전해제련 공정에서 불활성 양극과 액체카드뮴음극 전착거동

김시형*, 심준보, 김가영, 김택진, 백승우, 이성재, 안도희
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
*exodus@kaeri.re.kr

1. 서론

파이로의 전해제련 공정에서는 사용후핵연료에 포함된 U와 TRU 원소를 최대한 공회수하기 위하여 염에 용해되지 않는 불활성 양극과 U와 TRU를 공회수하기에 적합한 카드뮴 음극을 이용한다. 불활성 양극으로는 탄소계열 전극이 사용되는데 전해반응 중에 염에 용해되는 대신 전극 표면에서 염소기체가 발생하게 된다. 탄소전극은 취급 또는 사용 중 충격 등으로 파손될 수 있으므로 STS 하우징 등으로 탄소 전극을 보호해 주어야 한다. 카드뮴은 반응온도인 500℃에서 액체로 되므로 절연성 물질인 세라믹 용기에 장전한 후 사용하여야 된다. 본 연구에서는 U/Nd 성분이 포함된 LiCl-KCl 용융염에서 470℃ 이하와 500℃에서 액체카드뮴음극(LCC)을 이용하여 전착실험을 수행하였으며, 양극 및 음극전위 변화를 통해 U/Nd 전착거동을 관찰하였다.

2. 본론

2.1 실험 방법

LiCl-KCl-35wt%UCl_3와 LiCl-KCl-80wt%$NdCl_3$ 염을 직경 47 cm의 스테인레스 스틸(STS)로 된 전해조에 장입하고 450℃ 이상으로 가열하여 LiCl-KCl-3.7wt%UCl_3-3.1wt%$NdCl_3$ 염을 제조하였다. 이 때, 35wt%UCl_3는 LiCl-KCl에 U 금속과 $CdCl_2$를 500℃ 이상에서 화학반응 시켜 준비하였고, 80wt%$NdCl_3$는 LiCl-KCl과 $NdCl_3$ 분말을 물리적으로 혼합한 후 가열하여 준비하였다(Fig. 1).

전착 시에는 그라파이트를 양극재료로, 그리고 Cd를 음극재료로 사용하였으며, 470℃ 이하와 500℃에서 약 7 kg의 액체카드뮴에 50 mA/cm^{2}의 전류를 인가하여 U와 Nd를 전착하였다. 이 때, 전착은 20A 용량의 potentiostat를 이용하여 CE to ground 모드로 수행하였다.

(a) 35wt%UCl_3 (b) 80wt%$NdCl_3$

Fig. 1. Preparation of UCl_3 and $NdCl_3$.

2.2 CV 및 전착거동

염 중에 U와 Nd 가 생성되어 있는 것을 확인하기 위하여 glassy carbon 양극, 텅스텐 음극, Ag/AgCl 기준전극을 한 개의 모듈로 통합한 모니터링 전극으로 CV(cyclic voltammetry)를 수행하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 U는 -1.3 V 부근에서 단일피크로 관찰된 반면에, Nd는 -1.5 ~ -2.0 V 에서 다중 피크 형태로 관찰되었는데 이는 산화전위 -0.3 V 부근에서 확인되는 Cd가 염 중에 녹아 있었기 때문이다. Cd-Nd 상태도에 의하면 CdNd 등 7개의 금속간 화합물이 500℃에서 안정하게 존재함을 알 수 있다[1].

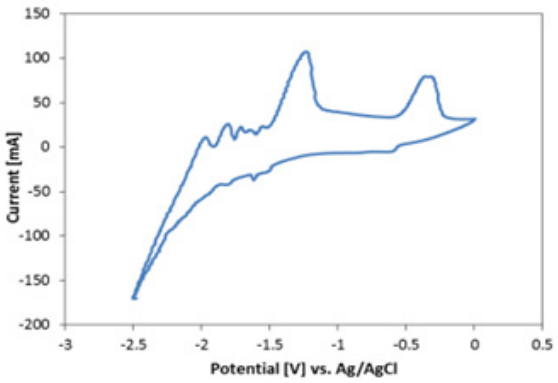

Fig. 2. CV result for LiCl-KCl-UCl-NdCl3 salt.

Fig. 3은 450 ~ 468℃에서 약 16 시간 동안 50 mA/cm^{2}의 전류를 인가하면서 전착실험을 수행한

것이며, 이 실험에서는 LCC 교반기를 사용하지 않았다. 약 7 kg의 Cd는 직경 15 cm의 알루미나 도가니에 장입되었으며, 전착이 시작된 이후 종료될 때까지 음극전위(LCC)는 -3.5 V로 일정하게 유지되었다. 상태도에 의하면 470℃ 이하에서는 U와 Cd가 반응하여 UCd_{11}을 형성하므로 이것과 관련이 있을 것으로 사료된다[1].

한편, 용융염에 산화되지 않는 그라파이트를 양극의 전극재료로 사용하였으므로 전극표면에서는 염소기체가 발생할 것이며, 염소기체는 통상적으로 1.2 V 이상에서 발생한다. 그런데, 이번 실험에서 양극전위는 0.5 ~ 1 V를 나타내었다.

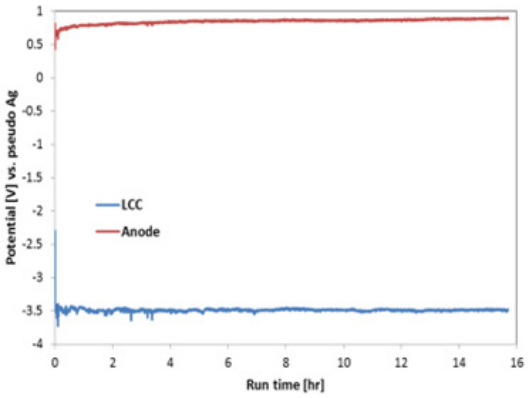

Fig. 3. Electrodeposition for LiCl-KCl-UCl_3-$NdCl_3$ without LCC stirrer below 470℃.

Fig. 4는 500℃에서 약 22 시간 동안 50 mA/cm^{2}로 전류를 인가하면서 전착실험을 수행한 것이며, 이 실험에서는 LCC 교반기를 사용하였다. 전착 후 8 시간이 경과되자 음극전위(LCC)가 증가하기 시작하였다. 전착초기에는 U, Nd가 액체 Cd 속으로 고용되어 전위상승이 거의 일어나지 않았지만, 전착이 더 진행되면 고용되지 않고 액체 Cd 표면에 떠 있는 U, Nd 양이 늘어남으로 인해 전극면적이 증가하여 전위상승이 일어난 것으로 판단된다. 더구나 U는 500℃에서 Cd와 반응하지 않고 수지상으로 Cd 표면 위로 성장하기 때문에 전극면적은 더 증가하게 될 것이다. 전착 후 8 시간이 경과되자 전위가 조금씩 증가하기 시작하였고, 그 때부터 음극전위가 상승할 때 마다 LCC 교반기로 액체 Cd를 눌러 주었으며, LCC 교반기 가동 직 후에 음극전위가 조금씩 하강함을 알 수 있다.

그런데, 이번에도 전착 중에 양극전위가 0.5 ~ 1 V를 유지하였는데 이는 양극에서 염소 기체가 발생하지 않고 다른 반응이 지속적으로 일어났음을 보여준다. 전착 후 육안 관찰한 바에 의하면, STS로 된 양극 하우징 일부가 산화반응으로 염에 녹았다.

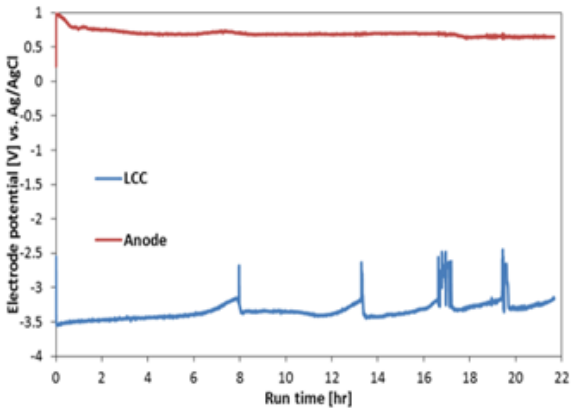

Fig. 4. Electrodeposition for LiCl-KCl-UCl_3-$NdCl_3$ with LCC stirrer at 500℃.

3. 결론

LiCl-KCl-UCl_3-$NdCl_3$ 염이 포함된 전해조에 약 7 kg의 Cd를 장전한 알루미나 도가니를 장입한 후, 470℃ 이하와 500℃에서 각각 50 mA/cm^{2}의 전류를 인가하여 전착실험을 수행하였다. 470℃ 이하에서는 전착 중 음극전위가 거의 변동되지 않은 반면에, 500℃에서는 음극전위가 상승하는 거동을 보여주었고, 전위를 낮추기 위해 필요한 경우 LCC 교반기를 사용하였다. 양극 전위는 0.5 ~ 1 V를 유지하였는데 이는 그라파이트 전극을 둘러싸고 있는 STS로 된 양극 하우징이 산화반응에 의해 염에 녹았기 때문이다.

4. 참고문헌

[1] T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams Vol.1, American Society for Metals, (1986).