

고농도 탄산염 용액에서 SIMFUEL 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. 화학 용해 방법은 간단하지만 산화제로 첨가된 과산화수소에 의한 UO_2 의 산화 용해반응이 발열 특징을 가지므로, 온도가 상승된 알카리 탄산염 용액에서 과산화수소가 자체 분해되어 과산화수소의 소모량이 많게 되는 문제를 가지게 된다. 지금까지 탄산염 용액에서 UO_2 또는 SIMFUEL의 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 와 SIMFUEL 연구는 거의 이루어지지 않은 상태이다. 본 연구의 이전 연구로 탄산염 용액에서 UO_2 의 용해를 연구한 바 있다. UO_2 양극 산화 용해에서는 pH가 높은 탄산염 용액에서의 부식 생성물이 형성되더라도 산소발생이 충분히 이루어져 전극 표면의 부식생성물이 파괴되는 +4V 이상에서 용해하는 것이 효과적임을 알 수 있었다. 탄산염용액에서의 사용후핵연료의 양극 산화 용해 과정을 보다 잘 이해하기 위해서는 UO_2 산화 용해 이외에 SIMFUEL을 이용한 다른 금속 산화물을 함유한 UO_2 의 산화 용해 특성을 살펴보는 것이 필요하다.

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

2. 본론

2.1 실험

양극으로 사용되는 SIMFUEL은 직경 8.2mm, 길이 10mm의 펠렛으로 전극 터미널로 사용되는 SUS 봉과 테프론 슬리브 내에서 연결되어 전극으로 사용되었다. SIMFUEL은 Origen code 계산에 의해 사용후핵연료에 주요 핵종으로 존재하는 TRU를 제외한 16개 성분의 금속산화물을 이용하여 제조되었다. 전해 셀은 pH가 조절된 50 mL 용액의 0.5 M 탄산용액에 UO_2 전극과 참조전극으로 SSE (Ag/AgCl), 대용전극으로 Pt을 장착하여 구성하였다. UO_2 전극 표면은 금강석 (No. 400,800, 1200)과 0.5 μ m 알루미늄을 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 ICP를 이용하여 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 부식 생성물이 형성될 수 있다.

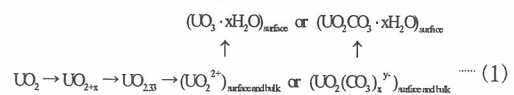


그림 1에는 동일한 용액 조건에서 측정된 UO_2 전극과 SIMFUEL 전극의 Voltammogram이 나타나 있다. 그림 1에는 UO_2 전극에는 그림이 작아 정확히 나타나지 않지만 UO_{2+x} 의 산화, UO_2 의

UO_{2.33}으로 산화, UO_{2.33}이 UO₂²⁺로 산화에 의한 피크가 존재하지만 SIMFUEL 전극에서는 그러한 피크가 불분명하고 UO₂전극에 비하여 전체적으로 매우 큰 충전전류가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 SIMFUEL 전극 내의 epsilon 입자라 불리는 금속 입자 (Ru, Pd, Mo)와 3가 희토류 금속의 UO₂ 격자 침입에 의한 SIMFUEL 전극의 전기 전도도 증가에 의한 것으로 생각된다.[2]

그림 2에는 +4.5V까지 확장된 SIMFUEL의 voltammogram이 나타나 있다. 전류는 산소 발생이 일어나는 약 +1 V을 넘어 증가하다 약 +2V에서 피크를 보이며 감소하다 3V 이상에 다시 증가한다. 이것은 전극 표면에 생성되는 UO₂(CO₃)xH₂O 부식 생성물에 의한 UO₂ 표면의 산화용해가 억제되기 때문이다.

그림 3에는 여러 정전압이 전극에 공급될 시, 시간에 따른 용액에서 U 농도 변화와 이를 통해 계산된 용해 속도가 나타나 있다. 그림 2에서 보았듯이 전극에서 산소발생이 충분히 일어나는 전압이 공급되면, 전극 표면에 부식생성물이 형성되더라도 산소 발생에 의해 전극 표면에 존재하는 부식생성물이 파괴되어 전극 용해가 증가됨을 볼 수 있다.

그림 4에는 pH를 조절한 탄산용액에서 SIMFUEL의 용해 속도가 나타나 있다. pH가 10.5 이하에서는 용해속도가 크게 증가하는 것을 볼 수 있다

pH가 높은 탄산염 용액에서의 SIMFUEL 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] B.G. Santos, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, J. Electroanal. Chem. 586 (2006) 1.

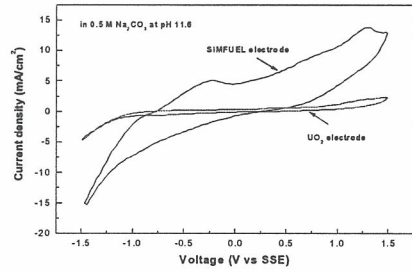


Fig. 1. UO₂ 전극과 SIMFUEL 전극의 Voltammogram 비교

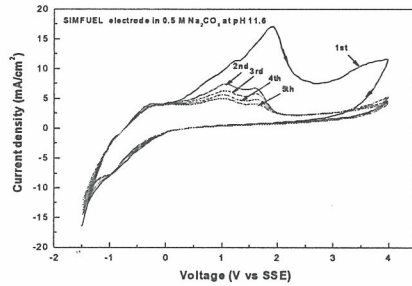


Fig. 2. SIMFUEL 전극의 +4.5 V까지의 Voltammogram

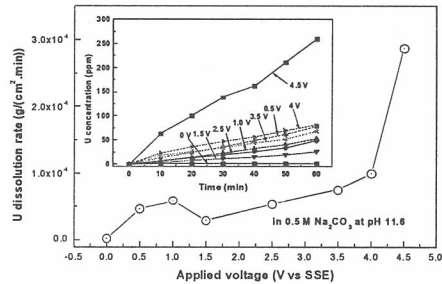


Fig. 3. 여러 정전압 공급에 따른 SIMFUEL 용해속도

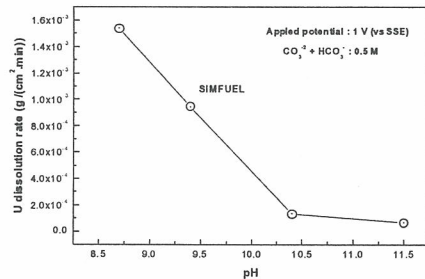


Fig. 4. pH에 따른 SIMFUEL 용해속도