

LiF-BeF₂ 용융염계에서 전해제련에 의한 우라늄 회수

우문식*, 김응호, 유재형
한국원자력연구소

Recovery of Uranium in LiF-BeF₂ Molten Salt System by Electrowinning

Mun-Sik Woo*, Eung Ho Kim, Jae-Hyung Yoo
Korea Atomic Energy Research Institute

요 약

장수명핵종 소멸처리를 위한 건식분리공정에서 핵분열성물질인 우라늄을 장수명핵종과 분리할 필요가 있다. 본 실험은 LiF-BeF₂-UF₄ 용융염에서 전해제련에 의한 우라늄 금속을 분리하기 위하여 분해전압 측정하였고, 인가전압에 따른 전해특성 파악 및 반응속도를 측정하였다. 측정결과 500℃에서 UF₄와 LiF-BeF₂의 분해전압은 각각 -1.4volt와 -1.55volt이었다. 우라늄의 전착속도는 우라늄 농도가 높을수록 증가하였다.

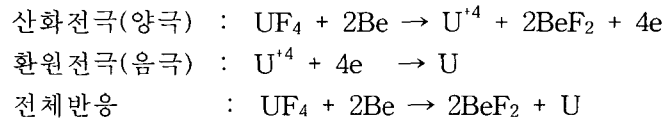
Abstract

Fissionable uranium will be separated from long-lived nuclear materials in pyroprocess for transmutation. This study was measured decomposition voltage and deposition rate on cathode of uranium in LiF-BeF₂-UF₄ molten salt by electrowinning. The result of experimental is that decomposition voltage of UF₄ and LiF-BeF₂ molten salt is -1.4 and -1.5 volt at 500℃. Deposition rate of uranium on cathode increases with increase of uranium concentration in molten salt.

1. 서 론

원자력 발전후 발생되는 장수명핵종(long-lived nuclide)을 단수명핵종(short-lived nuclide)으로 소멸처리(transmutation)하기 위하여 장수명핵종을 소멸처리로에 용융염연료(molten salt fuel) 혹은 금속연료형태로 공급하여야 한다. 이때 핵분열성 물질인 우라늄은 소멸처리과정에서 핵반응에 의한 새로운 장수명핵종을 발생시키기 때문에 소멸처리로에 공급되는 장수명핵종과 분리할 필요가 있다. 본 실험은 전해정련(electrorefining)으로 다량의 우라늄을 제거한후 장수명핵종에 존재하는 소량의 우라늄을 제거하기 위하여, 분리공정이 간단하고 2차 폐기물 발생을 최소화시킬 수 있는 전해제련(electrowinning)법을 이용하여 장수명핵종과 우라늄을 분리하였다¹⁾. 전해제련은 고온용융 상태인 용융염욕(molten salt bath)에 용융되어 있는 금속을 전극반응으로 분리하는 것이다. 본 실

험은 LiF-BeF₂ 용융염속에 UF₄를 용융시킨 용융염에 베릴륨 양극(beryllium anode)과 니켈 음극(nickel cathode)을 사용하여 음극에 U 금속을 전착(electro-deposit)시켜 분리하였다. 전극 반응은 다음과 같이 예측할 수 있다²⁾.



본 실험은 LiF-BeF₂-UF₄ 용융염에서 전해제련에 의한 우라늄 금속을 분리하기 위하여 분해전압 측정하였고, 인가전압에 따른 전해특성 파악 및 반응속도를 측정하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 시약 LiF, BeF₂, UF₄는 순도 99.95%인 Aldrich사 제품을 사용하였다. 그리고 초기 시약 및 반응기에 존재할 수 있는 산화물을 불소화 반응시켜 제거하기 위하여 순도 95%인 Shinyo Pure Chemical사의 NH₄F를 사용하였다. 또한 반응기 내부의 수분 및 반응 후 생성 기체를 배출시키고, 반응기 외부에서 수분 및 산소의 유입을 방지하기 위하여 순도 99.999%인 아르곤(Ar) 가스를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 전해제련 장치의 주요 구성부분으로는 전기로와 반응기, 아르곤 가스공급장치, 배출가스 포집장치, 진공펌프, potentiostat, PC 및 recorder등으로 구성되어 있으며, 그림 1과 같다. 외부 반응기는 type 310 S 강을 사용하였고, 내부 반응기는 고온에서 불소화합물에 내부식성이 강한 100mL nickel 용기를 사용하였다. 전극은 양극의 경우 Be 금속을 nickel basket(OD 15 x H 30mm)에 넣어 사용하였고, 음극과 기준전극은 1/4" nickel 봉(rod)을 사용하였다. Ar 가스 공급은 flowmeter를 이용하여 정량적으로 공급하였다. 외부 반응기의 온도 조절은 R-type의 열전대(thermocouple)를 사용하였고, 반응기 내부온도는 K-type Pt-100Ω 열전대를 사용하였다.

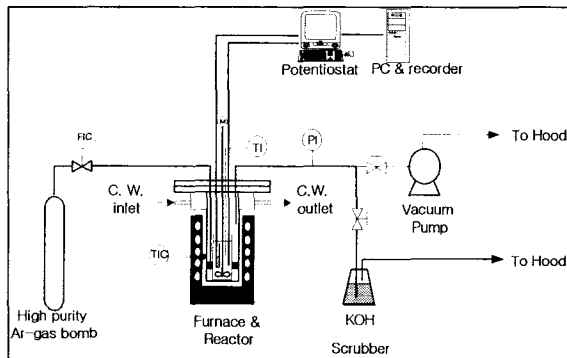


Fig.1 Schematic diagram of apparatus used in electrowinning.

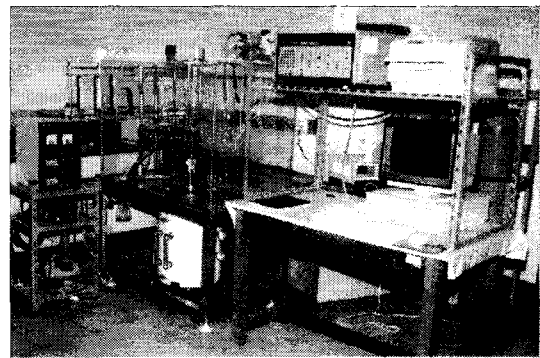


Fig.2. Photography of apparatus used in electrowinning

3. 실험방법

본 실험에서 분해전압 및 인가전압에 따른 전착특성을 파악하기 위하여 시료 조성은

LiF-BeF₂-UF₄ (70.8-28.4-0.8 mol%)이며, 시료량은 91g/batch씩 사용하였다. 용융염 제조는 내부 반응기에 용융염 시약과 NH₄F 시약을 혼합하여 넣고, 외부 반응기를 완전히 잠근 다음 350ml/min의 유량으로 Ar 가스를 공급하여 수분 및 반응가스를 배출시켰다. 그리고 전기로를 이용하여 3°C/min 속도로 500°C까지 외부 반응기를 가열하였다. 500°C까지 가열 후 1시간정도 열 속성시킨 다음 용융염에 양극을 넣었다. 그리고 1시간 후 용융염의 분해전압을 측정하였다. 이때 전극의 위치를 고정시켜 전극간의 거리는 1cm를 유지하였고 용융염에 잠기는 음극의 표면적을 4cm²가 되도록 유지하였다. 본 실험에서 분해전압을 측정하기 위하여 Perkin Elmer사의 model-273A인 potentiostat를 이용하여 순환 전압-전류법(cyclic voltammetry)으로 측정하였다. 이때 주사전위 범위; 0~-2volt, 주사 속도; 20mV/sec로 측정하였다. LiF-BeF₂-UF₄ 용융염의 전착(electrodeposition)특성을 파악하기 위하여 500°C에서 환원 전위인 인가전압(applied voltage)을 -0.8, -1.2, -1.4, -1.55, -1.6, -1.8volt로 변화시켜 5시간동안 전착시켰다. 그리고 우라늄의 전착속도를 측정하기 위하여 600°C에서 -1.0volt에서 24시간동안 전착 시켰고, 매 시간마다 시료를 채취하였다. 이때 시료에 포함되어 있는 리튬(Lithium)금속 농도를 측정하기 위하여 Perkin Elmer사의 model AAS-3100인 원자 흡수분광분석기(AAS)를 사용하였다. 그리고 Be, U 금속을 분석하기 위하여 Jobin Yvon(프)사의 model JY-38 plus인 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP)를 사용하였다.

4. 실험 결과

-분해전압 측정

LiF-BeF₂ 용융염과 LiF-BeF₂-UF₄ 용융염의 분해전압측정을 측정한 결과 Fig.3과 같다.

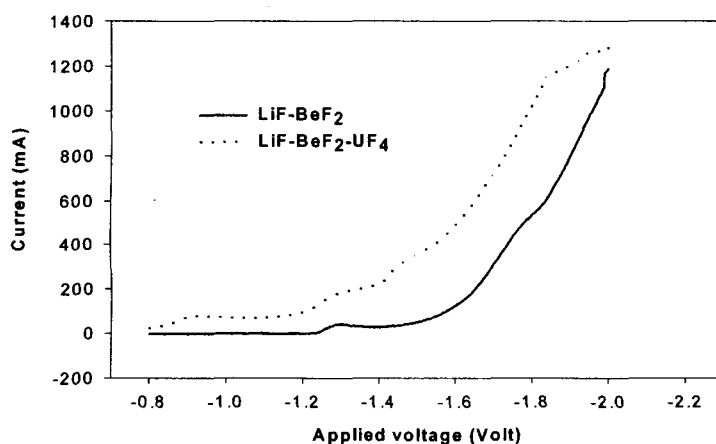


Fig.3 Voltammetric scanning of the molten salt; 20mv/sec, 500°C.

Fig.3에서 용융염용인 LiF-BeF₂와 LiF-BeF₂-UF₄의 분해전압은 각각 -1.55volt와 -1.4volt부근으로 LiF-BeF₂ 용융염의 환원전위가 더 높았다. 따라서 이론적으로 전해제련에 의한 우라늄 회수는 가능함을 알 수 있다.

-우라늄 전착특성

그리고 측정된 분해전압을 기준으로 하여 인가전압을 변화시켜 우라늄 회수실험을 한 결과는 Fig.4, 5와 같다.

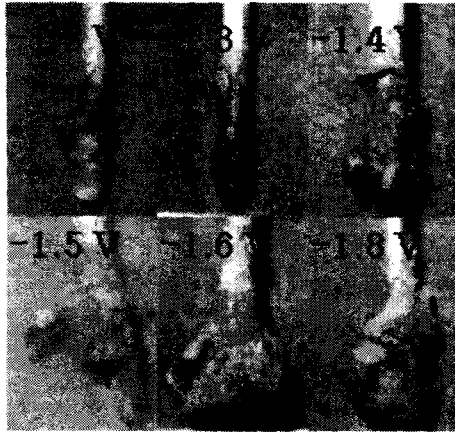


Fig.4 Deposition of salt with applied voltage.

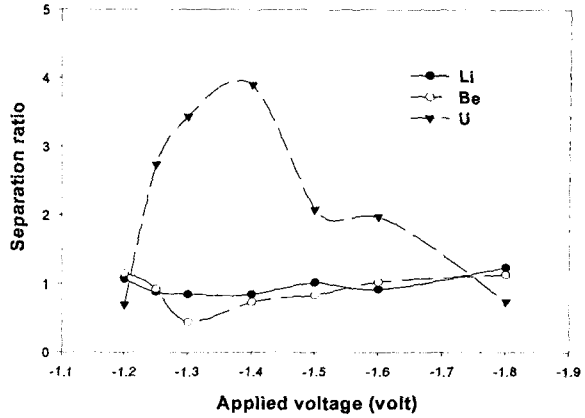


Fig.5 Separation ratio with applied voltage; 500°C.

Fig.3에서 우라늄 분해전압인 -1.4volt부터 전착되고 있다. 즉 -1.4volt이하에서는 전극에 전착되는 전착량이 적었다. 그러나 -1.4volt부터는 전착량이 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 Fig.4에서 알 수 있듯이 우라늄과 함께 용융염 욱인 LiF-BeF₂ 혼합물이 전착되고 있기 때문이다. 즉 우라늄을 효율적으로 분리하기 위하여 용융염욕의 분해전압 이하에서 우라늄을 전착시킬 필요가 있다. 이때 분리비는 음극에 전착된 전착물의 원소를 분석하여 초기시료의 조성비와 비교한 값이다.

-우라늄 전착속도

Fig.6은 LiF-BeF₂-UF₄ 용융염을 600°C에서 -1.0volt로 24시간 동안 시키며 측정한 전착속도이다. 전착속도 측정은 반응기의 용융염을 매시간 채취하여 농도를 분석한 다음 초기농도와 비교하였다.

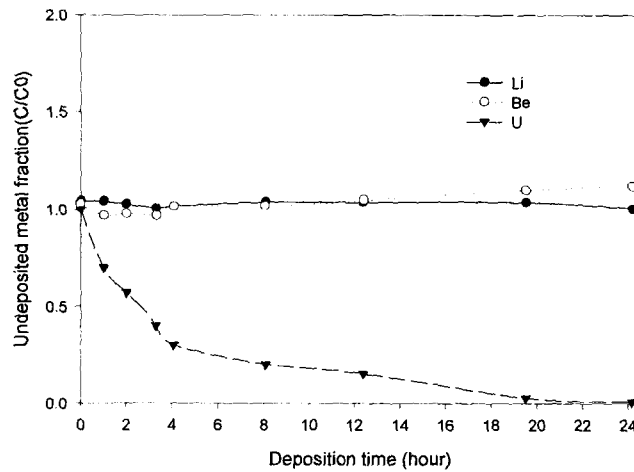


Fig.6 Variation of uranium concentration in molten salt with electrodeposition time.

Fig.6에서 우라늄의 경우 전착시간이 증가할수록 우라늄 농도는 초기농도와 비교하여 감소하고 있다. 즉 초기(0~4시간) 우라늄 농도가 높을 경우 전착속도(0.043 UF₄-g/min)는 빠르다. 그러나 전착시간이 증가할수록(16~24시간) 우라늄 농도가 감소하면 전착속도(0.0095 UF₄-g/min)가 감소함을 알 수 있다. 리튬(Li)의 경우 전착속도는 전착시간에 관계없이 거의 일정하였다. 그러나 베릴륨(Be)의 경우 양극에서 용융된 베릴륨 때문에 베릴륨의 농도가 증가하였다.

5. 결 론

본 실험은 전해제련법으로 LiF-BeF₂-UF₄ 용융염에서 우라늄을 제거하기 위하여 분해전압을 측정하고, 전착특성 및 전착속도를 측정하였다. 측정결과 500℃에서 UF₄와 LiF-BeF₂의 분해전압은 각각 -1.4volt와 -1.55volt이었다. 그리고 인가전압에 따른 우라늄의 전착특성은 분해전압 부근에서 효율이 가장 양호하였고, 분해전압보다 높을 경우 용융염욕이 동시에 전착되어 전착효율을 감소시킨다. 우라늄의 전착속도는 우라늄 농도가 높을수록 증가하였다.

참 고 문 헌

1. 강영호, 황성찬, 유재형, “초우라늄 원소에 대한 건식분리요소 기술의 개발과 효율적 분리공정” KAERI/TS-114/99, 7-9(1999).
2. R. D. Piper, R. F. Leifield, I&EC process design and development, 1(3), 208-212 (1962).