

A Study on the Fabrication of Uranium-Cadmium Alloy and its Distillation Behavior

우라늄-카드뮴 합금의 제조 및 증류거동에 대한 연구

Jiyong Kim*1), Do-Hee Ahn, Kwang-Rag Kim, Seungwoo Paek and Si-hyung Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, Daedeokdaero 1045, Yuseong-gu, Daejeon

*University of Science and Technology, Eoeun-dong 52, Youseong-gu, Daejeon

김지용*1), 안도희, 김광락, 백승우, 김시형

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

*과학기술연합대학원대학교, 대전광역시 유성구 과학로 어은동 52

(Received September 13, 2010 / Revised October 06, 2010 / Approved October 19, 2010)

Abstract

The pyrometallurgical nuclear fuel recycle process, called pyroprocessing, has been known as a promising nuclear fuel recycling technology. Pyroprocessing technology is crucial to advanced nuclear systems due to increased nuclear proliferation resistance and economic efficiency. The basic concept of pyroprocessing is group actinide recovery, which enhances the nuclear proliferation resistance significantly. One of the key steps in pyroprocessing is "electrowinning" which recovers group actinides with lanthanide from the spent nuclear fuels. In this study, a vertical cadmium distiller was manufactured. The evaporation rate of pure cadmium in vertical cadmium distiller varied from 12.3 to 40.8 g/cm²/h within a temperature range of 773~923 K and pressure below 0.01 torr. Uranium - cadmium alloy was fabricated by electrolysis using liquid cadmium cathode in a high purity argon atmosphere glove box. The distillation behavior of pure cadmium and cadmium in uranium - cadmium alloy was investigated. The distillation behavior of cadmium from this study could be used to develop an actinide recovery process from a liquid cadmium cathode in a cadmium distiller.

Key words : Pyroprocessing, Electrowinning, Evaporation rate, Uranium-Cadmium alloy, Distillation behavior

요 약

고온 야금 핵연료 재활용 공정이라고 불리는 파이로 프로세싱은 전망 있는 핵연료 재활용 기술로써 잘 알려져 왔다. 파이로 프로세싱은 증가된 핵확산저항성과 경제적 효율 때문에 미래 원자력 시스템에 있어서 중요하다. 파이로 프로세싱의 기본적인 개념은 핵확산저항성을 향상시키는 악티나이드 그룹의 회수로 볼 수 있다. 파이로 프로세싱에서 중요한 공정 중 하나인 전해제련공정은 사용후핵연료로부터 우라늄과 악티나이드를 같이 회수하는 공정이다.

본 연구에서는 수직형 카드뮴 증류장치를 제작하였다. 773~923K, 0.01torr이하의 압력조건에서 카드뮴의 증류속도는 12.3~40.8g/cm²-h를 나타내었다. 고순도 아르곤 분위기의 글러브 박스에서 LCC 전해법으로 우라늄-카드뮴 합금을 제작하였다. 순수한 카드뮴과 우라늄-카드뮴 합금중의 카드뮴 증류거동을 조사하였다. 본 연구에서 얻을 수 있었던 카드뮴 증류거동 연구결과를 카드뮴 증류 공정의 개발에 이용할 수 있을 것이다.

중심단어 : Pyroprocessing, 전해제련, 증발속도, 우라늄-카드뮴 합금, 증류거동

I. 서론

최근 세계적으로 에너지의 고갈, 환경오염 등과 관련된 많은 문제점들이 대두되어지고 있으며 이 문제점을 해결하기 위한 가장 효율적인 에너지로써 원자력에너지가 각광받고 있다. 또한 에너지 자원부족문제 해결과 지구의 온난화의 주범인 이산화탄소의 배출량을 감소시키기 위한 에너지원으로 원자력에너지의 사용이 향후 계속 증가할 것으로 예상된다.

원자력에너지는 이러한 장점을 통해 우리에게 필요한 전력을 공급해주지만 반면에 부산물인 사용후핵연료의 처리문제도 함께 발생하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 사용후핵연료재활용기술의 하나로 각광받고 있는 파이로 공정은 기존의 처리기술에 비해 핵확산저항성이 상대적으로 높으며 경제적이란 이유로 사용후핵연료를 환경친화적으로 관리하기에 적합한 기술로 인식되고 있다[1-7]. 이러한 파이로의 주요공정은 사용후핵연료를 절단, 탈피복, voloxidation의 전처리 공정, 산화물형태의 사용후핵연료를 금속으로 전환시키는 전해환원공정, 금속으로부터 우라늄을 회수하는 전해정련 공정, 용융염내 잔류 우라늄 및 TRU등을 회수하는 전해제련 공정, 그리고 염폐기물 재생 및 고화 공정이 있다.

전해환원 공정은 산화물 상태인 PWR 사용후핵연료를 전해정련하기에 적합한 상태인 금속으로 전환시킨다. 고체 산화물 상태의 원료를 고체 금속 상태로 환원시키는 열역학적/반응속도적 측면에서 쉽게 일어나기 힘든 반응을 촉진시키기 위하여, 고온의 반응매질을 이용하고 강한 전기에너지를 공급한다. 현재까지 알려진 가장 우수한 반응매질은 923K, LiCl-Li₂O 용융염이다. 전해환원 공정의 반응/생성물인 U/TRU는 본 용융염에 대한 용해도가 매우 낮은 반면에, PWR 사용후핵연료에 포함되어 있는 고방열 핵분열 생성물인 Cs, Sr 등은 염화물 형태로 용융염에 녹아나가서, 결과적으로 전해환원 금속전환체의 열 및 방사능을 저감시키게 된다.

전해정련 공정은 전해환원공정에서 환원된 사용후핵연료

금속전환체를 양극바스켓에 장입한 후 773K의 LiCl-KCl 용융염 전해질을 사용하는 전기화학적 방법에 의해 우라늄, 초우라늄 및 각종 핵분열 생성물을 용해시켜 음극에서 고순도의 우라늄만을 선택적으로 회수하는 기술이다. 전해정련 공정에서는 순수한 우라늄을 얻는 것이 목적이므로 용융염중에 누적되는 TRU 원소의 농도가 상승하여 Pu/U 비가 3이상이면 사용한 용융염을 전해제련 공정으로 이송하게 된다.

전해제련공정은 전해정련공정 후 LiCl-KCl 공융염에 녹아있는 악티늄족 원소들을 전기화학적 방법을 이용하여 회수하는 공정이다. 악티늄족 원소들을 액체카드뮴음극(LCC, Liquid Cadmium Cathode)을 통해 회수하는 LCC 전해제련장치와 LCC에서 회수된 actinide를 증기압 차이를 이용하여 분리하는 증류장치, 용융염 잔류 악티늄족 회수 장치들로 구성되어 있다[8-10].

염폐기물 재생 및 고화 공정은 전해환원 공정에서 발생하는 LiCl염폐기물 및 전해제련공정에서 발생하는 공융염(LiCl-KCl) 폐기물 내 포함되어 있는 핵종(1, 2족 핵종-LiCl, 희토류 핵종-공융염)을 분리한 후 정제된 염을 재활용하는 핵종분리공정과 핵종분리 공정에서 최종적으로 발생하는 잔류물들을 안정된 고화체로 제조하는 고화처리공정으로 구성되어 있다.

특히 전해제련공정의 증류공정 관련 미국 INL에서는 1990년대 중반 공학규모의 cathode processor를 제작하여 Fuel Conditioning Facility (hotcell)의 알곤셀 내에 설치하고 점차 개선해 나가고 있는데, 이 장치는 U dendrite로부터 염을 증류할 때 액체음극으로부터 카드뮴을 증류할 때 사용되고 있다. Induction heating 방식으로 가열되고 최대온도 1473K, 진공압력 10Pa 이하의 사양을 갖추고 있으며, 25kg-Cd/batch 규모이다[9]. 일본 CRIEPI에서는 2,000년대 초반 10g 정도의 소용량의 카드뮴 증류장치를 제작하고 U-Pu-Cd 합금의 증류실험을 수행하였는데, 1073K에서 증류한 후 도가니에 남아 있는 악티나이드에 0.05 wt.% 이하의 카드뮴 양이 잔류한다고 보고한 바가 있다[11].

본 연구에서는 lab-scale의 수직형 카드뮴 증류장치를 제작

하였고, 이 장치를 통해 순수한 카드뮴금속과 LCC 전해를 통해 제조된 우라늄-카드뮴 합금의 증류거동을 조사하였다.

II. 실험장치 및 방법

가. 수직형 카드뮴 증류장치

본 연구를 위하여 제작된 실험장치는 Fig. 1에 나타내었으며 이 카드뮴 증류장치는 증류탑본체, 진공펌프, 배가스 처리장치 및 제어시스템으로 구성되어 있다.

증류탑 본체는 상단부의 내경이 40cm, 바닥면의 내경이 21cm, 높이가 114cm의 원통형모양을 나타내고 있다. 증류탑의 상단부에는 무게측정을 위한 load cell unit, 중단부는 카드뮴 증류를 위한 가열부, 하단부는 증발된 카드뮴을 냉각시켜 고체로 회수하는 응축부분으로 되어있다.

상단부의 load cell은 실험 중 온도와 압력조건에 따라 실시간으로 변하는 무게를 측정하고 각 조건에 따라 변하는 경향을 관찰하기 위해 설치하였다. 증류탑 상단에 카드뮴이 응축되는 것을 방지하기 위해서 중단부의 evaporation crucible은 load cell이 걸쳐져 있는 열전대와 동일하게 온도설정을 하였다. 상단부와 중단부의 경계점에는 증류탑 내부의 증발조와 응축조사이의 열전달을 감소시켜 온도구배를 주기 위해 내경이 30cm이고 스테인레스강으로 제작된 heat shield를 설치하였다. 중단부에 있는 가열부분은 총 5부분의 heater로 구성되어 있으며 그 중 장치 상단부의 heater는 증류된 카드뮴 증기가 상단부에 응축되는 것을 방지하기 위한 기기이며 각각의 heater, crucible, receiver 및 low chamber에는 온도 측정을 할 수 있는 thermocouple이 설치되어 있어 control box내의 indicator (MUS-120)를 통해 그 수치를 알 수 있다. 하단부에는 증발된 카드뮴이 장치 하단부에 연결된 진공펌프

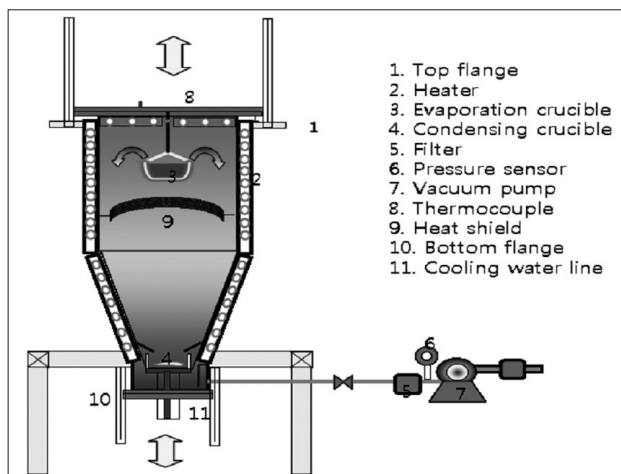


Fig. 1. Experimental set-up for cadmium distillation.

와 중단부를 통한 아르곤 가스유입에 의해 중단부에서 하단부로 유체흐름이 형성되어 카드뮴 회수용기에 응축되며 이 카드뮴 회수용기는 내경이 25cm이며 높이는 6.5cm, 11.5cm인 스테인레스강으로 각각 다르게 제작하여 수냉식과 자연냉각식 방법을 모두 고려하였다.

증류 시 하단의 진공밸브를 통해 일정한 감압조건을 유지시켜 줄 진공펌프를 설치하였으며, Lab-view 소프트웨어를 이용하여 증류장치 각 부분의 온도, 무게 및 압력 값을 PC에 나타내도록 하였다. 또한 하단 플랜지의 후면에 위치해 있는 배가스 처리장치는 발생하는 카드뮴을 포함하는 분진 등을 흡입하여 대기 중으로 방출되는 위험요소를 제거하기 위한 목적으로 설치되었다. 그 이외에도 증류 시 가열부 상단플랜지를 냉각시키기 위한 냉각수 공급장치와 하단플랜지의 receiver부분에 냉각수를 공급하기 위해서 냉각수 공급장치를 별개로 온도를 설정하여 중단플랜지로 공급되는 냉각수의 온도를 높게 설정하여 하단부로 응축되는 양을 많게 상단부 및 장치내부에 응축되는 카드뮴의 양을 최소화되도록 설계하였다[12].

나. 액체카드뮴음극을 이용한 U-Cd alloy 제조

전해제련공정은 아르곤 가스 분위기로 되어 있는 글러브 박스에서 773K의 LiCl-KCl 용융염을 전해질로 사용하며 액체카드뮴음극을 이용하여 내부로 우라늄과 TRU를 동시에 회수한다. 그 결과 용융염과 액체음극 표면에서 우라늄 수지상(dendrite)이 발생하여 도가니 외부로 성장하는 문제점이 이미 보고되었고 이 문제점을 해결하기 위해서 교반기에 의한 우라늄 수지상의 파쇄실험이 수행되었다[13]. 이 문제점은 액체음극표면의 우라늄 dendrite가 고체음극으로 작용하여 우라늄만 석출되고 TRU가 전착 회수 되지 않는다는 것이다. 따라서 본 연구에서는 우라늄-카드뮴 합금을 제조하기 위해 산소와 수분의 농도가 5ppm이하로 유지되는 글러브 박스의 내부에서 수행되었으며 사용된 전해조는 열전대, 교반기, reference electrode (Ag/LiCl-KCl-1wt% AgCl), anode (uranium basket), cathode (liquid cadmium) 등으로 구성하였으며 본 실험에서 사용된 액체 음극 실험 장치는 Fig. 2에 나타내었다.

전해조안의 음극용기는 내경이 21cm의 원통형모양으로 장치의 바닥면에서부터 30cm의 높이는 가열부, 그 상부의 5cm는 냉각부로 설정되었으며, 용융염 전해조는 직경 15cm, 높이 10cm, LCC는 직경 5cm의 알루미늄 도가니를 사용하였고 용융염 전해조와 원통형장치는 3cm의 간격이 있으며 용융염의 온도는 773K로 유지하였다. 실험 중 생성되는

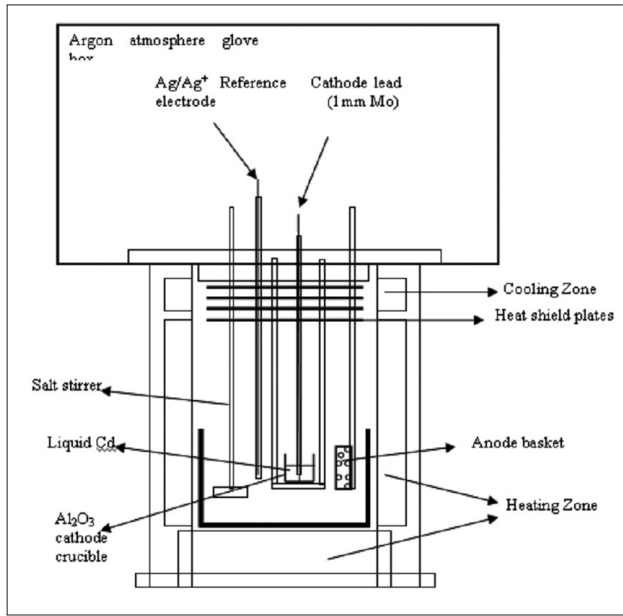


Fig. 2. LCC experimental apparatus.

우라늄 dendrite를 제거하기 위해 mesh형 LCC구조를 사용하였으며 우라늄의 전착실험은 100mA/cm²의 전류밀도에서 4.25Ah까지 정전류 실험을 수행하였고 Faraday식에 의해 계산된 우라늄의 이론적 전착량을 추정하였다.

액체 카드뮴 음극을 이용한 U-Cd alloy를 제조하기 위해서 LiCl-KCl 용융염에 UCl₃를 첨가하여 773K로 가열하였고 용융염 상에서 CV (Cyclic Voltametry)를 수행하였으며, potentiometry를 통해 polarization curve를 얻을 수 있었다.

III. 결과 및 토의

가. 카드뮴 금속의 증류거동

수직형 카드뮴 증류장치를 이용하여 온도 773~923K, 압력 0.01torr이하에서 순수 카드뮴 금속에 대한 증류실험을 수행하였다. 이 조건에서 카드뮴의 증류 속도는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 12.3~40.8g/cm²-h의 범위를 나타내었다. Hertz-Langmuir식에 의한 이론값과 실험값을 비교할 때 773K의 이론값은 실험값의 약 87.4배 큰 값을 보였으며, 온도가 상승할수록 이론값과 실험값의 차이는 더욱 커짐을 알 수 있다. 이러한 차이는 Hertz-Langmuir식에서 증류속도가 오직 표면에서의 증발에 의해서만 제어되며, 불순물의 존재 및 표면에서의 열전달, vapor transport에 대한 요소는 무시되어 고려되지 않았기 때문으로 생각되어진다. 또한 evaporation coefficient 값을 구하기 위해서 이론적인 카드뮴의 증기압을 계산한 결과 773~923K의 온도범위에서 13.45~180.05torr의

값을 얻을 수 있었다[14]. 주어진 증류 속도 값을 통해 아래의 Hertz-Langmuir 식과 비교하여 evaporation coefficient 값을 구할 수 있었다.

$$M = \alpha(P_i - P_a) / (2\pi mRT)^{0.5} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 M 은 전체증발속도, m 은 분자량, R 은 기체상수, T 는 절대온도, α 는 증발계수, P_i 는 가스 i 의 포화증기압력, P_a 는 가스 i 의 부분압력을 나타낸다.

구해진 evaporation coefficient(α)값은 온도에 따라 아래와 같은 함수로 나타내었으며 Fig. 4에 보는 바와 같이 773~923K의 온도범위에서 0.01이하의 값을 얻을 수 있었으며 온도가 상승함에 따라 그 값도 감소함을 알 수 있다.

$$\alpha = 3.21 \times 10^{-2} - 6.206 \times 10 \times T^{-1} + 1.681 \times 10^4 \dots\dots (2) \\ \times T^{-2} + 1.452 \times 10^7 \times T^{-3}$$

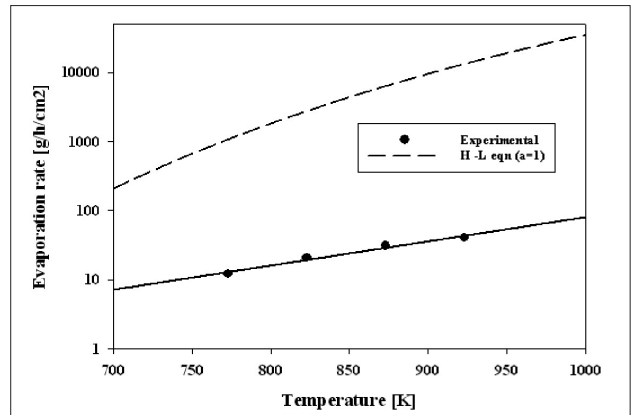


Fig. 3. Comparison between the experimental and calculated evaporation rates.

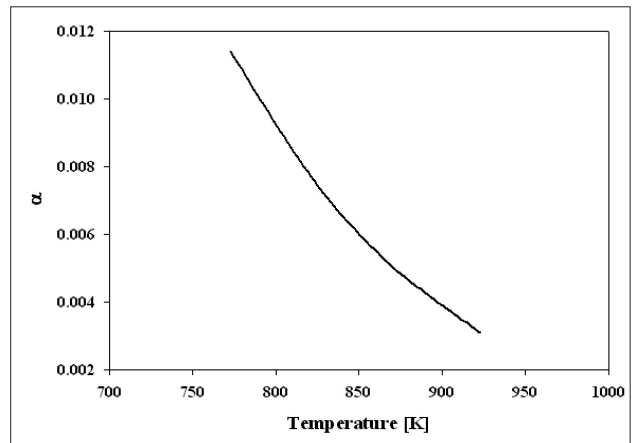


Fig. 4. Effect of Temperature on the evaporation coefficient.

나. 카드뮴-우라늄 합금의 제조 및 증류

U-Cd 합금을 제조하기 위해 우라늄 전착실험을 수행하였으며 다음의 Faraday 식에 의해 우라늄의 전착량을 추정하였다.

$$m(g) = \frac{M(g/mole)Q}{nF} \dots\dots\dots (3)$$

여기서 m 은 전착량, M 은 분자량, Q 는 전하량($Q = \int Idt$), n 은 전자 이동수, F 는 Faraday상수(96485C)이다. 이를 통하여 우라늄의 전착량은 약 3.8%로 추정할 수 있었다.

Fig. 5에는 용융염내 우라늄 전착실험에서 100mA/cm²의 전류밀도로 4.25Ah까지 정전류 실험을 수행할 때의 전위 curve를 나타내었다. Cathode와 anode의 전위 peak는 LCC 표면에 성장하는 우라늄 dendrite를 파괴하기 위해 매 10분마다 상하운동을 하는 mesh형태의 LCC에 기인된 것이며, 셀 전위가 급격한 증가 없이 일정한 것으로부터 우라늄 dendrite가 생성되지 않았음을 알 수 있다. LCC를 이용한 우

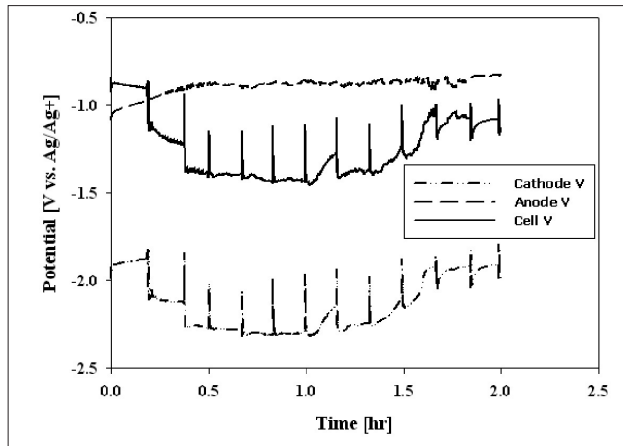


Fig. 5. Potential changes during deposition.

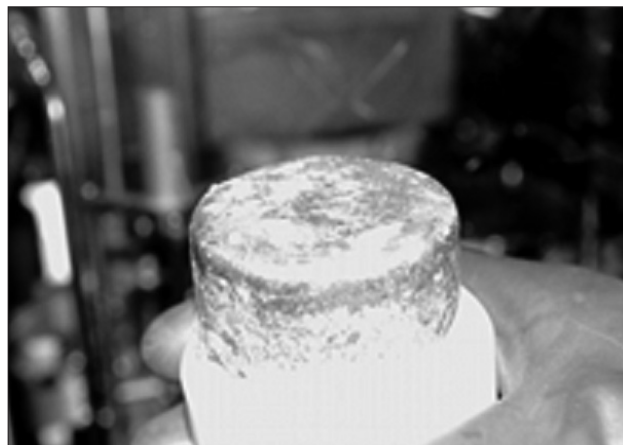


Fig. 6. Uranium-Cadmium alloy.

라늄 전착실험을 통해 제조된 U-Cd 합금을 Fig. 6에 나타내었다.

U-Cd 합금을 증류조 도가니에 넣고 873K의 진공에서 등온 및 비등온 조건으로 증류거동을 조사하였다. Fig. 7은 증류 후 도가니에 남아있는 잔류물을 나타낸 것으로 힘을 가하면 쉽게 부스러져서 가루형태로 변하였으며, 이는 합금에서 증류되지 않고 남아있는 U에 의해 형태가 유지되었던 것임을 알 수 있었다. 증류 결과 0.01torr이하의 압력조건에서 온도를 약 873K로 유지할 경우 U-Cd 합금내 Cd의 증류 속도는 순수한 카드뮴 금속에 비해 느리다는 것을 Fig. 8을 통해 알 수 있으며 이는 금속간화합물을 형성한 카드뮴은 순수한 카드뮴의 증기압보다 매우 낮기 때문이다. U-Cd 상평형곡선에 나타난 바와 같이 증류가 진행됨에 따라서 Cd의 농도가 감소될 경우 $UCd_{11} \rightarrow U$ 로 되면서 증류 속도가 느려진 것으로 사려 된다 [15]. 0.01torr이하의 압력조건에서 온도를 비등온조건으로 승온시킬 때 순수한 Cd와 U-Cd 합금의 증류속도를 Fig. 9에 나타내었다. 순수한 Cd 금속에 비해 U-Cd합금의 onset temperature가 약 656K에서 837K로 월등히 상승한 것을 확인할 수 있었다.



Fig. 7. Residual of U-Cd alloy.

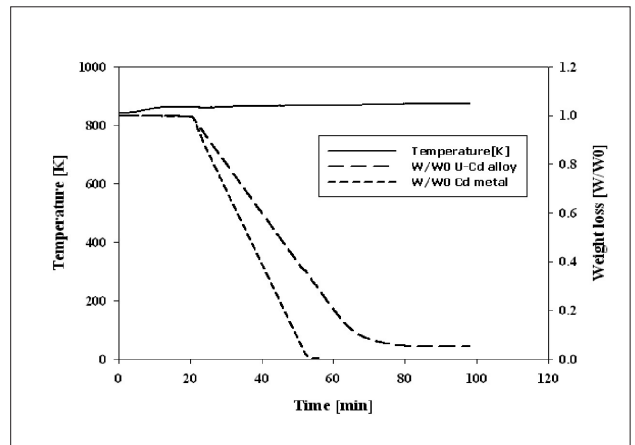


Fig. 8. Comparison of evaporation rate between U-Cd alloy and pure cadmium.

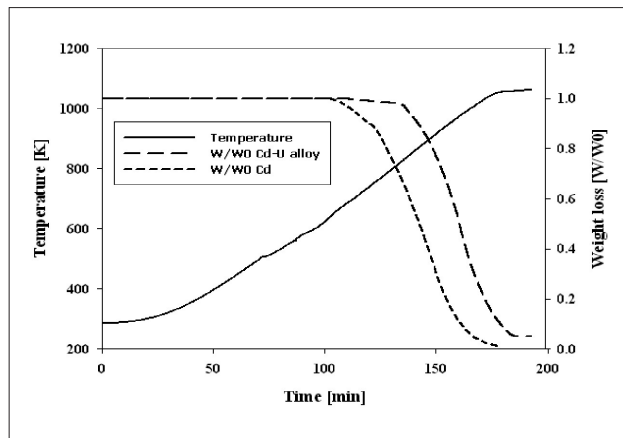


Fig. 9. Comparison of onset temperature between U-Cd alloy and pure cadmium.

IV. 결론

본 연구에서는 수직형 카드뮴 증류장치를 통해 온도범위가 773~923 K, 0.01torr이하에서의 압력에서 순수한 카드뮴 금속의 증류 속도를 측정하여 이를 Hertz-Langmuir 식과 비교하였다. 이를 통해 증류 속도는 실험분위기 또는 운전압력, 운전온도 그리고 표면적의 3가지 요소에 의존적임을 알 수 있었다.

LCC공정을 통해 U-Cd합금을 제작하고 이를 증류함으로써 U-Cd합금은 순수한 카드뮴금속에 비해 증류 속도가 현저히 낮고 onset temperature가 월등히 상승한 것을 발견할 수 있었다. 이는 전해정련을 거친 사용후핵연료가 전해정련의 LCC공정에 이은 카드뮴증류공정까지 전체적으로 할 수 있는 계기가 되었다. 본 연구에서 얻을 수 있었던 카드뮴의 증류거동조사를 통해 카드뮴증류공정의 연구개발에 많은 도움이 될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부가 주관하는 원자력중장기 연구의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

[1] J. J Laidler, J. E. Battles, W. E. Miller, J. P. Ackerman, E. L. Carls, "Development of pyroprocessing technology," Progress in Nuclear Energy, 31, pp. 113-140 (1997).

[2] H. C. Eun, H. C Yang, Y. Z. Cho, H. S. Park, I. T. Kim, "Stabilization of rare earth nuclides in LiCl-KCl eutectic salt wastes," J. Radioanal. Nucl. Chem, 280, pp. 634-649 (2009).

[3] Y. I Chang, "The integral fast reactor," Nuclear Technology, 88, pp. 129 (1989).

[4] J. G. Kim, J. H. Lee, I. T. Kim, E. H. Kim, J. Industrial. Eng. Chem. 13, pp. 292-298 (2007).

[5] M. Matsumiya, H. Matsuura, J. Electroanalytical. Chem. 579, pp. 329-336 (2005).

[6] H. P Nawada, K. Fukuda, "Role of pyrochemical Processes in Advanced Fuel Cycles," Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66, pp. 647-651 (2005).

[7] V. Bragin, J. Carson, R. Leslie, R. Schenkel, J. Magill and K. Mayer, Proliferation-Resistance and Safeguardability of Innovative Nuclear Fuel Cycles, IAEA Report, IAEA-SM-367/15/07 (2007).

[8] S. W. Kwon, J. Y. Kim, D. H. Ahn, H. S Lee, H. G Ahn, "A study on the evaporation of cadmium for the recovery of actinides from a liquid cathode," J. Radioanal. Nucl. Chem, 284, pp. 143-149 (2010).

[9] B. R. Westphal, J. C. Price, D. Vaden, R. W. Benedict, "Engineering-scale distillation of cadmium for actinide recovery," Journal of Alloys and Compounds, 444-445, pp. 561-564 (2007).

[10] B. R. Westphal, K.C. Marsden, J.C. Price, D.V. Laug, "On the development of a distillation process for the electrometallurgical treatment of irradiated spent nuclear fuel," Nuclear engineering and technology, 40(3), pp. 163-174 (2008).

[11] T. Kato, M. Iizuka, T. Inoue, T. Iwai, Y. Arai, "Distillation of cadmium from uranium-plutonium-cadmium alloy", Journal of Nuclear Materials, 340, pp259-265 (2005). [12] 김지용, 권상운, 김광락, 백승우, 심준보, 김시형, 정용주, 안도희, "수직형 카드뮴 증류 장치의 제작 및 시운전," 방사성폐기물학회지 7(2), pp. 331-332 (2009).

[13] S. H. Kim, D. S. Yoon, Y. J. You, S. W. Paek, J. B. Shim, D. H. Ahn, "Performance Evaluation of Stirrers for Preventing Dendrite Growth on Liquid Cathode," J. of the Korean Radioactive Waste

Society, 7(2), pp 125-131 (2009).

- [14] C.L. Yaws, "Handbook of Vapor Pressure," Volume 4, Inorganic Compounds and Elements, Gulf Publishing, Houston, Texas, USA(1995).
- [15] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. baker, " Binary Alloy Phase Diagram" , American society for Metals, Metals Park, Ohio 44073(1986).