

운전변수에 따른 우라늄의 액체음극 전착특성 평가

백승우, 윤달성*, 김시형, 정용주, 심준보, 권상운, 김광락, 안도희
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1450 (덕진동 150)

*과학기술연합대학원대학교, 대전광역시 유성구 과학로 어은동 52
swpaek@kaeri.re.kr

1. 서론

전해제련 공정은 액체카드뮴음극(LCC, Liquid Cadmium Cathode)을 사용하여 용융염 중의 악티늄족 원소를 동시에 회수함으로써 파이로 건식처리 공정의 핵확산 저항성을 입증하는 중요한 공정이며, 이 공정의 핵심기술은 LCC 표면에 성장하는 수지상 우라늄 생성물(Uranium dendrites)의 생성 및 성장 억제제를 위한 LCC 구조의 개발이다. 이를 위하여 미국은 Pounder형을, 일본은 교반기(Stirrer)형을 개발하여 시험하였으며 이들 구조의 장단점이 알려져 왔다[1,2]. 한편 한국원자력연구원에서는 이미 알려진 LCC 구조와 동등한 성능을 갖는 mesh형 LCC 구조를 고유모델로 개발하였으며 이의 성능 개량을 위한 연구를 진행 중에 있다. 따라서 본 연구에서는 mesh형 LCC 구조의 LCC 표면에서의 U dendrites 생성/성장 억제 성능개량을 위해 여러 가지 mesh 운전변수에 따른 성능실험을 수행하였다.

2. 실험 및 결과

LCC의 우라늄 전해 실험은 산소와 수분 농도가 1 ppm 이하인 글러브박스에서 수행되었으며, Fig. 1에 실험 장치를 나타내었다. 전해조는 LiCl-KCl 용융염 약 2.5 kg이 채워진 직경 15 cm의 알루미늄 도가니이며 LCC는 약 350 g의 카드뮴 금속을 채운 직경 5 cm의 알루미늄 도가니를 사용하였다. 용융염 온도는 500℃이며 40 rpm으로 교반하였다. U의 전착 실험을 위하여 양극으로는 U 펠렛을 넣은 STS 바스켓을 사용하였으며 1 wt%AgCl-LiCl-KCl 전극을 기준전극으로 사용하였다. LCC는 1 mm Mo선을 mesh판 가운데 넣어 음극 리드선으로 사용하였다. LiCl-KCl 용융염의 UCl_5 농도는 $CdCl_2$ 를 산화제로 사용하여 $2U + 3CdCl_2 = 2UCl_3 + 3Cd$ 의 반응에 의해 제조하였으며 실험중 농도는 양극 U의 용해에 의해 2 wt%로 일정하게 유지되었다. 우라늄 전착실험은 정전류실험으로 수행하였으며 50-200 mA/cm²의 전류밀도 범위에서 실험을 수행하였다.

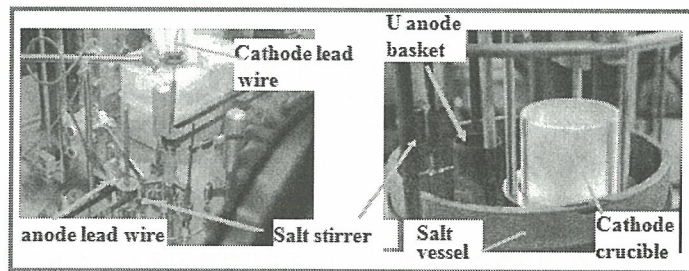


Fig.1. LCC에 의한 전해제련 실험장치

교반기형 LCC의 실험결과 회전하는 교반기가 U 전착물을 음극도가니 내벽에 누적하게 하고 이와 같은 전착물에서 U dendrites가 도가니 내벽을 타고 성장하는 것으로 관찰되었다. 따라서 본 연구에서는 음극도가니 내부 벽면을 따라서 성장하는 U는 벽면 아래로 긁어 내려주고, Cd 음극 표면에 전착되는 U는 음극 내부로 눌러줄 수 있는 mesh를 U dendrites 억제용으로 시험하였다. Mesh를 아래로 누르게 되면 액체 Cd는 mesh의 sieve 사이로 올라오고 U 고체 전착물은 Cd 아래로 침전될 것으로 예상되며, 알루미늄 음극도가니의 직경에 대비한 mesh의 직경과 mesh 자체의 sieve 크기가 중요한 변수로 작용할 것으로 예상된다. Fig.2에 mesh를 사용하였을 때와 mesh를 사용하지 않았을 때 같은 조건에서 음극전위의 변화를 나타내었다. Mesh를 사용하지 않았을 때 음극전위는 초기에 전착된 U의 용해에 따라 하강하다가 U의 Cd 중 용해도를 초과하면서 급격히 상승하며 반응종료 후 U dendrites가 도가니 밖으로 크게 성장함을 확인할 수 있었다. 음극전위가 상승하는 것은 음극표면에 생성된 U dendrites가 전극작용을

하여 음극표면적이 커진다는 것을 의미한다. Mesh 사용의 경우 액체음극 표면에 U dendrites의 성장 없이 운전 할 수 있음을 볼 수 있다. 이 때 전위곡선에서 일정한 간격으로 전위 변동이 발생한 것은 mesh 운전에 따라 음극면적이 달라지기 때문이다.

Fig.3 는 1.1 mm의 sieve 크기를 갖는 직경 48 mm의 mesh를 이용하여 전착실험을 한 결과이다. 음극 도가니의 내경이 약 50 mm 이기 때문에 mesh의 중심이 음극 도가니의 중심과 정확히 일치할 경우에는, 도가니의 내경과 mesh 와는 모든 방향에서 각각 1 mm의 차이만 나므로, 내벽에 생성된 U 전착물을 Cd 아래로 효과적으로 긁어내려 줄 수 있을 것이다. 500 ℃에서 100 mA/cm²로 전착 시험한 결과, 7.3 Ah까지 전착물이 도가니 바깥으로 성장하지 않았음을 확인하였다. 그러나, 동일한 조건에서의 재현성 실험을 결과, 5 Ah 이하에서도 수지상이 관찰되는 경우도 발생하였는데, 이는 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 U 전착물을 오히려 벽면 위로 밀어 올리는 경우도 발생하였기 때문으로 생각된다.

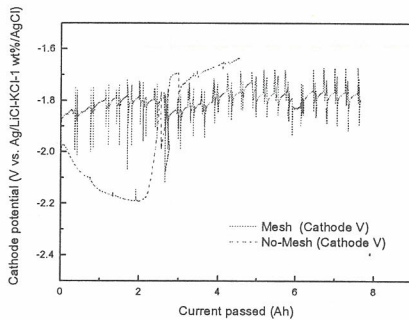


Fig. 2. Mesh 운전과 no mesh 경우의 음극전위 변화 비교

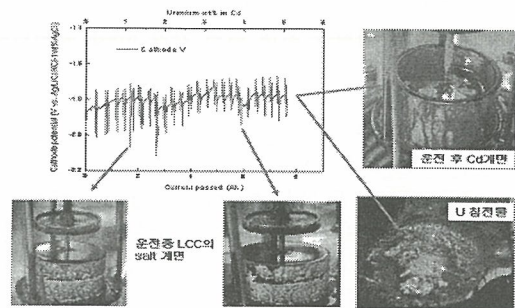


Fig. 3. 직경 48 mm mesh 의 U 전착 성능

3. 결론

본 연구에서는 전해제련 공정에서 액체음극 표면에 생성하는 U dendrites의 성장을 억제하기 위해 고유모델로 개발한 mesh형 LCC 구조의 성능개량을 위해 여러 가지 운전 변수에 따른 성능 실험을 수행하였다. Mesh형 LCC 운전에 따라 액체음극 표면에 U dendrites의 생성 없이 7.3 Ah 까지 운전 할 수 있음을 확인하였으며, 전류 밀도, 운전 온도, 및 mesh 크기/ 형태의 운전 변수에 따른 성능 실험도 수행하였다.

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] T. Koyama, M. Iizuka, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 247, pp.227-231 (1997).
- [2] J.E. Battles, et. al., ANL Technical Report, ANL-94/15, 1994.