

전류밀도에 따른 액체카드뮴 전극의 U/Nd 전착특성

심지형^{1*}, 김시형², 백승우²

¹한양대학교, 서울특별시 성동구 왕십리로 222

²한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*shimnara@hanyang.ac.kr

1. 서론

파이로프로세스는 사용후핵연료에 함유되어 있는 악티나이드 원소를 회수하기 위한 공정으로서 국내 외적으로 활발히 연구되고 있다. 특히, 전해제련 공정에서는 LCC(Liquid Cadmium Cathode)를 이용하여 용융염 내의 악티나이드 원소를 전기화학적 방법을 이용하여 환원 추출하는데, 공정 후에도 용융염에는 소량의 악티나이드 원소가 남아있게 된다. 이를 회수하기 위한 공정에서는 상대적으로 양이 많아진 희토류 원소의 영향이 커지는데 그 비는 1:3 수준으로 예상되고 있다[1]. 따라서 본 연구에서는 U과 Nd이 함유된 용융염에서 전류밀도에 따른 전착특성을 LCC를 이용해 분석해보고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험 방법

LiCl-KCl 용융염을 이용한 전기화학 실험은 수분과 산소의 농도가 1 ppm 수준으로 유지되는 글러브 박스 내에서 수행되었다. Fig. 1은 실험에 사용된 전해조의 사진과 개략도이다. 용융염은 U과 Nd의 비가 1:3이 되도록 LiCl-KCl-1.5wt% UCl₃-5.4wt% NdCl₃의 시료를 준비하였다. 실험은 500°C의 온도 조건에서 CV(Cyclic Voltammetry)와 CP(Chronopotentiometry) 등의 전기화학기법을 이용하여 수행되었다.

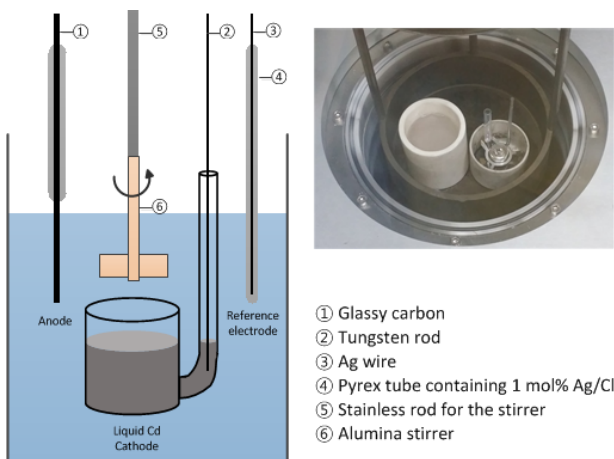


Fig. 1. Schematic of the electrochemical cell.

2.2 실험 결과

2.2.1 전해조 성능시험

U/Nd 공전착 실험에 앞서 U과 Nd 각각에 대한 전착실험을 수행하였다. CV를 측정한 결과 U의 환원전위는 -1.37 V이며 Nd은 -1.47 V 인 것으로 관찰되었다. Fig. 2는 U과 Nd에 대한 분극곡선으로 전류밀도가 20 mA/cm² 이상일 경우 U과 Nd의 환원전위보다 더 낮은 전위를 나타내며, 이에 따라 U/Nd 공전착 실험을 할 경우 Nd의 공전착률을 낮추기 위해서는 가능한 낮은 전류밀도에서 실험을 수행해야 할 것으로 판단된다.

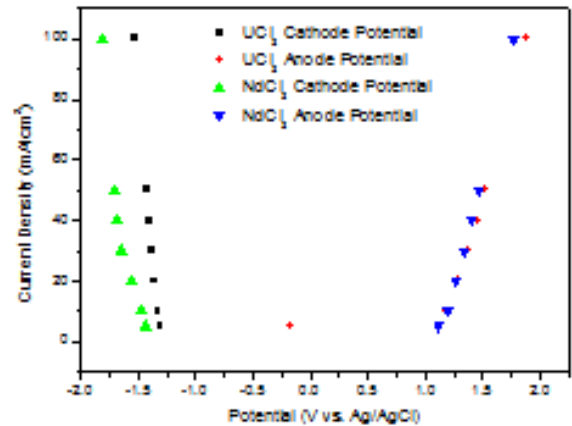


Fig. 2. Polarization curves for 1wt UCl₃ and 1wt% NdCl₃.

본 실험에 사용된 전해조의 회수효율을 측정하기 위해 LiCl-KCl-1wt% UCl₃와 LiCl-KCl-1wt% NdCl₃의 용융염에 대하여 50 mA/cm²의 전류밀도로 전착을 수행하였다. 최초 실험에서 LCC 도가니 높이의 중간 정도까지 액체카드뮴을 채우고 실험한 결과 전류효율이 50%에도 미치지 못할 정도로 전착이 잘 되지 않았으나, 액체카드뮴의 높이를 4/5 정도로 높인 결과 90%에 가까운 효율로 전착이 되었으며, Fig. 3에 보이는 것처럼 전착 후 dendrite가 발생하였지만 초기 장입된 염화물이 모두 전착된 것을 확인할 수 있다. Dendrite는 Cd에 대한 고용도 한계 이상으로 전착되었기 때문으로 생각된다[2].

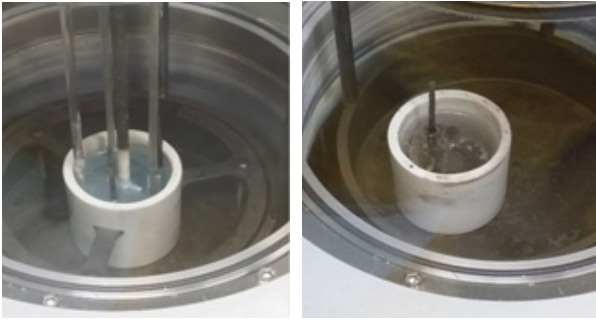


Fig. 3. Electrodeposition of NdCl_3 , before(left) and after(right).

2.2.2 U/Nd 전해회수

$\text{LiCl-KCl-1.5wt\% UCl}_3\text{-5.4wt\% NdCl}_3$ 에 대한 전착실험을 수행하기 위한 분극곡선을 Fig. 4에 나타내었다. Anode의 경우 전류밀도가 30 mA/cm^2 이상일 경우 전위가 1.2 V 이상으로 Cl^{2-} 이온의 산화에 의해 염소 기체가 발생하는 것으로 보이지만, 그 이하일 경우 U^{3+} , Nd^{3+} 이온이 +4가로의 산화반응이 일어나는 것으로 추정된다. 앞서 측정한 UCl_3 와 NdCl_3 의 환원 전위를 참고로 하여 전위가 각각 $-1.351 \text{ V}/-1.383 \text{ V}/-1.526 \text{ V}$ 인 5, 10, 50 mA/cm^2 의 전류밀도로 전착실험을 수행하였다.

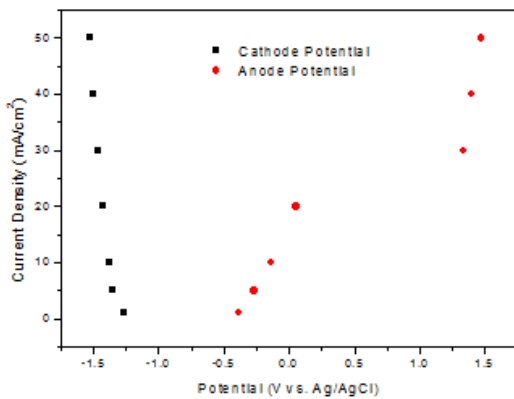


Fig. 4. Polarization curves for $\text{LiCl-KCl-1.5wt\% UCl}_3\text{-5.4wt\% NdCl}_3$.

전류밀도 50 mA/cm^2 일 경우 전위가 -1.5 V 수준으로 일정하게 유지되어 전착이 잘 진행되었지만 공전착되는 Nd의 양이 다량 있을 것으로 예상된다. 그러나 10 mA/cm^2 으로 전착시킬 경우 Cd에 대한 이론적인 용해도 한계 값에 대응하는 전류량은 약 0.22 Ah 이지만, 전류량이 0.1 Ah 밖에 되지 않았음에도 불구하고 Fig. 5에서 보이는 것처럼 전위가 급격히 상승하였다. 도가니를 관찰한 결과 dendrite는 발생하지 않았다. 이러한 현상의 경향

파악 및 원인을 찾기 위해 5 mA/cm^2 전류밀도에 대한 전착시험 및 추가 연구를 수행해야 할 것으로 판단된다.

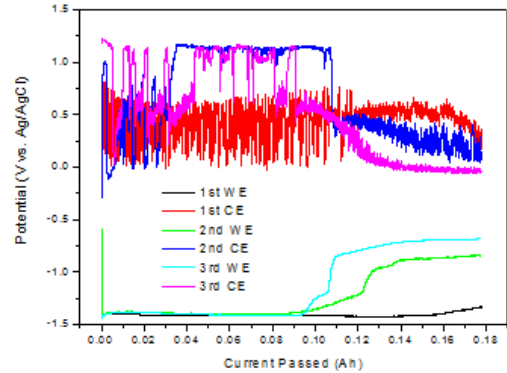


Fig. 5. Electrode potential versus current passed during electrodeposition.

3. 결론

U:Nd=1:3인 용융염에서 전류밀도에 따른 전착실험을 수행하였다. 고전류밀도에서는 전착이 잘 진행 되었으나, 공전착을 최대한 억제하기 위한 저전류밀도에서의 실험에서는 전위가 급격히 상승하는 현상이 발생하였으며, 이에 대한 분석을 위해 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

4. 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다.

5. 참고문헌

- [1] 안도희, 심준보, 백승우 등, "TRU 회수 전해제련시스템 개발", KAERI/RR-3400/2011, 한국원자력연구원.
- [2] S.H Kim, D.S. Yoon, Y.J. You et al., "In-situ observation of a dendrite growth in an aqueous condition and a uranium deposition into a liquid cadmium cathode in an electrowinning system, Journal of nuclear materials, 196-199 (2009).