

# 음극재에 따른 전해정련 우라늄의 특성연구

이창화<sup>1\*</sup>, 강덕윤<sup>2</sup>, 이성재<sup>1</sup>, 박성빈<sup>1</sup>, 안도희<sup>1</sup>

<sup>1</sup>한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

<sup>2</sup>충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 99

\*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]. KAERI에서 수행하고 있는 파이로공정은 사용후핵연료 집합체를 해체, 인출, 절단하여 원료물질을 제조하는 전처리공정과 생산된 원료물질을 전해환원, 전해회수공정 등을 거쳐 U 및 U/TRU ingot을 제조하고 핵분열생성물을 분리 폐기하는 후처리공정으로 이루어진다[3]. 이 중, 전해회수공정은 양극 바스켓에 포함된 사용후핵연료의 약 93%를 차지하고 있는 U를 고체음극으로 회수하는 전해정련공정과 염 속에 존재하는 잔류 U 및 TRU원소를 액체음극으로 공회수하는 전해제련공정으로 구성된다. 대용량의 사용후핵연료를 처리하기 위해서는 고효율 우라늄을 전해정련하는 것 뿐만 아니라 고 회수율로 전착된 U를 효율적으로 회수하는 것 또한 매우 중요하다. 이를 위해서 KAERI에서는 graphite의 자발탈리 특성을 이용한 High-throughput 전해정련기를 개발하여 연속적인 전해정련 조업이 가능하도록 하였다[4]. 하지만, 카본 불순물이 포함되기 때문에 이를 제거하기 위한 추가공정이 필요하고, graphite가 금속전극에 비해 상대적으로 기계적 강도가 낮다는 단점이 있다. 기존에 U의 전기화학적 거동을 살펴보기 위해 다양한 전극을 사용하여 U(III)/U(0) 반응에 대한 electromotive force, activity coefficient, diffusion coefficient와 같은 전기화학 parameter를 측정 및 계산한 연구가 수행된 바 있으나, 각 종 전극에서 성장시킨 U 전착물의 형상 및 scraping 특성을 살펴본 예는 찾아보기 힘들다. 따라서, 본 연구에서는 대표적으로 사용되는 stainless steel (SST), 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)과 같은 금속성 음극에 대한 전해정련 U의 회수 및 scraping 특성을 비교해 보았다.

## 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 ppm 이하로 조절할 수 있는 Ar 분위기의 글로브 박스 안에서 모든 실험을 수행하였다. 작업전극(WE)은 3 $\emptyset$  SST, W 및 Mo rod를 사용하였고, SST mesh 재질의 basket에 금속 우라늄을 넣어 상대전극으로 사용하였다. 기준전극은 1wt.% AgCl가 포함된 Ag/Ag<sup>+</sup>를 이용하였다. 전기화학 측정 및 전해정련 실험을 위해 BioLogic SP-150 Potentiostat/galvanostat을 사용하였다. 다양한 전극에서 회수한 우라늄의 전착물 형상특성과 scraping 특성 확인을 위해 SEM 및 EDX를 사용하였다. 특히, scraping 특성을 간접적으로 확인하기 위해 전착물이 포함된 각각의 전극을 희석된 HCl 용액에 침지시켜 잔류염을 제거한 뒤 전극표면에 잔류하는 우라늄을 비교하였다.

### 2.2 실험결과

각 음극재에 따른 U의 전기화학 거동을 살펴보기 위해 Fig. 1과 같이 cyclic voltammetry를 수행하였다. 세 가지 종류의 전극에서 U환원의 onset potential은 약 -1.39 ~ -1.37 V로 거의 유사하게 나타났으나, SST의 경우 환원/산화 peak가 각각 -1.57 V 및 -1.09 V로 Mo와 W에 비해 각각 음극과 양극 쪽으로 shift 된 것을 알 수 있으며, 이는 U의 환원/산화 kinetics가 SST에서 빠르다는 것을 보여준다. 또한, 그림에 나타내지 않았지만, scan rate 변화(50~400 mV/s)에 따른 peak shift 및 peak current의 증가를 통해 U의 전기화학 process가 quasi-reversible, diffusion-controlled mass transfer reaction임을 알 수 있었다.

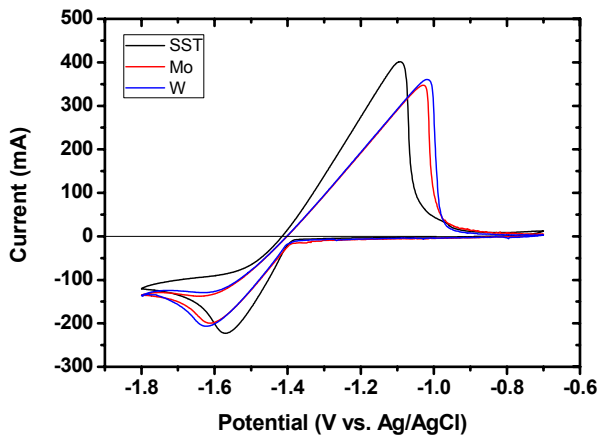


Fig. 1. Cyclic voltammeteries of uranium on various electrode materials in 500 °C LiCl-KCl-3 wt.% UCl<sub>3</sub> molten salts. The scan rate was fixed at 50 mV/s.

다양한 전극재에서 전해정련을 수행하여 얻은 전착물의 특성과 scraping 특성을 살펴보기 위해 2 시간동안 -150 mA의 정전류를 인가하였다. 얻어진 U 전착물은 모든 전극재에 대해 dendritic한 형태를 보였으나, SST에서는 바늘처럼 긴 형태의 침상 구조가 추가적으로 관찰되었다.

전극재의 종류에 따라 U의 scraping 특성을 간접적으로 확인하기 위해 전착물이 포함된 전극을 희석한 염산에 넣어 잔류염을 제거하여 전착물을 탈착시킨 뒤, 전극재 표면을 SEM-EDX로 관찰하였다. 그 결과, SST의 경우 Fig. 2a와 같이 U 전착물이 전체적으로 남아있어 전극재의 주요성분인 Fe이 거의 관찰되지 않은 반면, Mo와 W는 전극재 바닥이 드러남을 알 수 있었다. 특히, W의 경우, 표면에 잔류하는 U이 거의 존재하지 않는 것으로

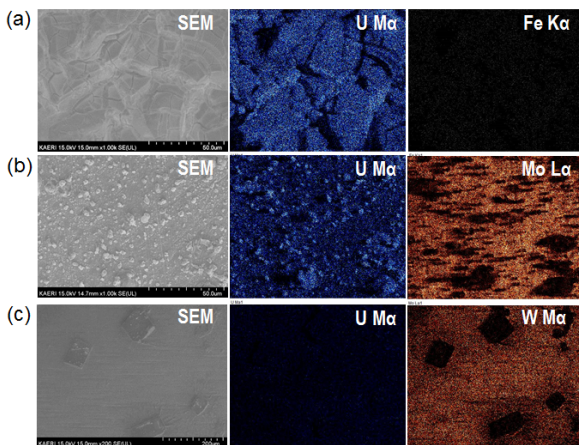


Fig. 2. SEM-EDX mapping images of various electrode materials after salt dissolution in diluted HCl solutions; (a) SST, (b) Mo, and (c) W.

나타나 graphite와 같이 자발탈리의 특성이 우수한 것으로 나타났다. 앞으로 scraper 또는 vibrator 등을 이용한 실험을 통해 sticking coefficient와 같은 정량 값을 측정/비교해 보아야 할 것으로 생각된다.

### 3. 결론

LiCl-KCl-3wt.% UCl<sub>3</sub> 용융염에서 SST, Mo, 그리고 W를 음극으로 사용하여 U의 전기화학적 거동을 살펴보고, 정전류 조건에서 U 전해정련을 수행하였다. 그 결과, 모든 전극에서 거의 유사한 I-V 특성이 나타났으나, 전해정련을 통해 전착된 U를 제거하고 전극표면을 관찰한 결과 W이 SST에 비해 잔류 U이 거의 없는 것으로 확인되었다. 이는 기계적 강도가 우수한 금속성 전극 중 W이 자발탈리 성능이 우수함을 간접적으로 보여주는 결과로, 연속적인 U 전착물 회수를 위한 전극재로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

### 4. 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(원자력연구개발사업, No. 2012M2A8A5025699).

### 5. 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).
- [4] J.-G. Kim, S.-J. Lee, S.-B. Park, S.-C. Hwang, H. Lee, "High-throughput Electrorefining System with Graphite Cathodes and a Bucket-type Deposit Retriever", *Proc. Chem.* 7, 754-757 (2012).