

사용후핵연료의 전기화학적 금속전환을 위한  
5kg U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/Batch 규모의 Mock-up 시험

5kg U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/Batch Scale Mock-up Test  
for the Electrochemical Reduction of Spent Oxide Fuel

오승철, 허진목, 홍순석, 이원경, 서중석, 박성원  
한국원자력연구소

요 약

산화물 형태의 사용후핵연료를 용융염에서 금속 형태로 전환하여, 발열량, 부피 및 방사능을 1/4로 감소시킬 수 있는 전기화학적 금속전환 공정을 개발하고, 5 kg U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/batch 규모의 mock-up 실험을 수행하였다. 본 연구에서는 전해 셀의 운전변수를 해석하였으며, 아울러 hot test 를 위한 장치개발 연구도 병행하였다. 전기화학적 금속전환 공정을 이용하여 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 형태의 천연우라늄 분말을 99 % 이상 금속전환할 수 있었으며, 또한 20 kg U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/batch 규모 장치의 설계자료를 산출할 수 있었다.

Abstract

An electrochemical reduction technology which can reduce the decay heat, volume, and radioactivity of spent fuel by a factor of quarter by converting oxide type spent fuel to a metallic form in a molten salt was developed and mock-up test in a 5 kg U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/batch scale was carried out. The electrochemical reaction was analyzed regarding the operational factors. The research efforts was also concentrated on the apparatus development for a hot test. Fresh U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> powder was metallized with a more than 99 % yield via this electrochemical technology and design data for the 20 kg U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/batch scale apparatus were also obtained.

1. 서 론

고방사성 물질인 사용후핵연료는 원자력발전 과정에서 필연적으로 발생하는 부산물이다. 그러므로, 원자력발전의 경제성 제고, 에너지 자원활용의 극대화 및 환경친화성 증진 측면에서 사용후핵연료의 효과적인 관리 이용기술의 개발은 중요하다. 현재 핵확산 저항성이 큰 건식 처리기술을 이용해서 사용후핵연료로부터 초우란 원소를 포함한 장수명 핵종을 분리하여 고속로나 소멸로에서 이를 단수명 핵종으로 전환함과 동시에 에너지를 생산하고, 단수명 핵종만을 심지층에 처분하는 핵연료주기 기술에 대한 연구들이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.<sup>1-3)</sup>

한국원자력연구소에서는 1997년 이래로 사용후핵연료 관리·이용 기술개발(Advanced Spent

Fuel Conditioning Process(ACP))에 대한 연구를 수행하고 있다. 공정의 개념은 사용후핵연료를 고온 용융염에서 금속전환시키는 한편 이 과정에서 Cs, Sr 등의 고방열 핵종을 제거함으로써 사용후핵연료의 발열량, 부피 및 방사능을 1/4로 감소시키는 것이다. 기존의 기준공정은 사용후핵연료의 air voloxidation, 650 °C LiCl-Li 용융염에서 산화물 형태 연료분말의 금속으로의 전환(Li 환원), 그리고 electrowinning에 의한 폐용융염으로부터의 Li 회수의 3 단계 단위공정으로 이루어져 있었다. 그러나 2001년 이후, 한국원자력연구소에서는 금속전환공정과 Li 회수공정을 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에서의 일단계 전해환원 공정으로 통합한 전기화학적 금속전환 공정을 개발하였다.<sup>4)</sup> 본 전기화학적 금속전환 공정은 기존 공정에 비해서 활성 금속인 Li 대신에 Li<sub>2</sub>O를 사용함으로써 공정의 안정성을 증진함과 함께 Li 사용시 hot-cell의 분위기를 inert 분위기로 유지해야만 했던 제약성을 극복함으로써 경제적 측면에서도 장점을 가지고 있다. 또한 Li 환원공정과 회수공정의 통합에 의한 반응시간 단축과 아울러 공정산출량을 증대시킬 수 있다.

본 연구에서는 전기화학적 금속전환 반응의 5 kg U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/batch 규모의 mock-up test를 수행하여, 전해반응의 운전변수를 분석하고 hot test를 위한 20 kg U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/batch 규모 장치의 설계자료를 산출하고자 하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 가. 실험장치

LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계로부터 우라늄 산화물을 금속으로 전환시키기 위한 전해장치는 저항식 가열로, K-type 열전대, 이중으로 구성된 반응기, 산화전극, 환원전극 및 기준전극, 아르곤 기체 및 시료 공급장치 등으로 구성하였다. 전해 반응기는 내부와 외부 반응기 사이에 알루미늄 도가니를 설치하여 절연시켰으며, 내부반응기의 경우에는 LiCl 용융염계에서 비교적 내부식 특성이 있는 S.S 304로 제작하였다. 반응기 상단에는 반응기 냉각과 용융염의 휘발, 배출을 막기 위해서 냉각 재킷을 설치하였다. 전기화학 셀의 환원전극부는 S.S 재질의 conductor와 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말을 충전한 다공성 마그네시아 용기로 구성하였다. ø20 mm의 백금 튜브와 S.S conductor가 산화전극으로 사용되었으며, 중앙에 위치한 환원전극을 중심으로 72° 간격으로 다섯 개를 설치하였다. 기준전극으로는 LiCl 용융염계에 비교적 안정한 백금 기준전극을 사용하였으며, ø6 mm의 백금 막대와 S.S conductor로 구성하였다.

### 나. 실험방법

전기화학적 금속전환반응은 650 °C LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 불활성 분위기 유지를 위해서 아르곤 기체를 흘리면서 수행하였다. 용융염의 원료물질인 LiCl(Alpha, 99 %)은 상온에서 내부반응기에 공급하였다. 수분과의 반응에 의한 LiOH 생성을 방지하기 위해서 Li<sub>2</sub>O (Cerac, 99.5 %)는 글로브박스에서 LiCl에 대해서 3 wt%가 되게끔 포장한 다음, 밀폐된 불활성 분위기를 유지하면서 LiCl과 함께 내부반응기에 공급하여 LiCl-Li<sub>2</sub>O 복합염을 제조하였다. 반응물을 공급한 다음, 전해반응을 수행하기 전에 상온, 300 °C 및 650 °C에서 0.5 기압의 아르곤 기체로 반응기를 각각 20회 purge하여 반응기 내부에 존재하는 수분을 제거하였다. 전기화학적 실험기법으로는 chronopotentiometry를 사용하였다. 전해반응 중의 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염에서 Li<sub>2</sub>O 농도변화는, 일정 시간 간격으로 1.5 g 정도의 용융염 시료를 석영 샘플관을 이용하여 샘플링하고 페놀프탈레인 지시약과 0.1 N HCl 용액으로 적정하여 분석하였다. 전해반응이 종결된 후 환원전극부를 용융염 액위 이상으로 상승시켜 금속전환체와 용융염을 분리하고 세척한 다음, Thermogravimmetry(TG) 분석에 의해 금속전환율을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

한국원자력연구소에서는 사용후핵연료의 전기화학적 금속전환공정 개발을 위하여 g 규모 (3 g  $U_3O_8$ /batch 또는 40 g  $U_3O_8$ /batch)로 기초실험을 수행하고 있다. 그런데 목표로 하고 있는 20 kg  $U_3O_8$ /batch 규모 핫셀 운전을 위해서는 kg 규모로 mock-up test를 하여 전해 셀의 운전변수를 최적화하고 이에 의해서 20 kg  $U_3O_8$ /batch 규모 장치의 설계 자료를 산출할 필요성이 제기되었다. 본 연구에서는 전기화학적 금속전환 장치를 5 kg  $U_3O_8$ /batch 규모 (실제  $U_3O_8$  공급량은 3.5 kg)로 설계 제작하고, mock-up test를 운전조건 최적화를 중심으로 수행하였으며, 이를 g 규모 기초실험에서 얻은 자료와의 상호비교를 통하여 20 kg  $U_3O_8$ /batch 규모 장치의 설계에 응용하고자 하였다.

전해반응의 속도를 조절할 목적으로 정전류 공급기법인 chronopotentiometry를 전해기법으로 이용하였다. 이때 전해전위에 영향을 미치는 인자로 우라늄 산화물 층과 마그네시아 용기의 두께, 용융염 속의  $Li_2O$  농도, 산화전극과 환원전극간 거리에 따른 용융염에서의 저항, 전해반응의 구동력으로서의 산화전극과 환원전극에서의 과전압 등을 설정하고 그 영향을 규명하였다.

Fig. 1에 전해과정에서의 전압변화를 가해준 전류변화와 함께 도시하였다. 일정 전류 공급조건에서 quasi 기준전극인 백금전극을 기준으로 전위변화를 측정하였을 때 반응의 진행과 함께 셀 전위는 음의 값으로, 산화전극 전위는 양의 값으로 각각 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 산화리튬의 분해전압이 용융염 중의 산화리튬 activity의 함수라는 사실로 설명할 수 있다. 즉, 반응이 진행됨에 따라, Li의 생성과 함께 용융염 중의 산화리튬 농도는 감소하고, 이에 따라서 그 activity도 감소하게 되어 산화전극 전위는 양의 값으로 셀 전위는 음의 값으로 변화시키게 되는 것이다.

환원전극의 전위를 인가된 전류의 함수로 도시하였는데, 선형 비례관계가 관찰되었다 (Fig. 2). 이는 반응의 진행과 함께 본 연구에서 사용한 다공성 마그네시아 용기 내부가 금속 Li와 우라늄 금속으로 채워지고 결국 전극면적이 이들 금속이 전극으로 작용하게 됨에 따라 증가하게 되고 이에 의해서 아주 낮은 과전압 상태에서 Li가 Li로 환원되는 반응이 환원전극에서 일어남을 의미한다. 선형관계식에 의해서 전류를 인가하지 않았을 때의 값을 외삽해서 구하면 환원전극 전위는 -2.308 V이다. 그리고 반응시간 850 분에서 공급된 전류가 24.58 A이었을 때, 환원전극 전위와 셀 전위는 -2.839 V와 -3.078 V이었다. 본 연구에서 사용한 장치의 경우, 산화전극과 환원전극부의 S.S conductor간의 거리는 23.3 cm이었다. LiCl의 541 °C에서의 저항치  $0.20 \Omega \cdot cm$ 와 20 A의 전류가 공급된 경우에 산화전극에 인가되는 전류밀도  $80 mA/cm^2$ 를 이용해서 전해질에 의한 전압강하를 계산하면 0.37 V이다. 용융염 속의  $Li_2O$  농도가 각각 0.79 wt%와 2.2 wt%일 때 그 activity는 각각 0.11와 0.30이고, Nernst 식에 의해서 구한 평형전위값은 각각 -2.56 V와 -2.52 V가 된다. 이 수치를 표준 상태에서 구한  $Li_2O$ 의 분해전압 -2.47 V와 상기한 5 kg  $U_3O_8$ /batch 규모 장치의 운전에서 관찰된 환원전극 전위 -2.839 V와 셀전위 -3.078 V와 비교하면 순수하게 농도에 의해 발생하는 전압강하 값은 미미하다는 것을 알 수 있다. 또한 g 규모 전해 셀과 kg 규모 전해 셀의 운전에서 얻은 전위 값의 비교에서 우라늄 산화층과 마그네시아 용기의 두께가 전압강하에 미치는 영향도 본 연구의 실험조건에서는 미미하다는 것을 관찰할 수 있었다. 이상에서 전류통과에 소모되는 전압강하(전해질, 격막, 전극, 도체의 저항에 기인)가 전해반응의 구동력(이론분해전압, 산화전극 과전압, 환원전극 과전압)에 기인하는 전압강하에 비해서 상대적으로 작다는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 앞으로 전해반응의 속도를 높일 때, 즉 전류밀도를 증가시킬 때, 산화전극 과전압 증가에 의해서 전체 셀의 운전 전위가 결정될 것임을 확인할 수 있었다.  $U_3O_8$ 의 금속전환은  $Li_2O$ 의 분해전압보다 환원방향으로 큰 셀 전위에서는  $Li_2O$ 의 촉매작용에 의해서 진행된다. 즉,  $Li_2O$ 의 전해 생성물 중 환원전극에서 생성된 Li는 마그네시아 용기 내의 우라늄 산화물과 화학적

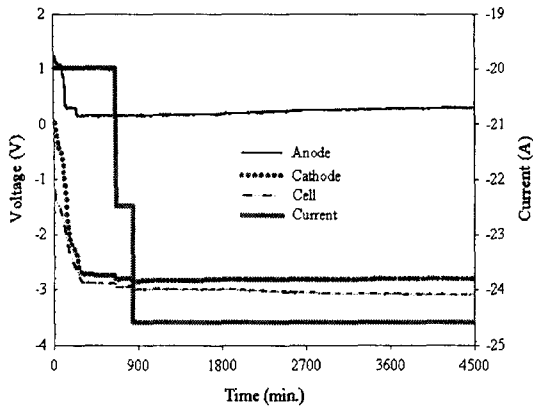


Fig. 1. Voltage and current variations during electrochemical reduction reaction.

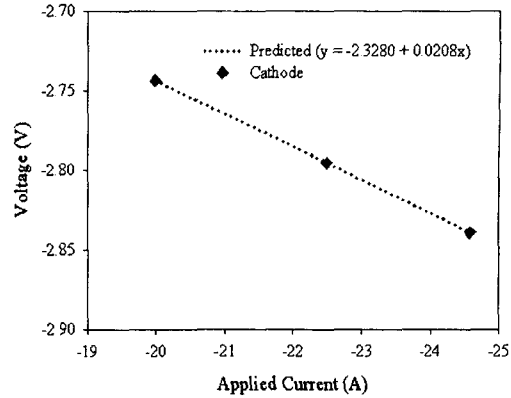


Fig. 2. Cathode voltage vs. applied current during electrochemical reduction reaction.

으로 반응하여 이를 금속으로 전환시키면서  $\text{Li}^+$ 가 되고, 이  $\text{Li}^+$ 는 다시 전기적으로 Li로 전환되어 다음 사이클의 반응에 사용되는 것이다. 산화전극에서는 초반에는 용융염 내의  $\text{Li}_2\text{O}$ 에 기인하는  $\text{O}^{2-}$ 가 산소기체로 산화되어 배출되는 반응만이 일어나지만, 반응이 진행됨에 따라서 우라늄 산화물에 기인하는  $\text{O}^{2-}$ 가 환원전극부로부터 산화전극으로 이동해와 산소기체로 배출되게 된다. 이러한 반응경로에 의해서 본 연구에서는 마그네시아 용기 내에 담긴 우라늄 산화물을 99% 이상 금속 전환시킬 수 있었다. 그런데, 마그네시아 용기 내에 담긴 금속전환체를 위치별로 XRD로 분석한 결과, S.S conductor와 인접하였던 부위에서는  $\text{FeU}_6$  구조의 생성이 관찰되었다. 문헌에 의하면 Fe와 U의 공융점은  $721\text{ }^\circ\text{C}$ 이다.<sup>5)</sup> 본 연구에서는 LiCl의 녹는점  $613\text{ }^\circ\text{C}$ 를 고려하여 전해반응을  $650\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수행하였다. 따라서, 환원전극부의 마그네시아 용기 내에서 일어나는 Li와 우라늄 산화물의 발열적 화학반응에 의해서 국부적으로 온도가 상승되는 것으로 유추할 수 있었다. 백금 재질의 산화전극의 경우 장시간 반응에도 안정성을 나타냄을 산화전극 전위에서 관찰할 수 있었다. 그러나, 반응종료 후 전극 표면을 분석한 결과  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  피막이 생성되었음을 XRD를 통해서 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

기존의 Li 금속환원공정과 electrowinning에 의한 Li 회수공정을 일단계로 통합한 사용후핵연료의 전기화학적 금속전환 공정을 개발하고 5 kg  $\text{U}_3\text{O}_8$ /batch 규모 전해장치를 이용한 mock-up test를 수행하였다. 셀 전위에 영향을 미치는 운전변수를 선정하고 그 영향을 규명하였으며 향후 장치용량과 전류밀도를 증대시킬 경우 산화전극 과전압이 전해 셀 운전전위의 주요 결정인자임을 확인하였다. 5 kg  $\text{U}_3\text{O}_8$ /batch 규모(실제  $\text{U}_3\text{O}_8$  공급량은 3.5 kg) 장치 운전에 의해서 우라늄 산화물을 99% 이상 금속전환되었으며, 이에 의해서 전기화학적 금속전환 공정의 실험적 검증을 달성하였다.

#### 감사의 글

본 논문은 과학기술부의 원자력 증장기 연구개발 사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. E. J. Karell, R. D. Pierce, and T. P. Mulcahey, ANL/CMT/CP-89562 (1996).
2. M. Fujie, Y. Shoji, and T. Kobayashi, Proc. of GLOBAL'95, 1448 (1995).
3. T. Usami, M. Iizuka, and T. Koyama, Proc. of GLOBAL'95, 1472 (1995).
4. J. M. Hur, C. S. Seo, I. S. Kim, S. S. Hong, D. S. Kang, and Seong-Won Park, Proc. of WM'03 Conference (2003).
5. L. Leibowitz and R. A. Blomquist, J. of Nucl. Mater., 184, 47 (1991).