

LiCl-Li₂O 용융염계에서 우라늄산화물의 전해환원에 대한 환원전극의 전기화학적 거동에 대한 연구

박성민, 박병홍, 서중석, 강대승, 권선길, 정기정, 박성원

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

sbpark68@kaeri.re.kr

최근 고온용융염 상에서 산화물 사용후핵연료를 전기화학적으로 환원하는 공정에 대한 연구들이 진행되고 있다. 이 공정은 양호한 경제적 잠재력과 고유의 증식 저항성이 있는 차세대연료주기 1차 단계이다. KAERI에서는 PWR 사용후핵연료를 다루는 혁신적인 기술로 ACP (Advanced Spent Fuel Conditioning Process) 공정을 제시하였고 그 공정의 일환으로 우라늄산화물을 우라늄금속으로 금속전환하는 ER(Electrolytic Reduction) 공정을 개발하였다. ER 공정에 적용되는 전해셀은 일체형 음극전극, 용융염 그리고 양극전극 등으로 이루어져 있으며 일체형 음극전극은 전기전도체, 우라늄산화물, 그리고 우라늄산화물을 담는 마그네시아 멤브레인으로 이루어져 있다. 전해환원셀에서 인가전류에 따라 음극 및 양극전극의 전위를 달라지게 된다. 인가전류와 전극전위에 대한 관계는 보통 Butler-Volmer식으로 나타낼 수 있다. 계의 용액이 잘 교반되거나 전류가 충분히 작아서 전극의 표면 농도가 용액의 벌크농도와 그리 차이가 없을 때 이 근사식이 잘 설명이 된다. Butler-Volmer 식에서 물질전달이 전류에 영향을 미치지 않고 과전위가 충분히 클 때 인가전류와 과전위 사이의 관계는 Tafel 거동으로 설명되어진다. Tafel 거동으로부터 인가전류에 대한 과전위의 데이터로부터 교환전류 및 전달계수를 구할 수 있다. 일체형 음극전극의 구조에 따라 인가전류에 대한 음극전극 및 양극전극의 전위에 미치는 영향을 알아봄으로써 LiCl-Li₂O 용융염계에서의 우라늄산화물의 전해환원 공정에 대한 이해를 증대할 수 있다. 그리고 전해환원셀의 셀전위가 LiCl의 분해전위보다 클 경우에는 염소가 발생하므로 LiCl의 분해전위보다 낮은 셀전위로 전해환원공정을 조작해야 한다는 한계가 있다. 본 연구에서는 LiCl-Li₂O 용융염계에서 Li₂O 전해반응과 우라늄산화물의 금속전환이 동시에 진행되는 통합 반응메카니즘에 적용되는 일체형 음극전극의 대해 우라늄산화물의 두께와 마그네시아 멤브레인의 두께에 따른 인가전류에 대한 음극 및 양극전극의 전위를 측정하고 교환전류 및 전달계수를 비교하고자 하였다. 그리고 LiCl의 분해전위에 대한 셀전위의 한계로부터 우라늄산화물의 두께와 마그네시아 멤브레인의 두께에 따른 허용최대전류밀도를 산출하고자 하였다.

Fig.1은 본 연구에 사용된 전해셀 장치를 설명하는 그림이다. Fig.2는 우라늄산화물의 두께의 변화에 따른 인가전류에 대한 음극 및 양극전극의 전위 변화를 나타낸 그림이다. 우라늄산화물의 두께가 두꺼워질수록 우라늄산화물층의 저항 증가로 인해 음극전위가 커짐을 확인할 수 있었다. 또한 인가전류에 대한 전위의 선형성으로부터 평형전류를 구한 후 과전압데이터를 얻을 수 있었다. 본 계는 대류에 의한 교반이 잘 이루어지므로 Butler-Volmer식을 적용할 수 있으며 과전위가 크므로 Tafel 거동을 적용하여 교환전류 및 전달계수를 인가전류에 대한 과전위 데이터로부터 구할 수 있었다. 그 결과를 표.1에 수록하였다. 그리고 LiCl의 분해전위에 대한 한계로부터 허용최대전류밀도를 구하였고 표.1에 같이 수록하였다. Fig.3은 마그네시아 멤브레인의 두께의 변화에 따른 인가전류에 대한 음극 및 양극전극의 전위 변화를 나타낸 그림이다. MgO의 두께가 두꺼워질수록

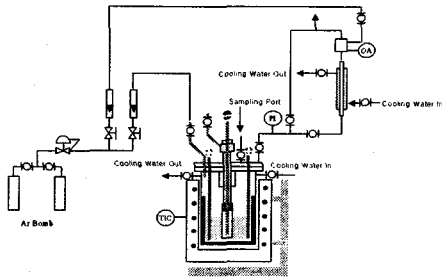


Fig.1 Experimental apparatus for the electrolytic reduction reduction.

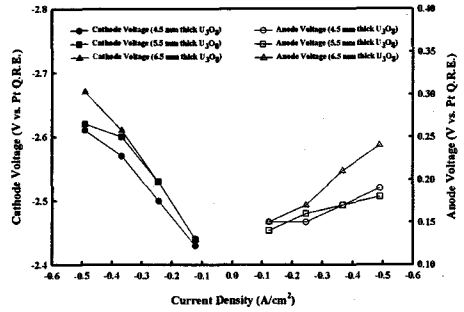


Fig.2 The plot for the cathode and the anode vs. the applied current density with respect to the thickness of uranium oxide.

멤브레인의 저항 증가로 인해 음극전위가 커짐을 확인할 수 있는데 3mm 두께의 MgO 멤브레인의 데이터에서 실험오차가 있다. Fig.2의 결과처럼 Tafel 거동을 적용하여 마그네시아 멤브레인의 두께의 변화에 따른 교환전류 및 전달계수를 구하였고 LiCl 분해전위에 대한 한계로부터 허용최대전류밀도를 구하여 표.2에 수록하였다.

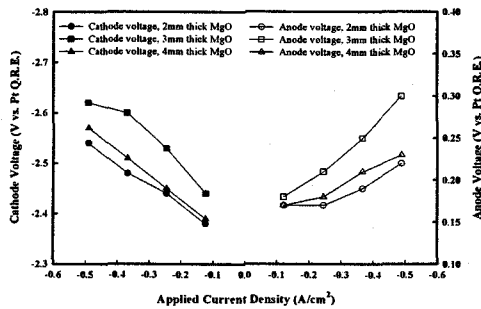


Fig.3 The plot for the cathode and the anode vs. the applied current density with respect to the thickness of MgO membrane.

Table 1. 우라늄산화물의 두께에 따른 교환전류, 전달계수 및 허용최대전류밀도

우라늄산화물의 두께 (mm)	Exchange Current (A)	Transfer coefficient (a)	Maximum allowable current density (A/cm ²)
4.5	0.28	0.61	1.57
5.5	0.28	0.44	1.57
6.5	0.29	0.56	1.22

Table 2. 마그네시아 멤브레인의 두께에 따른 교환전류, 전달계수 및 허용최대전류밀도

M해의 두께 (mm)	Exchange Current (A)	Transfer coefficient (a)	Maximum allowable current density (A/cm ²)
2	0.27	0.72	1.76
3	0.23	0.55	1.14
4	0.27	0.63	1.50