

**5kg U₃O₈/Batch Scale Mock-up Test
for the Electrochemical Reduction of Spent Oxide Fuel**

사용후핵연료의 전기화학적 금속전환을 위한 5kg U₃O₈/Batch 규모의 Mock-up 시험

Seung-Chul Oh, Jin-Mok Hur, Sun-seok Hong, Won-kyung Lee, Chung-Seok Seo, and Seong-Won Park

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duck-Jin Dong, Yusung-Ku, Daejeon

nscoh@kaeri.re.kr

오승철, 허진목, 홍순석, 이원경, 서중석, 박승원

한국원자력연구소, 대전광역시유성구 덕진동 150번지

(Received December 6, 2003, Approved December 15, 2003)

Abstract

An electrochemical reduction technology which can reduce the decay heat, volume, and radioactivity of spent fuel by a factor of quarter through converting oxide type spent fuel to a metallic form in a molten salt was developed and tests in a scale of g (3 - 40 g U₃O₈/batch) have been carried out by Korea Atomic Energy Research Institute. In this research, the reaction apparatus in a scale of 5 kg U₃O₈/batch was designed and manufactured for the mock-up test to obtain design data of the apparatus which will be used for the hot test in a scale of 20 kg U₃O₈/batch. The electrochemical reduction behavior of U₃O₈ was analyzed regarding the operational factors and fresh U₃O₈ powder was metallized with a more than 99% yield verifying the process validity of electrochemical reduction process in a kg scale.

Key words : spent fuel, electrochemical reduction, molten salt, U₃O₈, mock-up

요 약

한국원자력연구소에서는 산화물 형태의 사용후핵연료를 용융염 매질에서 금속으로 전환함으로써 사용후핵연료의 발열량, 부피 및 방사능을 1/4로 감소시킬 수 있는 전기화학적 금속전환공정을 개발하고 g 규모(3 - 40 g U₃O₈/batch)로 기초실험을 수행하고 있다. 본 연구에서는 전기화학적 금속전환 장치를 5 kg U₃O₈/batch 규모로 설계 제작하고, 목표로 하고 있는 20 kg U₃O₈/batch 규모 핫셀 실증을 위한 장치설계자료를 산출하기 위해 mock-up test를 수행하였다. 운전변수에 따른 U₃O₈의 전기화학적 환원거동을 규명하였으며, U₃O₈ 분말을 99% 이상 금속전환하여 전기화학적 금속전환공정의 타당성을 kg 규모로 검증할 수 있었다.

Key words : 사용후핵연료, 전기화학적 환원, 용융염, U_3O_8 , mock-up

I. 서론

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 핵종 만을 심지층에 처분하는 핵연료주기 기술에 대한 연구들이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다[1-3].

한국원자력연구소에서는 1997년 이래로 사용후핵연료 관리·이용 기술개발(Advanced Spent Fuel Conditioning Process (ACP))에 대한 연구를 수행하고 있다. 공정의 개념은 사용후핵연료를 고온 용융염 매질에서 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 폐용융염으로부터 Li 회수의 3 단계 단위공정으로 이루어져 있었다. 그러나 2001년 이후, 한국원자력연구소에서는 금속전환공정과 Li 회수공정을 LiCl-Li₂O 용융염계에서의 일 단계 전해환원 공정으로 통합한 전기화학적 금속전환 공정을 개발하였다[4]. 본 전기화학적 금속전환 공정은 기존 공정에 비해서 활성 금속인 Li 대신에 Li₂O를 사용함으로써 공정의 안정성을 증진함과 함께 Li 사용시 hot-cell의 분위기를 불활성 분위기로 유지해야만 했던 제약성을 극복함으로써 경제적 측면에서도 장점을 가지고 있다. 또한 금속전환공정과 Li 회수공정의 통합에 의한 반응시간 단축과 아울러 공정산출량을 증대시킬 수 있다.

본 연구에서는 전기화학적 금속전환 반응의 5 kg

U_3O_8 /batch 규모의 mock-up test를 수행하여, 전해 반응의 운전변수를 분석하고 hot test를 위한 20 kg U_3O_8 /batch 규모 장치의 설계자료를 산출하고자 하였다.

II. 실험 장치 및 방법

가. 실험장치

LiCl-Li₂O 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, 내부 반응기의 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_3O_8 분말을 충전한 다공성 마그네시아 용기로 구성하였다. $\phi 20$ 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, $\phi 6$ mm의 백금 막대와 S.S conductor로 구성하였다.

나. 실험방법

전기화학적 금속전환반응은 650 °C LiCl-Li₂O 용융염계에서 불활성 분위기 유지를 위해서 아르곤 기체를 흘리면서 수행하였다. 용융염의 원료물질인 LiCl(Alfa, 99 %)은 상온에서 내부 반응기에 공급하였다. 수분과의 반응에 의한 LiOH 생성을 방지하기 위해서 Li₂O(Cerac, 99.5 %)는 글로브박스에서 LiCl에 대해서 3 wt%가 되게끔 포장한 다음, 밀폐된 불활성 분위기를 유지하면서 LiCl과 함께 내부 반응기

에 공급하여 $LiCl-Li_2O$ 복합염을 제조하였다. 반응물을 공급한 다음, 전해반응을 수행하기 전에 상온, 300 °C 및 650 °C에서 1.5 기압의 아르곤 기체로 반응기를 각각 20 회 purge하여 반응기 내부에 존재하는 수분을 제거하였다. 전기화학적 실험기법으로는 chronopotentiometry(Xeno System, WMPG1000)를 사용하였다. 전해반응 중의 $LiCl-Li_2O$ 용융염에서 Li_2O 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 냉각하여 세척한 다음, Thermogravimmetry (Seiko Instruments, TG/DTA 6300) 분석에 의해 금속전환율을 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

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

그림 1에 전해과정에서의 전압변화를 가해진 전류 변화와 함께 도시하였다. 일정 전류 공급조건에서 quasi 기준전극인 백금전극을 기준으로 전위변화를 측정하였을 때 반응의 진행과 함께 환원 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 환원 전위는 음의 값으로 변화시키게 되는 것이다.

용융염에서의 Li_2O 농도를 측정된 그림 2의 결과는 반응초기에는 Li_2O 농도가 가해진 전하량에 비례해서 감소함을 나타내며, 이를 통해 반응이 Li_2O 의 전해와 그 결과물인 금속 Li와 우라늄 산화물의 화학반응으로 진행됨을 유추할 수 있었다.

즉, U_3O_8 의 금속전환은 Li_2O 의 분해전압보다 낮은 전압에서는 그림 3에 나타내었듯이 Li의 촉매작용에 의해서 진행된다[5]. Li_2O 의 전해 생성물 중 환원전극에서 생성된 Li는 마그네시아 용기 내의 우라늄 산화물과 화학적으로 반응하여 이를 금속으로 전환시키

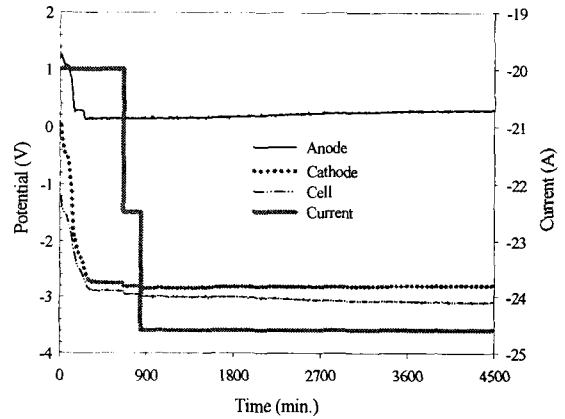


Fig. 1. Potential and current variations during electrochemical reduction reaction.

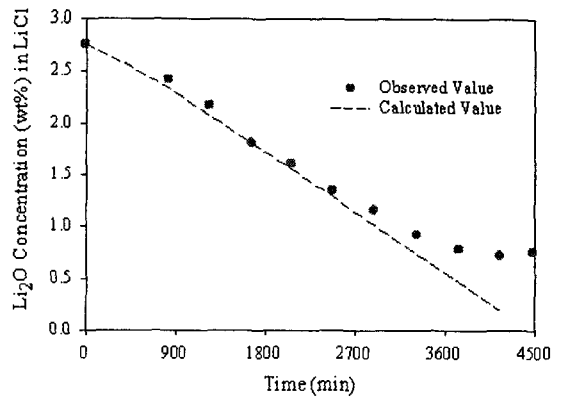


Fig. 2. Variation of Li_2O concentration with reaction time.

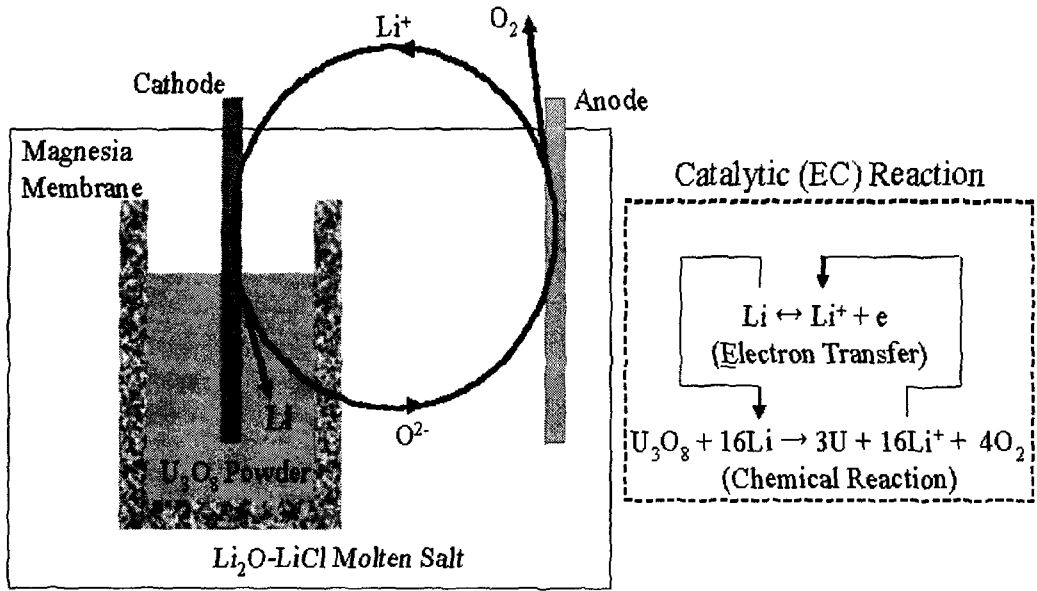


Fig. 3. Schematic diagram of catalytic electrochemical reduction in $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ molten salt.

면서 Li^+ 가 되고, 이 Li^+ 는 다시 전기적으로 Li로 전환되어 다음 사이클의 반응에 사용되는 것이다. 산화전극에서 초반에는 용융염 내의 Li_2O 에 기인하는 O^{2-} 가 산소기체로 산화되어 배출되는 반응만이 일어나지만, 반응이 진행됨에 따라서 우라늄 산화물에 기인하는 O^{2-} 가 환원전극부로부터 산화전극으로 이동하여 산소기체로 배출되게 된다. 반응 후반부에는 우라늄 산화물과 금속 Li와의 반응에 의한 O^{2-} 이온의 생성 속도와 산화전극에서의 O^{2-} 이온의 산소기체로의 배출 속도가 균형을 이룸에 따라 용융염 속 Li_2O 농도가 일정해짐을 그림 2에서 알 수 있다. 이는 Li_2O 이 재순환되고, 이에 따라 용융염을 기준으로 할 때 우라늄 산화물의 처리량을 증가시킬 수 있음을 의미한다.

이러한 반응경로에 의해서 본 연구에서는 마그네시아 용기 내에 담긴 우라늄 산화물을 99% 이상 금속 전환시킬 수 있었다. 그런데, 마그네시아 용기 내에 담긴 금속전환체를 위치별로 XRD 분석한 결과(그림 4), 대부분의 금속전환체는 전형적인 U 금속의 XRD spectrum을 나타내나 S.S conductor와 인접하였던 부위에서는 FeU_6 구조의 생성이 관찰되었다. 문헌에 의하면 Fe와 U의 공융점은 721°C 이다[6]. 본 연구

에서는 LiCl의 녹는점 613°C 를 고려하여 전해반응을 650°C 의 온도에서 수행하였다. 따라서, Li와 우라늄산화물의 발열적 화학반응에 의해서 환원전극부 마그네시아 용기 내에서는 국부적으로 온도가 상승되어 FeU_6 구조가 생성됨을 유추할 수 있었다.

본 연구에 사용한 5 kg $\text{U}_3\text{O}_8/\text{batch}$ 전해 셀과 선행연구에서 사용한 40 g $\text{U}_3\text{O}_8/\text{batch}$ 전해 셀의 산화전극에서 환원전극부 S.S conductor까지의 거리는 각각 9.7cm와 3.1cm이었다. LiCl의 650°C 에서의 resistance는 $0.169 \Omega \cdot \text{cm}$ 이다[7].

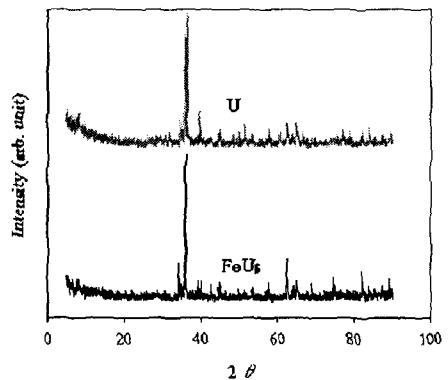


Fig. 4. XRD spectra of metal product.

그러므로 산화전극에 인가되는 전류밀도 80 mA/cm²를 이용하여 전해질에 의한 전압강하를 아래 식에 의해서 계산하면 5 kg U₃O₈/batch 전해 셀의 경우에는 0.13 V, 40 g U₃O₈/batch 전해 셀의 경우에는 0.04 V이다. 따라서 전해질 저항에 의한 전압강하를 억제하기 위해서는 산화전극과 환원전극의 거리를 최대한 근접시키도록 장치설계를 하여야 한다.

$$\text{Potential drop} = \text{resistance} \times \text{current density} \times \text{distance}$$

그림 2는 반응과정에서의 용융염내 Li₂O 농도가 제순환으로 인하여 0.7 wt% 이상으로 유지되었음을 나타내고 있다. 그런데 용융염내 Li₂O 분해전압 변화는 금속 Li와 산소 기체의 activity를 1로 놓으면 아래 Nernst식으로 표현된다. 650 °C에서 Li₂O 표준분해전압 E°는 -2.47 V이다.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Li})a(\text{O}_2)^{1/2}}{a(\text{Li}_2\text{O})}$$

$$= E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \gamma(\text{Li}_2\text{O}) \times x(\text{Li}_2\text{O})$$

Li₂O가 용융염내에 0.7 wt% 있을 때의 activity를 구하기 위해서는 $\gamma(\text{Li}_2\text{O})$ 를 구하여야 한다. 650 °C LiCl 용융염에 Li₂O의 포화농도는 8.7 wt%로, 이때 $x(\text{Li}_2\text{O})$ 는 0.119가 된다. $\gamma(\text{Li}_2\text{O})$ 는 온도와 조성의 함수이지만 주어진 온도에서는 온도에 무관하다고 가정할 수 있고 조성에 대해서 순수한 Li₂O의 activity coefficient는 1이어야 한다는 경계조건과 주어진 범위에서 직선으로 변한다는 가정에 의해서 activity coefficient는 아래 첫 번째 식으로 구할 수 있고, activity는 두 번째 식으로 구해진다.

$$\gamma(\text{Li}_2\text{O}) = 9.47 - 8.47x(\text{Li}_2\text{O})$$

$$a(\text{Li}_2\text{O}) = \gamma(\text{Li}_2\text{O}) \cdot x(\text{Li}_2\text{O})$$

$$= 9.47 \times x(\text{Li}_2\text{O}) - 8.47 \times x^2(\text{Li}_2\text{O})$$

결과적으로 Li₂O가 용융염내에 0.7 wt% 있을 때의 Li₂O 분해전압은 -2.57 V가 된다. 이 수치는

Li₂O가 용융염내에 3 wt% 있을 때의 분해전압 -2.51 V와 불과 0.06 V만 차이가 난다. 따라서 5 kg U₃O₈/batch 규모 장치 운전에서 순수하게 Li₂O 농도 감소에 의한 전압강하가 전체 전압강하에서 차지하는 비중은 상대적으로 작다고 판단된다.

본 연구에 사용한 전해 장치에서 우라늄 산화물 층과 마그네시아 용기의 두께는 40 g U₃O₈/batch 전해 셀의 경우에는 각각 0.5 cm와 0.5 cm 그리고 5 kg U₃O₈/batch 전해 셀의 경우에는 각각 3 cm와 0.8 cm로, 장치의 규모가 커짐에 따라 우라늄 산화물 층과 마그네시아 용기의 두께가 증가하고 이에 의하여 전압강하가 발생할 것으로 예상되었다. 그런데 산화전극에 인가되는 전류밀도가 80 mA/cm²인 조건에서 40 g U₃O₈/batch 전해 셀에서의 셀전위는 -2.72 V이고, 5 kg U₃O₈/batch 전해 셀에서는 반응시간 650 분에서 -2.89 V로 관찰되어 양 전해 셀 전위차는 0.17 V이었다. 앞서 전해질저항에 의한 전압강하가 5kg U₃O₈/ batch 전해 셀에서 40g U₃O₈/batch 전해 셀보다 0.09 V 크게 나타남을 관찰한 바 있다. 그러므로 우라늄 산화물 층과 마그네시아 용기의 두께 증가에 의한 전압강하는 ~0.08 V라고 유추할 수 있다.

환원전극과 산화전극의 전위를 인가된 전류의 함수로 각각 그림 5와 그림 6에 나타내었다.

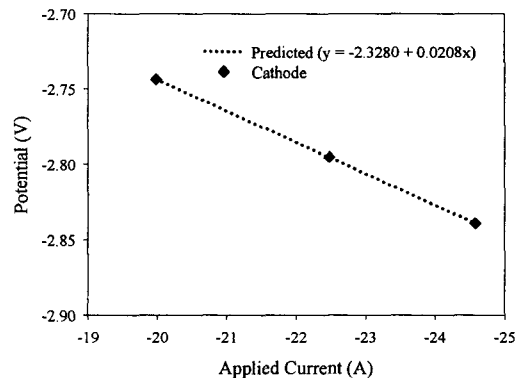


Fig. 5. Cathodic voltage vs. applied current during electrochemical reduction reaction.

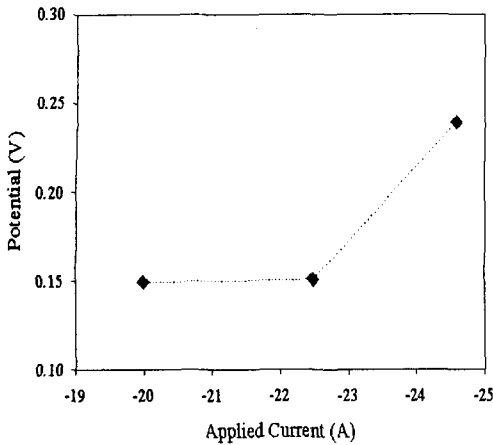


Fig. 6. Anodic voltage vs. applied current during electrochemical reduction reaction.

환원전극의 경우 인가전류가 증가함에 따라 거의 선형으로 전압이 음의 방향으로 증가하였다. 이는 환원전극에서 일어나는 반응의 경우, 반응의 진행과 함께 본 연구에서 사용한 다공성 마그네시아 용기 내부가 금속 Li와 우라늄 금속으로 채워지고 이들 금속이 전극으로 작용하게 됨에 따라 전극면적이 증가하게 되고 이에 의해서 아주 낮은 과전압 상태에서 Li^+ 가 Li로 환원되는 반응이 환원전극에서 일어남을 의미한다. 선형관계식에 의해서 전류를 인가하지 않았을 때의 값을 외삽해서 구하면 환원전극 전위는 -2.328 V이다.

산화전극에서는 산소이온의 산소로의 배출반응이 일어나기 때문에, 산화전극이 용융염에서 안정하다면 용융염내 Li_2O 농도에 의하여 그 전위가 결정될 것이다. 그런데 그림 6의 인가전류와 산화전극전위 관계 측정 은 용융염내 Li_2O 농도가 2.7wt%에서 2.4 wt%로 변하는 범위내에서 수행되었으므로, 순수하게 Li_2O 농도변화에 의하여 일어나는 전위변화는 ~ 0.005 V보다 작게 된다.

따라서 관찰되는 산화전극 과전압 증가는 백금산화전극이 용융염에 안정하지 못함에 기인하고, 특히 산화전극에 인가되는 전류밀도가 증가할수록 이 현상은 가속화될 것으로 판단되었다. 반응종료 후 백금전극 표면을 분석한 결과 Li_2PtO_3 피막이 생성되었음을 XRD 분석을 통하여 확인하였다.

IV. 결론

기존의 Li 금속환원공정과 electrowinning에 의한 Li 회수공정을 일 단계로 통합한 사용후핵연료의 전기화학적 금속전환 공정을 개발하고 5 kg U_3O_8 /batch 규모 전해장치를 이용한 mock-up test를 수행하였다. 셀 전위에 영향을 미치는 운전변수로 산화전극과 환원전극간 거리에 따른 용융염에서의 저항, 용융염 속의 Li_2O 농도, 우라늄 산화물 층과 마그네시아 용기의 두께, 전해반응의 구동력으로서의 산화전극과 환원전극에서의 과전압 등을 설정하고 그 영향을 규명하였다. 5 kg U_3O_8 /batch 규모(실제 U_3O_8 공급량은 3.5 kg) 장치 운전에 의해서 우라늄 산화물을 99% 이상 금속전환하였으며, 이에 의해서 전기화학적 금속전환 공정의 실험적 검증을 kg 규모로 달성할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력증장기연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 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).
2. M. Fujie, Y. Shoji, and T. Kobayashi, "Development of Lithium Process for Reprocessing LWR Spent Fuel", GLOBAL'97: International Conference on Future Nuclear Systems, pp. 1448-1453, Oct. 5-10, 1997, Yokohama(Japan).
3. T. Usami, M. Iizuka, and T. Koyama, "Analysis of Reduction Behavior of Oxide Fuels by Lithium

- Using UO₂ and Simulated Materials”, GLOBAL’97: International Conference on Future Nuclear Systems, pp. 1472-1477, Oct. 5-10, 1997, Yokohama(Japan).
4. J.M. Hur, C.S. Seo, I.S. Kim, S.S. Hong, D.S. Kang, and S.W. Park, “Development of Electrochemical Reduction Technology for Spent Oxide Fuels”, Proc. of WM’03 Conference, 5B-B, Feb. 23-27, 2003, Tucson(U.S.A).
 5. J.M. Hur, C.S. Seo, S.S. Hong, D.S. Kang, and S.W. Park, “Metallization of U₃O₈ via Catalytic Electrochemical Reduction with Li₂O in LiCl Molten Salt”, React. Kinet. Catal. Lett. 80, 217-222(2003).
 6. L. Leibowitz and R. A. Blomquist, “Thermodynamics and Phase Equilibria of the Iron-Uranium System”, J. of Nucl. Mater., 184, 47-52(1991).
 7. G.J. Janz, “Molten Salt Handbook”, Academic Press, New York, 1967.