

## The Development of U-recovery by Continuous Electrorefining

### 연속식 전해정련에 의한 우라늄 회수기술 개발

Jeong-Guk Kim<sup>1)</sup>, Sung-Bin Park, Sung-Chan Hwang, Young-Ho Kang,  
Sung-Jai Lee and Han-Soo Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, Daedeokdaero 1045, Yuseong-gu, Daejeon

김정국<sup>1)</sup>, 박성빈, 황성찬, 강영호, 이성재, 이한수

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

(Received December 23, 2009 / Revised February 23, 2010 / Approved March 05, 2010)

#### Abstract

The electrorefining process, one of main processes which are composed of pyroprocess to recover the useful elements from spent fuel, and the domestic development of electrorefiner have been reviewed. The electrorefiner is composed of an anode basket containing reduced spent fuel such as uranium, transuranic and rare earth elements, and a solid cathode, which are in LiCl-KCl eutectic electrolyte. Oxidation (dissolution) reaction occurs on the anode and a pure uranium is electrochemically reduced (deposited) on the solid cathode. By application of graphite cathode, which has a self-scraping characteristics for the uranium deposits, and a recovery of the fallen deposits by a screw conveyer, a high-throughput continuous electrorefiner with a capacity of 20 kgU/day has been developed.

**Key words :** Electrorefining, Spent fuel, Uranium, Electrodeposition, Graphite cathode

#### 요 약

사용후핵연료로부터 유용한 물질을 회수하는 파이로 공정의 주요 공정 중 하나인 전해정련 기술과 국내의 전해정련 장치 개발에 대해 고찰하였다. 전해정련 반응은 LiCl-KCl 용융염 전해질 내에 우라늄과 초우라늄금속 및 희토류 등을 함유하는 사용후핵연료 금속전환체를 담은 양극 바스켓과 고체음극으로 구성되고, 양극에서는 산화(용해)반응이 음극에서는 환원(석출)반응이 진행되며 순수한 우라늄만을 회수한다. 흑연음극이 가진 자발탈리하는 특성과 아래로 모아진 우라늄 석출물을 스크류 이송장치로 자동 회수하는 개념을 도입하여 처리용량이 20 kgU/day 규모의 연속식 고성능 전해정련장치를 개발하였다.

**중심단어 :** 전해정련, 사용후핵연료, 우라늄, 전해석출, 흑연음극

1) Corresponding Author. E-mail : jungkim@kaeri.re.kr

I. 서론

건식야금법과 전기화학법을 사용후핵연료 (Spent fuel; SF)에 적용하여 우라늄(Uranium; U)이나 플루토늄(Plutonium; Pu) 같은 유용한 성분을 회수하는 파이로 공정(Pyroprocessing)이 한국원자력연구원에 의해 개발 중에 있다. 파이로 공정은 피복관 절단, 제거와 분말화 및 소결체를 제조하는 전처리, 산화물 핵연료를 금속으로 전환하는 전해환원, 환원된 금속체에서 U과 초우란(TRANSURANIC; TRU) 원소 및 희토류(Rare-Earth; RE) 원소를 회수하는 전해정련 및 전해제련, 그리고 파이로 공정에서 발생하는 여러 종류의 방사성폐기물을 안정화시키는 폐기물처리 등의 세부 공정으로 구성되어 있다. 이들 공정 중 전해정련(Electrorefining)은 사용후핵연료의 대부분을 차지하는 우라늄을 회수하는 공정으로 전체 파이로 공정의 효율성을 결정하는 중요한 기술의 하나이다.

1980년대 말, 미국은 금속핵연료를 대상으로 하는 Integral Fast Reactor (IFR) 프로그램을 통해 경제성과 동시에 핵확산 저항성을 가지며 폐기물 발생을 최소화하는 전해정련 중심의 건식공정을 개발하기 시작하였다[1,2]. 초기의 전해정련 공정은 사용후핵연료의 핵분열 생성물과 악티늄 원소들을 분리하기 위해 고체음극(Solid cathode)과 액체카드뮴음극(Liquid cadmium cathode; LCC)을 한 반응기 내에 설치하여(Fig. 1 참조), 고체음극으로 거의 순수한 우라늄을 회수하고 LCC로 플루토늄, 아메리슘(Americium; Am), 넵티늄(Neptinium; Np), 큐륨(Curium; Cm) 및 우라늄과 약간의 희토류 원소들을 회수하였다.

회분식으로 운전되는 전해정련 공정의 기술개발이 진행됨에 따라 효율성을 증대시켜 실용화하려는 연구가 시도되었다 [3,4]. 즉, 처리용량을 증대하기 위해 음극 면적을 확대하고, 전극간의 간격을 줄이고, 조업 중단이 없이 연속으로 운전하는 것 등이다. 이러한 좋은 예가 미국 INL (Idaho National Laboratory)에서 개발한 Mark-V[3,5]와 ANL (Argonne National Laboratory)에서 개발한 PEER (Planar Electrode Electrorefiner) 이다[6]. Mark-V 전해정련 장치는 음극을 3겹의 튜브형으로 배치하고 그 사이에 양극 바스켓을 두는 집중식 전극배치구조를 채택함으로 전극 표면적을 크게 증가시켰고, 양극 바스켓이 회전하면서 튜브형 음극표면에서 우라늄 석출물을 잘라내어 하단에 설치한 회수용기에 모아지도록 하여 처리용량을 5 tHM/yr 규모까지 확대하였다. PEER는 평면형 전극을 사용하여 전극 면적을 증가시킴과 동시에 상하로 움직이며 우라늄 석출물을 잘라내는 장치를 도입함으로써 처리효율을 높이고자 하

였다. 그러나 금속형 고체음극을 사용하는 한 음극표면에 고착된 석출물을 완전히 제거하는 것은 불가능하여 때때로 음극의 극성을 바꾸어 걸어주는 방법으로 음극 표면을 깨끗하게 하는 표면제거 (Stripping) 작업을 해주어야 하는데, 이는 전해정련 공정의 전류효율을 낮추는 주요 원인중 하나이다[3].

본 과제에서는 전해정련 공정의 처리효율을 증대시키기 위해 i) 금속형 고체음극 대신 흑연음극을 사용하고, ii) 용융염 중에 생성된 우라늄 석출물을 스크류 이송장치를 이용하여 연속적으로 용융염 외부로 반출하는 개념을 도입하였다. 흑연음극을 사용할 경우 전해정련 반응으로 생성된 우라늄은 흑연 격자사이에 삽입된 생성물 (Graphite intercalation compound; GIC)로 자라다가 자발탈리 (Self-scraping)하는 특성을 지니고 있어 따로 전해정련장치를 운전하는 사이사이에 석출물을 잘라 내거나 잔류하는 고착된 석출물을 제거하는 별도의 작업이 없어도 된다[7-9]. 또, 자발탈리하여 전해정련 반응기 바닥에 떨어진 우라늄 석출물은 바닥 하부와 직접 연결된 스크류를 이용하여 용융염 외부로 반출시킴으로[10] 전해정련 반응 초기에 양극 바스켓에 환원 금속체를 채워 넣는 경우를 제외하면 거의 연속적으로 운전할 수 있다. 본 고에서는 전해정련 원리 및 국내에서 이루어진 우라늄 회수를 위한 전해정련 장치의 개발과정과 최종적으로 흑연 음극과 스크류 이송장치를 갖춘 연속식 전해정련장치에 대해 기술하고자 하였다.

II. 본론

가. 전해정련 원리

전해환원 공정에서 사용후핵연료는 금속 전환체로 변하고, 이로 부터 우라늄만을 회수하기 위해 LiCl-KCl 공용용염 전해

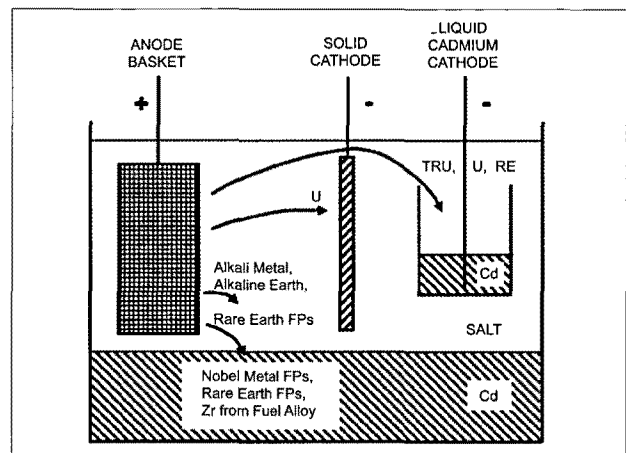


Fig. 1. Electrorefining concept equipped with both solid cathode and liquid cadmium cathode.

질 내에 금속 전환체를 담은 양극 바스켓과 고체음극으로 이루어진 전해정련 반응기를 구성하여야 한다(Fig. 2 참조). 여기에 전기를 가하면 양극 표면에서 우라늄, TRU 및 RE가 산화하여 용해되고, 이들 중 우라늄이온만 음극으로 이동하여 환원반응이 일어나 음극 표면에서 순수한 우라늄 금속으로 전착, 회수된다. 이 때 전해질로 사용되는 LiCl-KCl 공용용융은 높은 전기전도도를 가질 뿐만 아니라 용점이 낮고 화학적으로도 안정하고 내방사선성이 우수하여 사용후핵연료에서 우라늄을 회수하는 전해정련 반응의 전해매질로 적합하다.

전해정련 반응과 관련되어 사용후핵연료에 존재하는 원소들의 염화물에 대해 500°C에서 표준 생성 자유 에너지값을 Table 1에 표시하였다[11]. 삼염화우라늄을 중심으로 이들 보다 작은 값을 가지는 카드뮴 및 전이금속 원소들은 상대적으로 낮은 염화물 안정성을 가지므로 LiCl-KCl-UCl<sub>3</sub> 계 전해질을 갖는 전해정련 반응으로는 생성되지 않고 양극 바스켓내에 그대로 금속상태로 남게 된다. 삼염화우라늄 보다 큰 값을 갖는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 원소들의 염화물은 매우 안정하여 용융염 상에 존재할 뿐 회수되지 않는다. 다만, 삼염화우라늄과 비슷한 값을 갖는 일부 희토류 원소와 지르코늄(Zirconium; Zr) 및 모든 악티늄족 원소(Actinides)는 조건에 따라 금속 또는 염화물로 평형을 이루며 존재하게 되므로, 가능한 순수한 우라늄만을 회수할 수 있도록 적절한 반응조건을 가져가는 것이 전해정련 운전의 핵심이라 할 수 있다. 현재 사용후핵연료에 존재하는 원소들의 표준 생성 자유에너지에 따라 적용하는 회수 및 처리 방안을 Fig. 3에 나타내었다[5].

전해정련 반응이 진행되는 동안 전기화학 반응과 화학 반응이 동시에 진행된다. 양극에서 일어나는 산화(용해)반응의 대표적인 예를 반응식으로 나타내면 반응식 (1)-(3)과 같이 표시할 수 있으며, 고체음극에서 일어나는 환원(석출)반응은 (4)와 같이 표시할 수 있다.

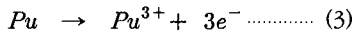
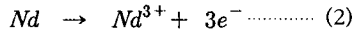
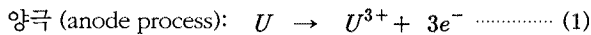
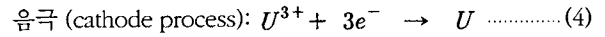
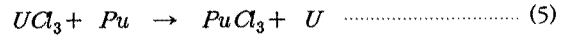


Table 1. Free energies of formation of chlorides at 500 °C.

Compound	$-\Delta G_f^0$ (kJ/g-equiv.-Cl)	Compound	$-\Delta G_f^0$ (kJ/g-equiv.-Cl)
KCl	363.76	UCl <sub>3</sub>	232.35
LiCl	345.27	ZrCl <sub>2</sub>	194.18
LaCl <sub>3</sub>	293.62	CdCl <sub>2</sub>	136.30
CeCl <sub>3</sub>	287.37	FeCl <sub>2</sub>	124.36
NdCl <sub>3</sub>	281.45	NbCl <sub>5</sub>	107.62
CmCl <sub>3</sub>	264.99	MoCl <sub>4</sub>	69.51
PuCl <sub>3</sub>	261.41	TcCl <sub>3</sub>	44.33
NpCl <sub>3</sub>	242.91	PdCl <sub>2</sub>	40.52



또, 화학반응도 진행하며 화학평형 상태를 유지하는데, 그 대표적인 예는 삼염화우라늄과 플루토늄간에 일어나는 반응으로, 반응식 (5)와 같이 표시할 수 있다.



전해정련 반응으로 석출되는 우라늄의 양, m은 Faraday의 법칙에 따라 반응식 (6)과 같이 쓸 수 있다.

$m = \alpha MQ/nF$  ..... (6)

여기서,  $\alpha$ 는 회수율, M은 우라늄의 원자량인 238, Q는 공급된 전하량, n은 반응에 참여한 전자의 수, 즉 3이다. F는 Faraday 상수인 96,485 C/g-equivalent이다.

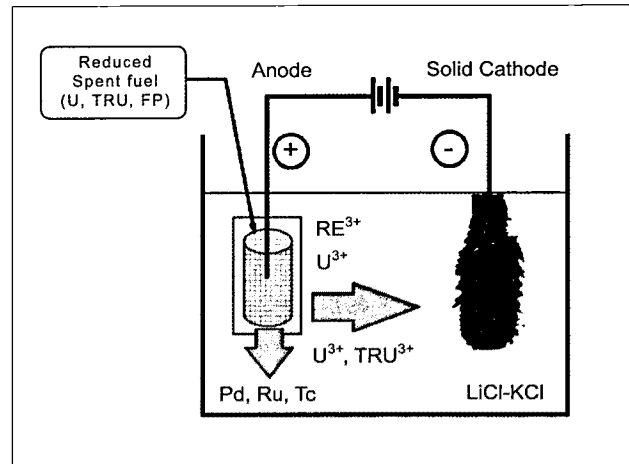


Fig. 2. Electrorefining concept to recover uranium from reduced spent fuel.

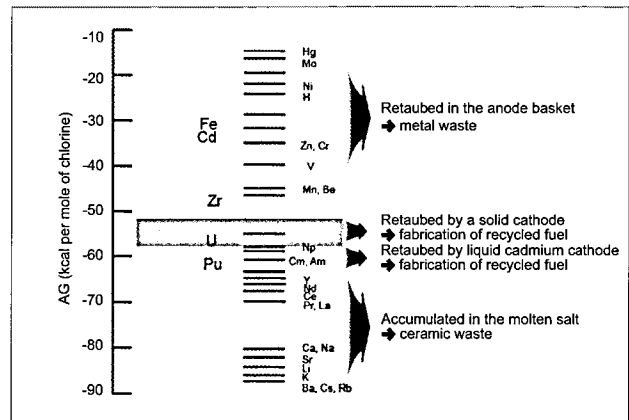
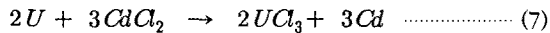


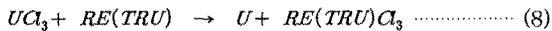
Fig. 3. Partitioning method of spent fuel constituents according to free energy of formation of chlorides at 500 °C.

### 나. 연속식 전해정련 장치 개발

국내에서 우라늄을 대상으로 전기화학적 처리는 1995년 장영호 등[12]이 핵연료 가공공장에서 발생한 슬러지로부터 염소화 및 전착에 의해 우라늄을 회수하는 기술을 제시한 것이 처음이다. 그 후 1990년대 말 소멸처리 타당성 연구를 통해 불화물계 및 염화물계 용융염을 전해질로 사용하여 연구를 수행하였으며[13,14], 2001년부터 LiCl-KCl 용융염을 전해질로 사용하는 100 gU 규모의 전해정련 반응기를 이용하여 전해정련 특성을 연구하였다[15]. 이러한 초기 전해정련 장치는 원통형 양극 바스켓과 고체음극으로 전극을 구성하고 전해질로는 LiCl-KCl 용융염을 사용하였으며, 고체음극을 일정 속도로 회전시키면서 전해정련 실험을 수행하기도 하였다[16]. 전해정련 반응 개시를 위해 필요한  $UCl_3$ 는 산화제인 염화카드뮴을 추가하여 반응식 (7)과 같은 치환반응을 통해 생성시켰다.



금속 우라늄만을 대상으로 하던 전해정련 연구는 2004년부터 모의 핵연료를 모사하여 우라늄 외에 가돌리늄 (Gadolinium; Gd), 네오디뮴 (Neodymium; Nd) 및 세륨 (Cerium; Ce) 등 3종의 RE와 이트륨 (Yttrium; Y)이나 산화네오디뮴 ( $Nd_2O_3$ )를 추가하여 다성분 원소를 대상으로 우라늄 금속을 회수하는 연구를 수행하였다[17]. 이로부터 순수한 우라늄을 회수하기 위해서는 용융염 중의  $UCl_3$  함량이 5.6 wt% 이상이 되어야 TRU 및 RE의 재용해 반응이 일어나므로 최종적으로 음극에 석출되는 우라늄 중에는 거의 존재하지 않음을 확인하였으며, 이는 반응식 (8)과 같이 나타낼 수 있다.



또, 우라늄을 회수하는 전해정련 반응에 있어 양극 바스켓의 스테인리스강의 안정성을 확보하고, 금속전환체에 포함된 전이금속의 용해를 방지하기 위해 양극 전위는 -0.5 V (vs. Ag/AgCl) 이하여야 하고, 따라서 전해정련 반응의 한계 전류밀도는 150 mA/cm<sup>2</sup>임을 확인하였다. 한편, 전해정련 반응기 구조를 변경함으로 우라늄 회수율을 높이고자 하는 시도도 병행하여 고체음극에 우물투들한 홈을 만들고 양극 바스켓을 십자형으로 만들어 교반 기능을 갖도록 하였다[18].

전해정련 처리용량을 증대시키고자 하는 노력의 일환으로 흑연 음극의 자발탈리 특성을 확인할 수 있었고[7], 고체음극 표면에서 U-GIC 생성에 이은 자발탈리되어 반응기 하부로 모아진 우라늄 석출물을 스크류 이송기를 이용함으로 조업 중단

없이 연속적으로 용융염 외부로 회수하는 개념을 도입할 수 있었다[9,10]. 그 외에도 처리효율을 증가시키기 위해 24개의 흑연음극봉을 2중 배열한 주위에 회전하는 카트리지형 양극 바스켓을 갖춘 연속식 전해정련 장치를 개발하였는데[10,19], 이를 Fig. 4에 보였다. 연속식 전해정련 장치를 이용하여 성능 실험을 수행한 결과 우라늄을 기준한 처리용량이 5.1 kgU/month · Kg<sub>SALT</sub>으로 이는 전해정련 반응기내 용융염을 기준으로 비교하면 그 처리속도가 미국 INL에서 개발한 Mark-V에 비하여 15배 (0.34 kgU/month · Kg<sub>SALT</sub>)에 이른다[20].

### III. 결론

사용후핵연료로부터 순수한 우라늄을 회수하기 위한 전해정련기술을 적용하고자 하였다. LiCl-KCl 용융염 전해질 내에 금속전환된 사용후핵연료를 담은 양극 바스켓과 흑연 음극으로 구성된 전해정련 장치에 흑연의 자발탈리 특성 및 우라늄 석출물의 스크류 이송 개념을 적용하여 처리용량이 20 kgU/day 규모의 연속식 고성능 전해정련장치를 개발하였다.

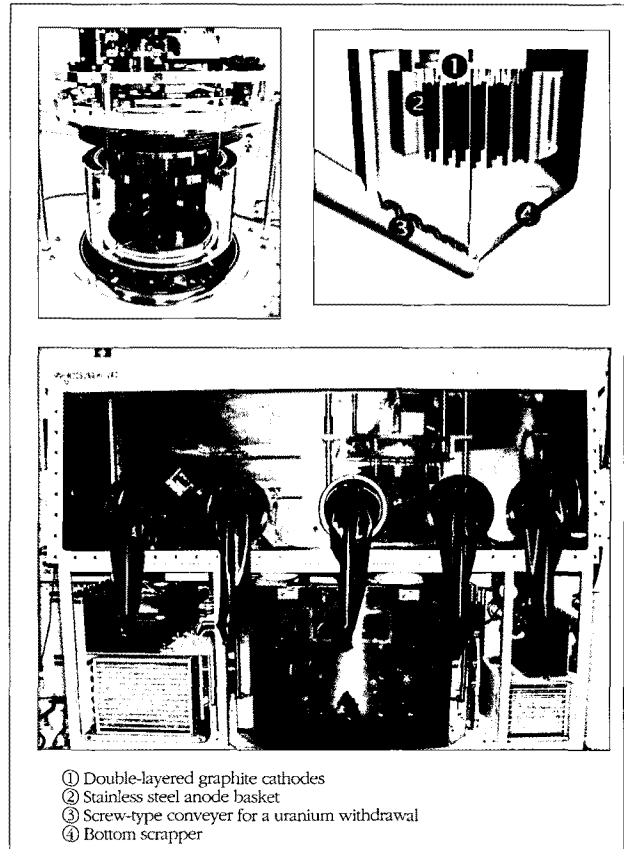


Fig. 4. Continuous electrorefiner equipped with graphite cathodes.

## 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부에서 주관하는 원자력중장기계획사업의 일환으로 수행하였습니다.

## 참고문헌

- [1] L. Burris, R. Steunenberg, and W. E. Miller, "The Application of Electrorefining for Recovery and Purification of Fuel Discharged from the Integral Fast Reactor," AIChE Symposium Series, 83 (253) pp. 135-142 (1987).
- [2] Y. I. Chang, "The Integral Fast Reactor," Nucl. Technol., 88 (11), pp. 129-138 (1989).
- [3] R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, and D. Vaden, "Uranium Transport in a High-Throughput Electrorefiner for EBR-II Blanket Fuel," Nucl. Technol. 145, pp. 67-81 (2004).
- [4] S. X. Li, T. A. Johnson, B. R. Westphal, K. M. Goff, and R. W. Benedict, "Electrorefining Experience for Pyrochemical Processing of Spent EBR-II Driver Fuel," Proc. Global 2005, Tsukuba, Japan, Paper 487, Atomic Energy Society of Japan (2005).
- [5] M. Simpson, "Electrochemical Spent Fuel Processing Short Course," Idaho National Laboratory Seminar Presentation, 2008. May 05, (2008).
- [6] D. Lewis, D. Graziano, J. F. Miller, and G. Vandegrft, Chemical Engineering Division Annual Technical Report, ANL-04/06, Argonne National Laboratory (2004).
- [7] Y. H. Kang, J. H. Lee, S. C. Hwang, J. B. Shim, E. H. Kim, and S. W. Park, "Electrodeposition Characteristics of Uranium by Using a Graphite Cathode," Carbon, 44, pp. 3142-3145 (2006).
- [8] 강영호, 이종현, 황성찬, 심준보, 김응호, "흑연 전극을 이용한 우라늄 전해정련 특성," 방사성폐기물학회지, 5(1), pp. 1-7 (2007).
- [9] J. H. Lee, Y. H. Kang, S. C. Hwang, J. B. Shim, E. H. Kim, and S. W. Park, "Application of Graphite As a Cathode Material for Electrorefining of Uranium," Nucl. Technol., 162, pp. 135-143 (2008).
- [10] J. H. Lee, K. H. Oh, Y. H. Kang, S. C. Hwang, H. S. Lee, J. B. Shim, E. H. Kim, and S. W. Park, "Assessment of a High-Throughput Electrorefining Concept for a Spent Metallic Nuclear Fuel - II: Electrohydrodynamic Analysis and Validation," Nucl. Technol., 165, pp. 370-379 (2008).
- [11] 유재형, 이병직, 이한수, 김응호, "고온전해분리 기술의 개요 및 기존 핵연료주기 대체 기술로서의 적합성 검토," 방사성폐기물학회지, 5(4), pp. 283-295 (2007).
- [12] 강영호, 양영석, 국일현, "용융염 전해법에 의한 핵연료 Sludge처리," J. Korean Nuclear Society, 29(6), pp. 60-63 (1997).
- [13] 강영호, 황성찬, 심준보, 유재형, "불화물/염화물 용융염을 이용한 우라늄금속의 전해정련에 관한 연구," J. Korean Ind. Eng. Chem., 13(1), pp. 29-32 (2002).
- [14] 양영석, 강영호, 황성찬, "저 탄소강 음극을 사용한 금속우라늄의 용융염 전해정련에 관한 연구," J. Korean Ind. Eng. Chem., 10(8), pp. 1119-1123 (1999).
- [15] 강영호, 황성찬, 안병길, 김응호, 유재형, "용융염 전해정련에서 전류밀도변화에 따른 우라늄 금속의 석출특성," J. Korean Ind. Eng. Chem., 15(5), pp. 513-517 (2004).
- [16] 강영호, 황성찬, 안병길, 김응호, 유재형, "용융염 전해정련에서 석출물의 형태에 대한 전류밀도의 영향," J. Korean Ind. Eng. Chem., 15(6), pp. 686-688 (2004).
- [17] J. H. Lee, Y. H. Kang, S. C. Hwang, E. H. Kim, and J. H. Yoo, "The Effect of Processing Parameters on the Deposition Behavior of a Spent Fuel Surrogate in the Molten Salt Electrorefining," Proc. of the Korean Radioactive Waste Society, 2(1), pp. 319-329 (2004).
- [18] J. H. Lee, Y. H. Kang, S. C. Hwang, J. B. Shim, B. G. Ahn, E. H. Kim, and S. W. Park, "Electrodeposition Characteristics of Uranium in Molten LiCl-KCl Eutectic and its Salt Distillation Behavior," J. Nuclear Science and Technology, 43(3), pp. 263-269 (2006).
- [19] J. H. Lee, Y. H. Kang, S. C. Hwang, H. S. Lee, E.

H. Kim, and S. W. Park, "Assessment of a High-Throughput Electrorefining Concept for a Spent Metallic Nuclear Fuel - I: Computational Fluid Dynamics Analysis," *Nucl. Technol.*, 162, pp. 107-116 (2008).

- [20] J. G. Kim, J. H. Lee, K. H. Oh, Y. H. Kang, S. C. Hwang, S. B. Park, J. B. Shim, and H. S. Leek, "Operation Results from a High Throughput Electrorefiner fro a Spent Metallic Nuclear Fuel," *Proc. of Global 2009, Paris, France, Sep. 6-11, 2009, Paper 9160* (2009).