다공성 도가니를 이용한 수지상 전착 특성 연구

윤달성, 백승우, 김택진, 김시형, 김광락, 심준보, 정재후, 안도희
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
yds0127@kaeri.re.kr

1. 서론

전해제련공정은 전해정련 공정 이후 LiCl-KCl 염에 잔류하는 우라늄과 악티나이드 원소들을 액체카드뮴음극(LCC, Liquid Cadmium Cathode)을 이용하여 회수하는 공정이다. 액체카드뮴을 사용하면, 음극 계면에서 우라늄과 악티나이드 원소들이 전착되는 전위가 매우 가까워 동시에 전착/회수 할 수 있으므로 핵확산 저항성이 큰 장점을 가지고 있다. 그러나 액체 카드뮴 음극을 이용하여 우라늄과 악티나이드 원소들을 회수 할 경우, 액체음극 계면에서 수지상 우라늄이 발생하여 음극도가니 외부로 성장한다. 이때 성장한 우라늄 수지상(uranium dendrite)이 고체음극으로 작용하여 우라늄 전착만 계속 진행되며, 다른 악티나이드 원소의 전착/회수를 방해한다. 이러한 현상의 문제를 해결하기 위해 보다 효율적인 액체음극 구조개발을 위한 연구와 실험이 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 새로운 형태의 액체음극 구조를 개발하기 위해 다공성 도가니를 고안하였으며, 먼저 수용액상에서 수지상 금속의 전착특성을 알아보았다. 수용액상의 전해시험 장치에서는 우라늄과 카드뮴 대신 아연과 수은을 각각 양극과 음극재료로 사용하였으며, 또한 LiCl-KCl 용융염 대신 황산 수용액을 전해질로 사용하였다.

2. 실험 및 결과

본 연구를 위하여 제작 된 실험 장치는 Fig. 1 (a)과 같으며, 주요 구성품은 투명한 아크릴 전해조, 99.5% 순도의 아연 양극(anode), 99.9%의 수은 음극, 직경 1 mm의 백금 기준전극(reference electrode) 등이다. 음극도가니는 Fig. 1 (b)와 같이 전해질이 잘 통과하고 액체수은은 통과하지 않는 공극률이 약 30%인 다공성 마그네시아 도가니(MgO curcible ID: 3 cm)를 사용하였다.

전해질로 황산아연 1몰을 준비하였으며, 다공성 도가니에 500 g의 수은을 장입하여 황산아연 전해질과 같은 수위를 유지하였다. 전극 계면에서는 식 1의 전극반응이 일어나며, 음극계면은 다공성 도가니 옆면의 기공을 통하여 형성된다. 따라서 기존의 액체음극 계면 위로 성장하는 금속 수지상을 억제할 수 있을 것으로 기대 하였다.

$$Zn^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Zn(s) \quad \cdots\cdots (1)$$

-150 mA의 일정한 전류를 인가하여 전착 시험을 수행 하였으며, 초기 전위는 -2.35 V였으며 3시간 전착하는 동안 음극 전위가 매우 안정한 것을 알 수 있었다(Fig. 2). 그러나 3시간이 지나면서 음극전위가 급격히 커지는 것을 관찰 하였는데 이는 도가니의 기공을 통하여 물질전달이 원활히 되지 않기 때문으로 생각 된다. 5시간 전착 후 액체 음극에 전착 된 수지상을 확인 한 결과, Fig. 3 (a)와 같이 다공성 도가니 외부로 수지상이 성장하는 것을 관찰 하였다. 도가니의 기공에서 생성된 금속 수지상이 액체음극 안쪽으로 들어가지 못하고 기공을 통하여 외부 통로로 성장한 것으로 생각된다. Fig. 3 (b, c)의 음극도가니 내부를 관찰한 결과, 전착 된 금속 아연의 일부는 밀도 차에 의해 액체 수은 표면에 떠 있었으며, 다공성 도가니 내부 벽면을 따라 붙어 있었다.

이와 같이 도가니의 기공을 통하여 수지상이 성장하는 것을 보완하기 위하여 공극률이 매우 작은 마그네시아 도가니(Fig. 4)를 이용하여 전해실험을 수행 하였으나 이온 교환이 활발하지 않아 Fig. 5와 같이 음극전위가 급격히 커지는 것을 확인하였다.

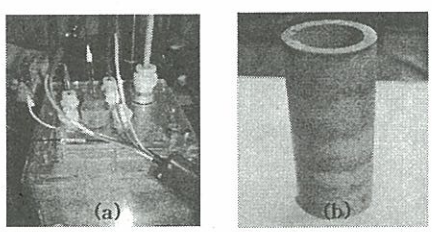

Fig. 1 . Scheme of the electrolysis cell (a) and cathode crucible (b)

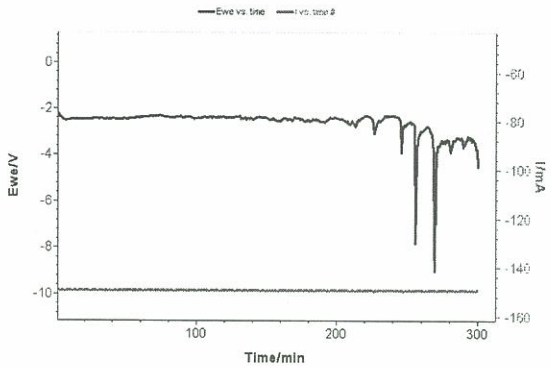

Fig. 2. Cathode potential & current curve

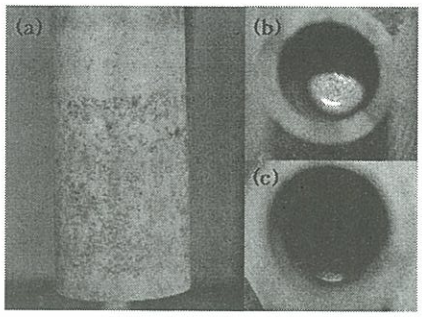

Fig. 3. Porous cathode crucible: (a) exterior sruface, (b) liquid cathode surface, (c) interior surface

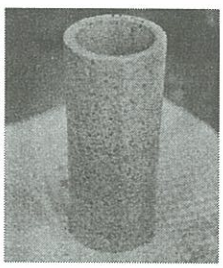

Fig. 4. Porous cathode crucible : under 10% porosity

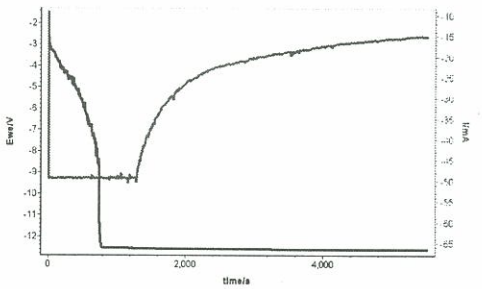

Fig. 5. Cathode potential & current curve

3. 결론

본 연구에서는 새로운 형태의 액체음극구조를 개발하기 위해 다공성 음극도가니를 선정하여 금속 수지상의 전착 특성을 알아보았다. 도가니의 기공으로 아연 이온이 통과하면서 액체음극 내부에서 수지상이 생성되어, 기존의 액체음극 계면에서 수지상이 도가니 밖으로 생성/성장하는 것을 억제할 것으로 기대하였다. 그러나 도가니의 기공을 따라 금속 수지상이 성장하여 도가니 외부로 나오는 것을 관찰 하였으며, 이때 도가니의 기공을 통해 성장한 수지상이 계속적으로 고체 음극 역할을 할 것으로 생각된다.

다공성 도가니 구조의 액체 음극을 전해 제련 공정에 적용하기 위해서는 본 연구의 기초 전착 실험 결과를 바탕으로 하여, 도가니의 공극률, 음극의 면적, 액체음극의 교반 등 다양한 연구가 앞으로 필요하다. 또한 다공성 도가니 음극구조를 전해 제련 공정에 적용 할 경우 액체 카드뮴 음극 위에 잔류하여 카드뮴 증류에 방해가 되는 LiCl-KCl 용융염을 특별한 추가 공정 없이 제거할 수 있어 카드뮴 증류 공정과의 연계 관점에서도 큰 장점을 가질 것으로 생각된다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.