

저 탄소강 음극을 사용한 금속우라늄의 용융염 전해정련에 관한 연구

양 영 석[†] · 강 영 호* · 황 성 찬*

우석대학교 화학공학과, *한국원자력연구소
(1999년 6월 9일 접수, 1999년 11월 30일 채택)

A Study on Molten Salt Electrorefining of Uranium Metal Using Low Carbon Steel Cathode

Y. S. Yang[†], Y. H. Kang*, and S. C. Hwang*

Department of Chemical Engineering, Woosuk University, Chonbuk 565-701

*Korea Atomic Energy Research Institute

(Received June 9, 1999; accepted November 30, 1999)

요약: 본 연구는 용융염계에서 우라늄금속의 건식전해정련공정을 개발하기 위해서 수행되었다. 금속우라늄과 CdCl₂와의 반응은 약 3시간이 소요되었으며, 모든 전해전달실험에서 우라늄금속 석출물들은 음극표면에서 성장한 수지상으로 얻어졌다. 수지상의 형태는 부가전압에 따라 변화되었으며, 전류효율은 전류밀도가 증가함에 따라 감소하였다. 반응시간이 6시간 경과된 후에 석출속도는 변화하지 않았으며, 전류밀도가 100~150 mA/cm²이고 교반속도가 약 75 rpm일 때 최대석출속도를 얻었다. 또한, 전류효율은 음극에 있는 나선형 홈의 피치가 작을수록 증가되었다.

Abstract: In this paper, electrorefining of uranium metal was studied to develop pyrometallurgical processing technology in molten salt system. The reaction between uranium metal and CdCl₂ was taken about 3 hours and the uranium metal deposits were obtained in the form of dendrite grown on the cathode surface in every electrotransport experiment. The shapes of dendrite were changed according to the applied voltages. Current efficiency was decreased with the increase of current density. Deposition rate was not changed after 6 hours and its maximum was obtained at 100~150 mA/cm² of current density and about 75 rpm of stirring speed, respectively. Also, the current efficiency was increased with decrease of the pitch of spiral groove curved on cathode.

Keywords: electrorefining, electrodeposition, molten salt, uranium metal

1. 서 론

용융염을 이용한 금속우라늄의 건식 전기분해에 의한 정련공정은 사용후 핵연료로부터 우라늄과 핵분열생성물질인 희토류, 알칼리, 알칼리토류 등의 금속물질을 분리하고자 하는 공정이다. 용융염 건식 전해정련은 낮은 제염상태에서 작업이 수행되기 때문에 핵 확산 저항성이 크고 폐기물의 발생량이 습식법에 비해 적게 발생된다는 장점이 있을 뿐 아니라 장치가 비교적 간단하기 때문에 경제성이 높은 것으로 평가되고 있다[1,2].

그러나 용융염을 사용한 우라늄 전해정련에 관한 국내의 기술수준은 경제성이나 학문적인 응용의 가치에도 불구하고 선진국에 비해 현저히 낮으며, 기초자료나 관련기술이 거의 없는 상태이다. 따라서 용융염내의 우라늄과 그의 불순물들로 구성된 혼합물로부터 우라늄을 효율적으로 분리할 수 있는 방법인 건식 전해정련 기술과 관련 기술의 개발이 시급히 요청되며, 이를 통하여 원자력 산업의 핵심기술로 분류되는 핵연료주기에 대한 기반기술의 구축을 위한 기초자료의 축적이 절실한 실정이다.

건식 전해정련 공정에서는 얻고자 하는 물질의 효율적인 분리를 위하여 용융염으로 구성된 전해액을 사용하는 것이 일반적이다. 따라서 전해액으로 사용되는 물질은 전도성과 원료물질에 대한 용해

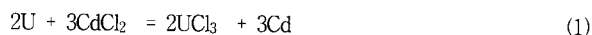
도가 우수해야 하고, 효과적인 정련을 위해 원료물질의 분해전압이 용융염의 분해전압보다 낮아야 할 뿐 아니라 전해에 의해 석출된 금속생산물도 전해액과 반응하지 않아야 한다. 이같은 조건을 만족시키는 전해액은 염화물계 용융염 전해액(KCl-LiCl, BaCl₂-KCl-LiCl)이며, 이 가운데 석출물의 성질과 회수율에 영향을 주지 않고 용점이 낮으며 안정하다는 장점을 지닌 LiCl-KCl의 염화물계 용융염이 주로 사용되어 왔다[2].

용융염 전해조에서 일어나는 일련의 반응은 다음과 같이 요약된다[3].

- i) 반응이 일어나는 양극의 금속표면으로의 반응확장중 이동
- ii) 금속표면에서의 산화반응
- iii) 산화반응생성물의 용융염 상으로의 이동
- iv) 산화반응생성물의 음극으로의 이동
- v) 음극에서 환원(석출)반응

이 과정에서 핵연료 피복관의 주성분인 철 등은 산화반응이 일어나지 않아 금속형태로 제거하기 쉽고, Cs, Sr, Ba, 알칼리 및 알칼리토류 등은 산화반응에 의해 용해되지만 음극에서 석출반응이 일어나지 않아 염상에 존재하기 때문에 분리가 가능하다.

우라늄금속은 500 °C로 용융되어 있는 LiCl-KCl 용탕에서 산화제인 염화카드뮴과 치환반응에 의해 다음과 같은 반응식 (1)에 따라 용해된다[4].



[†] 주 저자 (e-mail: ysyang@core.woosuk.ac.kr)

이때 발생한 카드뮴은 용융상태로 전해조 바닥에 가라앉아 계에 영향을 미치지 않는다. 계에 전기를 가하면 UCl_3 는 음극에서 환원되어 금속으로 석출되고 염소이온은 양극쪽으로 이동하여 양극의 우라늄금속을 산화시켜 UCl_3 를 생성시키는 과정에 관여한다. 전원을 연결하여 양극에서 염소이온으로 우라늄금속이 산화되는 과정이 전기적 용해단계이며, 반응식은 다음과 같은 식 (2)로 나타낼 수 있다.



양극에서 염소이온과 우라늄금속의 접촉이 불량한 경우에는 금속표면에서 다음과 같은 식 (3)의 반응이 일어난다[4].



위와 같이 생성된 4가의 우라늄은 다시 다음과 같이 식 (4)의 반응으로 3가의 우라늄으로 환원되는데, 이 과정에서 전류효율이 저하되는 원인을 제공할 수 있다.



본 연구에서는 우라늄과 불순물들의 전해분리를 위한 기초 연구로서 LiCl-KCl계 용융염 전해욕을 사용하여 우라늄금속의 용융염 내 농도변화, 우라늄염화물의 석출속도와 전류량 변화 및 음극봉 형태에 따른 석출특성을 알아보았다.

2. 실험장치 및 방법

용융염 전해정련 실험장치는 Figure 1과 같다. 장치의 주요부분은 가열로, 스테인레스강 chamber 및 전해질을 담을 수 있는 도가니(직경 6 cm, 높이 11 cm) 등이며, 도가니 내부는 시료를 담을 수 있는 basket형 양극, LiCl-KCl(41.8~58.2 mol %) 용융염, 저탄소강 음극, 교반기 및 Ag-AgCl 표준전극으로 이루어져 있다. 실험장치는 불활성 조건을 유지시키기 위해 분위기가스로 아르곤($O_2 < 1 \text{ ppm}$, $H_2O < 1 \text{ ppm}$)을 사용하는 glove box내에서 조립하여 사용하였으며, 용융염은 실험전 135 °C에서 24시간 이상 진공상태에서 건조하였다. 용융염은 우라늄금속과 산화제인 염화카드뮴의 치환반응이 진행되도록 3시간 동안 용융상태를 유지하여 삼염화우라늄이 생성되게 하였다. 전원공급장치는 Keithley사의 228A를 사용하였다.

용융염중에 생성된 삼염화우라늄의 농도는 실험이 진행되는 동안 1.2~4.6 mol % (6.3~20.8 wt %)로 유지하였으며, 2~8시간 동안 전해실험을 실시하여 석출속도가 정상상태에 도달하는 시간을 구하였다. 또한, 교반속도의 영향을 알아보기 위해 25~300 rpm의 범위 내에서 용융염중의 삼염화우라늄의 농도를 일정하게 유지하여 6시간 동안 실험을 지속하였고, 전류밀도의 변화에 대한 영향을 검토하기 위해 음극봉의 직경을 8~12 mm 범위에서 변화시켜 실험을 수행하였다. 석출속도는 실험이 완료된 후 음극에 석출된 우라늄을 평량하여 구하였으며, 용탕내 우라늄의 농도는 시료를 질산에 용해한 후 유도결합 플라즈마 방출분광법(ICP-AES)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 우라늄금속의 치환반응에 따른 농도변화

우라늄금속의 용해는 용융염 상에 UCl_3 의 농도를 증가시키는 과정으로, 용융염내에 일정량의 UCl_3 의 농도를 유지시키기 위해 산

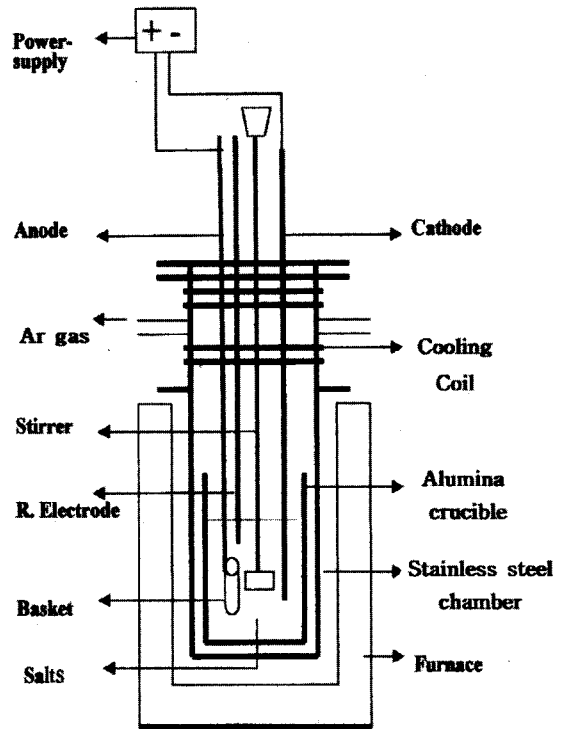


Figure 1. Apparatus for metal uranium electrorefining.

화제를 첨가해야 한다. 일반적으로 우라늄의 전해정련에서는 $CdCl_2$ 가 산화제로 사용되는데, $CdCl_2$ 는 철 성분이 주요 구성재질인 전해정련 용기를 산화시키지 않을 정도로 안정하며, 반응생성물인 active metal의 염소염과 카드뮴금속과 거의 반응하지 않아 계를 변화시키지 않는 특성을 가지고 있다[5-8].

그런데, 용융염내에서 우라늄의 전기적 이동을 가능하게 하기 위해서는 적당한 농도의 UCl_3 가 필요하다. 이를 위해 전해질에 우라늄금속과 $CdCl_2$ 를 동시에 첨가하면 우라늄과 카드뮴의 환원전위 차이가 발생하여 치환반응이 진행된다. 이 과정에서 우라늄금속이 전해질중의 $CdCl_2$ 에 의해 UCl_3 로 변환되며 식 (1)과 같이 반응이 진행된다.

Figure 2는 위와 같은 치환반응에서 UCl_3 의 생성속도를 구하여 적절한 반응시간을 결정하기 위한 실험결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보느냐와 같이 용융염내의 UCl_3 농도는 반응시간에 따라 점차 증가하였으나 반응개시 약 3시간 이후부터 농도변화의 증감에 대한 뚜렷한 경향을 발견할 수 없었다. 또한, 주입한 $CdCl_2$ 의 농도에 따른 실험결과에서 각 농도별로 특이한 현상을 발견할 수 없었으나, 농도가 4.6 mol %인 경우에 반응초기부터 상대적으로 급격하게 UCl_3 농도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 반응개시 3시간 전후에 우라늄금속이 UCl_3 로 전환된 것으로 판단할 수 있으며, 반응이 개시되면서 우라늄금속의 용해가 빠르게 진행되어 농도가 증가하다 평형농도에 접근하면서 용해속도가 감소되었다.

3.2. 우라늄염화물의 석출속도

용융염내의 금속이온 석출과정의 속도론적인 메커니즘에 대해서는 아직 불명확하나 일반적으로 다음과 같은 반응으로 구분할 수 있다[9].

- ① 용융염 내부에서 전기 이중 층으로의 금속이온 확산
- ② UCl_3 로부터 염소의 분리
- ③ 이온으로부터 원자의 변화(방전발생)

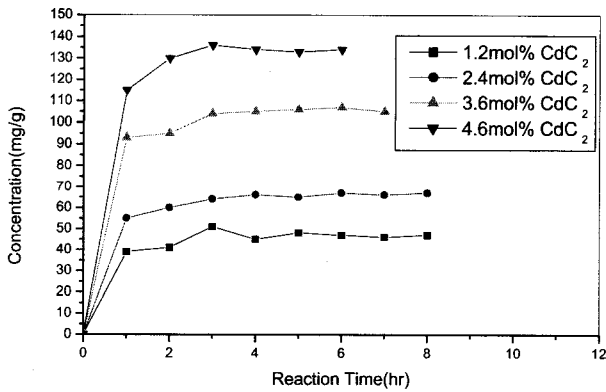


Figure 2. The concentration of uranium trichloride in the salt according to reaction time (500 °C).

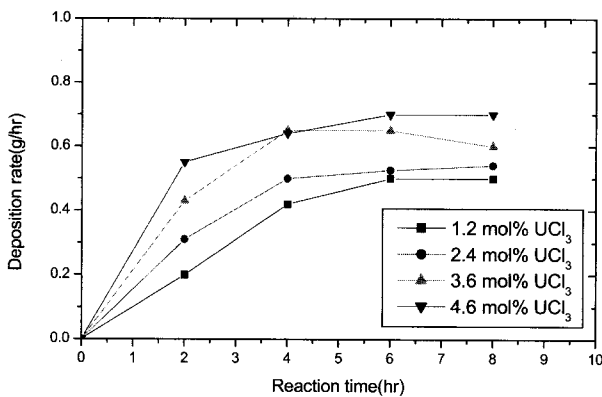


Figure 3. The deposition rate according to reaction time (no agitation, 75 mA/cm², 500 °C).

④ 방전원자의 격자형성

위와 같은 과정에서 방전이 일어나는 장소는 전해석출된 금속결정의 격자점과 일치하지 않으며 방전된 원자는 표면확산에 의해 격자형성점(lattice forming point)에 도달하여 격자를 형성시킨다[9]. 따라서 ③의 과정에서 방전된 금속원자는 여전히 활성상태에 있다고 판단되며, 표면으로의 이온 흡착방전과 격자형성은 구분되어 진행되므로 흡착원자는 어느 정도 긴 시간 표면을 움직이고 있다고 가정할 수 있다.

Figure 3은 우라늄금속이 음극에 석출되는 속도를 각각의 농도에 대하여 도기한 결과이다. 석출속도는 반응개시 후 급격히 증가하다가 4시간이 경과된 후부터 완만한 증가율을 나타냈으며, 6시간 이후의 석출속도는 거의 변화되지 않는 것을 알 수 있다. 이같은 현상은 음극의 석출물이 수지상이기 때문에 전해가 진행되면서 일정한 시간이 경과되면 석출물이 전해조 바닥에 떨어져 용해·석출 과정을 반복하거나 음극과 양극사이에 dendrite를 형성하여 누전을 유발함으로써 나타난 현상으로 해석할 수 있다. 그러나, 일정시간이 경과되면 이 같은 과정이 반복되어 안정한 상태에 도달되기 때문에 석출속도의 변화가 거의 없는 것으로 볼 수 있다. 또한, 용융염 내의 UCl₃ 농도가 높을수록 석출속도가 반응초기에 급격히 증가하였는데, 이같은 현상은 용융염내 UCl₃ 농도가 높을수록 우라늄이온의 전기적 이동이 원활하게 유지되었기 때문인 것으로 판단된다.

3.3. 부가전압변화에 따른 석출물의 변화

용융염 전해정련에서 사용되는 용기는 일반적으로 저 탄소강을 사용하므로 부식의 영향을 무시할 수 있는 반응조건의 형성이 요

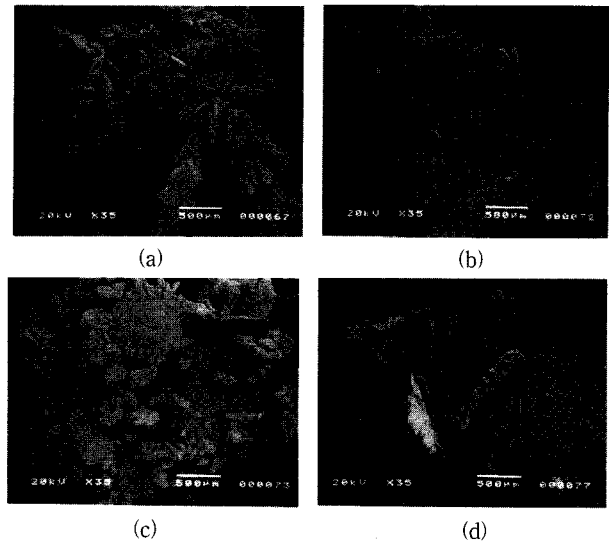


Figure 4. Scanning electron micrographs of cathode deposit on applied voltage: (a) 0.15V(150~350 μm); (b) 0.3V(80~220 μm); (c) 0.7V(50~140 μm); (d) 0.95V(30~80 μm).

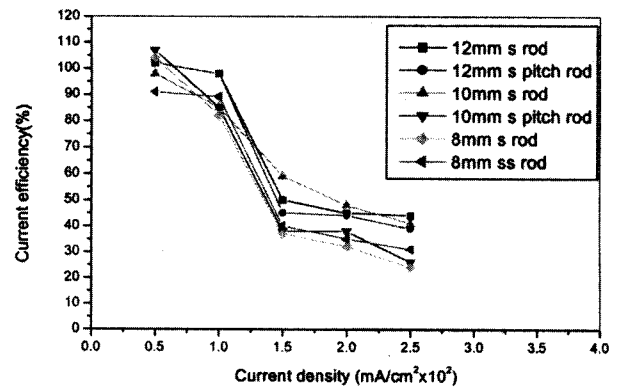


Figure 5. Current efficiency vs. current density (s: low carbon steel, ss: stainless steel, UCl₃: 3.6 mol %, 500 °C).

구된다. 그런데 M. Tokiwi 등[10,11]의 검토에 의하면 전해전압을 1 V 이하로 유지하면 장치의 부식은 일어나지 않는다고 하였다. 따라서 본 실험에서도 전해전압을 1 V 이하로 유지하여 실험을 수행하였다.

전압의 변화가 우라늄금속의 석출물형태의 변화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전압을 환원전압 이상인 0.15, 0.3, 0.5, 0.7, 0.95 V로 전압을 변화시켜 얻은 석출물을 비교하였다. Figure 4는 각각의 조건에서 얻은 석출물의 주사식 전자현미경 사진으로 전압이 증가할수록 전착된 알갱이의 크기가 작아지는 경향을 나타내었다. 이같은 결과는 반응초기에 dendritic uranium metal이 생성되지만 전압이 증가함에 따라 전류량이 증가되어 알갱이 형태로 석출되기 때문인 것으로 판단되며, Inman 등[12]의 연구결과와 일치하였다.

3.4. 전류량변화가 전류효율 및 석출속도에 미치는 영향

음극의 굵기 및 형태변화가 석출에 미치는 영향을 알아보기 위해 음극을 φ12, φ10, φ8의 low carbon steel rod 및 φ8 stainless steel과 같이 굵기와 재질을 변화시켰다. 또한, φ12 및 φ10의 경우 석출물이 음극에서 탈락하는 것을 방지하기 위해 3 mm의 나사

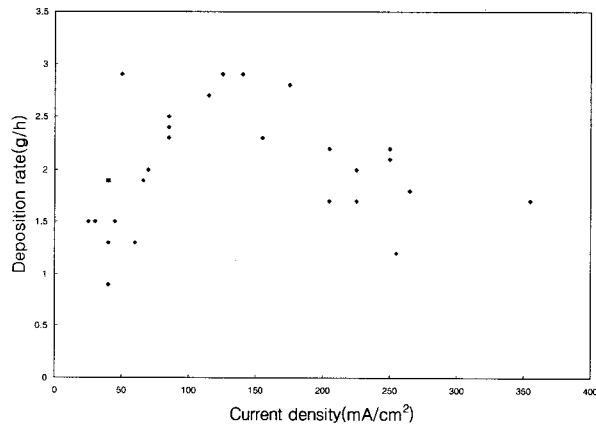


Figure 6. Deposition rate according to the current density (UCl₃: 3.6 mol %, 500 ℃).

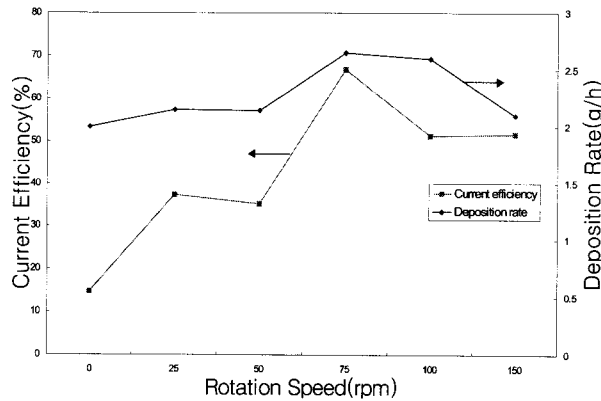


Figure 7. Current efficiency and deposition rate on rotation speed (UCl₃: 3.6 mol %, 500 ℃).

형의 피치를 가진 음극으로 사용하였다. Figure 5는 음극의 굵기 변화에 따른 실험결과를 나타낸 것으로 전류밀도에 대한 전류효율의 변화를 도시한 것이다. 그림에서처럼 통과시킨 전류량이 증가할수록 전류효율이 감소하는 경향을 보였고, 음극의 굵기가 증가할수록 전류효율이 미미하게 증가하였으나 피치의 영향은 분명하게 나타나지 않았다. Figure 6은 전류밀도에 대한 석출속도를 나타낸 것으로, 100~150 mA/cm²에서 가장 높은 석출속도를 얻었다. 위의 결과로부터 전류밀도가 너무 크면 효율이 저하되고 전류밀도가 너무 작으면 전류효율은 증가하나 석출속도가 감소한다고 할 수 있다. 또한, Figure 4에서처럼 전류량이 증가하면 전압도 증가하므로 높은 전압에서 생성된 알갱이 형태의 석출물이 음극에서 탈락하기 쉽고, 탈락된 석출물은 다시 용해-석출과정을 반복함으로써 전류효율이 저하된 것으로 생각된다.

3.5. 교반속도가 석출속도 및 전류효율에 미치는 영향

교반기의 회전속도에 따른 전류효율과 석출속도 변화를 알아보기 위해 교반속도를 25~300 rpm 범위에서 변화시키면서 실험을 수행하였다. Figure 7은 교반속도에 따른 전류효율 변화에 대한 실험결과를 나타낸 것이다. 전류효율은 교반속도에 따라 조금씩 증가하여 약 75 rpm에서 최대치에 도달한 후 점차 감소하는 경향을 보였다. 이 결과로부터 75 rpm 이하의 상대적으로 낮은 교반속도에서는 양극에서 생성된 3가 우라늄이온이 염소이온과 충분히 접촉할 수 있도록 혼합되지 않아 주위의 우라늄금속과 다시 반응하여 전착이 잘 일어나지 않는 4가의 우라늄이온을 생성하기 때문에

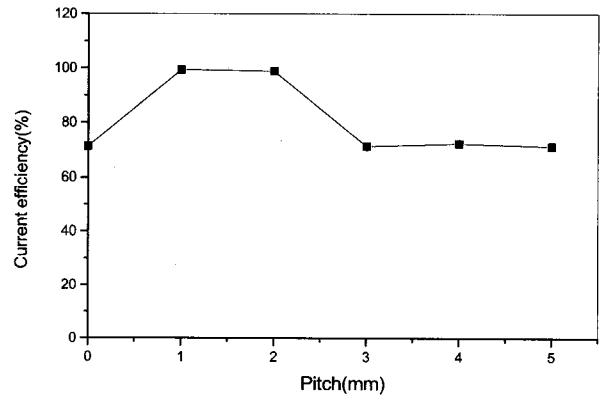


Figure 8. Current efficiency on pitch of cathode(UCl₃: 3.6 mol %, 500 ℃).

전류효율이 상대적으로 낮은 것으로 볼 수 있다. 또한, 75 rpm 이상의 교반속도에서는 회전에 의한 영향으로 음극에서 석출된 반응물이 탈락되어 다시 용해-석출과정을 반복함으로써 전체적으로는 용해 및 석출속도가 감소된 것으로 해석할 수 있기 때문에 본 실험 범위에서는 약 75 rpm이 전류효율 측면에서 최적의 교반속도라고 할 수 있다. 이같은 결과는 300 rpm에서는 석출물이 거의 생성되지 않았다는 Koyama 등[7]의 연구보고와 관련지어 볼 때 유사한 결과로 받아들일 수 있으며, 전류효율과 석출속도는 교반속도가 증가함에 따라 증가하나 일정한 교반속도 이상에서는 오히려 역효과를 나타내기 때문에 적절한 교반속도의 선정이 석출속도와 전류효율 측면에서 고려해야 될 중요한 변수임을 알 수 있었다.

3.6. 음극봉 나선형 홈의 피치(pitch) 영향

석출물의 안정한 전착을 위한 Koyama 등[7]의 연구결과를 배경으로 음극표면의 거칠기가 우라늄금속의 전류효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 음극표면에 1~5 mm의 크기로 나선형 홈의 피치(pitch)를 내어 전류효율을 측정하였다. Figure 8에서 보는 바와 같이 홈의 피치가 1~2 mm일 때는 매끄러운 음극을 사용한 경우보다 전류효율이 증가하였지만 3 mm 이상의 홈의 피치를 가진 경우에는 피치의 효과가 거의 없었다. 이와 같은 현상은 홈의 피치가 조밀한 경우에 석출물이 음극봉에 전착할 수 있는 표면적이 상대적으로 증가하여 이들이 음극봉에서 떨어져나가는 비율의 감소로 전류효율이 증가하였으나, 3 mm 이상의 홈 피치를 가진 음극봉의 경우에는 상대적으로 석출물들이 전착할 수 있는 음극봉 표면적이 감소되어 석출물의 이탈을 방지하는 피치의 효과가 나타나지 않아 전류효율이 감소된 것으로 설명할 수 있다. 결과적으로 음극의 피치가 작을수록 전착표면이 상대적으로 증가되기 때문에 석출물들이 안정한 상태로 전착되어 전류효율이 증가함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

우라늄금속과 CdCl₂와의 치환반응은 약 3시간이 소요되었으며, 모든 전해전달실험에서 우라늄금속 석출물들은 음극표면에서 수직상으로 성장하였다. 수직상의 형태는 부가전압에 따라 변화되었는데, 전압의 증가에 따라 입자의 크기가 미세해졌다. 양극에서의 용해속도와 음극에서의 석출속도는 반응개시 6시간 이후에는 거의 일정하였으며, 전류밀도가 100~150 mA/cm²이고 교반속도가 약 75 rpm일 때 최대석출속도를 얻었다. 또한, 용탕중 UCl₃의 농도에 비례하여 석출속도가 증가되었다. 전류효율은 전류밀도가 증가함에 따라 감소하였으며, 음극에 있는 나선형 홈의 피치가 작아짐에 따

라 증가되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중·장기사업 및 1999학년도 우석대학교 학술연구비지원을 받아서 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. L. Burris, R. K. Steunenberg, and W. E. Miller, The application of electrorefining for recovery and purification of fuel discharged from the Integral Fast Reactor, CONF-861146-14 (1986).
2. L. S. Chow, J. K. Basco, J. P. Ackerman, and T. R. Johnson, Continuous extraction of molten chloride salt with liquid cadmium alloys, Groval '93, 1080 (1993).
3. M. Kanno and S. Yamagami, *Denki Kagaku*, **43**, 379 (1975).
4. E. C. Gay, Z. Tomczuk, and W. E. Miller, Plant-scale anodic dissolution of unirradiated IFR fuel pins, CONF-930913 (1993).
5. M. Kanno and S. Yamagami, *Denki Kagaku*, **43**, 557 (1975).
6. Z. Tomczuk, J. P. Ackerman, R. D. Wolson, and W. E. Miller, *Electrochem. Soc.*, **139**, 3523 (1997).
7. T. Koyama, M. Iizuka, Y. Shoji, R. Fujita, T. Kobayashi, and M. Tokiwai, *J. Nucl. Sci. and Tech.*, **34**, 384 (1997).
8. M. Iizuka, T. Koyama, N. Kondo, R. Fujita, and H. Tanaka, *J. Nucl. Materials*, **247**, 183 (1997).
9. 엄희택, 이주성, "도금·표면처리", 54, 문운당 (1996).
10. 常磐井守泰, 金屬燃料 FBR 사이클, 原子力工業, **33**, (1987).
11. 常磐井守泰, FBR 金屬燃料의 乾式再處理技術, 原子力工業, **34**, (1988).
12. D. Inman, G. J. Hills, L. Young, and J. O'M Bockris, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1904 (1959).