

## 파이로프로세싱을 위한 전해환원 공정기술 개발

최은영<sup>†</sup> · 홍순석 · 박우신 · 임현숙 · 오승철 · 원찬연 · 차주선 · 허진목

한국원자력연구원  
305-353 대전광역시 유성구 대덕대로 989-111  
(2013년 11월 1일 접수, 2014년 3월 6일 수정본 접수, 2014년 3월 10일 채택)

## Electrochemical Reduction Process for Pyroprocessing

Eun-Young Choi<sup>†</sup>, Sun-Seok Hong, Wooshin Park, Hun Suk Im, Seung-Chul Oh, Chan Yeon Won,  
Ju-Sun Cha and Jin-Mok Hur

Korea Atomic Energy Research Institute, Daedok-daero 989-111, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea  
(Received 1 November 2013; Received in revised form 6 March 2014; accepted 10 March 2014)

### 요 약

원자력발전은 국가의 안정적인 에너지 공급원 및 저탄소 발생 에너지원으로써 기능을 해왔으나, 원자력발전에 필수적으로 발생하는 사용후핵연료 축적이라는 큰 숙제를 안고 있다. 이를 해결하기 위한 방법 중의 하나가 파이로프로세싱과 소듐냉각고속로를 연계한 사용후핵연료의 재활용이다. 용융염 전해공정을 이용하는 파이로프로세싱은 사용후핵연료에 존재하는 장 반감기 고독성 원소와 고방열 핵종을 분리하여 고준위 폐기물을 줄이면서도 고속로의 원료물질로 공급하고, 소듐냉각고속로에서는 이를 이용하여 전력을 생산한 후 다시 그 사용후핵연료를 파이로프로세싱에서 원료물질로 가공하는 개념이다. 파이로프로세싱의 전단부에 해당하는 전해환원 공정은 산화물 형태의 사용후핵연료를 금속으로 전환시켜 후속 공정인 전해정련공정에 금속을 공급하는 역할을 한다. 파이로프로세싱을 위한 전해환원 공정의 상용화를 위해서는 고용량, 고효율의 시스템 개발이 요구되므로 양극과 음극에서 공정 속도의 영향을 미치는 인자를 연구하였다.

**Abstract** – Nuclear energy is expected to meet the growing energy demand while avoiding CO<sub>2</sub> emission. However, the problem of accumulating spent fuel from current nuclear power plants which is mainly composed of uranium oxides should be addressed. One of the most practical solutions is to reduce the spent oxide fuel and recycle it. Next-generation fuel cycles demand innovative features such as a reduction of the environmental load, improved safety, efficient recycling of resources, and feasible economics. Pyroprocessing based on molten salt electrolysis is one of the key technologies for reducing the amount of spent nuclear fuel and destroying toxic waste products, such as the long-life fission products. The oxide reduction process based on the electrochemical reduction in a LiCl-Li<sub>2</sub>O electrolyte has been developed for the volume reduction of PWR (Pressurized Water Reactor) spent fuels and for providing metal feeds for the electrorefining process. To speed up the electrochemical reduction process, the influences of the feed form for the cathode and the type of anode shroud on the reduction rate were investigated.

Key words: Pyroprocessing, Electrochemical Reduction, Molten Salt, Uranium Oxide

### 1. 서 론

전 세계적으로 증가하는 에너지 수요의 충족을 위해 원자력발전이 폭넓게 사용되어 왔음에도 불구하고, 원자력발전소에서 발생하는 사용후핵연료는 원자력이 안고 있는 숙제라고 할 수 있다. 이러한 숙

제를 해결하기 위한 현실적인 대안 중의 하나가 파이로프로세싱(pyroprocessing)이다. 파이로프로세싱은 사용후핵연료를 재활용하기 위한 기술로 가압경수로(pressurized water reactor)에서 발생한 사용후핵연료를 금속연료로 가공하여 미래형 원자로인 소듐냉각고속로(sodium cooled fast reactor)의 원료로 사용하는 개념으로 개발되고 있으며, 플루토늄이 단독으로 회수되기 어려워 핵확산저항성을 만족할 뿐만 아니라, 공정이 비교적 단순하고 공정 비용이 높지 않다는 장점을 가지고 있다. 이렇게 파이로프로세싱과 소듐냉각고속로의 연계를 통해 사용후핵연료를 재활용하면 사용후핵연료를 직접 처분하는 경우에 비해 우라늄 자원활용률은 100배 증가하고, 고준위폐기물 처분장 소요면적은 1/100로, 고준위폐기물 양은 1/20로 줄일 수

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: eychoi@kaeri.re.kr

‡이 논문은 동국대학교 화공생명공학과 김병식 교수님(초당대학교 총장님)의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

있어 한국원자력연구원뿐만이 아니라 미국과 일본 등에서도 활발한 연구가 진행되고 있다[1-19]. 파이로프로세싱은 고온에서 매우 안정한 매질인 LiCl 또는 LiCl-KCl 용융염계에서 전기화학적 반응을 이용하여 우라늄 및 TRU(초우라늄원소) 원소 등의 핵연료물질 회수를 한다. 구체적인 파이로프로세싱의 세부공정은 사용후핵연료 집합체를 해체, 탈피복 등의 가공을 하는 전처리 공정과 산화물형태의 사용후핵연료를 금속으로 전환시키는 전해환원 공정, 우라늄을 선택적으로 회수하는 전해정련 공정, 전해정련 후 용융염에 남아있는 우라늄 및 초우라늄 원소들을 회수하는 전해제련 공정, 염폐기물 공정으로 나누어진다[19]. 전해환원 공정은  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  등의 다양한 금속 산화물을 해당 금속으로 전환시키는 전해공정 기술은 FFC(Fray-Farthing-Chen) Cambridge process에서 출발하여 우라늄, 초우라늄 원소의 산화물로 적용을 확대하면서 발전하였다[20-32].

파이로프로세싱의 전해환원 공정의 역할은 사용후핵연료를 금속으로 전환시키는 역할 이외에도 Sr, Ba 등의 고방열 핵종을 사용후핵연료로부터 선택적으로 분리하는 기능을 한다. Fig. 1에 전해환원을 위한 전기화학 셀의 모식도를 나타내었다. 전해질로는  $650^\circ\text{C}$ 의  $\text{Li}_2\text{O}$ -LiCl 용융염을 사용하며, 음극은 바스켓에 담겨진 금속산화물을, 양극으로는 백금 등을 사용한다. 전압 또는 전류를 인가하면 다음과 같은 반응이 일어난다.

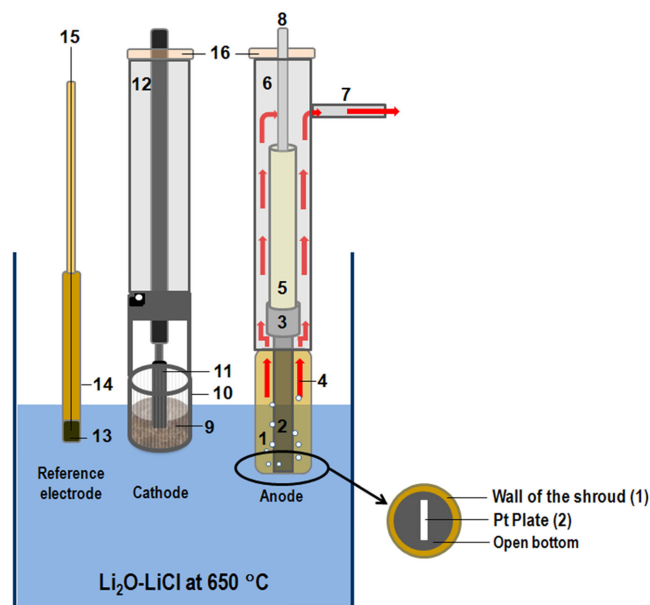
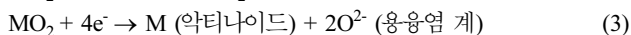
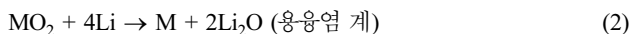


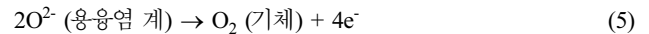
Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical cell; (1) Pt anode with MgO shroud, (2) cathode basket containing  $\text{UO}_2$  forms, (3) Li-Pb reference electrode and (4) 1 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$ -LiCl molten salt. Reprinted permission from ref 45. Copyright 2014 Elsevier.

- |                                 |                                    |
|---------------------------------|------------------------------------|
| 1. Shroud                       | 9. $\text{UO}_2$                   |
| 2. Pt plate                     | 10. Cathode wall                   |
| 3. Cup-shaped Pt                | 11. Center rod                     |
| 4. Flow of $\text{O}_2$ gas     | 12. Stainless pipe for the cathode |
| 5. Alumina tube                 | 13. Li-Pb                          |
| 6. Stainless pipe for the anode | 14. MgO tube                       |
| 7. $\text{O}_2$ gas outlet      | 15. Ta wire                        |
| 8. Pt-connected stainless rod   | 16. Teflon cover                   |

반응식 (2)를 통해 생성된  $\text{Li}_2\text{O}$ 는 다음과 같이 LiCl 용융염에서 분리된다.



백금 양극에서는 다음과 같이 산소이온이 산화되어 산소가스가 발생된다.






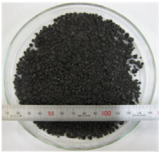
위와 같은 산화환원 반응들로 인하여 공정 종료 후에는 음극 바스켓 안에서 금속산화물로부터 환원된 금속전환체를 얻을 수 있으며, 이러한 공정은 Ar분위기의 glove box 안에서 진행된다[33-41]. 파이로프로세싱의 상용화를 위해서는 고용량, 고효율의 전해환원공정 개발이 이루어져야 하며 이를 위해서는 장치 구조 및 운전 조건의 최적화가 선행되어 이를 통해 scale-up된 장치 운전이 필요하다. 이에 본 총설에서는 한국원자력연구원에서 그 동안 진행되어온 고용량, 고효율의 전해환원공정 주요 연구들을 중심으로 소개하고자 한다.

## 2. 원료형태가 전해환원 거동에 미치는 영향[42,43]

전해환원공정의 속도는 음극바스켓에 있는 금속산화물 내에서 발생한 산소이온이 벌크 전해질로 빠져 나와 백금양극에서 산소기체로 산화되는지에 의해 결정되므로 산소이온이 효과적으로 빠져 나올 수 있도록 원료를 가공하는 것이 필요하다. 전해환원공정에서 사용되는 산화물 원료의 형태는 전처리 공정에서 가공하는 방법에 따라 다양한 크기와 밀도(여기서 밀도는 전체원료에서 pore를 제외한 나머지 비율, 100-porosity %)를 가질 수 있다. 본 연구에서는 Table 1에서 보는 바와 같이 다양한 크기와 밀도를 갖는 우라늄산화물 8가지 타입을 제조하여 전해환원 거동을 비교하였다. 제조된 우라늄산화물은 다공성 타입과 비다공성 타입으로 나눌 수 있다. 다공성 타입은 다시 그라놀(type symbol, G-40%)과 4가지 서로 다른 밀도를 갖는 원통형의 다공성 펠렛 (type symbol, P-55%, P-60%, P-70%, P-80%)으로 나뉘어진다. 비다공성 타입은 밀도 95% 이상의 CANDU형 펠렛(type symbol, P-95%)을 다공성 펠렛과 그라놀의 입자 크기와 비슷하도록 파쇄하여 제조하였다(type symbol, 각각 P-95%-a, P-95%-b).

Fig. 2에서 18 g의 다공성 펠렛 P-55%를  $650^\circ\text{C}$ , 1 wt.%  $\text{LiCl}$ - $\text{Li}_2\text{O}$  용융염에서 3.2 V의 셀 전위를 가하여(Fig. 2a) 전해환원 하는 동안 얻어진 전류(Fig. 2b)와 음극전위(Fig. 2c) 변화를 나타내었다. 가해주는 정전압은 적정 간격으로 중단하여 Li/Li<sup>+</sup>이 형성되는 리튬의 전위는 Li-Pb 기준전극 대비 -0.6 V 정도가 유지되는 시간을 통해 음극에서 발생하는 리튬 금속의 형성 정도를 파악할 수 있도록 하였으며, 가해주는 셀 전위로 음극 전위가 -1.2 V까지 낮추어 우라늄산화물이 환원될 수 있도록 하였다. 이론전하량의 150%를 가하고 전압공급을 중단한 후 음극바스켓 내부의 우라늄산화물을 절단하여 관찰하면 본래 갈색이었던 우라늄산화물이 금속으로 전환되어 은회색으로 바뀐 것을 확인할 수 있으며, X-선 회절분석을 통해서 화학적인 변화가 확인하고 열중량분석을 이용하여 정량적 분석을 수행한 결과 100%에 가까운 금속전환율을 얻었다. 위와 같은 방법을 이용하여 Table 1에 표기된 바와 같이 Run A-1~Run A-6에서 원료를 개별적으로 환원하여 환원속도를 비교하고자 하였으나 밀도가 크고, 입자 크기가 큰 P-95%와 P-95%-a를 제외하고는 모두 비슷한 환원속도를 나타내었다. 따라서 방법을 바꾸어 Fig. 3에서 예시를 보인 바와 같이 서로 다

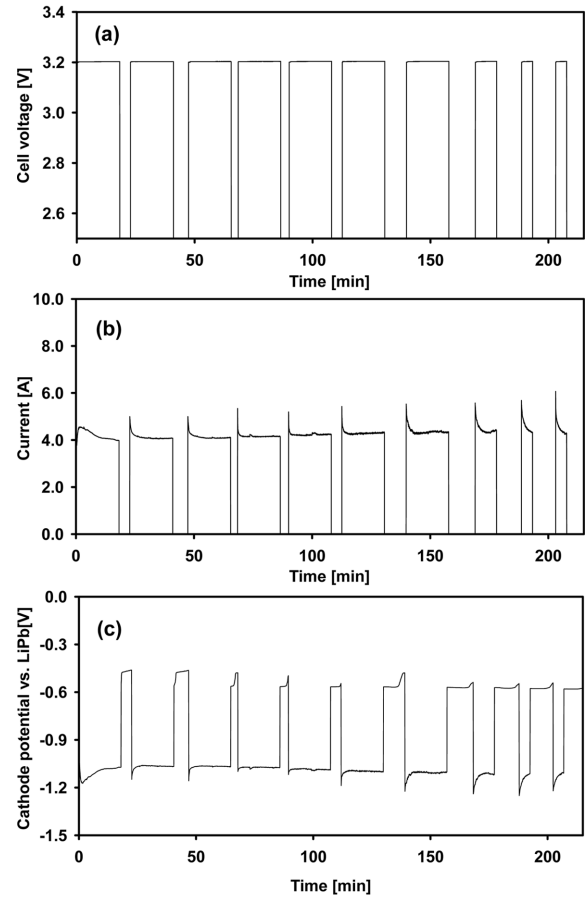
**Table 1. Characteristics of the tested  $\text{UO}_2$  forms. Reprinted permission from ref 44. Copyright 2013 Elsevier**

Type symbol	Type (pictures)	Density [%]	Size* [mm]	Tested run no.
P-55%		55	$\phi$ 6, 8 (H)	A-1
				B-3
				B-5
P-60%		60	$\phi$ 9, 8 (H)	B-3
				B-4
P-70%		70	$\phi$ 8, 8 (H)	A-2
				B-3
P-80%		80	$\phi$ 8, 7 (H)	B-4
				B-4
P-95%		> 95	$\phi$ 10, 12 (H)	A-3
				B-1
				B-4
P-95%-a	Crushed lump of type P-95%	> 95	4-9	A-4
				
P-95%-b	Crushed particles of type P-95%	> 95	1~5	A-5
				B-1
				B-5
G-40%	Granule	40	$\phi$ 1~5	A-6
				B-2

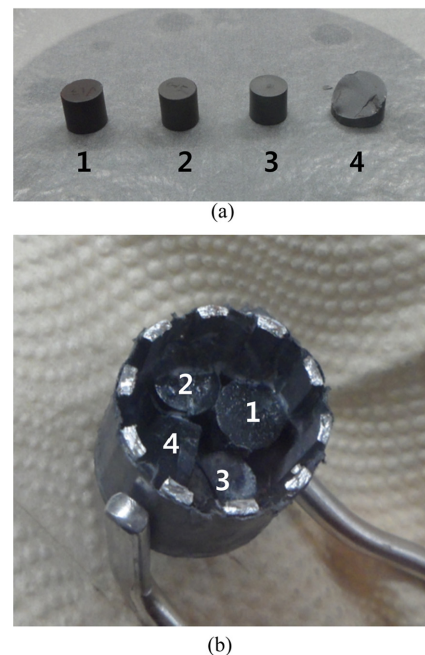
\*The sizes were measured in ambient atmosphere.

른 타입의 우라늄산화물을 음극바스켓에 함께 넣고 전해환원한 후 그 환원 정도를 비교함으로써 우라늄산화물 타입의 전해환원 속도를 각각 비교하여 그 결과를 Table 2에 정리하였다. Run B-1에서 동일한 밀도를 가지지만 크기가 다른 P-95%( $\phi$ 10 mm, 12 mm(H))와 P-95%-b(1~5 mm)의 전해환원 속도를 비교하였다. Table 2의 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, P-95%-b는 균일하게 은회색의 금속으로 전환된 반면(금속전환율, 97.0 $\pm$ 4.0%), P-95%는 표면 부근만 금속으로 전환되고 중앙은 갈색의 산화물로 남아 있음을 확인할 수 있었다(금속전환율, 46.0 $\pm$ 4.0%). 이러한 결과는 원료입자의 크기가 작을수록 전해환원 효율에 유리함을 알 수 있다는 증거가 될 뿐 아니라, 밀도가 큰 원료입자의 크기가 클 경우 산소이온이 벌크 매질로 빠져나오는 속도가 매우 느리다는 사실을 알 수 있다.

Run B-2에서 다공성 그래놀(G-40%)과 다공성 펠렛(P-80%)의 전해환원 속도를 비교하였다. Run B-1과 마찬가지로 음극바스켓에 함께 담아 전해환원 후 금속전환율을 비교하였다. G-40%의 금속전환율은 100.0 $\pm$ 0.5%로 완전히 금속으로 전환된 데 반하여, P-80%의 금속전환율은 87.4 $\pm$ 6.0%로 약간의 산화물이 남아있음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 예상할 수 있는 바와 같이, G-40%의 밀도가 낮고 입자의 크기도  $\phi$ 1~5 mm로 다공성 펠렛( $\phi$  8 mm, 7 mm(H))에 비하여 작기 때문에 산소이온이 입자 안에서 벌크 매질 바깥으로 빠져 나오기에 유리했기 때문으로 사료된다.












**Fig. 2. Plots from the electrochemical reduction of P-55% in 1 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$ -LiCl at 650 °C: (a) the cell voltage time, (b) the current time, and (c) the cathode potential time. Reprinted permission from ref 44. Copyright 2013 Elsevier.**



**Fig. 3. Photographs of the  $\text{UO}_2$  pellets (a) before electrolysis and (b) after electrolysis (run no B-4) in cathode basket (1: P-60%, 2: P-70%, 3: P-80% and 4: P-95%). Reprinted permission from ref 44. Copyright 2013 Elsevier.**

**Table 2. Simultaneously performed reduction results of  $\text{UO}_2$  forms in 1 wt%  $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$  at 650 °C (constant voltage electrolysis-3.2 V). Reprinted permission from ref 44. Copyright 2013 Elsevier**

Run No.	$\text{UO}_2$ forms	Mass [g]	No. of used pellet	Applied voltage [V]	Current [A]	Electro-lysis time [h]	Photograph After reduction	Conversion fraction to metal U [%] <sup>b</sup>
B-1	P-95%	18.0	1	3.0	2.8 to 3.5	12.1		$46.0 \pm 4.0$
	P-95%-b	18.0	-					$97.0 \pm 4.0$
B-2	G-40%	7.9	-	3.2	4.9 to 5.1	2.10		$100.0 \pm 0.5$
	P-80%	7.9	2					$87.4 \pm 6.0$
B-3	P-55%	3.2	2	3.2	3.4 to 3.8	2.59		$100 \pm 0.3$
	P-60%	3.7	1					$86.0 \pm 3.5$
	P-70%	3.6	1					$96.4 \pm 0.5$
	P-80%	3.8	1					$95.5 \pm 0.5$
B-4	P-60%	3.2	1	3.0	3.1 to 3.4	2.36		$68.0 \pm 4.5$
	P-70%	3.7	1					$96.0 \pm 3.9$
	P-80%	3.6	1					$90.0 \pm 4.1$
	P-95%	3.8	0.2					$12.0 \pm 5.6$
B-5	P-95%-b	7.8	-	3.2	3.5 to 3.7	2.80		$95.0 \pm 3.2$
	P-55%	7.8	4					$97.0 \pm 2.7$

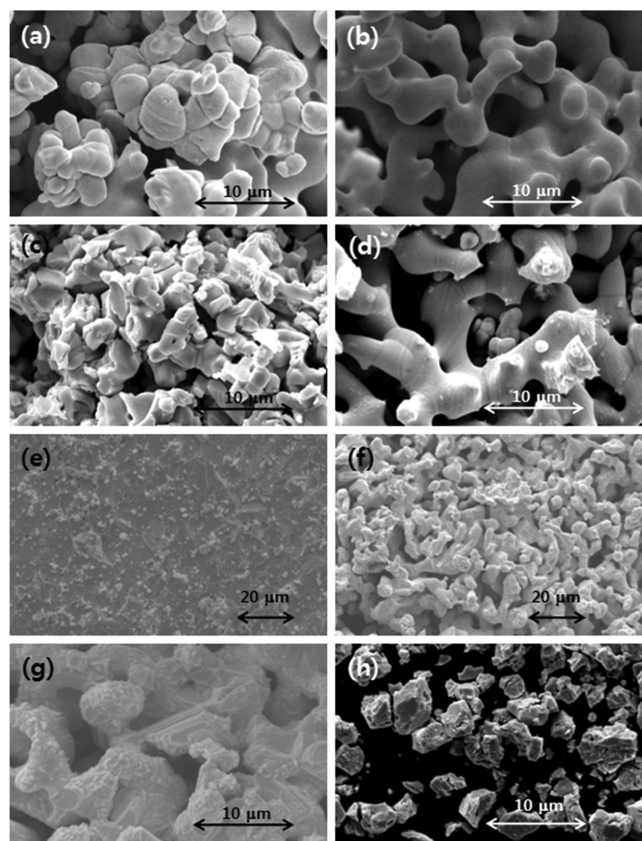
**Table 3. Preparation conditions of porous pellets. Reprinted permission from ref 44. Copyright 2013 Elsevier**

UO <sub>2</sub> forms	Dimension of mold [mm]	Applied pressure for pelletizing [MPa]	Sintering temperature [°C]
P-55%	φ 6.0 × 8.0 (H)	100	1350
P-60%	φ 10 × 8.5 (H)	300	1200
P-70%	φ 10 × 8.5 (H)	300	1300
P-80%	φ 10 × 8.5 (H)	500	1400

Run B-3과 B-4에서 서로 다른 밀도를 갖는 우라늄산화물 펠렛의 전해환원 속도를 비교하였다. P-60%, P-70% 및 P-80%는 run B-3과 B-4에서 모두 사용되었으며, P-55%는 run B-3에서만 P-95%는 run B-4에서만 사용하여 실험하였다. Run B-3에서 P-55%는 낮은 밀도와 작은 크기로 인해 100±0.3%의 전환율을 보이며 완전히 금속으로 환원된 데 비하여 나머지 펠렛은 일부 산화물이 남아있는 것을 확인할 수 있었다. Run B-4에서 P-95%의 금속전환율은 불과 12.0±5.6%로 다른 다공성 펠렛에 비하여 현저히 낮은 전환율을 보임을 확인할 수 있었다. 주목할 만 한 사실은 run B-4에서 P-60%의 금속전환율이 낮은 밀도에도 불구하고 68.0±4.5%로 다른 다공성 펠렛 P-70%와 P-80%에 비하여 낮다는 것이었다. 이러한 결과의 원인은 P-60%의 크기의 차이에서 찾아볼 수 있다. P-60%, P-70%와 P-80%는 다공성 펠렛 제조 과정에서 동일한 몰드에 우라늄산화물 파우더를 넣고 가압한 후 소결하는 방법을 이용하지만, 낮은 밀도를 갖게 하도록 하기 위해 Table 3과 같이 서로 다른 압력과 소결 온도를 사용하여 제조한다. 이러한 과정에서 P-60%는 낮은 소결 온도와 압력을 사용하여 체적이 0.51 cm<sup>3</sup>로 P-70%와 P-80%가 각각 0.40 cm<sup>3</sup>와 0.35 cm<sup>3</sup>에 비해 상대적으로 큰 부피를 갖게 되었다. 따라서, 이를 통해 원료물질의 밀도보다 크기가 산소이온의 이동 속도에 더 큰 영향을 미쳐 전해환원의 속도를 결정하는데 기여한다고 할 수 있다. 이러한 원료 입자 크기의 결정적 영향은 다공성 펠렛 P-55%와 비다공성 P-95%-b의 환원속도를 비교한 run B-5에서도 확인할 수 있었다. P-95%-b의 밀도가 P-55%에 비하여 현저히 높음에도 불구하고 유사한 금속전환율을 보였는데 이는 1~5 mm 정도의 입자 크기 때문이다.

Fig. 4는 우라늄산화물의 환원 전, 후의 미세구조를 보여주고 있다. 수 마이크로 사이즈의 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(Fig. 4h)는 달리 고온산화 과정을 거쳐 제조된 다공성 우라늄산화물은 Fig. 4a와 Fig. 4c에서 보는 바와 같이 입자간 연결이 뚜렷하고 각진 모서리가 없는 둥근 형태를 가지게 되며 비다공성(Fig. 4e와 Fig. 4g)과는 대조적으로 많은 기공이 관찰된다. Fig. 4b, Fig. 4d와 Fig. 4f에서 볼 수 있는 것처럼 금속으로 환원된 후에는 산소이온이 빠져나가 환원 전에 비하여 현저히 기공이 늘어난 것을 알 수 있으며, 환원된 금속체끼리 엉겨 붙고(sintered)고 금속산화물과 금속의 밀도차이로 인해 구조적 응집이 일어난 것을 확인할 수 있었다[20].

사용후핵연료는 대부분 우라늄산화물로 구성되어 있으나 다양한 rare earth와 noble metal을 포함하고 있다. 따라서 Table 4의 표기된 원소로 구성된 모의 사용후핵연료(SIMFuel, SIMulated high burn-up nuclear Fuel)를 그래놀 타입으로 제조하여 전해환원 실험을 수행한 바 있다. 우라늄산화물을 금속전환체로 전해환원하기 위하여 이론 전하량의 150% 정도가 필요한 반면 SIMFuel의 경우 여러 가지 금속 원소가 복합적으로 포함되어 있어 환원에 더 많은 전하량이 요구됨을 알 수 있었다. 이론 전하량의 250%를 가해주었을 때 우라늄산화물의 99.6%가 금속으로 전환되고 rare earth와 noble metal은 공정


**Fig. 4. Cross-sectional SEM images of (a) unreduced G-40% (3000×), (b) reduced G-40% (3000×), (c) unreduced P-60% (3000×), (d) reduced P-60% (3000×), (e) unreduced P-95%-b (1000×), (f) reduced P-95%-b (1000×), (g) reduced P-95%-b (3000×), and (h) U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> powder (3000×). Reprinted permission from ref 44. Copyright 2013 Elsevier.**
**Table 4. Chemical composition and surrogated oxides added to UO<sub>2</sub> powder as fission products. Reprinted permission from ref 43. Copyright 2012 Elsevier**

Impurity groups	Elements in SIMFUEL	Surrogate oxides	<sup>a</sup> Element composition (wt.%)
Dissolved oxides	U	UO <sub>2</sub>	94.459
	Y	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.084
	La	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.226
	Ce (Pu, Np) <sup>b</sup>	CeO <sub>2</sub>	1.342
	Nd (Pr, Sm) <sup>b</sup>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.111
	SUM		2.763
Dissolved oxides/ oxide precipitates	Sr	SrO	0.150
	Zr	ZrO <sub>2</sub>	0.667
	Ba	BaCO <sub>3</sub>	0.326
	SUM		1.143
Metallic precipitates	Mo	MoO <sub>3</sub>	0.624
	Ru(Tc) <sup>b</sup>	RuO <sub>2</sub>	0.566
	Rh	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.064
	Pd	PdO	0.290
	SUM		1.544
Oxide/metallic precipitates	Te	TeO <sub>2</sub>	0.091

<sup>a</sup>)With 60,000 MWd/tU burnup and five-years of cooling.

<sup>b</sup>)Element in parenthesis was replaced by the element in the front of parenthesis

의 열역학적 조건으로 인해 우라늄산화물에 비해 상대적으로 환원율이 낮음을 확인할 수 있었다.



### 3. 다공성 양극 shroud를 이용한 전해환원공정의 전류밀도 향상 방안[44]

Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 전해환원공정에서 사용되는 백금 양극 표면에서 발생하는 산소 가스는 스테인레스나 인코넬 재질의 반응기의 부식을 유발할 수 있기 때문에 백금 양극 주변에 shroud를 설치하여 백금이 포집되어 glove box 바깥으로 빠져 나올 수 있도록

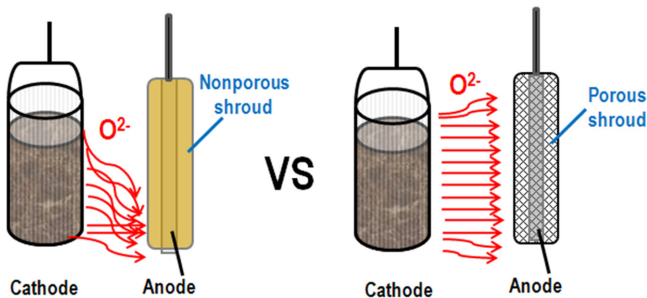


Fig. 5. Schematic diagram of comparison between the nonporous and porous anode shrouds for the electrochemical reduction process. Reprinted permission from ref 45. Copyright 2014 Elsevier.

장치를 디자인한다. Shroud의 재질로는 일반적으로 튜브 형태의 MgO를 사용하였는데 이 경우 산소이온이 막히지 않은 MgO의 하단 면을 통해서만 이동이 가능하므로 전류밀도를 낮추는 원인이 되었다. 따라서 다공성 shroud를 사용한다면 하단뿐 아니라 측면에서도 산소 이온의 이동이 가능하므로 전류밀도가 향상될 수 있을 것이다 (Fig. 5). 따라서, 본 연구에서는 다공성 및 비다공성 shroud를 사용하여 우라늄산화물의 전해환원을 수행함으로써 다공성 shroud의 사용으로 인해 얼마나 전류밀도가 향상될 수 있는지 실험하였다. Table 6에 사용한 shroud를 정리하였다. 비다공성 shroud로는 MgO와 MgO stabilized  $ZrO_2$  ( $ZrO_2$ -MgO)를 사용하였고 다공성 shroud로는  $ZrO_2$ -MgO가 코팅된 STS mesh와 코팅되지 않은 STS mesh(20, 100, 300 mesh)를 사용하였다. 다른 실험 조건이 동일한 상태에서 shroud 만을 교체하여 전해환원 실험한 결과를 Table 7에 나타내었다. 기준실험으로써 Run 1에서는 shroud의 사용 없이 전해환원을 수행하였는데 백금 근처에서 barrier가 존재하지 않아 가장 높은 평균 전류 밀도 ( $0.81 \text{ Acm}^{-2}$ )를 보였으나 산소 가스가 격납 되지 않아 장치의 부식을 초래하였다. 비다공성 shroud를 이용한 Run 2(MgO)와 Run 3( $ZrO_2$ -MgO)에서 얻어진 평균 전류 밀도는 각각  $0.34 \text{ Acm}^{-2}$ 와  $0.40 \text{ Acm}^{-2}$ 으로 Run 1에 비하여 현저히 낮았는데, 이는 shroud로 인한 산소이

Table 5. Post-analysis result of the electrochemically reduced SIMFUEL particles. Reprinted permission from ref 43. Copyright 2012 Elsevier





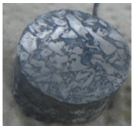




Supplied charge <sup>a)</sup> [%]	Fuel	Elements									
		U	Rare earth					Noble metal			
		U	Nd	Y	La	Ce	Zr	Mo	Ru	Pd	Rh
150	Metal [%]	88	6	6	4	5	7	83	36	77	58
	Oxide [%]	12	94	94	96	95	93	17	64	23	42
250	Metal [%]	99.6	53	74	50	51	55	78	86	100	67
	Oxide [%]	0.4	47	26	50	49	45	22	14	-	33

<sup>a)</sup>Supplied charge (%) to the theoretical value for the complete reduction of the SIMFUEL particle

Table 6. List of six types of the anode shrouds used for the present study. Reprinted permission from ref 45. Copyright 2014 Elsevier

	Nonporous shroud			Porous shroud		
	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7
	Dense MgO	MgO (3wt%)- $ZrO_2$	MgO (3wt%)- $ZrO_2$ coated STS 40 mesh	STS 20 mesh	STS 100 mesh	STS 300 mesh
Before electrochemical reduction						
After electrochemical reduction						

**Table 7. Results of the electrochemical reduction of  $\text{UO}_2$  using various anode shrouds. Reprinted permission from ref 45. Copyright 2014 Elsevier**

Shroud type	Shroud	Run No	Photograph after reduction	Initial $\text{Li}_2\text{O}$ conc. [wt%]	$\text{Li}_2\text{O}$ conc. in the bulk electrolyte after OR [wt%]	$\text{Li}_2\text{O}$ conc. within the shroud after OR [wt%]	Average current density [ $\text{Acm}^{-2}$ ]	Electrolysis time [h]	Electric charge passed [%]	Cell voltage [V]
Non-porous	No shroud	1		1.05	1.01	-	0.81	1.3	150	3.3
	MgO	2		1.09	1.06	0.915	0.34	3.5	150	3.3
	$\text{ZrO}_2\text{-MgO}$	3		1.06	1.03	0.922	0.40	2.8	150	3.3
Porous	$\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ coated STS 40 mesh	4		1.03	0.98	0.940	0.76	1.5	150	3.3
	STS 20 mesh	5		1.03	0.99	0.947	0.79	1.4	150	3.3
	STS 100 mesh	6		0.98	0.96	0.945	0.77	1.5	150	3.3
	STS 300 mesh	7		1.05	1.00	0.941	0.76	1.5	150	3.3
	STS 100 mesh	8 <sup>1)</sup>		1.01	0.970	0.950	0.77	1.5	150	3.3
Porous	STS 20 mesh	9 <sup>2)</sup>		0.980	0.950	0.940	0.46	2.0	150	3.0

<sup>1)</sup>Run 8 was performed after the STS pipe was replaced into MgO for the connected pipe with the STS 300 mesh shroud (see Fig. 9c) The other experimental conditions were same as those of Run 7.

<sup>2)</sup>Run 9 was performed to monitor the change in the potential of the STS mesh shrouds.

온의 이동이 얼마나 제한적인지를 알 수 있게 하는 결과라고 할 수 있다. 그러나  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 는 bending strength가 상온에서 600~700 MPa로 170 MPa의 MgO에 비해 현저히 높아 상대적으로 보다 실용적이라고 할 수 있다.  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 가 코팅된 STS mesh를 shroud로 이용한 Run4에서 얻어진 평균 전류밀도는  $0.76 \text{ Acm}^{-2}$ 으로 비다공성에 비하여 현저히 높았으나, 용융염 내에 존재하는 Li 금속으로 코팅 물질인  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 가 손상되었음이 확인되었다. 코팅물질이 없는 STS mesh

(20, 100, 300 mesh)를 shroud로 이용한 실험에서는 모두  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 가 코팅된 STS mesh와 유사한 전류밀도를 얻었다. STS mesh shroud 사용의 경우 용융염 내에 잠기는 부분의 mesh wire는 손상 없이 안정한 것으로 나타났으나 산소가스가 존재하는 용융염과 가스 계면에서 위 부분 480~630 °C에서는 부식 발생이 관찰되었다(Fig. 6). 따라서 양극의 구조를 Fig. 6에서와 같이 계면을 포함한 상부를 내부식성 재료로 구성하면 부식 억제와 아울러서 높은 전류밀도를 얻을 수

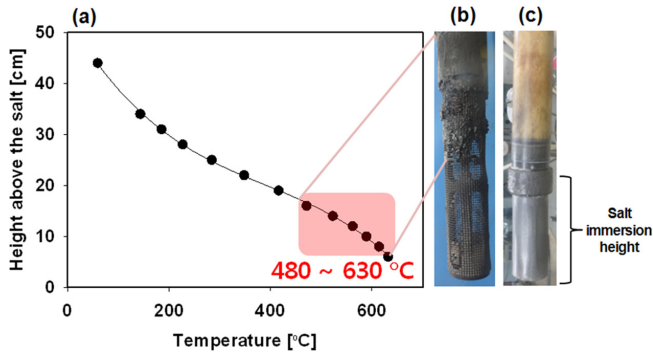


Fig. 6. (a) The measured temperatures at the vertical positions on the STS mesh shroud and its connected pipe, (b) the photograph used for the anode shroud connected STS pipe Run 5 and (c) the photograph of the anode shroud connected MgO tube modified for anti-corrosion (Run 8). Reprinted permission from ref 45. Copyright 2014 Elsevier.

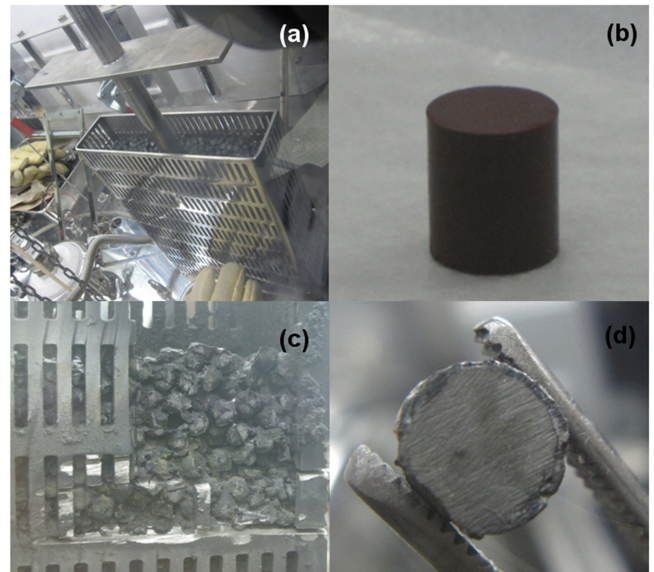


Fig. 8. Photographs of (a) the cathode basket containing porous  $\text{UO}_2$  pellets before the electrochemical reduction, (b) a porous  $\text{UO}_2$  pellet before the electrochemical reduction, (c) porous  $\text{UO}_2$  pellets after the supply of 134% of the theoretical electric charge, and (d) a cross section of a porous reduced  $\text{UO}_2$  pellet. Reprinted permission from ref 46. Copyright 2011 Elsevier.

#### 4. 17 kg 우라늄산화물의 전해환원공정 운전[45]

Bench-scale에서의 전해환원 공정 운전 경험을 바탕으로 다공성 펠렛 17 kg 우라늄산화물(Fig. 8b) 환원이 가능한 lab-scale 전해환원 장치를 설치하고 운전하였다(Fig. 7). STS 내부반응기( $\phi 508$  mm, 607 mm(H))에 총 90 kg의 LiCl 염을 넣어 용융시킨 후  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 추가하여 1.6 wt%의 농도가 되도록 하였다. Bench-scale과는 달리 충분한 양극 반응이 일어날 수 있도록 하기 위하여 중앙의 사각형 음극 바스켓(Fig. 8a, 가로 26 cm, 폭 7 cm and 높이 33 cm) 양 쪽에 두 개의 백금 양극(폭 2.5 cm 십자형, 높이 32 cm)을 설치하였다. 요구 전하량의 약 134%(35, 633, 288 C)를 71.7시간 동안 정전압(3.2~3.3 V)로 운전하여 전해환원하였으며 이에 따라 환원전극은 -0.8~-1.0 V 가량의 전위 변화를 보였다. 실험 종료 후 산화전극과 염에서 들어 올려 밖으로 빼낸 후 백금에 손상이 일어나지 않고 원래의 형태를 그대로 유지하고 있음을 확인하였으며 환원 전극의 경우 펠렛의 일부를 샘플링 하여 분석한 결과(Fig. 8c, Fig. 8d) 성공적인 금속환원체를 얻을 수 있었다.

#### 5. 결 론

파이로프로세싱을 위한 전해환원 공정의 실용화를 위해서는 고용량, 고효율의 전해환원 공정 개발이 요구된다. 본 연구에서는 음극에서 원료물질의 형태가 전해환원 거동에 미치는 영향을 고찰하여 원료물질의 밀도가 낮을수록 크기가 작을수록 환원속도가 빠르며 밀도보다 크기가 더 속도 결정에 민감하게 영향을 주었음을 확인하였다. 양극에서는 다공성 shroud의 사용이 비다공성 shroud에 비하여 산소 이온이 보다 효과적으로 양극 표면에 도달할 수 있도록 하여 보다 높은 전류 밀도를 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 또한 이러한 bench-scale에서의 경험을 토대로 17 kg 우라늄산화물 전해환원에 성공하였다.

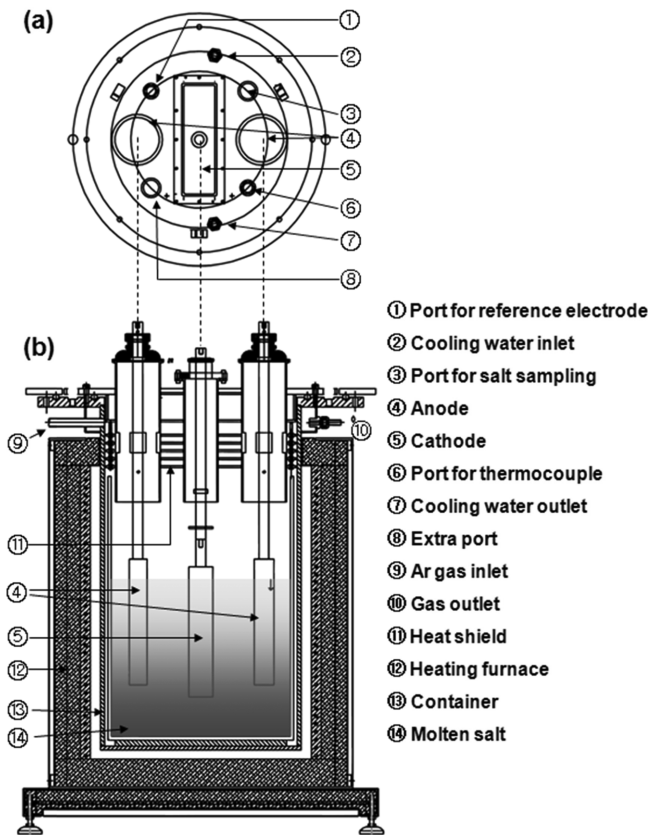


Fig. 7. Schematic of a 17 kg-scale electrochemical cell used in the reduction of porous  $\text{UO}_2$  pellets: (a) top view and (b) front view. Reprinted permission from ref 46. Copyright 2011 Elsevier.

- |                                |                     |
|--------------------------------|---------------------|
| 1. Portfor reference electrode | 8. Extra port       |
| 2. Cooling water inlet         | 9. Ar gas inlet     |
| 3. Portfor salt sampling       | 10. Gas outlet      |
| 4. Anode                       | 11. Heat shield     |
| 5. Cathode                     | 12. Heating furnace |
| 6. Portfor thermocouple        | 13. Container       |
| 7. Cooling water outlet        | 14. Molten salt     |

있음을 확인하였다. 뿐만 아니라 STS mesh shroud는 전위는 양극에 가해지는 전위에 따라 영향을 받으나 운전 초기 이후로는 일정한 값으로 안정화 되는 것을 확인할 수 있었다.



## 감 사

본 연구는 미래창조과학부에서 주관하는 원자력기술개발 사업의 일환으로 수행하였습니다.

## References

1. IAEA, International Status and Prospects of Nuclear Power, 2008.
2. IAEA, Spent Fuel Reprocessing Options, IAEA-TECDOC-1587, 2008.
3. Willit, J. L., Miller, W. E. and Battles, J. E., "Electrorefining of Uranium and Plutonium - A Literature Review," *J. Nucl. Mater.*, **195**, 229-249(1992).
4. Laidler, J. J., Battles, J. E., Miller, W. E. and Ackerman, J. P. and Carls, E. L., "Development of Pyroprocessing Technology," *Prog. Nucl. Energy*, **31**, 131-140(1997).
5. Benedict, R. W. and McFarlane, H. F., "EBR-II Spent Fuel Treatment Demonstration Project Status," *Radwaste Magazine*, **5**, 23 (1998).
6. Karell, E. J. and Gourishankar, K. V., "Separation of Actinides from LWR Spent Fuel Using Molten Salt Based Electrochemical Process," *Nucl. Tech.*, **136**, 342-353(2001).
7. Konings, J., Serp, R. J. M., Malmbeck, R., Rebizant, J., Scheppler, C. and Glatz, J.-P., "Electrochemical Behavior of Plutonium ion in LiCl-KCl Eutectic Melts," *J. Electroanal. Chem.*, **561**, 143-148 (2004).
8. Goff, K. M., Benedict, R. W., Howden, K. L., Teske, G. M. and Johnson, T. A., "Pyrochemical Treatment of Spent Nuclear Fuel," Proc. of Global 2005, Tsukuba, Japan, October 9-13(2005).
9. Inoue, T. and Koch, L., "Development of Pyroprocessing and Its Future Direction," *Nucl. Eng. Technol.*, **40**, 183-190(2008).
10. Simpson, M. F. and Herrmann, S. D., "Modeling the Pyrochemical Reduction of Spent UO<sub>2</sub> Fuel in a Pilot-Scale Reactor," *Nucl. Technol.*, **162**, 179-183(2008).
11. Yoo, J.-H., Seo, C.-S., Kim, E.-H. and Lee, H., "A Conceptual Study of Pyroprocessing for Recovering Actinides," *Nucl. Eng. Technol.*, **40**, 581-592(2008).
12. Kitawaki, S., Shinozaki, T., Fukushima, M., Usami, T., Yahagi, N. and Kurata, M., "Recovery of U-Pu Alloy from MOX Using Pyroprocess Series," *Nucl. Technol.*, **162**, 118-123(2008).
13. Koyama, T., Sakamura, Y., Ogata, T. and Kobayashi, H., "Pyroprocess and Metal Fuel Development for Closing Actinide Fuel Cycle with Reduced Waste Burden," Proc. Of Global 2009, Paris, France, September 6-11(2009).
14. Murakami, T., Uozumi, K., Sakamura, Y., Iizuka, M., Ohta, H., Ogata, T. and Koyama, T., "Recent Achievements and Remaining Challenges on Pyrochemical Reprocessing in CRIEPI," Proc. Of the First ACSEPT International Workshop Lisbon, Portugal, March 31-April 2(2010).
15. Song, K.-C., Lee, H., Hur, J.-M., Kim, J.-G., Ahn, D.-H. and Cho, Y.-Z., "Status of Pyroprocessing Technology Development in Korea," *Nucl. Eng. Technol.*, **42**, 131-144(2010).
16. Inoue, T., Koyama, T. and Arai, Y., "State of the Art of Pyroprocessing Technology in Japan," *Energy Procedia*, **7**, 405-413(2011).
17. Nagarajan, K., Prabhakara Reddy, B., Ghosh, S., Ravisankar, G., Mohandas, K. S., Kamachi Mudali, U., Kutty, K. V. G., Kasi Viswanathan, K. V., Anand Babu, C., Kalyanasundaram, P., Vasudeva Rao, P. R. and Raj, B., "Development of Pyrochemical Reprocessing for Spent Metal Fuels," *Energy Procedia*, **7**, 405-413(2011).
18. Goff, K. M., Wass, J. C., Marsden, K. C. and Teske, G. M., "Electrochemical Reprocessing of Used Nuclear Fuel," *Nucl. Eng. Technol.*, **43**, 335-342(2011).
19. Lee, H., Park, G.-I., Kang, K.-H., Hur, J.-M., Kim, J.-G., Ahn, D.-H., Cho, Y.-Z. and Kim, E. H., "Pyroprocessing Technology Development at KAERI," *Nucl. Eng. Technol.*, **43**, 317-328(2011).
20. Chen, G. Z., Fray, D. J. and Farthing, T. W., "Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride," *Nature*, **407**, 361-364(2000).
21. Yasuda, K., Nohira, T., Hagiwara, R. and Ogata, Y. H., "Direct Electrolytic Reduction of Solid SiO<sub>2</sub> in Molten CaCl<sub>2</sub> for the Production of Solar Grade Silicon," *Electrochim. Acta*, **53**, 106-110(2007).
22. Jeong, S. M., Jung, J. Y., Seo, C. S. and Park, S. W., "Characteristics of An Electrochemical Reduction of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for the Preparation of Metallic Tantalum in a LiCl-Li<sub>2</sub>O Molten Salt," *J. Alloy Compd.*, **440**, 210-215(2007).
23. Wang, S. I., Haarberg, G. M. and Kvalheim, E., "Electrochemical Behavior of Dissolved Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Molten CaCl<sub>2</sub>-KF," *J. Iron Steel Res.*, **16**, 48-51(2008).
24. Gibilaro, M., Pivato, J., Cassayre, L., Massot, L., Chamelot, L. P. and Taxil, P., "Direct Electroreduction of Oxides in Molten Fluoride Salts," *Electrochim. Acta*, **56**, 5410-5415(2011).
25. Wang, D., Qiu, G., Jin, X., Hu, X. and Chen, G. Z., "Electrochemical Metallization of Solid Terbium Oxide," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2384-2388(2006).
26. Yan, X. Y. and Fray, D. J., "Production of Niobium Powder by Direct Electrochemical Reduction of Solid Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in a Eutectic CaCl<sub>2</sub>-NaCl Melt," *Metall. Mater. Trans. B.*, **33**, 685-693(2002).
27. Xu, Q., Deng, L.-Q., Wu, Y. and Ma, T., "A Study of Cathode Improvement for Electro-deoxidation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in a Eutectic CaCl<sub>2</sub>-NaCl Melt at 1073K," *J. Alloy Compd.*, **396**, 288-294(2005).
28. Jeong, S. M., Yoo, H. Y., Hur, J.-M. and Seo, C.-S., "Preparation of Metallic Niobium from Niobium Pentoxide by An Indirect Electrochemical Reduction in a LiCl-Li<sub>2</sub>O Molten Salt," *J. Alloy Compd.*, **452**, 27-31(2008).
29. Chen, G. Z., Gordo, E. and Fray, D. J., "Direct Electrolytic Preparation of Chromium Powder," *Metall. Mater. Trans. B.*, **35**, 223-233(2004).
30. Gordo, E., Chen, G. Z. and Fray, D. J., "Toward Optimisation of Electrolytic Reduction of Solid Chromium Oxide to Chromium Powder in Molten Chloride Salts," *Electrochim. Acta*, **49**, 2195-2208(2004).
31. Claux, B., Serp, J. and Fouletier, J., "Electrochemical Reduction of Cerium Oxide Into Metal," *Electrochim. Acta*, **56**, 2771-2780 (2011).
32. Abdelkader, A. M., Tripuraneni Kilby, K., Cox, A. and Fray, D. J., "DC Voltammetry of Electro-deoxidation of Solid Oxides," *Chem. Rev.*, **113**, 2863-2886(2013).
33. Wang, D., Jina, X. and Chen, G. Z., "Solid State Reactions: An Electrochemical Approach in Molten Salts," *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C*, **104**, 189-234(2008).
34. Hur, J.-M., Seo, C. S., Hong, S. S., Kang, D. S. and Park, S. W.,

- "Metallization of  $U_3O_8$  Via Catalytic Electrochemical Reduction with  $Li_2O$  in  $LiCl$  Molten Salt," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **80**, 217(2003).
35. Jeong, S. M., Park, S.-B., Hong, S.-S., Seo, C.-S. and Park, S.-W., "Electrolytic Production of Metallic Uranium from  $U_3O_8$  in a 20 kg-batch Scale Reactor," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **268**, 349-356 (2006).
  36. Park, S. B., Park, B. H., Jeong, S. M., Hur, J. M., Seo, C.-S., Choi, S.-H. and Park, S. W., "Characteristics of An Integrated Cathode Assembly for the Electrolytic Reduction of Uranium Oxide in a  $LiCl$ - $Li_2O$  Molten Salt," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **268**, 489-495(2006).
  37. Hur, J.-M., Kim, T.-J., Choi, I.-K., Do, J. B., Hong, S.-S. and Seo, C.-S., "Chemical Behavior of Fission Products in the Petrochemical Process," *Nucl. Technol.*, **162**, 192-198(2008).
  38. Sakamura, Y., Kurata, M. and Inoue, T., "Electrochemical Reduction of  $UO_2$  in Molten  $CaCl_2$  or  $LiCl$ ," *J. Electrochem. Soc.*, **153**, D31-D39(2006).
  39. Sakamura, Y., Omori, T. and Inoue, T., "Application of Electrochemical Reduction to Produce Metal Fuel Material From Actinide Oxides," *Nucl. Technol.*, **162**, 169-178(2008).
  40. Herrmann, S. D., Li, S. X., Simpson, M. F. and Phongikaroon, S., "Electrolytic Reduction of Spent Nuclear Oxide Fuel as Part of an Integral Process to Separate and Recover Actinides from Fission Product," *Sep. Sci. Technol.*, **41**, 1965-1983(2006).
  41. Herrmann, S. D., Li, S. X. and Simpson, M. F., "Electrolytic Reduction of Spent Light Water Reactor Fuel: Bench-scale Experiment Results," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **44**, 361-367(2007).
  42. Herrmann, S. D. and Li, S. X., "Separation and Recovery of Uranium Metal From Spent Light Water Reactor Fuel Via Electrolytic Reduction and Electrefining," *Nucl. Tech.*, **171**, 247-265(2010).
  43. Choi, E.-Y., Lee, J. W., Park, J. J., Hur, J.-M., Kim, J.-K., Jung, K. Y. and Jeong, S. M., "Electrochemical Reduction Behavior of a Highly Porous SIMFUEL Particle in a  $LiCl$  Molten Salt," *Chem. Eng. J.*, **207-208**, 514-520(2012).
  44. Choi, E.-Y., Kim, J.-K., Im, H.-S., Choi, I.-K., Na, S.-H., Lee, J. W., Jeong, S. M. and Hur, J.-M., "Effect of the  $UO_2$  form on the Electrochemical Reduction Rate in a  $LiCl$ - $Li_2O$  Molten Salt," *J. Nucl. Mater.*, **437**, 178-187(2013).
  45. Choi, E.-Y., Won, C. Y., Cha, J.-S., Park, W., Im, H.-S., Hong, S. S. and Hur, J.-M., "Electrochemical Reduction of  $UO_2$  in  $LiCl$ - $Li_2O$  Molten Salt Using Porous and Nonporous Anode Shrouds," *J. Nucl. Mater.*, **444**, 261-269(2014).
  46. Choi, E.-Y., Hur, J.-M., Choi, I.-K., Kwon, S. G., Kang, D.-S., Hong, S. S., Shin, H.-S., Yoo, M. A. and Jeong, S. M., "Electrochemical Reduciton of Porous 17 kg Uranium Oxide Pellets by Selection of an Optimal Cathode/anode Surface Area Ratio," *J. Nucl. Mater.*, **418**, 87-92(2011).