

Study on the Vibrational Scraping of Uranium Product from a Solid Cathode of Electrorefiner

진동 탈리에 의한 전해정련 고체음극에서의 우라늄 생성물 회수 연구

Sungbin Park*, Young-Ho Kang, Sung Chan Hwang, Hansoo Lee, Seungwoo Paek, and Do-Hee Ahn
Korea Atomic Energy Research Institute, 111 Daedeok-daero 989 beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

박성빈*, 강영호, 황성찬, 이한수, 백승우, 안도희
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

(Received November 13, 2015 / Revised November 30, 2015 / Approved December 1, 2015)

A high-throughput electrorefiner has been developed for commercialization use by enhancing the uranium recovery from the reduced metal which is produced from the oxide reduction process. It is necessary to scrap and effectively collect uranium dendrites from the surface of the solid cathode for high yield. When a steel electrode is used as the cathode in the electrorefining process, uranium is deposited and regularly stuck to the steel cathode during electrorefining. The sticking coefficient of a steel cathode is very high. In order to decrease the sticking coefficient of the steel cathode effectively, vibration mode was applied to the electrode in this study. Uranium dendrites were scraped and fell apart from the steel cathode by a vibration force. The vibrational scraping of the steel cathode was compared to the self-scraping of the graphite cathode. Effects of the applied current density and the vibration stroke on the scraping of the uranium dendrites were also investigated.

Keywords: Electrorefining, High-throughput, Scraping, Sticking coefficient, Vibrational scraping

*Corresponding Author.

Sungbin Park, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: sbpark@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-868-2523

ORCID

Sungbin Park <http://orcid.org/0000-0002-5400-0474>
Sung Chan Hwang <http://orcid.org/0000-0001-8124-4071>
Seungwoo Paek <http://orcid.org/0000-0002-1811-5450>

Young-Ho Kang <http://orcid.org/0000-0002-0682-6722>
Hansoo Lee <http://orcid.org/0000-0002-1469-4918>
Do-Hee Ahn <http://orcid.org/0000-0002-2661-9413>

전해정련공정의 금속전환체로부터 우라늄을 회수하는 전해정련공정의 수율을 높이기 위해 고수율 전해정련장치가 개발되었다. 전해정련장치의 수율을 증대시키기 위해서는 고체음극에 전착되는 우라늄 덴드라이트를 음극 표면으로부터 효율적으로 회수할 수 있어야 한다. 철강 재료의 음극을 고체음극으로 사용하면, 우라늄 덴드라이트가 전착되어 쉽게 떨어지고 않고 고착 되어 점착계수(sticking coefficient)가 높아진다. 본 연구에서는 효율적으로 고체음극의 점착계수를 낮출 수 있는 진동 탈리법을 개발하였고 이를 적용하였다. 고체음극에 진동을 가함으로써 고체 표면에서 우라늄 전착물이 흑연음극의 자발 특성과 유사하게 효율적으로 탈리됨을 확인하였다. 이러한 진동모드에 의한 고체음극에서의 전착물의 탈리 특성을, 고수율 전해정련장치 개념으로 개발한 흑연음극의 자발탈리 특성과 비교 검토하였다. 그리고 우라늄 덴드라이트의 진동 탈리에 대한 인가전류밀도와 진동 스트로크에 의한 영향 등을 고찰하였다.

중심단어: 전해정련, 고수율, 탈리, 점착계수, 진동 탈리

1. 서론

파이로프로세싱(pyroprocessing)은 산화물 사용후핵연료를 처리하는 후행핵주기기술의 하나의 대안기술로 제안되었고 많은 원자력 관련 국가들이 관심을 기울이고 연구개발을 수행하고 있다[1,2]. 파이로프로세싱 공정 중 전해정련공정은 핵심공정 중 하나로, 사용후핵연료의 대부분을 차지하고 있는 우라늄을 전기화학적으로 선택적으로 회수하는 공정이다. 전해정련공정의 금속전환체를 양극으로 사용하여 전해법에 의해 우라늄 및 초우라늄원소, 희토류 원소 등이 LiCl-KCl 용융염에 용해되어지며 고체음극에서 우라늄만이 선택적으로 회수되는 전해셀로 구성된다. 전형적인 전해정련 장치는 전해전착반응과 생성물 회수 공정 등이 독립적으로 수행되기 때문에 보통 회분식 모드로 조업된다. 이는 전해정련공정의 주요 취약점이다. 파이로프로세싱의 상용화를 위해서는 전해정련공정의 수율을 향상시켜야 하는데 회분식으로 조업되는 전해정련장치의 용량 증가(scale-up)라는 관점에서 획기적인 돌파구가 필요하다. 이런 필요에 따라 전해정련장치를 개선하여 전해정련공정의 수율을 증대시키는 연구들이 진행되었다[3-5]. Idaho National Laboratory(INL)에서는 회분식 전해정련장치인 Mark-IV를 개선하여 수율을 향상시킨 Mark-V 전해정련장치를 개발하였다. Mark-V 전해정련장치에는 양극바스켓이 환형 형태의 고체음극의 안쪽과 바깥쪽 양쪽에 위치하도록 설계하였고, 고체음극에 전착되는 우라늄 덴드라이트를 회수하기 위해 양극바스켓에 스크레이퍼 날개가 장착되었다. 따라서 전해정련 반응에 의해 고체음극의 안쪽과 바

깁쪽에 생성된 우라늄 덴드라이트는 회전하는 양극 바스켓의 스크레이퍼에 의해 탈리되어 반응기 아래로 떨어지며 반응기 아래에 위치한 생성물 회수 도가니를 통해 회수됨으로써 전해정련장치의 수율이 대폭 향상되었다. 한편, Argonne National Laboratory(ANL)에서는 정련장치의 수율을 더욱 증대시킨 Planar Electrode Electrorefiner(PEER)를 개발하였다[6]. PEER는 평판형 전극을 적용함으로써 Mark-V보다 더 큰 전극 면적을 확보하였고, 고체음극에 전착된 우라늄 덴드라이트를 긁어내리는 탈리장치를 적용하여 회수함으로써 고수율을 달성하고자 하였다. 고수율을 위해 개발된 Mark-V와 PEER 전해정련장치는 우라늄 덴드라이트를 전착시키는 음극으로 철강 재료의 전극을 사용하였다. 이러한 고체전극을 적용함으로써 고체음극 표면에 전착되는 우라늄 덴드라이트의 일부는 스크레이퍼에 의해 탈리가 되지만 전극 표면 가까이에서 생성된 우라늄 덴드라이트는 전극에 고착되어 탈리가 이루어지지 않게 된다. 고착된 우라늄 덴드라이트를 제거하기 위해, 주기적으로 전극에 역전류를 인가하여 고체음극에 고착된 우라늄 덴드라이트를 용해시켜 고체음극 표면을 세척시켜야 하며, 이러한 고체음극에 대한 정지작업은 전류효율을 저하시키는 단점으로 작용한다. 한국원자력연구원(KAERI)에서는 고체음극에서의 우라늄 덴드라이트의 탈리 특성을 향상시킨 흑연음극을 개발하였다[7]. 흑연음극을 적용함으로써 음극 표면에 전착된 우라늄 덴드라이트는 일정량 이상이 되면 하중에 의해 자발적으로 탈리되어 반응기 아래로 떨어지게 되었고, 반응기 바닥에 떨어진 우라늄 덴드라이트를 버킷 등으로 회수하는 시스템을 적용하여 고수율의 전해정련장치

를 개발하였다[8]. 흑연음극의 경우, 자발탈리 특성으로 인해 장점을 갖고 있지만 기계적 강도가 취약한 단점이 있어, 철강 재질의 고체음극을 이용하여 전극 표면의 우라늄 텐드라이트에 대한 탈리를 용이하게 할 수 있다면 고수율 전해정련장치의 하나의 대안이 될 것으로 기대할 수 있다. 고체음극의 전착된 우라늄 텐드라이트에 대해 진동을 가할 경우 텐드라이트의 탈리 가능성을 고려할 수 있으므로 이번 연구에서는 고체음극에 진동 모드를 적용함으로써, 우라늄 텐드라이트의 탈리 거동에 대한 연구를 수행하고자 하였다. 이를 통해 고수율 전해정련장치에 기계적 강도가 강화된 고체음극을 적용할 수 있는 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험은 고순도 알곤 분위기로 산소의 농도가 10 ppm 이하로 유지되는 글로브박스 내에서 100 g 규모의 전해정련 반응기를 이용하여 진행되었으며 전해정련 반응기의 도식 그림은 Fig. 1(a)와 같다. 전해정련 반응기는 스테인레스 스틸(STS 304) 재질로 직경 150 mm, 높이 100 mm 크기의 도가니로 제작되었다. 전해정련 반응 진행을 위해, 산화 금속 펠렛을 담은 양극, 양극과 음극의 전위 측정을 위한 기준전극, 우라늄 금속이 환원되는 음극, 그리고 반응기 온도를 측정하기 위한 열전대 등이 전해반응기 셀에 구성되었다. 양극은 4 mm hole 크기의 다공판으로 제작된 십자형 형태이며 길이 20 mm, 높이 100 mm의 크기를 가진 4개의 blade로 제작되어 교반에 의해 양극 용해 속도를 증강시키도록 하였다. 기준전극으로 pseudo STS 봉을 이용하였다. 그리고 음극은 스테인레스강을 재료로 직경 15 mm, 길이 100 mm의 봉으로 제작하여 우라늄 전착물의 탈리 거동 연구에 적용되었다.

반응기의 도가니에 Johnson Matthey Company의 고순도 LiCl-KCl(58.8-41.2 mol%, T_m : 355°C) 공융염을 장입하여 매질로 사용하였다. 전해정련 초기 반응의 전위를 안정시키기 위해 용융염 내 UCl_3 의 농도를 9wt%가 되도록 조절하였다. UCl_3 는 감손우라늄과 $CdCl_2$ 를 반응에 의해 제조되었다. 전해정련 조업을 위해 전해조의 온도는 500°C로 유지되었으며, 전해 반응을 위해 Ecochemie Autolab 30 potentiostat가 사용되었으며, 전해 데이터는 데이터 수집 장치에 의해 수집되었다.

LiCl-KCl-9wt% UCl_3 용융염에서 U 금속 펠렛이 장입된 양극 바스켓을 희생전극으로 사용하여 일정 전류밀도를 인가하여 일정 전하량에 의해 고체음극에 우라늄 텐드라이트가 전착되도록 전해반응을 수행하였다. 전해반응 후, 고체음극에 일정한 진동 스트로크를 가하여 고체음극에서 잔류하고 있는 우라늄 텐드라이트의 무게를 측정함으로써 고체음극에 대한 우라늄 텐드라이트의 점착계수를 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

우라늄 텐드라이트의 고체음극 재질에 대한 탈리 거동을 알아보기 위해, 일정 인가전하량의 전해 반응을 진행하고 일정 진동을 가한 후, 고체음극에 잔류하는 우라늄 텐드라이트의 무게를 측정하여 점착계수(sticking coefficient, SC)를 구함으로써 그 특성을 고찰할 수 있다. 점착계수는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{Sticking coefficient} = \frac{W_r(g)}{W_i(g)} \quad (1)$$

여기서, W_r 는 전류효율이 100%일 때 이론적으로 고체음극에 인가된 전하량에 상응하는 우라늄 텐드라이트의 총 무게를 나타내며, W_i 은 진동을 가한 후 고체음극 표면에 탈리되지 않고 잔류하는 실제 우라늄 텐드라이트의 무게를 나타낸다. 점착계수가 크면 클수록 우라늄 텐드라이트는 고체음극에 고착되어 탈리가 거의 일어나지 않는 것을 의미한다.

한편, Kang 등 [5]은 인가전류밀도에 따른 흑연음극의 우라늄 텐드라이트의 점착계수에 대한 연구를 보고하였다. 30 mA/cm²의 전류밀도에서는 점착계수가 0.6이었지만 100 mA/cm² 이상의 전류밀도로 증가시켰을 경우 점착계수가 0.06으로 거의 대부분의 우라늄 텐드라이트가 자발탈리되었고 150 mA/cm²에서는 점착계수가 거의 제로에 가까운 완전 자발 탈리를 확인하였다.

이를 근거로 이번 연구에서는, 흑연의 자발 탈리 특성과 비교하여 철재 음극에 대한 우라늄의 점착계수에 대한 실험을 진행하였다. Mark-IV, Mark-V 등 고체금속을 음극으로 사용하는 전해정련장치의 경우 우라늄 텐드라이트는 음극에 고착되어 점착계수가 일반적으로 높은 편이다. Table 1은 철재

Table 1. Qualitative comparison of properties between an iron and a graphite cathode

	Steel cathode	Graphite cathode
Mechanical property	Strong	Brittle
Sticking coefficient	High (80%)	Low (0%, 150mA/cm ²)
Throughput	Low	High*
Potential of anode	High**	Low**
Deposit purity	Pure***	Carbon contamination (<300 ppm)

* Due to the self-scraping characteristics, the electrorefining process can be operated continuously.

** The potential with a steel cathode is 0.5V higher than the potential with a graphite cathode at 150 mA/cm².

*** There is no carbon contamination.

Table 2. The variation of the sticking coefficients of the uranium deposits with a steel cathode with respect to the current density and the vibration stroke

Current density (mA/cm ²)	Vibration stroke (mm, 7200 stroke/min)	Sticking coefficient		
		1 st Vibration	2 nd Vibration	3 rd Vibration
160	0.5	0.005	0.005	0.061
160	2	0.021	0.035	0.001
248	0.5	0.018	0.460	0.075
248	2	0.020	0.010	0
318	0.5	0.089	0	0.029
318	2	0.034	0	0

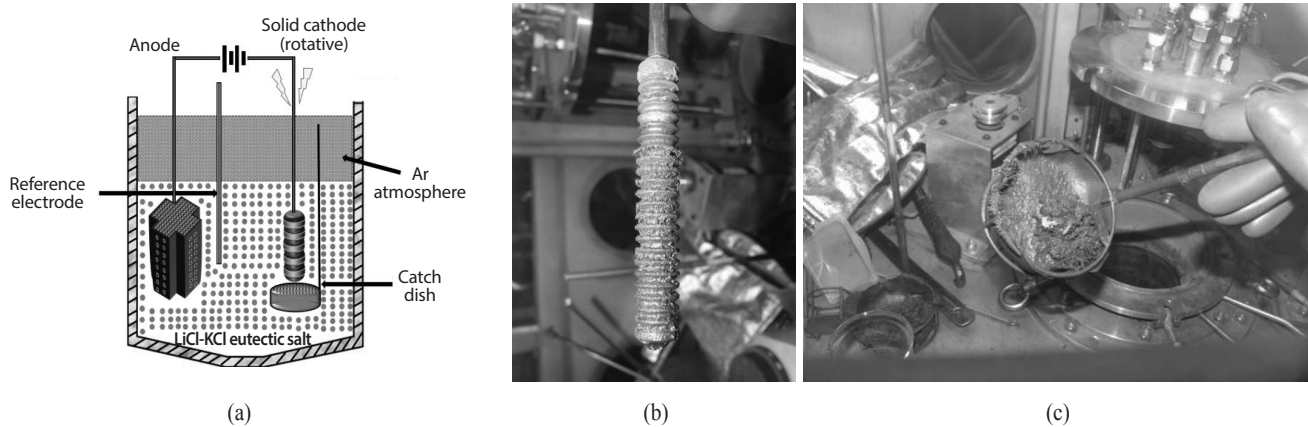


Fig. 1. Schematic diagram of the electrorefiner (a), a steel cathode (b) and Uranium dendrites in the product collector (c) after vibration scraping.

음극과 흑연 음극에 대한 재료의 정성적 특성을 비교한 표이다. 기계적 특성과 전착물의 순도 측면에서 보면 철재 음극이 흑연음극보다 유리하다. 전해정련공정을 향후 상용규모로 용량 증대할 경우, 전해정련공정의 수율을 증대시키기 위해서는 철재음극보다는 점착계수가 낮은 흑연음극이 유리한 측면이 있다. 하지만 상용시설에서 장시간 전해정련공정 운영을 진행할 경우 전극 특성 중 기계적 안정성이 중요하게 되므로 기계적 안정성은 높고 점착계수가 낮은 음극 재료를 개발할 필요가 있다. 이에 대해 기계적 안정성이 흑연음극보다 좋은 철재 음극에 대해 우라늄 텐드라이트의 점착계수를 낮추는 방안을 고려할 수 있으며, 철재 음극에 진동을 가하여 우라늄을 탈리시키는 방법을 적용하여 보았다. 철재 음극에 대한 진동 탈리 실험은 주어진 인가전류밀도와 진동 스트로크

에서 각각 3회씩 수행되었으며 각각의 모든 실험들은 통상 전해정련 조업 조건인 500℃, LiCl-KCl 용융염 중 9wt% UCl₃에서 진행되었다. Table 2는 철재 음극에 전착되는 우라늄 텐드라이트의 진동 탈리에 대한 결과를 나타내며 인가 전류밀도 및 진동 스트로크 크기에 따른 영향을 보여주고 있다. 흑연음극의 완전 자발탈리가 발생한 150 mA/cm² 보다 높은 전류밀도를 인가하였고 진동 스트로크를 0.5 와 2 mm(7,200 stroke/min)로 가하였다. 흑연음극의 자발탈리가 지배적으로 일어나는 점착계수인 0.06을 기준으로, 일부 전류밀도 및 진동 스트로크의 조건에서의 결과를 제외하면 대부분의 경우 150 mA/cm² 이상의 인가전류밀도와 0.5 mm 이상의 진동 스트로크에서는 흑연음극과 같은 우라늄 텐드라이트의 진동 탈리가 대부분 진행되었음을 확인하였다. Fig. 1의 (b)와(c)는

철재음극의 진동탈리의 결과를 나타낸 그림이다. Fig. 1(b)에서 보는 것처럼 철재 음극에 대부분의 우라늄 텐드라이트가 남아 있지 않고 떨어진 상태이며 Fig. 1(c)는 우라늄 텐드라이트가 탈리되어 전극 아래에 있는 회수 도가니에 회수됨을 보여주고 있다. 한편, 진동 스트로크가 0.5 mm 보다 낮거나 초음파를 철재음극에 가할 경우 우라늄 텐드라이트는 진동 탈리되지 않음을 확인할 수 있었다. 이를 통해 철재 음극에 대한 진동 탈리를 위해서는 최소한 진동 스트로크가 0.5 mm 이상이어야 함을 확인할 수 있었다.

4. 결론

흑연음극의 경우 자발 탈리 특성으로 고체음극의 우라늄 텐드라이트를 효율적으로 회수하여 전해정련공정의 수율을 증대시킬 수 있으나 기계적 강도가 취약하므로 이를 보완하기 위해 철재음극으로부터 음극 생성물을 효과적으로 탈리할 수 있는 진동 탈리법을 개발하였다. 150 mA/cm² 이상의 전류밀도와 0.5 mm 이상의 진동 스트로크 조건에서 철재음극으로부터 우라늄 텐드라이트가 흑연음극의 경우와 유사하게 대부분 자발탈리됨을 확인할 수 있었다. 이러한 연구결과들을 토대로 기계적 강도가 뛰어난 철재음극에 진동 시스템을 구축하고 운전 조건에 대한 최적화가 이루어질 경우 고수율 전해정련장치 개발에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다. 추후 인가전류밀도와 진동 스트로크 외에 전해질 내 UCl₃ 농도와 인가전류 시간 등과 같은 조업 조건에 대한 진동 탈리의 영향들에 대한 고찰이 필요할 것으로 예상된다.

감사의 글

이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(원자력기술개발사업, 2012M2A8A5025699).

REFERENCES

[1] Y.I. Chang, "The Integral Fast Reactor", Nucl. Technol.,

88, 129-138 (1989).

- [2] J.P. Glatz and T. Koyama, "Demonstration of Minor Actinide Recycling with Metal Fuel (I). Overview of the METAPHIX-PYRO Project", Proceedings of GLOBAL 2015, Paper 5242, Sep. 20-24, 2015, Paris.
- [3] R.K. Ahluwalia, T.Q. Hua, and D. Vaden, "Uranium Transport in a High-throughput Electrorefiner for EBR-II blank fuel", Nucl. Tech., 145(1), 67-81 (2004).
- [4] S.X. Li, T.A. Johnson, B.R. Westphal, and M.K. Goff, "Electrorefining Experience for Pyrochemical Reprocessing of Spent EBR-II Fuel", Proc. GLOBAL 2005, paper 487, October 9-13, 2005, Tsukuba.
- [5] M. Ilzuka, K. Uozumi, T. Ogata, T. Omori, and T. Tsukada, "Development of an Innovative Electrorefiner for High Uranium Recovery Rate from Metal Fast Reactor Fuels", J. Nucl. Sci. Technol., 46, 699-716 (2009).
- [6] D. Lewis, D. Graziano, J.F. Miller, and G. Vandegrift, 2003 Chemical Engineering Division Annual Technical Report, Argonne National Laboratory USA, 43-56, ANL-04/06 (2004).
- [7] Y.H. Kang, J.H. Lee, S.C. Hwang, J.B. Shim, and E.H. Kim, "Electrorefining Characteristics of Uranium by Using a Graphite Cathode", J. Korean Radioact. Waste Soc. 5(1), 1-7 (2007).
- [8] J.H. Lee, Y.H. Kang, S.C. Hwang, H.S. Lee, E.H. Kim, and S.W. Park, "Assessment of a High-throughput Electrorefining Concept for a Spent Metallic Nuclear Fuel-I: Computational Fluid Dynamics Analysis", Nucl. Technol., 162, 107-116 (2008).