

Electrorefining Characteristics of Uranium by Using a Graphite Cathode

흑연 전극을 이용한 우라늄 전해정련 특성

YoungHo Kang, JongHyeon Lee, Sungchan Hwang, JoonBo Shim and EungHo Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Deokjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

yhkang1@kaeri.re.kr

강영호, 이종현, 황성찬, 심준보, 김웅호

한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150번지

(Received July 12, 2006 / Approved December 26, 2006)

Abstract

Electrorefining experiments were successfully carried out in LiCl-KCl eutectic molten salt with a graphite cathode. It was found that the formation of Uranium-Graphite intercalation compound(U-GIC) helped the self-scraping mechanism of the uranium dendrite and the efficiency of the electrorefiner increased due to an elimination of the stripping step. The contaminations of the uranium deposit by rare earth elements was negligible while about 300 ppm of carbon was observed. The carbon contamination is believed to be eliminated by further purification by yttrium reaction. The morphology characteristics of the recovered U deposit was compared to that of steel cathode. These are only qualitative preliminary experimental results, but we believe that further research on this type of activity change the direction of the electrorefining research on spent nuclear fuel.

Key words : electrorefining, graphite cathode, intercalation, deposit

요약

흑연음극을 이용하여 LiCl-KCl공융염내에서 금속우라늄의 전해정련을 수행하였다. Uranium-Graphite Intercalation Compound(U-GIC)의 형성에 의하여 우라늄 전착물의 self-scraping이 일어나며 전해정련에서 stripping과정을 생략함으로써 전해효율을 높일 수 있다. 우라늄 전착물내의 희토류 원소 오염은 무시할 만 하였으나 약 300 ppm정도의 탄소가 오염되어 있는 것으로 관찰되었다. 탄소 오염은 이트륨을 이용한 정제공정 등을 거칠 경우 제거 가능하리라 사료된다. 회수된 우라늄 전착물의 조직 특성을 분석하였으며, 스틸 음극에 의해 회수된 전착물과 비교하였다. 이 결과는 초기 실험결과

이며 보다 심층적 연구를 통하여 사용후 금속핵연료의 전해정련 개념을 개선시킬 수 있을 것으로 판단된다.

중심단어 : electrorefining, graphite cathode, intercalation, deposit

I. 서론

사용후 핵연료 내에 포함된 다량의 우라늄을 회수하기 위하여 용융염전해질내에서 전해정련 방법이 80년대 중반부터 미국을 중심으로 꾸준히 진행되어 왔다[1]. 전해정련 방법에 의해 다량의 금속우라늄을 분리하기 위해서 전해정련기의 효율을 향상시키기 위한 시도가 활발히 진행되고 있는데, 예를 들면 전해정련 반응기의 효율 향상을 위해 우라늄이 석출되는 음극의 면적을 넓히고, 전극간의 간격을 줄여 저항을 감소시킴으로써 다량의 전류를 인가시키며, 공정을 개선하여 연속조업이 가능하게 하는 개념이다[2,3]. 이를 실현하기 위하여 Mark-V 전해정련 반응기가 개발되었으며, 최근 평면형의 전극 전해정련 반응기 (Planar Electrode Electrorefiner, PEER)가 미국 Argonne National Laboratory (ANL)에 의해 개발되기에 이르렀다. 그러나 이들 전해정련 반응기는 철계 음극을 사용함으로써 우라늄 전착물 회수 과정에서 전착물이 완전히 탈리되지 않고 고착되는 근본적인 문제점을 안고 있다. 따라서 고착물 제거를 위하여 전극의 극성을 바꾸어 음극의 잔류 전착물을 양극용해시켜 음극을 세척하는 이른바 stripping공정을 거치게 되는데 이 공정은 전체 우라늄 전해정련 공정의 전류 효율을 급격히 감소시키는 것으로 알려져 있다[4].

따라서 본 연구에서는 우라늄 전착물의 고착을 최소화하기 위하여 흑연 음극을 적용한 새로운 개념의 전해정련 반응기에 대하여 보고하고자 하였으며, 회수된 우라늄 전착물 내의 불순물로서 탄소와 희토류금속의 오염도를 측정하여 전해정련을 위한 흑연 음극의 적용 가능성을 알아보하고자 하였다.

II. 실험방법

실험은 그림 1과같이 고순도 아르곤분위기로 산소의 농도가 10ppm이하로 유지되는 glove box내에 설치되어 있는 스테인레스 스틸(STS304)로 제작된 반응기에서 수행하였다. 스테인레스 스틸도가니($\phi 150 \times H100$)에 Sigma-Aldrich사의 고순도 LiCl-KCl 공용염(41.8-58.2 mol%, $T_m:355^\circ C$) 3kg과 3염화우라늄이 9 wt%가 되도록 가했다. 용융염 도가니 내에는 금속우라늄조각을 담은 다공판(4mm hole)으로 제작된 십자형양극, 참조전극(iron), 열전대 및 흑연(Tokai carbon, FE-250)음극으로 구성되어 있다. 십자형 양극은 4개의 blade(각 20L \times 100H)로 이루어져 교반

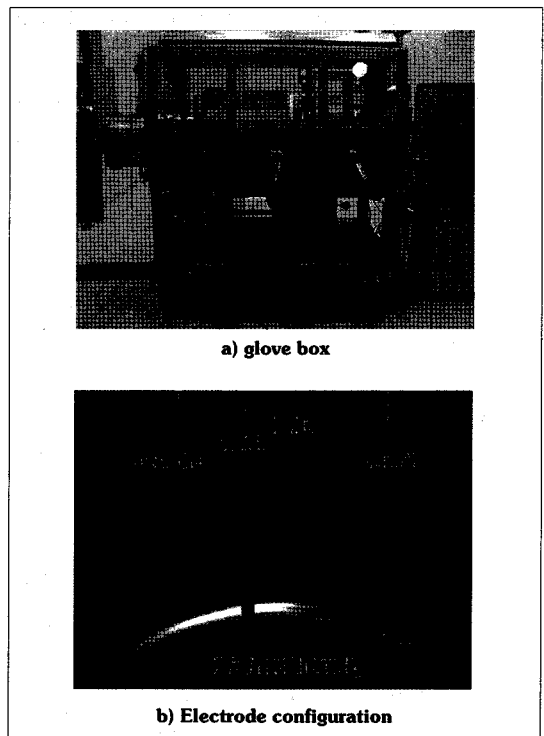


Fig. 1. The experimental setup for the molten salt electrolysis.

시켰다. 흑연음극은 직경 15mm, 길이 100mm의 봉으로 가공하여 8mm의 철제봉과 연결하여 전기를 공급하였다.

염을 480~500℃로 가열하여 용융시켜 양극, 음극, 참조전극을 용융염에 담기게 하고 Ecochemie Autolab 30 potentiostat에 의해 정전류 전착실험을 수행하였으며 공급된 전류는 4Ah(14400coulomb)였다. 실험이 완료된 후 흑연봉의 무게를 측정하여 점착계수를 계산하였으며 전착물을 물에 담가 염을 제거한 후 glove box내에서 진조시커 미세조직을 관찰하고, 우라늄 이외의 성분을 ICP로 분석하였다. Intercalation반응여부를 알기 위해 X선 회절분석방법을 채택하였는데 이 경우에는 평면형 흑연음극을 사용하여 전착실험을 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

일련의 실험을 통하여 그림 2와 같이 30 mA/cm²의 전류밀도에서 우라늄이 전착됨을 확인하였으며, 아래와 같은 식으로 정의되는 점착계수(Sticking coefficient, SC)는 0.6 이었다. 전류밀도를 100 mA/cm²로 증가시킬 경우, 점착계수는 0.06으로 감소하였으며, 그 이상에서는 잔류 우라늄 전착물이 관찰되지 않는 self-scraping거동을 나타내었다.

$$\text{Sticking coefficient} = \frac{W_r(g)}{W_t(g)}$$

여기서 W_r 과 W_t 는 각각 음극의 표면에 붙어 있는 전착된 금속우라늄의 양과 이론적인 전착량을 나타낸다.

이러한 흑연 전극의 self-scraping 기구는 그림 3과 같이 우라늄이 흑연과 intercalation 화합물을 형성하여 흑연 격자를 파괴시킴으로서 우라늄 전착물이 일정 하중에 도달했을 때 자발적으로 탈리되는 현상으로 설명될 수 있다. 이러한 반응현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 그림 3a)와 같이 우라늄 원자의 직경은 1.38 Å이므로 초기 흑연의 층간 간격 3.354 Å보다 작기 때문에 우라늄 원자가 쉽게 흑연 격자에

침투하여 U-graphite intercalation compound(U-GIC)를 형성하게 된다[5]. 이러한 단계에서 그림 3b)와 같이 흑연격자의 팽창이 일어나며 최 외각층의 결합강도가 저하된다. 전착반응이 진행됨에 따라 전착된 금속우라늄의 무게가 흑연 최외각의 결합력보다 커지는 임계점에 다다르면 전착된 우라늄은 자발적으로 탈리되게 된다. 이때 우라늄 전착물의 성장은 기 성장된 우라늄 수지상 위에서 우선적으로 이루어 지므로 흑연 전극과의 접촉이 제한적으로 발생한다.

흑연음극의 self-scraping mechanism은 그림 4에서 보는바와 같이 전착실험중 측정된 흑연음극의 100mA/cm² 이상에서 철제음극의 전위보다 높게

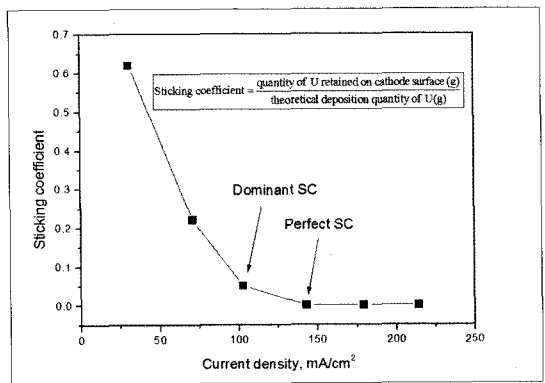


Fig. 2. Variation of sticking coefficient of graphite cathode according to current density (500 °C, UCl₃ : 9wt%, SC : self scraping).

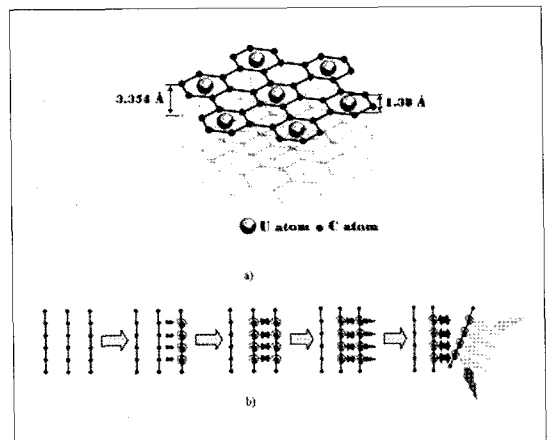


Fig. 3. Schematics of the formation of U intercalates(a) and the self scraping mechanism (b) of graphite cathode during electrorefining of uranium.

(more positive) 나타난 사실로 부터 증명할 수 있다. 그림의 우측선은 양극에서의 산화전위를 나타낸다. Fray등은 흑연내로 lithium이 intercalation반응이 발생할 때, molybdenum의 전극의 경우보다 흑연전극에서 lithium의 환원전위가 더 높게 나타난다고 보고하였다[6].

전해정련 실험 후 흑연전극 표면의 깊이에 따라 XRD분석결과를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 보면 흑연의 표면 부근 2mm 깊이에서도 우라늄산화물이 뚜렷이 관찰되었다(그림 5b). 전극의 중심부인 5mm 깊이에서는 순수한 흑연만 관찰된 것으로 미루어 우라늄의 인터칼레이션 반응이 일어난 것으로 판단되며, 우라늄의 산화물로 검출되는 것은 흑연 격자

로 intercalation된 금속우라늄이 시료의 취급과정에서 산화된 것으로 판단되어 반응기구의 명확한 해석을 위해서는 추가적인 분석이 요구된다.

전해정련이 완료된 후 전착물의 형상을 알아보기 위해 전착물을 수세하여 염을 제거하고 주사현미경을 통하여 조직을 관찰한 결과 철재음극을 사용했을 때와 많은 변화가 있음을 관찰하였다. 그림 6과 같이 인가전류밀도를 변화시키면서 흑연음극을 사용하여 얻은 전착물과 철기음극을 사용하여 얻은 전착물을 비교하였다. 그림 하부의 금속음극을 사용하여 얻은 전착물은 인가전류밀도가 100mA/cm²이하일 때 전형적으로 whisker형태를 보이다가 인가전류밀도를 점차 증가시키면 rhombic형태로 바뀌었지만 흑연음극

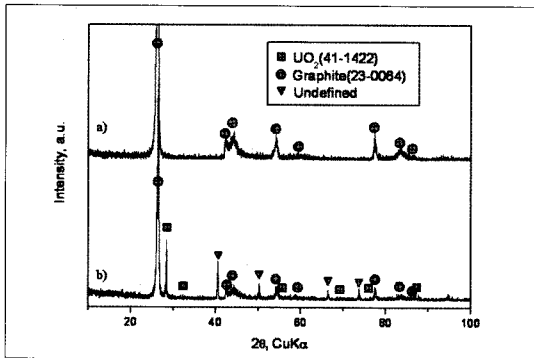


Fig. 4. Comparison of current-potential curve between graphite and steel cathode(500°C, UCL₃ : 9wt%)

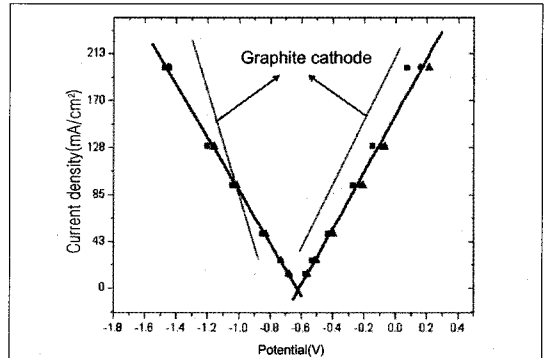


Fig. 5. XRD patterns of graphite cathode at difference depth from the graphite cathode surface after electrorefining

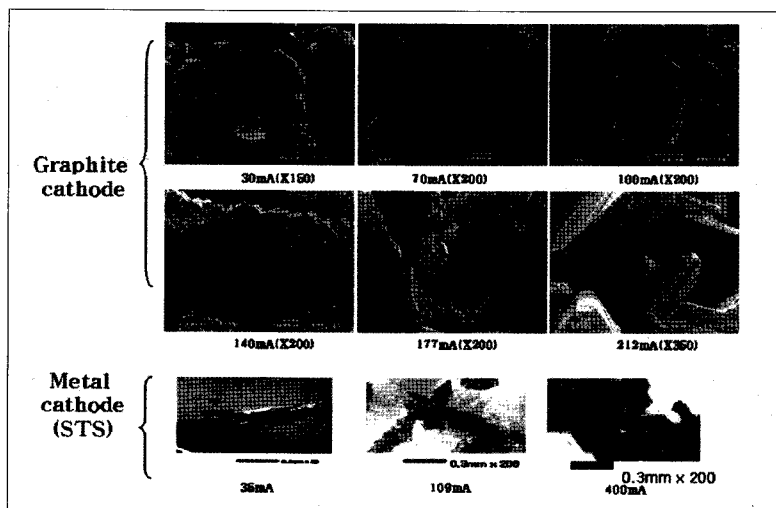


Fig. 6. Deposit morphology according to current density

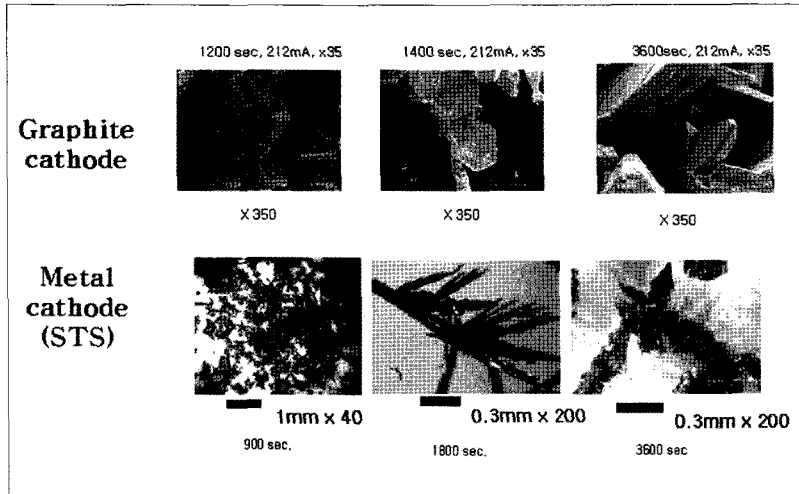


Fig. 7. Deposit morphology according to reaction duration.

의 경우에는 초기부터 굵은 rhombic 형태를 나타내며 전류밀도의 증가와 무관하였다. 이것은 전류인가 후 deposit이 self-scraping이 일어나기 때문에 금속음극의 경우와 달리 전착물이 성장하지 않고 탈리되었기 때문인 것으로 판단된다. 이를 보다 면밀히 검토하기 위하여 시간에 따라 전착물의 발달 경향을 10분~60분에 걸쳐 형상을 관찰하여 그림 7에 제시하였다. 금속음극을 사용했을 경우에는 초기에 미세한 우라늄 전착물이 생성된 후 점차 조직이 발달되는데 비하여 흑연음극의 경우에는 음극에서 형성된 전착물이 초기에 탈락하기 때문에 시간의 경과에 따른 미세조직의 변화는 관찰되지 않고 일반적으로 rhombic형의 조직형태를 나타내었다.

전해정련실험에서 얻은 전착물의 결정구조를 확인하기 위하여 물 세척 후 XRD를 통해 분석한 결과 그림 8과 같이 순수한 금속으로 나타났다. 최종 전착물 내의 흑연 오염이 300 ppm으로 비교적 낮게 측정된 것으로 미루어 흑연 음극을 이용하여 회수된 우라늄 전착물은 흑연과 화학적으로 완전히 반응하지 않고 물리적으로 오염된 형태로 판단된다. 한편 이러한 흑연의 오염은 우라늄 전착물의 용해 과정에서 금속 이트륨과 반응을 시켜 이트륨 탄화물을 형성시킨 후 용탕 상부로 부유시켜 물리적 제거가 가능한 것으로 보고되어있어, 본 단계에서는 무시할 수 있다[7].

전해정련시 고체음극에 우라늄과 공전착된 희토류 원소는 용융염내의 UCl_3 에 의하여 재산화되어 순수한 우라늄을 얻을 수 있는 것으로 보고되고 있다. 흑연음극을 사용할 경우 희토류 원소 역시 흑연과 인터칼레이션 반응을 일으킬 수 있으므로 고순도의 우라늄 전착물 회수를 위하여 희토류원소의 재용해 가능성 여부를 타진할 필요가 있다. 따라서 희토류 성분의 오염을 관찰하기 위하여 용융염 내에 $LaCl_3$, $NdCl_3$, $CeCl_3$ 를 각각 1wt% 씩 첨가한 후 전착물 내의 오염을 측정하였다. ICP에 의한 우라늄 전착물 내의 희토류원소 함량을 분석한 결과 각 희토류 원소의 함량은 10ppm 이내로 분석되었는데, 이것은 첨가한 원소들의 전착이 전혀 이루어 지지 않고 전착물중의 염증 함유된 원소의

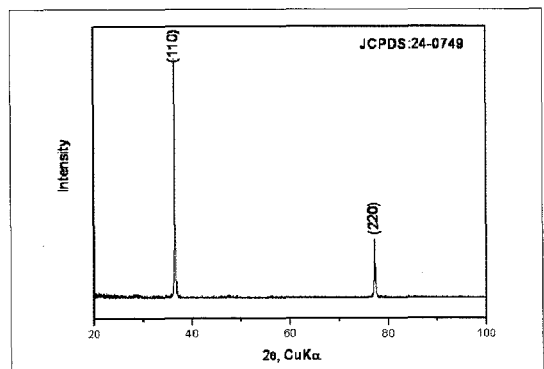


Fig. 8. U XRD patterns of the recovered deposit.

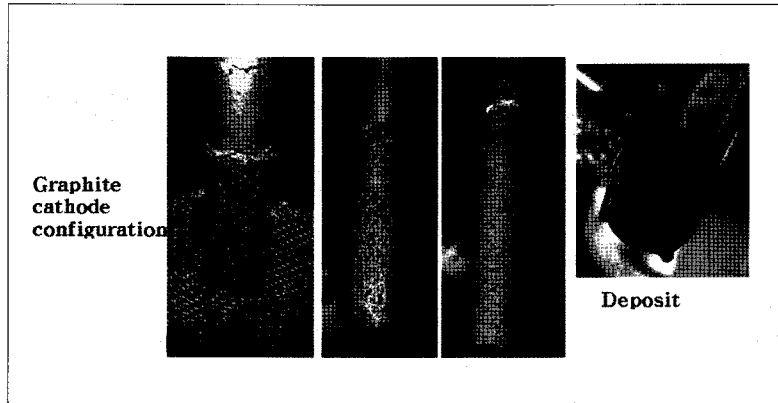


Fig. 9. Graphite cathode configuration and deposit collected.

염화물이 충분히 세척되지 않았거나 아주 적은 양의 희토류가 전착되었다더라도 $UCl_3 + RE \rightarrow U + RECl_3$ 의 반응으로 재산화할 것으로 판단되며 우라늄 전해정련 음극으로서의 사용 가능성을 확인하였다.

전해정련후 흑연음극의 표면은 그림 9와 같으며, 표면에서 우라늄 전착물이 제거되었음을 알 수 있고, 하부에 설치된 장치로부터 성공적으로 회수되었다.

IV. 결 론

금속 사용후핵연료 처리를 위한 고온용융염 전해정련시 철재음극을 흑연음극으로 대체한 고성능 전해정련장치의 새로운 개념을 제시하였다. 일련의 실험을 통하여 철재음극과는 달리 흑연음극을 사용할 경우 우라늄 전착물이 자발적으로 탈리되는 현상을 관찰하였으며, 이러한 현상을 이용하여 기계적 작동이 필요하지 않는 self-scraping 방법이 도출되었다. 이렇게 흑연음극으로부터 우라늄 전착물이 자중에 의해 탈리되는 것은 우라늄의 intercalation 반응에 의해 일어남을 확인하였으며 전착물의 미세조직도 철기음극의 경우와 상이한 양상을 나타내었다. 전착물내의 희토류원소 및 탄소 오염은 무시할 만하며 이들 결과는 보다 체계적인 실험을 통하여 공정조건을 확립할 경우 사용후 금속우라늄의 전해정련효율을 대폭 향상시킬 것으로 판단된다.

감사의글

본 연구는 과학기술부에서 시행하는 원자력 중장기연구개발사업(과제번호 : 53431-06)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] L. Burris, R. K. Steunenberg, W. E. Miller, The application of electrorefining for recovery and purification of fuel discharged from Integral Fast Reactor, AIChE Symposium Series, Electrochemical Engineering Series, 83, 135(1987).
- [2] S. X. Li, T. A. Johnson, B. R. Westphal, K. M. Goff, R. W. Benedict, Electrorefining experience for pyrochemical processing of spent EBR-II driver fuel. Extended abstracts, Global 2005. Tsukuba, Japan, Atomic Energy Society of Japan, 2005, Paper No. 487(2005).
- [3] R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, D. Vaden, Uranium transport in a high-throughput electrorefiner for EBR-II blanket fuel, Nucl. Tech. 145(1), 67-81(2004).
- [4] D. Lewis, D. Graziano, J. F. Miller, G. Vandegrift, 2003 Chemical Engineering Division Annual Technical Report. Argonne National

Laboratory USA, ANL-04/06(2004).

- [5] S. Danzenbacher, S. L. Molodtsov, J. Boysen, C. Laubschat, A. M. Shikin, S. A. Gorovikov, Behavior of uranium 5f states in a graphite intercalation compound, *Phys. Rev.*, B2001, 64(3), 035404-1-8(2001).
- [6] Q. Xu, C. Schwandt, D. J. Fray, Electrochemical investigation of lithium and tin reduction at a graphite cathode in molten chlorides, *J. Electroanal. Chem.*, 562(1), 15- 21(2004).
- [7] G. L. Powell, C. E. Holcombe Jr., Process for removing carbon from uranium, UA-pat-3985551(1976).