

pH가 조절된 고농도 탄산염 용액에서 UO_2 전극의 산화용해 특성

김광욱, 양한범, 임재관, 정동용, 최은경, 현준택, 성새름, 이일희
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
 nkwkim@kaeri.re.kr

1. 서론

최근에 과산화수소를 갖는 탄산염 용액 계를 이용하여 사용후핵연료 내의 U만의 선택적 용해와 용해된 U의 UO_4 로 침전 회수할 수 있는 COL (Carbonate-based Oxidative Leaching) 공정이 소개된 바 있다.[1,2] COL 공정은 사용후핵연료를 관리하기 위한 한 방법으로 높은 핵확산저항성과 환경친화성이 있다고 평가되고 있다. 탄산염 용액에서 과산화수소에 의한 UO_2 의 용해 방법은 간단하지만 과산화수소에 의한 UO_2 의 산화 용해반응이 발열 특성을 가지므로, 온도가 상승된 알칼리 탄산염 용액에서 과산화수소가 자체 분해되어 과산화수소의 소모량이 많게 되는 문제를 가지게 된다. 과산화수소를 사용하지 않은 탄산염 용액에서의 UO_2 의 전해 산화는 COL 공정의 경제성 및 안정성을 향상시킬 수 있다. 지금까지 탄산염 용액에서 UO_2 의 양극 산화는 많이 연구되어 있으나, 이들 연구는 모두 사용후핵연료의 지하처분 시 사용후핵연료의 부식 용해를 규명하기 위한 연구로 대부분 UO_2 산화-환원 평형 전위에서의 용해 기구를 규명하기 위한 것으로 UO_2 산화-환원 평형전위 이상의 전위에서 탄산염 용액에서의 UO_2 의 연구는 거의 이루어지지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 다양한 pH로 조절된 탄산염 용액에서 UO_2 의 용해 기구 규명 및 용해속도 평가가 수행되었다.

2. 본론

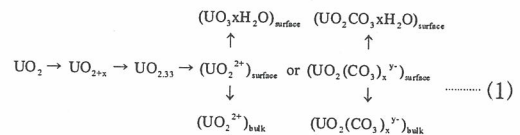
2.1 실험

양극으로 사용되는 UO_2 는 직경 8.2mm, 길이 10mm의 펠렛으로 전극 터미널로 사용되는 SUS 봉과 테프론 슬리브 내에서 연결되어 전극으로 사용되었다. 전해 셀은 pH가 조절된 50 mL 용액의 0.5 M 탄산용액에 UO_2 전극과 참조전극으로 SSE (Ag/AgCl), 대용전극으로 Pt를 장착하여 구성하였다. UO_2 전극 표면은 금강석 (No. 400,800,

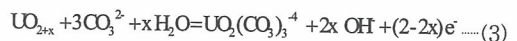
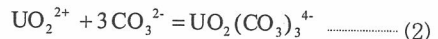
1200)과 0.5 μ m 알루미나를 순차적으로 사용하여 연마하였으며, 이후 증류수로 철저히 세척하여 사용하였다. Voltammogram은 -1.5V ~ +4.5 V (vs SSE) 범위에서 측정되었고, UO_2 전극의 용해속도는 여러 정전압에서 용해된 U 농도를 측정하여 평가하였으며, 이때 UO_2 전극은 전해 과정에서 발생하는 산소가 전극 표면 모여 전해 반응 측정에 영향을 주는 것을 최소화하기 위하여 표면을 상부로 향하도록 하였다. 용해 후 전극 표면을 절단하여 SEM, 및 EPMA를 사용하여 전극 표면 상태를 분석하였다. 용액중의 U 농도는 Arsenazo III를 이용한 비색분석을 통하여 분석하였다.

2.2 결과 및 토의

UO_2 는 식 (1)과 같이 여러 단계를 거쳐 UO_2^{2+} 형태로 용해되며, 이후 전극 표면의 조건에 따라 $UO_3 \cdot xH_2O$ 의 부식 생성물로 변화될 수 있고, 용액에 탄산염 이온이 존재 시 복잡한 $UO_2(CO_3)_x^{y-}$ 착물 형태로 존재하거나, $UO_2(CO_3)xH_2O$ 의 부식생성물이 형성될 수 있다.



UO_2^{2+} 이온이 탄산염 이온과 반응은 식 (2)와 같이 표현되며, 탄산염 이온 용액에서 UO_2 의 산화 용해 반응은 식 (3)과 같이 표현된다.



산소 발생전위 전까지의 범위에서 Voltammogram인 그림 1에서 P1은 UO_2 구조내 입도 경계에 존재하는 비양론성의 UO_{2+x} 의 산화에 의한 것이고, P2는 UO_2 의 $UO_{2.33}$ 으로 산화에 의한 것이며, P3는 $UO_{2.33}$ 이 UO_2^{2+} 로 산화에 의한 것이다. P4는 UO_2^{2+} 로의 환원에 의한 것이고, P5는 UO_{2+x} 또는 부식생성물의 환원에 의한 것이다. 그림 2에

는 산소 발생이 일어나는 약 +1 V보다 훨씬 높은 +4.5 V까지의 Voltammogram이 나타나 있다. 그림 1과는 다르게 산소 발생에 의한 전류에 의한 P6가 나타나며 산소 발생 전류가 급격히 감소하다 더 높은 전위에서 다시 전류가 급격히 증가하며, scan을 반복함에 따라 전체적인 전류는 급격히 감소되어 나중에는 거의 전극의 활성이 없어지는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 전극 표면에 생성되는 $UO_2(CO_3)xH_2O$ 부식 생성물에 의해 UO_2 표면의 산화용해가 억제되기 때문으로, 이는 EMPA 표면 분석에 의해서도 확인 될 수 있었다. 그림 3. (A)와 (B)에는 여러 정전압이 전극에 공급될 시, 시간에 따른 용액에서 U 농도 변화와 이를 통해 계산된 용해 속도가 나타나 있다. 그림 2에서 보듯이 전극에서 산소발생이 충분히 일어나는 전압이 공급되면, 전극 표면에 부식생성물이 형성되더라도 산소 발생에 의해 전극 표면에 존재하는 부식생성물이 파괴되어 전극 용해가 증가됨을 볼 수 있다.

본 연구에서는 pH가 11.5, 11, 10, 9로 조절된 0.5 M 탄산염 농도에서 voltammogram 변화와 용해 속도를 측정하였다. pH가 낮아질수록 전극 표면에 부식 생성물이 형성이 억제되어 그림 2와 같은 산소발생 전류의 피크가 나타나는 현상이 없어지며, UO_2 의 용해속도는 pH 10이하에서 급격히 증가 되었다.

pH가 높은 탄산염 용액에서의 UO_2 전해 용해는 부식 생성물이 형성되더라도 산소 발생이 충분히 이루어져 전극 표면의 부식생성물이 파괴되는 +4V 이상에서 용해하는 것이 효과적임을 알 수 있었다.

3. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업 일환으로 수행된 연구결과입니다.

4. 참고문헌

- [1] K.-W. Kim, et al., Nuclear Technology, 166,170(2009).
- [2] S.M. Pepper, et al, W.H. Runde, Ind. Eng.Chem.Res.,43,8188(2004).

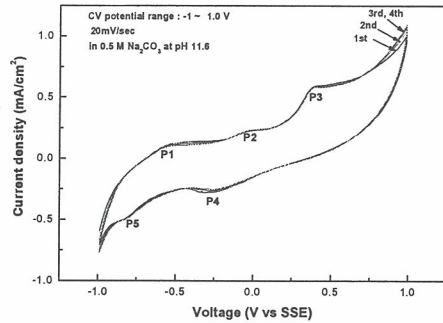


Fig. 1. 산소 발생전위까지의 Voltammogram

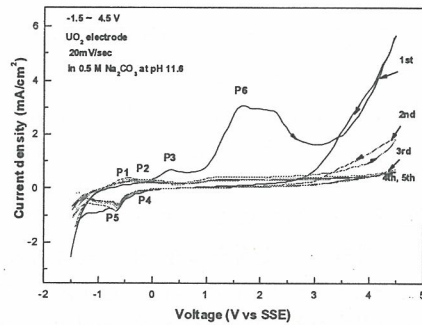


Fig. 2. +4.5 V까지의 Voltammogram

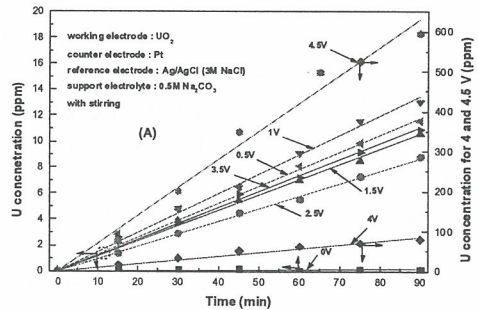


Fig. 3. 여러 정전압 공급에 따른 UO_2 용해속도