

전해제련 시험장치 제작 및 우라늄의 액체음극 전착특성 평가

백승우*, 윤달성, 김시형, 심준보, 권상운, 김광락, 김정국, 정홍석, 안도희
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1450 (덕진동 150)

swpaek@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후 핵연료의 핵확산저항성 처리기술인 pyroprocessing 공정은 계속적으로 증가하는 사용후 핵연료의 양을 줄여 처분부하를 감소시킬 목적으로 개발되고 있다. 이러한 공정 중 전해제련 공정에서 고체음극을 이용하여 순수한 우라늄을 회수한 후 용융염 내의 TRU 원소 및 악티나이드계 원소를 회수하기 위한 전해제련공정은 TRU 원소와 악티나이드계 원소를 동시에 전착 회수할 수 있으므로 핵확산 저항성의 측면에서 중요한 공정으로서 생각되고 있다. 전해제련 공정에서는 액체카드뮴음극(LCC, Liquid Cadmium Cathode)을 사용하지만, 우라늄과 TRU 원소를 동시에 회수하는 실험결과에 따르면, 용융염과 액체음극 계면에서 수지상 우라늄(dendrite)이 발생하여 음극 도가니 외부로 성장하는 것으로 보고된 바 있다. 이러한 현상의 문제점은 액체음극 표면에 발생한 우라늄 덴드라이트가 고체음극으로 작용하기 때문에, 우라늄 석출만 진행되고 다른 TRU 원소가 전착 회수되지 않는다는 것이다. 따라서 여러 가지 운전조건에서 우라늄 덴드라이트의 생성을 억제하는 것이 액체금속 음극 성능향상의 핵심기술이 되고 있다. 본 연구에서는 액체음극 표면에서의 우라늄 덴드라이트의 생성을 억제하기 위한 액체음극 구조의 성능 평가를 위한 실험장치를 제작하였고 이를 이용하여 용융염중 우라늄의 액체카드뮴음극 전착에 대한 특성실험을 수행하였다.

2. 실험 및 결과

LCC의 우라늄 전착특성실험을 위해 설계/제작된 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 이 장치는 Ar 분위기하의 산소와 수분이 모두 5 ppm 이하로 유지되도록 하였으며 용량이 같은 2개의 전해조로 구성되어 있다. 전해조는 직경이 15 cm 인 알루미늄 도가니이며 LiCl-KCl 용융염 약 3 kg 까지 사용할 수 있다. LCC assembly는 각각 직경 5-7 cm 인 도가니를 사용할 수 있으며 카드뮴을 약 1 kg 까지 충전할 수 있다. 본 실험장치의 특성은 전체 전해조의 상하 이동이 자유롭고, 탈부착이 용이하다는 점이 있으며, 특히 LCC assembly의 경우 LCC를 전해조로부터 완전 분리할 수 있으므로 LCC 교환이 용이하고 특히 LCC 계면의 육안 관찰을 할 수 있다는 점이다.

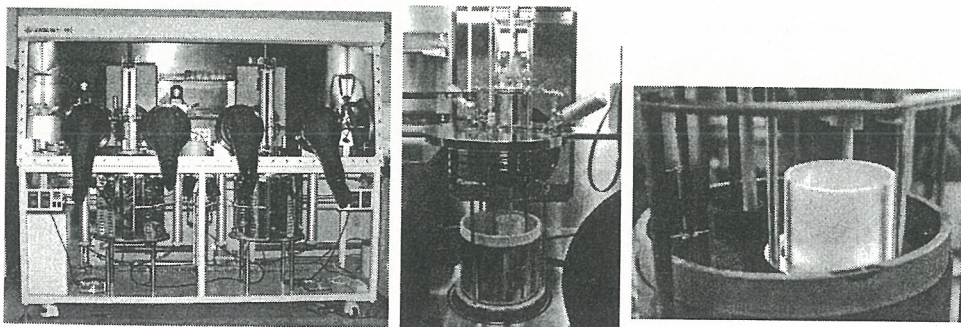


Fig.1 LCC에 의한 전해제련 실험장치

LCC를 이용한 우라늄의 전착실험은 500℃의 LiCl-KCl 용융염 2.5 kg 과 350g LCC를 이용하여 수행하였다. 우라늄 덴드라이트의 파쇄시험을 위하여 사용된 교반기는 paddle 과 harrow 형의 두 종류를 사용하였으며 회전속도는 최대 200 rpm 범위에서 실험을 수행하였다. 우라늄의 전착 실험을 위하여 양극으로는 우라늄 펠렛을 넣은 바스켓을 사용하였으며 폴리브데늄 선을 액체음극의 리드선으로 사용하였다. 우라늄 전착실험은 정전류실험으로 수행하였으며 50-200mA/cm²의 전류밀도 범위에서 실험을 수행하였다. LiCl-KCl 용융염의 초기 우라늄 농도는 산화제로 CdCl₂를

첨가하여 우라늄 금속과의 반응에 의해 4 wt% UCl₃의 농도로 맞추었으며 전착 실험의 진행에 소모되는 UCl₃는 양극 우라늄 금속의 용출에 따라 일정하게 유지되었다.

양극은 우라늄이고 음극은 액체 카드뮴일 때 4 wt% UCl₃ 용융염에서의 전류밀도와 음극 전위의 관계를 Fig.2에 나타내었다. 전류의 변화에 따라 전압은 선형으로 변화하며 전류밀도 50 mA/cm² 일때의 음극전위는 -1.55 V, 전류밀도 200 mA/cm²에서는 -2.18 V를 나타내고 있다. Fig.3 은 전류밀도 50 mA/cm², LCC 교반 100 rpm 일 때 정전류 실험에서 얻어지는 음극전위의 변화를 나타낸다. 액체음극에서 환원된 우라늄의 카드뮴 중의 용해도(2.35 wt% in Cd at 773K)까지 음극 전위가 감소하다가 용해도를 초과한 후 전위가 서서히 증가하는 것을 보여준다. 이러한 현상은 용해도를 초과 시점부터 환원 전착된 우라늄이 우라늄 덴드라이트를 형성하여 파쇄/침전되지 않고 액체음극 표면에서 서서히 성장하는 전형적인 과정을 보여준다. 초기 음극전위는 전류밀도-음극전위 관계(Fig.2)에서 보여준 -1.55 근방에서 시작하는 것을 확인하였다. Fig.4에 전류밀도 50과 200 mA/cm²일 때 액체음극 교반에 따른 음극전위의 변화를 비교하여 나타내었다. 낮은 전류밀도(50 mA/cm²)에서는 환원된 우라늄이 액체 카드뮴에 용해된 후 덴드라이트가 형성되지만 높은 전류밀도(200 mA/cm²)에서는 반응초기부터 덴드라이트가 형성되는 것을 알 수 있다.

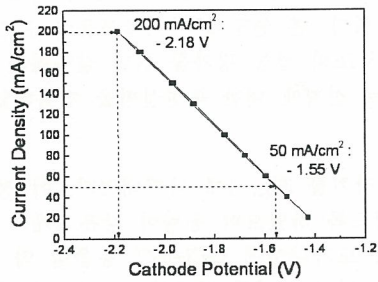


Fig. 2 전류밀도- 음극전위 관계

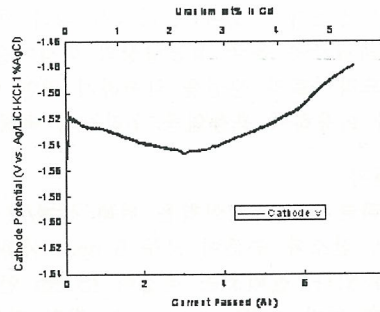


Fig. 3 전류밀도 50mA/cm²에서 음극전위의 변화

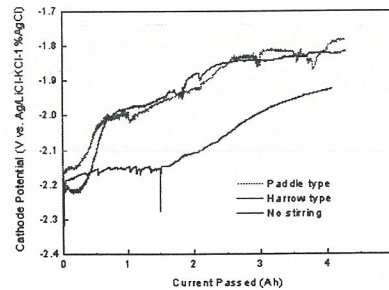
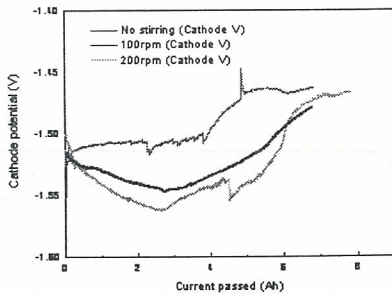


Fig. 4 전류밀도 50mA/cm² 와 200mA/cm² 일때 액체음극 교반에 따른 음극 전류밀도변화

3. 결론

본 연구에서는 고효율 전해제련 액체음극 구조개발을 위해 다양한 기능을 갖는 전해제련 실험 장치를 제작하였으며, 이를 이용하여 전류밀도, 교반기구조, 교반기 회전 수 등의 변수에 따라 용융염 중 우라늄의 액체음극 전착에 대한 특성실험을 수행하였다. 액체음극에서 성장하는 우라늄 덴드라이트를 파쇄 침전시키기 위해서는 전류밀도와 반응온도 등의 운전조건 및 교반 임펠러의 형태 변경과 교반기 운동방향 등의 음극구조에 대한 개선이 필요하다.

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.