

모의 리튬 용융염에 함유되어 있는 세슘의 정량분석

Quantitative Analysis of Cesium in Synthetic Lithium Molten Salts

이창현*, 최광순, 서무열, 최계천, 최원중, 김원호

한국원자력연구소

대전시 유성구 덕진동 150. 사서함 105. nchlee1@kaeri.re.kr

요 약

사용후핵연료 금속전환 공정 (Direct Oxide Reduction Process) 기술을 개발하기 위하여 사용후핵연료 리튬 용융염에 함유되어 있는 세슘 정량법을 검토하였다. 미량의 핵분열생성물 원소 (Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Cs, Ru, Rh, Pd, Mo, Zr, Cd, Ba, Sr, Te, Se)가 첨가되어 있는 모의 리튬 용융염 용해용액을 사용하여 리튬 매질로부터 세슘을 선택적으로 분리, 회수할 수 있는 양이온교환수지 크로마토그래피에 관하여 토의하였으며, 불꽃 원자흡수분광기로 회수율을 측정하고 분석신뢰도를 평가하였다.

Abstract

An analytical technique for fission products in lithium molten salts of spent PWR (Pressurized Water Reactor) fuels has been studied for the establishment of optimum chemical engineering process and the evaluation of process material balance in developing Direct Oxide Reduction Process with lithium metal. As part of the basic research, synthetic dissolver solutions of lithium chloride containing trace amounts of fission product elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Cs, Ru, Rh, Pd, Mo, Zr, Cd, Ba, Sr, Te and Se) was prepared and used in establishing the selective separation technique of cesium from lithium chloride matrix using cation exchange chromatography. Its recovery was measured by flame atomic absorption spectrometry and the reliability of this technique was evaluate.

1. 서 론

사용후핵연료 관리·이용기술 개발과 관련하여 수행되고 있는 사용후핵연료 금속전환 공정 기술을 개발하기 위하여 용융염 공정물질과 폐용융염에 함유되어 있는 핵분열생성물을 정량하여 전 공정간의 물질수지를 평가하고 공정조건 최적화에 필요한 기초자료를 제공해야 한다. 약 30종의

핵분열생성물 중에서 용융염에 대부분이 남아 있는 대표적인 핵분열생성물로서 세슘은 Ba 및 Sr 과 함께 고방열핵종으로 취급되며 10년 냉각시킨 35,000 MWd/MtU 사용후핵연료의 경우 비교적 과량인 25.11 mg/g이 함유되어 있을 뿐만 아니라 ^{137}Cs 의 큰 비방사능(86.9 Ci/g) 때문에 방사성 폐기물 처리, 처분에 관련된 연구와 환경오염 감시를 위하여 지표핵종으로 선택되는 감마선 방출 핵종이다.

방사성 시료에 함유되어 있는 세슘 분석법으로는 ^{134}Cs 와 ^{137}Cs 을 정량할 수 있는 감마선 분광법이 광범위하게 적용되고 있지만 본 연구의 목적이 사용후핵연료 용융염 공정물질과 폐용융염에 함유되어 있는 세슘의 총량을 결정하는 것이기 때문에 감마선 분광법은 적용하기 어렵다. 비방사성 시료에 함유되어 있는 세슘 정량에 적용되고 있는 불꽃 원자흡수분광법의 적용을 고려할 수 있으나, 세슘을 원자화시키는 열원으로서 사용되는 프로판과 아세틸렌 가스의 확산으로 방사성 물질의 오염을 통제하기 어려워서 적당하지 않다. 고온도로 원자흡수분광법(Graphite furnace AAS)은 약 3,000 °C를 유지하는 안지름 3~8 mm 길이 10~30 mm 크기의 탄소봉 안에 10~20 μl 의 용액시료를 넣고 원자화시키는 방법으로서 원자화 효율이 10~15%인 불꽃법에 비해 약 90% 이상의 원자화가 가능하여 [1], 불꽃법보다 약 1,000배 이상 그리고 유도 결합 플라즈마 원자방출 분광법 보다 원소마다 다르지만 10~100배 감도가 우수하다고 알려져 있다. 이와 같은 장점은 분석과정에서 발생하는 방사성 폐기물의 양을 줄일 수 있고 분석자의 방사성 피폭을 감소시킬 수 있어서 방사성 물질 분석에 적합한 것으로 평가된다. 특히 작은 규모의 원자화장치와 자동 시료 채취 장치를 글로브 박스 안에 그리고 주변 전자 제어장치와 분광기를 밖에 설치할 수 있기 때문에 방사성 시료에 함유되어 있는 금속원소의 정량에 적용성이 크다. 그러나 불꽃법에서 보다 심각한 간섭현상이 관찰되고 있고 [2-9] 본 연구의 경우 공정물질의 매질인 리튬에 미량 함유되어 있는 세슘을 정량 대상으로 하고 있기 때문에 분석과정에서 탄소봉 안에 과량의 리튬이 축적되어 다른 핵분열생성물의 원자화 거동에 큰 변화를 일으킬 수 있으므로 세슘만 선택적으로 분리, 회수할 필요가 있다.

화학조성이 매우 복잡한 방사성 폐액으로부터 세슘을 분리하는 몇 가지 예를 살펴보면, 미국 Hanford의 PNL (Pacific National Laboratory)에서는 이미 잘 알려져 있는 침전법으로 0.5~2 M 질산 매질의 고준위 방사성 폐액으로부터 ^{137}Cs 을 cesiumphosphotungstate로 침전시켜 분리하는 공정을 실용화하였고 [10] 4-sec-butyl-2-(α -methylbenzyl)phenol을 유기추출제로 사용하는 유기용매추출법으로 알칼리성 폐액으로부터 ^{137}Cs 을 99.8% 이상 분리, 회수하였다는 연구결과가 보고된바 있다 [11]. 또한 crown ether를 유기용매추출법과 관크로마토그래피에 적용할 수 있어서 [12, 13] Shuler 등 [14]은 Bis-4-4'(5')-[1-hydroxyheptyl]benzo-18-crown-6을 사용하여 방사성 폐액에 함유되어 있는 ^{137}Cs 을 분리하였다. 이 외에도 페놀성 sulfonic acid 이온교환수지(Duolite ARC-359)를 사용하여 알칼리성 매질에서 ^{137}Cs 을 분리하는 공정이 개발되기도 하였다 [15, 16].

본 연구에서는 묽은 염산 매질에서 양이온교환수지에 대한 리튬과 세슘의 분배계수[17] 차이를 이용하여 사용후핵연료 용융염으로부터 세슘의 선택적 분리과정을 조사하였다. 이를 위하여 10년 냉각시킨 35,000 MWd/MtU 연소도의 경수로 사용후핵연료를 대상으로 금속전환 건식공정물인 리튬 용융염의 화학성분을 예측하고 이와 화학조성이 유사하도록 제조한 모의 리튬 용융염 용해용액을 사용하여 세슘 정량에 필요한 분리 및 회수 등 제반 실험조건을 최적화하여 세슘 분리기술

을 확립하였다.

2. 실험

2.1. 측정기기 및 장치

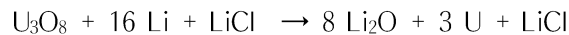
세슘과 리튬은 Perkin Elmer사의 Flame AAS 3100으로 정량하였으며 우라늄과 핵분열생성물 원소들은 Jobin Yvon사의 JY 38 Plus와 JY 50P로 정량하였다.

2.2. 시약 및 양이온교환수지 분리관

LiCl(99.99%)는 Aldrich사 그리고 CsCl(99.9%)는 Merck사의 제품을 사용하였다. 염산(32%)은 Merck사의 제품을 사용하였으며, 이차 증류수는 탈염수를 Millipore사의 Milli-Q plus Ultra Pure Water System에 통과시켜 제조하였다. 세슘을 분리, 회수하기 위하여 Bio-Rad사의 AG 50W-X12 (200~400 mesh) 양이온교환수지를 사용하였으며, 실제 방사성 시료를 취급할 경우 분리과정에서 발생할 방사성 폐기물 처리를 고려하여 폴리에틸렌 재질의 일회용 피펫(Samco, U.S.A., 1 mL, 안지름; 4 mm)을 분리관으로 사용하였다.

2.2. 모의 리튬 용융염 용해용액

사용후핵연료 용융과정에서 금속 리튬이 산화되어 생성되는 Li₂O가 LiCl에 대해 무게비로 3 wt% 이상 생성될 때에는 환원된 우라늄과 플루토늄 금속 등이 다시 산화된다. 이러한 용융조건을 고려하여 다음과 같은 반응식에 따라 용융될 산화 우라늄과 사용후핵연료의 양을 예측하였다.



100 g의 LiCl와 3 g의 Li₂O 용융염에 함유되어 있는 사용후핵연료 (35,000 MWd/MtU 연소도, 10년 냉각)의 양은 약 9.356 g (8.925 g의 U 함유)이었다. 이 자료를 기준으로 하여 Table 1과 같은 비방사성 모의 용융염의 화학조성을 설정한 후, LiCl 100 mg에 대해서 사용후핵연료가 약 10 mg 용융되어 있는 리튬 용융염을 모사한 모의 산용해용액을 제조하기 위하여 LiCl 용액에 Spex사의 ICP-AES 검정용 표준용액(1,000 mg/L)을 적절하게 첨가하였다.

2.3. 세슘의 선택적 분리 및 회수

2.3.1. 양이온교환수지 분리관에서 세슘과 리튬의 용리에 미치는 염산농도의 영향

양이온교환수지를 7 cm 높이로 충전한 분리관에 0.5~3.0 M 범위에서 염산 농도를 조절된 리튬

용액(LiCl; 100 mg)을 3 mL 통과시켰다. 리튬용액과 같은 농도의 염산용액 1 mL로 비커를 씻어 넣은 후 역시 같은 농도의 염산용액을 통과시키면서 1 mL씩 분액분취하였다. 리튬 용리곡선을 얻기 위하여 용출액에 함유되어 있는 리튬의 양을 불꽃원자흡수분광기로 측정하였다. 이와는 별도로 100 mg의 LiCl이 함유되어 있는 0.2~1.0 M 범위의 염산용액에 세슘을 50 μg 첨가하고 위와 동일한 방법으로 세슘의 용리거동을 조사하였다.

2.3.2. 양이온교환수지 충전높이의 최적화

3~7 cm 범위에서 수지의 충전 높이를 조절한 분리관에 3 mL의 0.5 M 염산을 통과시켜 전처리한 후 50 μg 의 세슘을 첨가시킨 0.5 M 염산 매질의 모의 용융염 용해용액을 3 mL 통과시켰다. 1 mL의 0.5 M 염산으로 비커를 씻어 넣고 0.5 M 염산을 계속 통과시키면서 1 mL씩 분액분취하였다. 리튬과 세슘의 용리곡선을 얻기 위하여 용출액에 함유되어 있는 리튬과 세슘의 양을 불꽃원자흡수분광기로 측정하였다.

2.3.3. 충전높이 5 cm의 분리관에서 세슘의 용리거동

양이온교환수지의 충전높이를 5 cm로 조절한 분리관에 25~50 μg 의 세슘이 함유되어 있는 0.5 M 염산 매질의 모의 용융염 용해용액을 3 mL 넣고 0.5 M 염산을 15 mL 통과시켜 리튬을 완전히 용출시켰다. 계속해서 0.5~3.0 M 범위에서 염산의 농도를 조절한 용리액을 통과시키면서 1 mL씩 분액분취하여 용출액에 함유되어 있는 세슘의 양을 불꽃원자흡수분광기로 측정하였다.

2.3.4. 세슘과 우라늄의 용리거동 비교

25 μg 의 세슘과 5 μg 의 우라늄이 함유되어 있는 0.5 M 염산 매질의 모의 용융염 용해용액 3 mL를 양이온교환수지의 충전높이를 5 cm로 조절한 분리관에 넣고 0.5 M 염산 15 mL 통과시켜 리튬을 용출시켰다. 계속해서 염산의 농도를 0.5~1.0 M 범위에서 조절한 용리액을 통과시키면서 1 mL씩 분액분취하여 용출액에 함유되어 있는 세슘과 우라늄의 양을 각각 불꽃원자흡수분광기와 유도 결합 플라즈마 원자방출분광기로 측정하였다.

2.3.5. 세슘의 회수율 측정 및 신뢰도 평가

25 μg 의 세슘과 5 μg 의 우라늄이 함유되어 있는 0.5 M 염산 매질의 모의 용융염 용해용액 3 mL를 분리관에 넣고 비커를 1 mL의 0.5 M 염산으로 씻어 넣었다. 0.5 M 염산 1 mL와 10 mL를 통과시켜 리튬을 제거한 후 계속해서 18 mL의 0.6 M 염산을 통과시키고 용출된 세슘을 20 mL 용량의 플라스크에 모은 다음 불꽃원자흡수분광법으로 정량하였다. 동일한 방법으로 5회 세슘을 분리, 정량한 후 신뢰도를 상대표준편차로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1.1. 염산 농도에 따른 리튬 및 세슘의 분리거동

Fig. 1에 나타낸 리튬의 용리곡선을 살펴보면 0.5~3.0 M 범위의 염산 매질에서 리튬이 가장 많이 용출되는 용리부피 (elution volume)는 염산의 농도와 관계없이 모두 3 mL에서 나타났으며 염산의 농도가 감소함에 따라 꼬리끌기 (tailing)가 두드러지게 나타나서 0.5 M 염산을 용리액으로 사용할 경우 12 mL까지 리튬이 검출되었다.

한편, 동일한 분리 조건에서 0.2~1.0 M 범위의 염산에 50 μg 의 세슘을 첨가하고 위와 동일한 방법으로 세슘의 용리거동을 조사한 결과 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 세슘은 염산의 농도에 따라 뚜렷히 다른 용리거동을 보여 주었다. 0.2 M 염산 매질에서는 본 연구에서 조사한 용리부피 40 mL까지 세슘이 검출되지 않았으며, 1.0 M 염산 매질에서는 선택적인 분리가 어려웠다. 한편, 0.5 M 염산 매질에서는 리튬으로부터 세슘의 분리가 가능하였으나 매우 느리게 용출되었다.

3.1.2. 양이온교환수지 충전높이의 최적화

0.5 및 1.0 M 염산 매질에서 리튬의 용리곡선 (Fig. 2) 살펴보면 리튬의 꼬리끌기는 각각 14 및 13 mL까지 나타나는데 비해서 세슘이 초기에 검출되는 용리부피는 각각 29 및 12 mL로서 리튬에 비해 세슘이 크게 변하였다. 0.5 M 염산 매질에서 100 mg의 LiCl로부터 25 μg 세슘의 선택적 분리는 가능하지만 너무나 많은 분리시간이 소요될 뿐만 아니라 세슘을 회수하기 위해 매우 많은 용리액이 필요함을 알 수 있다. 세슘의 분리시간을 단축시키는 방법으로 양이온교환수지의 충전부피를 감소시켰다. Fig. 3. 에 나타낸 바와 같이 수지의 충전높이를 5 cm로 조절한 결과 비교적 적합한 분리시간 안에 리튬으로부터 세슘을 분리할 수 있었다.

3.1.3. 리튬 분리 후 세슘의 회수조건 최적화

0.5 M 염산을 15 mL 통과시켜 리튬을 분리, 제거한 후 다른 핵분열생성물 원소로부터 세슘의 선택적 분리 및 회수를 고려하여 기울기 용리법 (gradient elution)을 적용하여 0.5~5 M 범위의 염산 매질에서 핵분열생성물 원소들의 용리거동을 조사한 결과 용리순서는 $\text{Cs} < \text{U} < \text{Sr} \ll \text{Ba, lanthanides}$ 등으로 나타났다. 이것은 양이온교환수지에서 이들 원소들의 용리거동과 분배계수 크기가 같은 경향을 보이는 것으로서 세슘과 분배계수가 유사한 우라늄과의 용리거동을 조사해야 함을 보여주고 있다.

3.1.4. 세슘과 우라늄의 용리거동 비교

0.5~1.0 M 범위에서 염산의 농도가 증가함에 따라 세슘과 우라늄간의 분리능이 감소하였다. 세

슘과 우라늄의 분리가 가능한 최적의 염산 농도는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 0.6 M 염산이 가장 적합하였다. 이 결과로부터 100 mg의 LiCl는 0.5 M 염산을 15 mL 통과시켜 분리하고 세슘은 0.6 M 염산 18 mL를 통과시켜 선택적으로 분리, 회수할 수 있었다.

3.1.5. 세슘 분리 회수율 및 분석신뢰도 평가

25 μg 의 세슘과 5 μg 의 우라늄이 함유되어 있는 모의 용융염 용해용액을 사용하여 세슘을 선택적으로 분리하고 확립된 세슘 분리기술에 대한 신뢰도를 평가하였다. 회수율은 98.0%이었으며 상대표준편차는 0.88%이었다.

결 론

모의 사용후핵연료 리튬 용융염 100 mg에 함유되어 있는 리튬은 0.5 M 염산 15 mL를 통과시켜 분리, 제거할 수 있었다. 세슘은 0.6 M 염산 18 mL를 통과시켜 정량적으로 회수할 수 있었으며 이 조건에서 우라늄으로부터 분리도 가능하였다. 5 회 세슘을 분리, 회수한 결과 회수율은 98.0%이었으며 이때 상대표준편차는 0.88%이었다. 이상의 결과로부터 본 연구에서 확립한 세슘 분리기술은 방사성 시료 분석이 가능한 고온도로 원자흡수분광기/차폐 시스템이 설치되면 세슘의 정량 분석에 적용이 가능하다고 판단된다.

참고문헌

- [1] B. V. L'vov, *Spectrochim. Acta*, 24B, 53 (1969).
- [2] L. Lendo and V. Krivan, *Anal. Chem.*, 54, 579 (1982).
- [3] C. L. Chakrabarti, C. C. Wan, H. A. Hamed and P. C. Bertels, *Anal. Chem.*, 53, 444 (1981).
- [4] W. Slavin, G. R. Carnrick and D. C. Nanning, *Anal. Chem.*, 56, 163 (1984).
- [5] E. J. Czobik and J. P. Matous, *Anal. Chem.*, 50, 2 (1978).
- [6] R. E. Sturgeon and S. S. Berman, *Anal. Chem.*, 53, 632 (1981).
- [7] B. R. Culver and T. Surleg, *Anal. Chem.*, 47, 920 (1975).
- [8] A. Hulanicki, R. Karwowska and J. Sowinski, *Talanta*, 28, 455 (1981).
- [9] K. I. Aspila, C. L. Chakrabarti and M. P. Bratzel, *Anal. Chem.*, 44, 1718 (1972).
- [10] W. W. Schulz, L. A. Bray, *Sep. Sci. Technol.*, 22, 191 (1987).
- [11] J. E. Guthrie, W. E. Grummit, *Material of Low Activity Environmental Analysis*, AECL-1745, 1963.
- [12] W. F. Kinaed, W. J. McDowell, *Sep. Sci. Technol.*, 15, 1013 (1980).
- [13] E. Blasius, K. H. Nilles, *Radiochim. Acta*, 35, 173 (1984).
- [14] R. G. Shuler, C. B. Bowers, Jr. J. E. Smith, Jr. V. Van Brunt, M. W. Davis, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 3(5), 567 (1985).

- [15] P. K. Baumgarten, R. M. Wallace, D. A. Whitehurst, J. M. Steed, Proc. Symp. Scient. Basis Nucl. Waste Manage, Boston, Mass., U.S.A. Pleum Press: N.Y. 1980; Vol 2, p 875.
- [16] W. B. Barton, L. A. Gale, M. E. Johnson, Spectrum '86, Proc. ANS Int. Topical Meeting Waste Manage, Decount., N.Y., U.S.A., 1986, CONF-860905, Vol. 2, p 1126.
- [17] F. Nelson, T. Murase and K. A. Kraus, J. Chromatogr., 13, 503 (1964).

Table 1. Chemical compositions of Reference Spent PWR Fuel and Its Molten Salt.

FP + Ac	FP in spent fuel, $\mu\text{g/g}$	FP in molten salt, $\mu\text{g/g}$
Ag	82.4	7.491
Ba	1,835	166.680
Cd	119.8	10.891
Ce	2,505	227.544
Cs	2,511	228.087
Eu	141.6	12.864
Gd	136.9	12.437
La	1,284	116.631
Mo	3,528	320.466
Nd	4,257	386.680
Pd	1,505	136.709
Pr	1,177	9.825
Rb	368.8	33.495
Rh	486.0	44.146
Ru	2,330	211.650
Sb	20.8	1.891
Se	59.3	5.387
Sm	906.9	82.379
Sn	96.5	8.772
Sr	806.6	73.272
Tc	809.2	73.563
Te	515.5	46.463
Y	476.7	43.401
Zr	3,805	345.631
I	250	22.708
Am	627.5	
Cm	23.16	
Np	482.4	
Pu	8,840	
U	0.9539 g	
molten salt		103 g

Reference Spent Fuel; burnup: 35,000 MWd/MtU, ^{235}U : 3.21%, Cooling time: 10 years

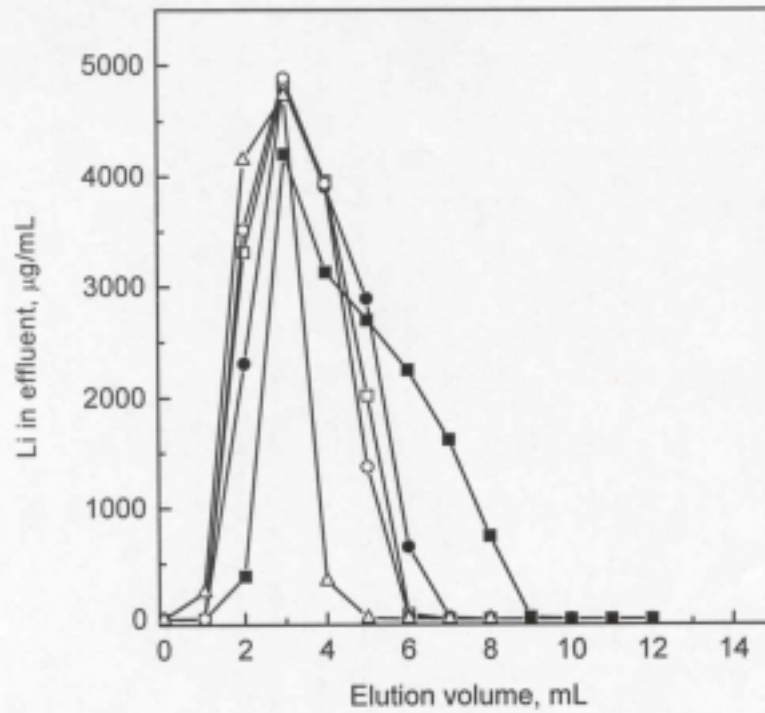


Fig. 1. Elution behaviour of Li at different concentrations of HCl. Column; cation exchange resin: AG 50WX12(200-400 mesh), bed height; 7 cm, I.D.: 4 mm. Sample; 100 mg of LiCl/3 mL.
 —■— 0.5 M HCl, —●— 1.0 M HCl, —□— 1.5 M HCl
 —○— 2 M HCl, —△— 3 M HCl.

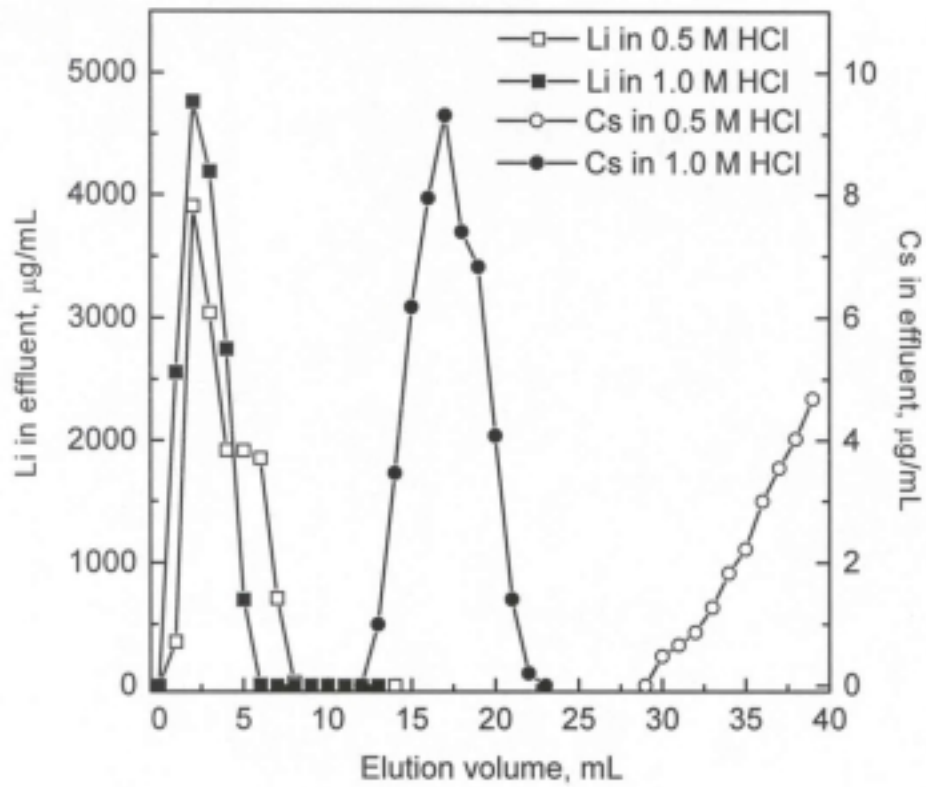


Fig. 2. Elution behaviour of Li and Cs with different concentrations of HCl. Column; cation exchange resin: AG 50WX12 (200-400 mesh), bed height; 7 cm, I.D.: 4 mm. Sample; 100 mg of LiCl and 50 µg of Cs/3 mL.

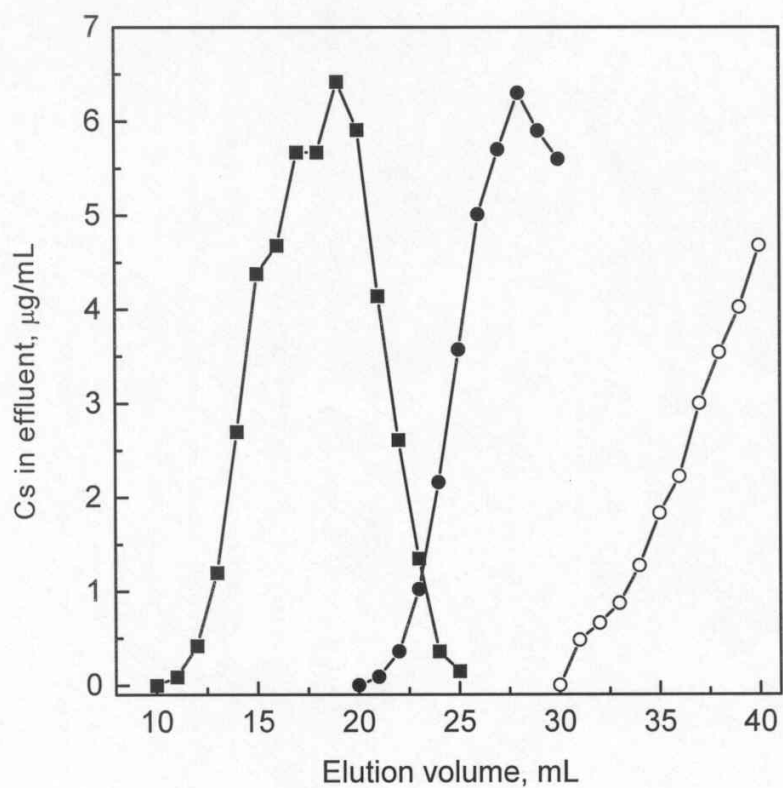


Fig. 3. Elution behaviour of cesium at different amounts of cation exchange resin column. Column; ID: 4 mm, Eluent; 0.5 M HCl. —■— 3 cm, —●— 5 cm, —○— 7 cm.

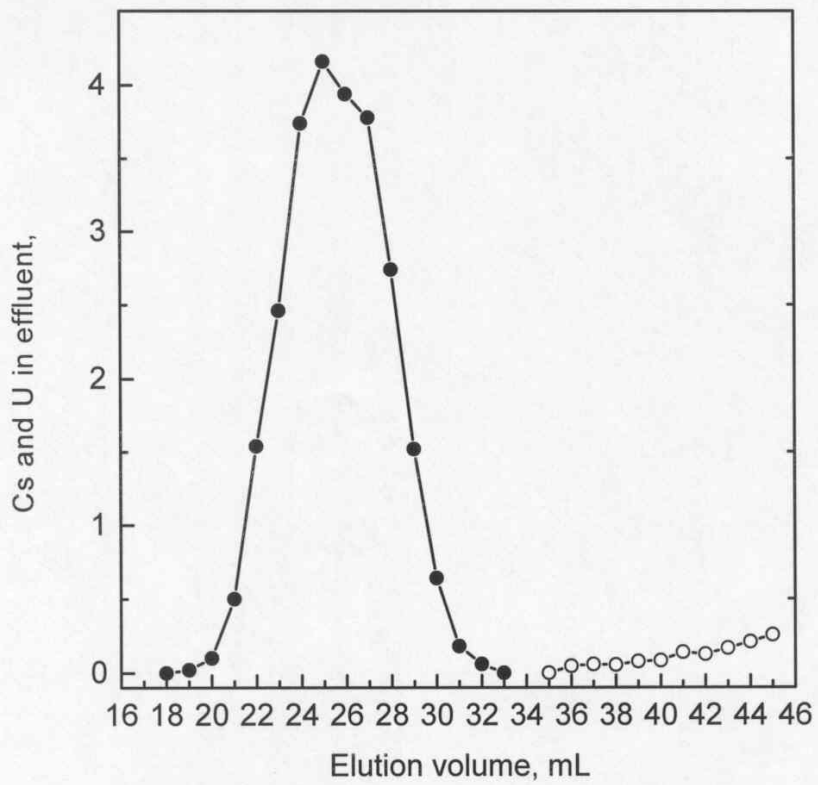


Fig. 4. Elution behaviour of cesium and uranium with 0.6 M HCl. Column; bed height: 5 cm, I.D.: 4 mm. The amount of Cs and U; 25 μg and 5 μg . —●— Cs, —○— U.