

LiCl-KCl- UCl_3 용융염을 이용한 전해정련공정에서 음극재에 따른 회수 우라늄의 특성연구

이창화*, 강덕윤, 이성재, 박성빈, 백승우, 안도희

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*chwalee@kaeri.re.kr

1. 서론

파이로공정은 사용후핵연료로부터 우라늄(U) 및 초우라늄(TRU)을 용융염에서 전기화학적으로 회수하여 재활용함으로써, 고준위폐기물의 발생량을 획기적으로 줄여 처분효율을 높이고, 에너지 이용률을 극대화시킬 수 있는 비핵확산성 처리기술이다 [1,2]. 파이로공정은 사용후핵연료 집합체를 해체, 인출, 절단하여 원료물질 제조하는 전처리공정과 생산된 원료물질을 전해환원, 전해회수공정 등을 거쳐 U 및 U/TRU ingot을 제조하는 후처리공정으로 이루어진다[3]. 이 중, 전해회수공정은 사용후핵연료의 약 93%를 차지하고 있는 다량의 U를 고체 음극으로 회수하는 전해정련공정과 염 속에 존재하는 잔류 U 및 TRU원소를 액체음극으로 회수하는 전해제련공정으로 구성되며, 사용후핵연료에서 핵분열생성물(Fission products, FPs)을 분리할 수 있는 파이로기술의 핵심공정이라고 할 수 있다. 특히, U의 경우 회수량이 매우 높기 때문에 전기화학적으로 음극에 환원시킨 전착물을 효과적으로 분리, 회수하는 것이 매우 중요하다.

대표적으로 사용되는 음극재인 Stainless Steel(STS)은 가격이 저렴하고, 고온에서 물리적 특성이 우수하여 용융염 전기화학에서 폭넓게 사용되고 있다. 하지만, U 전착물과의 접착성이 좋고 전극표면에서 U-Fe intermetallic compound가 형성될 수 있기 때문에 전착한 U의 완전한 박리가 어렵다. Graphite를 전극으로 사용한 경우, U의 자발탈리가 유도되어 효과적으로 U 전착물을 회수할 수 있지만, 카본(C) 불순물이 포함될 수 있다는 우려와, 금속에 비해 상대적으로 깨지기 쉽다는 단점이 있다.

본 연구에서는 STS 이외의 단일금속 계열의 음극을 사용하여 U의 전착/회수 특성을 살펴보았다. 특히, 글로브박스 내 투명가열로와 석영관을 이용한 증류장치에서 전착물에 포함된 염을 휘발시킴으로써, 전극 계면에서 U dendrite의 특성 관찰을 시도하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

U 전해정련 실험을 위해 3wt% UCl_3 가 포함된 99.99wt% anhydrous LiCl-KCl을 500 °C로 용융시켜 전해액으로 사용하였다. 산소와 습도를 수 ppm이하로 조절할 수 있는 Ar-purging 글로브 박스 안에서 실험을 수행하였다. 작업전극(WE)은 3 ϕ 텅스텐(W) 및 몰리브데늄(Mo) rod를 사용하였고, STS mesh basket에 금속 우라늄을 넣어 상대전극으로 사용하였다. 기준전극은 1wt% AgCl이 포함된 Ag/Ag⁺를 이용하였다. 전기화학 측정 및 전해정련 실험을 위해 BioLogic SP-150 Potentiostat/galvanostat을 사용하였다. 다양한 조건에서 회수한 우라늄의 전 특성을 살펴보기 위해, 글로브 박스 내부에 Fig. 1과 같이 투명가열로 내부에 석영관을 설치하고 내부에 전착물을 넣어 염을 제거하는 증류공정을 수행하였다.

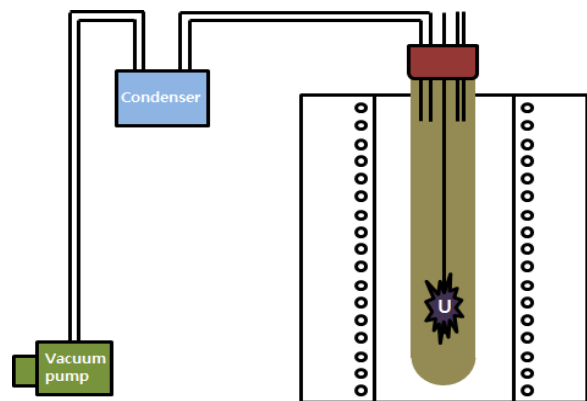


Fig. 1. Schematic diagram of salt distiller for U deposits recovered from LiCl-KCl- UCl_3 molten salts.

2.2 실험결과

음극재의 종류에 따른 U전착물의 특성을 살펴보기 위하여, 길이 30 mm, 두께 3 ϕ 인 Mo 및 W rod를 LiCl-KCl- UCl_3 용융염에 넣어 음극으로 사용하였다. 각각의 음극에 대해 Cyclic voltammetry를 수행하여 우라늄의 전기화학적 거동을 살펴보았

다. 또한, 음극에 -200 mA (약 70 mA/cm^2)의 일정 전류를 3 시간동안 가하여 Fig. 2와 같은 U 전착물을 얻었다.



Fig. 2. Electrodeposited Uranium on Mo(left) and W(right) cathodes in 500°C LiCl-KCl-3wt% UCl_3 molten salts. A constant current of -200 mA was applied.

Fig. 2에서 보이는 바와 같이 Mo 전극에서 U이 상대적으로 더 dendritic한 특성을 나타냈으며, graphite에 전착한 U과 육안으로 거의 유사한 결과를 나타냈다.

음극에서의 전착물 접착 특성 및 형상을 살펴보기 위하여 글로브 박스 내에 설치한 증류장치를 이용하여 전착물에 잔류하는 염에 대한 증류를 수행하였다. 염 증류 후, 각각의 음극에서 회수된 U의 미세구조를 SEM을 통해 확인해보았으며, XRD를 통해 계면에서의 intermetallic compound의 형성 여부를 확인해 보았다.

3. 결론

LiCl-KCl-3wt% UCl_3 용융염에서 W과 Mo 음극을 사용하여 U의 전기화학적 거동을 살펴본 결과, 거의 유사한 결과를 나타내었으나, Mo에서 전착된 U이 상대적으로 더 dendritic한 것으로 나타났다. 또한, 각 전극표면에서 U의 전착 및 접착 특성을 살펴보기 위해 염 증류실험을 수행하였으며, SEM을 통해 미세구조를 살펴보았다.

4. 참고문헌

- [1] J.P. Ackerman, Chemical basis for pyrochemical reprocessing of nuclear fuel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 141-145 (1991).
- [2] J.J. Laidler, J.E. Battles, W.E. Miller, J.P. Ackerman, E.L. Carls, "Development of pyroprocessing technology", *Prog. Nucl. Energy* 31, 131-140 (1997).
- [3] H. Lee, J.M. Hur, J.G. Kim, D.H. Ahn, Y.Z. Cho, S.W. Paek, "Korean Pyrochemical Process R&D activities", *Energy Procedia* 7, 391-395 (2011).