 중심으로 180° 간격으로 두 개를 설치하였다. 기준전극으로는 LiCl 용융염계에 비교적 안정한 백금 기준전극을 사용하였으며, $\Phi 3$ mm의 백금 막대와 SUS conductor로 구성하였다.

나. 실험방법

Li 회수실험은 650 °C LiCl-Li₂O 용융염계에서 비활성 분위기 유지를 위해서 알곤기체를 흘리면서 수행하였다. 용융염의 원료물질인 LiCl(Alpa, 99%) 200 g은 상온에서 내부 반응기에 공급하였다. 수분과의 반응에 의한 LiOH 생성을 방지하기 위해서 Li₂O(Cerac, 99.5%)는 글로브 박스에서 200 g LiCl에 대해서 특정 wt%가 되게끔 포장한 다음, 밀폐된 비활성분위기를 유지하면서 LiCl과 함께 내부반응기에 공급하여 LiCl-Li₂O 복합염을 제조하였다. 상온, 300 °C 및 650 °C에서 0.5 kG 알곤기체로 반응기를 각각 20 회 purge 하여 반응기 내부에 존재하는 수분을 제거하였다. 또한, 반응기를 650 °C에서 3 시간동안

유지하여 전류공급에 의한 실험시작 전에 복합염이 완전히 녹아 용융염을 형성하도록 하였다. LiCl-Li₂O 용융염에서 Li의 회수특성을 규명하기 위한 전기화학적 실험기법으로는 chronopotentiometry와 linear sweep voltammetry를 사용하였다. 전해반응 중의 LiCl-Li₂O 용융염에서 Li₂O 농도변화는, 일정 시간 간격으로 1.5 g 정도의 용융염 시료를 석영샘플관을 이용하여 샘플링하고 페놀프탈레인 지시약과 0.1 N HCl 용액으로 적정하여 분석하였다. 전해반응이 종결된 후 환원전극부를 용융염 액위 이상으로 상승시켜 비활성분위기에서 일정시간 동안 냉각한 다음 반응기로부터 분리하였고, 이어서 마그네시아 용기 내에 포집된 Li를 산화리튬 형태로 전환시킨 다음 상기한 페놀프탈레인과 0.1 N HCl 용액을 사용한 적정법으로 Li의 회수율을 측정하였다. 반연속적 Li 회수 전체공정에서는 전해반응이 종결된 후, 다공성 마그네시아 용기는 환원전극과 함께 용융염 액위 이상으로 상승되어 용융염으로부터 분리된다. 들어올려진 마그네시아 용기내에 포집된 용융상태의 Li는 진공 siphon을 이용해서 별도의 보관조로 이송된다. 용융염 공급장치를 통해서 Li의 전구체가 포함된 용융염은 전해조에 재공급되고, 마그네시아 용기와 환원전극은 다시 용융염 액위 이하로 내려져서 다음 반응이 진행될 수 있으며, 이를 통하여 반연속적 Li 회수공정이 완성된다.

3. 결과 및 고찰

1) 환원전극 구조 및 장치 적용성 평가

금속전환공정에서 발생하는 다성분 용융염계에서 Li를 회수하기 위한 mock-up 시험장치의 시운전 결과, 환원전극(graphite)과 양극실과 음극실을 분리하기 위하여 사용한 격막이 문제점으로 대두되었으며, 이러한 문제점의 해결을 위해 porous metal cathode 개념을 도입하였다. 이 경우 생성된 Li가 환원전극 내에 포집됨으로써 양극실과 음극실을 분리하기 위한 격막이 필요없으며, 또한 격막을 사용하지 않음으로써 전류밀도가 증가되는 장점이 수반될 것으로 기대되었다. 그러나, porous metal cathode로 stainless steel screen이 적용된 실험실 규모의 전기분해장치를 이용하여 360 g LiCl - 11 g Li₂O(3 wt%)에 대하여 실험한 결과, stainless steel의 전도특성 때문에 screen 외벽에 Li이 석출되어 Li의 효율적인 회수가 어렵다는 결론을 도출하였으며, 이에 새로이 비전도성 다공성 용기를 이용해서 다성분 용융염으로부터 Li를 회수하는 방법을 제시하고 실험적 검증을 수행하였다. 본 방법은 1) 다공성 용기 내부에 환원전극이 장착된 전해장치를 이용한 다성분 용융염에서 Li의 전해공정, 2) 표면장력에 의해서 용기 내부에 포집된 Li를 용융염 액위 이상으로 상승시켜 용융염으로부터 분리하는 공정, 3) 상기 포집된 Li를 진공 siphon을 이용하여 별도의 보관조로 이송시키는 공정의 결합으로 이루어진다.

본 방법에 있어서, 리튬이온과 산소이온은 다공성 용기를 통과하는 반면, 리튬이온이 환원전극에서 환원되어 생성된 Li는 표면장력에 의해서 용기 내부에 포집된다. 힘의 평형을 고려할 때, 다공성 용기에서 Li를 제거하기 위해서 요구되는 압력은 아래 식과 같다.

$$P = 4\gamma_{Li}/D$$

여기서, γ_{Li} 는 Li의 표면장력이고, D는 다공성 용기의 기공직경이다. 이 압력이 아래 식에 나타난 용기 내부의 Li에 의해서 나타나는 압력보다 큰 경우에는 용기 내부에 Li가 포집되게 된다. 예를 들어, 다공성 용기의 기공 직경이 100 μm 인 경우에는 용기 내 Li의 액위, 2.64 m까지는 생성된 Li가 용기 내부에 존재하게 된다.

$$P = \rho_{Li}gh$$

여기서, ρ_{Li} 는 Li의 밀도이고, g는 중력가속도, h는 용기 내에서의 Li의 액위이다. 용기는 용기 바깥에 Li가 석출되는 현상을 방지하기 위해서 비전도성이어야 하며, 반응물들과의 반응을 억제하기 위해서 그 표면적이 작고 또한 그 기공분포가 균일할 것이 요구된다. 또한, 흑연 등의 소모성 산화전극을 사용하는 경우에는, 이의 용출에 기인하는 탄소 등이 환원전극에서 생성된 Li와 반응하는 것을 막기 위해서 특정 크기 이하의 기공으로만 구성된 용기가 사용되어야만 한다. 한편, 다공성 용기를 통해서는 이온 상태의 용융염의 자유로운 출입이 이루어져 전해반응이 진행되고, 상기 용기가 용융염 액위 이상으로 상승될 경우에는 Li와 이온상태의 용융염의 분리가 이루어진다.

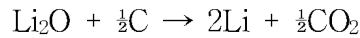
마그네시아는 비전도성 세라믹으로서 용융염에 안정한 물질로 널리 알려져 왔다. 이에 본 연구에서는 마그네시아 재질로 만든 다공성 용기 내부에 SUS 환원전극을 장착하여 금속전환공정에서 발생하는 LiCl-Li₂O 용융염계에서 Li를 회수하는 전해실험을 수행하였으며, 실험에 사용한 외경 40 mm, 내경 30 mm 원통형 마그네시아 용기의 구조와 기공 크기분포를 수은 porosimetry로 측정된 결과를 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에 사용된 다공성 마그네시아 용기의 기공이 평균직경 8.4 μm 를 중심으로 2 - 100 μm 영역의 좁은 기공분포를 나타내게 제조되었음을 관찰할 수 있었다.

다공성 마그네시아 용기의 장치 적용성 평가를 위해서 마그네시아 용기를 환원전극부에 장착하여 3 wt% LiCl-Li₂O 용융염(200 g), 1.0 A 정전류 전해반응 조건에서 Li 회수 실험을 수행하였다. 전해반응이 종결된 후 내부에 Li가 포집된 마그네시아 용기를 용융염 액위 이상으로 상승시켜서 용융염과 Li의 분리를 수행한 다음, 상온으로 식히고 내부에 포집된 Li를 관찰하였다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 마그네시아 용기 내부에 Li가 효과적으로 포집되었으며, 이렇게 포집된 Li는 진공 siphon에 의해서 효과적으로 다음 공정으로 이송되어 재사용될 수 있을 것으로 판단되었다. 이는 porous metal cathode를 사용했을 때는 기대할 수 없는 용융염 이송측면에서의 장점이다.

2) 산화전극 재료 및 장치 적용성 평가

전해장치의 산화전극 재료로는 흑연이 우선 고려되었다. 흑연은 표면의 탄소가 생성물인 산소와 반응하여 소모되어 전극의 새로운 표면이 지속적으로 창출됨으로써 전극의 부식에 따른 전류 효율 저하는 발생되지 않는 한편, 아래 식에서 나타내었듯이 이산화탄소 형태로 탄소가 배출될 경우에는 순수한 Li₂O의 분해전압보다 약 1 V 유리한 -1.45 V의

cell 전압에서 산화리튬의 전해반응이 수행될 수 있는 장점이 있다.



그러나, 본 연구에서 개발된 다공성 마그네시아 용기를 이용한 Li회수 개념에서는 장치의 복잡화를 지양하고 전류효율을 높이기 위해서 양극실과 음극실 사이의 격막이 배제되어 있다. 따라서, 흑연 재질의 산화전극을 사용할 경우에는 발생된 이산화탄소가 용융염 중의 산화리튬과 반응하여 탄산리튬을 생성하여 용융염내의 산화리튬을 고갈시키는 부반응을 초래하였다. 이에 용융염계에서 내부식 특성이 있는 것으로 알려진 백금재질의 산화전극을 반응시스템에 도입하고 장치 적용성 평가를 수행하였다. 우선 Li의 전구체가 되는 산화리튬의 분해전압을 측정하기 위해서, 3 wt% LiCl-Li₂O 용융염(200 g), linear sweep voltammetry 조건으로 실험을 수행하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 산화리튬의 분해전압은 아래 식에 나타낸 바와 같이 용융염내의 산화리튬의 activity에 따라서 달라지며, activity가 1인 경우 Gibbs 자유에너지로부터 계산된 평형분해전압값은 -2.47 V이다.

$$E = E(\text{Li} | \text{Li}_2\text{O})^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Li}_2\text{O}}$$

Fig. 3에서 확인할 수 있듯이, 본 반응시스템에서의 산화리튬의 전기분해는 이론적으로 계산한 평형전기분해 값과 비슷한 -2.5 V부터 진행되었다. 전해반응에서의 전압은 전해반응의 구동력(산화전극 과전압, 환원전극 과전압 그리고 이론분해전압)과 전류통과에 의해서 소모되는 전압으로 나눌 수 있다. 실험결과에 의하면 본 전해 실험조건에서는 이론분해전압을 제외한 나머지 부분의 셀 전압에 대한 기여, 특히 비전도성 다공성 마그네시아 용기를 포함한 전해질에서의 저항에 따른 전압강하는 최소한 반응초기에는 미미한 것으로 판단할 수 있었다.

그런데, 백금전극을 산화전극으로 사용한 경우에는, 장시간의 전해반응이 진행된 후에 전극표면, 특히 생성된 Li가 액체금속전극으로 작용하는 용융염 액위 위치에서 백금의 용출과 산화부식층의 생성이 관찰되었다. 따라서, 향후 리튬회수를 위한 전해장치 연구개발에서는 고온용융염계 산화분위기에서 내부식특성을 가지는 산화전극 재질개발이 필수적임을 확인할 수 있었으며, 현단계로서는 Fe₃O₄, NiO, ZnO 등의 세라믹 산화전극이 유력한 용융염계 내부식성 산화전극재질로 판단되고 있다.

3) 전해전위 변화와 회수율

다공성 마그네시아 용기를 이용한 Li 회수공정 개념의 타당성을 확인하기 위해 전해전위 변화와 회수율 평가를 수행하였다. 산화리튬 4.82 g과 염화리튬 200 g를 혼합하여 염화리튬 중의 산화리튬이 2.35 wt%가 되도록 하였고, 상온에서 반응물을 전해조에 공급한 후 650 °C의 온도에서 3 시간 정도 가열하여 용융염을 제조하였으며, 650 °C의 온도에서 1.0 A의 정전류를 공급하는 조건에서 전해반응을 수행하였다. 이때, 전극으로는 백금산화전극과 다공성 마그네시아 용기 내부에 장착된 스테인리스 환원전극이 사용되었다. 전해조의 용융염내 산화리튬의 농도가 0.23 wt%일 때 다공성 마그네시아 용기를 용융염 액

위 이상으로 상승시키고, 생성된 Li를 회수하였다.

Fig. 4에 전해과정에서의 전압변화를 도시하였다. Quasi 기준전극인 백금전극을 기준으로 전위변화를 측정하였을 때 반응의 진행과 함께 셀 전위와 환원전극 전위는 음의 값으로, 산화전극 전위는 양의 값으로 각각 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 상기 기술한 산화리튬의 분해반응식에서 산화리튬의 분해전압이 용융염 중의 산화리튬의 activity의 함수인 것에서 설명될 수 있다. 즉, 반응이 진행됨에 따라, Li의 생성과 함께 용융염 중의 산화리튬 농도는 감소하고, 이에 따라서 그 activity도 감소하게 되는 것이다. 그런데, activity 측면만 고려하여 분해전압을 설명한다면, 650 °C의 반응온도에서 산화리튬의 분해전압이 -3.6 V가 되려면 산화리튬의 activity가 10^{-12} 이하가 되어야 한다. 따라서, 분해전압의 변화추이를 이해하려면 백금 산화전극의 상변화와 화합물 형성에 따른 과전압 증가측면도 고려되어야 함을 알 수 있다. 그런데, 650 °C 온도에서 전해질로 사용된 염화리튬의 분해전압은 -3.46 V로 알려져 있다. 따라서, 전해질로 사용된 염화리튬의 분해반응이 산화리튬의 activity가 감소하는 반응 후반부에서 발생할 가능성이 있었다. 그러나, 알콘가스 배출관에서 나오는 기체를 분석하였을 때, 염화리튬의 분해생성물인 염소가스의 생성은 관찰되지 않았다. 즉, 산화전극에서의 저항증가를 고려하면, 반응후반부에서도 셀의 전위가 전해질인 염화리튬의 분해전압에는 도달하지 못하였음을 알 수 있다. 그렇지만, 공정운전을 위해서는 리튬금속의 전구체인 산화리튬과 전해질인 염화리튬의 분해전압차가 1 V 미만이라는 점에 유의해야 할 것이다.

전해반응을 종결한 후 다공성 마그네시아 용기내에 포집된 Li의 양을 페놀프탈레인과 HCl 용액을 사용한 적정법으로 측정한 결과, 2.02 g의 리튬이 회수되었으며, 이는 산화리튬의 리튬으로의 전환율이 95% 이상임을 의미한다. 따라서, 다공성 마그네시아 용기를 사용할 경우, 선행연구에서 시도되었던 격막법과 porous metal cathode법보다 간편하고 효율적으로 Li를 회수할 수 있음을 확인할 수 있었다.

4) 전류밀도영향 평가

전해반응에서 전류는 곧 반응속도를 의미한다. 다공성 마그네시아 용기를 이용한 리튬회수방법에서 전류밀도영향을 평가하기 위한 실험을 0.5, 1.0, 1.5 A 정전류공급 조건에서 각각 수행하고 그 결과를 Fig. 5와 6에 나타내었다. 중앙에 위치한 환원전극을 중심으로 180 도 간격으로 두 개가 설치된 백금 산화전극의 면적은 약 11.4 cm^2 이다. 따라서, 반응에 의한 전극면적의 변화가 없다고 가정하면 산화전극에 인가되는 전류밀도는 0.5, 1.0, 1.5 A 정전류공급 조건일 때, 각각 0.044, 0.088, 0.132 A/cm²이다.

Li 회수반응에 있어서 Li₂O의 분해와 Li 생성은 Faraday's law of electrolysis에 따라서 가해진 전하량에 비례해서 진행됨을 Fig. 5와 6에서 확인할 수 있었다. 즉, 전류밀도를 높일수록 리튬금속 회수속도도 선형으로 비례해서 증가하는 것이다. 따라서, 상용규모 리튬회수 공정장치에서는 전류효율 측면보다는 고온용융염 산화분위기에서 안정한 산화전극재질과 반응기재질 개발이 보다 시급한 과제임을 확인할 수 있었다. 그런데, Fig. 6에서

100% 전류효율과 가해진 전하량에 근거한 산화리튬 농도변화 계산값을 나타낸 점선과 실측된 산화리튬의 농도를 비교할 때, 미미한 정도이나 반응초기에는 계산값보다 실측값이 더 감소했다가 반응후반에는 오히려 실측값이 계산값보다 높은 추세를 나타냄을 알 수 있다. 이는 반응기 재질인 SUS 304의 구성성분인 Fe, Ni, Cr 등의 용융염으로의 용출과 산화리튬과의 화합물 생성 및 환원반응 등에 기인하는 것으로 추정할 수 있다. 한편, 용융염내의 산화리튬의 농도가 약 0.5 wt% 이하가 되는 시점부터는 셀전위가 전해질인 염화리튬의 평형전위보다 커졌다. 용융염의 대부분을 차지하는 염화리튬의 activity가 1에 가깝고 따라서 염화리튬의 분해가 평형전위에서 크게 벗어나지 않는 전위에서 일어날 것으로 추정되는 점을 고려할 때, 리튬회수반응에서 용융염내 산화리튬의 양이 0.5 wt% 이하일 때는 공정운전을 중지하고 다음단계의 공정을 진행하여야 할 것으로 판단되었다.

5) 용융염내 Li_2O 농도영향 평가

650 °C 염화리튬 용융염에서 산화리튬의 용해도는 약 8.7 wt%로 알려져 있다. 공정의 경제성을 고려한다면, 용융염내 산화리튬의 초기농도가 높을수록 유리할 것이다. 그러나, 사용후핵연료 차세대관리 공정의 Li 금속전환공정에서 발생하는 다성분 용융염에서의 산화리튬의 농도는 아메리슘의 재산화율을 막기 위해서 5.1 wt% 이하로 조절되어야만 한다. 따라서, 본 연구에서는 5 wt% 이하의 산화리튬 농도범위에서 농도영향을 평가하기 위해서 2, 3, 5 wt% $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 용융염을 각각 제조하고 1.0 A 정전류 공급조건에서 실험을 수행하였고, 시간에 따른 산화리튬 농도변화와 전위변화를 관찰하였다.

본 반응시스템의 전해조에는 교반장치가 설치되어 있지 않다. 따라서, 산화전극과 환원전극으로의 O^{2-} 와 Li 의 물질전달은 전압구배에 의한 migration과 농도구배에 의한 확산에 의해서 이루어질 것이다. 그런데 전극표면에서의 반응속도가 아주 느려서 반응속도에 비해서 물질전달의 속도가 빠르면, 물질전달은 반응속도에 영향을 주지 않는다. 반대로 전극표면 반응속도는 매우 빠르고 물질전달 속도는 상대적으로 느린 경우에는 외부물질전달이 전체 반응속도를 지배하는 한계인자가 된다. 본 산화리튬 농도영향 평가실험은 1.0 A 정전류 공급조건에서 수행되었다. 즉, 반응속도를 일정하게 하고 농도영향을 평가한 것이다. 가해진 전하량에 비례하여 산화리튬이 분해되지만, 산화리튬 농도가 감소할수록 셀전위의 절대값이 증가한다는 것을 Fig. 7과 8에서 알 수 있다.

한편, Fig. 8에서 가해진 전하량과 100% 전류효율에 근거하여 계산된 용융염내 산화리튬 농도변화를 각 정전류조건에 맞게 나타낸 점선과 실측된 산화리튬의 농도를 비교할 때, 상기 기술한 전류밀도 영향평가에서와 마찬가지로 반응초기에는 계산값보다 실측값이 더 감소했다가 반응후반에는 오히려 실측값이 계산값보다 높은 추세를 나타냄을 알 수 있었고, 그 이유 또한 반응기 재질인 SUS 304의 구성성분인 Fe, Ni, Cr 등의 영향에 기인하는 것으로 추정할 수 있다. 용융염내의 산화리튬의 초기농도가 5 wt%였던 경우에는 반응시간 600 분까지 산화리튬의 전하가 약 -2.7 V에서 이루어졌으며, 이를 초기농도가 3 wt%와 2 wt%인 경우와 비교하면 동일한 양을 리튬금속으로 회수하는데 있어서 높은

농도에서는 상대적으로 적은 전기에너지가 소모되었음을 의미한다. 그러므로, 공정의 경제성과 전극재질을 고려한 안정성 측면을 고려하면 리튬회수 공정은 사용후핵연료 금속 전환공정의 특성에 기인하는 제한값을 지키는 범위내에서 최대한 고농도의 산화리튬 조건에서 수행하는 것이 바람직하다는 결론을 내릴 수 있다. Fig. 8의 종축을 보면 공급한 산화리튬의 값과 반응초기에 용융염에서 시료를 샘플링하여 적정법으로 실측한 값이 일치하지 않는다는 것을 알 수 있다. 이 현상의 원인에 대해서는 산화리튬의 물성과 다공성 마그네시아 용기재질 및 구조와 연관지어 규명중이다.

4. 결론

Li 금속전환공정에서 발생하는 LiCl-Li₂O 용융염계로부터 다공성 마그네시아 용기를 이용하여 Li를 회수하는 기술을 개발하고 실험적 검증을 수행하였다. 평균직경 8.4 μm를 중심으로 2 - 100 μm 영역의 좁은 기공분포를 나타내게끔 제조된 다공성 마그네시아 용기에 의해서 산화전극으로부터 기인하는 부산물들과 생성된 Li와의 반응이 효과적으로 차단하는 한편, 표면장력에 의해서 용기내부에 포집된 Li를 용융염 액위 이상으로 상승시켜 용융염과 분리할 수 있었다.

전해장치의 산화전극 재료로는 흑연과 백금이 각각 고려되었다. 흑연의 경우에는 표면의 탄소가 산화리튬의 산소와 반응하여 이산화탄소로 배출될 경우, 순수한 Li₂O의 열역학적 평형 전해전압인 -2.47 V보다 약 1 V 유리한 -1.45 V로 분해전압이 이동할 수 있다. 그러나, 흑연재질의 산화전극을 사용할 경우에는 발생된 이산화탄소가 산화리튬과 반응하여 탄산리튬을 생성하고 결과적으로 용융염내의 산화리튬을 고갈시키는 부반응을 발생시킬 것을 관찰하였다. 백금을 산화전극으로 사용한 경우에는, 비록 장시간의 전해반응 후에는 백금의 용출과 산화부식층의 생성이 일부 관찰되었지만 전해반응은 순조롭게 진행됨을 확인할 수 있었다.

전해반응의 전위변화를 정전류 공급조건과 quasi reference 전극으로 백금을 사용하여 관찰한 결과, 셀전위와 환원전극 전위는 음의 값으로, 산화전극 전위는 양의 값으로 각각 증가하였으며, 전극보호를 위해서 용융염내 산화리튬의 농도가 0.5 w% 이상으로 유지한 조건에서는 부반응인 염소 기체 생성반응은 관찰되지 않았다. 전해반응이 종결된 후 마그네시아 용기내에 포집된 Li의 회수율을 측정하는 결과 산화리튬의 Li로의 회수율이 95% 이상임을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부의 원자력 중장기 연구개발 사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

1. E. J. Karell, R. D. Pierce, and T. P. Mulcahey, "Treatment of Oxide Spent Nuclear Fuel Using the Lithium Reduction Process", ANL/CMT/CP-89562 (1996).
2. M. Fujie, Y. Shoji, and T. Kobayashi, "Development of Lithium Process for Reprocessing LWR Spent Fuel", *Proceedings of GLOBAL'95*, 1448 (1995).
3. T. Usami, M. Iizuka, and T. Koyama, "Analysis of Reduction Behavior of Oxide Fuels by Lithium Using UO_2 and Simulated Materials", *Proceedings of GLOBAL'95*, 1472 (1995).
4. J. J. Laidler et al., Chemical Technology Division Annual Technical Report, ANL-97/13, 119 (1997).
5. J. J. Laidler et al., Chemical Technology Division Annual Technical Report, ANL-98/13, 123 (1998).
6. T. Usami, M. Kurata, T. Inoue, and 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).
7. T. Usami, M. Kurata, and T. Kato, "Reactions of Rare Earth Oxides in Li Reduction Process and Properties of Products", T-99088 (2000).
8. K. Schierle-Arndt, H. Putter, G. Huber, D. schlafer, and J. Guth, "Electrochemical Production of Lithium Using a Lithium Amalgam Anode", US Patent 6,287,448 (11 Sep.2001).
9. D. H. DeYoung, "Production of Lithium by Direct Electrolysis of Lithium Carbonate", US Patent 4,988,417 (29 Jan, 1991).
10. R. Neelameggham and J. C. Proscu, "Lithium Metal/Alloy Recovery from Multi-component Molten Salt", US Patent 4,533,442 (6 Aug. 1985).
11. E. Le Roux, P. Nataf, and S. Jacubert, "Continuous Production of Lithium Metal by Electrolysis of Lithium Chloride", US Patent 4,724,055 (9 Feb. 1988).
12. J-M. Verdier, S. Jacubert, J. Grosbois, and J-Y. Dumousseau, "Continuous Electrolysis of Lithium Chloride into Lithium Metal", US Patent 4,617.098 (14 Oct. 1986).
13. K. Sintim-Damoa, S. S. N. Reddy, and E. S. McCormick, "Electrolytic Production of Lithium Metal", US Patent 4,455,202 (19 Jun. 1984).
14. 다께다 구니히꼬 등, "다공성 무기 조성물 및 이를 이용한 금속 성분 분리 방법", 특2000-0049200 (2000).
15. 프레더릭 웰스 등, "리튬회수를 이용한 흡착제 제조방법", 특10-0208460 (1999).
16. 프레더릭 웰스 등, "리튬회수를 위한 열적으로 조작되는 이온-교환 방법", 특10-0313627 (2001).

17. P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T. M. Suzuki, and K. Inoue, "Hydrometallurgical Process for Recovery of Metal Values from Spent Lithium-ion Secondary Batteries", *Hydrometallurgy* **47**, 259 (1998).

Table 1. 비전도성 다공성 마그네시아 용기 구조

Average Pore Diameter (4V/A)	8355.9 nm
Bulk Density at 0.44 psia	2.7406 g/mL
Porosity	17.9216%
Tortuosity	8.4099

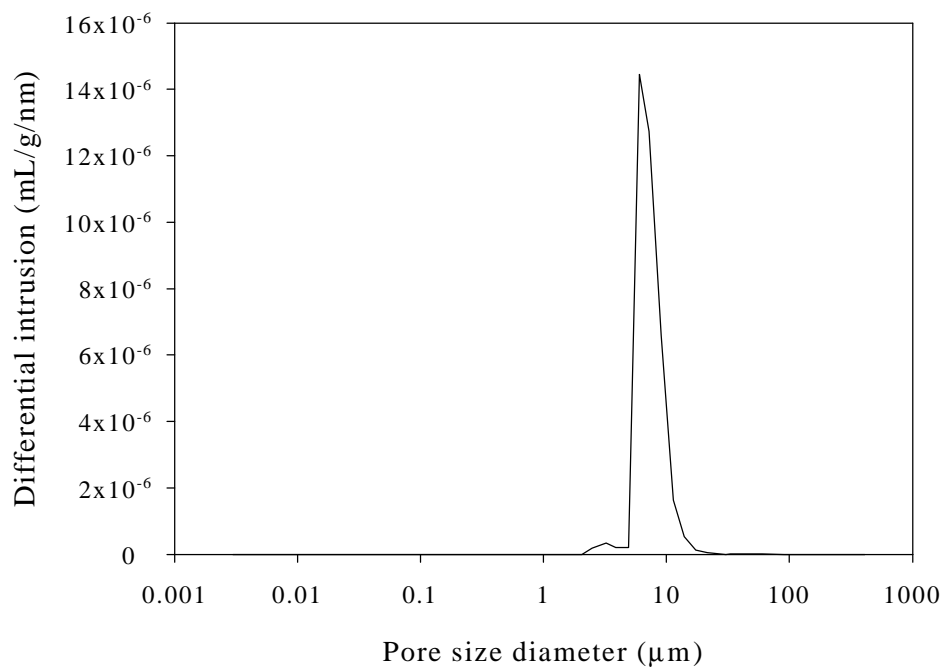


Fig. 1. Pore size distribution of MgO container.



Fig. 2. Li in MgO container.

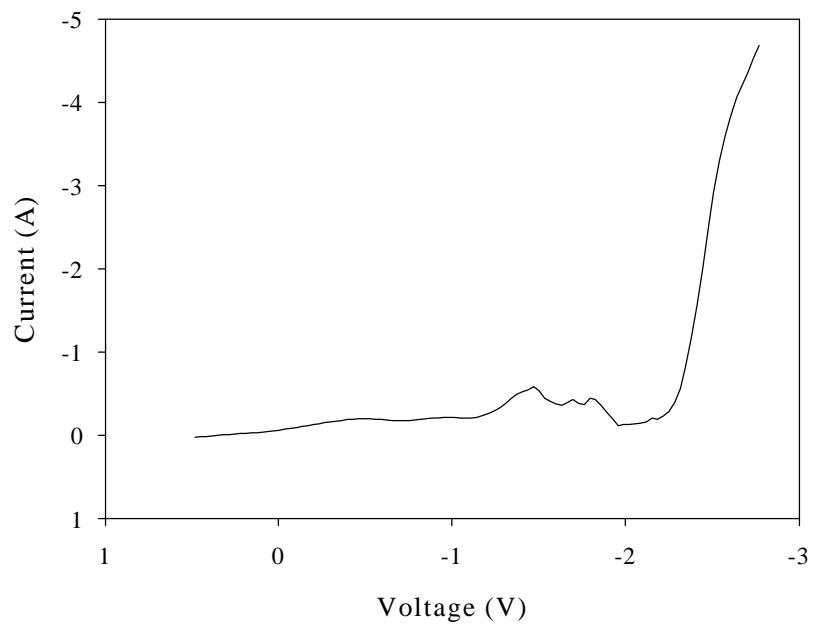


Fig. 3. Linear sweep voltammogram of $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ molten salt at $650\text{ }^\circ\text{C}$ with scan rate of 0.139 mV/sec .

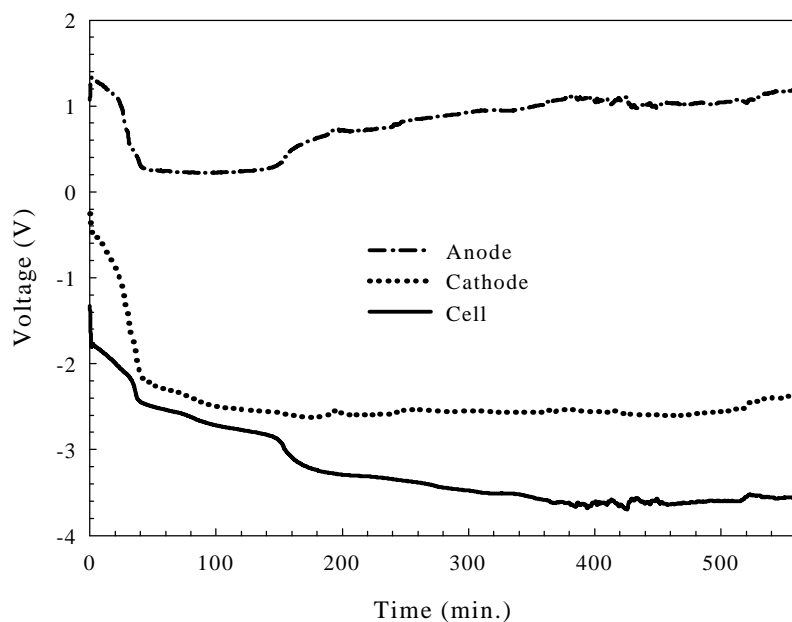


Fig. 4. Variation of anode, cathode, and cell voltage with time during chronopotentiometry (1.0 A) experiments in $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ molten salt.

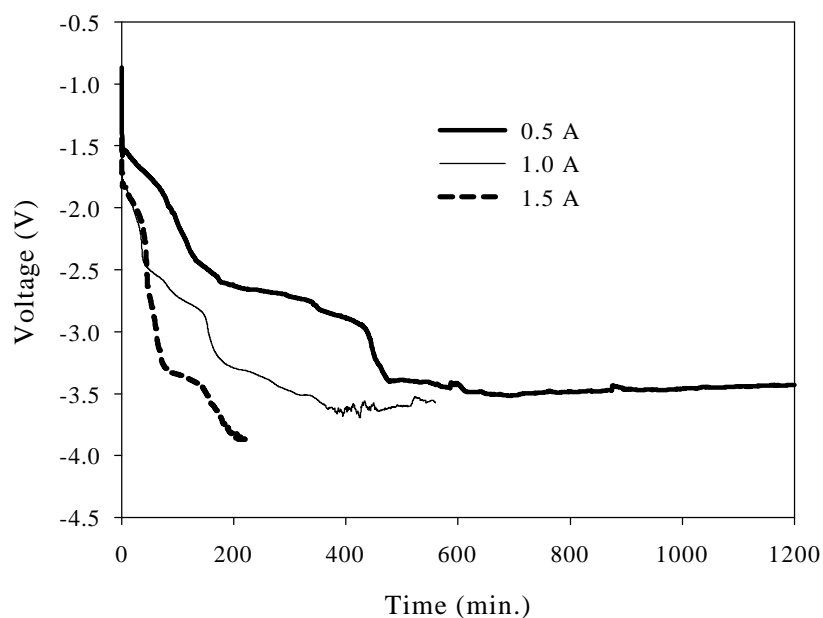


Fig. 5. Changes of cell potential with time during chronopotentiometry (0.5, 1.0, and 1.5 A) experiments in $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ molten salt.

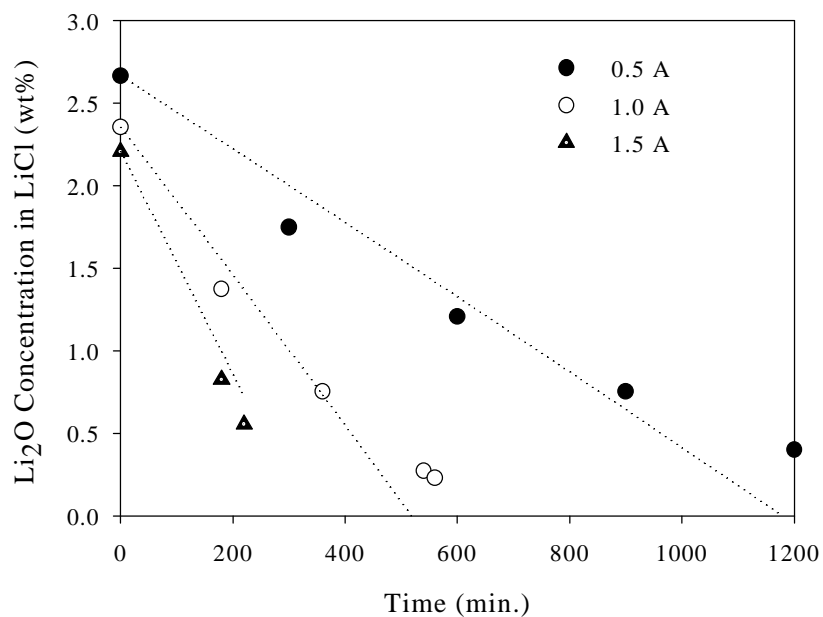


Fig. 6. Changes of Li_2O concentration with time during chronopotentiometry (0.5, 1.0, and 1.5 A) experiments in Li_2O - LiCl molten salt.

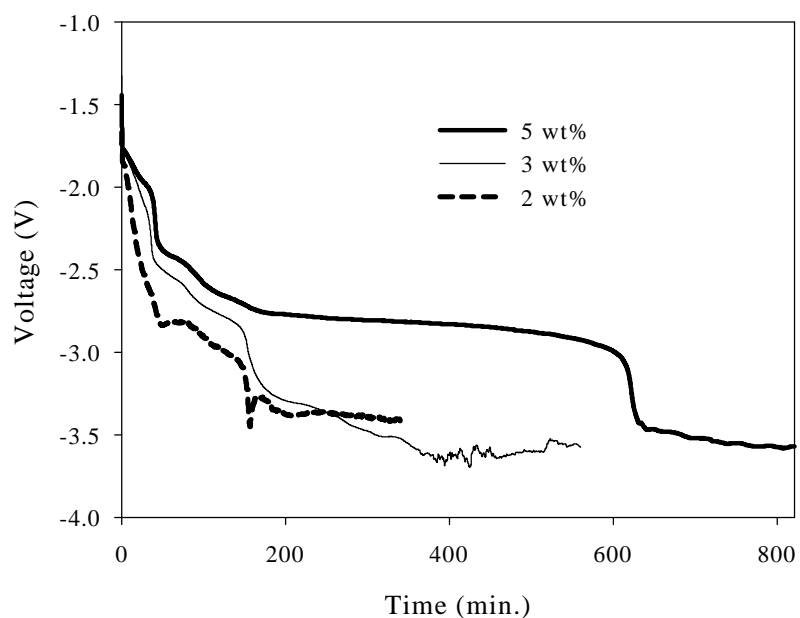


Fig. 7. Changes of cell potential with time when initial Li_2O concentration in Li_2O - LiCl molten salt were 5, 3, and 2 wt%, respectively.

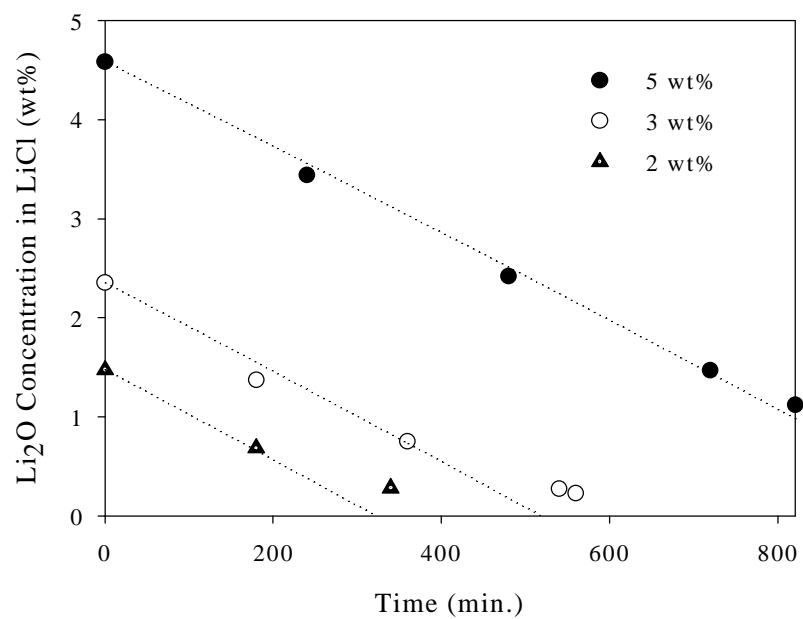


Fig. 8. Changes of Li₂O concentration with time when initial Li₂O concentration in Li₂O-LiCl molten salt were 5, 3, and 2 wt%, respectively.