

전류밀도 및 교반에 따른 Zn 수지상의 전착거동 분석

김시형, 유영재, 백승우, 권상운, 심준보, 김광락, 정홍석, 안도희
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045(덕진동 150-1)
exodus@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후 핵연료로부터 SFR(U-Pu-Zr) 핵연료를 제조하기 위해서 전해질 공정염(LiCl-KCl)으로부터 U, Pu, MA(Am, Np, Cm)를 Cd 등과 같은 액체음극으로 동시 회수하는 공정이 개발되고 있다. 액체음극으로 회수되는 성분 중에서 U은 수지상(dendrite)을 형성하는 경향이 있으며, 이 수지상이 액체음극 표면에 부유하게 될 경우 음극으로 작용하여 U만 선택적으로 회수하게 되므로, 이를 방지하기 위해서 수지상을 파쇄할 수 있는 교반기가 개발되고 있다. 본 연구에서는 수지상 생성조건과 수지상의 물성을 이해하기 위하여, 수용액계에서 모의 액체음극인 Ga과 모의 수지상 재료인 Zn를 이용하여 전해반응에서의 수지상 생성/성장 조건과 교반기에 의해 수지상이 파쇄되는 거동을 관찰하였다.

2. 실험 및 결과

본 연구를 위하여 제작된 실험 장치는 Fig. 1과 같으며, 양극은 99.9%의 순도를 갖는 Zn plate, 표준전극은 백금(Pt), 음극으로는 순도 99.99%의 Ga이 이용되었고, 용융점이 30°C인 Ga을 액상으로 만들기 위하여 전해조(water bath)에 50°C의 물을 순환시켰다. 1M ZnSO₄ 전해질용액 내의 용존 산소를 제거하기 위하여 He 가스를 흘려주었고, Zn 이온의 이동을 용이하게 하기 위하여 bath stirrer를 100 rpm으로, 액체 Ga 음극에 생성되는 Zn 수지상을 파쇄하기 위하여 cathode stirrer를 40 rpm으로 회전시켰다. 전해반응으로 석출되는 Zn가 수지상을 형성하는 조건을 찾기 위하여 음극 전류밀도를 50~100 mA/cm²까지 변화를 주었다. 전해조 및 음극도가니 등의 재료는 모두 아크릴로 되어 있어서 육안으로 수지상 성장거동을 관찰할 수 있었다.

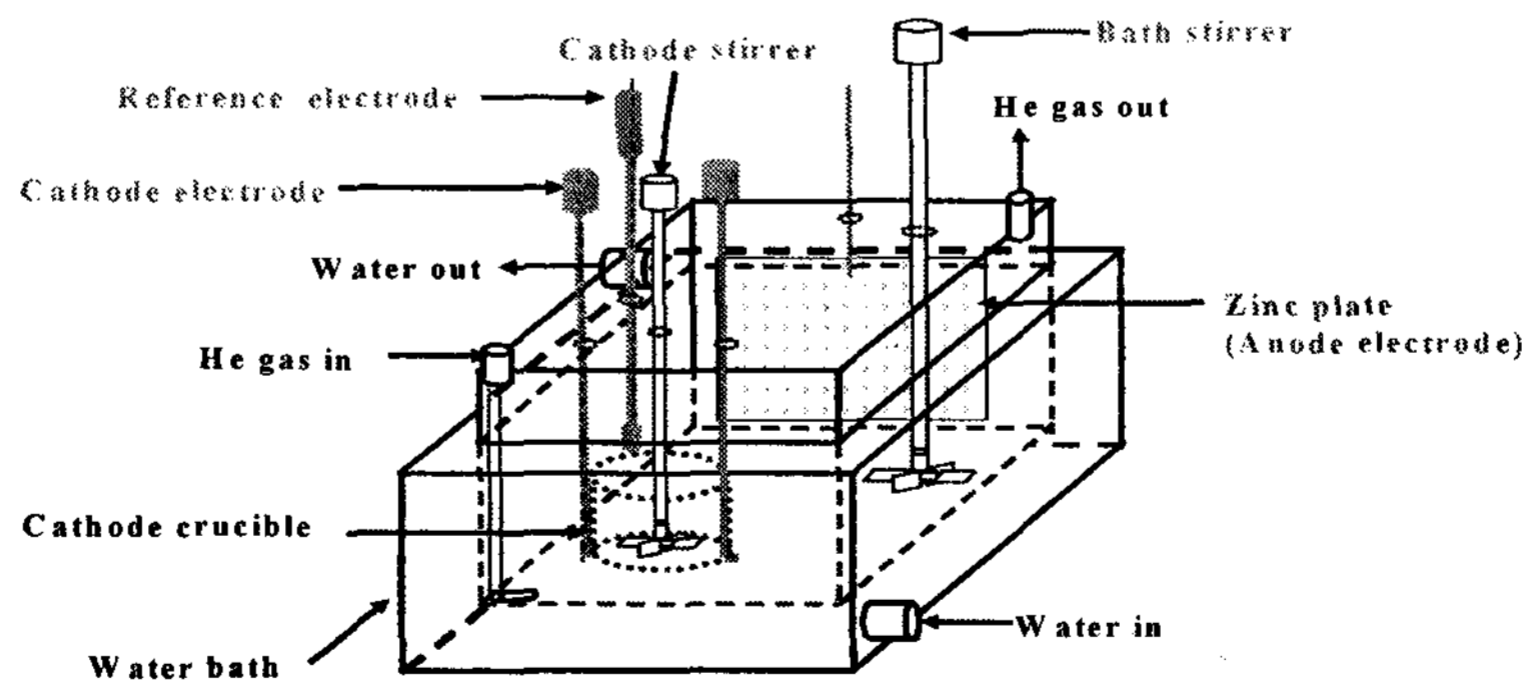


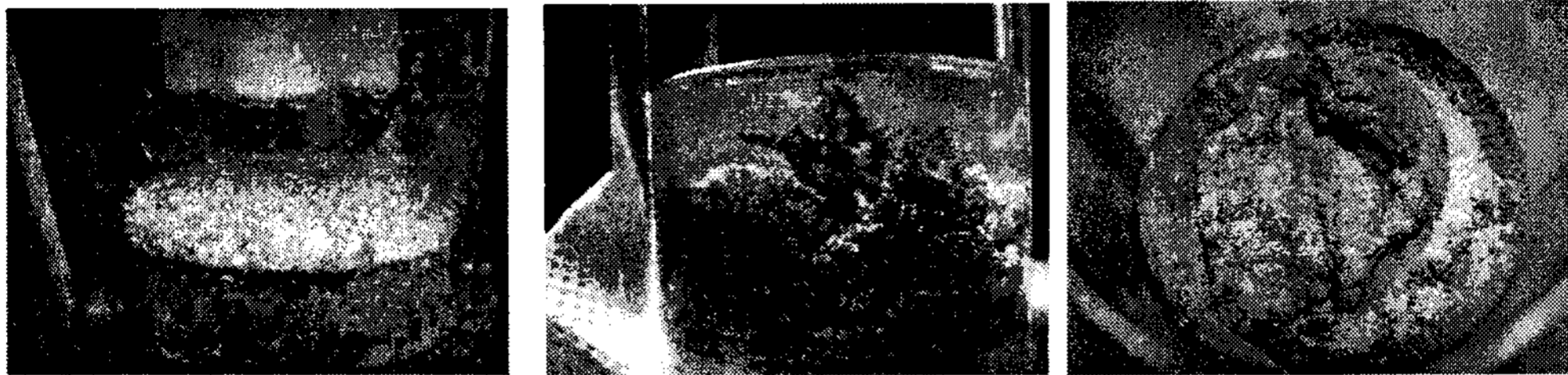
Fig. 1 Schematic diagram of LCC experimental apparatus

Fig. 2는 음극 전류밀도 및 음극교반에 의한 Zn 석출물의 형상변화를 나타낸 것이다. 50mA/cm²로 전착을 하였을 때(Fig. 2(a))는 Zn가 수지상으로 성장하지 않은 반면에, 90mA/cm²에서는 수지상으로 성장하였다(Fig. 2(b)). 액체 Ga 표면에서 수지상 종자(seed)가 형성된 후에 그 종자를 중심으로 나뭇가지 모양으로 성장하였는데, 특히, bath stirrer와 가까운 영역에서 가장 빠르게 성장하였다. 그것은 이 영역에서 bath stirrer에 의한 Zn 이온의 물질이동이 가장 빨랐기 때문으로 사료된다. 결론적으로, 75mA/cm² 이하에서는 Zn가 수지상으로 성장되지 않고 단순히 Ga

표면에 균일하게 전착하는 반면에, 85mA/cm² 이상에서는 Zn가 수지상으로 성장함을 확인하였다. Fig. 2(c)는 교반기에 의해 수지상이 파쇄됨을 보여주는 것으로서, Zn 수지상이 stirrer에 의해 쉽게 파쇄되는 것을 육안으로 확인하였다. 이 연구를 통하여, U도 전류밀도에 따라서 전착특성이 다르고 또한, 형성된 U 수지상이 stirrer에 의해 비교적 쉽게 파쇄 될 것으로 예상되었다.

이론적 전착량은 아래의 Faraday 법칙으로 계산하였고, 실제 전착량은 양극(Zn plate)의 전해 반응 전, 후의 무게변화를 이용하여 구하였으며, 이 값들을 바탕으로 각 실험조건의 전류효율(실제 전착량/이론적 전착량)을 계산 한 결과 약 98%를 나타내었다.

$$\text{이론적 전착량} = \frac{\text{current}(A) \times \text{time}(sec) \times \text{atomic weight}(g/mol)}{\text{electron number} \times \text{Faraday constant}(96485 C/mol)}$$



(a) 50 mA/cm², rpm : 0 (b) 90 mA/cm², rpm : 0 (c) 90mA/cm², rpm : 40

Fig. 2 Zn product shapes depending on cathode current density and cathode stirring

Fig. 3은 음극 전류밀도 또는 교반에 따른 음극전위 변화를 나타낸 것이다. 전류밀도가 증가할 수록 음극전위는 절대값이 감소하였으며, 수지상으로 거의 성장하지 않는 75mA/cm² 이하에서는 시간에 따른 음극전위 변화율이 서로 비슷한 경향을 보였으나, 수지상이 잘 성장하는 90mA/cm²에서는 음극전위 변화율이 크게 증가하였다. 이것은 수지상의 발달로 인해 음극의 면적이 증가하여 전류밀도가 작아지는 효과가 발생하였기 때문으로 사료된다. 90mA/cm² 조건에서도 교반을 할 경우에는 음극전위 값의 증가율이 감소되었는데 이것은 수지상이 파쇄되었기 때문이다.

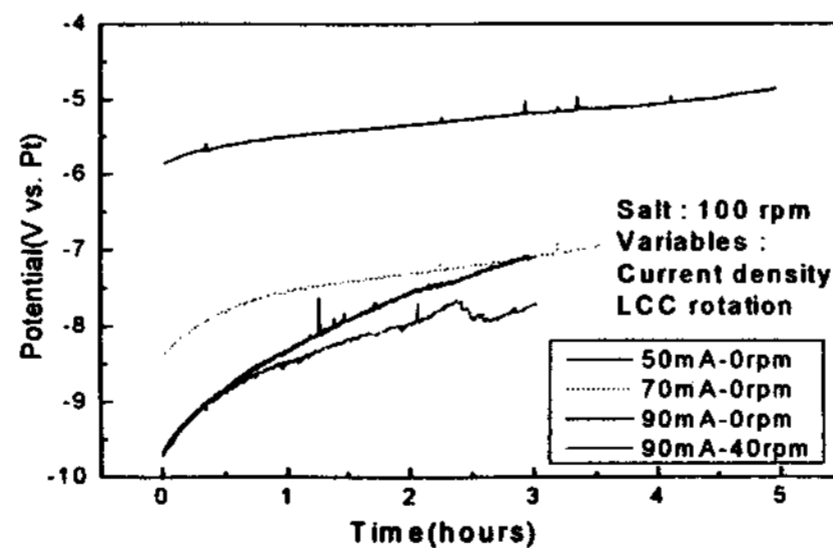


Fig. 3 Variation of cathode potential depending on current density and cathode stirring

3. 요약

75mA/cm² 이하에서는 Zn 석출물이 수지상으로 성장되지 않고 Ga 표면에 균일하게 전착되었으나, 85mA/cm² 이상에서는 수지상으로 성장하였다. 액체 Ga 표면에서 수지상 종자(seed)가 생성된 후에 그 종자를 중심으로 나뭇가지 모양으로 성장하였는데, 특히, bath stirrer와 가까운 영역에서 가장 빠르게 성장하였다. 또한, 수지상은 결합력이 매우 약하여 stirrer에 의해 쉽게 파쇄됨을 확인하였다.