

화학적 방법에 의한 조사 일체형핵연료 연소도측정

Burnup Measurement of Irradiated SMART Nuclear Fuel by Chemical Method

김정석, 전영신, 김도양, 박순달, 최광순, 송병철, 한선호, 김종구

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

하나로원자로에서 조사된 SMART 핵연료에 대한 연소도를 화학적 방법으로 측정하였다. 조사 핵연료 시료는 화학핫셀 내에서 3 M HNO₃-1M HF 용액으로 90°C에서 8시간 동안 환류시켜 용해하였다. 시료 중의 U, Pu 및 Nd 동위원소들의 정량은 조사핵연료 시료로부터 화학적 분리 후 ²³³U, ²⁴²Pu 및 ¹⁵⁰Nd을 스파이크로 사용한 동위원소희석 질량분석법으로 정량하였다. 총 연소도를 지표원소로서 ¹⁴⁸Nd 및 ¹⁴⁵Nd와 ¹⁴⁶Nd의 합을 이용하는 방법으로 측정하였다. 유효핵분열수율을 조사기간에 거쳐 평균화한 핵분열성 원소 무게값을 이용하여 측정하였다. ²³⁵U 감손, Pu/U 비, ²³⁵U에 대한 포획/핵분열 비, ²³⁵U, ²³⁹Pu 및 ²⁴¹Pu의 핵분열에 대한 상대적 기여를 화학적 방법으로 측정하였다. Nd 지표원소를 이용하여 측정한 총 연소도값을 ¹³⁷Cs 지표원소를 이용하여 측정한 방법과 비교하였을 때 상호 잘 일치하였다.

Abstract

Destructive methods were used for the burnup determination of SMART nuclear fuel

irradiated at High-flux Advanced Neutron Application Reactor(HANARO) in KAERI. Irradiated SMART fuel specimen was found to be well dissolved in a mixed acid condition of 3 M HNO₃ and 1 M HF at 90°C for 8 hours under reflux. The contents of uranium, plutonium and neodymium isotopes in the irradiated fuel, after their separation from the fuel sample were determined by isotope dilution mass spectrometric method using ²³³U, ²⁴²Pu and ¹⁵⁰Nd as spikes. Total burnup was calculated from measurement of neodymium isotope burnup monitors, that are ¹⁴⁸Nd, and the sum of ¹⁴⁵Nd and ¹⁴⁶Nd, and compared each other. The fractional(²³⁵U) burnup was also determined by mass spectrometric method. The effective fission yield was calculated from the weighted fission yields averaged over the irradiation period. The depletion of ²³⁵U, the Pu/U ratio, the capture-to-fission ratio for ²³⁵U, and the ratio of fission contributions for ²³⁵U, ²³⁹Pu and ²⁴¹Pu were determined. The total burnup value determined by other method using ¹³⁷Cs monitor was in a good agreement with those determined by neodymium isotope monitors.

1. 서 론

핵연료의 연소도(burnup) 측정이란 핵연료 중 무거운 핵종의 핵분열수를 나타내는 연소율 (Atom % fission), 연소도(MWD/t • heavy metal) 또는 핵연료의 조성변화 및 Pu 축적량 등을 구하는 것을 뜻한다. 따라서 연소도 측정의 결과는 핵연료의 연소결과 일어나는 여러 현상, 즉, 입자 성장, 팽윤, 핵분열기체 발생 등의 핵연료 특성, 원자로 출력 및 중성자속 분포에 관한 중요한 핵공학적 정보를 제공하므로써 핵연료설계 code, 노심설계 code의 검증과 개량, 연소도와 연료봉 변수와의 상관관계, safeguards, 재처리 및 저장시설의 차폐, 사용후핵연료의 최종처분 등에 필수적인 기초자료를 제공한다. 연소도 측정은 측정방법(파괴 및 비파괴)과 지표원소(burnup monitor)에 따라 여러 가지 방법이 이용되고 있다. 파괴법인 화학적 방법인 중 가장 많이 이용되고 있는 방법은 Nd-148과 Cs-137 방법으로 공인된 ASTM(american society for testing and materials) 방법들이다[1,2]. 이 중 Nd-148 방법은 ¹⁴⁸Nd이 지표원소로서의 조건을 대부분 만족하고 있으며 가장 널리 사용되고 이다. 반면, 원자로 내에서 ¹⁴⁷Nd의 중성자포획에 의한 ¹⁴⁸Nd 생성량이 무시할 수 없는 계통오차를 유발하기 때문에 이에 대한 보정을 필요로하게 되었다. 이러한 단점을 보완하기

위하여 ^{145}Nd 와 ^{146}Nd 을 측정하는 Nd-(145+146) 방법이 연소도 계산에 비교값으로 쓰기도 하였다. Nd-148 방법은 질량분석 기술을 이용하는 방법으로 U, Pu 및 ^{148}Nd 을 동시정량하기 위한 3중 스파이크를 이용한 동위원소 희석 질량분석법(isotope dilution mass spectrometry, IDMS)이 가장 효과적인 방법으로 알려졌으며, ASTM 공인 방법에도 이 방법을 적용하고 있다. 그러나 질량분석하기 전에 예상되는 동중원소(isobar)들에 의한 방해 제거하기 위한 정교한 분리조작이 선행되어야 한다. 사용후핵연료 분석결과와 검증 및 신뢰도 확인을 위하여 핵연료중의 무거운 원소와 핵분열생성물의 농도 및 동위원소비와 연소도를 포함한 핵연료변수 사이의 상관관계에 대한 연구가 많이 이루어졌다. 상관관계 연구에 주로 이용되는 변수는 총연소도(total burnup)와 부분연소도(^{235}U burnup), ^{235}U 와 ^{239}Pu 감손(depletion), ^{239}Pu 생성(buildup), Pu/U 및 U/ U_0 (U_0 : 초기 우라늄 농도)등이다[3].

U-Zr 합금의 용해매질로는 HF, NH_4F , NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{HF}$, HNO_3+HF , $\text{HF}+\text{KF}$, ethylacetate-bromine 및 $\text{HCl}(300-400^\circ\text{C})$ 등이 알려졌다. Zr 합금을 HNO_3 매질에서 용해할 경우 HF의 첨가는 용해율을 크게 향상시키는 것으로 알려졌다[4].

본 연구에서는 한국원자력연구소에서 개발 중인 일체형원자로(, SMART)용 제조 핵연료(U-Zr 금속핵연료)의 조사후시험을 위하여 하나로원자로에서 조사된 핵연료의 연소도 측정을 화학적 방법으로 수행하였다. 기초연구로부터 도출된 조건으로 조사핵연료를 용해하고 화학적 연소도 측정 방법인 Nd-148, Nd-(145+146) 및 Cs-137 방법으로 연소도를 측정하였다. 연소도 및 동위원소비 측정결과를 토대로 몇 가지 연소도변수를 산출하고, 시료 중의 U과 Pu 동위원소를 정량하였다.

2. 실험

가. 조사핵연료 시료 용해

조사 SMART 핵연료(U-Zr 금속 핵연료) 연소도측정을 위한 용해장치를 방사성구역의 hot cell (shielded line) 내에 설치하였다[5,6]. 조사 SMART 핵연료 시료의 무게를 측정하고 핵연료용해장치의 용해용기에 넣은다음 3 M HNO_3 -1 M HF 용액으로 90°C 에서 8시간 환류시켜 용해하였다. 조사 SMART 핵연료 용해에 앞서 용해조건 설정을 위한 용해 매질(질산 및 불산) 농도 및 온도 효과 등의 용해 거동을 봉(rod) 및 부스러기(chip) 타입으로 절단한 조사전의 SMART 핵연료 시료를 이용하여 앞서 수행하였다.

나. 질량분석에 의한 연소도 및 동위원소비 측정

조사 SMART 핵연료 시료를 용해 및 회석한 후 용액 일정량을 glove box로 옮겨 화학적 전처리 및 음이온교환 분리, 열이온화 질량분석기(Thermal Ionization Mass Spectrometer, TIMS)를 이용한 U, Pu 및 Nd의 동위원소비를 측정하는 후 연소도를 측정하였다. 연소도 및 연소도변수 측정, 무거운 원소정량 및 동위원소비 측정을 위한 전반적인 과정은 Fig. 1과 같다. 총 연소도(F_T)는 Nd-148 및 Nd-(145+146) 방법, ^{235}U 핵분열에 의한 부분 연소도(F_5)는 U과 Pu 질량분석 방법으로 측정하였다[1,7-9]. 핵연료 중의 U, Pu 및 Nd의 농도는 ^{233}U , ^{242}Pu 및 ^{150}Nd 을 스파이크로 사용한 동위원소 회석 질량분석법(Isotope Dilution Mass Spectrometry, IDMS)으로 정량하였다.

다. 감마선 분광분석을 이용한 연소도 측정

감마선 분광분석을 이용한 연소도 측정시료는 상기의 질량분석에 의한 연소도 측정시료와 동일한 방법으로 준비하였다. 용액 일정량을 glove box로 이송한 후 연소도 측정을 위한 시료 준비실로 옮겼다. 감마선 분광분석에 의한 ^{137}Cs 및 IC-ICP-MS(Ion Chromatography Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, Finnigan MAT, ELEMENT)에 의한 U 분석 시료를 채취 및 전처리한 후 각각 감마선 분광분석실 및 ICP-MS 분석실로 옮겨 방사능 계측 및 U를 정량하고 연소도를 측정하였다[2,11,12].

Symbol	Definition	Reference
F_T	Total burnup in atom % fission	1,2,7-11
F_5	Fractional burnup(atom % fission) from fission of ^{235}U	1,7-9
D_5	Depletion($W_5^0/W_5^0 - W_5$) of ^{235}U in weight	7,12
α_5	Capture-to-fission ratio of ^{235}U	7,13
Pu/U	Plutonium-to-uranium ratio in weight	7,12,14,15
$N_{F235}/N_{F239}/N_{F241}$	Ratio of fission contributions of ^{235}U , ^{239}Pu and ^{241}Pu	16

라. 핵연료 변수의 측정

동위원소 상관관계를 이용한 핵연료 분석에 필요한 핵연료변수를 구하기 위하여 연소도 및 동위원소 측정결과를 이용하여 문헌상의 방법을 토대로 위와 같은 몇가지 변수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조사핵연료 용해조건 설정

조사핵연료 용해조건을 설정하기 위하여 조사전 SMART 핵연료 시료(봉 타입)를 준비하여 용해거동을 조사하였다. HF 농도변화에 따른 용해효과를 검토한 결과 1 M HF가 가장 효과적이었따. 따라서 3종의 혼산용액, 즉, 15 M HNO₃-1 M HF, 8 M HNO₃-1 M HF 및 3 M HNO₃-1 M HF을 준비하고 조사전 핵연료 시료 일정량을 용해용기에 넣은 후 동일 조건으로 환류시켜 용해(90°C, 4 시간)하였다. 용해 후 남은 잔유물을 거르개(Whatman 44)로 여과하고 건조시킨 후 무게 측정하였다. 건조 잔유물에 대한 조성을 EPMA(electron probe microanalysis)로 분석하였다. 분석 결과 U과 Zr 성분이 관찰되지 않은 점으로 세 혼산 모두 시료를 완전 용해시킨 것을 확인하였다. 그러나 15 M HNO₃의 경우 불용성 잔유물(SiO₂)의 양이 가장 많았으며(Table 1) 용해과정에 NO_x 발생이 가장 많고 부유물 형태의 잔유물도 생성되었다. 따라서 3 M HNO₃-1 M HF 용액이 가장 효과적이었으며 이 조건으로 조사 SMART 핵연료 시료 용해에 적용하였다.

3.2. 동위원소조성 측정

Table 2에는 조사 SMART 핵연료 시료로부터 분리한 U과 Pu의 질량분석에 의한 동위원소 조성(weight %)을 나타내었다. ²³⁵U의 동위원소조성이 초기농축도인 8.1 weight %에서 5.8 weight %로 감소되었음을 보여주고 있다. 핵연료시료로부터의 U과 Pu 및 스파이크첨가 핵연료시료로부터의 U과 Pu에 대한 질량분석 결과를 이용하여 동위원소희석 질량분석법으로 핵연료시료 중의 U과 Pu을 정량하였다.

3.2. 연소도변수 산출

Table 3에는 연소도 및 질량분석 측정결과를 이용하여 계산된 몇 가지 연소도변수(F_T, F₅, D₅, α₅, Pu/U 및 N_{F235}/N_{F239}/N_{F241})를 나타내었다. 총연소도(F_T)는 Nd-148 방법, 부분연소도(F₅)는 질량분석 방법 및 몇 가지 연소도 변수들은 문헌 상의 방법을 토대로 산출하였다. Pu/U 비는 동위원소희석 질량분석법에 의한 U과 Pu 정량결과를 이용하였으며 ²³⁵U, ²³⁹Pu 및 ²⁴¹Pu의 핵분열에 대한 상대적 기여를 나타내는 N_{F235}/N_{F239}/N_{F241} 비는 ²³⁸U의 고속중성자에 의한 핵분열에 대한 기여를 무시하고 계산하였다. 총 연소도에 대한 부분 연소도의 비율은 0.826이었다.

3.3 연소도 측정

Fig. 2는 조사 SMART 핵연료 중의 U, Pu 및 Nd를 분리한 분리도해이다. 본 핵연료 중에는 Zr이 다량(62.8 weight %) 함유되었으므로 기존의 다른 조사핵연료(PWR 형 및 U_3Si/Al 분산 핵연료 등)에 적용한 분리과정을 수정하였다. Zr 분리과정을 추가하여 연소도 측정에 필요한 U, Pu 및 Nd 분리에 대한 간섭과 질량분석 과정에서의 영향을 제거하고자 하였다. Table 4에는 Nd 지표원소를 이용한 연소도 측정에 필요한 유효 핵분열수율을 몇 가지 핵종에 대하여 IDMS 측정결과, 문헌 상의 핵적 상수 및 원자로 이력 등을 토대로 하여 화학적 방법으로 측정된 결과를 나타내었다. Table 5에는 상기의 세 가지 방법에 의한 총 연소도 측정결과를 나타내었다. 방법 간 비교 결과 5.1% 상대편차 범위에서 상호 일치하였다.

4. 결 론

- 1) 연소도 및 연소도변수 측정에 필요한 U, Pu 및 Nd의 동위원소비는 본 연구의 화학적 분리와 질량분석 과정을 거쳐 동위원소들의 간섭없이 효과적으로 측정할 수 있었다.
- 2) 핵연료시료 중 미량함유된 Pu과 Nd의 동위원소비 측정을 위해서는 충분한 시료량(최소 수십 ng)을 질량분석하고 U 및 다른 핵연료와 천연으로부터의 오염에 대한 주의가 필요하였다.
- 3) 핵연료 중의 다량의 Zr은 U, Pu 및 Nd의 화학적 분리에 간섭할 우려가 있으므로 Zr 분리 제거를 위한 보다 완벽한 분리도해 확립이 필요하였다.
- 4) 측정된 연소도와 동위원소비를 이용하여 조사 SMART 핵연료와 연소도 및 연소도변수와의 상관관계 연구를 효과적으로 수행할 수 있으며 조사핵연료 분석결과의 검증에 위한 기초자료로 활용할 수 있을 것으로 기대되었다.
- 4) 정확한 연소도측정을 위해서는 중성자속 및 원자로 조사이력 등의 핵공학적인 정보와 연소도 계산에 필요한 정확한 보정인자 설정이 필요하였다.

참고문헌

1. ASTM 321-96, "Standard Test Method for Atom Percent Fission in Uranium and Plutonium Fuel(Neodymium-148 Method)", 1 (1996).

2. ASTM 219-80(Reapproved 1985), "Standard Test Method for Atom Percent Fission in Uranium Fuel(Radiochemical Method)" , 57 (1987).
3. T. Suzuki et al., *J. Nucl. Sci. & Tech.*, **23**(1), 53 (1986).
4. Z. Goncalves and H. Münzel, *J. Nuclear. Mater.*, **170**, 261 (1990).
5. J. S. Kim et al., "Chemical Separation for the Burnup Determination of the U₃Si/Al Spent Fuels" , Proc. of the Korean Nucl. Soc. Autumn Meeting, Seoul Korea, Oct. 1999.
6. K. S. Choi., *Anal. Sci. & Tech.*, **13**(5), 584 (2000).
7. J. S. Kim et al., *J. Korean Nucl. Soc.*, **33**(4), 375 (2001).
8. J. S. Kim et al., *J. Korean Nucl. Soc.*, **21**(4), 277 (1989).
9. ASTM 244-80(Reapproved 1995), "Standard Test Method for Atom Percent Fission in Uranium and Plutonium Fuel(Mass Spectrometric Method)" , 1 (1998).
10. W. H. Kim et al., "Development of Advanced Spent Fuel Management Technology / Research for Chemical Characterization of Spent Nuclear Fuel" , KAERI/RR-2133/2000, Chap. 2 and 3, KAERI (2000).
11. J. S. Kim et al., "Burnup Measurement of Uranium Silicide Fuel(U₃Si/Al) for Hanaro Reactor by Chemical Methods" , Proc. of the 4 th KAERI-JAERI Joint Seminar on PIE Technology, KAERI/GP-192/2002, pp. 332, KAERI, Daejeon, Korea, Oct. 16-18, 2002.
12. J. S. Kim et al., *J. Korean Nucl. Soc.*, **29**(4), 327 (1997).
13. J. E. Rein, "Status of Burnup Measurement Methodology" , IAEA-SM-149/40, Analytical Methods in the Nuclear Fuel Cycle, IAEA, 449 (1972).
14. P. De. Regge and R. Boden, "Precise Isotopic Correlations in Plutonium Recycling of Light-Water Reactor Fuel" , IAEA-SM-231/25, Nuclear Safeguards Technology 1978, Vol. II, IAEA, 747 (1979).
15. D. E. Christensen and R. A. Schneider, "Summary of Experience with Heavy-Element Isotopic Correlations" , IAEA-SM-201/10, Safeguarding Nuclear Materials, Vol. II, IAEA, 377 (1976).
16. P. De. Regge et al., "Burnup Determination of Water Reactor Fuel." , IWGFPT/31, IAEA, 23 (1989).

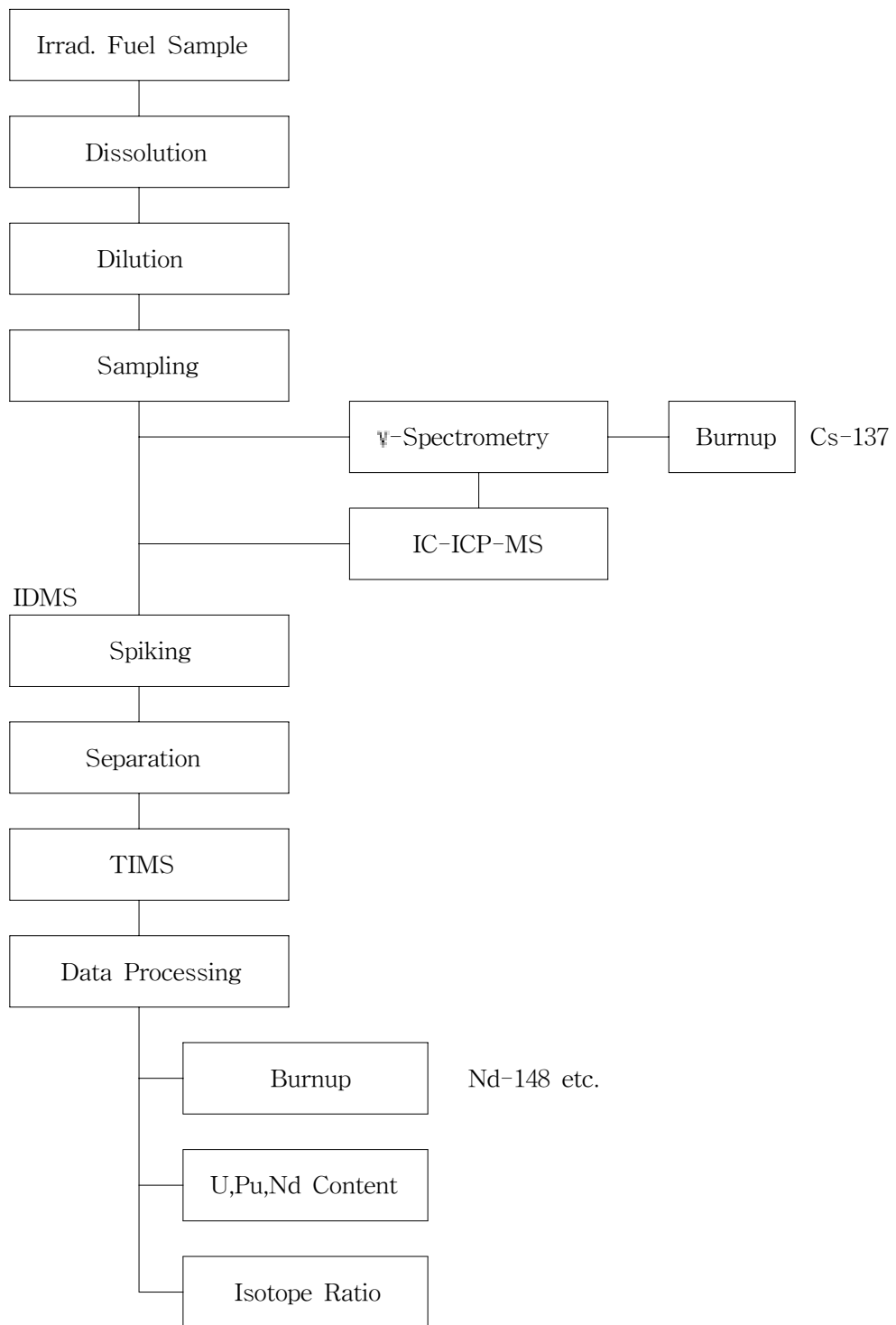


Fig. 1. Basic Processes in PIE Analytical Laboratory.

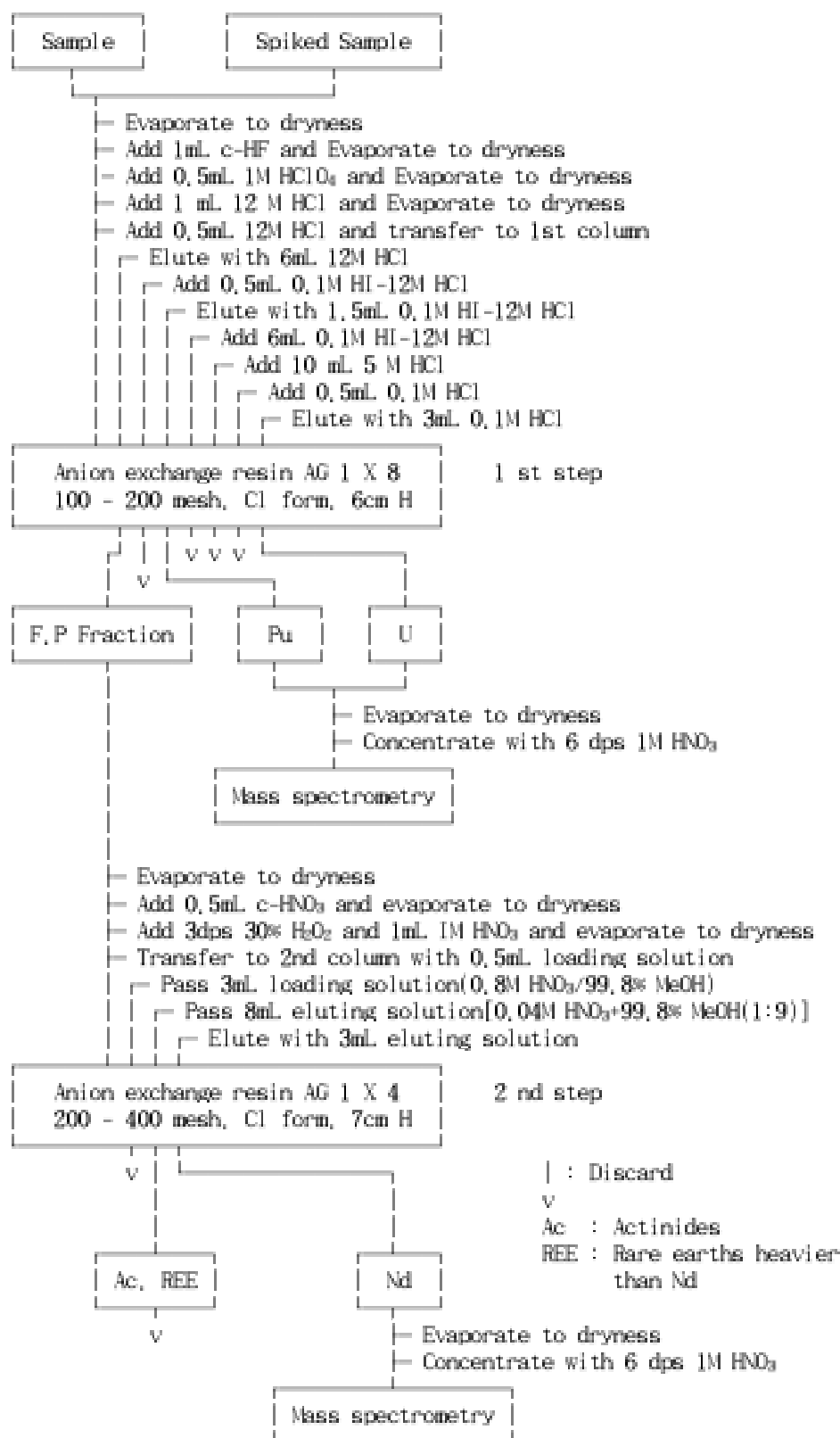


Fig. 2. Analytical Scheme for U, Pu and Nd Separation.

Table 1. Composition of Residue Remained after Dissolution of Non-irradiated Fuel Sample in HNO₃ / HF Mixtures

Medium	Residue Fraction(wt. %)*	Residue Composition
15 M HNO ₃ -1 M HF	33.4	Si
8 M HNO ₃ -1 M HF	18.8	Si
3 M HNO ₃ -1 M HF	15.5	Si

* (g residue / g sample) x 100

Table 2. Isotopic Composition of Uranium and Plutonium Separated from a Irradiated Fuel Sample

Element	Isotope	Weight %	
		Pre-irradiation	Post-irradiation
U	U-234	-	0.5251
	U-235	8.1	5.7756
	U-236	-	0.4861
	U-238	91.9	93.2132
	Total	100.0	100.0000
Pu	Pu-238	-	0.6579
	Pu-239	-	89.0831
	Pu-240	-	9.2435
	Pu-241	-	0.9541
	Pu-242	-	0.0614
	Total		100.0000

Table 3. Determination of Burnup Parameters for a Irradiated Fuel Sample

F_5^* (Atom % Fission)	D_5	α_5	Pu/U	$N_{F235}/N_{F239}/N_{F241}^{**}$
1.9513	3.5911	0.2024	4.90×10^{-4}	98.12/1.86/0.01

* $F_5 = N^0_8[R^{O5/8}-R5/8)-(R6/8-R^O6/8)]$ [7,9].

** neglected the fast fissions originating in ^{238}U

Table 4. Estimated Effective Fission Yield for a Irradiated Fuel Sample

Fission Product	Nd-145	Nd-146	Nd-148
Effective Fission Yield	3.8925	2.9770	1.6758

Table 5. Total Burnup in Atom % Fission Determined by Chemical Methods for a Irradiated Fuel Sample

Isotope	Atom % Fission	Difference
Nd-148	2.3597	1.000
Nd-(145+146)	2.2389	0.9488
Cs-137	2.4375	1.0330