

Li₂O-LiCl 용융염에서의 다공성 양극 슈라우드를 이용한 1 kg 우라늄산화물의 전해환원

최은영* · 이정 · 전민구 · 이상권 · 김성욱 · 전상채 · 이주호 · 허진목

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989-111

(2015년 7월 20일 접수 : 2015년 8월 17일 수정 : 2015년 8월 25일 채택)

Electrolytic Reduction of 1 kg-UO₂ in Li₂O-LiCl Molten Salt using Porous Anode Shroud

Eun-Young Choi*, Jeong Lee, Min Ku Jeon, Sang-Kwon Lee, Sung-Wook Kim,
Sang-Chae Jeon, Ju Ho Lee, and Jin-Mok Hur

Korea Atomic Energy Research Institute, Daedok-daero 989-111, Yuseong-gu, Daejeon, 305-353, Republic of Korea

(Received July 20, 2015 : Revised August 17, 2015 : Accepted August 25, 2015)

초 록

사용후핵연료 재활용을 위한 피로프로세싱의 전해환원 공정에서는 Li₂O-LiCl 용융염을 전해질로 사용하며 금속산화물 형태의 사용후핵연료를 음극, 백금을 양극으로 사용하여 금속전환체를 제조한다. 따라서, 음극에서는 금속산화물이 금속으로 전환되는 환원반응으로 인해 산소 이온이 생성되고, 양극에서는 그 산소이온이 산소 가스가 되는 산화반응이 발생한다. 650°C의 운전 온도에서 발생하는 양극의 산소 가스로 인한 금속 재질 장치의 부식을 막기 위해 양극을 둘러싸는 슈라우드(shroud)를 사용해 산소 가스를 포집하여 전해질로의 확산을 막는 동시에 장치 외부로 배출되도록 한다. 기존에는 슈라우드 자체의 부식과 산소 가스의 염 내 확산을 방지하기 위하여 세라믹을 사용하였으나 비다공성 재질로 인해 산소 이온의 백금 표면으로의 이동 경로를 제한하여 공정의 속도를 좌우하는 전류 크기를 낮춘다는 문제점이 있었다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 스테인레스 스틸 mesh로 구성된 다공성 슈라우드의 사용이 수 그램 규모 실험을 통해 제안된 바 있다. 본 연구에서는 킬로그램 규모의 우라늄산화물 전해환원 운전을 통해 다공성 슈라우드의 안정성을 확인하고자 하였다. 음극의 우라늄산화물로는 크기 1~4 mm, 밀도 10.30~10.41 g/cm³의 파쇄 펠렛 1 kg이 사용되었으며, 백금 전극과 다공성 슈라우드가 포함된 양극 모듈을 사용하였다. 전해환원 종료 후 음극에서 우라늄 금속이 성공적으로 얻어졌으며, 백금 양극 및 다공성 슈라우드도 손상 없이 안정하게 사용되었다. 650°C에서의 LiCl의 점도와 동일한 물과 에틸렌글리콜의 혼합물에서 산소 가스를 주입하여 확인 결과 산소 버블이 다공성 슈라우드 외부로 유출되는 것은 관찰되지 않았다.

Abstract : The platinum anode for the electrolytic reduction process is generally surrounded by a nonporous ceramic shroud with an open bottom to offer a path for O₂ gas produced on the anode surface and prevent the corrosion of the electrolytic reducer. However, the O²⁻ ions generated from the cathode are transported only in a limited fashion through the open bottom of the anode shroud because the nonporous shroud hinders the transport of the O²⁻ ions to the anode surface, which leads to a decrease in the current density and an increase in the operation time of the process. In the present study, we demonstrate the electrolytic reduction of 1 kg-uranium oxide (UO₂) using the porous shroud to investigate its long-term stability. The UO₂ with the size of 1~4 mm and the den-

*E-mail: eychoi@kaeri.re.kr

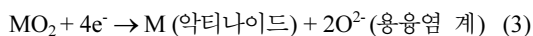
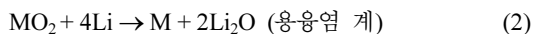
sity of 10.30~10.41 g/cm³ was used for the cathode. The platinum and 5-layer STS mesh were used for the anode and its shroud, respectively. After the termination of the electrolytic reduction run in 1.5 wt.% Li₂O-LiCl molten salt, it was revealed that the U metal was successfully converted from the UO₂ and the anode and its shroud were used without any significant damage.

Keywords : electrolytic reduction, molten salt, uranium oxide, anode shroud

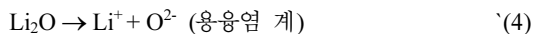
1. 서 론

원자력발전소에서 연소된 후 발생한 핵연료인 사용후핵연료에 남아있는 우라늄 등의 유용 물질을 에너지 자원으로 재활용 할 수 있는 기술 중 하나로 파이로프로세싱(pyroprocessing)이 주목 받고 있다. 파이로프로세싱은 핵연료를 화학적으로 녹이지 않고 고온 용융염 매질에서 전기화학적 방법으로 핵물질을 분리하고 플루토늄이 단독으로 추출되지 않아 핵확산 저항성이 높다는 특징이 있다. 파이로프로세싱의 세부공정으로는 사용후핵연료 집합체를 해체, 탈피복 등의 가공을 하는 전처리 공정, 산화물형태의 사용후핵연료를 금속으로 전환시키는 전해환원 공정, 우라늄을 선택적으로 회수하는 전해정련 공정, 전해정련 후 용융염에 남아있는 우라늄 및 초우라늄 원소들을 회수하는 전해제련 공정, 염 폐기물 재생 공정 및 핵연료 제조 공정으로 나누어진다. 이러한 연계 과정을 통해 제조된 금속 핵연료는 최종적으로 미래형 원자로인 소듐냉각고속로(sodium cooled fast reactor)의 연료로 사용될 수 있다.¹⁻³³⁾

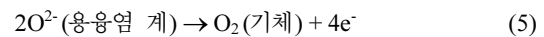
고온 용융염에서 고체산화물을 순수 고체나 고체 합금으로 제조하는 FFC(Fray-Farthing-Chen) Cambridge process에 리튬 금속과의 화학 반응을 결합하여 발전되어 온 파이로프로세싱 전해환원 공정의 주요 반응 메커니즘은 다음과 같다. 전해질은 650°C의 Li₂O-LiCl 용융염을 사용하며, 음극은 바스켓에 담겨진 금속산화물을, 양극으로는 백금 등을 사용한다. 전압 또는 전류를 인가하면 음극에서는 다음과 같은 반응이 일어난다.



반응식 (2)를 통해 생성된 Li₂O는 다음과 같이 LiCl 용융염에서 이온화된다.



백금 양극에서는 다음과 같이 산소이온이 산화되어 산소가스가 발생된다.



한국원자력연구원은 파이로프로세싱의 실용화를 위해 공정 장치 scale-up을 위한 연구를 진행하여 왔다. 공정 scale-up을 위해서는 최적화된 장치의 설계뿐 아니라 장치 요소 및 운전 조건이 효율에 미치는 영향도 연구되어야 한다. 전해환원의 공정 속도를 좌우하는 핵심 요소는 음극바스켓에서 발생한 산소이온(O²⁻)이 전해질을 지나 양극에서 산소가스(O₂)가 되는 반응 속도이다(반응식 2~5). 전해환원공정에서 이 반응에 영향을 미치는 인자는 Li₂O 농도,³⁴⁾ 원료입자(금속산화물)의 밀도 및 크기 등의 형태,^{35,36)} 전극의 면적³⁷⁾ 및 산소가스를 포집하는 양극 주위의 슈라우드(shroud)의 형태 등이다.³⁸⁾

양극 슈라우드란 Fig. 1에서 보는 바와 같이 백금 양극을 둘러싸며 백금 표면에서 발생한 산소가스가 전해질로 유출되지 않고 배기 시스템을 통해 장치 외부로 유출될 수 있도록 하는 원통형의 튜브를 말한다. 양극 슈라우드가 전해환원 속도에 미치는 영향을 조

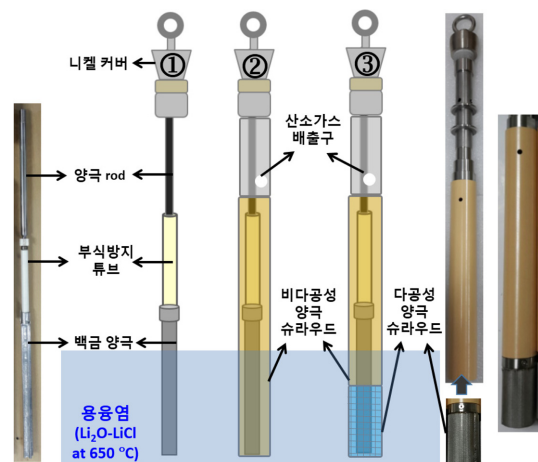


Fig. 1. Schematic diagram of anode module: j Pt anode, Ni rod and Ni cover (no shroud), k nonporous shroud and l porous shroud.

사한 기존 연구에서,³⁸⁾ 우리는 세라믹 형태의 비다공성 슈라우드에 비해 스테인레스 스틸(stainless steel, STS) mesh 형태의 다공성 슈라우드 사용 시 음극에서 발생한 산소이온이 양극 표면으로 이동이 보다 원활하고 더 넓은 양극 면적에서 산화 반응이 일어날 수 있기 때문에 전류 크기가 2배 정도 커서 공정 속도를 높일 수 있다는 사실을 확인하였다. 이 사전 연구에서 사용된 우라늄산화물(UO_2)은 실험 당 20 g으로 bench-scale 규모였기 때문에 전해환원에 의해 발생하는 전류의 크기도 작고, 운전 시간도 2 시간 이내로 짧아 scale-up 장치에서 적용이 가능한지 판단하는데 어려움이 있었다. 따라서, 본 연구에서는 규모가 확장된 장치에서 1 kg 우라늄산화물의 전해환원 운전을

통해 다공성 슈라우드의 scale-up 장치에서의 적용 가능성을 시험하고자 하였다.

2. 실험

전해환원 장치는 Ar 분위기 글러브박스 (glove box)에서 수행하였다 (Fig. 2a). 글러브박스 내부의 수분 및 산소 농도는 각각 1, 10 ppm 이하로 유지되었다. 전해질로는 Li_2O (99.5% purity, Alfa Aesar)- $LiCl$ (99% purity, Alfa Aesar) 6 kg이 사용되었다. 전해환원 장치는 염을 담은 내부반응기(Fig. 2b), 염 가열 및 온도 유지를 위한 히터(Fig. 2c), 단열 및 전극의 염내 고정을 위한 플랜지 (flange, Fig. 2d)로

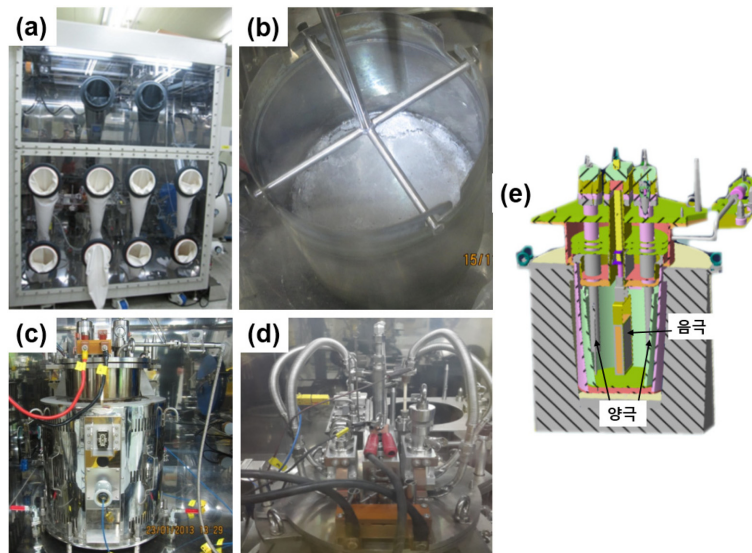


Fig. 2. Experimental set-up for electrolytic reduction: (a) glove box, (b) STS crucible containing Li_2O - $LiCl$ salt, (c) outer view of the electrolytic reducer, (d) top flange and (e) cross-sectional drawing.

Table 1. List of the STS wire mesh of the cathode basket and anode shroud used for the present study

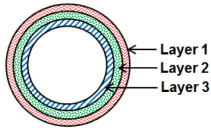
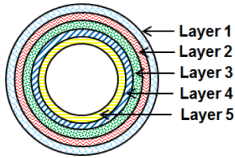
Electrode	Mesh structure of the basket	1 st layer (Outer layer)	2 nd layer (Fine mesh-control layer)	3 rd layer	4 th layer	5 th layer
Cathode		20 mesh	325 mesh	100 mesh	None	None
Anode shroud		30 mesh	325 mesh	40 mesh	20 mesh	16 mesh

Table 2. Specifications of various STS wire meshes in the cathode basket and anode shroud used for the present study

Mesh No.	Opening size [mm]	Percentage of open area [%]	Wire thickness [mm]
16 Mesh	1.13	50	0.450
20 Mesh	0.864	46	0.400
30 Mesh	0.535	41	0.305
40 Mesh	0.381	38	0.250
100 Mesh	0.14	36	0.100
325 Mesh	0.040~0.043	30	0.035



Fig. 3. Photograph of the fresh UO₂ particles.

구성된다. 음극바스켓은 20-325-100 mesh로 구성된 스테인레스 스틸 (STS, stainless steel 316L) 3중 mesh를 사용하고(Table 1), 여기에 담기는 UO₂는 크기 1~4 mm, 밀도 10.30~10.41 g/cm³의 파쇄 펠렛이 사용되었으며 Fig. 3은 그 사진을 보여주고 있다. Bench-scale 규모에서 수행한 사전 실험³⁸⁾과는 달리 양극을 2개 사용하고 그 사이에 음극을 배치하는 전극 배열을 사용하였다 (Fig. 2e). Fig. 1은 본 연구에서 사용된 양극 모듈의 모식도와 사진을 보여주고 있다. 백금 양극에는 통전을 위한 니켈(Ni) rod를 용접하여 연결하였으며 그 상부는 플랜지의 상부에서 덮개 역할을 하는 니켈 커버를 볼팅하여 연결하였다(Fig. 1①). 다공성 슈라우드와 전류 대조 실험을 위해 사용된 비다공성 양극 슈라우드는 MgO(3 wt.%)로 안정화된 ZrO₂ (MgO-ZrO₂)세라믹이 사용되었다(Fig. 1②). 다공성 슈라우드는 MgO-ZrO₂ 세라믹 하단의 염에 잠기는 높이에 맞추어 325 mesh가 포함된 STS(316L) 5중 mesh(Poroplate)를 연결하여 사용하였다(Fig. 1③). 본 연구에서 사용된 음극 바스켓과 다공성 슈라우드를 구성하는 mesh의 구체적인 사양을 Table 2에 정리하였다. 음극 바스켓과 다공성 슈라우드에 공통으로 사용된 최소 기공 사이즈(opening size, 0.040~0.043 mm)를 갖는 325 mesh는 전체 면적의 30%가 와이어 사이에 열

려 있는 구조여서 산소 이온의 이동이 원활할 것으로 판단되었다. 기준전극으로는 Li-Pb (32 mol% Li)를 다공성 MgO 튜브(내경 5 mm)에 넣고 Ta wire(φ 5 mm)를 Li-Pb에 닿도록 연결하여 사용하였다.³⁴⁾ 전극은 플랜지 상부에 홀더를 이용해 장착하여 고정 한 후 내부반응기의 염과 함께 서서히 가열되도록 하였다. 상온에서 12시간만에 650°C에 도달하도록 설정하여 가열한 후 염이 녹으면 전극을 염 내에 장입한 후 플랜지 상단의 구리 재질의 버스바 (bus-bar)로 연결한 power supply (Agilent 6671A)을 이용해 정전압으로 운전하여 전해환원을 수행하였다. 정전압에 의해 변화하는 음극의 전위는 디지털 멀티미터를 활용하여 (Agilent, 34405A) 관찰하고 사용된 UO₂가 요구하는 이론 전하량의 150%를 가한 후 운전을 종료하였다. 양극의 산소가 발생 여부는 글러브 박스 밖에 있는 쿨드트랩 및 펌프를 지나 연결된 산소 센서를 이용해 확인하였다.

전해환원 운전 종료 후에는 전극을 염 밖으로 꺼낸 후 냉각시켜 음극과 백금 양극 및 슈라우드의 상태를 관찰하고, 내부반응기 내의 염을 STS rod를 이용하여 샘플링 한 후 Li₂O 농도 변화를 확인하였다. Li₂O 농도는 autotitrator (G20, Mettler Toledo)를 활용하여 측정하였으며, 금속전환체의 샘플링은 음극바스켓 상부를 임의로 선택하여 분석하였다. 금속전환율은 열중량 측정장치 (thermogravimetric analyzer (TG/DSC 1, Mettler Toledo))를 이용하여 분석하였다. 다공성 슈라우드 변화는 주사전자현미경 (scanning electron microscope (SEM, Hitachi, SU-8010)) 을 이용하여 관찰하였다.

다공성 양극 슈라우드 사용시 슈라우드를 재료인 mesh의 구멍(opening)을 통한 산소 가스의 유출 여부 확인이 요구된다. 고온의 운전 온도로 인해 전해환원공정 운전 중 슈라우드 주변의 관찰은 어렵기 때문에, 이를 간접적으로 파악하기 위해 상온에서 다공성 슈라우드 내부에 산소 가스를 주입하여 슈라우드 외부로 산소 버블 유출 여부를 관찰할 수 있는 실험 장치를 설치하였다(Fig. 4). 이 다공성 슈라우드 상부에 구멍이 있는 고무 stopper를 설치하고, stopper의 구멍을 통해 끝에 기포 발생을 위해 필터를 연결한 파이렉스 튜브를 삽입하였다. 주입된 산소 가스는 다공성 슈라우드 하단 이외에도 상부에 ‘T’ 자 형태로 연결된 배기 가스 파이프에 연결한 튜브를 통해 water bath로 빠져나갈 수 있게끔 하여 산소 가스의 이동 경로를 확인할 수 있도록 하였다. 다공성 슈라우드는 650°C LiCl의 점도 (1.52 mPaBs)와 유사하도록 79.5 wt%의 물과 20.5 wt%의 에틸렌 글리콜 (ethylene glycol, EG)의 혼합 용액 2 L에 잠기게 하고 고정하였다. 산

소 가스의 유량은 324 mL/min으로 설정하였는데, 이는 650°C, 30 A 전류 조건에서 발생하는 산소의 이론 양이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1의 ①에서 보는 바와 같이 양극의 통전부는 하단부터 상단의 순으로 백금 양극, 니켈 재질의 양극 rod 및 버스 바와 접촉되는 동시에 플랜지의 포트(port)를 덮는 니켈 커버로 구성되어 있다. 이와 같이

구성된 양극 통전부에 걸리는 전압강하를 확인하고자, 전해환원 사용 전에 상온의 공기 중에서 power supply를 이용해 니켈 커버 끝단의 원형 고리와 백금 사이에 60 A의 정전류를 가하여 나타나는 전압강하를 multimeter를 이용하여 측정하였다. Fig. 5에 각 구간별 전압강하를 표기하였으며, 총 전압강하는 그 총합보다 약간 높은 0.073 V로 나타났다. 이를 통해 전해환원 공정 중 가하는 셀 (cell) 전위 대비 양극에서의 전압 강하는 크지 않을 것으로 예측되었다.

다공성 슈라우드 양극 모듈을 사용한 1 kg의 UO₂ 전해환원의 본격 운전을 수행하기 전에 슈라우드를 사용하지 않는 경우와 비다공성 슈라우드를 사용하는 경우에 나타나는 전류 크기를 비교하기 위한 실험을 수행하였다. 1 kg의 UO₂ 가 담긴 바스켓을 공통의 음극으로 사용하고 1.0 wt.% Li₂O-LiCl의 염에서 3.2 V의 셀 전위를 가하여 나타나는 전류를 모니터링 하였다. 정전압을 인가한다 하더라도 전해환원 운전 중에 나타나는 전류크기 큰 변화를 보이지 않기 때문에 양극 모듈을 바꾸어 가며 5분간 측정하여 평균 값을 계산하였다. Table 3에서 보이는 바와 같이 다공성 슈라우드를 이용해서 슈라우드 미사용시 (17.9 A) 대비 약 90%에 이르는 전류크기(16.2 A)를 보이는 것으로 확인되었으며, 이는 비다공성 슈라우드 (8.5 A) 에 비해

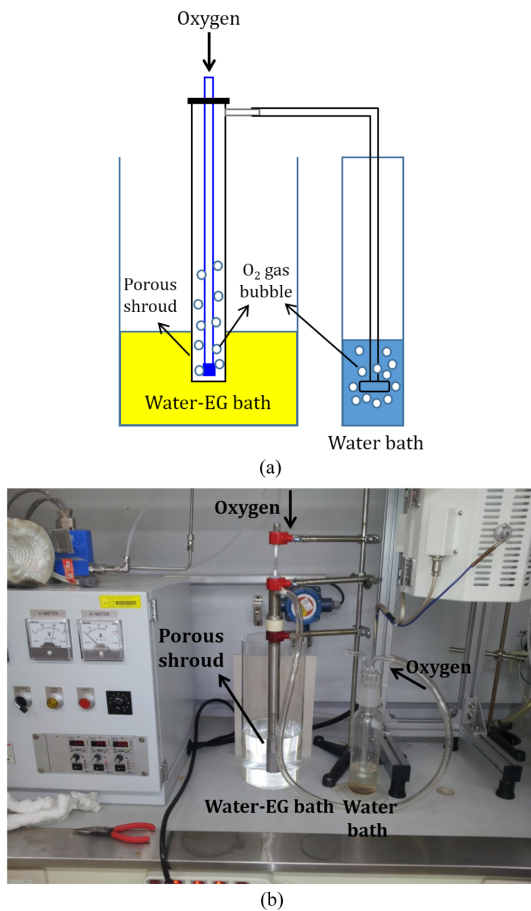


Fig. 4. Experimental set-up for O₂ gas leak test of the porous shroud: (a) schematic diagram, (b) photograph of the equipment.

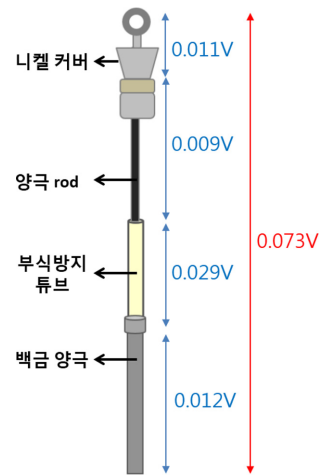


Fig. 5. Voltage drops measured between various points of the anode at room temperature under air (the applied current-60 A).

Table 3. The averaged current values obtained during the 5 min-constant voltage (3.2 V) electrolysis using various anode shrouds (the used cathode - 1 kg of UO₂)

양극 모듈 타입	①슈라우드 미사용	②비다공성 슈라우드	③다공성 슈라우드
3.2 V 의 셀 전압 인가시 발생 전류	17.9 A	8.5 A	16.2 A
	(1.0 wt.%Li ₂ O-LiCl at 650°C 측정)		

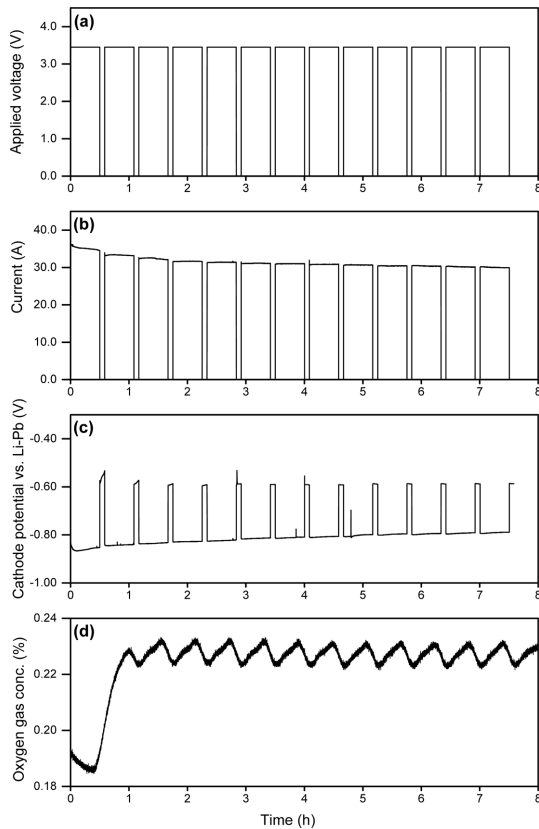


Fig. 6. Plots from the electrolytic reduction run: (a) the cell voltage–time, (b) the current–time, (c) the cathode potential–time and (d) O₂ gas concentration–time.

2배 정도의 크기에 해당하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 bench-scale (우라늄산화물 20 g 규모) 실험에서 얻었던 기존 실험 결과와 일치한다.³⁸⁾

다공성 슈라우드를 포함한 양극 모듈과 1 kg의 UO₂ 음극 및 기준 전극을 장입한 후 온도가 650°C에 도달하면 정전압을 가하여 전해환원 공정 본 운전을 수행하였으며, 측정된 데이터의 일부를 Fig. 6에 나타내었다. 3.4 V의 셀 전위를 가해주었을 때 피드스루를 통해 발생하는 전압 강하가 있어 실제로 양극과 음극 상단에 걸리는 셀 전위는 3.2 V로 파악되었다(Fig. 6a). 음극 전위는 Li-Pb 기준전극 대비 -0.80 V로 나타났고(Fig. 6c), 이는 음극 전위에서 Li 금속이 생성되는 반응 (반응식 1)이 생성되는 전위에 해당한다. 정전압에 의해 양극과 음극 사이에 흐르는 전해 전류는 30~35 A 정도였다(Fig. 6b). 반응 중간에 일정 간격을 두고 회로를 열어 과도한 Li 금속 생성을 방지하고, 생성된 Li 금속이 화학적 반응을 통해서 환원 반응 (반응식 2)이 일어날 수 있도록 하였다. 셀 전위의 운전과

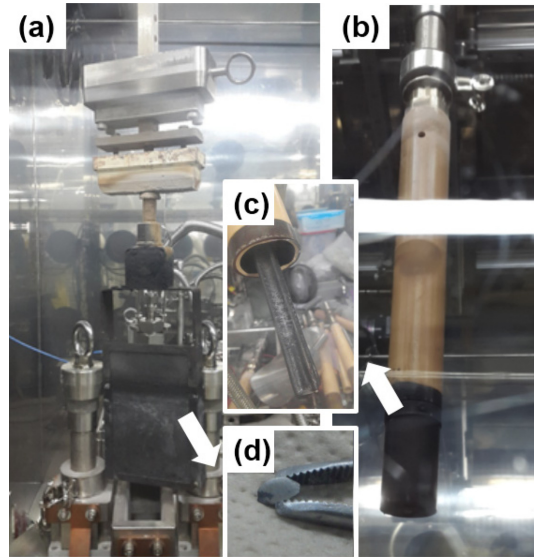


Fig. 7. Photographs of the electrodes after the termination of the electrolytic reduction run: (a) cathode basket, (b) anode module, (c) platinum anode and (d) the reduction product sampled from the cathode basket.

중단에 따라 양극에서 발생한 산소가스의 유량 변화가 산소 센서를 통해 확인되었다(Fig. 6d). 산소 센서에 모니터링되는 산소 가스는 전해환원 운전 후 약 20 분 후에 정상 측정이 시작되어 셀 전위의 on-off에 따라 산소 가스의 양도 이에 상응하는 변화량을 보였다. 1 kg의 UO₂가 완전히 U금속이 되는데 요구되는 이론적인 전하량 대비 150%를 가하고 운전을 종료 한 후 전극을 모두 염 밖으로 빼내어 관찰 분석하였다.

Fig. 7a는 전해환원 운전 후 촬영된 음극 바스켓의 사진을 보여주고 있다. 음극 바스켓 상부에서 금속환원체를 샘플링 한 후 사포를 이용해 표면을 간 후 촬영한 사진을 Fig. 7d에서 볼 수 있다. 갈색을 보이는 UO₂와는 달리 전해환원을 통해 얻어진 금속환원체는 은회색을 띠는 것을 관찰할 수 있었으며(Fig. 7d), TG를 통해 측정된 금속환원율은 99.5%임이 확인되었다. 이를 통해 다공성 양극 슈라우드를 이용하여 성공적으로 UO₂의 U금속으로의 전환이 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있었다. 전해환원 후 LiCl염 내 Li₂O의 농도도 1.3 wt.%로 초기 1.5 wt.%에 비하여 큰 변화를 보이지 않았다. Fig. 7b에서 볼 수 있는 바와 같이 다공성 슈라우드가 사용된 양극 모듈은 염에 잠긴 부분의 색상을 제외하고는 변화가 없었으며 백금의 손상도 관찰되지 않았다(Fig. 7c). 육안으로 확인하기 어려운 다공성 슈라우드의 미세 손상 여부를 관찰하기 위하여 절단 후 SEM 분석 한 결과 사용 전 mesh (Fig. 8a,b)와 비교한 결과 슈라우드가 bulk 염

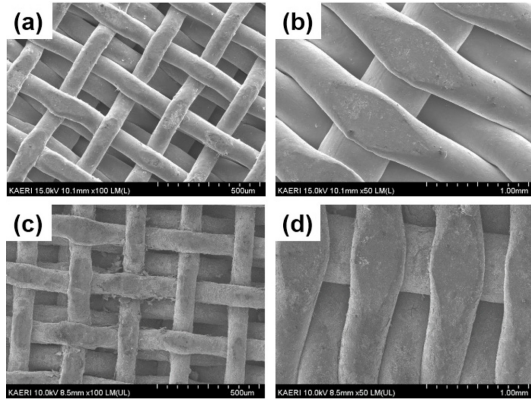


Fig. 8. SEM images of the anode porous shroud: (a) 30 mesh before the use (direction of the bulk salt), (b) 16 mesh before the use (direction of the Pt anode), (c) 30 mesh after the use (direction of the bulk salt) and (d) 16 mesh after the use (direction of the Pt anode).

을 향하는 외부 30 mesh(Fig. 8c)와 백금을 향하는 내부 16 mesh(Fig. 8d)에서 wire의 두께 변화나 부식 등은 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 금속 mesh 재질의 다공성 슈라우드가 염 내에서 안정하고, 부식이 없음을 의미하며, bench-scale (우라늄산화물 20 g 규모) 실험에서 얻었던 기존 실험 결과와 일치한다.³⁸⁾ 양극 표면에서 산소 가스가 버블 (bubble) 형태로 발생하여 배기 라인이 있는 상부로 이동하기 전에 슈라우드 내부에서 확산이 있음에도 불구하고 염 내에서는 슈라우드의 금속 재료에는 영향을 미치지 않은 것으로 보인다. 단, 슈라우드 내부의 염-가스 계면의 상부를 지나가는 경로는 고온의 산소가스의 유로가 되므로 부식 가능성이 큰 영역이기 때문에 산소 가스 발생부는 세라믹 재료인 MgO- ZrO₂를 사용하여 부식이 방지되었다.

다공성 양극 슈라우드를 구성하는 mesh의 구멍 (opening)을 통한 산소 가스의 유출 여부를 확인하기 위하여 Fig.9와 같이 650°C에서의 LiCl의 점도와 유사한 물과 에틸렌 글리콜 혼합 용액에 잠긴 슈라우드에 324 mL/min의 속도로 산소 가스를 주입하여 외부에서 산소 가스 유출 여부를 관찰하였다. Fig. 9b에서 보는 바와 같이 산소의 주입으로 인해 water bath에 연결된 가스 라인에서는 산소 기포가 발생되더라도 불구하고 다공성 슈라우드 외부로는 산소 버블이 유출이 관찰되지 않았다(Fig. 9a). 이는 Table 2에서 확인할 수 있는 바와 같이 325 mesh의 opening size가 0.040~0.043 mm에 불과하고 open area도 전체의 30% 수준이므로 발생한 백금 양극 표면에서 발생한 산소 버블이 mesh 사이로 빠져나가기 보다는 상부의 기상으로 이동하기 때문으로 사료된다. 따라서 전해환

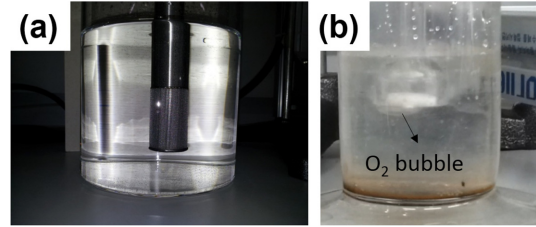


Fig. 9. Photographs of O₂ gas leak test: (a) the porous shroud in water (79.5 wt.%)–ethylene glycol (20.5 wt.%) mixture (b) the O₂ gas bubble from the Pyrex tube.

원 공정 중에 발생하는 산소 가스가 다공성 슈라우드 외부로 산소 가스가 유출되어 장치의 부식을 유발할 가능성은 낮을 것으로 판단되었다.

4. 결 론

STS 5중 mesh로 구성된 다공성 양극 슈라우드를 이용하여 1.5 wt.% Li₂O-LiCl 염에서 1 kg의 우라늄 산화물 전해환원공정을 수행하였다. 전해환원공정 후 음극에서 우라늄금속의 생성을 확인할 수 있었으며, 백금 양극 및 다공성 양극 슈라우드의 손상없이 안정하게 사용되었음을 확인할 수 있었다. 다공성 슈라우드의 mesh내 구멍을 통한 산소 가스의 유출여부를 확인하기 위하여 상온에서 650°C에서의 LiCl의 점도와 동일한 물과 에틸렌글리콜의 혼합물에서 산소 가스를 주입하여 확인한 결과 산소 버블의 슈라우드 밖 유출은 관찰되지 않았다. 본 실험을 통해 다공성 양극 슈라우드의 사용은 비다공성 슈라우드 대비 높은 전류를 얻을 수 있을 뿐 아니라, 산소 가스의 유출 가능성도 낮은 것으로 확인할 수 있었다. 따라서, 공학규모 전해환원 장치 설계에도 다공성 슈라우드의 도입 가능할 것으로 판단된다.

5. 사 사

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (원자력연구개발사업, 2012M2A8A5025697).

References

1. IAEA, International Status and Prospects of Nuclear Power (2008).
2. IAEA, Spent Fuel Reprocessing Options, IAEA-TECDOC-1587 (2008).
3. J. L. Willit, W. E. Miller and J. E. Battles, 'Electrorefining of uranium and plutonium - a literature

- review' *J. Nucl. Mater.*, **195**, 229 (1992).
- J. J. Laidler, J. E. Battles, W. E. Miller, J. P. Ackerman and E. L. Carls, 'Development of pyroprocessing technology' *Prog. Nucl. Energ.*, **31**, 131 (1997).
 - R. W. Benedict and H. F. McFarlane, 'EBR-II spent fuel treatment demonstration project status' *Radwaste Magazine*, **5**, 23 (1998).
 - E. J. Karell and K. V. Gourishankar, 'Separation of actinides from LWR spent fuel using molten salt based electrochemical process' *Nucl. Technol.*, **136**, 342 (2001).
 - J. Konings, R. J. M. Serp, R. Malmbeck, J. Rebizant, C. Scheppeler and J.-P. Glatz, 'Electrochemical behavior of plutonium ion in LiCl-KCl eutectic melts' *J. Electroanal. Chem.*, **561**, 143 (2004).
 - K. M. Goff, R. W. Benedict, K. L. Howden, G. M. Teske and T. A. Johnson, "Pyrochemical treatment of spent nuclear fuel", 364, *Proc. of global 2005, Japan* (2005).
 - T. Inoue and L. Koch, 'Development of pyroprocessing and its future direction' *Nucl. Eng. Technol.*, **40**, 183 (2008).
 - M. F. Simpson and S. D. Herrmann, 'Modeling the pyrochemical reduction of spent UO₂ fuel in a pilot-scale reactor' *Nucl. Technol.*, **162**, 179 (2008).
 - J.-H. Yoo, C.-S. Seo, E.-H. Kim and H. Lee, 'A conceptual study of pyroprocessing for recovering actinides' *Nucl. Eng. Technol.*, **40**, 581 (2008).
 - S. Kitawaki, T. Shinozaki, M. Fukushima, T. Usami, N. Yahagi and M. Kurata, 'Recovery of U-Pu alloy from MOX using pyroprocess series' *Nucl. Technol.*, **162**, 118 (2008).
 - T. Koyama, Y. Sakamura, T. Ogata and H. Kobayashi, "Pyroprocess and metal fuel development for closing actinide fuel cycle with reduced waste burden", 40, *Proc. of Global 2009, France* (2009).
 - T. Murakami, K. Uozumi, Y. Sakamura, M. Iizuka, H. Ohta, T. Ogata and T. Koyama, "Recent achievements and remaining challenges on pyrochemical reprocessing in CRIEPI", *Proc. of the First ACSEPT International Workshop Lisbon, Portugal* (2010).
 - K.-C. Song, H. Lee, J.-M. Hur, J.-G. Kim, D.-H. Ahn and Y.-Z. Cho, 'Status of pyroprocessing technology development in Korea', *Nucl. Eng. Technol.*, **42**, 131 (2010).
 - T. Inoue, T. Koyama and Y. Arai, 'State of the art of pyroprocessing technology in Japan' *Energy Procedia*, **7**, 405 (2011).
 - K. Nagarajan, B. Prabhakara Reddy, S. Ghosh, G. Ravisankar, K. S. Mohandas, U. Kamachi Mudali, K. V. G. Kutty, K. V. Kasi Viswanathan, C. Anand Babu, P. Kalyanasundaram, P. R. Vasudeva Rao and B. Raj, 'Development of pyrochemical reprocessing for spent metal fuels' *Energy Procedia*, **7**, 405 (2011).
 - K. M. Goff, J. C. Wass, K. C. Marsden and G. M. Teske, 'Electrochemical reprocessing of used nuclear fuel' *Nucl. Eng. Technol.*, **43**, 335 (2011).
 - H. Lee, G.-I. Park, K.-H. Kang, J.-M. Hur, J.-G. Kim, D.-H. Ahn, Y.-Z. Cho and E. H. Kim, 'Pyroprocessing technology development at KAERI' *Nucl. Eng. Technol.*, **43**, 317 (2011).
 - G. Z. Chen, D. J. Fray and T. W. Farthing, 'Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride' *Nature*, **407**, 361 (2000).
 - K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara and Y. H. Ogata, 'Direct electrolytic reduction of solid SiO₂ in molten CaCl₂ for the production of solar grade silicon' *Electrochim. Acta*, **53**, 106 (2007).
 - S. M. Jeong, J. Y. Jung, C. S. Seo and S. W. Park, 'Characteristics of an electrochemical reduction of Ta₂O₅ for the preparation of metallic tantalum in a LiCl-Li₂O molten salt' *J. Alloy Compd.*, **440**, 210 (2007).
 - S. I. Wang, G. M. Haarberg and E. Kvalheim, 'Electrochemical behavior of dissolved Fe₂O₃ in molten CaCl₂-KF' *J. Iron Steel Res. Int.*, **16**, 48 (2008).
 - M. Gibilaro, J. Pivato, L. Cassayre, L. Massot, L. P. Chamelot and P. Taxil, 'Direct electroreduction of oxides in molten fluoride salts' *Electrochim. Acta*, **56**, 5410 (2011).
 - D. Wang, G. Qiu, X. Jin, X. Hu and G. Z. Chen, 'Electrochemical metallization of solid terbium oxide' *Angew. Chem. Int. Edit.*, **45**, 2384 (2006).
 - X. Y. Yan and D. J. Fray, 'Production of niobium powder by direct electrochemical reduction of solid Nb₂O₅ in a eutectic CaCl₂-NaCl melt' *Metall. Mater. Trans. B*, **33**, 685 (2002).
 - Q. Xu, L.-Q. Deng, Y. Wu and T. Ma, 'A study of cathode improvement for electro-deoxidation of Nb₂O₅ in a eutectic CaCl₂-NaCl melt at 1073K' *J. Alloy Compd.*, **396**, 288 (2005).
 - S. M. Jeong, H. Y. Yoo, J.-M. Hur and C.-S. Seo, 'Preparation of metallic niobium from niobium pentoxide by an indirect electrochemical reduction in a LiCl-Li₂O molten salt' *J. Alloy Compd.*, **452**, 27 (2008).
 - G. Z. Chen, E. Gordo and D. J. Fray, 'Direct electrolytic preparation of chromium powder' *Metall. Mater. Trans. B*, **35**, 223 (2004).
 - E. Gordo, G. Z. Chen and D. J. Fray, 'Toward optimisation of electrolytic reduction of solid chromium oxide to chromium powder in molten chloride salts' *Electrochim. Acta*, **49**, 2195 (2004).
 - B. Claux, J. Serp and J. Fouletier, 'Electrochemical reduction of cerium oxide into metal' *Electrochim. Acta*, **56**, 2771 (2011).
 - A. M. Abdelkader, K. Tripuraneni Kilby, A. Cox and D. J. Fray, 'DC Voltammetry of Electro-deoxidation of Solid Oxides' *Chem. Rev.*, **113**, 2863 (2013).
 - D. Wang, X. Jina and G. Z. Chen, 'Solid state reactions: an electrochemical approach in molten salts' *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **104**, 189 (2008).
 - Y. Sakamura, M. Kurata and T. Inoue, 'Electrochemical reduction of UO₂ in molten CaCl₂ or LiCl' *J. Electrochem. Soc.*, **153**, D31 (2006).

35. E.-Y. Choi, J. W. Lee, J. J. Park, J.-M. Hur, J.-K. Kim, K. Y. Jung and S. M. Jeong, 'Electrochemical reduction behavior of a highly porous SIMFUEL particle in a LiCl molten salt' *Chem. Eng. J.*, **207**, 514 (2012).
36. E.-Y. Choi, J.-K. Kim, H.-S. Im, I.-K. Choi, S.-H. Na, J. W. Lee, S. M. Jeong and J.-M. Hur, 'Effect of the UO_2 form on the electrochemical reduction rate in a LiCl- Li_2O molten salt' *J. Nucl. Mater.*, **437**, 178 (2013).
37. E.-Y. Choi, J.-M. Hur, I.-K. Choi, S. G. Kwon, D.-S. Kang, S. S. Hong, H.-S. Shin, M. A. Yoo and S. M. Jeong, 'Electrochemical reduction of porous 17 kg uranium oxide pellets by selection of an optimal cathode/anode surface area ratio' *J. Nucl. Mater.*, **418**, 87 (2011).
38. E.-Y. Choi, C. Y. Won, J.-S. Cha, W. Park, H.-S. Im, S. S. Hong and J.-M. Hur, 'Electrochemical reduction of UO_2 in LiCl- Li_2O molten salt using porous and nonporous anode shrouds' *J. Nucl. Mater.*, **444**, 261 (2014).