2003 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

$LiCl-Li_2O$ 용융염계에서 우라늄 산화물의 전기화학적 금속전환에 관한 연구

A Study on the Electrolytic Reduction of Uranium Oxide in a $LiCl-Li_2O$ Molten Salt

서중석, 허진목, 홍순석, 강대승, 박성원

한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150

요 약

본 연구에서는 고온의 $LiCl-Li_2O$ 용융염계에서 우라늄 산화물의 금속전환과 Li_2O의 전해반응이 동시에 진행되는 통합 반응메카니즘을 기초한 전기화학적 금속전환기술을 제안하였다. 본 실험에서는 전기화학적 환원반응에 의해 생성된 Li 금속이온이 cathode 전극에 전착과 동시에 우라늄 산화물과 반응하여 우라늄 금속 (금속전환율 > 99 %)을 생성하는 통합 반응메카니즘을 확인할 수 있었다. 또한 전기화학적 금속전환기술의 공정 적용성 평가 일환으로 우라늄 산화물의 금속전환성, 반응 메카니즘 규명, Li_2O의 closed recycle rate 및 물질전달 특성 등의 기초 데이터를 확보하였다. 향후 전기화학적 금속전환기술은 $LiCl-Li$ 용융염계의 금속전환공정의 반응조건 제한성 해소, 금속전환율 향상 및 공정의 단순화 등의 기술성과 경제성 향상 측면에서 획기적인 방안으로 고려될 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract

New electrolytic reduction technology was proposed that is based on the intregration of metallization of uranium oxide and Li_2O electrowinning. In this electrolytic reduction reaction, electrolytically reduced Li deposits on cathode and simultaneously reacts with uranium oxides to produce uranium metal showing more than 99% conversion. For the verification of process feasibility, the experiments to obtain basic data on the metallization of uranium oxide, investigation of reaction mechanism, the characteristics of closed recycle of Li_2O and mass transfer were carried out. This evolutionary electrolytic reduction technology would give benefits over the conventional Li-reduction process improving economic viability such as: avoidance of handling of chemically active Li-LiCl molten salt, increase of metallization yield, and simplification of process.

1. 서 론

산화물 핵연료는 고온 LiCl-Li 용융염계의 금속전환 과정에서 고방열 핵종인 알카리, 알카리 토금속 및 일부 희토류 원소를 제외한 모든 핵분열생성물과 우라늄, 플루토늄 등은 모두 금속으로 전환된다. 특히 LiCl 용융염계에서 알카리, 알카리 토금속 및 일부 희토류 산화물은 염화물 혹은 산염화물로 전환되는 특성으로 인해 금속전환체로부터 선택적 분리가 가능하다[1,2,3]. 고온 LiCl 용융염계에서 산화물 핵연료의 금속전환과 일부 고방열성 핵종의 선택적 분리성은 산화물 핵연료 대비 1/4의 부피감용 이외에 방사능 및 발열량도 1/4로 줄일 수 있는 장점이 있다. 본 과제는 고온 LiCl 용융염계에서 산화물 핵연료의 화학적 특성을 이용하여 사용후핵연료의 저장성 향상과 효율적인 처분을 위한 핵비확산성 전처리 기술인 사용후핵연료 차세대관리 공정을 제안하고, 실험실 규모의 단위요소 기술에 대한 반응성 규명을 통해 독자적인 사용후핵연료 차세대관리 공정의 flow sheet를 확립하였다.

고온 LiCl 용융염계를 이용한 대표적인 금속전환기술은 미국의 ANL연구소에서 개발된 리튬공정으로, 650 ℃의 LiCl 용융염계에서 산화물 핵연료와 Li 금속과의 환원반응을 이용하여 우라늄, 플루토늄, NM원소를 금속으로 전환하여 회수하고, 후속공정인 전해정련 공정과 연계하여 산화물 핵연료를 IFR 핵연료주기에 재순환, 소멸처리 혹은 효율적인 처분을 위한 대표적인 공정이다. 리튬공정은 후속공정인 전해정련공정과의 연계성을 고려하여 산화물 핵연료의 펠렛 혹은 분말을 일정 형태의 basket에 충진하여 LiCl-Li 용융염계에서 금속화하는 개념으로 공학적 규모의 금속전환 공정에 대해 검증실험을 완료하였다[4,5]. 특히 본 공정은 산화물 핵연료의 금속전환 과정에서 생성된 Li_2O으로 인해 우라늄과 플루토늄의 금속전환율 감소, 기타 희토류 원소와의 부반응에 의한 복합산화물의 생성을 동반하는 복잡한 반응메카니즘을 나타낸다[6,7]. 산화물 핵연료의 금속전환율 향상과 부반응을 억제하기 위해서는 LiCl 용융염계의 Li_2O농도를 5.1 wt% 이하로 유지해야 함을 기 발표 문헌에서 제시하고 있으며[6], 이로 인해 반응기 부피의 증가가 필연적으로 동반된다. 또한 이와 같은 제한된 반응조건에서 산화물 핵연료 펠렛은 약 80 시간의 반응시간이 소요됨에도 불구하고 금속전환율이 상대적으로 낮은 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 LiCl-Li 용융염계를 이용한 금속전환공정의 반응조건 제한성 해소, 금속전환율 향상, 공정의 단순화 및 운전성 향상 방안으로 금속전환공정과 Li 회수공정을 통합한 독창적인 전기화학적 금속전환기술을 제안하였다. 본 실험에서는 LiCl-Li_2O 용융염계에서 전기화학적 환원반응에 의해 생성된 Li 이온이 다공성 마그네시아 필터, 우라늄 산화물로 구성된 일체형 cathode 전극에 전착과 동시에 우라늄 산화물과 반응하여 우라늄 금속 (금속전환율 > 99%)을 생성하는 반응 메카니즘을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 LiCl-Li_2O 용융염계에서 우라늄 산화물의 전기화학적 금속전환기술의 실험적 검증 일환으로 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속의 전도특성을 이용한 일체형 cathode 전극의 성능평가, 우라늄 산화물의 금속전환성, 금속전환 반응메카니즘 규명, Li_2O의 close recycle rate 및 주요 변수에 대한 평가를 수행하였다. 본 전기화학적 금속전환기술은 LiCl-Li 용융염계 금속전환공정의 단순화 및 기술적 난점의 해결, 공정 및 시설의 기본 요건완화 등의 기술성과 경제성 향상 측면에서 큰 장점을 제공하는 획기적인 방안으로 제시될 가능성이 있을 것으로 판단된다.

2. 실험 장치 및 방법

가. 실험 장치

본 실험장치는 그림 1과 같이 저항식 가열로, 2중 반응기로 구성된 금속전환 반응관, cathode

및 anode 전극, 아르곤 가스 공급장치로 구성된다. 금속전환 반응관은 내.외부 반응기 사이에 세라믹 도가니를 설치하여 외부의 전기적 노이즈를 차단하도록 하였다. 특히 내부 반응기는 LiCl 용융염계에서 비교적 내부식 특성이 있는 스테인레스 스틸 304를 사용하였고, 흡수성이 큰 LiCl와 Li_2O는 불활성 분위기의 밀폐된 조건에서 내부 반응기로 공급이 가능토록 하였다. 금속전환 반응장치의 상단 부분에는 증발된 LiCl의 응축과 반응기의 냉각을 위해 cooling jacket이 설치된다. 금속전환 cell은 다공성(pore size : 3 ㎛) 마그네시아 필터, 우라늄 산화물 및 스테인레스 스틸 재질의 conductor로 구성된 일체형 cathode 전극, ø8 mm의 백금튜브의 anode 전극 및 ø3 mm 백금봉의 reference 전극으로 구성된다. anode 전극은 중앙 cathode 전극으로부터 40 mm 지점에 120。 간격으로 3개의 전극이 설치된다. 그리고 금속전환 cell의 상단 플랜지에는 K type의 열전대, 산화전극에서 발생된 산소가스를 외부로 동반 배출하기 위한 아르곤 가스 공급 및 배출장치와 반응단계에서 발생된 산소의 농도를 측정하기 위한 장치가 설치된다. 금속전환 cell은 반응종료 단계에서 생성된 우라늄 금속의 산화방지와 용융염 계면으로부터 열전대와 anode, cathode 전극을 밀폐조건에서 분리가 가능한 connector를 사용함으로써 기준요건(산소 및 수분의 농도 < 10 ppm)의 불활성 분위기를 유지토록 하였다.

(1) Cathode 전극

Cathode 전극은 그림 2와 같이 conductor인 스테인레스 스틸 봉과 우라늄 산화물 및 다공성 마그네시아 필터로 구성된다. cathode 전극은 일체형 개념을 도입하여 우라늄 산화물이 상단의 공급장치를 통해 다공성 필터와 conductor 사이에 유입되도록 하였고, 우라늄 산화물 충진밀도는 2.8 ~ 2.9 g/cm^3를 유지토록 하였다. ø6 mm의 스테인레스 스틸 conductor는 세라믹 튜브를 이용하여 외부 반응기와의 통전을 방지하고, 용융염으로부터 밀폐조건에서 cathode 전극의 분리성과 금속전환 cell의 불활성 분위기 유지를 고려하여 특수 connector를 사용하여 연결하였다. 그리고 고온의 LiCl 용융염계에서 conductor와 마그네시아 필터와의 열팽창 계수 차를 고려하여 conductor는 다공성 마그네시아 필터 밑면으로부터 5 mm의 간격을 두었다.

(2) Anode 전극

Anode 전극은 LiCl 용융염계에서 내부식 특성과 산화분위기의 양극환경에서 내구성이 있는 재질의 선정이 매우 제한적이다. 이런 물리적 환경이외에 열역학적 혹은 산화반응 측면에서 매우 양호한 특성을 갖고 있는 NiO, SnO 및 Fe_3O_4 등의 전극은 현재 개발단계에 있으며, 본 실험에서는 산화층 형성에 의한 저항증가 등의 단점이 있지만 백금재질의 전극을 사용하였다. 그림 2와 같이 anode 전극은 ø8 mm x 150 mm의 백금 튜브와 스테인레스 스틸의 conductor, 세라믹 보호관으로 구성된다.

(3) Reference 전극

본 실험에서 산화전극과 환원전극은 산화층 생성으로 인한 저항 및 전극면적 변화, Li_2O의 농도변화로 인해 금속전환 cell의 전위변화를 정확히 관찰하기 위해서는 기준전극이 요구된다. 기 발표문헌에서 LiCl 용융염계에서는 Ag/AgCl의 기준전극을 제시하고 있지만, 사용횟수의 제한과 마그네시아 membrane 제작의 어려움으로 인해 범용적으로 사용하기는 한계가 있다[8]. 본 실험에서는 이러한 점을 고려하여 LiCl 용융염계에서 비교적 안정한 inert 금속인 백금 기준전극을 사용하였다. 그림 2와 같이 기준전극은 ø3 mm x 150 mm의 백금 rod, 스테인레스 스틸 conductor 및 세라믹 보호관으로 구성된다.

나. 실험방법

내부반응기에 충진된 LiCl은 상온, 300℃ 및 650 ℃의 온도조건에서 불활성가스인 아르곤 가스의 충진 및 배출과정을 통해 흡착된 수분 및 수화물을 완전히 제거하였다. 그리고 LiCl-Li_2O 복합 용융염은 650 ℃의 LiCl 용융염에 직접 일정량의 Li_2O를 용해하여 제조하였다. 전기화학적 반응단계에서 LiCl 용융염계의 Li_2O 농도는 반응시간 5 시간 간격으로 1.0 ~ 1.5 g의 용융염 시료를 샘플링하고, 이를 증류수에 용해하여 페놀프탈레인 지시약과 0.1 N HCl 용액으로 적정하여 분석하였다[9]. 금속전환이 완료된 cathode 전극은 생성된 우라늄 금속의 재 산화를 방지하기 위해 불활성 분위기로 유지되는 반응기 내부에서 일정시간 동안 냉각한 다음 반응기로부터 분리하여 회수하였다. 회수 우라늄 금속의 전환율은 공기분위기에서 산화에 의한 무게 증가율 분석방법을 이용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

본 실험에서는 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속의 전도특성을 이용한 일체형 cathode 전극의 성능평가, LiCl-Li_2O 용융염계에서 우라늄 산화물의 금속전환성 및 통합 반응기구 규명, Li_2O의 close recycle 구현성에 대한 검증실험을 수행하였다. 본 실험은 다공성 마그네시아 필터와 우라늄 산화물, conductor로 구성된 일체형 cathode 전극의 가변적 전도특성으로 인해 일정 두께를 가진 우라늄 산화물 분말의 부피를 기준으로 한 평균 전류농도 (average current concentration, A/cm^3) 개념을 적용하여 실험조건을 설정하였다. 반응온도와 Li_2O의 농도는 각각 650 ℃와 1 ~ 5 wt% 범위의 제한적 실험조건에서 수행하였다.

가. Li_2O 환원전위 이상조건에서 우라늄 산화물의 금속전환특성

(1) Cathode와 anode 전극의 전위변화 및 금속전환율 평가

그림 3은 1.5 A의 일정 전류제어 모드하에서 시간에 따른 cathode, anode 전극 전위 및 cell 전위를 변화를 나타낸 것이다. 그림 3과 같이 1.5 A의 일정 전류제어 모드 하에서 cell의 전위는 약 -2.65 ~ -2.87 V를 나타내고, 전해반응이 진행됨에 따라 cell 전위는 완만히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이론적 관점에서 일체형 cathode 전극은 반응초기의 비전도체인 U_3O_8의 금속전환반응이 점차로 진행됨에 따라 전극면적의 증가 및 저항의 감소로 인해 cathode 전위는 점차로 감소할 것으로 판단되나, 이로 인한 전위변화는 미미한 것으로 관찰되었다. 반면에 anode 전극 전위는 반응시간 600 분 시점부터 점차로 상승하고, 반응종료 시점에는 약 0.37 V를 나타내었다. 따라서 cell 전위변화는 cathode 전극에 의한 영향보다는 anode 전위변화에 기인하는 것으로 판단된다. 이는 그림 4와 같이 anode 전극의 표면에서 산소와의 반응에 의해 PtO 혹은 PtO_2의 생성과 LiCl 용융염계의 Li_2O 농도감소에 의한 것으로 판단된다. 다공성 마그네시아내의 우라늄 금속은 잔류 LiCl를 증류수 및 메타올로 세척 및 건조하여 분말상의 우라늄 금속으로 회수하고, 공기분위기에서 산화에 의한 무게 증가율 측정방법을 이용하여 금속전환율을 측정하였다. 본 실험조건에서 우라늄 산화물의 금속전환율은 약 99.98 %를 나타내었고, 열중량 분석결과는 그림 5와 같다. LiCl-Li_2O 용융염계에서 전기화학적 환원반응에 의해 생성된 Li 금속과 우라늄 산화물과의 환원반응에 의한 반응메카니즘을 기준으로 본 실험조건의 공급된 전류량과 우라늄 금속전환율과의 상관관계는 표 1과 같다. 상기의 반응조건은 U_3O_8의 금속전환에 요구되는 Li 금속 이론량 보다 약 27 %의 Li 금속 과잉 생성조건으로, U_3O_8의 금속전환율은 99.98 %를 나타내었다. 동일한 조건에서 LiCl-Li 용융염계를 이용한 금속전환공정의 금속전환율 97.1 %에 비해 매우 높게 나타났다.

표 1. U_3O_8 conversion rate in electrolytic reduction experiments

U_3O_8 (g)	반응종료 시점 (F/mol)	평균 전류농도 (A/cm^3)	금속전환율(%)
40	20.42 (이론량 : 16)	0.109	99.98

그림 6은 동일한 실험조건에서 공급 전류에 따른 cell의 전위변화를 나타낸 것으로 상기의 실험결과와 동일한 경향을 나타내고 있다. 공급 전류에 따라 cell 전위는 전류-전위의 상관 관계와 거의 일치하여 변화하는 경향을 나타내고 있다. 모든 전류공급 조건에서 cell의 전위는 Li_2O의 이론적 환원전위 -2.47 V이상을 나타내고 있으며, 상기에서 기술한 바와 같이 반응 후반단계에서는 백금 anode 산화층 및 Li_2O의 농도 감소로 인해 cell 전위가 급격히 상승하는 동일한 경향을 나타내고 있다. 표 2는 LiCl-3 wt% Li_2O 용융염계에서 공급 전류에 따른 우라늄 산화물의 금속전환율을 나타낸 것으로 대체로 0.5 A와 2.0 A의 전류공급 조건이외에는 금속전환율이 99 % 이상 상회한다. 공급 전류 2.0 A의 조건에서 LiCl 용융염계의 Li_2O가 반응시간에 따라 선형적으로 감소하고 94 %의 비교적 낮은 금속전환율을 나타내는 것은 Li_2O의 전기분해 속도가 공급전류에 비례하여 증가하나, 우라늄 산화물의 금속전환속도가 Li 농도의 증가에 따라 선형적으로 증가하지 않음을 암시한다. 이와 같은 실험결과로부터 Li_2O의 전기화학적 환원반응과 금속전환의 통합 반응속도는 일정 전류공급 범위에서는 공급전류에 비례하여 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 2.0 A 이상의 전류공급 조건에서 통합 반응속도의 율속단계는 일체형 cathode의 우라늄 산화물 금속전환 반응임을 나타내고 있다.

표 2. U_3O_8 Conversion rate in electrolytic reduction experiments with current

공급전류(A)	U_3O_8(g)	반응종료 시점 (F/mol)	평균 전류 농도(A/cm^3)	금속전환율(%)
2	40	19.97 (이론량 : 16)	0.145	93.80
1.5	40	20.42	0.109	99.98
1.2	40	19.95	0.087	98.3
0.8	40	26.44	0.058	99.99
0.5	40	15.37	0.036	78.3

(2) LiCl 용융염계의 Li_2O 농도변화

그림 7은 전류제어 모드하에서 반응시간에 따른 Li_2O 농도변화를 나타낸 것이다. 실선은 공급 전류량에 대한 이론적 Li_2O 소모량을 나타낸 것으로, 대체로 Li_2O 실제농도는 공급된 전류량에 비례하여 감소하나 반응시간 15시간 이후에는 이론적 소모량보다 적게 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또한 일체형 cathode 전극에 생성된 Li_2O의 closed recycle에 대한 구현 가능성에 대한 평가를 위해 상기 실험조건의 반응종료단계에서 전류공급을 중단하고 LiCl 용융염계의 Li_2O의 농도변화를 관찰하였다. 그림 8은 정치시간에 따른 LiCl 용융염계의 Li_2O 농도변화를 나타낸 것으로, 0.5431 wt%의 Li_2O 초기농도는 정치시간에 따라 LiCl 용융염계의 Li_2O 농도는 선형적으로 증가함을 나타내고 있다. 이와 같은 실험결과로부터 일체형 cathode에 축적된 Li_2O의 closed recycle은 일반적인 물질전달 메카니즘에 의해 진행됨이 예측된다. 따라서 이와 같은 실험결과를 토대로 반응시간 15시간 이후 Li_2O 이론량보다 덜 감소하는 이유는 일체형 cathode에 생성된 Li_2O의 물질전달 현상론으로 추정이 가능하다. 다공성 마그네시아 필터, 우라늄 산화물 층 및 conductor로 구

성된 일체형 cathode 전극에서 전기분해반응에 의해 생성된 Li 이온은 다공성 마그네시아 필터를 통해 우라늄 산화층 혹은 conductor에 전착되고, 동시에 우라늄 산화물과의 금속전환반응에 의해 Li_2O를 생성한다. 기 발표된 문헌에서 LiCl-Li 용융염계에서 금속전환된 우라늄 금속으로부터 Li_2O의 확산속도는 금속전환 반응속도를 지배하는 율속단계로, 확산계수는 2.7×10^{-4} cm^2/sec임을 제시한 바 있다. 또한 LiCl-Li 용융염계의 금속전환단계에서 생성된 Li_2O는 상기에서 제시한 바와 같이 우라늄 금속의 pore에서 확산속도가 느린 반면에 LiCl 용융염계로의 물질전달 및 용해속도는 매우 빠르고 물질전달과정이 비교적 단순하다. 반면에 일체형 cathode에서 LiCl 용융염은 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속을 단지 젖은 정도의 상태로 존재하기 때문에, 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속 층의 Li_2O는 일반적인 물질전달 메카니즘에 의해 LiCl 용융염계로 물질전달되는 것은 매우 어려울 것으로 예측된다. 따라서 생성된 Li_2O의 대부분은 우라늄 산화물 혹은 금속 층에 결정형태로 존재하고, LiCl 용융염계로 재순환되는 Li_2O는 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속의 외부 표면에 생성된 일부 Li_2O일 것으로 예상된다. 또한 일체형 cathode의 U_3O_8 분말은 비전도 특성으로 인해 반응초기에 생성된 Li 금속이온이 중심부분의 conductor에서 주로 환원반응이 진행될 것으로 예측된다. 이로 인해 금속전환반응은 conductor의 인접 우라늄 산화물 층으로 부터 점차로 외부로 금속전환반응이 점차로 진행되고, Li_2O도 상기와 같은 메카니즘에 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속의 내부로부터 축적될 것으로 판단된다. 반응시간 15시간 부근에서 다공성 마그네시아 필터 내부의 표면에 생성된 소량의 Li_2O가 일체형 cathode 전극으로부터 LiCl 용융염계로 물질전달됨을 나타내고 있다. 우라늄 산화물 혹은 우라늄 금속 내부에 생성된 Li_2O는 상기에서 기술한 바와 같이 결정형태로 존재할 가능성이 매우 높고 일반적인 물질전달 메카니즘에 의해 물질전달되는 Li_2O의 량은 매우 적을 것으로 예측된다. 이와 같은 실험결과로부터 Li_2O의 closed recycle rate의 향상을 위해서는 일체형 cathode의 우라늄 산화물 층 두께를 가능한 얇게 유지하는 것이 필수적임을 확인할 수 있었다. 또한 그림 7에서 반응시간 5과 10시간에서 Li_2O 농도는 공급된 전류에 비례하여 소모된 Li_2O 이론량 보다 더 감소하는 현상을 나타내고 있다. 스테인레스 스틸 304 재질의 내부 반응기는 Fe_2O_3, Ni_2O_3 및 Cr_2O_3 등의 sesquioxide 형태의 부식층을 생성하고, 이들 부식생성물은 LiCl 용융염계의 Li_2O와 반응하여 LiFe(Ni, Cr)O_2를 생성함을 X-ray 회절분석을 통해 확인할 수 있었다. 즉 LiCl 용융염계의 Li_2O가 이론량보다 더 감소하는 것은 LiFe(Ni, Cr)O_2 생성에 기인함을 확인할 수 있었다.

(3) Anode 전극전위와 Li_2O 농도와의 상관관계

모든 공급전류 조건에서 anode 전극전위는 그림 9와 같이 반응중반 단계부터 완만히 증가하고 반응후반 단계에서 급격히 상승하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 반응이 진행됨에 따라 백금 anode 전극표면의 PtO 혹은 PtO_2 등의 산화층 형성에 의한 저항증가와 Li_2O의 activity 감소에 의한 것으로 판단된다. anode 전극은 그림 9와 같이 anode 전극의 전위가 급격히 상승하는 시점은 Li_2O 농도가 0.4 ~ 0.5 wt%이하의 범위에서 나타남을 확인할 수 있었다. 이와 같은 anode 전극의 산화층 형성과 Li_2O 농도에 의한 anode 전위 변화의 영향을 정량적으로 평가하기 위한 보완실험이 향후 요구된다. 반응초기에는 cathode 전극에 대한 anode 전극 면적의 비는 약 1을 유지하나, 반응이 점차로 진행됨에 따라 전도특성의 우라늄 금속의 생성으로 인해 cathode의 전극면적은 반응시간에 비례하여 증가하는 특성을 갖고 있다. 그림 3의 chronopotentiogram에서 cathode 전극은 일정한 전위를 유지하는 반면에 anode 전극의 전위는 반응시간 600 분부터 점차로 상승하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 특성은 cell 전위의 증가를 유발하며 우라늄 산화물의 완전 금속전환에 도달하기 전에 LiCl 용융염의 분해전위에 도달할 가능성이 있다. 따라서 전기화학적 금속전환 cell의 anode 전극 면적은 셀의 전기화학적 특성에 큰 영향을 미치는 설계변수이

며, 궁극적으로는 우라늄 산화물의 금속전환율에 큰 영향을 미치는 실험변수가 됨을 확인할 수 있었다. 또한 실험적 현상으로는 반응단계에서 cell의 전위가 -2.8 V 이상으로 상승하는 경우, 용융염 경계면에 접촉한 백금전극 부위에 심한 부식현상이 발생되고, 백금 전극의 단락현상이 발생될 소지가 있다. 이는 LiCl 용융염계 액위에 부유된 부식생성물 혹은 과 전류조건에서 LiCl 용융염계 액위에 부유된 과잉 Li 금속과 백금전극과의 산화반응에 의한 것으로 예측된다. 이와 같은 현상을 방지하기 위해서는 적절한 공급전류 및 cell 전위 제어가 필수적임을 확인할 수 있었고, 실험방법 측면으로는 상기와 같이 cell 전위증가를 방지하면서 최대 금속전환율과 Li_2O의 closed recycle rate를 얻기 위한 방안으로 일정시간 단계로 전류공급 및 전류차단 (Li_2O의 물질전달 단계)하는 운전방법을 고려할 여지가 있음을 나타내고 있다.

(4) 반응메카니즘 고찰

0.5 A이상의 chronopotentiometry mode 하에서 cell 전위는 Li_2O의 이론적 환원전위 (-2.47 V)의 이상인 -2.614 V 이상을 나타내고 있다. 대체로 반응시간에 따라 Li_2O의 실제농도는 이론적 감소량과 비례하여 변화하고, 반응시간 15 시간 이후에는 일체형 cathode에 축적된 Li_2O가 LiCl 용융염계로 일부 물질전달되는 현상을 관찰할 수 있었으나, recycle rate는 매우 낮았다. anode 전극의 전위는 대체로 반응중간 단계에서부터 완만히 증가하는 현상을 나타내고, Li_2O 최종농도가 0.4 ~ 0.5 wt%인 반응종료 단계에서는 급격히 상승하는 결과를 동반한다. 이와 같은 현상은 LiCl 용융염계의 Li_2O 농도감소와 백금 전극의 산화층 형성에 의한 것으로 관찰되었다. 0.5 ~ 2.0 A 미만의 조건에서 우라늄 산화물의 전기화학적 금속전환 반응속도는 공급전류에 비례하여 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 2.0 A 이상의 전류공급 조건에서 Li_2O의 전해속도는 공급전류에 비례하여 증가하는 특성을 고려할 때, 전기화학적 금속전환 반응속도의 율속단계는 일체형 cathode의 U_3O_8 금속전환반응임을 확인할 수 있었다. 또한 일부 회수된 일체형 cathode 물질의 X-ray 회절분석결과, 일체형 cathode는 우라늄 금속과 LiCl, Li_2O의 조성임을 확인할 수 있었다. 이와 같은 실험결과를 토대로, 0.5 A 이상의 전류공급에서는 다음과 같은 우라늄 산화물의 금속전환과 Li_2O의 전해반응이 동시에 진행되는 통합메카니즘이 추정된다.

(반응메카니즘 Ⅰ)

$$yLi_2O \rightarrow 2yLi^+ + yO^{2-}$$

$$2yLi^+ + 2ye^- \rightarrow 2yLi$$

$$yO^{2-} \rightarrow \frac{y}{2}O_2 + 2ye^-$$

$$U_xO_y + 2yLi \rightarrow xU + yLi_2O$$

나. Li_2O 환원전위 이하조건에서의 우라늄 산화물의 금속전환특성

(1) 전극 전위변화 및 금속전환율 평가

LiCl-U_3O_8(혹은 UO_2)-Li_2O 용융염계의 voltamogram는 Li_2O의 전해반응과 우라늄 산화물의 금속전환반응이 동시에 진행되는 통합 반응메카니즘 이외에 다른 반응메카니즘의 존재가능을 제시하고 있다. 0.5 A 이상의 조건에서는 통합 반응메카니즘에 의한 우라늄 산화물의 금속전환반응을 나타내고 있으나, 저 전류 공급조건(0.5 A 미만)에서는 통합 반응메카니즘과는 근본적으로 다른 전극 전위변화와 Li_2O의 농도변화를 나타내고 있다. 본 실험에서는 다양한 반응메카니즘의 가능성에 대한 실험적 검증과 더불어 공정 운전성 및 반응성 측면에서의 검토를 위해 저 전류공급 조건

에 대한 실험을 수행하였다.

그림 10은 0.4 A와 0.5 A의 일정 전류제어 모드하에서 반응시간에 따른 cell 전위변화를 나타낸 것이다. 반응시간 초기단계에서 0.4 A와 0.5 A 실험조건의 cell 전위는 각각 -2.5920 V와 -2.6138 V를 나타내고, 전위차는 약 -0.018 V에 불과하였다. cell 전위변화 측면에서 0.5 A 실험조건은 반응시간 45시간부터 cell 전위가 급격히 감소하는 반면에 0.4 A 실험은 반응시간 60 시간까지 거의 일정한 전위를 유지하고 있다. 또한 anode 전위도 cell의 전위와 동일한 변화 형태를 나타내고 있다. 0.4 A 실험조건에서는 반응 종료시간 시점에서 약 0.04 V의 anode 전위 증가이외에는 거의 일정한 상태를 유지하는 반면에 0.5 A 실험조건에서는 전 반응구간에 걸쳐 큰 변화가 동반되고 있다. 이와 같은 anode 전위 변화특성은 상기에서 기술한 바와 같이 산화층 형성 혹은 LiCl 용융염계의 Li_2O 농도의 감소에 의한 영향만으로 양 실험결과의 해석은 불가능하다. 특히 0.4 A 실험조건에서 전 반응구간에 걸쳐 약 0.2 V anode 전위의 유지는 백금 전극의 산화층 형성에도 불구하고, anode 전극에서 산소가 발생하는 반응($O^{2-} \rightarrow O_2 + 2e^-$)이 일정한 반응속도로 계속 지속되고 있음을 나타내고 있다. 표 3과 같이 반응시간 종료시간을 기준으로 공급 전류량은 각각 23.56 F와 19.63 F로 큰 차이 없음에도 불구하고, cell 및 anode 전극 전위변화는 큰 차이를 나타낸다.

표 3. U_3O_8 conversion rate in electrolytic reduction experiments with current

공급전류(A)	U_3O_8(g)	반응종료 시점 (F/mol)	평균 전류농도 (A/cm^3)	금속전환율 (%)
0.5	40	19.63 (이론량 : 16)	0.036	80.90
0.4	40	23.56	0.029	99.99

그림 10의 오른쪽 그림은 -2.8 V ~ -1.8 V 전위의 제한된 구간에서 cell 전위변화를 나타낸 것이다. 특히 0.4 A 실험에서 반응시간 24시간 부터는 -2.5920 V의 거의 일정한 전위를 유지하고 있다. 즉 이 구간에서의 분해전위를 갖는 미상물질의 전해반응이 매우 느린 속도로 계속적으로 진행되고 있음을 암시하고 있다. 상기의 실험결과에서 Li_2O 전해반응의 특성이 아닌 것은 확실하며, 본 system에서 가능성이 있는 중간물질은 Li 금속과 우라늄 산화물의 반응에 생성되는 lithium uranate 이다. 또한 반응시간 50 시간부터 중간물질의 농도가 감소함에 따라 cell과 anode의 전위도 완만하게 변화하기 시작하고, 중간물질이 완전히 소비된 것으로 추정되는 반응시간 66 시간부터는 급격하게 전위가 변화함을 나타내고 있다. 이와 같은 현상을 종합하면 cell 전위변화 측면에서는 상기에서 기술한 바와 같이 Li 금속이온과 우라늄 산화물의 반응에 의해 중간물질이 생성되고, 이 중간물질의 전해전위는 약 -2.5920 V임을 암시하고 있다. 그리고 anode 전위측면에서 중간물질의 전해반응은 산소를 발생하는 반응메카니즘을 나타내고, 이들 전해반응속도는 매우 느린 것으로 예측된다.

표 3은 양 실험의 조건을 나타낸 것으로, 0.5 A의 실험은 Li 금속 생성기준으로 우라늄 산화물의 완전 금속전환에 요구되는 전류량보다 약 23 % 과잉인 19.63 F의 전류공급량 조건에서 조차 80.9 %의 금속전환율 밖에 얻을 수 없었다. 그림 10에서 최종 cell 전위는 -3.2934 V로 반응시간을 지속하면, LiCl 용융염의 분해전위인 -3.46 V에 도달할 가능성이 있다. 이와 같은 실험결과로부터 반응시간을 지속하더라도 0.5 A의 공급전류 조건에서는 높은 금속전환율을 얻을 수 없다는 결론을 얻을 수 있다. 반면에 0.4 A 실험조건에서는 75시간의 많은 반응시간이 요구되지만 99.99 %의 높은 금속전환율을 얻을 수 있었다. 또한 실험적 현상의 관찰결과, 일체형 cathode로부터 우

라늄 금속 회수단계의 증류수 세척과정에서 고 전류공급 조건에서는 관찰하지 못한 Li 금속에 의해 다량의 수소가스 발생하는 현상을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 현상은 과잉의 Li 금속 생성보다는 중간생성물의 전해과정에서 Li 금속이 발생되고 자발적 순환이 이루어짐을 암시한다. 고 전류공급 조건에서는 아주 소량의 수소가스가 발생되고, 이 과정에서 발생된 세척수는 Li_2O 함량이 매우 높게 나타났다. cell 및 anode 전위변화 이외에 우라늄 금속의 회수과정에서도 서로 다른 반응메카니즘을 나타내는 현상을 관찰할 수 있었다.

(2) LiCl 용융염계의 Li_2O 농도변화

그림 11은 0.4 A와 0.5 A 전류공급 조건에서 반응시간에 따른 LiCl 용융염계의 Li_2O 농도변화를 나타낸 것이다. 본 실험은 상기에서 기술한 cell 및 anode의 전위변화와 더불어 Li_2O 소모속도의 관찰을 통해 반응 메카니즘를 규명하고자 하였다. 실험결과, 각 전극의 전위변화와 더불어 Li_2O 농도변화는 큰 차이를 나타내고 있다. 0.5 A 실험조건에서는 반응시간 20 시간을 기준으로 서로 다른 농도변화가 관찰되고 있다. 대체로 반응시간 20 시간 이전에는 공급 전류에 비례하여 Li_2O 농도가 감소하는 경향을 나타내는 반면에 반응시간 20 시간 이후에는 이론적 Li_2O 소모량보다 적게 감소하고, 그 이후부터는 거의 일정한 구배로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 Li_2O의 소모속도와 시간과의 선형적 관계를 고려할 때, 전기화학적 환원반응 특성에 의한 것보다는 Li_2O의 물질전달에 의한 것으로 판단된다. 즉 반응시간에 따른 일체형 cathode로부터 LiCl 용융염으로 물질전달되는 Li_2O의 절대량은 거의 유사함을 나타내고 있다. 그리고 반응시간 50시간에서 Li_2O 최종농도는 0.1930 wt %로, 낮은 금속전환율에도 불구하고 LiCl 용융염의 분해가능성으로 인해 반응시간의 지속이 불가능한 결과를 나타내었다.

0.4 A 실험조건에서도 반응시간 25 시간을 기준으로 서로 다른 Li_2O의 소모변화를 나타내고 있다. 반응시간 25 시간이전의 Li_2O의 소모속도는 대체로 2.07×10^{-6} mole/sec의 이론적 소모속도와 거의 일치한 결과를 나타내는 반면에 반응시간 25시간 이후에는 거의 일정한 농도를 나타내고 있다. 그림 11에서 cell 전위는 반응시간 24시간 시점부근에 -2.5920 V 도달하고 그 이후는 거의 일정한 전위를 유지하고, 이 반응시점에서부터 Li_2O의 농도도 거의 일정한 상태를 유지하고 있다. 반응시간 25 시간 전 단계는 Li 금속이온이 우라늄 산화물과 반응하여 lithium uranate의 중간물질을 생성하는 단계로 추정된다. 이 단계는 LiCl 용융염계의 Li_2O가 계속적으로 소비되는 단계로 실제로 측정된 LiCl 용융염계의 Li_2O 농도변화와 일치된 결과를 나타내고 있다. 그러나 반응시간 25 시간 부근에서 cell의 전위는 -2.5920 V에 도달하며, 이 시점 이후에는 그림 11과 같이 Li_2O의 농도는 거의 일정한 상태를 유지하고 있다. 이 단계에 공급된 전류는 Li_2O의 전해반응이 아닌 Li 금속이온과 우라늄 산화물과의 반응에 의해 생성된 중간물질의 전해반응에 관여하는 것으로 추정된다. 특히 우라늄 산화물은 LiCl 용융염계의 산소분압과 Li 금속의 분압조건에 따라 다양한 형태의 lithium uranate로 변환됨을 기 발표 문헌에서 확인할 수 있었다. 본 일체형 cathode에서의 전기화학적 금속전환반응은 $LiCl\text{-}Li_2O\text{-}Li^{+}\text{-}O^{2-}$ 시스템으로 구성된 상이며 기 발표문헌의 상과 거의 일치한다[10,11]. 지금까지의 실험결과로부터 본 전기화학적 cell에서 lithium uranate의 분해전위는 -2.5920 V이고, 40 g의 U_3O_8로부터 생성된 lithium uranate의 전해 소요시간은 약 35 ~ 40 시간이 소요됨을 나타내고 있다. 전기화학적 금속전환 반응측면에서 중간물질의 생성반응은 상기에서 기술한 바와 같이 Li 금속의 생성속도에 좌우되는 반면에 전해반응은 cell의 전위와 밀접한 관계가 있음을 나타내고 있다. 따라서 전해반응 속도 향상을 위해서는 -2.5920 V의 cell 전위를 유지하면서 전류밀도를 최대로 증가시키는 방안이 강구되어야 할 것으로 판단된다. 그리고 0.4 A 실험조건의 Li_2O 최종농도는 0.9105 wt%로 LiCl 용융염계의 Li_2O 농도감소로 인한 anode 전극의 용융염계면 부위에서 부식 및 전위 증가현상이 동반되지 않는 매우 양호한 결과를 나타내었다. 그러나

0.5 A 실험조건은 반응종료 단계에서 Li_2O의 낮은 농도로 인해 anode 전극의 전위증가와 부식 가속화로 인해 전기화학적 금속전환반응의 지속이 불가능하고 이로 인해 높은 금속전환율을 얻을 수 없었다. 본 반응메카니즘은 우라늄 산화물의 금속전환과 Li_2O의 전해반응이 동시에 진행되는 통합 반응메카니즘에서 제시된 Li_2O의 낮은 recycle rate 및 anode 전극의 부식성, 전류농도 향상 측면에서 매우 바람직한 결과를 나타내고 있으나, 본 반응메카니즘을 적용한 전기화학적 금속전환 기술의 공정 적용성 향상을 위해서는 첫째 anode 전극의 최대면적을 반영한 cell 구성과 더불어 반응시간을 단축할 수 있는 방안이 강구되어야 한다.

(3) 반응메카니즘 고찰

본 실험에서는 LiCl-Li_2O-U_3O_8(UO_2) 용융염계의 voltamogram과 chronopotentiogram의 전극전위 변화, LiCl 용융염계의 Li_2O 농도변화 등 실험적 현상의 분석을 통해, 우라늄 산화물의 전기화학적 금속전환반응은 다양한 반응메카니즘에 의해 진행됨을 확인할 수 있었다. 상기 절에서 기술한 0.5 A 이상의 전류공급 조건에서 LiCl 용융염계의 Li_2O 전해반응은 금속전환반응을 지배하고, 이의 반응메카니즘은 전극전위 변화, 금속전환속도와 전환율에 큰 영향을 나타냄을 실험적 현상을 통해 관찰할 수 있었다. 그러나 2.0 A 이상의 전류공급 조건에서는 Li_2O의 전해반응에 대한 한계전류밀도(~2.0 A)의 제한 요건이 없는 반면에 일체형 cathode의 우라늄 산화물의 금속전환반응이 율속단계임을 나타내고 있다. 그러나 저 전류공급 조건에서는 우라늄 산화물의 금속전환과 Li_2O의 전기화학적 환원반응이 동시에 진행되는 단순한 통합 반응메카니즘이 아닌 Li 금속이온과 우라늄 산화물과의 반응에 의한 중간물질 생성 및 전해반응이 연속으로 진행되는 반응메카니즘을 나타내고 있다. 이와 같은 실험적 현상을 요약 정리하면 표 3과 같다.

표 4. 전류공급 조건에 따른 실험적 현상 분석

비교 항목	실 험 조 건		비 고
	0.5 A	0.4 A	
Cell 전위	□-2.6138 V	□-2.5920 V	
Cell 전위 변화	□반응시간 45시간에서 급격히 감소 □Li_2O 농도감소 및 산화층 형성으로 인해 전위변화	□반응시간 68 시간에서 약간 감소 □중간물질의 전해과정에서는 거의 일정한 전위유지	
Li_2O 농도 변화	□반응시간 15시간 이전 : 이론적 Li_2O 소모량과 거의 일치 □반응시간 15시간 이후 : 이론적 Li_2O 감소량보다 0.01 ~ 0.018 wt % 덜 감소 (Li_2O 물질전달)	□반응시간 25시간부터 거의 일정한 Li_2O 농도 유지 □중간물질 생성단계에서는 이론적 Li_2O 소모량과 거의 일치 □중간물질 전해단계에서는 거의 일정한 Li_2O 농도유지	
Li_2O 최종농도	□0.1930 wt%	□0.9105 wt%	
anode 전위 변화	□반응시간 45시간에 급격히 상승 □Li_2O 농도감소에 기인	□반응시간 70시간에 약간 상승 □중간물질 소모에 기인	
우라늄 금속	□Li 농도가 매우 낮음 □Li_2O농도가 매우 높음	□Li 농도가 매우 높음	

이와 같은 실험결과의 해석을 통해 전기화학적 금속전환반응의 메카니즘은 cell의 전위를 기준으로 서로 다른 양상을 나타내고 있다. -2.592 V의 cell 전위 이하에서는 Li 금속이온과 우라늄 산화물과의 반응에 의해 lithium uranate의 생성 및 전해반응이 연속해서 진행되는 반응메카니즘을 나타내고 있다. -2.5920 V의 분해전위를 갖는 lithium uranate는 우라늄 금속, 산소 및 Li 금속이온으로 전해되며, 이 과정에서 생성된 Li 금속이온은 다시 lithium uranate 생성 반응단계로 재순환되는 아래와 같은 반응메카니즘을 나타내고 있다. lithium uranate의 전해반응과 Li_2O의 환원반

응의 전위차는 약 0.018 V로 본 반응메카니즘의 반응조건의 제어는 매우 어렵다. 전해단계에서 -2.5920 V 이상의 전위조건에서는 Li_2O의 전해반응이 지배되는 특성을 나타내고, 궁극적으로는 전극전위의 상승과 더불어 Li_2O의 농도감소로 인해 금속전환반응의 계속적인 지속이 어려운 반응환경에 도달하는 특성을 나타내고 있다.

(반응메카니즘 Ⅱ)

$$yLi_2O \rightarrow 2yLi^+ + yO^{2-}$$

$$U_xO_y + ze^- + zLi^+ \rightarrow Li_zU_xO_y$$

$$Li_zU_xO_y + (2y-z)e^- + (2y-z)Li^+ \rightarrow xU + 2yLi^+ + yO^{2-}$$

(총괄반응) $U_xO_y + 2ye^- \rightarrow xU + yO^{2-}$

4. 결 론

본 연구에서는 고온의 LiCl-Li_2O 용융염계에서 U_3O_8의 금속전환과 Li_2O의 전기화학적 환원반응이 동시에 진행되는 통합 반응메카니즘을 기초한 전기화학적 금속전환기술을 제안하였다. LiCl-Li_2O 용융염계에서 전기화학적 금속전환반응은 Li_2O의 전해반응과 우라늄 산화물의 금속전환반응이 동시에 진행되는 통합 반응메카니즘 이외에 Li 금속이온과 우라늄 산화물과의 반응에 의한 lithium uranate 생성 및 전해반응이 연속으로 진행되는 반응 메카니즘을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 일체형 cathode 전극의 성능평가, 우라늄 산화물의 금속전환성 및 반응 메카니즘 규명, Li_2O의 closed recycle rate 및 물질전달 특성평가를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

○비전도성의 마그네시아 다공성 필터, 우라늄 산화물 및 스테인레스 스틸 conductor로 구성된 일체형 cathode 전극은 우라늄 산화물의 금속전환성 (금속전환율 > 99 %) 및 Li_2O의 recycle 측면에서 공정의 기준요건을 만족하는 양호한 특성을 나타내었다.

○Li_2O의 전기화학적 환원반응과 금속전환의 통합 반응속도는 0.5 ~ 1.5 A이하의 전류공급 조건에서는 공급전류에 비례하여 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 2.0 A 이상의 전류공급 조건에서 통합반응속도의 율속단계는 일체형 cathode의 U_3O_8 금속전환반응임을 확인할 수 있었다. 전기화학적 금속전환공정은 LiCl-Li 용융염계의 금속전환공정에 비해 금속전환율과 Li_2O 농도 제한성 측면에서 양호한 결과를 나타내며 99 % 이상의 금속전환율을 얻을 수 있었다.

○통합 반응메카니즘이 지배하는 우라늄 산화물의 금속전환반응은 anode 전극의 산화층 피막형성에 의한 영향이 매우 크게 나타났다. 전기화학적 금속전환반응이 진행됨에 따라 anode 전극표면에서 PtO 혹은 PtO_2의 생성에 의해 anode 전극의 전위는 완만히 증가하는 경향을 나타내고, 특히 Li_2O 농도가 0.4 ~ 0.5 wt% 이하의 범위에서는 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

○-2.592 V의 cell 전위 이하에서는 Li 금속이온과 우라늄 산화물과의 반응에 의해 lithium uranate 생성 및 전해반응이 연속해서 진행되는 반응메카니즘을 나타내고 있다. -2.592 V 이하의 분해전위를 갖는 lithium uranate는 우라늄 금속, 산소 및 Li 금속이온으로 전해되며, 이 과정에서 생성된 Li 금속이온은 다시 재순환되는 특성을 나타내고 있다. 특히 본 반응메카니즘에 의한 전기화학적 금속전환반응은 LiCl 용융염계의 Li_2O 농도감소로 인한 anode 전극의 용융염계면에서의 부식 및 전위 증가 현상이 동반되지 않을 뿐만 아니라, 우라늄 산화물의 금속전환율도 99 % 이상의 양호한 결과를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. E.J. Karell, R.D. Pierce, and T.P. Mulcahey, "Treatment of Oxide Spent Nuclear Fuel Using the Lithium Reduction Process", ANL/CMT/CP-89562(1996).
2. M. Fujie, Y. Shoji, and T. Kobayashi, "Development of Lithium Process for Reprocessing LWR Spent Fuel", Proceedings of GLOBAL'95, p. 1448 ~ 1453(1995).
3. T. Usami, M. Iizuka, and T. Koyama, "Analysis of Reduction Behavior of Oxide Fuels by Lithium Using UO_2 and Simulated Materials", Proceedings of GLOBAL'95, p. 1472 ~ 1477(1995).
4. J.J. Laidler et al., Chemical Technology Division Annual Technical Report, ANL-97/13, p. 119 ~ 130(1997).
5. J.J. Laidler et al., Chemical Technology Division Annual Technical Report, ANL-98/13, p. 123 ~ 131(1998).
6. T. Usami, M. Kurata, T. Inoue, and J. Jenkins, "Behavior of Actinide Elements in the Lithium Reduction Process(Ⅰ)-Feasibility of the Li Reduction Process to UO_2 and PuO_2", T-99089(2000).
7. T. Usami, M. Kurata, and T. Kato, "Reactions of Rare Earth Oxides in Li Reduction Process and Properties of Products", T-99088(2000).
8. F. Kobayashi, S. Kitawaki, "Characterization of Ag/AgCl Reference Electrode in LiCl- KCl Eutectic Melt", JAERI-Tech 99-006.
9. T. Usami, M. Kurata and T. Inoue, "Pyrometallurgical Reduction of Unirradiated TRU Oxides by Lithium Chloride Melt ", Workshop on Pyrochemical Separations(2000).
10. T.M. Besmann, R.H. Cooper, "Chemical Thermodynamic Assessment of the Li-U-O System for possible space nuclear applications", ORNL/TM-9662(1985).
11. J. Hauck, "Uranates (VI) and Tungstates(VI) within the system Li_2O-UO_3-WO_3", J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 36, pp 2291 ~ 2298(1974).

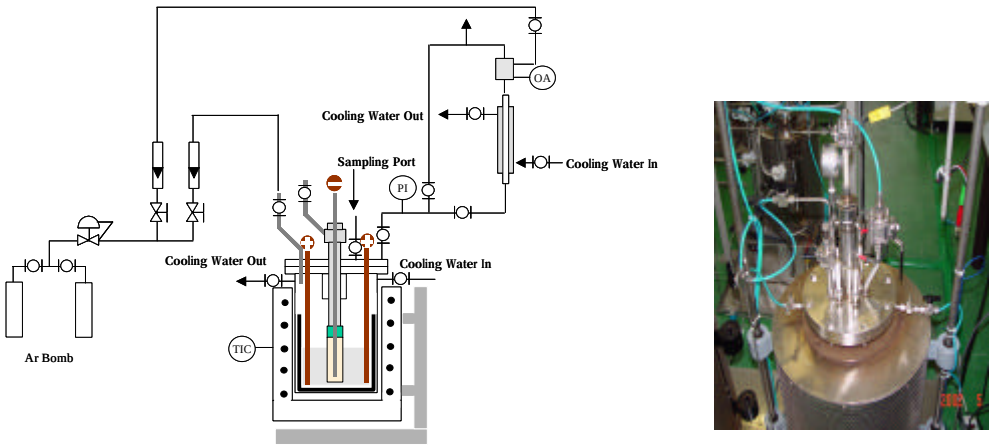


Fig. 1. Experimental apparatus for electrolytic reduction of uranium oxide to uranium metal in LiCl-Li_2O molten salt.

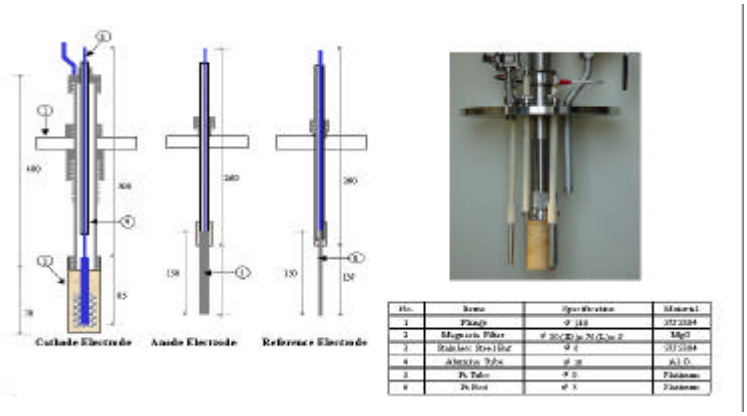


Fig. 2. Cathode, anode and reference electrode.

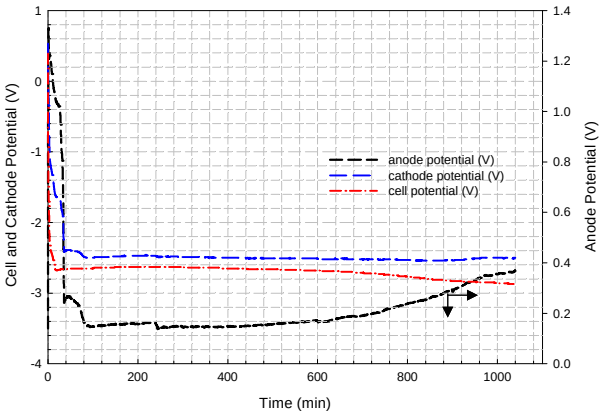
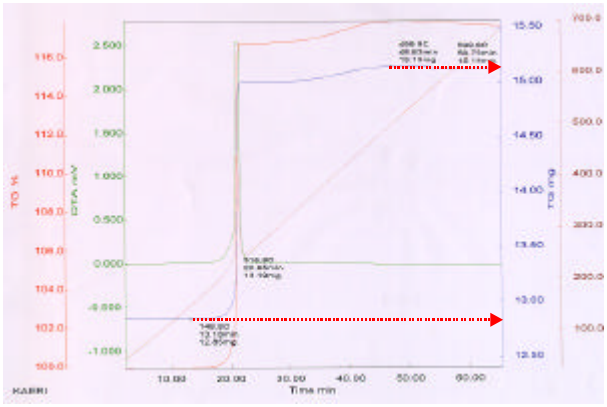


Fig. 3. Changes of cathode, anode and cell potential in LiCl-Li_2O-U_3O_8 molten salt with time.

Fig. 4. Oxide layer of platinum anode.



구 분	$3U + 4O_2 \rightarrow U_3O_8$		
Basis	1 g		1.17927 g
mole	0.0042		0.0014
이론적 무게 증가율 (%)			
분석결과 (전환율)	12.85 mg		15.15 mg (99.98 %)

Fig. 5. TGA curve of uranium metal powder produced.

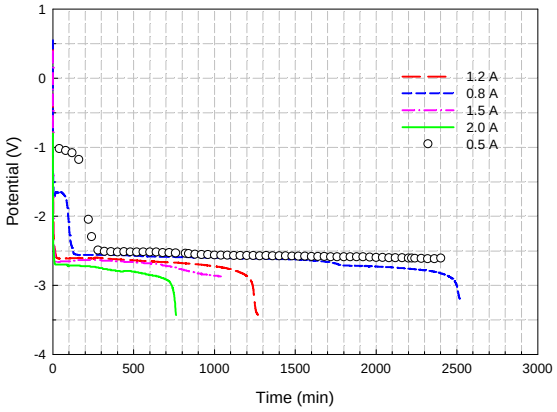


Fig. 6. Changes of cell potential in LiCl-Li_2O -U_3O_8 molten salt with time.

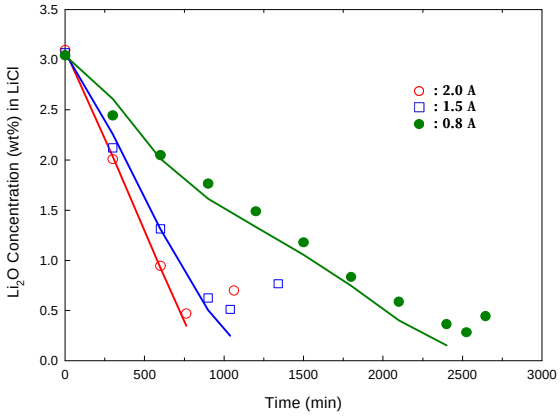


Fig. 7. Changes of Li_2O concentration in LiCl molten salt with time.

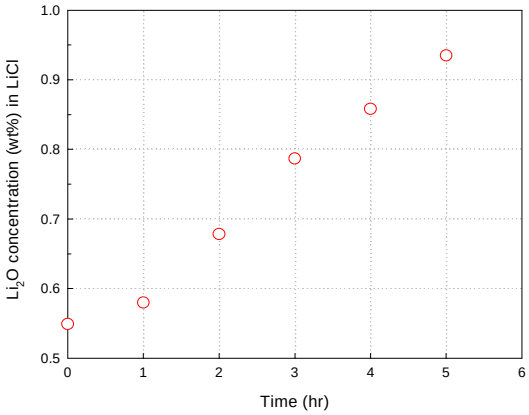


Fig. 8. Changes of Li_2O concentration in LiCl molten salt after electrolytic reduciton.

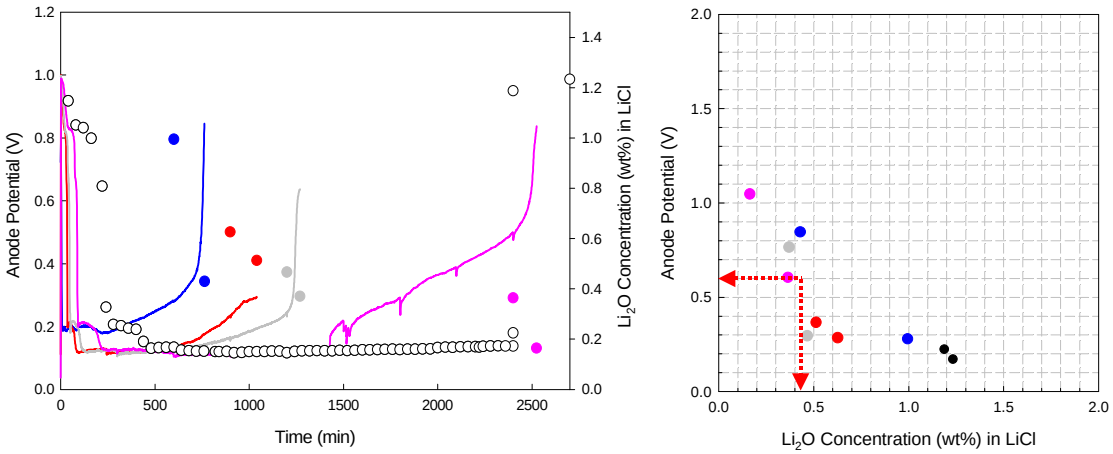


Fig. 9. Relationship between anode potoential and Li_2O concentration in LiCl molten salt at 650 ℃.

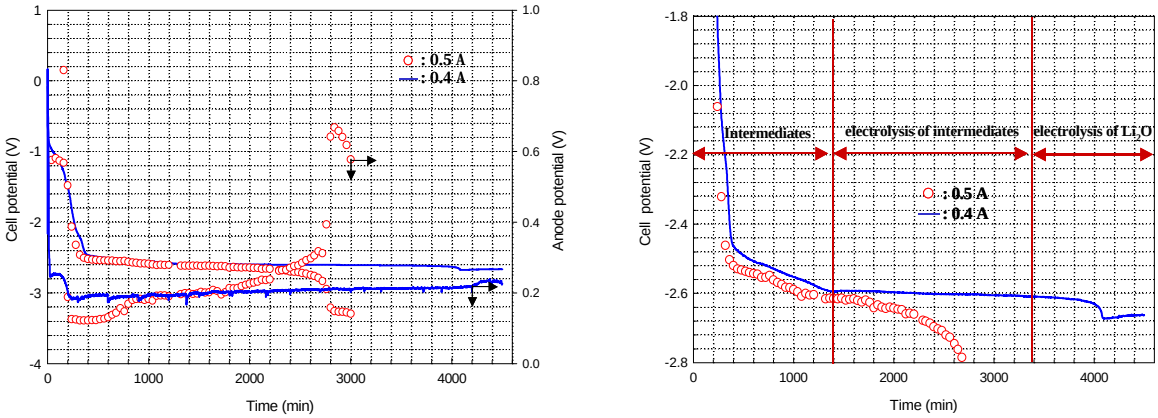


Fig. 10. Changes of cell and anode potential with current.

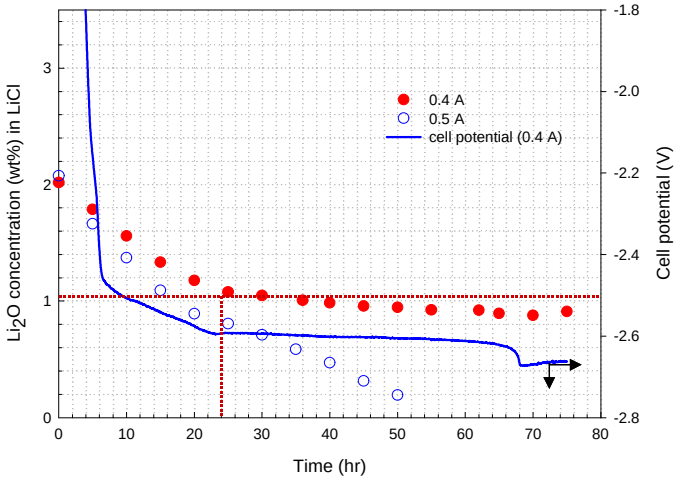


Fig. 11. Changes of Li_2O concentration in LiCl molten salt with time.