

## Development of an Oxide Reduction Process for the Treatment of PWR Spent Fuel

### PWR 사용후핵연료 처리를 위한 금속전환공정 개발

Jin-Mok Hur<sup>1)</sup>, Sun-seok Hong, Sang Mun Jeong and Hansoo Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon

허진목<sup>1)</sup>, 홍순석, 정상문, 이한수

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

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

#### Abstract

Reduction of oxides has been investigated for the volume reduction and recycling of the spent oxide fuel from commercial nuclear power plants. Various oxide reduction methods were proposed and KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) is currently developing an electrochemical reduction process using a LiCl-Li<sub>2</sub>O molten salt as a reaction medium. The electrochemical reduction process, the front end of the pyroprocessing, can connect the PWR (Pressurized Water Reactor) oxide fuel cycle to a metal fuel cycle of the sodium cooled fast reactor. This paper summarizes KAERI efforts on the development, improvement, and scale-up of the oxide reduction process.

**Key words** : Electrochemical Reduction, Spent Fuel, Molten Salt, Metallization, Pyroprocessing

#### 요 약

상용원자로에서 발생하는 산화물 사용후핵연료의 부피감소와 재활용을 위하여 산화물을 금속으로 환원시키는 공정에 대한 연구가 수행되어 왔다. 다양한 환원법 중에서, 한국원자력연구원은 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염을 반응매질로 사용하는 전해환원공정을 현재 개발 중이다. 파이로 공정의 전단부에 해당하는 전해환원 공정은 PWR 산화물 연료 주기를 소듐냉각 고속로의 금속연료 주기에 연결시켜 준다. 이 논문은 금속전환 공정을 개발/개선하고, 용량 증대를 수행한 한국원자력연구원의 노력을 요약한다.

**중심단어** : 전해환원, 사용후핵연료, 용융염, 금속전환, 파이로공정

#### I. 서론

원자력은 이산화탄소 발생량 감소와 급증하는 에너지 수요 충족을 동시에 만족시키는 거의 유일한 에너지원으로서

최근 각광을 받고 있으며, 2008년 6월 기준으로 전세계 31개국에서 439 기, 설비용량 372 GWe의 원자력발전소가 운전되고 있다[1]. 하지만, 원자력이 지속가능한 에너지원으로서 자리매김하려면, 누증하는 사용후핵연료 처리에 대

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

한 방안이 마련되어야 한다. 한국원자력연구원에서는 PWR 사용후핵연료의 처분 부담을 경감시키는 한편, 사용후핵연료 내 가용 에너지 자원을 금속핵연료 주기에 순환시킬 수 있는 파이로공정을 1997년 이후 중점적으로 개발해 오고 있다[2]. 파이로공정은 본래 미국 알콘 국립연구소에서 고속로의 금속연료를 재활용하기 위하여 개발하였으며, 전해정련 공정에 기반하고 있다[3]. 이 전해정련 공정은 LiCl-KCl 용융염 중에서 운전되며, 금속원료 중에서 악티나이드를 핵분열생성물로부터 분리한다. 그런데 상용 PWR 원자로에서 발생하는 사용후핵연료는 산화물이다. 따라서, 전해정련에 기반한 기존 파이로공정에 금속전환(oxide reduction) 공정을 결합시킴으로써, 파이로공정을 현재의 상용 PWR 핵연료주기와 고속로에 기반한 미래 금속핵연료주기 모두에 적용할 수 있게 된다(Fig. 1).

지금까지 개발된 사용후핵연료 금속전환 공정으로는 Li 환원공정과 전해환원 공정이 있는데, 초기에 개발된 Li 환원공정이 전해환원 공정으로 대체되고 있는 추세이다[4-5]. Li 환원공정은 Li가 포화되어 있는 650℃의 LiCl 용융염상에서 수행되고, 산화물 사용후핵연료는 Li와의 화학적 반응에 의하여 금속으로 전환되며, 이 과정에서 부산물로 Li<sub>2</sub>O가 생성된다. 사용후핵연료 금속전환을 위한 전해환원 공정은 크게 두 가지로 분류될 수 있다. 첫 번째는 약간의 Li<sub>2</sub>O가 녹아있는 650℃의 LiCl 용융염상에서 수행되는 리튬계 전해환원공정이고, 두 번째는 약간의 CaO가 녹아있는 약 850℃의 CaCl<sub>2</sub> 용융염상에서 수행되는 칼슘계 전해환원공정이다[5]. 전해환원 공정에서 산화물 사용후핵연료는 환원전극 바스켓에 담기게 된다. 그 반응 메커니즘으로는 산화물 환원전극에서 산소이온이 직접 녹아나오는 경로와 아울러, 리튬계 전해환원 공정에서는 Li<sub>2</sub>O가 전해셀 내에서 in-situ로 환원되어 생성된 Li, 칼슘계 전해환원 공정에서는 CaO가 전해셀 내에서 in-situ로 환원되어 생성된

Ca가 각각 사용후핵연료와 화학적으로 반응하는 경로가 알려져 있다.

본 논문에서는 2011년으로 예정된 한국원자력연구원의 공학규모 전해환원 공정 모의시험(Inactive Demonstration)에 앞서 금속전환 공정 전반에 대한 분석을 수행하는 한편, 한국원자력연구원에서 1997년부터 수행하여온 금속전환 공정 개발이 Li 환원공정에서 전해환원공정으로 발달해나가는 과정을 살펴보고, 기술적 현안 도출과 이에 따른 공정 개선에 대하여 논하였다.

## II. 산화물 금속전환 공정의 개요

안정적인 에너지원 확보와 기후변화에 대비하려는 에너지 정책에 따라 원자력의 이용이 확대되어, 사용후핵연료 처리문제가 전면에 대두되고 있다. 사용후핵연료를 직접 처분하는 방안을 채택할 경우, 넓은 처분장 부지가 필요하게 되며 관리기간이 수십만 년에 이를 것으로 예상되는 문제점이 있다. 따라서, 이를 극복하기 위한 여러 가지 방안들이 강구되어 왔으며, 그 중 가장 강력한 선택 방안 중의 하나가 사용후핵연료에서 유용한 자원을 회수하여 재활용하는 파이로공정이다[6]. 파이로공정은 플루토늄을 따로 분리하지 않고 TRU(Np, Pu, Am, Cm 등)와 함께 회수하여 재활용하기 때문에 기존의 습식 재처리공정에 비해 핵확산저항성이 매우 높은 장점이 있다. 대한민국에서는 2008년 12월 255차 원자력위원회에서는 파이로공정 기술개발을 위한 미래원자력시스템 개발 장기추진계획을 승인하였으며, 2011년의 공학규모 파이로 일관공정 모의 시험시설 건설, 2016년 공학규모 파이로 실증시설의 구축을 목표로 연구를 수행하고 있다.

한국원자력연구원에서 현재 개발하고 있는 파이로공정의 주요한 단위공정으로는 전처리, 전해환원, 전해정련, 전해제련, 염폐기물 공정이 있다. 전처리 공정에서는 사용후핵연료를 고온에서 소결하는 공정을 거쳐 휘발성 핵분열생성물을 제거/포획하고, 산화물 사용후핵연료를 전해환원 공정에 적합한 다공성 펠렛 또는 그레놀 형태로 가공한다. Fig. 2에 나타난 바와 같이, 전해환원공정에서는 산화물 사용후핵연료를 금속으로 전환시켜서 전해정련 공정으로 공급하고, I/II족 핵종이 포함된 LiCl 염폐기물은 염폐기물 처리공정으로 이송하여, 여기서 정제된 염을 재활용한다. 전해환원 금속전환체에는 약 20 wt%에 달하는 잔류염이 포함되어 있기 때문에, 이를 휘발에 의하여 금속전환체로부터 분리해 내는 음극공정(Cathode Process)이 전해정련 공정 전에 위치하게 된다. 전해환원 공정은 용융염을 반응매질로 사용하는 파이로공정 중에서는, 전단

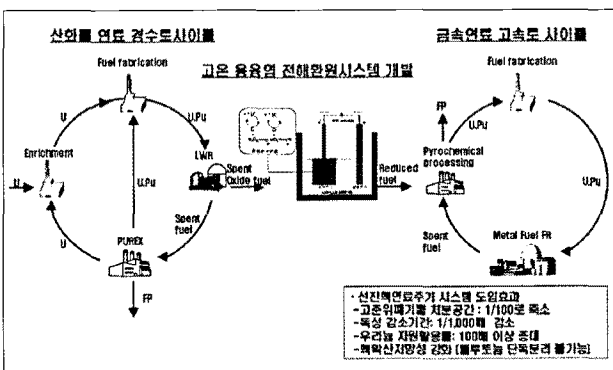


Fig. 1. Electrochemical reduction process, bridge between oxide fuel cycle and metal fuel cycle.

부 공정에 해당한다. 전해정련 공정에서는 전해환원 공정으로부터 금속체를 받아서 순수 우라늄만을 회수하고 TRU 및 희토류핵종이 포함된 LiCl-KCl 용융염을 전해제련 공정으로 넘긴다. 그리고 전해제련 및 염폐기물 처리공정을 통해 정제된 염을 재활용하게 된다. 전해제련 공정에서는 전해정련 공정으로부터 TRU 및 희토류핵종이 포함된 LiCl-KCl 용융염을 받아서 TRU 및 일부 희토류핵종을 회수하고 LiCl-KCl 용융염을 다시 전해정련 공정으로 넘기거나, 계속적인 운전으로 다량의 희토류핵종이 포함된 경우에는 이들 용융염을 최종적으로 염폐기물 처리공정으로 넘긴다. 염폐기물 처리공정에서는 전해환원 공정으로부터 I/II족 핵종이 포함된 LiCl 염폐기물을, 전해제련 공정으로부터 희토류핵종이 다량 포함된 용융염 폐기물을 받아서 핵종제거를 통한 정제 후에 정제된 염을 전해환원 및 전해정련 공정으로 넘겨서 재활용 하도록 한다.

한국원자력연구원 파이로공정 개발에서 기준 사용후핵연료로 잡고 있는 PWR 사용후핵연료의 조성은 Table 1에 나타나 있다. 사용후핵연료의 무게 대부분을 악티나이드가 차지하고, 특히 우라늄이 약 93%를 차지한다. 그러므로 파이로공정 개발에서는 사용후핵연료를 사용하는 실증시험 전에, 대용물질로 천연우라늄이나 감손우라늄을 사용하는 모의시험을 수행하고, 그 결과는 사용후핵연료 거동에 관한 대략적인 자료를 제공할 수 있다.

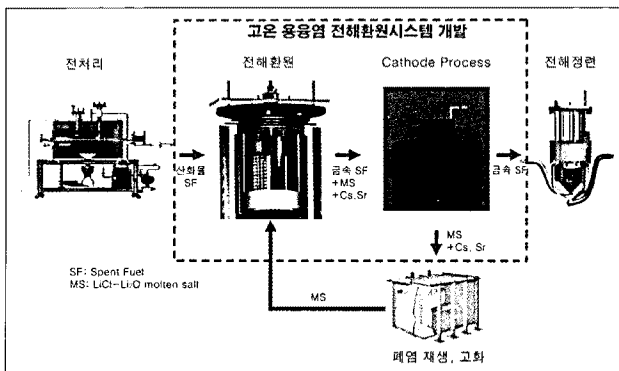


Fig. 2. Process flow of the electrochemical reduction process system developed by KAERI.

Table 1. Composition of the Reference PWR Spent Fuel

Pyroprocessing Reference Fuel, 4.5 wt%, 55 Gwd/tU, 10 Year Cooling		Spent Fuel Composition (wt%)		
		Raw Data (ORIGEN Code 계산치)	Total 100% 환산치	
Actinide	U	U-235	0.71	0.71
		U-238	91.5	91.5
		U Total	92.9	92.9
	TRU	Pu	1.2	1.2
		MA	0.2	0.2
		TRU Total	1.4	1.4
Actinide Total		94.3	94.3	
FP (Fission Product)	Cs, Sr	0.53	0.53	
	I, Te	0.1566	0.16	
	Other FP	4.9534	5.01	
	FP Total	5.64	5.7	

우선 우라늄을 비롯한 산화물 사용후핵연료의 금속전환 조건에 대하여 조사하였다(Fig. 3). 관심 대상인 산화물의 열역학적인 성질은 이용 가능한 열역학적 자료를 바탕으로 계산하였다[8]. 전해환원 공정의 대상물을 크게 네 가지로 분류하면, U와 TRU 산화물, Cs와 Sr와 같은 고방열 핵종, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 희토류 산화물, ZrO<sub>2</sub> 등의 귀금속족 산화물이다. Fig. 3에서 알 수 있듯이, 탄소와 수소를 이용하는 환원법으로는 일반적인 반응온도 영역에서 U와 TRU 산화물도 금속으로 전환시키는 것이 열역학적으로 불가능하다. 물론 2,167°C 이상의 고온에서는 탄소를 이용하여 UO<sub>2</sub>를 금속으로 전환시키면서 일산화탄소를 배출하는 반응이 열역학적으로는 가능하다. 그렇지만 우라늄이 탄화물을 잘 생성시키는 원소임을 감안하면, 이는 현실적으로 구현하기가 어렵다. 따라서, 산화물 사용후핵연료를 금속전환시키기 위해서는 고온 용융염 반응매질 상에서 Ca, Li 등의 금속환원제를 사용하거나, 고온 용융염에 기반한 전해환원법을 적용해야만 한다.

Fig. 3에서 보듯이 Ca의 환원력이 Li보다 강해, 반응매질에서의 산소 활성도를 조절한다면, U와 TRU 산화물과 귀금속족 산화물의 환원뿐만 아니라, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 희토류 산화물의 환원도 가능하게 된다. 그렇지만, Ca와 Li는 녹는점이 각각 610°C, 772°C인 LiCl과 CaCl<sub>2</sub> 용융염을 반응매질로 사용하게 된다. 고온 공정에서는 반응온도에 따라, 공정 안정성에 큰 차이가 있다. 특히, 일반적인 금속재질을 700°C 이상의 고온에 적용하는 데에는 한계가 있다. 이런 점 등을 감안하여, 사용후핵연료 금속전환 공정에서는 일반적으로 650°C의 LiCl 용융염 반응매질을 기반으로 공정개발이 이루어져 왔다[9-11]. LiCl 용융염을 반응매질로 사용할 경우, 사용후핵연료 구성성분 중 U와 TRU 산화물과 귀금속족 산화물이 금속으로 전환되거나 희토류 산화물은 부분적으로 금속전환되고, 그 과정에서, Cs와 Sr 등의 고방열 핵종은 염화물 형태로 반응매질로 사용되는 LiCl 용융염에 용해되어, 결과적으로 사용후핵연료 금속전환체에서 고방

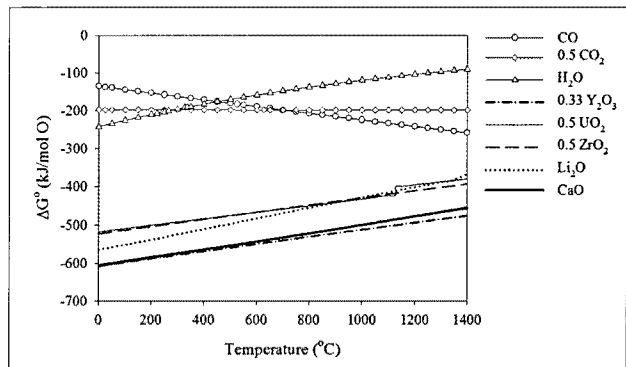


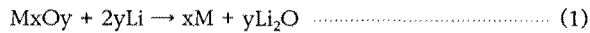
Fig. 3. Calculated Gibbs free energy of oxides as a function of temperature.

열 핵종이 제거되는 효과가 발생한다.

### III. Li 환원공정 개발

1997년부터 수행된 사용후핵연료 금속전환공정 개발에서 처음 기준공정으로 선정된 것은 650℃ LiCl-Li 용융염계에 기반한 Li 환원공정이다. Li 환원공정에는 Li 환원 반응의 결과 생성된 Li<sub>2</sub>O를 다시 Li 금속으로 재생하는 Li 회수공정과, 650℃ 온도에서 이루어지는 Li 환원공정과 Li 회수공정 사이에서 용융염을 이송시키는 공정이 필요하다.

Li 환원공정에서는 산화물 사용후핵연료가 LiCl에 녹아있는 금속 Li과 아래 식 (1)로 나타낸 화학 반응을 일으켜 금속으로 전환된다.



한국원자력연구원에서는 러시아 RIAR (Research Institute of Atomic Reactors)와의 공동연구를 통하여 2003년 5 kgHM/batch 규모로 Li 환원공정의 실증시험을 수행한 바 있다. 방사능 때문에 사용후핵연료 실증 시험은 원격으로 진행되어야만 했고, Fig. 4는 Li 환원 공정에 사용된 특수한 원격장치 및 조작도구들을 보여준다. Li 환원 공정에서 반응 생성물인 Li<sub>2</sub>O는 650℃에서 용해도가 약 11.9 mol%이므로, 공정 운전 중 그 농도를 용해도 이하로 유지시킬 필요가 있고, 특히 U와 TRU의 환원은 LiCl에 녹아있는 Li<sub>2</sub>O의 농도에 크게 좌우되는 것으로 나타났다. Am<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우, LiCl 용융염내 Li<sub>2</sub>O 농도가 5 wt% 이하 조건에서 환원된다.

Li 환원공정에서 기술적 장벽 중 하나는, 반응기내에 분산

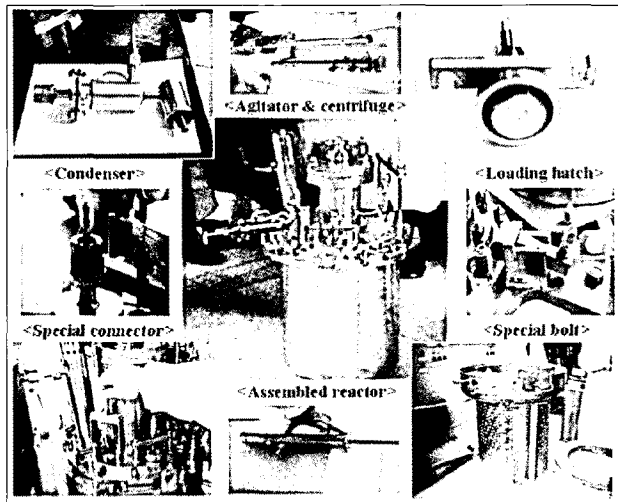


Fig. 4. Remote handling apparatuses used for Li reduction process.

되어 있는 금속 분말을 하나의 용기로 회수하는 것이었다. 한국원자력연구원에서는 다공성 마그네시아를 이용한 용융염 여과법을 적용한 Li 환원 반응기를 20 kgU/batch 규모로 제작하고, 반응성 실험을 수행하였다. Fig. 5는 마그네시아 필터에 회수된 금속분말을 보여준다. 열중량 분석법으로 측정한 금속전환율은 96% 이상에 달하였다.

Li 환원공정에서 발생하는 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계로부터 다공성 마그네시아 용기를 이용해서 Li를 회수하는 기술을 개발하고 실험적 검증을 수행하였다. 평균직경 8.4 μm를 중심으로 2 - 100 μm 영역의 좁은 기공분포를 나타내게끔 제조된 다공성 마그네시아 용기에 의해서 산화전극으로부터 기인하는 부산물들과 생성된 Li와의 반응이 효과적으로 차단하는 한편, 표면장력에 의해서 용기내부에 포집된 Li를 용융염 액위 이상으로 상승시켜 용융염과 분리할 수 있었다.

Li 회수공정에서 산화전극 재료로는 흑연과 백금이 각각 고려되었다. 흑연의 경우에는 표면의 탄소가 산화리튬의 산소와 반응하여 이산화탄소로 배출될 경우, 순수한 Li<sub>2</sub>O의 열역학적 평형 전해전압인 -2.47 V보다 약 1 V 유리한 -1.45 V로 분해전압이 이동할 수 있다. 그러나 흑연재료의 산화전극을 사용할 경우에는 발생된 이산화탄소가 산화리튬과 반응하여 탄산리튬을 생성하고 결과적으로 용융염내의 산화리튬을 고갈시키는 부반응을 발생시킴을 관찰하였다. 백금을 산화전극으로 사용한 경우에는, 비록 장시간의 전해반응 후에는 백금의 용출과 산화부식층의 생성이 관찰되었지만 전해반응은 비교적 순조롭게 진행됨을 확인하였다.

전해반응의 전위변화를 정전류 공급조건과 유사 기준전극으로 백금을 사용하여 관찰한 결과, 셀전위와 환원전극 전위는 음의 값으로, 산화전극 전위는 양의 값으로 각각 증

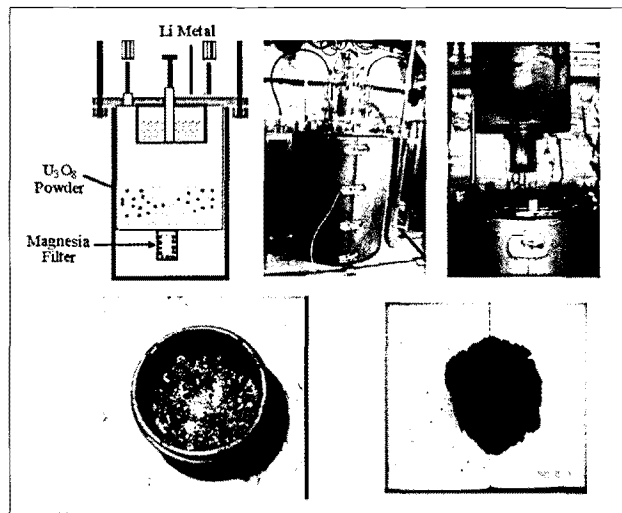


Fig. 5. Li reduction system with a magnesia filter.

가하였으며, 전극보호를 위해서 용융염내 산화리튬의 농도를 0.5 w% 이상으로 유지한 조건에서는 부반응인 염소 기체 생성반응은 관찰되지 않았다. 전해반응이 종결된 후 마그네시아 용기내에 포집된 Li의 회수율을 측정한 결과 산화리튬의 Li로의 회수율이 95% 이상임을 확인하였다.

앞서 기술한 바와 같이, Li 환원공정 결과 발생하는 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염은 Li 회수공정으로 보내어져서, Li<sub>2</sub>O를 Li으로 재생해야 한다. 따라서, 용융염 이송 공정이 필요하게 된다. 그런데 용융염은 대기 중에서 쉽게 조해되고 용융점(LiCl의 경우에는 610℃) 이하의 온도에서는 고화되는 특성을 가지고 있다. 따라서 Li 환원공정이 끝난 후, 650℃ 고온에서 용융염을 이송관을 통하여, 용융염 고화장치로 이송하고, 취급이 용이한 형태로 고화시켜 용융염 취급성을 향상시키고자 하였다.

Fig. 6에 나타낸 장치에서, 서지탱크(surge tank) 내부의 압력을 조절함으로써, 몰드로 배출되는 용융염의 양을 조절할 수 있다. 구체적으로 살펴보면, 몰드로 이송되는 용융염의 양은 식 (2)에 의하여 결정된다.

$$V1/V2 = (P1 - P2)/atm \quad \dots\dots\dots (2)$$

여기서, V1과 V2는 각각 몰드로 이송되는 용융염의 부피와 서지탱크 내부의 부피이고, P1과 P2는 atm 단위의 Li 환원 반응기와 서지탱크 내부의 압력을 각각 나타낸다. 예를 들어 P1이 1이고 P2가 0.1이면 서지탱크 내부 부피의 0.9 배

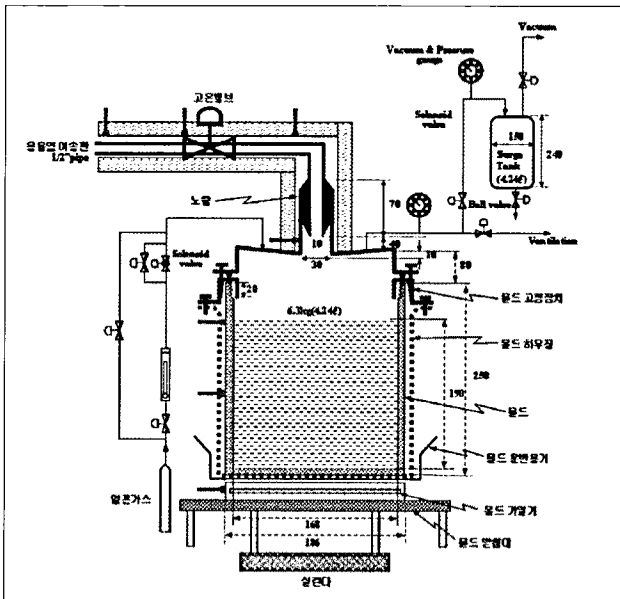
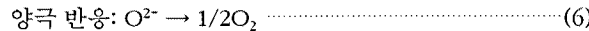
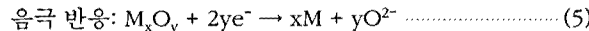
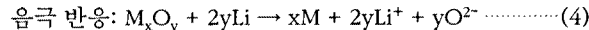


Fig. 6. Schematic diagram of the salt transfer and solidification apparatus.

의 용융염을 1차 용기로부터 2차 용기로 이송할 수 있으나, P1이 1이고 P2가 0.5이면 서지탱크 내부 부피의 0.4 배만 이송할 수 있다. 일단 몰드로 정량 이송된 용융염은 염의 용융점보다 낮은 상태에 있는 몰드에서 최종적으로는 일정한 크기와 형태의 고체 염으로 제조되었다.

IV. 전해환원 공정 개발

한국원자력연구원은 기존의 Li 환원공정과 전해제련에 의한 Li 회수공정을 일단계로 통합한 사용후핵연료의 전해환원 공정을 2002년부터 개발하기 시작하였다. 반응 메커니즘은 다음과 같다.



음극에서 일어나는 반응이 식 (3)과 (4)를 거치는 간접환원 경로에 따르는지, 식(5)에 의한 직접환원 경로를 따르는지에 관해서는 아직 의견이 분분하다[12-13]. 분명한 사실은 전해환원 속도를 빠르게 하면, 즉, 전극에 걸리는 전류밀도를 높이면, 간접환원 반응도 일어난다는 점이다. Li<sub>2</sub>O의 이론 분해전위는 650℃에서는 -2.47 V이다. 그런데, 이는 용융염내 Li<sub>2</sub>O의 활성도가 1일 경우의 분해전위이다. 용융염내 Li<sub>2</sub>O의 농도가 감소할수록, 활성도는 낮아지고, 그에 따라 분해전위는 점점 큰 음의 값을 가지게 됨을 식 (7)과 Fig. 7에서 알 수 있다.

$$E(V) = E^0 + RT/nF \ln(a_{Li_2O}) = -2.47 + 0.0398 \times \ln(a_{Li_2O}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

가. 세라믹 환원전극 바스켓에 기반한 전해환원 공정 개발

한국원자력연구원에서는 전해환원 셀에서 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말이

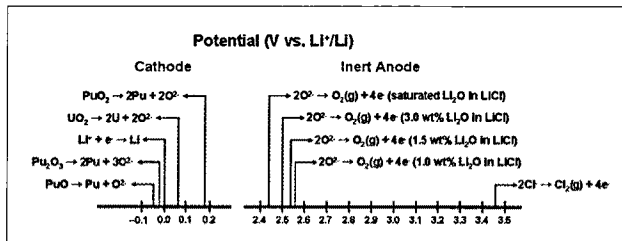


Fig. 7. Voltage range of the anode and cathode reactions for an electrochemical reduction.

담기는 바스켓을 전기절연이 되면서, 반응매질인 용융염이 투과가 이루어질 수 있는 다공성 마그네시아 재질로 제작하여 gU/batch 규모에서 10 kgU/batch 규모까지 시험을 수행하였다. 이때 전해반응의 속도를 조절할 목적으로 정전류를 공급하는 chronopotentiometry를 전해기법으로 이용하였다.

전해과정에서 유사 기준전극인 백금전극을 기준으로 전위변화를 측정하였을 때, 반응의 진행과 함께 셀 전위는 음의 값으로, 산화전극 전위는 양의 값으로 각각 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Li<sub>2</sub>O의 분해전압이 용융염 중의 Li<sub>2</sub>O 활성도의 함수라는 사실로 설명할 수 있다. 즉, 반응이 진행됨에 따라, Li의 생성과 함께 용융염 중의 Li<sub>2</sub>O 농도는 감소하고, 이에 따라서 활성도도 감소하게 되어 산화전극 전위는 양의 값으로 셀 전위는 음의 값으로 변화시키게 되는 것이다. 용융염에서의 Li<sub>2</sub>O 농도를 측정한 결과, 반응초기에는 Li<sub>2</sub>O 농도가 Faraday의 전해법칙에 따라 가해진 전하량에 비례해서 감소하였다. 이를 통해 반응이 Li<sub>2</sub>O의 전해와 그 결과물인 금속 Li와 우라늄산화물의 화학반응으로 진행됨을 유추할 수 있었다. 반응 후반부에는 우라늄산화물과 금속 Li와의 반응에 의한 O<sup>2-</sup> 이온의 생성속도와 산화전극에서의 O<sup>2-</sup> 이온의 산소기체로의 배출 속도가 균형을 이룸에 따라 용융염 속 Li<sub>2</sub>O 농도가 일정해졌다. 이는 Li<sub>2</sub>O가 재순환되고 이에 따라 용융염을 기준으로 할 때 우라늄 산화물의 처리량을 증가시킬 수 있음을 의미한다.

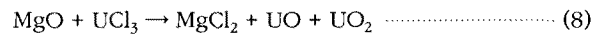
U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말의 금속전환율은 반응장치 규모에 관계없이, 99% 이상 달성할 수 있었다[13-14]. 그런데, 마그네시아 용기 내에 담긴 금속전환체를 위치별로 XRD로 분석한 결과, 대부분의 금속전환체는 전형적인 U 금속의 XRD 스펙트럼을 나타내나 스테인리스 전극봉과 인접하였던 부위에서는

FeU<sub>6</sub> 구조의 생성이 관찰되었다. 백금재질 양극의 경우 전위관찰에서는 안정성을 유지하는 것으로 판단되었으나, 반응종료 후 전극 표면을 XRD로 분석한 결과 Li<sub>2</sub>PtO<sub>3</sub> 피막 생성이 관찰하였다.

### 나. 금속 환원전극 바스켓에 기반한 전해환원 공정 개발

세라믹 재질 환원전극 바스켓이 고온의 용융염 사용 조건에서 기계적 충격에 취약한 것으로 나타났기 때문에, 계획된 원격 실증시험을 감안하여, 환원전극 바스켓을 금속재질로 바꾸어서, 전해환원 셀을 구성하였다. 금속재질의 경우 바스켓의 구조 및 두께 조절에서 세라믹에 비하여 유리하므로, 물질전달 용이성을 큰 폭으로 개선할 수 있었다[15].

전해환원 공정에서 금속음극 바스켓을 도입한 또 하나의 배경은, 전해환원 공정과 전해정련 공정의 연계성 강화에 있다. 전해환원 공정이 끝난 후, 전해환원 음극 바스켓을 직접 전해정련의 양극 바스켓으로 사용하는 것도 가능하다. 그런데, 마그네시아 재질의 세라믹 음극 바스켓을 사용하는 경우에는 식 (8)에 나타난 반응의 Gibbs 자유에너지가 650℃에서 -47 kJ이므로, 마그네시아 바스켓이 UCl<sub>3</sub>을 소모시키면서 녹아나가는 부반응이 발생하게 된다.



금속음극 바스켓을 사용하는 경우, 비록 325 스테인리스 메시 등으로 외부를 감싼다고 해도, 평균 기공 크기가 10 μm 이하인 다공성 마그네시아 바스켓에 비하여, 미세분말을 격납하는 것이 용이하지 않다. 또한 미세 산화물을 금속으로 전환시키면 전해정련 바스켓에의 격납이 불가능한 미세 금속분말 형태가 되며, 전해정련 효율도 감소시키는 것이 실험적으로 확인되고 있다. 따라서, 전처리 공정에서 우라늄 산화물을 다공성 펠렛이나 그라놀로 만드는 과정이 요구되었다. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말에 압력을 가해 펠렛 형태로 만든 다음,

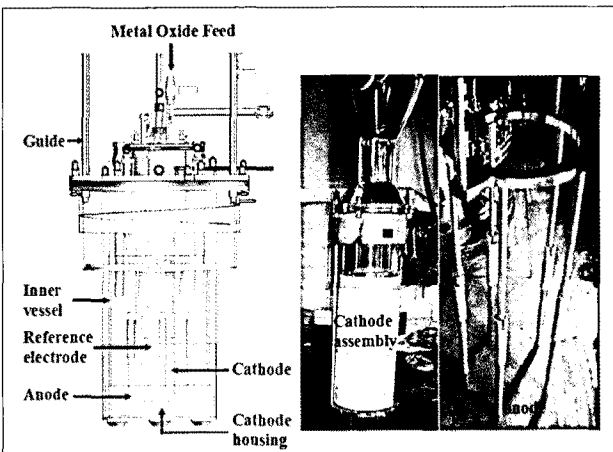


Fig. 8. Electrolytic reducer with a magnesia cathode basket.



Fig. 9. 20 kgU/batch scale electrolytic reducer with a STS cathode basket.

1350℃로 소결하여 제조한 다공성 우라늄 산화물 펠렛으로 시험을 수행한 결과, 우라늄의 99% 이상이 금속으로 전환될 수 있음을 실험적으로 확인하였다. 이때, 반응기 규모에 따라 산화전극에서의 전류밀도가 0.5~1 A/cm<sup>2</sup>에 달하여, 0.1 A/cm<sup>2</sup> 정도였던, 세라믹 산화전극 바스켓에 기반한 전해환원 장치에 비교하여, 전해속도를 크게 높일 수 있었으며, 이는 음극 바스켓에서 산소이온의 확산 배출이 용이하게 이루어짐에 주로 기인하는 것으로 나타났다.

## V. 결 론

경수로(산화물연료)와 고속로(금속연료) 핵연료주기를 연결하는 산화물 사용후핵연료 금속전환기술은 기존의 Li 환원기술에서 650℃, LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염을 반응매질로 사용하는 신개념의 고온 용융염 전해환원 기술로 금속도로 대체되고 있다. 고온 용융염 전해환원 공정을 통하여, 금속 사용후핵연료를 전해정련 공정의 원료로 공급할 수 있고, 아울러, 고방열 핵종인 세슘과 스트론튬이 용융염에 용해되어 사용후핵연료로부터 분리됨으로써 사용후핵연료의 체적, 열 부하 및 방사선 준위를 감소시킬 수 있음을 천연 우라늄을 사용한 모의 시험을 통하여 실험적으로 확인하였다. 현재 20kgU/batch 규모의(Cold) 전해환원시스템 운전을 통한 공정 용량증대 기술 자료를 생산하고 있으며, 전해환원 효율 증대를 위한 전극배치 및 구조개선, 원료산화물 형상에 따른 전해조건 최적화, 대형 전해환원 셀의 원격 취급/운전/보수를 위한 장치설계, 전후공정(전처리, 전해정련, 폐염 재생·고화)과의 연계성 강화에 연구의 초점을 두고 있다.

## 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부에서 주관하는 원자력기술개발사업의 일환으로 수행하였습니다.

## 참고문헌

- [1] OECD/NEA, Nuclear Energy Outlook 2008-Executive Summary, Paris (2008).
- [2] Y. J. Shin. Development of Advanced Spent Fuel Management Process, Korea Atomic Energy Research Institute Report, KAERI/RR-2128 (2000).
- [3] D. C. Wade and Y. I. Chang, "Integral Fast Reactor concept: Physics of operation and safety", Nucl. Sci. Eng., 100 (4), pp.507-524 (1988).
- [4] J. M. Hur, C. S. Seo, S. S. Hong, D. S. Kang and S. W. Park, "Metallization of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> via Catalytic Electrochemical Reduction with L<sub>2</sub>O in LiCl Molten Salt", React. Kinet. Catal. Lett., 80, pp. 217-222 (2003).
- [5] Y. Sakamura, M. Kurata, and T. Inoue, "Electrochemical Reduction of UO<sub>2</sub> in Molten CaCl<sub>2</sub> or LiCl", Journal of Electrochemical Society, 153 (3), pp.D31-D39 (2006).
- [6] T. Inoue and L. Koch, "Development of Pyroprocessing and its Future Direction," Nucl. Eng. Tech., 40 (3), pp.183-190 (2008).
- [7] 조동건, 윤석균, 최희주, 최종원, 고원일, "파이로공정 시설 개념설계를 위한 기준 사용후핵연료 선정", 방사성폐기물학회지, 6(3), pp.225-232 (2008).
- [8] HSC Chemistry for Windows, Outokumpu Research, Finland (2007).
- [9] E. J. Karell, R. D. Pierce and T. P. Mulcahey. Treatment of Oxide Spent Nuclear Fuel Using the Lithium Reduction Process, Argonne National Laboratory Report, ANL/ CMT/CP-89562 (1996).
- [10] M. Fujie, Y. Shoji, and T. Kobayashi, "Development of Lithium Process for Reprocessing of LWR Spent Fuel", GLOBAL'97: International Conference on Future Nuclear Systems, pp. 1448-1453, Yokohama, Japan (1997).
- [11] 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<sub>2</sub> and PuO<sub>2</sub>, Komae Research Laboratory report, T-99089, Central Research Institute of Electric Power Industry (2000).
- [12] G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing, Nature, 407, pp.361-364 (2000).
- [13] 오승철, 허진목, 홍순석, 이원경, 서중석, 박성원, "PWR 사용후핵연료 처리를 위한 전해환원 시스템 개발", 방사성폐기물학회지, 1(1), pp.49-53 (2003).
- [14] S. M. Jeong, J. M. Hur, S. S. Hong, D. S. Kang, M. S. Choung, C. S. Seo, J.S. Yoon and S. W. Park, "An Electrochemical Reduction of Uranium

Oxide in the Advanced Spent-Fuel Conditioning Process," Nucl. Technol. 162(2), pp.184-191 (2008).

- [15] S. M. Jeong, H-S. Shin, S-S. Hong, J-M Hur, J. B. Do and H. Lee, "Electrochemical Reduction Behavior of  $U_3O_8$  powder in a LiCl molten salt," *Electrochimica Acta*, in press.