

LiCl 용융염계를 이용한 우라늄 산화물의 금속전환에 관한 연구
A Study on the Reduction of Uranium oxide to Uranium Metal
in LiCl Molten Salt

서중석, 허진목, 이원경, 홍순석, 강대승, 박성원

한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150

요 약

본 연구에서는 LiCl-Li 용융염계에서 우라늄 산화물에 따른 금속전환특성과 우라늄 산화물의 금속전환과정에서 생성된 Li₂O 농도가 금속전환특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 또한 고온의 LiCl-Li₂O 용융염계에서 UO₂의 금속전환과 Li₂O의 전기화학적 환원반응이 동시에 진행되는 통합 반응메카니즘과 Li₂O의 closed recycle의 구현이 가능한 신개념의 전기화학적 금속전환기술을 제안하였다. LiCl-Li 용융염계에서 U₃O₈ 분말은 금속전환속도 및 전환율 측면에서 UO₂ 분말보다 양호한 금속전환특성을 나타내며, 97.1 %의 금속전환율을 얻을 수 있었다. 특히 전기화학적 금속전환기술은 LiCl-Li₂O 용융염계에서 전기화학적 환원반응에 의해 환원된 Li 금속이 magnesia 재질의 다공성 필터내의 UO₂ 전극에 전착되고, 동시에 우라늄 산화물과 반응하여 우라늄 금속을 생성하는 통합 반응 메카니즘임을 확인할 수 있었으며, UO₂의 금속전환율 측면에서도 매우 양호한 결과를 나타내었다.

Abstract

Research for the analysis on a metallization process of uranium oxide in LiCl-Li molten salt was carried out. Effect of a concentration of Li₂O on the metallization process was also studied. The new concept, electrochemical reduction of uranium oxide in LiCl-Li₂O molten salt was proposed. The concept is based on the integrated process of metallization of UO₂ with simultaneous electrochemical reduction of Li₂O which is recycled in a closed system. In a LiCl-Li molten salt system, U₃O₈ whose conversion ratio to U turns out to be 97.1%, showed a better metallization characteristic than UO₂. It is verified that electrochemically reduced Li is well deposited on the UO₂ powder cathode through a porous magnesia filter in LiCl-Li₂O molten salt. In that process Li₂O was from by the reduction process of UO₂ to U. This electrochemical reduction process showed good results to convert UO₂ to U.

1. 서 론

산화물 핵연료는 고온 LiCl 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 과제에서는 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 산화물 핵연료의 건식 분말화공정, 금속전환공정 및 Li 금속 회수공정으로 구성되는 독자적인 사용후핵연료 차세대관리 공정의 flow sheet를 확립하였다.

고온 LiCl 용융염계를 이용한 대표적인 금속전환기술은 미국의 ANL연구소에서 개발된 리튬공정으로, 650 °C의 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 전해정련공정과 연계성을 고려하여 산화물 핵연료의 펠렛 혹은 분말을 일정 형태의 basket에 충전하여 LiCl-Li 용융염계에서 금속화하는 개념으로 공학적 규모의 금속전환공정에 대해 검증실험을 완료하였다[4,5]. 특히 본 공정은 산화물 핵연료의 금속전환 과정에서 생성된 Li_2O 으로 인해 우라늄과 플루토늄의 금속전환율 감소, 기타 희토류 원소와의 부반응에 의해 복합산화물 혹은 산염화물의 생성을 동반하는 복잡한 반응메카니즘을 나타낸다[6,7]. 산화물 핵연료의 금속전환율 감소와 부반응을 억제하기 위해서는 LiCl 용융염계의 Li_2O 농도를 5.1 wt% 이하로 유지해야 함을 기 발표 문헌에서 제시하고 있으며, 이와 같은 제한된 반응조건에서 산화물 핵연료 펠렛은 약 80 시간의 반응시간이 소요됨에도 불구하고 금속전환율이 상대적으로 낮은 단점이 있다[8].

본 연구에서는 고온 LiCl-Li 용융염계에서 U_3O_8 과 UO_2 의 금속전환특성과 산화물 핵연료의 금속전환과정에서 생성된 Li_2O 농도가 우라늄 산화물의 금속전환특성에 미치는 영향의 정량적인 평가를 통해 금속전환공정의 최적조건을 확립하고자 하였다. 또한 고온의 LiCl-Li₂O 용융염계에서 UO_2 의 금속전환과 Li_2O 의 전기화학적 환원반응이 동시에 진행되는 통합 반응메카니즘과 Li_2O 의 closed recycle의 구현이 가능한 신개념의 전기화학적 금속전환 기술을 제안하고, 전기화학적 금속전환기술에 대한 공정의 적용 가능성 판단을 위해 우라늄 산화물의 금속전환성 및 환원전위, cathode 및 anode 재질에 대한 기초실험을 수행하였다.

2. 고온 LiCl-Li 용융염계에서 우라늄 산화물의 금속전환 특성

본 연구에서는 사용후핵연료 차세대관리 공정의 flow sheet 확립의 일환으로 고온 LiCl 용융염계에서 우라늄 산화물의 형태와 종류에 따른 금속전환속도와 전환율의 정량적 평가를 통해 금속전환공정의 전처리공정을 확립하고자 하였다. 본 실험에서는 고온 LiCl 용융염계에서 우라늄 산화물 펠렛의 금속전환시간이 장시간 소요됨을 고려하여 평균 입자크기가 10 ~ 15 μm 인 U_3O_8 과 UO_2 분말을 대상으로 실험을 수행하였다. 또한 우라늄 산화물의 금속

전환반응은 우라늄 금속의 pore에 생성된 Li_2O 의 확산속도가 율속단계임을 고려하여, $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 용융염계의 조성변화가 우라늄 산화물의 금속전환율에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

가. 실험장치 및 방법

고온 LiCl-Li 용융염계에서 우라늄 산화물의 금속전환율 측정하기 위한 장치는 그림 1과 같은 회분식 반응기를 이용하였다. 회분식 반응기는 스테인레스의 이중 반응기, 아르곤 가스 공급장치 및 저항식 가열로, K type의 열전대와 교반기로 구성된다. 특히 반응물질의 흡수성과 산화성을 고려하여 LiCl 와 Li_2O 는 불활성 분위기의 글로브 박스에서 정량 및 포장하고, 불활성 분위기의 밀폐된 조건에서 반응기에 도입이 가능하도록 시스템을 구성하였다. 반응기는 그림 1과 같이 증발된 용융염의 응축과 냉각을 위한 cooling jacket과 열전대, 압력계, 교반기 및 샘플링을 위한 장치가 설치된다. 특히 반응기의 교반은 밀폐형의 magnetic drive의 특수 교반장치를 이용하여 반응중 공기의 유입을 방지하도록 하였다.

우라늄 산화물의 금속전환실험은 LiCl 용융염과 우라늄 산화물의 무게비를 9이내의 범위로 설정하였고, 특히 반응온도는 LiCl 용융점, 우라늄 금속과 철과의 반응성을 고려하여 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 이내의 온도조건에서 수행하였다. 반응시간에 따른 우라늄 산화물의 금속전환율은 LiCl 용융염계의 Li_2O 농도를 측정하여 결정하였다. 용융염 시료는 일정 진공압으로 유지되는 시료 채취기와 세라믹 튜브를 통해 $2.0 \sim 3.0\text{ g}$ 채취하였다. 용융염 시료는 $\text{LiCl-Li}_2\text{O-Li}$ 용융염 조성을 고려하여 우선 Li 금속을 수소가스 부피 측정법에 의해 분석하고, 최종적으로 Li_2O 의 농도를 분석하여 우라늄 산화물과의 금속전환반응에 의해 생성된 순수 Li_2O 양을 측정하였다. 용융염 시료는 증류수에 용해하고 이 과정에서 Li 금속과 물과의 반응에 의해 생성된 수소가스의 부피를 측정하여 Li 금속의 양을 분석한 다음, 0.1 N HCl 용액으로 LiOH 의 총량을 측정하여 순수 Li_2O 량을 분석하였다.

나. 실험 결과 및 고찰

1) 고온 LiCl 용융염계에서 우라늄 산화물의 분산특성

우라늄 산화물의 금속전환반응은 우라늄 금속의 pore에 생성된 Li_2O 가 LiCl 용융염계로 확산되는 속도가 금속전환반응의 율속단계임을 고려할 때, LiCl 용융염계의 Li_2O 농도와 우라늄 산화물과 Li금속이 용해된 LiCl 용융염과의 접촉효율이 금속전환율에 가장 큰 영향을 미치는 변수일 것으로 예상된다[9].

본 실험에서는 상기와 같은 반응 메커니즘을 고려하여 우선 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 의 LiCl 용융염계에서 우라늄 산화물의 분산도를 통해 최적 교반속도를 결정하였다. 본 실험은 LiCl 용융염계에 50 g 의 우라늄 산화물이 존재하는 조건에서 교반속도에 따른 LiCl 용융염 액위별 용융염 시료를 채취하고, 시료중 우라늄 산화물의 양을 측정하여 평가하였다. 금속전환반응기에서 교반속도에 따른 액위별 우라늄 산화물의 분산도는 그림 2와 같다. 교반속도 100 rpm 조건에서 우라늄 산화물의 분말은 LiCl 용융염계에 대부분 침전된 상태로 존재하는 반면에 300 rpm 조건에서 반응기 외벽과 중심점의 액위는 큰 차이가 발생하고 이로 인해 반응기 외벽에 일부 LiCl 용융염이 고화되는 현상이 일부 발생하였다. 200 rpm 의 교반속도는 용융염 액위에 따른 우라늄 산화물의 분산도와 교반성 측면에서 가장 양호한 결과를 나타내었다.

2) 고온 LiCl-Li 용융염계에서 우라늄산화물의 금속전환특성

고온 LiCl-Li 용융염계에서 우라늄 산화물의 금속전환율은 반응온도 및 Li 금속 과잉량, LiCl 용융염계 Li₂O 농도 등의 변수이외에 우라늄 산화물의 형태 및 종류에 영향을 받는다. 본 연구에서는 장시간이 소요되는 금속전환공정의 최적화와 사용후핵연료 차세대관리 공정의 flow sheet 확립의 일환으로 우라늄 산화물 분말과 종류에 따른 금속전환 특성시험을 수행하였다.

본 실험에서는 반응온도 650 °C, Li 과잉량 120 %와 교반속도 200 rpm 조건에서 우라늄 산화물 종류와 반응시간에 따른 금속전환율을 측정하였다. 평균 입자크기가 10 ~ 15 μm인 U₃O₈과 UO₂의 금속전환특성 실험결과, 그림 3과 같이 U₃O₈ 분말의 최종 전환율은 97.1 %를 나타내고, 반응시간 8 시간의 조건에서 목표 전환율인 95 %에 도달함을 확인할 수 있었다. 반면에 UO₂의 최종 금속전환율은 92.7 %로 U₃O₈ 보다 상대적으로 낮았다. 금속전환 반응속도측면에서도 U₃O₈이 UO₂보다 약간 빠른 경향을 나타내고 있다. 그림 4는 회수된 우라늄산화물 반응생성물의 X-ray 회절 분석결과를 나타낸 것으로 우라늄 금속의 고유 피크와 일치된 결과를 나타내고 있다. 일부 실험결과는 우라늄 금속이외에 uranium nitride가 존재함을 X-ray 회절분석을 통해 확인할 수 있었다. 이는 반응기내에 일부 존재하는 공기에 인한 것으로 우라늄 금속의 불순물을 억제하기 위해서는 산소 및 질소의 농도를 제한된 조건으로 유지하는 것이 필수적임을 확인할 수 있었다. 회수된 우라늄 금속의 전환율은 공기분위기에서 산화반응에 의한 무게 증가율 측정방법을 통해 최종 확인하였으며, 이는 LiCl 용융염계 Li₂O 농도 측정법에 의한 결과와 대체로 일치된 결과를 나타내었다. 이와 같은 실험결과는 기 발표된 문헌[8]에서 UO₂ 펠렛의 금속전환 반응시간이 80 시간이 소요되는 점을 고려할 때, 산화물 핵연료는 일정한 형태로 분말화하여 금속전환하는 방안이 타당할 것으로 판단된다. 특히 건식 분말화공정의 도입은 금속전환 반응속도의 향상이외에 산화물 핵연료 내 일부 휘발성 핵분열성 생성물의 제거 등으로 인해 금속전환공정의 운전과 안전성 측면에서 매우 큰 장점을 제공할 것으로 판단된다.

3) LiCl-Li₂O 복합용융염 조성에 따른 금속전환특성

고온 LiCl 용융염계에서 우라늄 산화물과 Li 금속과의 반응과정에서 생성된 Li₂O는 LiCl 용융염계로 확산 및 용해되며, 반응이 진행됨에 따라 Li₂O 농도는 계속 증가된다. LiCl 용융염계 Li₂O의 농도증가는 금속전환율 및 반응속도 감소의 근본적인 원인이 된다. 본 연구에서는 LiCl 용융염계의 Li₂O 농도가 우라늄 산화물의 금속전환율에 미치는 영향을 정량적으로 평가하고, 금속전환공정의 최적 반응조건을 확립하고자 하였다.

상기의 반응조건에서 Li₂O 농도에 따른 U₃O₈ 분말의 금속전환특성에 대한 실험은 LiCl 용융염계의 Li₂O 최농 농도가 각각 3 wt%와 7 wt%인 조건에서 수행하였다. 그림 5와 같이 U₃O₈의 금속전환율에 대한 Li₂O 농도의 영향이 매우 크며, Li₂O 농도 7 wt%에서 금속전환율은 매우 낮은 80.2 %를 나타내었다. 특히 반응시간 3 시간 이내에 Li₂O의 낮은 농도로 인해 금속전환율에 미치는 영향은 크지 않으나, 금속전환반응이 점차로 진행됨에 따라 금속전환율은 급격히 낮아짐을 확인할 수 있었다. 이와 같은 실험결과는 우라늄 산화물의 금속전환율 향상을 위해서는 LiCl 용융염에 대한 우라늄 산화물의 비를 9 이내로 설정하는 것이 바람직함을 나타내고 있다.

3. 고온 LiCl-Li₂O 용융염계에서 우라늄 산화물의 전기화학적 금속전환특성

본 연구에서는 고온 LiCl-Li₂O 용융염계에서 UO₂의 전도특성과 Li₂O의 전기화학적 환원 반응을 기초로 한 그림 6과 같은 고유 개념의 전기화학적 금속전환기술을 제안하였다. 본 실험에서는 고온 LiCl-Li₂O 용융염계에서 UO₂의 금속전환반응과 Li₂O의 전기화학적 반응이 동시에 진행되는 통합 반응메카니즘과 Li₂O의 closed recycle의 구현 가능성, 우라늄 산화물의 금속전환성 및 환원전위, cathode 및 anode 재질에 대한 기초실험을 통해 공정 적용가능성을 평가하였다.

가. 실험장치 및 방법

본 실험장치는 2중 반응관 구조의 회분식 반응기로서, magnesia 재질의 다공성 필터내 UO₂가 충전된 cathode, 백금 혹은 graphite 재질의 anode, 아르곤 가스 공급시스템, 저항식 가열로로 구성된다. 외부 반응관은 증발된 LiCl 용융염의 응축과 반응관의 냉각을 위해 cooling jacket을 설치하였다. cathode와 anode는 6 mm 스테인레스 봉으로 제작하고, 플랜지와의 연결 부위에는 세라믹 튜브를 이용하여 통전을 방지하도록 하였다. 흡수성과 산화성의 LiCl와 Li₂O는 불활성분위기의 글로브 박스에서 정량 및 포장하고, 불활성분위기 조건에서 시료주입이 가능하도록 시스템을 구성하였다. 금속전환이 완료된 cathode는 우라늄 금속의 재 산화를 방지하기 위해 불활성 분위기로 유지되는 반응기 내부에서 일정시간 동안 냉각한 다음 반응기로부터 분리하였다. 회수된 우라늄 금속에 일부 부착된 LiCl-Li₂O 용융염은 메틸 알코올로 세척하여 제거하였다. 상온에서 일정시간 건조된 우라늄 금속은 공기 분위기에서 산화에 의한 무게 증가율 측정방법을 이용하여 금속전환율을 측정하였다.

나. 실험 결과 및 고찰

본 실험은 650 °C의 반응온도, LiCl-3 wt% Li₂O 용융염 및 0.5 A의 chronopotentiometry mode 조건에서 UO₂의 금속전환성, 통합 반응메카니즘 및 Li₂O의 closed recycle 구현성에 대한 검증시험을 수행하였고, 또한 cathode와 anode 재질에 전기화학적 특성시험을 병행하여 수행하였다.

1) cathode 형태와 재질에 대한 평가

본 실험에서는 상기의 실험조건하에서 스테인레스 스틸재질의 금속망 (325 mesh)과 비전도 특성이 있는 magnesia 재질의 다공성 필터내에 UO₂ 분말 (평균 입자크기 : 15 μm)을 충전한 cathode를 대상으로 일련의 실험을 수행하였다. 스테인레스 스틸의 금속망으로 구성된 cathode는 금속 자체의 전도특성으로 인해 환원된 대부분의 Li 금속이 금속망 외부 표면에 전착되는 현상이 발생하였고, cathode 내부 UO₂의 금속전환율은 약 10 % 미만을 나타내었다. 그러나 비전도 특성이 있는 magnesia 재질의 다공성 필터와 UO₂로 구성된 cathode는 96 % 이상의 금속전환율을 나타내었다. LiCl-Li₂O 용융염계에서 환원된 Li 금속 이온은 다공성의 magnesia 필터를 통해 UO₂ 분말층에 전착되고 동시에 UO₂와 반응하여 우라늄 금속을 생성하며, 이 과정에서 생성된 Li₂O는 다시 LiCl 용융염계에 용해 및 재순환되는 이상적인 반응메카니즘을 확인할 수 있었다. cathode는 비전도 특성이외에 재질에 의한 큰 영향은 없는 것으로 판단되나 cathode내에서 UO₂와 Li 금속이 반응하여 생성된 Li₂O의 물질전달특성이 금속전환율에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다.

2) anode 재질에 대한 평가

본 실험에서는 Li_2O 의 환원반응에 의해 발생된 산소이온의 높은 산화전위를 고려하여 산소이온을 CO 혹은 CO_2 로 배출하기 위한 graphite anode와 고온의 LiCl 용융염계에서 내부식 특성이 있는 백금재질의 inert anode를 대상으로 검증실험을 수행하였다. 상기의 실험조건하에서 graphite anode는 LiCl 용융염계에서 Li_2O 의 전기화학적 환원반응에 의해 분해된 산소이온과 반응하여 CO_2 혹은 CO를 생성하고, LiCl 용융염에 잠긴 부위의 graphite anode 직경이 2 mm 감소함을 관찰할 수 있었다. graphite의 직경감소는 LiCl 용융염계에서 Li_2O 의 환원반응에 의해 분해된 산소이온과의 반응에 의한 것으로 판단된다. 그러나 graphite anode에서 간접적인 Li 금속의 생성 확인에도 불구하고 cathode에서의 UO_2 금속전환율은 매우 낮게 나타났다. 이는 LiCl- Li_2O 용융염계에서 anode에 생성된 CO_2 가 Li_2O 와 반응하여 Li_2CO_3 생성에 기인함을 X-ray 회절분석을 통해 확인할 수 있었다. 이와 같은 부반응으로 인해 생성된 CO_2 에 비례하여 LiCl- Li_2O 용융염계에서 Li_2O 가 소비되기 때문에 Li_2O 의 closed recycle 구현이 불가능한 결과를 나타내었다.

그러나 LiCl 용융염계에서 내부식 특성이 있는 백금 anode는 graphite에 비해 산화전위는 약 1 V 상승하였으나, graphite 재질과 달리 Li_2CO_3 생성 등의 부반응이 동반되지 않는 매우 양호한 결과를 나타내었다. 백금 anode는 산화피막의 형성에 의해 저항이 증가하는 경향을 나타내었으나, 우라늄 산화물의 금속전환 관점에서 백금 anode는 매우 양호한 결과를 나타내었다.

3) Magnesia cathode 및 백금 anode 조건에서의 UO_2 금속전환성 평가

본 실험은 cathode와 anode의 최적조건과 0.5 A의 chronopotentiometry mode하에서 수행하였다. 반응초기 환원전위는 2.7 ~ 2.8 V의 일정 전위를 유지하고, cathode 내의 UO_2 가 점차로 금속전환됨에 따라 0.2 ~ 0.3 V의 전위가 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 그러나 반응 후반에는 그림 7과 같이 anode 표면의 산화층 형성에 의해 전위가 급격히 상승하는 경향을 나타낸다. 그림 8과 같이 magnesia 다공성 필터로부터 회수된 우라늄 금속은 X-ray 회절분석을 통해 우라늄 금속의 고유피크와 일치된 결과를 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한 회수된 우라늄 금속의 전환율은 공기 분위기에서 우라늄 금속의 산화에 의한 무게 증가율 측정방법을 이용하여 분석한 결과, 그림 9와 같이 UO_2 는 96 % 이상 전환됨을 확인할 수 있었다. 이와 같은 실험결과로부터 전기화학적 금속전환공정은 기존의 금속전환공정에서 직면하고 있는 반응조건의 제약, 미세 우라늄 금속의 분리 및 회수, 고온 용융염 취급 및 이송 및 극도로 제한된 불활성분위기 제어등의 기술적 난점을 해결할 수 있는 획기적 방안으로 제시될 가능성이 있을 것으로 판단된다. 향후 기존 금속전환공정과 기술적 정량평가를 위해서는 cathode내 UO_2 전환율과 cathode 형태에 따른 영향의 정량적인 평가, 최적 용융염 매질 및 환원 반응물질 선정, 희토류 산화물의 금속전환특성 및 최적 anode 재질의 선정에 대한 기초 데이터들이 확보되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 금속전환공정의 최적화 일환으로 고온 LiCl-Li 용융염계에서 U_3O_8 과 UO_2 의 금속전환특성에 대한 평가와 우라늄 산화물의 금속전환과정에서 생성된 Li_2O 가 우라늄 산화물의 금속전환에 미치는 영향의 분석을 통해 최적 용융염 조성을 결정하였다. 또한 고

온의 LiCl-Li₂O 용융염계에서 UO₂의 금속전환과 Li₂O의 전기화학적 환원반응이 동시에 진행되는 통합 반응메카니즘에 기초한 전기화학적 금속전환기술에 대해 우라늄 산화물의 금속전환성 및 Li₂O의 재순환성에 대해 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

○고온 LiCl-Li 용융염계에서 U₃O₈과 UO₂의 최종 금속전환율은 각각 97.1 % 및 92.7 %를 나타내었다. U₃O₈는 UO₂보다 금속전환율의 향상이외에 반응속도에서도 약간 빠른 경향을 나타내고 있다. 따라서 금속전환공정은 산화물 핵연료를 고온의 공기과잉 분위기에서 산화 및 건식 분말화하여 금속전환공정에 도입하는 방안이 타당할 것으로 판단된다.

○LiCl-7 wt% Li₂O의 복합 용융염조성에서 U₃O₈의 금속전환율은 LiCl-3 wt% Li₂O조건과 비교하여 반응시간 3 시간 이내에서는 거의 동일한 금속전환율을 나타내나, 점차로 반응이 진행됨에 따라 금속전환율은 급격히 감소함을 확인할 수 있었다. 이와 같은 실험결과로부터 금속전환공정의 LiCl 용융염대 U₃O₈의 무게비는 9 이내로 설정하는 것이 바람직 할 것으로 판단된다.

○전기화학적 금속전환과정에서 LiCl-Li₂O 용융염계에서 환원된 Li 금속이온은 다공성의 magnesia 필터를 통해 UO₂ 분말층에 전착되고, 동시에 UO₂와 반응하여 우라늄 금속(금속전환율 > 96%)을 생성하며, 이 과정에서 생성된 Li₂O는 다시 LiCl 용융염계에 용해 및 재순환되는 이상적인 반응메카니즘을 나타냄을 확인할 수 있었다.

○전기화학적 금속전환기술은 기존 금속전환공정의 단순화, 후속공정과의 연계성 향상, 공정 및 시설의 기본요건 완화 등의 기술성과 경제성 향상 등의 측면에서 큰 장점이 있을 것으로 판단된다. 전기화학적 금속전환기술의 정량적 평가를 위해서는 최적 용융염 매질 및 반응물질의 선정, 희토류 산화물의 금속전환특성 및 anode의 산화반응 특성 등의 기초 데이터를 확보해야 할 것으로 판단된다.

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. E.J. Karell, K.V. Gourishankar, "Electrometallurgical Treatment of Oxide Spent Fuels", Proc. of the American Nuclear Society Embedded Topical Meeting on DOE Spent Fuel and Fissile Material Management(1998).
9. S.D. Herrmann, R.W. King, "Pilot-Scale Equipment for Pyrochemical Reduction of Spent Oxide Fuel", Proc. of the American Nuclear Society Embedded Topical Meeting on DOE Spent Fuel and Fissile Material Management(1998).

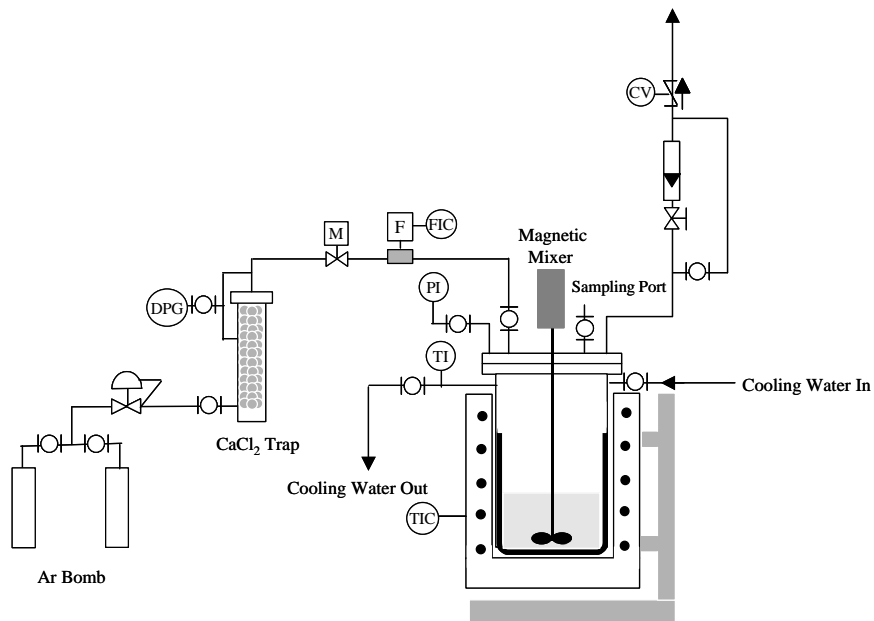


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for metallization test of uranium oxide in LiCl-Li molten salt.

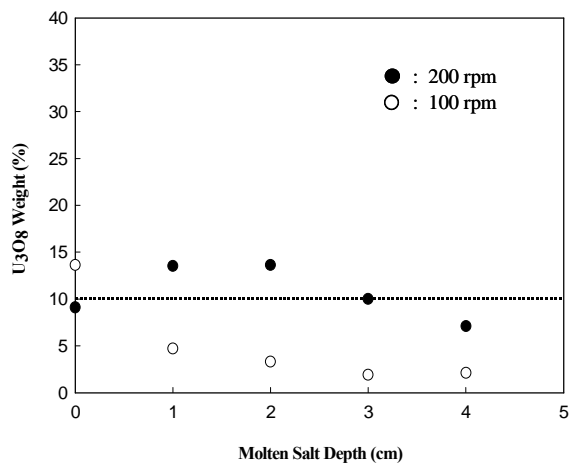


Fig. 2. Distribution of U₃O₈ powder in LiCl molten salt at 650 °C.

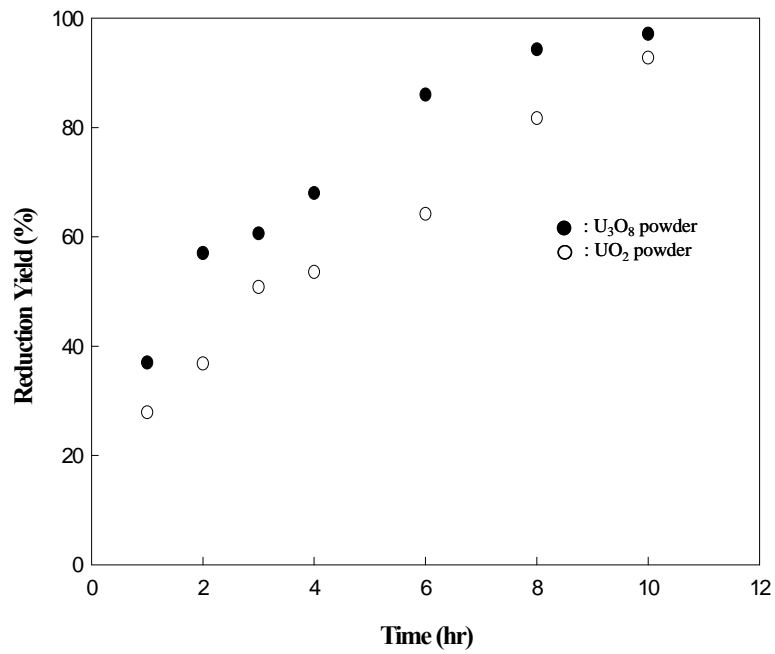


Fig. 3. Reduction yield of uranium as a function of time.

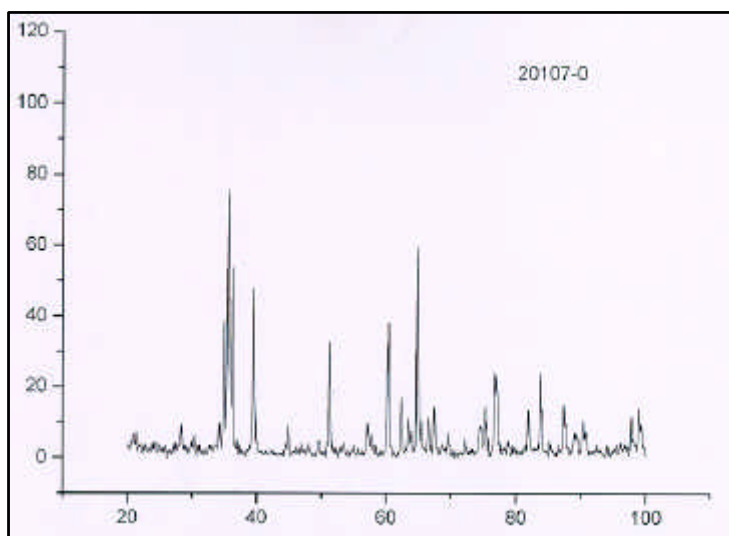


Fig. 4. X-ray patterns of the uranium metal.

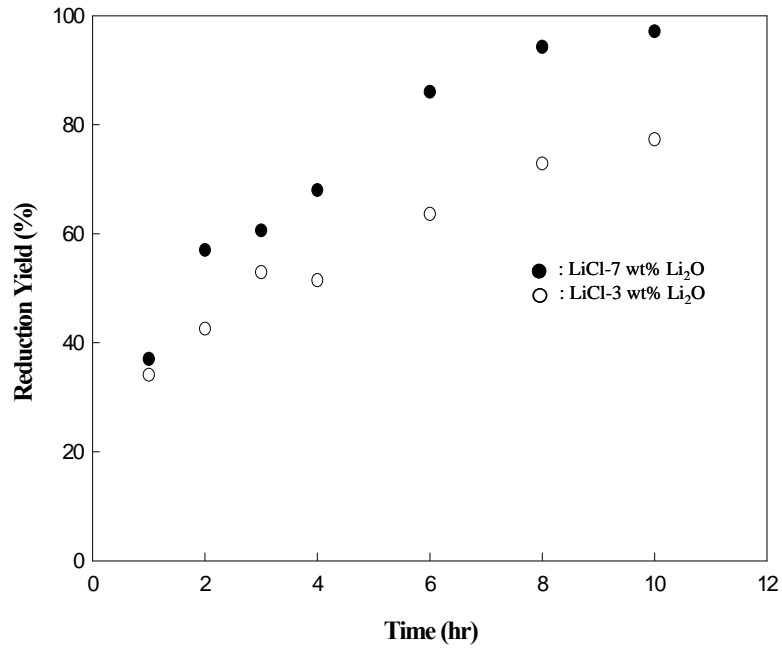


Fig. 5. Reduction yield of uranium as a function of Li₂O concentration.

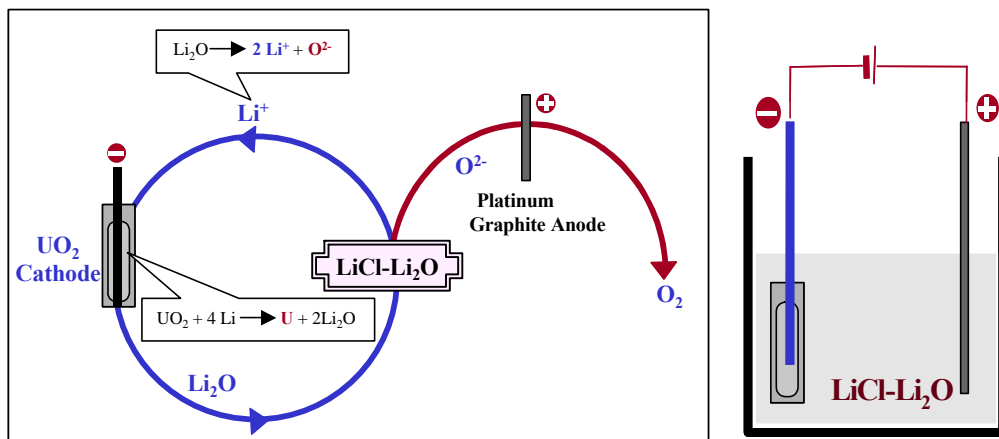


Fig. 6. The mechanism of electrolytic reduction of UO₂ to U.

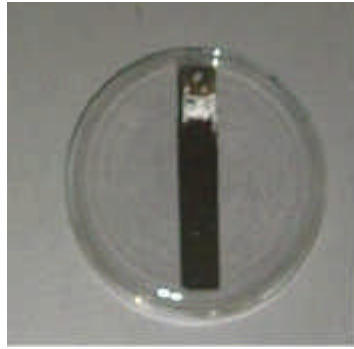


Fig. 7. Oxide layer of platinum anode.

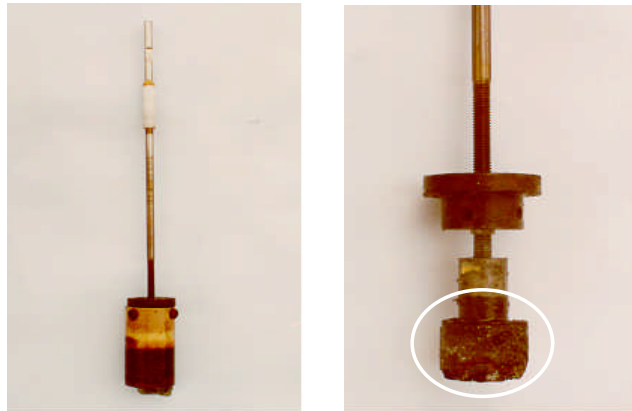


Fig. 8. Magnesia porous filter and U metal produced at cathode.

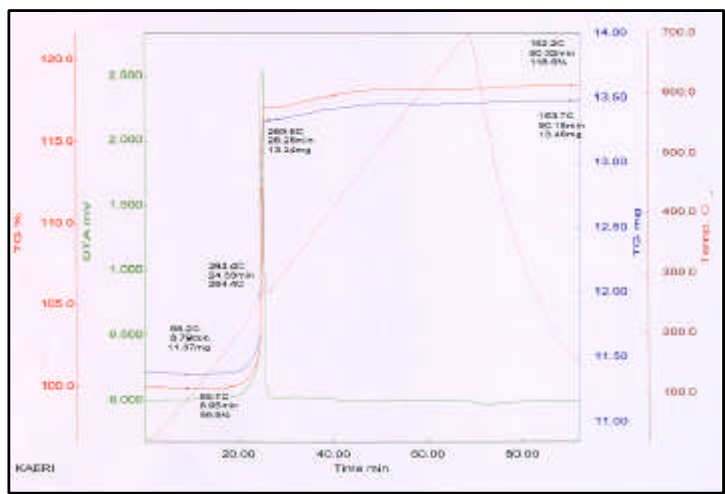


Fig. 9. TG curve of uranium produced at cathode.