

고온 용융 LiCl-Li₂O계에서의 U₃O₈ 전해환원 거동에 관한 연구

이일우, 박병홍, 서중석

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045 (덕진동 150-1)

bhpark@kaeri.re.kr

산화물 형태 사용후핵연료의 부피 저감을 위해 한국원자력연구원에서는 고온 용융염계에서 금속으로 전환시키는 공정을 개발하고 있다. 이 공정은 650 °C LiCl-Li₂O 3wt% 용융염을 전해 매질로 하여 환원을 위한 우라늄 산화물을 음극으로 사용하는 전해 셀에서 전해환원 반응을 통해 우라늄을 금속으로 전환시키는 공정이다.

다공성 마그네시아 필터에 충전된 U₃O₈ 분말은 전기적으로 환원된 Li과 반응하여 산소를 잃고 금속으로 전환된다. 제거된 산소는 마그네시아 필터를 빠져나와 용융염으로 순환되어 최종적으로는 양극에서 전자를 내주고 기체 형태로 환원되어 셀 밖으로 배출된다. 이와 같은 환원 반응은 실험적으로 가능성이 증명되었으며 scale-up 단계에 접어들었다. 그러나 금속전환 과정에서 발생하는 우라늄 산화물의 거동에 대해서는 아직 연구가 진행되고 있지 않다. 본 연구에서는 10 g U₃O₈/batch 반응기를 이용하여 전해환원 과정에서 우라늄 산화물의 거동을 살펴보았다. 전해환원이 진행되는 과정을 나누어 사용된 우라늄 산화물의 금속 우라늄 전환을 위한 전하량 대비 20, 40, 60 및 80 %의 전하를 반응기에 공급하여 음극으로 사용된 우라늄 산화물의 변화를 분석하였다.

산화 우라늄 환원율은 공급전하량에 따라 크게 의존하지 않았으며 공급된 전류를 기준으로 0.8 A 정전류 전해환원 조건에서 > 75 %의 전류 효율을 나타내었다. 또한 XRD를 이용한 시료 분석 결과 산화 우라늄은 초기 U₃O₈에서 일부 산소를 잃은 U-O 고용체를 형성한 후 UO₂로 전환되는 것으로 나타났다. 안정된 UO₂ 생성 이후 U 금속이 검출되기 시작하였으며 이후 U 금속으로 전환되는 것으로 예상할 수 있었다. 회수된 우라늄 산화물 분말에서는 리튬 금속이 관찰되었으며 용융염의 Li₂O 농도 변화를 측정할 결과 Li 금속은 Faraday 법칙을 따라 음극에서 생성되는 것으로 계산되었다. 따라서, 전해환원 반응은 Li의 생성을 위한 전기화학 반응과 생성된 Li과 산화 우라늄과의 화학 반응으로 발생하며 환원 전극에 존재하는 미반응 Li이 음극에 잔류하여 우라늄 산화물의 환원 전류 효율이 낮아진 것으로 결론지을 수 있다. 그러므로 우라늄 환원에 대한 전류효율을 높이기 위해서는 상대적으로 빠른 반응인 전기화학 반응에 의해 생성된 Li 금속을 보다 쉽게 산화 우라늄과 접촉할 수 있도록 해야 한다.