

고온 용융염 내 우라늄의 전기화학 및 분광학 연구

김대현*, 배상은, 이나리, 김종윤, 박태홍, 연제원
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111
*ndhkim@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료를 처리하는 공정에는 크게 습식공정과 건식공정으로 나눌 수 있다. 현재 우리나라는 핵확산저항성이 매우 우수한 건식공정을 이용하여 사용후핵연료를 재활용하기 위해 집중적으로 연구하고 있다. 건식공정에서 파이로공정은 사용후핵연료를 산화물 형태로 제조하는 전처리 공정을 거쳐, 산화물 형태의 사용후핵연료를 전기화학적 방법을 이용하여 산소를 분리, 제거하여 금속으로 환원하는 전해환원공정, 금속환원체를 양극으로 하고 산화시켜 고체음극에서 우라늄을 선택적으로 회수하는 전해정련 공정, 전해정련공정 후 용융염에 남아 있는 우라늄 및 초우라늄 원소들을 액체음극에서 함께 회수하는 전해제련공정으로 나눌 수 있다. 파이로공정에서 고방사성 원소를 회수하여 사용후핵연료의 부피를 감소시킴으로써 사용후핵연료를 효율적으로 저장할 수 있어 처분장의 활용률이 증가할 수 있다. 또한, 이 공정에서 회수한 우라늄이나 초우라늄 등은 차세대 원자력발전소인 고속로의 핵연료로 재활용하여 우라늄 자원활용률을 높일 수 있다[1, 2].

사용후핵연료에는 약 93%의 우라늄을 포함하고 있으며 파이로 공정에서 처리하는 원소의 대부분을 차지하고 있다. 또한 우라늄은 파이로 공정 중 전해정련 공정과 전해제련공정에서 회수하는 사용후핵연료의 대부분을 차지하고 있다. 그러므로 파이로 공정에서 우라늄의 회수 및 처리는 가장 중요한 핵심이며 파이로 공정을 성공적으로 실증하기 위해서는 고온 용융염 매질에서 우라늄의 화학적, 전기화학적 정보를 반드시 확보하여야 한다. 이를 위해 본 연구에서는 전기화학적, 분광학적 측정법을 이용하여 고온 용융염 매질에서의 우라늄의 반응 특성 등을 조사하여 보고하고자 한다.

2. 실험

LiCl-KCl 용융염은 흡습성이 있고, 악티나이드 원소는 산소에 대한 반응성이 매우 크기 때문에

모든 실험과 시료 준비는 글러브박스에서 수행하였다($H_2O < 1 \text{ ppm}$, $O_2 < 1 \text{ ppm}$). 글러브박스 하단에는 전해질로 사용하는 LiCl-KCl 용융염의 온도를 500°C 이상 유지할 수 있는 전기로를 설치하여 고온 용융염 실험 환경을 구성하였다.

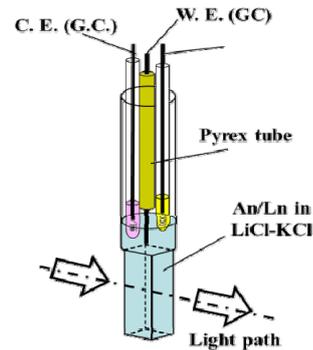


Fig. 1. Illustration of electrochemical cell used for electrochemical treatment of U cation in LiCl-KCl melt.

LiCl-KCl 공용융염 시약은 Aldrich사에서 구입하여 전처리 없이 사용하였다. UCl_3 는 고온 용융염내 U 금속과 $BiCl_3$, $CdCl_2$ 를 첨가하여 제조하였다.

분광학/전기화학 셀은 석영관을 이용하여 제작하였고 1.0wt%의 AgCl을 포함하는 LiCl-KCl 공용융염이 담긴 파이렉스 유리관을 기준전극으로, 유리질 탄소를 상대전극, 텅스텐을 작업전극으로 사용하여 전기화학적 삼전극 셀(Fig. 1)을 구성하였다. 전압전류조절 장치는 GAMRY사의 Reference 3000을 사용하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 2는 UCl_3 를 포함하는 고온 LiCl-KCl 용융염내 텅스텐을 작업전극으로 사용하여 주사속도에 따른 순환전압전류 곡선을 측정된 것이다. 측정된 결과, 우라늄 +3가는 -1.45 V 근처 영역에서 U 금속으로 환원전착반응이, -1.40 V 근처 영역에서는 환원된 우라늄 금속이 산화해리반응의 피크전류가 나타난다. 또한, 주사속도에 따른 전류변화를 나타내고 있으며 이 결과를 살펴보면 주사속도가 증가함에 따라 신호전류뿐만 아니라 전류크기도 증가하였다.

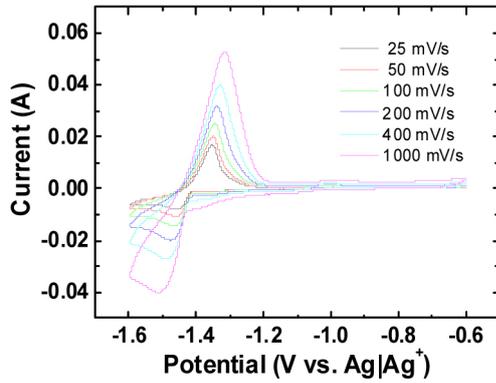


Fig. 2. Scan rate dependence of cyclic voltammograms obtained from W electrode in LiCl-KCl melt containing UCl_3 at $450^\circ C$.

Fig. 3은 고온 LiCl-KCl 용융염 내 첨가한 우라늄 +3/+4가 양이온은 UV-VIS 영역에서 흡수가 이루어진다. 우라늄 +3가 양이온은 460 nm, 550 nm 영역에서 f-d 전이에 기인하는 특성 피크와 750 nm, 900 nm 영역에서 f-f 전이에 기인한 특성 피크가 이 나타나며, 우라늄 +4가 양이온은 670 nm 영역에서 f-f 전이에 기인하는 특성 피크가 나타난다.

또한, 본 연구에서는 고온 용융염 매질에서 우라늄의 전위에 따른 산화환원 특성, 우라늄 산화수에 따른 흡수 전자전이 특성, 고농도에서의 전기화학적 모니터링 방법, 우라늄 이온의 확산계수와 전기화학적 변수 측정 결과 등 다양한 연구 결과를 정리 발표하고자 한다.

4. 결론

전기화학적, 분광학적 방법을 이용하여 고온 LiCl-KCl 용융염 내 우라늄 이온의 화학적 전기화학적 특성을 연구하였다. 전기화학적 방법을 이용하여 가하는 전위에 따라 분광흡수 스펙트럼을 측정된 결과, 우라늄 +3/+4가 양이온의 특성 피크가 변화하는 것을 확인하였으며 우라늄 +3, +4가 이온의 흡수전자전이 정보를 측정하였다. 또한 전기화학적 측정법을 이용하여 다양한 전기화학적 변수를 측정하였으며 이를 보고하고자 한다.

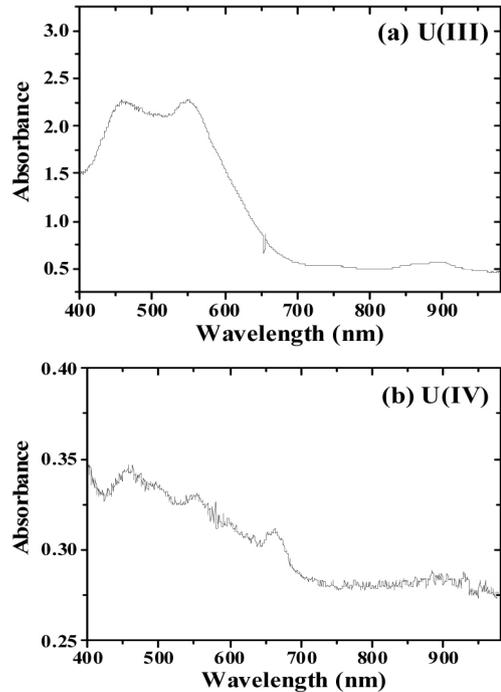


Fig. 3. UV-Vis absorption spectrum of (a) U(III) and (b) U(IV) obtained by potential control in LiCl-KCl melt.

5. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업의 지원받았습니다.

6. 참고문헌

- [1] J.H. You, C.S. Seo, E.H. Kim, H.S. Lee, Nucl. Eng. & Technol., 40 581 2008.
- [2] H. Lee, G.-I.L. Park, J.-W. Lee, K.-H. Kang, J.-M. Hur, J.-G. Kim, S. Paek, I.-T. Kim, I.J. Cho, Sci. Technol. Nucl. Instal., 2013 1-11 2013.