

Development of Liquid Cadmium Cathode Structure for the Inhibition of Uranium Dendrite Growth

수지상 우라늄 성장억제를 위한 액체카드뮴 음극구조 개발

Seungwoo Paek¹⁾, Dalseong Yoon*, Si-Hyung Kim, Joon-Bo Shim and Do-Hee Ahn

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045, Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon

*University of Science and Technology, 113 Gwahangno, Yuseong-gu Daejeon

백승우¹⁾, 윤달성*, 김시형, 심준보, 안도희

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

*과학기술연합대학원대학교, 대전광역시 유성구 과학로 113

(Received December 16, 2009 / Revised January 18, 2010 / Approved February 04, 2010)

Abstract

The LCC (Liquid Cadmium Cathode) structure to be developed for inhibiting the formation and growth of the uranium dendrite has been known as a key part in the electrowinning process for the simultaneous recovering of uranium and TRU (TRans Uranium) elements from spent fuels. A zinc-gallium (Zn-Ga) experimental system which is able to be functional in aqueous condition and normal temperature has been set up to observe the formation and growth phenomena of the metal dendrites on liquid cathode. The growth of the zinc dendrites on the gallium cathode and the performance of the existing stirrer type and poulder type cathode structure were observed. Although the mechanical strength of the dendrites appeared to be weak in the electrolyte and easily crashed by the various cathode structures, it was difficult to effectively submerge the dendrite into the bottom of the liquid cathode. Based on the results of the aqueous phase experiments, a lab-scale electrowinning experimental apparatus which are applicable to the development of LCC structure for the electrowinning process was established and the performance tests of the different types of LCC structure were conducted to prohibit the uranium dendrite growth on LCC surface. The experimental results of the stirrer type LCC structures have shown that they could not effectively remove the uranium dendrites growing at the inner side of the LCC crucible and the performances of the paddle and harrow type LCC structure were similar. Therefore a mesh type LCC structure was developed to push down the uranium dendrites to the bottom of the LCC crucible growing on the LCC surface and at the inner side of the crucible. From the experimental results for the performance test of the mesh type LCC structure, the uranium was recovered over 5 wt% in cadmium without the growth of uranium dendrites. After completion of the experiments, solid precipitates of the bottom of the LCC crucible were identified as an intermetallic compound (UCd11) by the chemical analysis.

Key words : Pyroprocessing, Electrowinning, LCC(Liquid Cadmium Cathode), Uranium dendrite, Mesh type LCC structure

1) Corresponding Author. E-mail : swpaek@kaeri.re.kr

요약

액체카드뮴음극(LCC, Liquid Cadmium Cathode)을 사용하여 우라늄과 TRU (TRans Uranium) 원소를 동시에 회수하는 전해제련공정에서 LCC 표면에서 성장하는 수지상(dendrite) 우라늄의 생성 및 성장을 억제하기 위한 LCC 구조는 개발은 전해제련공정의 핵심이다. 금속 수지상의 생성과 성장 현상을 관찰하기 위해 상온에서 실험이 가능하며 육안관찰이 가능한 Zn-Ga 계의 모의실험장치를 제작하였으며 갈륨 계면에서의 수지상 아연의 성장 현상과 기존의 교반기형과 파운더형 LCC 구조의 성능을 관찰하였다. 이러한 금속 수지상은 전해용액 내에서 그 기계적 강도가 약한 것으로 보여 여러 가지 음극 구조에 의해 쉽게 파쇄되지만 액체 금속으로 쉽게 가라앉지는 않았다. 모의 실험결과를 바탕으로, LCC 구조개발에 활용할 수 있는 실험실 규모의 액체음극 전해제련 실험 장치를 제작하였으며, 수지상 우라늄의 성장 억제를 위한 여러 가지 형태의 LCC 구조의 성능 시험을 수행하였다. 교반기형 LCC 구조의 실험결과 LCC 도가니 내벽에서 성장하는 수지상 우라늄을 효과적으로 파쇄하지 못하였으며, 일자형과 harrow형 LCC 구조의 성능은 유사하였다. 이에 따라 LCC 표면과 도가니 내벽에서 성장하는 수지상 우라늄을 LCC 도가니 바닥으로 침전시키기 위하여 mesh형 LCC 구조를 개발하였다. 이의 성능실험결과 수지상 우라늄의 성장 없이 약 5 wt%까지의 우라늄을 회수할 수 있었다. 실험 종료 후 LCC 바닥 침전물을 화학 분석한 결과 금속간화합물(UCd11)이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

중심단어 : Pyroprocessing, 전해제련, 액체카드뮴음극, 수지상 우라늄, mesh형 LCC 구조

I. 서론

최근 친환경 에너지로 주목받고 있는 원자력발전소에 누적되고 있는 사용후 핵연료의 처리, 처분 문제는 원자력발전소를 운영하는 세계 각국의 현안문제로 대두되고 있다. 직접처분에 비해 사용후 핵연료를 처리하여 유용한 자원의 재활용 기술을 도입하면 처분장 부지를 크게 축소시킬 수 있으며, 연소되지 않은 우라늄 및 초우라늄원소(TRU, TRans Uranium)를 재활용하여 자원 활용율을 크게 향상시킬 수 있다. 한국원자력연구원에서는 이와 같은 사용후 핵연료 문제를 해결하기 위한 방편으로 미국의 IFR(Integral Fast Reactor)프로그램을 통해 소개되었던 파이로 건식처리 공정(Pyroprocessing)[1,2]을 국내의 사용후 핵연료 처리공정으로 선정하여, 기초기술에 대한 연구와 함께 공학규모 장치의 개발을 수행하고 있다. 이 공정의 주요공정은 전해환원, 전해정련, 전해제련 및 염폐기물 처리 공정이다[3,4].

파이로 건식처리 공정의 전해제련 공정(Electrowinning)은 전해정련 공정(Electrorefining)의 후속공정으로써 액체카드뮴음극(LCC, Liquid Cadmium Cathode)을 사용하여 용융염 중의 우라늄 및 초우라늄 원소를 동시에 회수하기 때문에, 핵확산 저항성의 관점에서 중요한 공정으로 인식되고 있다. 전해

정련 공정에서는 순수한 우라늄을 얻는 것이 목적이므로 용융염중에 누적되는 TRU 원소의 농도가 상승하여 Pu/U 비가 3이상 이 되면 사용한 용융염을 전해제련 공정으로 이송하게 된다 [5]. 전해제련 공정에서는 전해정련공정에서 사용하는 고체음극을 사용하지 않고 액체음극을 사용하게 된다. 고체음극을 사용하면 악티늄족원소의 음극환원 전위차가 커서 서로 분리될 가능성이 있으나 카드뮴 액체음극을 사용하면 음극환원 전위차가 거의 없으므로 우라늄과 TRU 원소 및 소량의 핵분열 생성물을 동시에 전착시켜 회수할 수 있다. 그러나 액체카드뮴 음극의 표면에 전착된 우라늄은 카드뮴 중의 우라늄 용해도를 초과하여 전착하게 되면 액체음극표면에서 표면적이 큰 수지상 우라늄을 형성하게 되어 액체음극 아래로 가라앉지 않게 되고, 이 수지상 우라늄 자체가 전극으로 작용하게 되어 다른 원소의 전착을 방해하게 된다. 따라서 액체음극 표면에서 생성, 성장하는 수지상 우라늄을 파쇄하여 음극 바닥으로 가라앉히기 위해 개발하는 액체음극구조는 전해제련 공정의 핵심으로 주목받고 있다. 이를 위해 미국의 ANL(Argonne National Laboratory)에서는 세라믹 제품의 원통형 구조를 상하 왕복운동시켜 음극 표면의 우라늄 dendrite를 액체 카드뮴 아래로 밀어 넣는 pounder 형 LCC 구조를 개발하여 성능 시험을 수행한바 있으며[6,7], 일본의 CRIEPI(Central Research

Institute of Electric Power Industry)에서는 일자형 교반기를 카드뮴 음극내부에서 교반하여 음극 표면의 수지상 우라늄의 성장을 억제하기 위한 교반기형 LCC 구조를 개발하여 시험하였다[8,9].

따라서 본 연구에서는 LCC 표면에서 생성되어 성장하는 수지상 우라늄을 효과적으로 제거하기 위한 LCC 구조를 개발하기 위하여 수용액계의 모의실험을 통해 금속 수지상의 액체음극 전착 및 성장 특성을 이해하였고 실험실 규모의 우라늄 전해제련 실험 장치를 제작하여 기존의 교반기형 LCC 구조와 고유모델로 고안된 mesh형 LCC 구조에 대한 우라늄 전착 성능 실험을 수행하였다.

II. 재료와 방법

금속수지상의 생성, 성장 및 파쇄 거동을 육안으로 관찰하기 위하여 아크릴로 제작된 실험 장치는 양극(anode)으로는 아연판(Zn)을, 액체음극(cathode)으로는 갈륨(Ga, Aldrich)을, 백금을 기준전극(reference electrode)으로 사용하였다. 갈륨의 용융점이 30 °C이므로 음극 갈륨을 액상으로 유지하기 위하여, 황산아연 전해질 용액이 채워진 전해조의 온도는 50 °C로 유지하였다. 금속 아연이 음극에 전착함에 따른 금속 수지상의 성장거동을 관찰하기 위하여 일정전위(Potentiostat)로 전류밀도를 30~100 mA/cm²으로 변화시키며 실험을 수행하였다. 갈륨 액체음극용 교반기는 전기절연을 위해 산화물 및 테프론 재질로 제작된 교반기형과 파운더형을 사용하였다. 본 실험에 이용된 실험장치의 재료 및 상세 규격과 실험방법에 대해서는 참고문헌 [10]에 상세히 기술되어 있다.

Zn-Ga 계의 수지상 생성모의 실험을 통해 개발된 LCC 구조를 실제 수지상 우라늄의 성장억제 성능시험에 적용하기 위해 LCC 구조 성능시험 장치를 제작하였다. Fig. 1에 LCC의 우라늄 전착실험을 위해 제작된 실험 장치와 교반기 및 mesh형 LCC 구조를 나타내었다. 이 실험 장치는 HM(Heavy Metal) 50 g을 회수할 수 있는 카드뮴(Cadmium)의 LCC 도가니(ID: 5 cm, Alumina)와 LiCl-KCl 용융염의 전해조(ID: 15 cm, Alumina)로 구성되어 있으며, LCC 구조를 여러 가지로 변경하여 실험할 수 있도록 LCC Assembly를 전해조에서 분리 가능하게 제작되었다. 전착실험을 위하여 양극 바스켓(basket)에는 우라늄 펠렛을 채웠으며, 1 mm 직경의 몰리브덴(Mo)을 양극과 음극의 도전으로 이용하였다. Pyrex 유리관에 AgCl (1 wt% AgCl in LiCl-KCl)을 채우고 은(Ag)선을 연결한 Ag-AgCl 전극을 기준전극으로 사용하였다. 알루미늄으로 제

작된 용융염 교반기는 약 40 rpm으로 교반하여 용융염 중 우라늄 이온의 물질전달을 촉진하였다. 우라늄 수지상 성장억제 시험을 위하여 사용된 교반기는 전기 절연을 위해 알루미늄으로 제작하였으며, 길이 4 cm, 높이 2 cm인 일자형과 harrow 형의 두 가지이다. 교반기 내부에 3 mm 알루미늄관에 넣은 1 mm Mo 선을 전극 도전으로 사용하였으며, 교반기를 카드뮴 도가니의 카드뮴과 용융염 계면에 설치하고 40~200 rpm으로 회전수를 변화시켰다. Mesh형 LCC 구조는 직경 40~48 mm, mesh 구멍은 1.1~2.5 mm의 STS(STainless Steel) 재질로 제작하였으며, 전기 절연을 위해 외경 6 mm의 알루미늄관을 mesh에 접합하여 구동부와 연결하였다. 전기 도전으로 작용하는 1 mm Mo 금속선을 3 mm 알루미늄관에 넣어 위의 mesh 연결관을 관통시키고 약 0.5 mm의 Mo 전극 도전 끝을 카드뮴 바닥 근처에 놓아 전기가 통하도록 하였다. Mesh 운전은 mesh를 액체음극의 바닥과 전해조의 용융염 상부 공간 사이를 10분 간격으로 상하왕복운동 하도록 하였다. 정전류법으로 우라늄 전착실험을 수행하였으며, 사용된 전류밀도는 50~200 mA/cm²로 변화시켰다. 우라늄의 전착 실험은 500 °C에서 수행되었으며, 산소와 수분의 농도가 1 ppm 이하로 유지되는 알곤(Ar) 분위기의 glove box 내에서 진행되었다.

III. 결과와 논의

가. 액체음극 모의실험

액체음극에서의 수지상 금속의 생성 및 성장 현상을 관찰

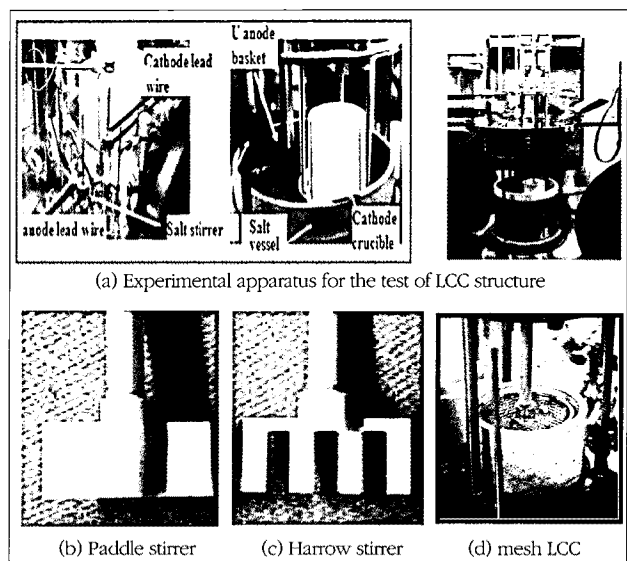


Fig. 1. Experimental apparatus for the performance test of LCC structure and the different types of LCC structure.

하고 수지상 성장을 억제하기 위한 액체음극 구조를 개발하기 위하여 육안관찰이 가능한 수용액에서의 Zn-Ga계 실험장치를 제작하여 실험을 수행하였다[10]. 본 실험 결과 85 mA/cm² 이상의 전류밀도에서 아연이 갈륨 표면에 수지상으로 성장하는 것을 확인할 수 있었으며, 전해질 용액 속의 수지상 금속은 그 강도가 약하여 적은 힘에 의해서도 그 형상이 쉽게 변형되었다(Fig. 2). 일자형 교반기의 성능시험결과 40~150 rpm으로 액체음극을 교반하였을 때 수지상 아연이 전착되어 성장하는 것을 관찰 할 수 있었으며, 회전수가 커지면 액체음극과 전착된 수지상 아연의 일부가 도가니 바깥으로 넘치는 현상이 발견되었다. Harrow 형 교반기의 경우 100 rpm 이상의 회전수에서는 액체음극에 전착된 수지상 아연 금속의 성장을 억제할 수 있었으며 전착물이 음극용기 밖으로 넘치지도 않았다. Pounder형의 경우 수지상 금속의 성장을 어느 정도 억제할 수는 있었으나 전위가 불규칙하게 변하고 음극용기의 높이가 낮으면 수지상과 액체음극이 넘칠 가능성을 보여주었다. 또한 전체 실험을 통하여 액체음극에서 성장하는 수지상 금속은 양극과 전해조 교반기의 방향으로 성장하는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같은 수용액에서의 수지상 금속 성장에 대한 실험결과는 밀도가 7 g/cm³ 인 아연과 6 g/cm³ 인 갈륨의 밀도차가 크지 않아 파쇄된 수지상 아연이 액체 갈륨으로 가라앉지 않는 문제점으로 인해 교반기의 성능을 직접적으로 설명하기에는 어려움이 있었다. 그러나 harrow형의 수지상 금속 파쇄성능이나, pounder의 수지상 침전 효과에 대한 결과는 우라늄의 밀도가 19 g/cm³으로써 카드뮴의 7.8 g/cm³ 보다 2 배 이상 크기 때문에, 수지상 우라늄을 크기가 작은 입자로 분산시

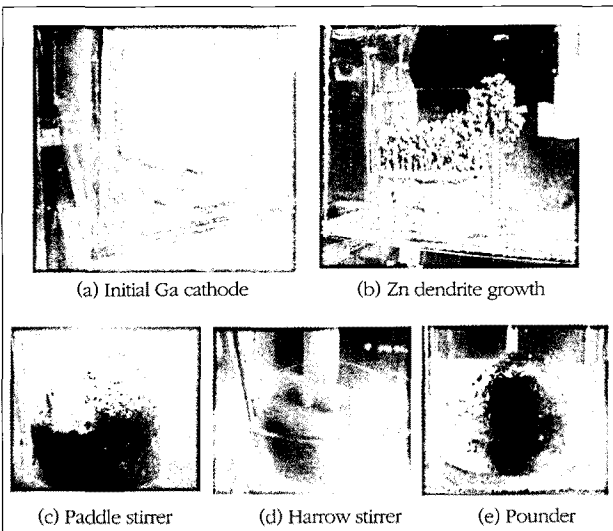


Fig. 2. Zinc dendrite growth on gallium cathode and the performance of stirrers and pounder.

킬 경우 카드뮴 바닥으로 침전시킬 수 있을 것으로 생각되었다. 따라서 이러한 모의실험 경험을 수지상 우라늄 성장억제를 위한 LCC 구조의 개발에 활용하였다.

나. 우라늄의 LCC 전착 특성 실험

액체카드뮴 음극에서 수지상 우라늄의 생성 및 성장 억제용 LCC 구조를 개발하기 위하여 우라늄 전착 실험이 가능한 용융염 전해조 실험 장치를 제작하였으며 우라늄 전해 기초 실험을 거쳐 교반기형 구조와 mesh 형 구조의 우라늄 전착 성능 실험을 수행하였다.

① 전해기초 특성 시험

- LiCl-KCl-UCl₃ 전해용융염 제조

500 °C에서 LiCl-KCl 용융염이 담긴 전해조에 지름 3 mm의 Mo 양극과 지름 1 mm의 Mo 음극을 설치한 후, 0~-2.5 V 까지 50 mV/s로 전위를 주사하여 CV(Cyclic Voltmetry)를

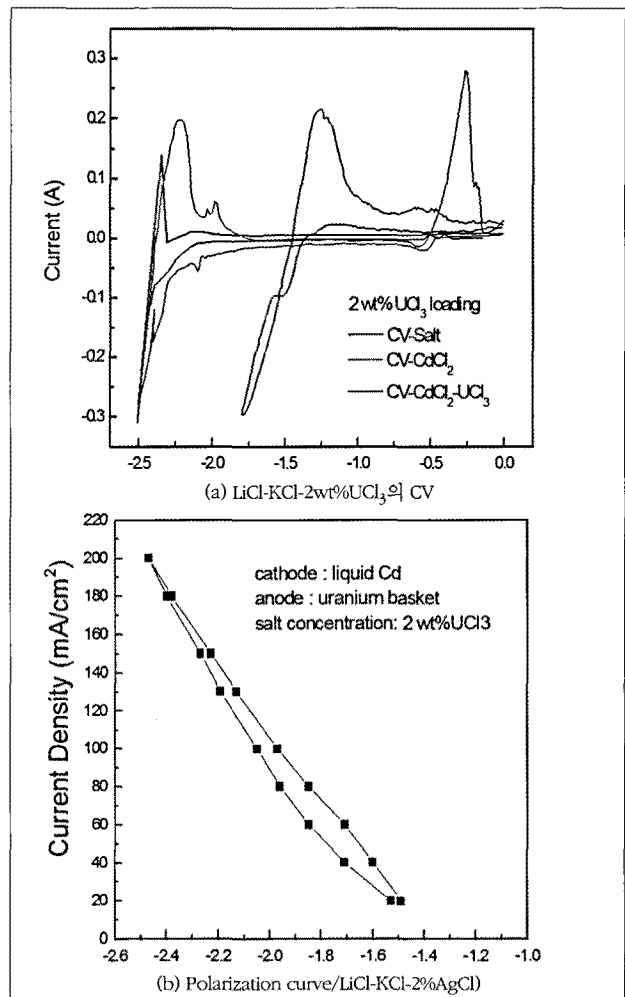


Fig. 3. CV (Cyclic Voltmetry) and polarization curves for the LiCl-KCl-2wt%UCl₃.

수행하였다. Fig. 3 (a)에서 보는 바와 같이 -2.5 V 근처의 리튬(Li) 피크만 관찰되었으므로, 다른 불순물이 용융염 자체에는 거의 존재하지 않음을 확인할 수 있었다. LiCl-KCl-2wt%UCl₃ 용융염을 제조하기 위해서는 CdCl₂를 산화제로 사용하여 $2U + 3CdCl_2 = 2UCl_3 + 3Cd$ 의 반응에 의해 제조된다 [5]. 2.5 kg의 LiCl-KCl 용융염에 CdCl₂ 40 g을 첨가하여 500 °C로 가열하였을 때, Li 환원피크 외에 -0.5 V 근처의 카드뮴 피크도 관찰되었다. 여기에 고체 우라늄을 양극 바스켓에 담아서 500 °C로 일정시간 유지해 주면 우라늄과 CdCl₂와의 화학반응에 의해 갈색을 띠는 용융염이 제조되었다. 갈색을 띠는 용융염을 CV로 관찰해보면, 카드뮴 피크는 모두 없어지고 -1.4 V 근처에서 우라늄 환원피크만 관찰되었고, 이로서 CdCl₂가 금속 우라늄과의 화학반응에 의해 모두 카드뮴으로 소진되고 그 결과로 용융염 중에 UCl₃가 제조되었음을 알 수 있었다. 갈색의 용융염을 화학 분석하여 LiCl-KCl-2wt%UCl₃임을 확인하였다.

금속 우라늄 양극과 LCC 사이에서의 전류밀도 대 음극 전위 관계를 나타내는 분극곡선을 구하기 위하여 대시간 전위차법(chronopotentiometry)을 수행하였다. 음극 도가니의 직경 49.5 mm을 액체음극의 단위면적으로 설정하여 전류 밀도 20~200 mA/cm²에 해당하는 양의 전류를 각각 20초 동안 흘려준 후(저전류에서 고전류로, 그리고 고전류에서 저전류로), 각 전류에서 안정화된 전위를 구하였다. LiCl-KCl-2wt%UCl₃에서 구한 polarization curve를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 전류에 따라 전위는 선형적으로 변하여, 전류밀도 100 mA/cm²일 때 음극전위는 -1.9 V 정도 된다. 상승곡선과 하강곡선의 차이가 있는 것은 측정시 안정화시간이 충분하지 않은 것과 액체음극에 우라늄이 전착함으로써 전극성분이 달라지는데 기인한 것으로 생각된다.

- 교반기를 설치하지 않은 LCC의 전류밀도에 따른 우라늄 전착 특성

우라늄의 전착(환원) 속도는 전류밀도에 크게 영향을 받는다. 전류밀도가 작으면 UCl₃가 우라늄으로 환원되는 속도가 느리게 되므로 액체 카드뮴 표면에서 생성된 우라늄이 카드뮴내로 용해되는 속도보다 느리게 되어 수지상 우라늄 성장이 느리게 되는 반면에, 전류밀도가 크면 UCl₃의 환원속도가 빨라져 카드뮴 표면에 전착된 우라늄이 카드뮴내로 용해되는 속도보다 빠르게 되어 우라늄 수지상의 성장이 빨라질 것으로 예상된다. 따라서 액체음극을 교반하지 않은 상태에서 우라늄의 LCC 전착특성과 수지상 우라늄의 성장 특성을 먼저 관찰하였다. 이 실험에서 양극으로는 금속 우라늄 펠렛을 사용하여 용융염내의 우라늄 이온이 음극에 전착될 때 양극의

금속 우라늄이 UCl₃로 용출됨으로써 반응이 진행되는 동안 용융염내의 우라늄 농도는 계속 일정하게 유지되도록 하였다.

액체음극 도가니에 카드뮴을 315~350 g 정도 채운 후 교반하지 않았으며, 전류밀도는 50, 100, 200 mA/cm²로 변화하면서 전착시험을 수행하였고, 이 때, 전해조 온도는 500±5 °C로 유지되었다. 전착이 진행되는 동안 수지상 우라늄이 액체음극 도가니 위로 성장하였는지 여부를 관찰하기 위해서, 전착반응을 일시 정지한 후 음극 도가니를 들어 올려 상태를 확인하였고, 수지상 우라늄이 음극 도가니 상부에서 보이지 않을 경우에는 음극 도가니를 염속에 다시 집어넣은 후 전착 실험을 계속 진행하였다.

Fig. 4에 우라늄 전착에 따른 음극전위의 변화와 각 반응 종료 후의 음극 도가니 상태의 사진을 나타내었다. 50 mA/cm²와 200 mA/cm²에서 전착시험을 수행할 때, 카드뮴 음극의 리드(lead) 선을 따라 우라늄 전착물이 성장하는 것이 관찰되었으므로, 100 mA/cm²에서는 알루미늄이나 관을 이용하여 리드 선에 부착되는 우라늄 전착물을 제거해 주면서 전착 반응을 진행하였다. 50 mA/cm²에서는 8.6 Ah까지도 우라늄 전착물이 관찰되지 않았으나, 100 mA/cm²와 200 mA/cm²에서는 5 Ah 이전에 우라늄 전착물이 음극 도가니 상부까지 성장하였다. 100 mA/cm²에서 도가니 바깥으로 성장한 우라늄

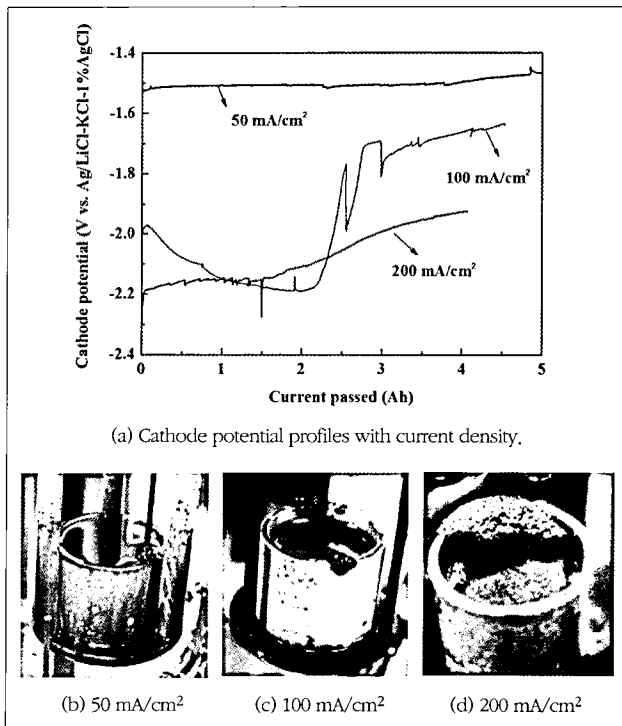


Fig. 4. Electrodeposition of the uranium on LCC with current densities.

은 수지상 형상을 하고 있었지만, 200 mA/cm²에서는 Fig. 4(d)와 같이 다른 모양을 하고 있었다. 200 mA/cm²에서는 음극전위가 -2.0~-2.2 V로 계속 유지되어 염 중의 리튬 성분이 우라늄과 함께 전착되므로 우라늄 형상에 영향을 미친 것으로 생각된다. 결과적으로, 전류밀도가 높을 때에는 환원속도가 증가하게 되고, 그로 인해 우라늄이 수지상으로 성장하는 시점도 빨라진 것으로 판단된다.

② 교반기형 LCC 구조의 수지상 우라늄의 성장억제 성능 평가

- 일자형 교반기

일자형 교반기의 직사각형 임펠러 부분을 액체 카드뮴의 접촉면에 위치시킨 후 100 rpm 또는 200 rpm으로 교반하면서 정전류 (50 mA/cm² 와 200 mA/cm²) 법으로 전착 시험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 음극전위 결과에 의하면, 50 mA/cm²에서는, 교반기의 회전수에 관계없이 약 3 Ah까지는 음극전위가 증가하다가 그 이후에 감소하는 경향을 보였다. 50 mA/cm² 조건에서, 전착 초기에 환원된 우라늄은 액체 카드뮴에 용해되므로 음극전위가 증가한 것으로 생각되며, 액체 카드뮴에서 우라늄의 최대 용해도인 2.35 wt% 이상에서 환원되는 우라늄은, 더 이상 카드뮴 내부로 고용되지 못하고 음극표면에서 수지상을 생성하게 되어 전위가 감소한

것으로 생각된다. 일자형 교반기의 회전수가 200 rpm으로 증가하더라도 우라늄 수지상의 생성억제에는 큰 영향을 미치지 않았던 것으로 판단되며, 오히려, 빠른 속도로 회전하는 교반기에 의해 수지상 우라늄이 음극 도가니 바깥으로 흘러넘치게 되었다(Fig. 5(c)). 전류밀도가 200 mA/cm²일 때는 반응초기부터 음극전위가 감소하고 있는데(Fig. 5(a)), 이것은 우라늄이 카드뮴 음극에 석출되는 속도가 카드뮴 속으로 용해되는 속도보다 크기 때문에 반응초기부터 수지상이 생성되었기 때문으로 생각된다. 그 결과, 200 mA/cm²에서는 전류량이 4 Ah 정도만 되어도 수지상 우라늄이 음극 도가니 바깥으로 성장하게 되었다.

- Harrow형 교반기

Harrow형 교반기로 액체음극을 교반하면서 전류밀도를 50 mA/cm²와 200 mA/cm²로 변화시켜 정전류 전착시험을 수행하였다. 일자형 실험 결과와 같이 50 mA/cm²에서 3 Ah까지는 전착이 진행됨에 따라 음극전위가 증가하다가 전착이 더 진행될 경우 음극전위가 감소하는 경향을 보여 주었고, 200 mA/cm²에서는 반응 초기부터 음극전위가 감소되었다. 50 mA/cm²에서는 약 7 Ah 부근에서, 그리고, 200 mA/cm²에서는 4 Ah 이내에 수지상 우라늄이 음극도가니 바깥으로 성장한 것으로 생각된다(Fig. 6).

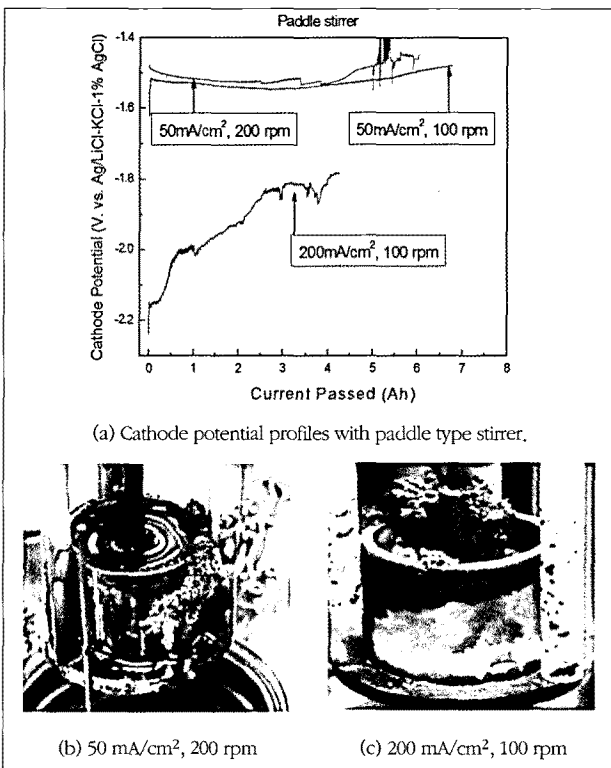


Fig. 5. Electrodeposition of uranium on LCC using paddle type stirrer.

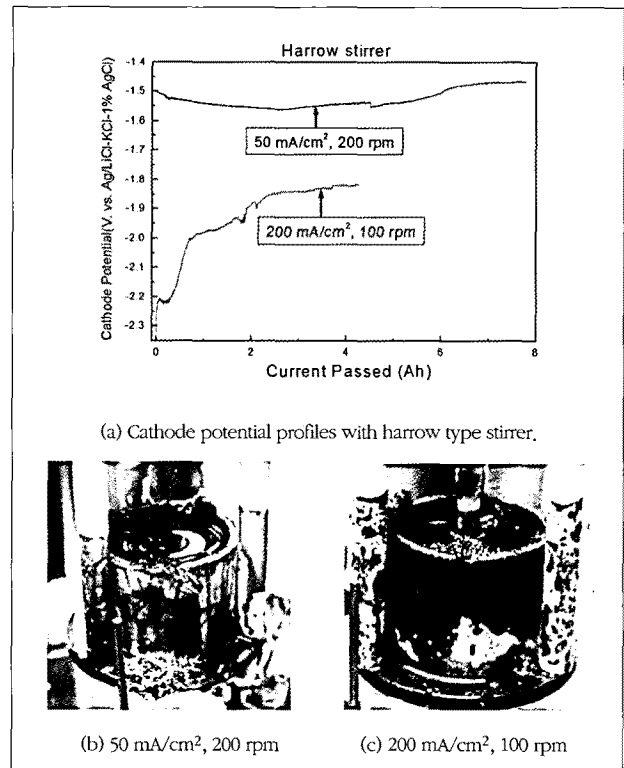


Fig. 6. Electrodeposition of uranium on LCC using harrow type stirrer.

교반기 성능실험 결과에 따르면, 두 교반기가 수지상 우라늄의 생성 억제효과에 큰 차이가 없으며, 또한, 교반기의 사용 자체도 전착결과에 큰 영향을 미치지 못하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 실험 결과로부터 액체 음극도가니 바깥으로 수지상이 자라게 되는 과정을 추론해 보면, 액체음극과 음극도가니 내벽의 접촉점에서 수지상이 처음 생성된 후, 그 수지상을 핵으로 도가니 내벽을 따라서 수지상이 성장하게 되고 최종에는 음극 도가니 테두리까지 자라게 되는 것으로 볼 수 있다. 회전하는 교반기는 액체음극 표면에 생성되는 우라늄 전착물을 옆으로 걷어 낼 수는 있지만, 이렇게 제거된 우라늄 전착물은 음극 도가니 내벽으로 누적될 수 있다. 우라늄 수지상이 음극 도가니 테두리까지 자라는 것을 전착 종료시점으로 정했을 경우, 이와 같이 내벽에 누적된 우라늄 전착물은 수지상을 생성하기가 훨씬 용이한 조건이 될 수 있으므로, 교반기가 수지상 우라늄 억제에 큰 영향을 미치지 못하게 된 것으로 생각된다.

③ Mesh형 LCC 구조의 수지상 우라늄 성장억제 성능 평가

교반기 성능실험의 경험으로부터, LCC 내부 벽면을 따라서 성장하는 우라늄은 벽면 아래로 긁어 내려주고, 카드뮴 음극 표면에 전착되는 우라늄은 음극 내부로 눌러줄 수 있는 mesh를 수지상 우라늄 억제용 LCC 구조로 고안하였다. Mesh를 아래로 누르게 되면 액체 카드뮴은 mesh의 구멍(sieve) 사이로 올라오고 우라늄 고체 전착물은 카드뮴 아래로 침전될 것으로 예상되었다. 알루미늄 음극 도가니의 직경 대비 mesh의 직경과 mesh 자체의 sieve 크기가 이 시험의 중요한 변수로 될 것으로 생각된다.

150 mm 내경의 알루미늄 전해조에는 LiCl-KCl-2wt%UCl₃ 용융염이 장입되어 있으며, 양극 스테인레스스틸(STS) 바스켓에는 우라늄 펠렛을 장입하여 전해 반응 중에 용융염으로 용출하도록 함으로써 용융염의 우라늄 농도를 일정하게 유지하였다. 카드뮴은 내경 50~53 mm, 높이 45 mm의 알루미늄 도가니에 장입하여 반응온도 500 °C의 용융염 내에서 액체 상태로 만들었다. Mesh의 초기위치는 용융염 상부 표면보다 약 20 mm 위의 지점으로 하였으며, 5~10분 간격으로 수직상하 운동을 시켰다.

Fig. 7은 1.1 mm의 sieve 크기를 갖는 직경 48 mm의 mesh를 이용하여 우라늄 전착실험을 한 결과이다. 이 때, 액체음극의 리드 선인 직경 1 mm의 Mo 선은 알루미늄 보호관 속에 장입되어 그 중에서 약 5 mm만 보호관 밖으로 노출되며, 노출된 Mo 선은 LCC 속으로 장입되어 액체 카드뮴이 음극 작용을 하게 해준다. 음극 도가니의 내경이 약 50 mm 이기 때문에 mesh의 중심이 음극 도가니의 중심과 정확히 일치할 경

우에는, 도가니의 내경과 mesh 와는 모든 방향에서 각각 1 mm의 차이만 나므로, 내벽에 생성된 우라늄 전착물을 카드뮴 아래로 효과적으로 긁어내려 줄 수 있을 것이다. 423 g의 카드뮴이 장입된 음극 도가니를 500 °C에서 100 mA/cm²로 전착 시험한 결과, 7.3 Ah까지 전착물이 도가니 바깥으로 성장하지 않았음을 확인하였다. 반응 종료 후 액체음극 도가니

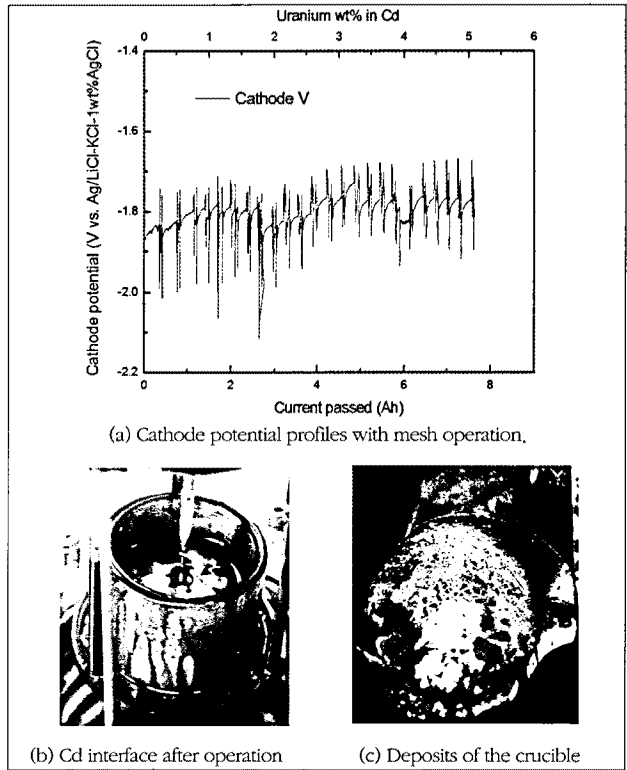


Fig. 7. Electrodeposition of uranium on LCC using mesh type LCC structure.

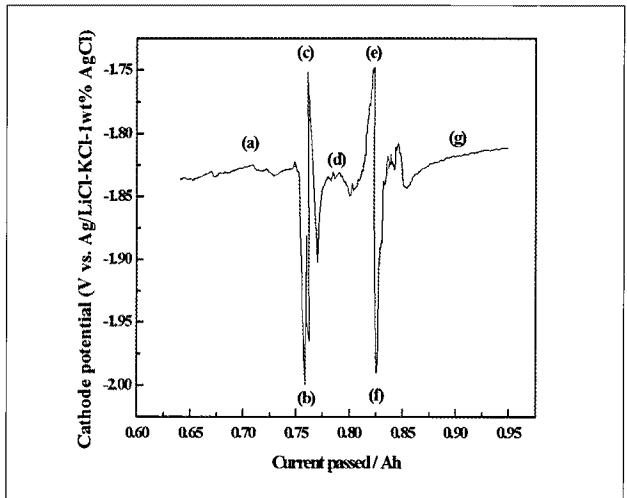


Fig. 8. Variation of the cathode potential during mesh operation of a round.

를 올려 용융염을 건어내고 관찰한 액체음극 계면은 수지상 우라늄이 없는 깨끗한 상태를 유지하고 있었다.

카드뮴 계면이나 도가니 벽면에 우라늄 수지상이 없는 것은 mesh의 기능이 잘 작용된 결과로 볼 수 있다. 음극전위의 변화를 살펴보면 mesh의 상하운동에 의해 음극전위의 변동이 생긴 것을 볼 수 있다. 이는 금속재질로 만들어진 mesh가 카드뮴 표면에 접촉하면서 음극의 전극면적이 변하기 때문에 일어나는 현상으로 생각할 수 있다. 이러한 현상은 상하 왕복형인 ANL의 pounder 운전에서도 볼 수 있는 현상이다 [7]. Mesh의 작용을 좀 더 살펴보기 위하여 Fig. 8에 mesh 1회 상하운동에 의한 음극전위의 변화를 자세히 나타내었다. Mesh가 용융염 상부에서 대기 중일 때는 거의 변화가 없는 음극자체의 전위변화만 나타나지만(a) mesh가 하강하여 도가니 근방에 도달하면 음극전위가 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다(b). 이는 mesh가 도가니 입구를 막음으로써 우라늄의 물질전달을 어렵게 하여 과전위가 커지는 현상으로 볼 수 있다. 그러나 mesh가 카드뮴 계면에 도달하게 되면 잠시 동안 금속재료인 mesh와 카드뮴 표면이 모두 전극이 되어 음극의 전극면적이 커지게 됨으로써 음극전위가 급격히 상승하게 된다(c). 이 때 카드뮴 표면의 수지상 우라늄은 파쇄되어 카드뮴 아래로 밀려 내려가게 된다. 이어서 mesh가 카드뮴 표면을 지나 카드뮴 속으로 내려가게 되면 카드뮴 표면적이 일정하게 되므로 일정한 음극전위를 유지하게 된다(d). 그 후 mesh가 카드뮴에서 다시 올라오는 과정은 들어갈 때와 같은 현상을 반복하고 있음을 음극전위의 변화로부터 알 수 있었다(e, f). Mesh가 카드뮴 표면을 나와 용융염 계면을 벗어나 원래의 위치로 돌아가면 다시 깨끗해진 카드뮴 계면에서 정상적인 우라늄 전착 반응이 일어나게 된다(g). 이러한 mesh의 운전에 의해 카드뮴 계면의 수지상은 카드뮴 바닥으로 가라앉은 것으로 생각되어 바닥 침전물에 대한 EPMA 분석을 수행하였다. 그 결과를 Fig. 9에 나타내었으며, 이로부터 우라늄의 금속간 화합물(UCd₁₁)과 우라늄이 확인되었다. 카드뮴 상에 용해된 우라늄 이외에 발견된 우라늄 금속간 화합물은 상변태도(phase diagram)에 따르면 전착된

우라늄과 카드뮴이 반응하여 형성된 것으로 보이며 금속 우라늄 덩어리는 미처 금속간 화합물로 변형되지 않고 침전된 것으로 생각된다[11]. Faraday 법칙에 따라 계산하면, 이는 카드뮴에 회수된 우라늄의 양으로 약 5 wt%U/Cd에 해당하는 우라늄이 전착된 것으로 볼 수 있다. 이는 실험실 규모의 우라늄 전착실험을 고려하면 미국 ANL이나 일본의 CRIEPI에서 발표한 자료와 비교하였을 때 거의 대등한 수준이라 할 수 있다.

그러나 동일한 조건에서 수 회 재현성 실험을 한 결과, 5 Ah 이하에서도 수지상이 관찰되곤 하였는데, 이것은 mesh의 외경과 음극 도가니의 내경 차이가 크지 않은 상태에서 중심이 서로 정확히 일치하지 않았을 경우, 음극 도가니의 한쪽 벽에 mesh의 표면이 접촉됨으로 인해 음극 내벽에 생성된 우라늄 전착물을 오히려 벽면 위로 밀어 올리는 경우도 발생하였기 때문이다. 따라서 mesh형 LCC 구조의 성능을 개선하고 그 효율을 향상시키기 위해서는 구조변수와 운전변수에 대한 최적화가 이루어져야 할 것이다.

V. 결론

본 연구에서는 용융염 중의 악티나이드 금속을 LCC를 이용하여 회수하기 위한 전해제련 공정에서 우라늄 수지상의 생성 및 성장 억제를 위한 LCC 구조를 개발하기 위하여 Zn-Ga 계의 수용액 모의실험과 다양한 LCC 구조 조건에서 LiCl-KCl-UCl₃ 용융염에서의 LCC의 우라늄 전착 실험을 수행하였다. 모의실험을 통하여 금속 수지상의 생성, 성장 과정 및 금속 수지상의 물리적 특성 등을 관찰하였으며, 교반기의 운전에 따른 금속 수지상 파쇄 특성을 파악하였다. 이러한 모의실험 결과를 바탕으로 우라늄 파쇄를 위한 일자형과 harrow 형 교반기의 우라늄 수지상 파쇄 성능 실험을 수행하였다. 교반기형 LCC 구조는 우라늄 전착 실험 중 카드뮴 계면에서의 수지상 우라늄의 파쇄 성능은 가지고 있으나, 카드뮴 계면에서 파쇄된 수지상 우라늄이 카드뮴 바닥으로 침전되지 않고 도가니 벽면을 따라 성장하는 문제점이 발견되었다. 따라서 카드뮴 계면에서 생성된 수지상 우라늄을 카드뮴 바닥으로 침전시키기 위한 mesh형 LCC 구조를 고안하게 되었다. Mesh 형 LCC 구조의 수지상 우라늄 파쇄 성능 실험 결과 카드뮴 계면에 전착된 수지상 우라늄을 파쇄하여 카드뮴 도가니 바닥으로 침전시킬 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 mesh 형 LCC 구조의 성능을 향상시키기 위하여 LCC 구조의 mesh 틈 간격, 음극 도가니와 mesh의 간격 및 음극 도가니의 직경과 높이의 비 같은 설계변수와 mesh 운전 시

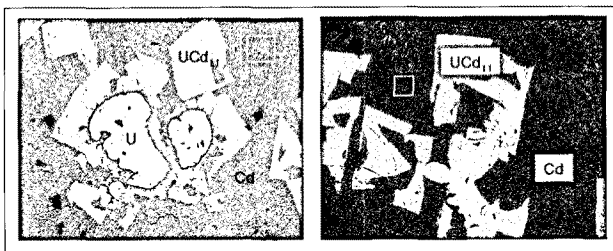


Fig. 9. EPMA analysis for the precipitates of LCC.

간 간격과 전류밀도 등의 운전변수에 대한 최적화 연구가 추가로 필요하다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부가 주관하는 원자력중장기 연구의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] Y. I. Chang, "The Integral Fast Reactor", Nuclear Technology, 88, pp. 129-138 (1988).
- [2] J. L. Willit, W. E. Miller and J. E. Battles, "Electrorefining of uranium and plutonium - A literature review", Journal of Nuclear Materials, 195, pp. 229-249 (1992).
- [3] 이한수, "파이로 건식 처리 공정 기술 개발", 원자력산업회의, 29(3), pp. 91-117 (2009).
- [4] 유재형, 홍권표, 이한수, "사용후핵연료 파이로 처리공정 실증시설의 개념설계 연구", 방사성폐기물학회지, 6(3), pp. 233-244 (2008).
- [5] 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. 131-140 (1997).
- [6] J. E. Battles, K. M. Myles, J. J. Laidler, and D. W. Green, Argonne National Laboratory, Chemical Technology Division Annual Technical Report 1993, ANL-94/15, (1994).
- [7] D. Vaden, B. R. Westphal, S. X. Li, and T. A. Johnson, "Engineering scale liquid cadmium cathode experiments", Nuclear technology, 162, pp. 124-128 (2008)
- [8] T. Koyama, M. Iizuka, Y. Shoji, R. Fujita, and H. Tanaka, "An experimental study of molten salt electrorefining of uranium using solid cathode and liquid cadmium cathode for development of pyrometallurgical reprocessing", Journal of Nuclear Science and Technology., 34(4), pp. 384-393 (1997).
- [9] T. Koyama, M. Iizuka, N. Kondo, R. Fujita, and H. Tanaka, "Electrodeposition of uranium in stirred liquid cadmium cathode", Journal of Nuclear Materials, 247 pp. 227-231 (1997).
- [10] 김시형, 윤달성, 유영재, 백승우, 심준보, 안도희, "액체음극에서의 금속 수지상 억제를 위한 교반기 성능평가", 방사성폐기물학회지, 7(2), pp. 125-131 (2009).
- [11] A. E. Martin, I. Johnson, and H. M. Feder, "The cadmium-uranium phase diagram", Transaction of the Metallurgical Society of Aime, 221, pp.789-791 (1961).