

2004 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

사용후핵연료 중 탄소-14 및 트리튬 정량

Determination of Carbon-14 and Tritium in Spent Nuclear Fuel

김정석, 송병철, 박순달, 이창현, 박영재, 김원호

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

박광원

한국표준과학원

요 약

PWR 사용후핵연료시료 중에 함유된 탄소-14와 트리튬을 회수 및 정량하였다. CO₂ 운반체 (CaCO₃)를 포함한 사용후핵연료시료를 90°C에서 8 M HNO₃ 용액으로 용해하면서 휘발된 ¹⁴CO₂를 1.5 M NaOH 용액을 포함한 포집관에 수집하였다. 용해 중 휘발되는 방사성 요오드는 Ag-Silica gel 흡착체를 담은 포집관으로 전량 사전제거하였다. 핵연료 용해용액 중에 남아있는 트리튬(HTO)을 정량하기 위하여 양이온과 음이온 교환수지 혼합물 및 무기이온교환체를 이용한 베치 및 분리관법으로 용해용액을 탈이온화시켜 간섭이온을 제거하였다. 포집용액 중의 탄소-14와 탈이온화수 중의 트리튬을 액체섬광계수법으로 정량하였다. 모의사용후핵연료용액을 이용하여 C-14와 트리튬 회수율을 측정한 결과 각각 평균 91.9%와 99.7%이었다.

Abstract

The methods for determining the C-14 and tritium contents in the spent PWR fuel sample were developed. The carbon-14(¹⁴CO₂) released during the dissolution of the spent fuel sample and CaCO₃(CO₂ carrier) with 8 M HNO₃ at 90°C was collected in trap containing 1.5 M NaOH. The volatile radioactive iodine evolved when the spent fuel was dissolved, was trapped on Ag-Silicagel(Ag-impregnated silicagel) adsorbent in column which is connected to two

NaOH traps. The solution which contain tritium as HTO after fuel dissolution is decontaminated by deionization with a mixture of cation and anion exchange resins and inorganic ionexchangers. The amount of C-14 in the trap solutions and the HTO concentration in the resulting deionization water were then determined by liquid scintillation counting. The C-14 and tritium recovery from the simulated dissolver solution were 91.3% and 99.7% respectively.

1. 서 론

사용후핵연료내 C-14 분석은 원자로 및 핵연료공정에 의한 환경으로의 방출관리, 방사성폐기물의 고화처리, 핵연료처분관련 안전성평가 및 원자로 구조물질 등과 관련한 핵공학적 정보 등과 관련한 기초자료를 제공한다. Tritium(^3H)은 산화물핵연료내에서 확산에 의해 방출되며 피복관에 침투하고 Zircaloy 피복관의 경우 수화물로서 남아있으므로 핵연료의 연소거동과 건전성 분석측면에서 중요하다. 사용후핵연료 중의 C-14와 tritium은 주로 가벼운 원소들의 중성자방사화에 의하여 생성되며 주요 핵반응은 $^2\text{H}(n,\nu)^3\text{H}$, $^{10}\text{B}(n, 2\alpha)^3\text{H}$, $^{13}\text{C}(n,\nu)^{14}\text{C}$, $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ 등이다[1]. 사용후핵연료로부터 방출되는 C-14의 경우 주로 무기성탄소인 CO_2 와 일부 CO 형태로 방출되며 탄화수소류는 거의 존재하지 않는 것으로 알려졌다. Tritium은 액체 유출물이나 수증기 상태인 경우 주로 THO, 기체유출물인 경우 주로 TH 형태로 방출되는 것으로 알려졌다.

C-14의 분석기술로는 이 핵종이 베타 방출체이므로 주로 액체섬광계수기를 이용한 방사능 계측 방법이 이용되고 있으며 기체크로마토그래피와 적외선분광분석도 일부 이용되고 있다. Tritium의 분석기술로는 알루미늄, molecular sieve, 실리카겔 등의 흡착체를 이용한 기체크로마토그래피, 액체섬광계수기와 비례계수기 등을 이용한 방사능계측 방법, 기체크로마토그래피와 방사능계측을 같이 이용하는 방법, 질량분석기를 이용하는 방법, 기체크로마토그래피와 질량분석기를 같이 이용하는 방법, 질량분석기와 방사능계측을 같이 이용하는 방법 등이 있다. 방사능계측을 이용하는 방법은 주로 C-14와 tritium을 동시에 수행하고 있다[2,5,7-9].

본 연구에서는 고리2호기에서 조사된 PWR형 산화우라늄 사용후핵연료시료 중에 함유된 C-14와 tritium을 동시에 정량하였다. 화학 hot cell 내에 설치한 핵연료용해 및 발생기체 포집장치를 이용하여 증류법에 의한 C-14(CO_2)를 선택적으로 회수하였다. 핵연료용해용액 중에 남아있는 tritium(HTO)은 양이온과 음이온 교환수지 및 무기이온교환체를 이용하여 단계별 분리 및 몇 가지 방법으로 정제하여 회수하였다. 포집용액 중의 C-14와 정제용액 중의 tritium 일정량을 취하여 액체섬광계수기로 측정하여 사용후핵연료시료 중에 함유된 각각을 정량하였다.

2. 실 험

2.1. 핵연료용해 및 C-14 회수장치 설치

Fig. 1과 같은 사용후핵연료시료 중 C-14를 회수하기 위한 장치를 hot cell 내에 설치하였다. 모든 증류 및 수집 용기는 유리제품으로 제작설치하였으며 조립식으로 구성하였다. 휘발성 요드 포집을 위한 포집관을 설치하였으며 이 때 사용한 Ag-silicagel 흡착체는 22% AgNO₃를 8 mesh silicagel에 침윤시켜 제조하였다. 증류에 의하여 휘발된 C-14(¹⁴CO₂)을 1.5 M NaOH 용액으로 포집하기 위한 장치를 설치하였다.

2.2. 사용후핵연료시료 중의 C-14 포집

상기의 C-14 회수장치를 이용하여 실제 사용후핵연료 시료를 용해 중 발생한 C-14를 회수하였다. 사용후핵연료시료는 고리 2호기에서 연소(예상 연소도 : 37,000 MWD/MTU, 조사기간 : 3.04년)한 PWR 형 산화우라늄 핵연료 0.849 g을 준비하였다. C-14 회수장치의 2구 플라스크에 핵연료시료를 넣고 이어 CaCO₃ 2.5 g을 가하였다. 플라스크에 부착된 분리깔때기에 8 M HNO₃ 용액 20 mL를 넣고 천천히 적가하면서 발생하는 ¹⁴CO₂를 포집하였다. 용해장치의 온도를 90°C로 조정하고 12시간 동안 용해하면서 발생하는 ¹⁴CO₂를 포집하였다. 용해 후 24 시간 방치 하여 냉각시킨 후 2개의 C-14 포집관을 장치로부터 분리하고 각각의 포집용액을 수집하였다. 각 포집용액으로부터 일정량(2.5 mL)씩 취하여 LSC 용 바이알에 담고 Hionic-FluorTM 섬광체 일정량(15 mL)을 가하였다. 균질하게 섞은다음 C-14 표준용액과 함께 LSC로 일정시간(30 분) 계측하고 시료 중의 C-14를 정량하였다.

2.3. 베치 및 분리관법에 의한 탈이온화

20 mL 용적의 polyethylene 용기에 이온교환수지 흡착체(AG 50Wx8, 100-200 mesh, 1.6 g과 AG 1x8, 100-200 mesh, 0.8 g)를 넣어 준비하였다. 0.4 M HNO₃ 용액을 넣고 흔들어 혼합(평형)시킨 후 상등액은 버리고 polyethylene 용기를 hot cell 안으로 옮겼다. 핵연료용해용액 시료(~8 M HNO₃) 0.5 mL와 증류수 10 mL를 넣고 1시간 동안 흔들어 평형시켰다. 별도의 분리관(외경 1 cm, 높이 16 cm)을 준비하여 혼합 이온교환체(Amberite MB-150, 3 g)를 채우고 0.4 M HNO₃ 용액으로 평형시킨다음 hot cell 안으로 옮겼다. Polyethylene 용기에 담긴 슬러리 상태의 양이온과 음이온 교환수지와 상등액을 Amberite 수지를 채운 분리관에 붓고 용출액을 vol. flask에 수집하였다. 이어 0.4 M HNO₃ 용액을 5 mL씩 4 회 통과시키고 용출액을 수집 후 flask 눈금을 맞추었다. 이 용액 0.5 mL를 취하여 각테일(Ultima-gold, 15 mL)과 혼합 후 별도 준비한 H-3 방사성 표준용액과 함께 LSC로 H-3 방사능을 측정하였다. 또한 간섭이온을 확인 및 정량하기 위하여 동일 시료에 대해 감마선분광계로 방사능을 측정하였다.

2.4. 회수 트리튬의 정제

이온교환 방법으로 회수한 tritium 용액을 LSC로 측정하기 위하여 간섭 이온을 제거하기 위한 정제를 하였다. 가장 효과적인 정제조건을 설정하기 위하여 몇가지 이온교환수지 및 무기이온교환체를 채운 다른 분리관(외경 0.8 cm, 높이 6 cm)을 준비하였다. 1) AM-120 : 고다리결합의 강산성 겔타입 양이온교환수지[Ambelite-120(plus)]를 6 cm 높이로 채웠다. 2) MP-50 : 고다리결합의

강산성 양이온교환수지(100-200 mesh) AGMP-50을 6 cm 높이로 채웠다. 3) MP : 양이온교환수지 AGMP-50을 3 cm, 고다리결합의 강염기성 음이온교환수지(100-200 mesh) AGMP-1을 3 cm 높이로 채웠다. 4) MP-T : 양이온교환수지 AGMP-50을 3 cm, 음이온교환수지 AGMP-1을 2.5 cm, 무기이온교환체 TiO_2 를 0.5 cm 높이로 채웠다. 5) MP-A : 양이온교환수지 AGMP-50을 2.5 cm, 음이온교환수지 AGMP-1을 2.5 cm, 무기이온교환체 Al_2O_3 를 1 cm 높이로 채웠다. 6) MP-S : 양이온교환수지 AGMP-50을 2.5 cm, 음이온교환수지 AGMP-1을 2.5 cm, 무기이온교환체 Silica를 1 cm 높이로 채웠다. 각 분리관에 0.1 M HNO_3 용액을 충분히 통과시켜 평형시켰다.

앞에서 탈이온화하여 수집한 tritium 용액 각각 0.5 mL씩 취하여 0.1 M HNO_3 용액 2 mL로 만들었다. 3)-6)에 사용할 시료는 30% H_2O_2 0.1 mL를 가하고 1 시간 방치하였다. 각각의 시료를 앞에서 준비한 분리관에 흡착시키고 각각을 10 mL vol. flask에 수집하였다. 이어 0.1 M HNO_3 용액 5 mL를 통과시키고 flask 눈금을 맞추었다. 수집한 각각의 용액 0.5 mL와 정제하지 않은 용액의 희석액 0.5 mL를 LSC용 vial에 취하고 앞서와 동일한 과정으로 H-3 방사능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 사용후핵연료시료 중 C-14 회수장치 설치

사용후핵연료시료 중 C-14 회수 및 정량을 위하여 hot cell 내에 설치한 본 장치는 앞서 기초실험과정에서 수행한 장치를 원격작업의 특수성 및 장치의 안전성을 고려하여 수정 보완하여 설치하였다. I-129를 사전 흡착제거하기 위하여 설치한 요오드 포집관은 아래의 Ag-Silicagel 흡착체의 흡착효율 시험을 기초하여 종전보다 축소하여 제작 설치하였다(외경 13 mm, 길이 4 cm). 기초실험과정에서 1.5 M NaOH 용액을 담은 3 단계의 포집관으로 C-14(CO_2)을 포집하였을 때 첫 번째 포집관에서만 전량 포집되는 것을 확인하였으므로 포집관을 2 단계로 축소하여 사용후핵연료시료 중의 C-14 회수장치에 설치하였다. 앞서의 기초실험과정에서 C-14 포집용액(1.5 M NaOH)을 일정량 취하여 섬광체와 혼합 후 LSC로 측정하기 위한 최적조건을 설정하였다. 그 결과 섬광체로서 Ultima-Gold A/B 대신 Hionic-FluorTM을 사용하였을 때 포집용액을 4.0 mL 까지 취하여 혼합할 경우 큰 간섭없이 정량이 가능하였다. 따라서 핵연료 중의 미량의 C-14를 정량하기 위하여 포집용액 부피를 종전보다 반으로(25 mL --> 12.5 mL) 줄여 포집되도록 포집관을 수정제작하여 설치하였다.

3.2. 휘발요오드 포집관 흡착특성

사용후핵연료 시료용해 중 발생 요오드를 C-14 포집에 앞서 사전 흡착제거하기 위하여 먼저 모의사용후핵연료, 천연 요오드화합물, $CaCO_3$ 및 C-14 방사성 표준용액(238 Bq/mL)을 이용한 기초실험을 수행하여 흡착체의 특성을 조사하였다. CO_2 운반체로 가하는 $CaCO_3$ 의 양은 앞서의 기초실험결과 반응시간 및 회수율을 고려하여 2.5 g이 최적이었으므로 모든 C-14 포집실험에 적용하였다. Ag-silicagel 흡착체를 담은 요오드 포집관을 증류장치에 부착하고 90°C로 4 시간 증류하였을 때 요오드 포집관의 흡착체 앞부분이 노랗게 착색된 것을 확인할 수 있었다(Fig. 2). 포집관을

구획별로 나누어 시료균질화 및 채취 후 요오드를 전자탐침미세분석(EPMA)과 비파괴중성자방사화분석(INAA)을 해 보았다. 분석결과 휘발요오드는 포집관 흡착체 전방 2 cm 범위에서 전량 흡착되는 것을 확인하였다. 따라서 실제 사용후핵연료시료 용해과정에서 부착한 흡착관의 길이를 축소하였으며 C-14 포집 후 포집관 흡착체를 분석해 보았을 때 모의사용후핵연료와 같은 결과를 보였다. Fig. 3에 포집관 앞부분과 중간부분의 Ag-silicagel 흡착체에 대한 EPMA(electronprobe microanalysis) 분석결과를 나타내었으며 흡착체 앞부분에 대한 스펙트럼에서 흡착요오드에 의한 피크를 나타내었다.

3.3. 사용후핵연료시료 중의 C-14 포집

Fig. 1의 핵연료용해 및 C-14 회수장치를 이용하여 실제 사용후핵연료 시료를 용해 중 발생한 C-14를 회수하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 2 단계 포집관의 포집시료별 3 회 측정된 결과, 0.4% RSD 범위내에서 잘 일치하였으며 첫 번째 포집관에 89.0%, 두 번째 포집관에 약 11.0% 포집된 것으로 나타났다. 모의사용후핵연료시료와 달리 C-14이 2 개의 포집관에 포집된 것은 포집용액의 부피를 반으로 축소한 것과 난용성의 실제의 사용후핵연료시료 용해를 위하여 용해시간을 3 배(12 시간)로 연장한데 원인이 있는 것으로 추정되었다. 모의사용후핵연료를 이용한 기초실험과정에서 CaCO₃ 운반체(2.5 g)를 이용한 포집회수율은 91.9%로 나타났다(Table 2). 이 값을 이용하여 사용후핵연료시료 중의 총 방사능을 계산하였을 때 13128 Bq로 나타났다. 이 값은 ORIGIN-2에 의한 계산값(16965 Bq)과 비교할 때 77.4%에 해당한다. 나머지 약 22.6%에 해당하는 C-14은 사용후핵연료 조사후분석을 위한 천공과정에서 방출된 것으로 판단되었다[12].

3.4. 사용후핵연료시료 중의 tritium 회수 및 정제

사용후핵연료시료 중의 tritium 회수 및 정제에 앞서 모의사용후핵연료, 천연 요오드화합물, CaCO₃(2.5 g) 및 tritium 표준 방사성동위원소(665 Bq/mL)를 이용하여 기초실험을 수행하였다. 90°C로 4시간 증류 후 상기 화합물들을 포함한 용해용액을 수집하였다. 이 용액 일정량을 취하여 1단계로 양이온과 음이온 교환수지 혼합물을 이용하여 배치법으로 탈이온하고, 2단계로 양이온과 음이온 교환수지를 포함하는 시판 혼합이온교환수지를 이용하여 분리관법으로 탈이온하였을 때 tritium의 회수율은 Table 4와 같이 평균 99.7%로 나타났다. 기초실험과 동일한 과정으로 hot cell 내에서 증류방법으로 C-14 회수 후 남은 용해용액 중의 tritium을 회수하고 LSC 및 감마선분광계로 측정해 보았다. 그 결과 회수용액 중의 tritium 분석결과는 예상치보다 높은 값을 보였으며 간섭핵종으로 Cs-134, Cs-137, Ce-144, Ru-106 및 Sb-125가 잔류하는 것으로 확인되었다. 따라서 회수용액을 정제하기 위하여 고다리결합의 강산성 및 강염기성의 양이온과 음이온 교환수지 및 몇가지 무기이온교환체를 이용하여 동일한 분리관으로 정제해 보았다. 그 결과 Table 5에 나타난 바와 같이 MP-T, 즉, 양이온과 음이온 교환수지와 TiO₂ 이온교환체를 사용하였을 때 효과적이었다. TiO₂ 이온교환체는 산용액에 불용이므로 이온교환수지와 동일 분리관에 사용상 문제가 없었다. 그러나 다른 분리관과 마찬가지로 Ru에 대한 흡착이 완전하지 않았으며 차후 방법의 개선이 요구되었다. 이 조건으로 정제된 tritium 회수용액에 대해 LSC를 측정결과가 가장 낮은 값(1015

Bq)을 보였으며 간섭효과가 가장 적은 것을 보여주었다. 또한 이 값은 정제하지 않은 tritium 회수용액에 대한 측정치의 32% 범위이었다.

4. 결 론

사용후핵연료시료 중의 C-14를 정량하기 위한 핵연료용해 및 휘발기체 포집장치를 설치하였다. 핵연료시료와 함께 CO₂ 운반체로서 최적의 CaCO₃를 가하고 질산용액으로 증류시켜 C-14 발생을 극대화시켰다. C-14의 정량을 간섭하는 휘발 요오드는 제작설치한 Ag-silica gel 흡착관으로 완전히 제거하였다. 1.5 M NaOH 용액을 담은 포집관으로 휘발 C-14를 효과적으로 회수하였으며 최적의 조건으로 LSC로 정량하였다. 본 연구에서 확립된 방법으로 소량(1 g 이하)의 사용후핵연료시료 중의 C-14 정량이 가능하였다. 무거운 원소 및 수십 종의 핵분열생성물을 포함하는 사용후핵연료 용해용액 중의 tritium을 탈이온화방법으로 회수하였다. 회수용액 중 tritium을 간섭없이 LSC 정량하기 위해서는 정제과정이 반드시 필요하였다. 회수용액의 정제는 고다리결합의 강산성 및 강염기성 양이온과 음이온 교환수지와 TiO₂ 이온교환체를 흡착시킨 분리관상에서 0.1 M HNO₃ 용액으로 용리시키는 방법이 효과적이었다. 그러나 Ru 핵종의 간섭은 완전 제거할 수 없었으므로 차후 정제방법에 대한 개선이 필요하였다.

참고문헌

1. W. Davis, "Carbon-14 Production in Nuclear Reactors", ORNL/NUREG/TM-12, 1977.
2. R. W. Goles, "Gaseous Analysis of ³H- and ¹⁴C- Bearing Compounds", PNL-2377-4, 1977.
3. "Analysis for Tritium in Gas", PNL-ALO-491, 1991.
4. "Tritium in Irradiated Cladding Materials", PNL-ALO-479, 1989.
5. D. L. Moir et al., "Determination of ¹⁴C, ³H and Gamma-Emitting Radionuclides in Irradiated Zr-2.5Nb Pressure Tubes", Radiochim. Acta, **80**, 37 (1998).
6. E. W. Baumann and K. W. MacMurdo, "Determination of Tritium in Solutions from Nuclear Fuel Reprocessing", DP-MS-77-36, 1977.
7. JAERI-M-91-010, "사용후핵연료 용해시험", 일본원자력연구소 (1991).
8. D. R. Johnson and J. A. Stone, "Light Water Reactor Fuel Reprocessing; Dissolution Studies of Voloxidized Fuel", DP-MS-77-77, 1978.
9. J. A. Stone and D. R. Johnson, "Measurement of Radioactive Gaseous Effluents from Voloxidation and Dissolution of Spent Nuclear Fuel", DP-MS-78-7, 1978.
10. "Liquid Scintillation Analysis - Science and Technology", Packard Instrument Co., 1987.
11. B. G. Motes et al., "Iodine, Krypton and Xenon Retention Efficiencies of Silver Impregnated Silica gel Media with Different Silver Loadings under Different Test

Conditions”, NUREG/CR-1599, 1983.

12. F. R. Campbell et al., “Transient Fission Gas Release Rates within UO₂ Fuel Elements Following Power Increases”, AECL-4912, 1974.

Table 1. Determination of C-14 in a PWR Spent Fuel Sample

Trap-Sample	Activity/Sample (Bq)	Mean (Bq)	RSD (%)	1st+2nd (Bq)
1st-1	2155	2148	0.27	2413
1st-2	2146			
1st-3	2144			
2nd-1	265	265	0.38	
2nd-2	266			
2nd-3	264			

Table 2. Recovery of C-14 from a Simulated Fuel Solution

Sample No.	C-14 in Sample (Bq)	CaCO ₃ Added (g)	Trap Sol'n (mL)	Recovery (%)	Mean (%)	RSD (%)
1	238	2.5	25	92.3	91.9	2.8
2	238	2.5	25	94.3		
3	238	2.5	25	89.2		

Table 3. Recovery of Tritium from Simulated Fuel Solutions by Deionization

Sample No.	Added, Bq	Found, Bq	Recovery, %	Average, %	RSD, %
1	665	671.7	101.0	99.7	1.2
2	665	659.0	99.1		
3	665	657.7	98.9		

Table 4. Purification of Tritium Recovered from a Spent Fuel Dissolver Solution

Nuclide	Concentration, Bq/Sample						
	Before Purification	After Purification					
		AM-120	MP-50	MP	MP-T	MP-A	MP-S
Cs-134	$<1.04 \times 10^2$	<7.92	<7.52	<6.90	<2.49	<6.51	<3.46
Cs-137	$<1.48 \times 10^2$	<2.39	<1.99	<2.53	<2.19	<1.92	<2.74
Ce-144	$<2.64 \times 10^1$	$<1.78 \times 10^1$	$<2.67 \times 10^1$	$<1.54 \times 10^1$	<7.66	$<1.16 \times 10^1$	<6.83
Ru-106	2.39×10^3	1.12×10^3	1.34×10^3	8.25×10^2	8.32×10^2	7.31×10^2	8.02×10^2
Sb-125	5.95×10^2	5.32×10^2	5.32×10^2	3.70×10^2	<6.75	3.16×10^2	4.20×10^2

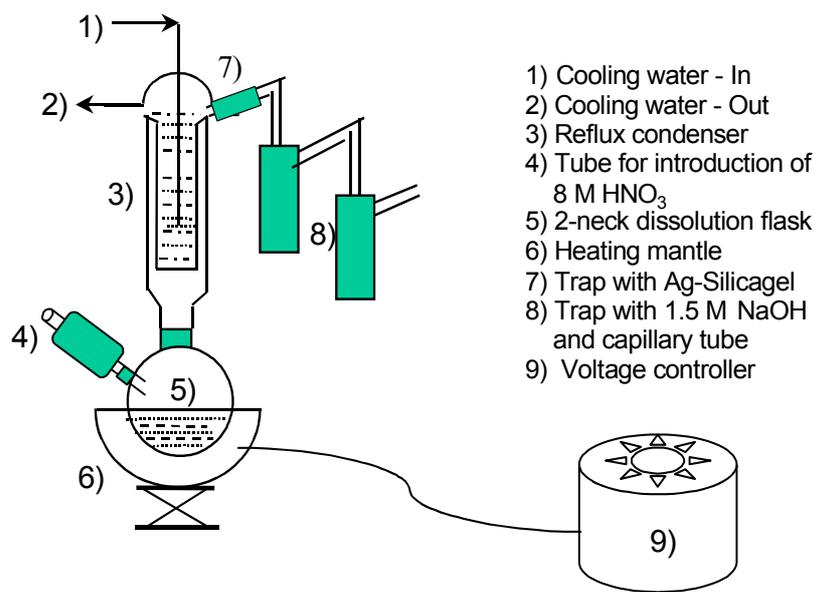


Fig. 1. Gaseous ¹⁴C Collection System Installed in the Hot Cell.



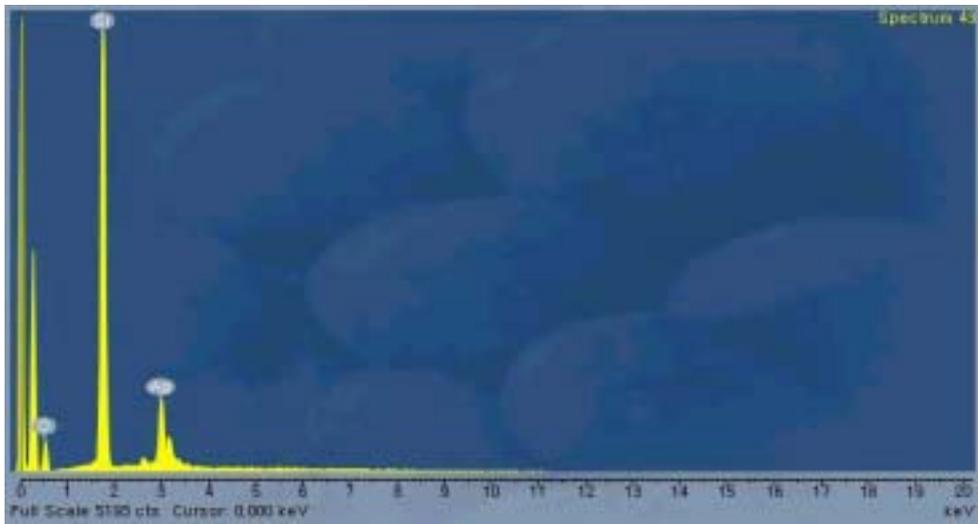
(a)



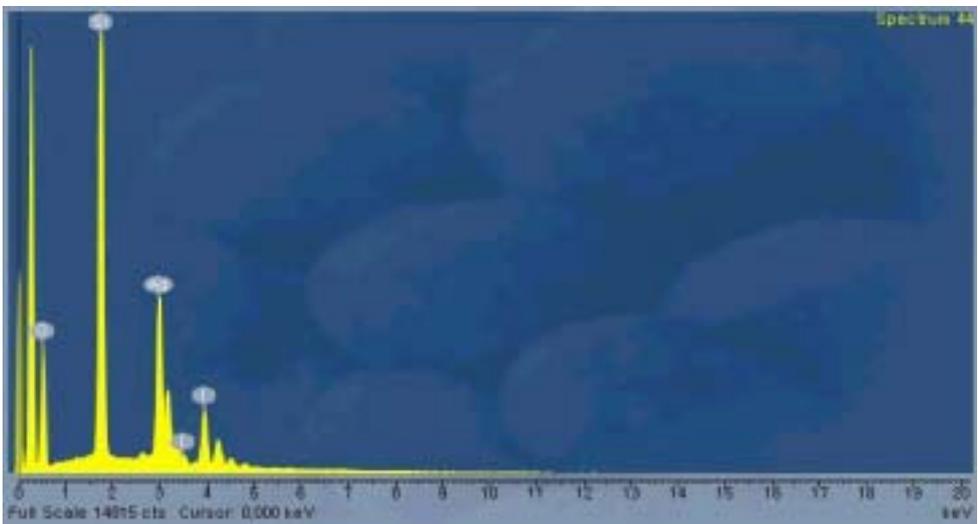
(b)

Fig. 2. Comparison of Ag-Silica gel Adsorbents Before and After Trapping of Volatile Iodine.

- After trapping : upper in (a), right in (b)
- Before trapping : lower in (a), left in (b)



(a)



(b)

Fig. 3. Scan of X-ray Spectra Emitted by Middle (a), and Front (b) Regions of Ag-Silica gel Adsorbents after Dissolution of SIMFUEL Sample.