

20 kg U₃O₈/Batch 급 반응기에서 사용후 핵연료의 전해 환원공정에 관한 연구

정상문, 오승철, 홍순석, 서증석, 정기정, 박성원
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

LiCl-Li₂O 용융염계를 이용한 전해 환원 공정이 사용후 핵연료를 처리하기 위해 제안되었다 [1-2]. 이 공정에서 우라늄산화물은 환원전극에서 금속 형태로 전기화학적으로 환원되며, 산화전극에서는 산소가 방출된다. KAERI에서는 여러 가지 단점을 지니고 있는 기존의 Li 환원 공정을 대체하기 위해 전해 환원 공정을 개발해왔다. KAERI에서 개발된 신 공정 개념은 PWR 사용후 핵연료를 처리하기 위한 것이다. UO₂로 구성된 PWR 사용후 핵연료는 건식분말화 공정을 거쳐 U₃O₈ 입자로 전환된다. 본 연구팀에서는 bench 규모 반응기에서 U₃O₈의 환원반응에 대한 실험 결과를 통해 성공적으로 전해 환원 공정을 실증하였다. 최근에 이 공정을 20 kg U₃O₈/batch 규모로 확장하여 U₃O₈ 으로부터 금속 우라늄을 제조하기 위한 연구를 수행해왔다. 본 논문에서는 20 kg U₃O₈/batch 규모에서 진행된 전해 환원공정을 이용한 금속전환 반응 특성 및 scale-up 에 따른 영향에 대해 고찰하고자 한다.

20 kg/batch 반응기는 Ar 기체 및 반응물 주입 시스템, 전해 전지 및 온도제어 시스템으로 구성되어 있다. 전해전지는 일체형 환원전극과 6개의 백금 산화전극, 환원전극 및 열전대로 이루어져 있다. 일체형 환원전극은 다시 SUS 컨덕터, U₃O₈ 분말 및 다공성 마그네시아 필터로 구성된다. U₃O₈ 은 SUS 컨덕터와 마그네시아 필터 사이에 위치한다. 반응에 사용된 전해질은 Li₂O-LiCl 용융염 계였다. 전기화학적 금속전환 반응은 Ar 분위기 하에서 650 °C에서 수행되었다. 반응이 진행되는 동안 용융염계에서 Li₂O 농도를 적정법에 의해 측정하였다. 반응이 끝난 후 U₃O₈의 전환율을 열중량분석기를 통해 결정하였으며, XRD 및 SEM 을 통해 금속 우라늄의 특성을 분석하였다.

LiCl-Li₂O 용융염 계에서 U₃O₈의 전해환원 실험은 정전류 실험을 이용하여 수행되었다. 전기화학 반응 속도를 제어하기 위해 전류가 40A부터 80A 까지 단계적으로 변화시켰다. 그림 1은 U₃O₈의 반응이 진행되는 동안 각 전극 및 전해 셀의 전위변화를 보여주고 있다. 셀 전위는 인가전류에 따라 2.72 V에서 3.45 V 까지 변함을 알 수 있다. 이 전위값은 LiCl-Li₂O 용융염 계에서 Li 금속이 생성될 수 있는 Li₂O의 분해 전위 (-2.47 ~ -3.46 V)내에 존재한다. 환원전극에서 생성된 Li 는 U₃O₈ 분말과 반응하여 다음과 같은 화학반응식에 의해 금속 우라늄을 생성한다.

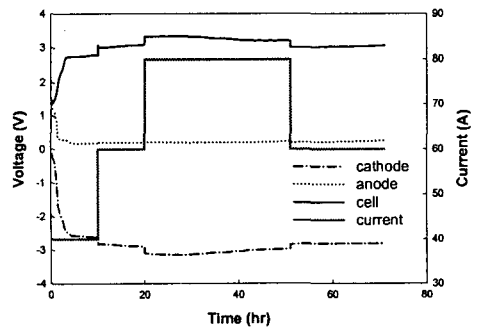
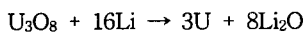


Fig. 1 Chronopotentiometric voltage curves and applied current with time in the U₃O₈-Li₂O-LiCl system



(1)

식 (1)에 의해 생성된 Li_2O 는 Li^+ 와 O^{2-} 이온으로 해리되며 O^{2-} 이온은 U 금속과 미반응된 U_3O_8 층을 통해 확산되어 산화전극 쪽으로 향하게 된다. 산화전극에서 O^{2-} 는 전기화학 반응을 거쳐 O_2 로 가스상으로 배출된다. Li_2O 의 전해 반응 동안 셀 전위는 일정 전류조건에서 약간 증가하는 경향을 보이며 이는 용융염내의 Li_2O 농도가 감소하기 때문이다.

전해환원 반응이 진행되는 동안 용융염 내의 Li_2O 의 농도가 적정법에 의해 측정되었으며, 이 실험치가 Faraday's law 에 의해 계산된 값과 비교되었다. 그림 2는 반응기 규모에 따른 용융염 내 Li_2O 농도를 보여주고 있다. U_3O_8 의 전해환원 반응이 진행됨에 따라 용융염 내의 Li_2O 농도는 지속적으로 감소하게 된다. 반응초기 (높은 Li_2O 농도)에서 Li_2O 농도는 반응기 규모에 관계없이 이론값과 잘 일치한 것으로 나타났다.

그러나 반응이 진행됨에 따라 40 g/batch 규모 반응기에서는 이론값보다 더 높은 Li_2O 농도가 관찰되었다. 반면 20 kg/batch 규모에서는 반응 후반부 (낮은 Li_2O 농도)에서도 이론값과 실험값이 거의 유사함을 알 수 있다. 5 kg/batch 반응기는 40g/batch 급과 20kg/batch 급의 중간 영역에 위치한다. 이 결과는 일체형 환원전극에 충전된 U_3O_8 층의 두께가 전해환원 반응에 의해 생성된 O^{2-} 이온의 확산에 영향을 미치고 있음을 보여주고 있다. Scale-up 에 의한 U_3O_8 층 두께의 증가는 궁극적으로 용융염 벌크에서 Li_2O 의 부족을 야기하며, 이 결과로 산화전극의 전위가 급격히 증가하여 반응이 종결되게 된다. 따라서, 일체형 환원전극과 용융염 사이의 Li_2O 리사이클을 유지하기 위하여 U_3O_8 층 두께를 최적화시키는 것이 중요하다.

참고문헌

- [1] S. X. Li, S. D. Herrmann, M. F. Simpson, D. R. Wahlquist, Global 2003, New Orleans, LA, (2003) 986.
- [2] J.-M. Hur, C.-S. Seo, S.-S. Hong, D.-S. Kang, S.-W. Park, React. Kinet. Catal. Lett., 80 (2003) 217.

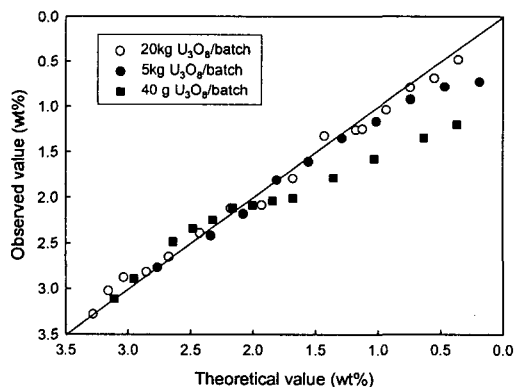


Fig. 2 Comparison of Li_2O concentration obtained by the theoretical equation and the experimental data.