

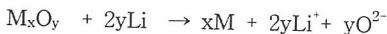
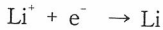
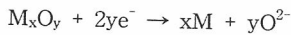
우라늄 산화물의 형태에 따른 전해환원 특성 연구

최은영, 김종국, 임현숙, 최인규, 허진목
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
 evchoi@kaeri.re.kr

1. 서론

경수로 사용후핵연료로부터 다시 핵연료 물질로 재사용할 수 있는 우라늄을 분리/회수하기 위한 고온전해분리공정(pyroprocessing)은 경제성, 환경친화성, 핵비확산성을 만족시키는 차세대 재처리 기술로 활발한 연구개발이 이루어지고 있다 [1-3]. 고온전해분리공정에서 산화물형태의 사용후연료를 금속으로 전환시키는 전해환원 공정은 일반적으로 LiCl에 염소가스 발생을 방지하기 위해 Li₂O를 포함한 혼합용융염을 매질로하여 양극을 basket형태로 만들어 금속산화물인 사용후연료를 담아 음극과 연결하여 전압을 가하면 다음 반응식과 같은 메커니즘을 통해 이루어진다 [4-6].

양극반응 :



음극반응 :



전해환원 결과는 사용되는 금속산화물의 밀도와 크기 등의 형태에 영향을 받는다 [7-9]. 전해환원 공정에서 사용되는 우라늄 산화물의 형태로는 granule, pellet, crushed dense particles 등이 있다. 본 연구에서는 다양한 형태의 우라늄 산화물이 동일한 조건에서 전해환원 될 때의 거동을 조사하고 비교하였다.

2. 실험 및 결과

용융염 매질로 사용되는 LiCl의 흡습성이 매우 크기 때문에 전해환원 반응시스템은 고순도 아르곤 글로브박스에 설치되어 수분과의 접촉을 철저히 배제하였다. Fig. 1은 사용된 전해환원 셀의 모식도를 보여주고 있다. 본 전해환원 셀은 1 wt%의 Li₂O가 용해된 LiCl 용융염 매질, mesh가 있는 stainless steel 환원전극 바스켓, 2개의 백금 산화

전극, Li-Pb 기준전극으로 구성되어 있다. 백금 산화전극에는 마그네시아 재질의 shroud를 이용하여 산소 가스 나가는 통로가 될 수 있도록 하였다. 환원전극 바스켓내의 우라늄 산화물 내부에 용융염이 침투가 된 상태에서 환원을 시작하기 위하여 용융염내에 전극을 삽입한 후 1 시간 후 전압을 가하기 시작하였다. 전해환원은 3.0 V의 power supply를 이용하여 정전압을 가하여 실시하였다. 환원전극의 전위는 multimeter를 이용하여 모니터링 되었다. 사용된 우라늄 산화물의 종류와 형태는 Table 1과 같다. 원통형 pellet은 5 가지의 서로 다른 밀도와 크기를 가진 우라늄 산화물이 이용되었으며 No. 7 (crushed particle)은 No. 5의 pellet이 파쇄공정을 거쳐 크기가 작아진 것이다.

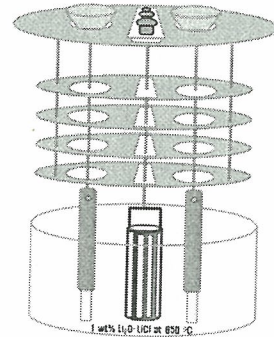


Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical cell.

Table 1. The tested feed forms of UO₂ for the electrochemical reduction.

No	Density [%]	Shape	Dimension
1	55	Cylindrical pellet	Φ 6 mm, 8 mm(H)
2	60		Φ 9 mm, 8 mm(H)
3	70		Φ 8 mm, 8 mm(H)
4	80		Φ 8 mm, 7 mm(H)
5	> 95		Φ 10 mm, 12 mm(H)
6	40	Granule	Φ 1 ~ 5 mm
7	> 95	Crushed particles	Φ 1 ~ 5 mm
8	74.5	Plate	Thickness, 3 mm

Table 2. The conversion rate [%] of UO₂ after the electrochemical reduction

No	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6
	Applied charge - 150 %					
1	-	-	-	-	88 %	-
2	-	72 %	-	68 %	45 %	75 %
3	-	-	-	96 %	54 %	78 %
4	38 %	-	-	90 %	47 %	88 %
5	-	-	45 %	12 %	-	-
6	88 %	-	-	-	-	-
7	-	83 %	100%	-	-	-
8	-	84 %	-	-	-	-

Table 2에서 보는 바와 같이 서로 다른 종류의 UO₂를 한 개의 환원 전극 바스켓에 넣고 이론전하량의 150 %를 가한 후 전해환원 된 정도를 열중량분석법을 이용하여 측정 후 비교하였다. 전해환원의 속도는 환원 전극에서 발생하는 산소 이온이 얼마나 빨리 음극 쪽으로 확산되어 산소가스로 방출되는가에 주로 좌우된다. 따라서 우라늄 산화물의 형태가 산소 이온이 확산되기에 유리 할수록 전해환원의 속도가 빨라진다고 할 수 있다. Run 1에서는 granule과 pellet의 환원 정도를 비교하고자 하였다. 예상되는 바와 같이 granule은 밀도가 낮고 입자 크기도 상대적으로 작아 산소이온의 확산에 유리하여 환원율이 높은 것으로 나타났다. Run 2에서는 pellet과 plate, crushed particles을 비교하였는데 crushed particles가 높은 밀도를 가짐에도 불구하고 plate와 유사하고 pellet보다 높은 환원율을 보인 것은 작은 입자 크기 때문으로 이해할 수 있다. Run 3에서는 동일한 밀도를 가지지만 크기 차이를 가지는 두 가지 type을 비교한 결과 작은 크기의 crushed particles은 완전히 환원된 반면 pellet은 45 %의 환원율에 그치는 것을 알 수 있었다. 이는 크기가 작은 우라늄 산화물이 환원에 유리하다는 것이 실험적으로 입증된 것이다. Run 4, 5와 6에서는 유사한 원통형 모양을 가지지만 서로 다른 밀도를 갖는 pellet를 환원할 결과를 보여주고 있다. 60 %의 밀도를 갖는 pellet이 70 %, 80 %에 비해 환원율이 유사하거나 오히려 낮은 결과를 보였는데 이는 크기 차이 때문으로 해석된다.

3. 감사의 글

본 연구는 원자력 중장기연구개발사업의 일환

으로 교육과학부의 지원을 받아 수행되었습니다.

4. 참고문헌

- [1] Y. I. Chang, "The Integral Fast Reactor", *Nucl. Technol.*, 88, 129 (1989).
- [2] J. J. Laidler, J. E. Battles, W. E. Miller, and E. C. Gay, "Development of IFR Pyroprocessing Technology," *Proc. Int. Conf. Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options (Global '93, Seattle, Washington, September 12-17, 1993, Vol. 2, p. 1061, American Nuclear Society (1993)*
- [3] T. Inoue, T. Yokoo, and T. Nishimura, "Assessment of Advanced Technologies for the Future Nuclear Fuel Cycle," *Proc. Int. Conf. Future Nuclear Systems (GLOBAL '99) Jackson Hole, Wyoming, August 29-September 3, 1999, American Nuclear Society (1999) (CD-ROM).*
- [4] S. M. Jeong, S. -B. Park, S.-S. Hong, C.-S. Seo, and S.-W. Park, "Electrolytic Production of Metallic Uranium from U₃O₈ in a 20-kg Batch Scale Reactor", *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **268**, 349 (2006).
- [5] J. -H. Hur, S. M. Jeong, and H. Lee, "Underpotential Deposition of Li in a Molten LiCl-Li₂O Electrolyte for the Electrochemical Reduction of U from Uranium Oxide", *Electrochem. Commun.* **12**, 706 (2010).
- [6] Y. Sakamura, T. Omori, T. Inoue, "Application of Electrochemical Reduction to Produce Metal Fuel Material from Actinide Oxides", *Nucl. Technol.* **162**, 169 (2008).
- [7] E. Gordo, G. Z. Chen, D. J. Fray, "Toward optimisation of electrolytic reduction of solid chromium oxide to chromium powder in molten chloride salts", *Electrochim. Acta.* **49**, 2195 (2004).
- [8] P. Kar, J. W. Evans, "A model for the electrochemical reduction of metal oxides in molten salt electrolytes", *Electrochim. Acta.* **54**, 835 (2008).
- [9] E. Ergul, I. Karakaya, M. Erdogan, "Electrochemical decomposition of SiO₂ pellets to form silicon in molten salts", *J. Alloys. Comp.* **509**, 899 (2011).