

전해제련공정을 이용한 우라늄 회수 시 액체 카드뮴 음극 계면 조사

김가영, 윤달성, 김택진, 안도희, 김광락, 심준보, 정재후, 백승우

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111

gkim@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료 건식처리공정 (pyrochemical reprocessing)는 사용후핵연료로부터 악티나이드 원소들을 회수하기 위해 개발되어 왔다. 그 중 전해제련 (electrowinning)은 전해정련 (electrorefining) 후 LiCl-KCl 용융염에 잔류하는 우라늄 (U)과 초우라늄 원소(TRU)들을 액체 카드뮴 음극 (liquid cadmium cathode, LCC)을 이용하여 회수하는 공정이다 [1-2]. 전해제련 공정이 진행되는 동안 U와 TRU 들은 LCC 표면에서 전착된 후 액체 카드뮴에 녹아 들어간다. 이때, 녹아들어가 U와 TRU의 양이 액체 카드뮴 내의 solubility limit을 넘게 되면 수지상의 전착물 (dendrites)이 성장한다. 본 연구에서는 임피던스 곡선을 측정하여 액체 카드뮴에 U 전착 시 일어나는 계면 현상을 조사하는 한편, U의 전착이 진행되는 동안 임피던스 반응의 변화를 살펴보았다.

2. 실험방법

Fig. 1은 본 실험에 사용된 전기화학 셀이다. 작업전극과 상대전극은 각각 liquid Cd (surface area = 1.886 cm²)과 graphite (dia. = 3 mm)를, 그리고 기준전극으로는 직경 1 mm의 Ag 선을 1 wt% AgCl이 담긴 pyrex tube에 장입하여 사용하였다. 용융염 (LiCl-KCl)은 내경 45 mm의 알루미늄나 도가니에 담가 전해조로 사용하였으며, 모든 측정은 Ar(g) 분위기의 글러브박스 내에서 온도 773 K에서 수행되었다. 이때 산소와 수분은 모두 5 ppm 이하로 유지되었다. CV 곡선 측정을 통하여 액체 카드뮴 전극에서 일어나는 우라늄의 산화, 환원 반응을 관찰한 뒤, 5 kHz ~ 0.1 Hz 범위의 주파수 및 10 mV의 진폭 조건에서 임피던스 곡선을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Cyclic voltammetry (CV) 측정

Fig. 2는 1 wt% (0.167 mol%) UCl₃의 CV 곡

선 측정 결과이다. 그림에서 보이듯이, 우라늄의 산화, 환원 peak potential은 각각 -1.29와 -1.38 V 부근에서 관찰되었다. 환원 peak potential은 주사속도에 관계없이 거의 일정하였으며, 환원 peak 전류 또한 (주사속도)^{1/2}에 비례하였다.

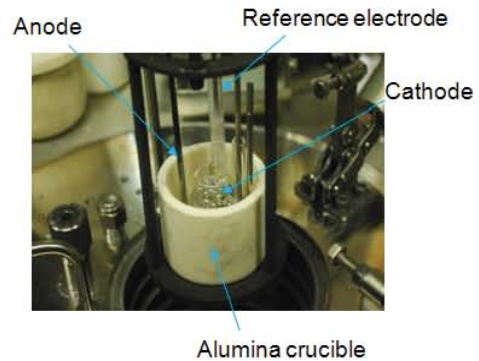


Fig. 1. 본 실험에 사용된 전기화학 셀.

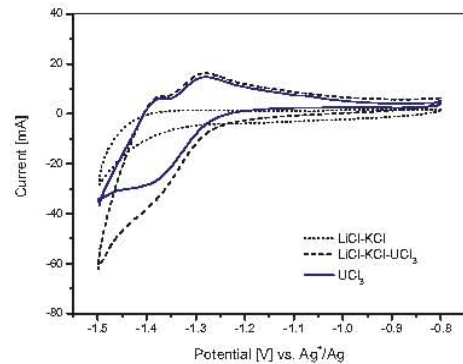


Fig. 2. 액체 카드뮴 전극에서 측정된 1 wt% UCl₃의 순환전압전류 곡선 (773 K). 주사속도: 50 mV/s.

3.2 EIS 측정

U³⁺의 환원전위를 가하면서 임피던스 반응을 관찰하였다. Fig. 3은 그 결과를 Nyquist plot으로 도시한 것이다. 이때, x축과의 고주파수 절편은 용융염 저항 (R_s)을 나타내며, 본 실험에서는 약 0.44 Ω 이었다.

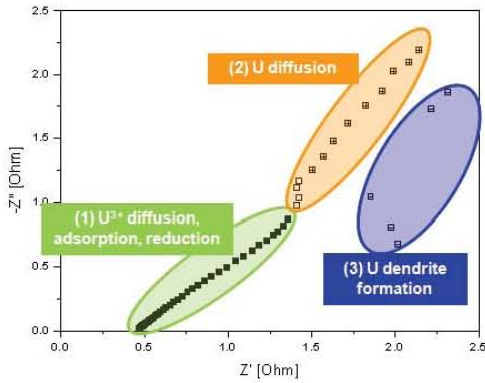


Fig. 3. 액체 카드뮴 전극에서 측정된 1 wt% UCl_3 의 임피던스 곡선. 공급전압: $-1.38 V Ag/Ag^+$.

그림에서 알 수 있듯이, 측정된 임피던스 곡선은 세 개의 영역으로 구분된다. 첫째는 U^{3+} 의 확산 및 전자전달이 일어나는 고주파 영역이다. 이때 환원 형태의 임피던스 plot이 관찰되지 않는 것으로 보아 전자전달이 매우 빠른 속도로 일어남을 알 수 있다. 둘째는 임피던스 반응이 수직으로 상승하다가 기울어진 영역이다. 이 영역의 초기에는 임피던스의 실수 값은 변함없이 허수 값만 증가하였다. 이는 환원된 U이 액체 카드뮴 내부로 확산하는 데서 기인한다고 볼 수 있다. U^{3+} 이 액체 카드뮴 표면에서 환원되고 나면, 카드뮴 내의 solubility limit (2.35 wt%, 773 K)까지 녹아 들어간다. 본 실험에서 사용한 카드뮴은 높이 1 cm의 pyrex 도가니에 담겨져 있으므로, U 금속이 액체 카드뮴 내부로 주입되는 현상을 restricted diffusion을 따른다고 볼 수 있다. 이상적인 restricted diffusion의 경우 임피던스반응이 일직선으로 계속 상승한다. 그러나, 본 실험의 경우 임피던스 곡선이 수직으로 상승하다 기울어졌다. 이는 환원된 U이 액체 카드뮴 내부로 확산이 되면서, 카드뮴과 용융염 사이의 계면이 연속적으로 변하기 때문에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 세 번째 영역은 임피던스 값이 감소하여 임피던스 plot이 다시 되돌아오는 저주파수 영역이다. 이는 U^{3+} 의 전착이 진행되면서 액체 카드뮴 내의 U의 solubility limit을 넘게 되어, U 전착물이 도가니 밖으로 성장한 경우이다. U 전착물이 도가니 밖으로 성장하면 전극면적이 감소하게 되어 오히려 저항값이 감소하기 때문이다. 실제 첫 번째 영역

과 두 번째 영역 사이에 흐른 전하량은 약 540 C 이었는데 이는 0.44 g의 U 전착물에 해당하는 양으로, 본 실험에서 사용된 카드뮴 20 g 내의 U solubility limit인 0.46 g에 근접하는 값이다. 이러한 현상은 고체 전극에서 측정된 임피던스 곡선에서도 볼 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 전기화학적 임피던스 측정을 통해 액체 카드뮴 전극에서 일어나는 우라늄의 전착현상을 조사하였다. 전착반응이 진행되는 동안 환원된 U이 액체 카드뮴 내부로 확산되는 현상이 임피던스 곡선 측정을 통해 실험적으로 확인되었다. 이후, 액체 카드뮴 내 U이 포화되어 solubility limit을 넘게 되면 U 수지상이 형성되어 전극면적을 증대시킴으로써 임피던스 (복합저항) 값이 감소하는 것이 확인되었다.

5. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

6. 참고문헌

- [1] K. Uozumi, et al., Electrochemical behaviors of uranium and plutonium at simultaneous recoveries into liquid cadmium cathodes, J. Nucl. Mater. 325 (2004) 34-43.
- [2] T. Kato, et al., Separation behaviors of actinides from rare-earths in molten salt electrorefining using saturated liquid cadmium cathode, J. Nucl. Mater. 357 (2006) 105- 114.