

고온 LiCl-KCl 용융염 내 UCl_3 합성반응에서 일어나는 U 산화수 변화

배상은, 조영환, 박용준, 송규석

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

sks@kaeri.re.kr

1. 서론

원자력 발전소에서 발생하는 사용후핵연료에는 방사성 폐기물을 포함하기 때문에, 원자력 발전량이 증가함에 따라 이의 관리 및 처리에 대한 관심이 현재 그 어느 때보다 높다. 그 폐기물의 처리법으로써 건식법과 습식법이 있으며 우리나라에서는 핵비확산성을 띠고 있는 건식법을 주로 연구하고 있다. 건식법은 선진 핵연료주기 (Advanced Fuel Cycle) 공정으로 불리기도 하며, 이 공정 중 전기화학적 기술이 핵심으로 사용되는 공정은 고온화학공정(Pyrochemical Processing)이다. 고온화학공정은 사용후핵연료를 전처리 후, LiCl-KCl 공융염을 약 500 °C의 고온에서 녹인 액체 전해질에 녹여 전기화학 셀을 구성하여, 우라늄, 초우라늄과 같은 원소를 작업전극에 전착 (electrochemical deposition)공정으로, 전해환원, 전해정련, 전해제련으로 나뉜다.[2, 3]. 전해정련공정에서 용융염 내 녹아있는 우라늄을 작업전극으로 환원전착 시키는데 용융염 전해질의 특성상 전착 반응을 초기화하는데 용융염 전해질 내 UCl_3 가 필요하다. 이 UCl_3 는 상업적으로 구입할 수 없으며 방사성을 띠는 화합물이기 때문에 합성 시 사용량의 정확한 개량과 합성 후 폐기물의 최소화가 요구된다.

이 논문에서는 UCl_3 를 합성하는 과정에서 일어나는 U 원소의 산화수 변화를 전기화학적, 분광학적 방법으로 조사하여 그 합성과정에서 일어나는 화학반응의 반응 메커니즘을 연구, 규명하여 결과를 발표하고자 한다.

2. 실험 및 결과

2.1 실험

본 연구에서는 LiCl-KCl 공융염을 500 °C에서 녹인 후 UCl_3 , $BiCl_3$, 또는 $CdCl_2$ 를 첨가하고 1.0 mol%의 AgCl을 함유한 LiCl-KCl 공융염이 담긴 파이렉스 유리관을 기준전극으로, 텅스텐을 상대전극 및 작업전극으로 사용하여 전기화학적

삼전극 셀을 구성하였다. 전압전류조절기는 Gamry 사의 Reference 600을 사용하였으며 모든 실험은 산소와 습기가 1 ppm 이하로 유지되는 글로브 박스에서 수행하였다.

분광학 실험을 수행하기 위한 장치는 참고문헌 [4]에서 설명한 것과 동일하다.

2.2 결과

그림 1은 고온 용융염 내 UCl_3 를 녹인 후 텅스텐 전극을 작업전극으로 사용하여 측정된 순환전압전류 곡선이다. 이 결과에서 우라늄 +3가는 -1.45 V 영역에서 급속으로 환원전착되며 -1.4 V 영역에서 환원된 우라늄 금속의 산화 피크가 나타난다. 우라늄 +3/+4가 원소의 산화환원 반응은 -0.4 V 영역에서 일어나며 Cd 전착반응은 이보다 낮은 -0.6 V 영역에서 일어난다. 또한 Bi 환원 전착반응은 우라늄 +3/+4, Cd 0/2+ 산화환원반응 전위보다 높은 +0.1 V 영역에서 일어난다. 이러한 결과로부터 Bi^{3+} 이온이 가장 강한 환원력을 나타내며 U^{4+} , Cd^{2+} , U^{3+} 순으로 환원력이 감소함을 알 수 있다.

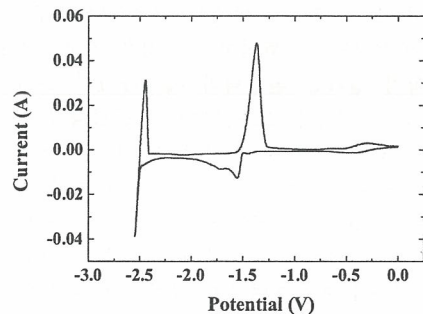


Fig. 1. Cyclic voltammograms at a tungsten electrode in LiCl-KCl containing 0.085 mol/kg U^{3+} . Scan rate: 100 mV/s.

그림 2는 CdCl₂를 이용하여 우라늄을 금속으로부터 U³⁺를 제조하는 과정에서 측정된 UV-VIS 흡수 스펙트럼을 보여주고 있다. 초기 낮은 흡광도에서 시간이 지남에 따라 U³⁺의 특성 피크인 480 nm, 570 nm 영역에서 5f³-5f²6d¹ 전이에 기인한 피크들이 나타나서 점차 커지고 있다.

이러한 전기화학적 분광학적 결과를 이용하여 UCl₃의 합성 동안에 일어나는 반응 원소들의 산화수변화를 알 수 있으며 이 결과를 이용하여 화학반응 메커니즘을 조사하여 보고하고자 한다.

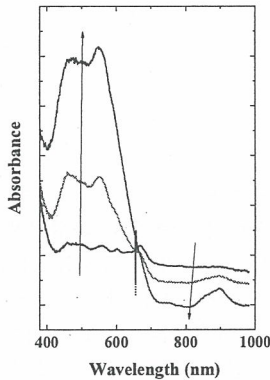


Fig. 2. UV-VIS absorption spectrum of LiCl-KCl containing 0.0028 mol/L Cd²⁺ and 0.00099 mol/L U during UCl₃ synthesis.

3. 결론

전기화학적, 분광학적 방법을 이용하여 고온 용융염 내에서 UCl₃를 합성하는 과정을 연구하였다. 전기화학적 결과는 환원력의 세기가 Bi³⁺ > U⁴⁺ > Cd²⁺ > U³⁺순임을 보여주었으며 분광학적 결과는 반응 과정상 나타나는 산화수 정보를 제공하였다. UV-VIS 측정 결과에 따르면 Cd²⁺에 의해 U³⁺가 바로 생성되거나 Bi³⁺를 이용한 합성은 다른 반응 과정을 거쳐서 일어난다는 것을 보여준다. 이러한 결과를 이용하여 UCl₃합성과정 동안에 일어나는 화학반응의 메커니즘을 분석하였고 그 결과를 발표하고자 한다.

4. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받

았습니다.

5. 참고문헌

[1] T. Inoue and L. Koch, *Nucl. Eng. & Technol.*, **40**, pp 183, 2008
 [2] J. H. Yoo, C. S. Seo, E. H. Kim and H. S. Lee, *Nucl. Eng. & Technol.*, **40**, pp 581, 2008
 [3] Y. I. Chang, *Nucl. Technol.*, **88**, pp 129, 1989
 [4] Y-H. Cho, T-J. Kim, Y-J. Park, H-J. Im, K. Song, *J. Lumin.* **130** pp 280, 2010