

PWR 사용후핵연료 산화분말의 질산 용해거동  
Dissolution behavior of air oxidized PWR spent fuel in 1: 1 nitric acid

박 순 달 · 김 정 석 · 박 근 일 · 김 중 구 · 김 원 호  
한국원자력연구소 원자력화학연구부

요약

PWR 사용후핵연료를 500°C의 공기 중에서 산화시킨 분말의 질산 용해거동을 조사하였다. 약 1 g의 분말을 90°C, 1:1 질산에서 용해시키기 위하여 약 10 시간이 소요되었다. 용해용액을 유리여과지로 걸러 미세 불용물의 성분을 EPMA로 측정하였다. 유리여과지에 걸린 불용물은 대부분이 Ru을 70%정도 함유하고 있는 Mo, Rh, Pd이 주성분인 산화물임을 확인하였다. 용해용기 내벽에 흡착 형성된 불용물은 Te, Tc을 함유하고 있었으나, 여과된 불용물은 Tc을 함유하지 않았다.

Abstract

Dissolution behaviour of air oxidized PWR spent fuel in 1:1 nitric acid was investigated. It took about 10 hours to dissolve about 1 g of the oxidized spent fuel at 90°C. The dissolved solution was filtered by glass filter and composition of the filtered fine insoluble compounds was measured by EPMA. It was found that the filtered compounds were the oxides of Mo, Rh, Pd, Ru of which main component was Ru of about 70%. The filtered compounds did not contain Tc which was found on the inside wall of dissolver.

1. 서 론

핵연료의 중성자조사시 핵연료의 종류, 조사온도, 연소도 및 원자로의 운전조건 등에 따라 여러 가지 조성의 핵분열생성물이 발생된다. 핵분열생성물의 발생량은 연소도에 따라 증가하며 이들은 어떤 조건에서 핵연료의 물리화학적 성질을 변화시켜 연소도의 제한요소로 작용하게 된다<sup>1-3</sup>. 핵분열생성물은 핵연료 매질내 용해성 산화물, 핵연료의 여러 부위에 금속 혹은 산화물 형태의 석출물, 휘발성 및 준휘발성 핵종 등이 있다. 사용후핵연료의 표면분석결과에 의하면, 핵연료내에 석출되는 주요 핵분열생성 석출물은 Mo-Ru-Rh-Pd-Tc으로 구성된 금속상의 white inclusion과 Ba, U, Pu, Zr, Mo의 산화물을 함유하는 gray phase가 있다<sup>4-7</sup>.

질산 불용성물질의 생성량은 연소도 7,000-30,000 MWd/tU까지는 직선적으로 증가하지

만 연소도 30,000MWD/tU 이상에서는 지수함수적으로 증가한다<sup>1</sup>. 불용성잔류물의 총생성량은 핵연료 총무게의 0.3~0.6%이며, 이중 Mo-Ru-Rh-Pd-Tc 등 희귀금속 합금의 생성량은 0.12~0.45%이고, 또한 불용성물질의 양은 용해물질의 재침전에 의하여 용해 경과시간에 따라 증가하는 것으로 알려져 있다<sup>2,8</sup>.

경수로용 핵연료에서 불용성물질의 발생량은 핵분열생성물의 화학적 상태, 조사시 핵연료의 온도, 용해도 및 질산농도와 용해경과 시간 등에 따라 달라진다. 사용후핵연료의 질산 용해시 발생하는 불용성물질의 주성분은 Mo-Ru-Rh-Pd-Tc 조성의 순수한 금속합금, Zr, Mo, Ba, Sr을 주성분으로하는 산화물 및 기타 구조물 및 피복관 등에서 발생된 물질들이다. 금속 불용성물질의 생성량은 Ru>Rh>Mo>Pd>Tc 순서로 알려져 있으며, 금속석출물에서 Mo의 존재 비율은 핵연료의 국부적인 산소분압에 따라 달라진다<sup>1-2, 8-10</sup>.

질산불용성인 Mo-Ru-Rh-Pd-Tc 조성의 white inclusion은 0.5~1.5  $\mu\text{m}$  크기의 원형모양으로, Ru이 주성분인  $\epsilon$ -phase(hcp)의 결정구조를 가지며 불용성잔류물의 70% 이상을 차지하는 것으로 알려져 있다. 산화물형태의 불용성물질은 BaZrO<sub>3</sub> 형태의 perovskite phase이며, 아주 미세한 입자로 핵연료 입계면 주위에 군집되어 있다. 일부는 수화물 형태로 녹거나 UO<sub>2</sub> 매질에 용해된다는 보고가 있다<sup>1, 7-8</sup>.

이와 같이 사용후핵연료내 불용성물질의 조성과 발생량은 여러 가지 요인에 의해 다른 특성을 가지며 핵연료의 성능에 영향을 미칠 뿐만 아니라, 사용후핵연료의 건식 재가공 특성에 영향을 미칠 수 있다. 또한 불용성물질의 조성과 발생량은 단순한 연소도의 함수가 아니며, 아직 이와 관련된 정량적인 연구결과가 많지 않다. 본 연구에서는 건식 재가공 핵연료 제조에 사용한 평균 연소도 27,300 MWD/tU PWR 사용후핵연료 산화분말의 질산용해시 불용성물질의 모양, 크기, 조성 등에 관한 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

하나로 조사시험용 건식 재가공 핵연료를 제조하기 위하여 사용된 PWR 사용후핵연료는 조사후시험시설에 저장중인 G23 집합체내 연료봉으로서 냉각기간은 15년이다. 사용후핵연료 fragment를 500°C에서 산화후 균일 혼합시킨 분말 약 1 g을 1:1 질산에 용해시킨 후 1.2  $\mu\text{m}$ 의 유리여과지로 여과하였다. 유리여과지 및 용해용기 내벽에 묻은 불용성물질을 취하여 전자현미경분석에 사용하였다. 유리여과지와 용해용기 조각에 분포되어 있는 입자의 모양, 크기 및 조성을 분석하였으며, 개별 원소의 elemental mapping으로 불용성물질의 분포특성을 조사하였다. 본 연구에서는 일본전자(주)회사의 JXA-8600 Electron Probe Micro Analyser(EPMA)와 영국 Oxford사의 Inka Energy Dispersive x-ray Spectrometer(EDS)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 용해상황

1:1 질산으로 사용후핵연료 산화분말을 가열 용해시 분말 표면에 기포가 생성되며, NOx가 발생되고 계속 용해가 진행되어 온도가 약 90°C 정도가 되었을 때 용해용기 내부에 NO<sub>2</sub>가 증만하여 황갈색을 띠었다. T. Adachi 등은 3~5 mm로 얇게 절단한 사용후핵연료는 4 M 질산을 사용할 경우 헬륨분위기, 약 100°C에서 2시간만에 용해된 것으로 보고하였다<sup>1, 11</sup>. 그러나 본 연구에서는 분말 시료 1 g을 1:1 질산으로 용해시키는데 10 시간이 소요되었는데, 시료의 용해에 많은 시간이 소요된 것은 사용후핵연료의 산화에 의하여 UO<sub>2</sub>가 난용성 조직으로 변화되었기 때문으로 사료된다.

### 3.2 불용성물질의 모양 및 크기

#### 3.2.1 유리여과지에 걸린 불용성물질

사용후핵연료 산화 분말을 용해시킨 질산용액을 여과한 유리여과지상에 여러 가지 크기와 모양의 입자들이 발견되었다. 입자의 크기는 최소 수십  $\mu\text{m}$  이상이며, 여러 가지 형태의 판상모양이었다. 이 응결체는 용해후 냉각, 방치중 미세한 콜로이드성 불용성물질들이 서로 응결된 것으로 보인다. 다른 연구결과에 의하면 산화시키지 않은 사용후핵연료내 불용성합금은 1  $\mu\text{m}$  정도 크기의 원형모양의 순수한 금속 합금인 것으로 알려져 있다<sup>2-6</sup>. 따라서 본 연구에서 발견된 불용성물질들은 핵분열생성물의 산화물인 것으로 추정된다. 핵분열생성물 이외에 Fe, Cr, Ni 등의 철 성분에서 유래한 불용성물질도 일부 발견되었으나, 핵분열생성물과 같은 미세입자의 응결체 모양은 아니었다. 그림 1에서 보는 바와 같이 본 연구에서 비교시험용으로 사용한 산화시키지 않은 사용후핵연료의 불용성물질에서는 1  $\mu\text{m}$  이하의 원형모양인 순수한 금속합금상의 white inclusion들이 발견되었다<sup>2-6</sup>.

#### 3.2.2 용해용기 내벽에 묻은 흑색 불용성물질

용해용기 내부에 흑색의 띠 모양을 한 부분에서 순수한 금속합금상은 발견 할 수 없었으며 미세 불용성물질이 서로 응결되어 있는 모양이었다. 전자현미경 사진 분석결과 용해용기 내벽에 묻은 불용성물질의 형태는 유리여과지상에 걸린 불용성물질과는 약간 다른 형태이었다. 입자의 크기와 형태로 보아, 용해용기 내벽에 묻은 불용성물질은 비중이 낮은 물질의 응결체인 것으로 생각된다. 사용후핵연료를 용해한 질산용액내 불용성물질들은 콜로이드성의 미세 부유물질이며, 용해후 시간이 경과함에 따라 다시 침전되는 성질을 가졌다는 것은 다른 연구에서도 확인된바 있다<sup>1-2, 8, 10, 11</sup>.

### 3.3 불용성물질의 조성

#### 3.3.1 유리여과지에 걸린 불용성 물질

표 1은 사용후핵연료 산화분말을 용해시킨 질산 용액의 유리여과지상에 걸린 불용성물질의 조성 분포이다. 그림 2에 사용후핵연료 산화분말의 전자현미경 사진을 나타내었다. 에너지분산엑스선 미세분석에 의해 산화공정을 거치지 않은 질산용액내 불용성물질은 산

소가 검출되지 않은 순수한 금속합금 조성임을 확인할 수 있었다. 이중 Mo-Ru-Tc-Rh-Pd(39 : 34 : 6 : 8 : 14) 43%, Ru-Mo-Pd(39 : 49 : 13) 29%로 가장 많은 조성을 나타내었다.

유리여과지에 걸린 모든 불용성물질의 조성에서 Ru이 발견되었으며, Ru-Pd(26 : 74)를 제외한 모든 조성에서 Ru이 가장 높은 함유율을 보였다. 불용성 조성중 Ru-Mo-Rh(72 : 22 : 6)상이 35%로 가장 많았으며, Ru-Mo(76 : 24)이 29%, Ru-Mo-Rh-Pd(70 : 20 : 3 : 7)이 26%이었다. 불용성물질에서 Mo의 함유율은 핵연료의 국부 산소분압에 따라 달라지며, O/M비는 산소분압을 나타내는 척도가 된다<sup>1-2, 8</sup>.

질산용해액의 유리여과지에 걸린 불용성물질의 조성에서 Tc은 발견되지 않았으며, Te은 두 가지 조성에서 발견되었다. 앞서 언급한 바와 같이 핵분열생성물은 매질에 용해되는 산화물, 금속석출물, 산화석출물, 기체 및 휘발성원소등으로 분류할 수 있다<sup>7</sup>. Tc은 금속석출물로 분류되는데 연소도를 기준으로 한 계산결과와 비교하여 낮은 조성으로 검출되었다. Te은 핵연료의 산소분압, 국부온도 및 연소도 등에 따라 고형물이나 Kr, Xe과 같이 기체로 존재할 수 있다. 본 연구에서 Ru-Mo-Te(70 : 20 : 10) 및 Ru-Mo-Rh-Te(69 : 18 : 9 : 3) 조성의 불용성물질이 몇 개 발견되었다. 연구결과에 의하면 Te은 고체 혹은 기체로 존재할 수 있으며, Te<sup>2-</sup>로 작용하여 Cs<sub>2</sub>Te로 존재할 것이라는 보고가 있다<sup>7</sup>.

유리여과지에 걸린 불용성물질의 일부에서 핵분열생성물이 아닌, 20~70 μm 크기의 Au(100), Au-Ni-Zn(76 : 11 : 13) 및 Nb-Ni-Rb(74 : 21 : 6)의 세 가지 조성이 묻혀져 있는 입자들이 발견되었으며, 이 불용성물질의 유입경로는 확인할 수 없었다. 또한 에너지분산형엑스선 미세분석결과 유리여과지에 걸린 산화물형태의 일부 불용성물질들에서 우라늄이 검출되었다. 이것은 용해후 유리여과지의 세척이 불충분하여 검출된 것으로 생각된다. 연구 보고에 의하면 Zr-Pu, Mo-Pu과 같이 불용성물질에서 핵분열성물질인 Pu이 발견되었다는 보고가 있으나 본 연구에서는 Pu을 함유한 입자성물질을 확인 할 수 없었다<sup>2, 6, 8</sup>.

### 3.3.2 용해용기 내벽에 묻은 불용성물질

표 2에 용해용기 내벽에 묻은 물질의 에너지분산엑스선 미세분석 결과를 나타내었다. 여기서 8가지 조성의 불용성물질이 검출되었으며 유리여과지에 걸린 것과 마찬가지로 산화물형태였다. Mo-Ru-Tc-Rh-Te(15 : 66 : 6 : 9 : 3)이 31%, Mo-Ru-Tc-Rh-Pd(13 : 65 : 5 : 11 : 6)과 Mo-Ru-Tc-Rh(15 : 72 : 4 : 9)이 각각 15%였다. Te과 Tc이 4가지 조성에서 약 10% 이하의 함유율을 보였다. 이와 같은 현상은 유리여과지에 걸린 불용성물질과는 약간 다른 특성을 보인다. 이것은 Te의 높은 증기압으로, 가열용해과정에서 휘발되어 용해용기 내벽에 묻었기 때문으로 생각된다. 또한 Tc은 유리여과지에 걸린 불용성잔류물 조성에서 발견되지 않았지만 용해용기내벽에 묻은 불용성물질에서는 4 가지 조성에

서 10% 이하의 조성비를 나타내었다.

#### 4. 결론

사용후핵연료 산화분말을 용해시킨 질산용액내 불용성물질의 조성은 Ru, Mo, Rh, Pd이 주성분으로서 주로 산화물형태로 존재하였다. 불용성물질은 수십  $\mu\text{m}$  이상의 스폰지 모양이었으며, 미세한 불용성물질의 응결체였다. 사용후핵연료 산화분말에서 수십  $\mu\text{m}$  크기의 순수한 금속합금상의 white inclusion은 발견되지 않았다. 불용성물질중 Ru이 70%로 가장 높은 조성이었으며, 모든 조성에서 Ru이 발견되었다. 그러나 산화시키지 않은 사용후핵연료내 불용성합금에서는 1  $\mu\text{m}$  정도의 순수한 금속 합금상이 발견되었으며 Mo, Ru이 주성분이었다. 용해용기 내벽에 묻은 불용성물질에서는 Te, Tc을 함유한 조성이 많이 발견되었으나 유리여과지상에 걸린 불용성물질에서는 Tc을 함유한 조성이 거의 발견되지 않았다.

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행 되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Adachi, M. Ohnuki, N. Yoshida, T. Sonobe, W. Kawamura, H. Takeishi, K. Gunji, T. Kimura, T. Suzuki, Y. Nakahara, T. Muromua, Y. Kobayashi, H. Okashita and T. Yamamoto, J. of Nuc. Mat., 60-71, 174(1990).
2. J. Lausch, R. Berg, L. Koch, m. Coquerelle, J. P. Glatz, C. T. Walker and K. Mayer, J. of Nuc. Mat., 73-80, 208(1994).
3. T. Muromura, T. Adachi, H. Takeishi, Z. Yoshida, T. Yamamoto and K. Ueno. J. of Nuc. Mat., 318, 151(1988).
4. J. I. Bramman, R. M. Sharpe, D. Thom and G. Yates, J. of Nuc. Mat., 201-215, 25(1968).
5. D. R. O'Boyle, F. L. Brown and J. E. Sanecki, J. of Nuc. Mat., 27-42, 29(1969).
6. H. Kleykamp, J. O. PAschoal, R. Pejsa and F. Thommler, J. of Nuc. Mat., 426-433, 130(1985).
7. P. G. Lucuta, R. A. Verrall, Hj. Matzke and B. J. Palmer, J. of Nuc. Mat., 48-60, 178(1991).
8. I. L. Jenkins and P. E. Brown, Radiochimica Acta, 25-30 36(1984).
9. I. Johnson, C. E. Johnson, C. E. Crouthamel, C. A. Seils, J. of Nuc. Mat., 21, 48(1973).

10. M. H. Lloyd, Trans. Am. Nucl. Soc. 233, 24(1976).

11. T. Adachi, T. Muromura, H. Takeishi and T. Yamamoto., J. of Nuc. Mat., 81, 160(1988).

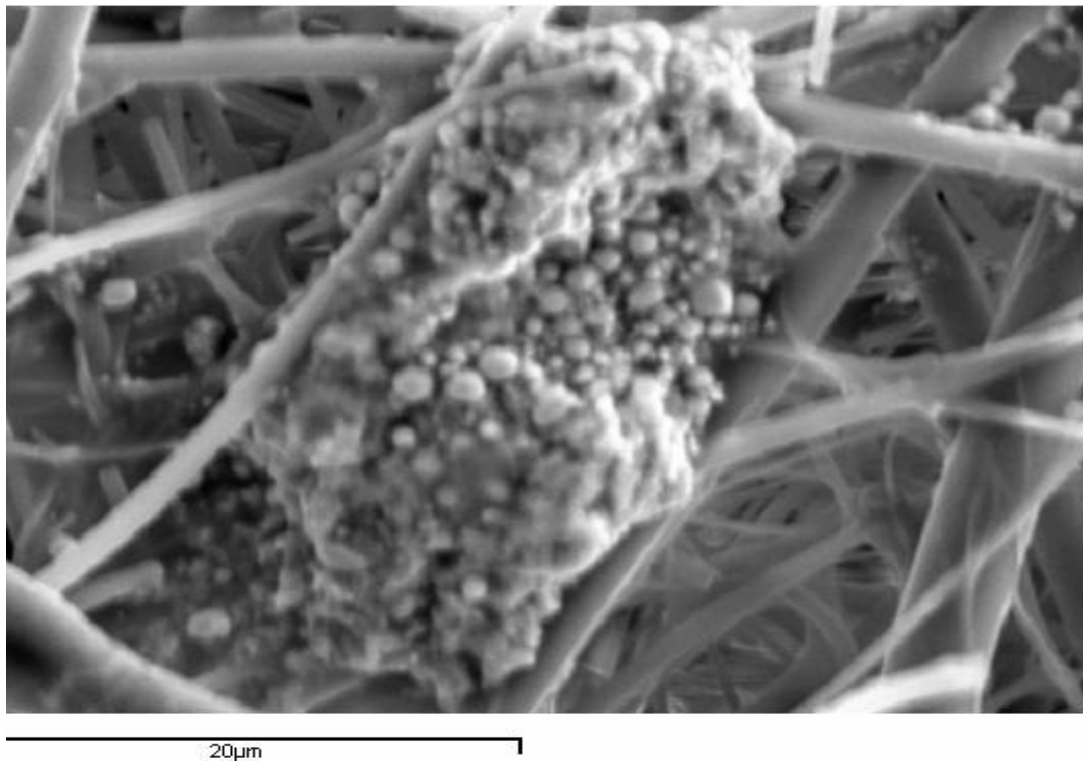


Fig. 1. Secondary electron image of nitric acid insolubles from PWR spent fuel that is not oxidized spent fuel.

Table 1. Phase composition and its found frequency on the surface of filter paper

Phase(at%)	Relative found frequency(%)	Remark
Ru-Mo-Rh-Pd(70 : 20 : 3 : 7)	26	Oxide $>10\mu\text{m}$
Ru-Mo-Rh(72 : 22 : 6)	35	'''
Ru-Mo(76 : 24)	29	'''
Ru-Mo-Rh-Te(69 : 18 : 9 : 3)	3	'''
Ru-Mo-Te(70 : 20 : 10)	3	'''
Ru-Pd(26 : 74)	3	'''
Mo-Ru-Tc-Rh-Pd(39 : 34 : 6 : 8 : 14)	43	Metal alloy $<1\mu\text{m}$
Mo-Ru-Pd(49 : 39 : 13)	29	'''
Mo-Ru-Rh-Pd(43 : 41 : 5 : 11)	14	'''
Ru-Mo(54 : 46)	14	'''

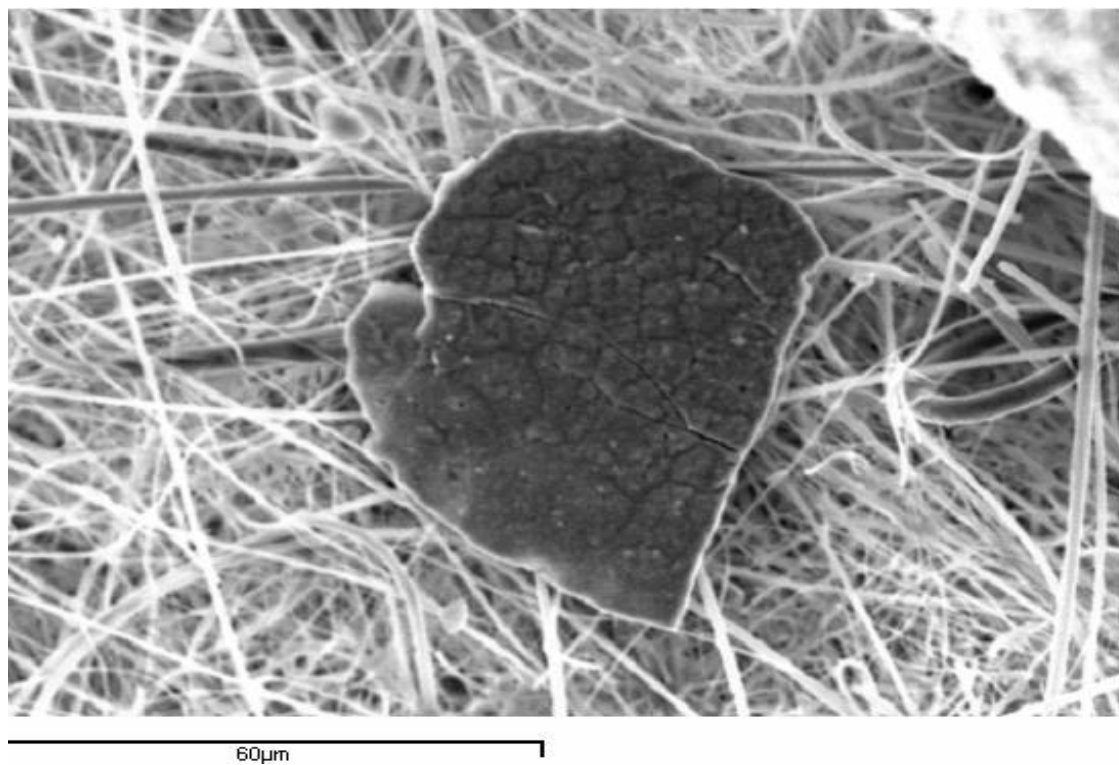


Fig. 2. Secondary electron image of nitric acid insoluble obtained from oxidized spent nuclear fuel.

Table 2. Phase composition and its found frequency on the inside wall of beaker

Phase(at%)	Relative found frequency(%)	Remark
Mo-Ru-Tc-Rh-Te(15 : 66 : 6 : 9 : 3)	31	black band, oxide
Mo-Ru-Tc-Rh-Pd(13 : 65 : 5 : 11 : 6)	15	""
Mo-Ru-Tc-Rh(15 : 72 : 4 : 9)	15	""
Mo-Ru-Tc-Rh-Pd-Te(13 : 66 : 6 : 8 : 2 : 5)	8	""
Mo-Ru-Rh-Pd-Te(11 : 72 : 7 : 4 : 6)	8	""
Mo-Ru-Rh-Te(11 : 64 : 13 : 12)	8	""
Mo-Ru-Rh-Pd(9 : 77 : 9 : 5)	8	""
Mo-Ru-Rh(12 : 75 : 13)	8	""