2001 춘계학술발표회논문집
한국원자력학회

경수로 사용후 핵연료에 함유되어 있는 미량 요오드의 회수 및 분리

Recovery and Separation for the trace amounts of Iodide in PWR Spent Fuel

최계천 · 최원종 · 이창헌 · 김정석 · 김원호

한국원자력연구소, 원자력화학연구팀
대전광역시 유성구 덕진동150

요 약

모의 사용후 경수로 핵연료를 사용하여 용해와 요오드 추출 및 회수에 대한 실험결과를 바탕으로 실제 사용후 경수로 핵연료에 미량 함유되어 있는 요오드의 회수율을 비교 검토하였다. 사용후 경수로 핵연료를 질산과 염산의 혼합산(80:20 mol%)에 용해시켜 요오드를 용해과정에서 손실되지 않도록 비휘발성의 IO_3^- 로 안정화시켰다. 사염화탄소에 의한 유기용매추출법을 적용하여 우라늄과 공존 핵분열생성물로부터 요오드의 선택적 분리, 회수조건과 이온 크로마토그래피에 의한 정량조건을 최적화하였다. 방사성 물질 분석에 적합한 이온 크로마토그래피/차폐 시스템을 구성하였으며 실제 42,261 MWd/MtU 연소도의 사용후핵연료를 대상으로 요오드를 분석하고 Origin 2 전산코드로 계산된 결과와 비교하였다.

Abstract

An Separation and recovery technique for iodide in spent pressurized water reactor (PWR) fuels has been established using a SIMFUEL simulated for spent PWR fuel. The spent PWR fuels were dissolved with mixture of nitric and hydrochloric acids(80;20 mol%) which can oxidize iodide to iodate through dissolution process. Iodide in uranium matrix and co-exist fission products was separated and recovered by organic extraction of iodine with carbon tetrachloride and by back extraction of iodide with 0.1 M $NaHSO_3$. Recovered iodide was measured using an ion chromatograph/shielding system available for analysis of radioactive materials. In practice, a spent PWR fuel whose burnup rate was 42,261 MWd/MtU was analyzed and then the relation between the burnup and the quantity of the fission products was compared to the calculated by burnup code, Origen 2.

1. 서 론

40 GWd/MtU 연소도의 경수로 사용후 핵연료의 경우 요오드 생성량은 약 0.3 mg/g으로서 [1,2] CsI 및 CdI와 요오드 화합물로 존재하며, 용해과정에서 사용된 질산에 의해 I^-가 I_2로 산화되어[3,4] 휘발되므로 정량적인 회수가 어렵다고 알려져 있다[5]. 따라서 용해과정에서 I^-를 IO_3^-와 같은 비휘발성 화학종으로 산화시킬 필요가 있다. 이를 위하여 독일 Karlsruhe 연구소의 D. Geithoff와 V. Schneider[5] 등은 질산 매질에서의 요오드 거동연구에서 I^-가 I_2로 산화되는 속도에 비해 I_2가 IO_3^-로 산화되는 속도가 매우 느리기 때문에 용해과정에서 I_2가 휘발된다고 밝히고, 질산과 염산의 혼합산에서 생성되는 nitrosylchloride로 I_2를 IO_3^-로 빠르게 산화시킬 수 있는 방법을 제시하였다. N. Lavi[6] 및 D. M. Ivak[7] 등은 조사핵연료에 함유되어 있는 요오드를 산성 매질에서 $KMnO_4$와 K_2CrO_4를 사용하여 IO_3^-로 산화시켰으며, I. C. Bate[8] 등은 알칼리성 매질에서 NaClO를 사용하여 IO_3^-로 산화시키기도 하였다.

경수로 사용후 핵연료의 경우, 우라늄 및 플루토늄과 같은 핵물질과 여러 핵분열생성물이 함유되어 있어서 요오드의 정량을 방해할 수 있으므로 이들로부터 요오드를 선택적으로 분리, 회수해야 한다. H. Kamioki[9] 등은 고방사성 ^{99}Mo에 함유되어 있는 요오드를 분리하기 위하여 3 M 황산 매질에서 과산화수소로 I^-를 I_2로 산화시킨 다음 증류하여 2 M NaOH에 포집한 후 사염화탄소로 역추출하여 요오드를 정량적으로 회수한 바 있다. H. KATAGIRI, O. NARITA[10]등은 오염된 흙과 같은 환경시료에 함유되어 있는 방사성 요오드를 석영관에넣고 1000 ℃의 고온에서 연소시킬 때 배출되는 가스를 활성탄이 충전된 컬럼에 통과시켜 요오드를 흡착시킨 후 20% NaOH로 용출시켜 정량하였다. 또한 Xiaolin Hou, H. Dahlgaard[11] 등은 자연수나 바닷물에 함유되어 있는 요오드를 정량하기 위하여 여과시킨 바닷물을 0.5 M $KHSO_3$용액과 증류수로 씻어준 다음 음이온교환수지 분리관(AG1x4, Cl^- form)에 통과시켜 I_2와 다른 이온들로부터 I^-를 분리하였다.

본 연구에서는 모의 사용후 경수로 핵연료를 사용하여 경수로 사용후 핵연료의 용해와 요오드의 정량적 분리와 회수에 관련된 실험조건을 최적화한 후 42, 261 MWd/MtU 연소도의 경수로 사용후 핵연료에 함유되어 있는 요오드를 분석하여 확립한 요오드 분리 및 정량기술에 대한 적용성을 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시 약

2.1.1 Spent PWR fuel : 42,261 MWd/MtU 연소도의 경수로 사용후 핵연료

2.1.2 표준 Iodide의 제조 : CsI 순도 99.999%, Aldrich사 제품을 정제과정 없이 사용하였다.

2.1.3 ^{131}I 추적자 용액 : 본 실험에 사용된 추적자용 ^{131}I 동위원소용액은 한국원자력연구소에서 제조한 제품으로서 희석하지 않고 사용하였으며 방사화학적 특성은 Table1과 같다.

2.1.4 혼합산 용액 : 8 M HNO_3 50 mL와 10 M HCl 10 mL를 혼합하여 사용하였다.

2.2 측정기기

2.2.1 γ-ray 계측 : ^{131}I의 γ-ray 계측은 HpGe검출기가 부착된 16000 채널(GMX-30190-P EG&G ORTEC)에 의하여 364 KeV에서 나타나는 전 피크의 count rate을 구하였다.

2.2.2 오존 발생기 : 산화보조제로 사용된 오존은 Kottenforts(Germany)사의 오존 발생기(D5309)를 사용하여 발생시켰다.

2.2.3 Ion chromatograph : DIONEX사의 제품을 사용하였고 분리관의 특성과 분리조건은 Table 2와 같다.

2.3 실험 방법

2.3.1 용해과정; Hot cell 내에 설치된 용해플라스크에 70 μL의 ^{131}I(2.0 mCi/ mL)를 가한 후 혼합산(80:20 mol%) 30 mL를 가한다. 잘게 부서진 경수로 사용후 핵연료의 무게를 달아서 넣은 후 잘 흔들어 주고 즉시 용해플라스크에 냉각장치와 오존관을 연결한 다음 용해온도를 97℃로 유지시키면서 2시간 동안 용해시킨다.

2.3.2 추출과정; 용해 후 충분히 냉각된 시료용액을 약 0.5 mL(10 mg의 U 함유)를 취하여 무게를 측정하고 Fig. 2에서와 같이 방사선차폐 글로브 박스로 옮긴 다음 혼합산과 증류수로 산도를 2.5 M로 조절한 후 140 mg 의 $NH_2OH \cdot HCl$를 첨가한다. 10 mL의 CCl_4를 가한 후 즉시 마개를 닫고 5 분간 추출한 후 상 분리를 위하여 2 시간 동안 정체시킨다.

2.3.3 회수과정(역추출과정); 상 분리가 끝난 후 수층의 일부를 취하여 5 mL의 0.0001 N $NH_2OH \cdot HCl$를 가한 후 2 3분간 흔들어 주어 세척한다. 유기층 5 mL를 취하여 깨끗한 vial로 옮기고 0.1 N $NaHSO_3$ 5 mL를 가한 다음 5 분간 흔들어서 역추출한 후 수층 1 mL를 취하여 이온 크로마토그래피로 요오드의 농도를 측정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Hot cell 내에서 사용후핵연료의 용해장치의 구성

Hot cell 내에서 고방사성 경수로 사용후 핵연료를 용해하기 위하여 용해장치를 구성하였다. 냉각장치의 냉각수 주입구와 배출구, 오존주입장치, 온도조절용 전기공급장치는 one touch 방식으로 연결시켜 원격조정이 가능하도록 하였다. 냉각수와 오존가스는 Hot cell 외부에서 공급하도록 하였으며 용해장치와 Hot cell 내 외부 흐름 도를 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다.

3.2 ^{131}I 추적자를 사용한 단계별 요오드 회수율 측정

3.2.1 용해 단계

경수로 사용후 핵연료를 질산으로 용해시킬 때에 시료 중에 함유된 I 는 질산에 의하

여 I_2로 산화되어 상당부분이 빠른 시간에 휘발되는 것이 검증되었다. 따라서 시료를 용해시킬 때 시료중에 함유된 요오드가 산화되어 휘발되는 손실을 막기 위하여 IO_3^-나 IO_4^-와 같은 비휘발성 요오드 산화물로 변화시켜 주어야 한다. 본 단계에서는 이미 기초 실험에서 검증된 혼합산(8.0 M HNO_3 : 10.0 M HCl , 80 : 20 mol%)의 Nitroscyl-chloride와 산화보조제로서 O_3가스를 이용하여 연소도가 42,261 MWd/MtU의 사용후 경수로 핵연료를 용해 시켰다. 이 때 시료의 용해전과 용해가 끝난 후의 일정량의 시료를 취하여 ^{131}I의 감마선의 세기를 측정하여 Table 3에 나타냈다. 결과에서 보는바와 같이 용해전의 ^{131}I의 감마선의 세기가 2715± 83.4 CPS/mL이고 용해후의 값이 2970 ± 46.6 CPS/mL로서 약 8.5%의 편차를 나타내고 있다. 이것은 용해전 시료상태의 불균일에 의한 오차로 보이며 용해과정 중에 I_2의 휘발에 의한 손실은 없는 것으로 판단된다.

3.2.2 Iodate에서 Iodine ($IO_3^- \rightarrow I_2$) 으로의 추출단계

용해가 끝난 시료는 방사능이 매우 높기 때문에 한정된 양(약10 mg 상당) 만큼을 취하여 글로브박스로 옮긴다. 사용후핵연료에 함유된 I^-는 용해과정 중에 IO_3^-로 대부분 산화 되고 이것을 환원제인 $NH_2OH \cdot HCl$을 첨가하여 I_2로 환원시킨 후 비극성 용매인 사염화탄 소로 추출하였다. Table 4에서 보는바와 같이 연소도가 42,261, MWd/ MtU 일 때 유기층에 대한 평균 회수율은 67.9%로서 모의 사용후핵연료의 회수율인 83.3% 와는 15.4%의 차이를 나타내고 있으며 이와 같은 이유는 시료 중에 함유된 불용성 잔유물에 기인하는 것으로 생각된다.

3.2.3 Iodine에서 Iodide ($I_2 \rightarrow I^-$)로의 역추출단계

추출된 I_2를 I^-로 역추출하기 위하여 유기층의 일부를 취하여 0.0001 M$NH_2OH \cdot HCl$로 세척한 후 벗김 시약인 0.1M $NaHSO_3$를 가하여 역추출한 후 수층에 대한 ^{131}I를 계측하였다. Table 5에는 수층에서의 I^-의 회수율을 나타낸 결과이다. 평균 회수율은 69.0%로서 모 의 사용후핵연료의 회수율인 82.8%와 는 13.8%의 차이를 나타내고 있다.

3.3 이온 크로마토그라피에 의한 Iodide의 정량

역추출된 수용액 중에서 100 μL를 취하여 이온 크로마토그라프의 분리관에 주입시키 고용리액으로 0.08 M NaCl 용액을 0.1 mL/min. 의 흐름속도로 흘려 보내면 Fig. 3에서 보 는바와 같이 약 2분 후 HSO_3^- 의 피이크가, 3분 후 NO_3^-의 피이크가 나타났다. 곧 이어 6 후에는 I^-의 피크가 나타나므로 용액 속에 함유되어 있는 여러 성분에 방해를 받지 않고 정량할 수 있음을 알 수 있었다.

3.4 ^{131}I 추적자를 이용한 요오드 회수율 보정

사용후 경수로 핵연료의 용해와 요오드의 분리 및 회수에서 각 단계의 회수율에 대한 신뢰도를 얻기 위하여는 같은 실험조건에서 동일 물질의 바탕값에 대한 실험이 선행되어야 한다. 그러나 같은 물질의 고방사성 경수로 사용후 핵연료에 대한 표준물의 제조가 쉽지 않

기 때문에 바탕값 대비 실제 시료용액의 추출율에 대한 신뢰할 만한 결과를 얻기가 쉽지 않다. 따라서 본 연구에서는 이미 모의 사용후핵 연료에 대한 기초실험에서 수행하였던 보정방법으로 이온 크로마토그라피로 측정하여 얻은 I 값의 결과를 용해초기에 ^{131}I를 추적자로 첨가하고 동일한 방법으로 추출 및 회수한 ^{131}I의 양을 감마선 분광법으로 측정하여 얻은 회수율로 보정하였으며 그 결과를 Table 6에 나타내었다.

3.5 표준물첨가법에 의한 요오드의 정량

표준검정곡선법으로 측정할 때 에는 시료용액의 매질이 표준 용액과 같거나 비슷하게 만들어야 하는 어려움이 있다. 방사성 시료의 특성상 같은 매질의 표준물 제조가 어렵기 때문에 표준물첨가법으로 이러한 문제를 해결하였다. Fig. 4와 Table 7에 연소도가 42,261 MWd/MtU의 사용후 경수로 핵연료에 함유된 요오드를 표준물첨가법으로 정량하여 검정곡선을 작성하였으며 그 결과를 시료의 무게와 환산계수로 보정하여 얻은 결과를 나타내었다 .

4. 결 론

사용후핵연료의 용해장치를 핫셀내부에 설치하였으며 연소도가 42.261 MWd/MtU의 핵연료를 기초실험으로 검증된 모의 사용후핵연료의 용해방법으로 용해하였다. 핵연료시료에 대한 용해전 후의 요오드 회수율을 조사한 결과 용해단계에서는 휘발성 I_2 생성에 의한 손실은 없는 것으로 나타났다. 사용후핵연료중의 요오드에 대한 분리 및 추출에서 ^{131}I의 추적자에 대한 감마선 분광법으로 측정한 최종 회수율은 69.0± 3.6%이었다. 이온 크로마토그라피로 정량된 요오드값을 ^{131}I의 추적자에 대한 회수율로 보정한 결과 193.6 μg 이었고 시료의 무게와 환산계수로 보정하여 얻은 결과는 322.8 μg/g 이었으며 표준물첨가법법과 Origin coed2로 계산된 요오드의 값은 각각 336.1, 324.5 μg/g 으로서 표준검정곡선법으로 측정한 결과와는 -4.0%, +3.6%의 편차를 각각 나타냈다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고 문헌

1. E. H. P. Cordfunke and R. J. M. Konings, *Journal of Nuclear Materials*, **152**, 301-309 (1988).

2. Tsutomu Sakurai, Akira, Takahashi, Niroh Ishikawa, Yoshihide Komaki, Mamoru Ohnuki and Takeo Adachi, *NUCLEAR TECHNOLOGY*, **85**, 206-212 (1989).

3. N. Boukis and E. Henrich, *Radio Chimica Acta*, **54**, 103-108 (1991). 4. N. Boukis and E.

Henrich, *Radio Chimica Acta*, **55**, 37-42 (1991).

5. D. Geithoff and V. Schneider, Prevention of the Volatilization of fission Iodine in the dissolution of UO_2 samples" NUCLEAR RESEARCH CENTER, KARLSRUHE, KFK- 258, (1964).
6. N. Lavi, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, **20**, 41-49 (1974).
7. D. M. lvak, LA. Waldman, "Iodine and Cesium in oxide fuel pellets and Zircaloy-4 cladding of irradiated fuel rods", (LWBR Development Program) WAPD-TM-1394, (1979).
8. L. C. Bate and J. R. Stokely, " Determination of ^{129}I in mixed fission products by neutron activation analysis", ORNL/TM-7449, (1980).
9. Hiroshi Kamioki and Kiyoshi Hoizumi, "Determination of radioactive iodine isotopes in the ^{99}Mo produce by distillation", JAERI-M 8070, (1979).
10. H.KATAGIRI,O.NARITA, A.YAMATO,M.KINOSHITA, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,Articles*, **138**, 187-192(1990)
11. Xiaolin, H. Dahlgaard, B. Rietz, U. Jacobasen, S. P. Nielsen and A. Aarkrog, *Anal.Chem*., **71**, 2745-2750 (1999).

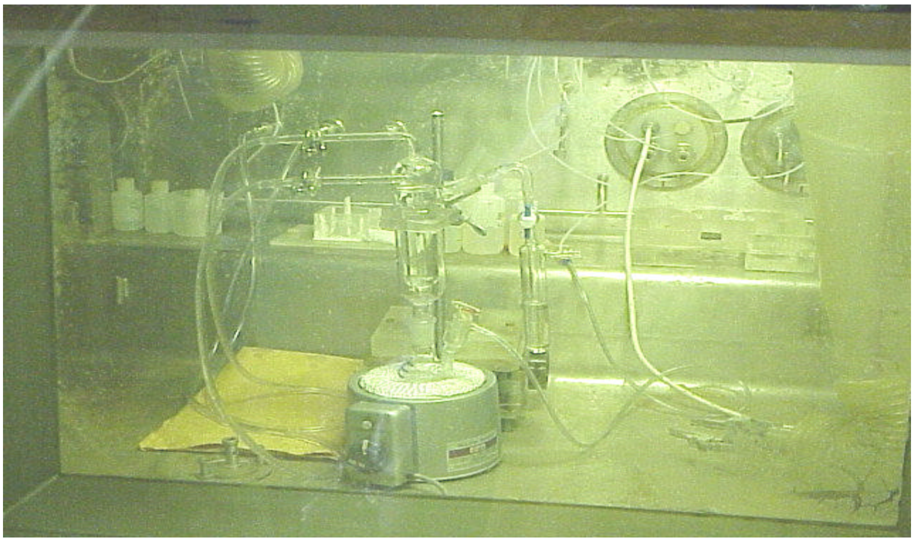

Fig. 1 Appratus for spent fuel dissolution at Hot cell

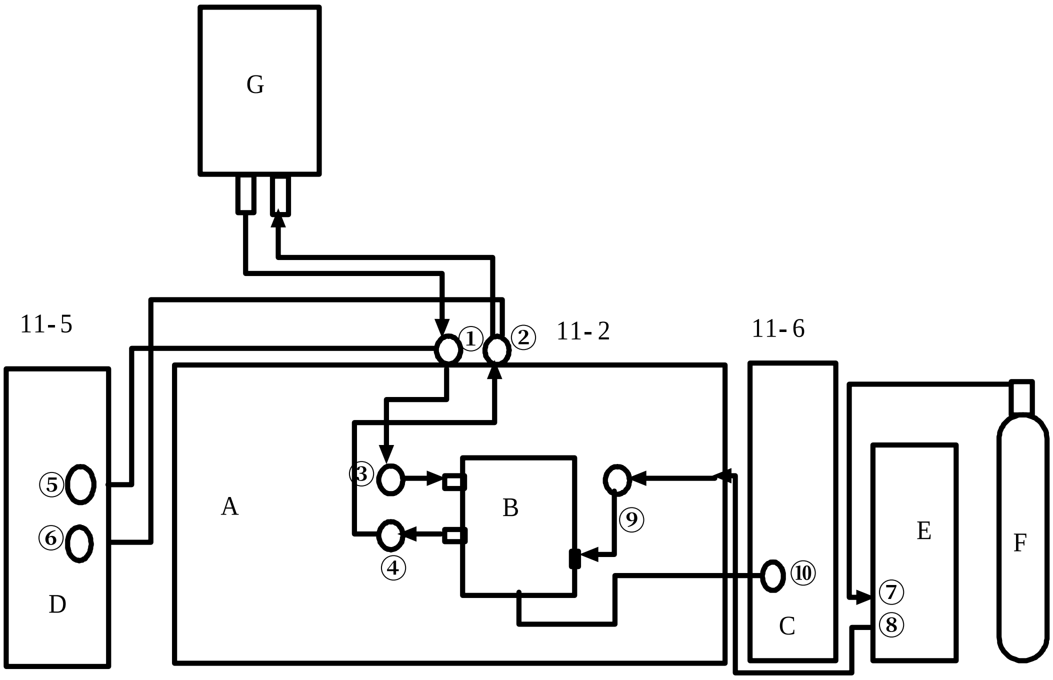

Fig. 2 Schematic diagram of spent fuel digestion at Hot cell

A: Hot cell B: Digestion system C: Control box D: Control box
E: O_3 generator F: O_2 gas
①#35 electro valve ②#36 electro valve ③ #35 water out ④ #36 water in ⑤#35 inlet on/off switch ⑥ #36 outlet on/off switch ⑦ O_2 inlet ⑧ O_3 outlet ⑨ O_3 inlet tube ⑩ digestion system on/off switch

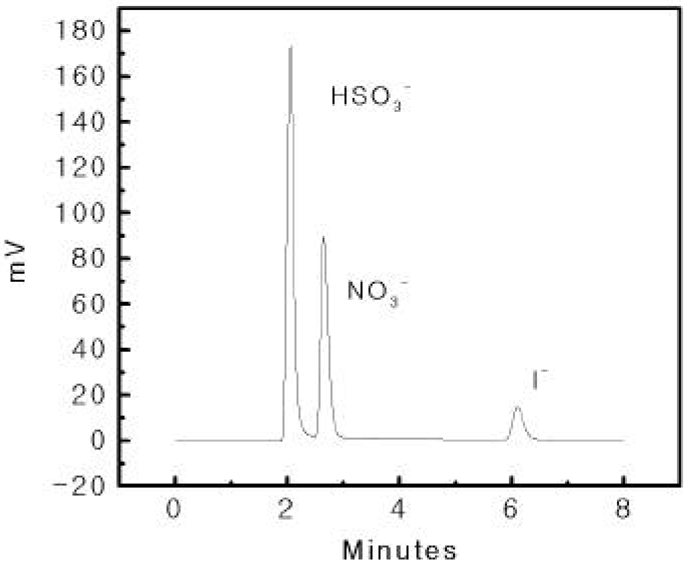

Fig. 3 Ion chromatogram of Iodide separation in 0.1 M $NaHSO_3$

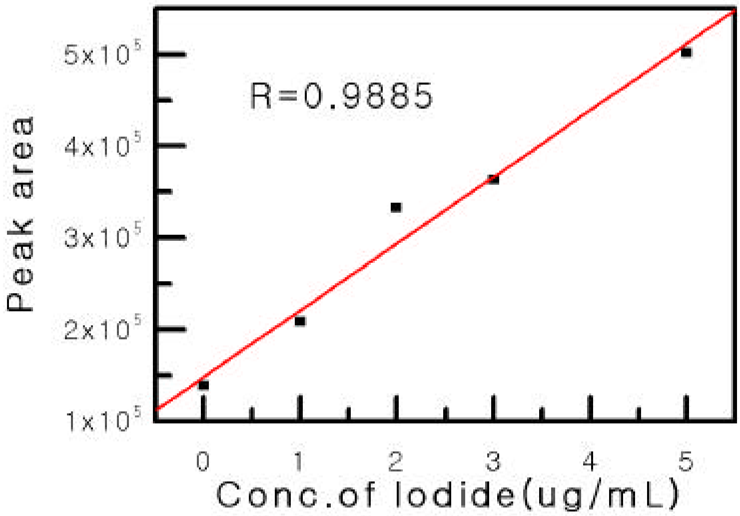

Fig. 4 Calibration curve of Iodide with standard addition method.

Table 1. Chemical property of ^{131}I as a tracer.

Half life of ^{131}I	8.07 day
Chemical composition	NaI Solution, 0.1M $Na_2S_2O_3$
Radioactivity	2,0 mCi
pH	8-11
Radiochemical purity	$>$ 99.0.%

Table 2. Ion chromatographic conditions for the analysis of Iodide.

Separation column	AS4A-SC DIONEX
Dimension	4×250 mm, 20 μeq/column)
Detection range	5 ppb 25 ppm
Sample volume	100 uL
Eluent	0.08 M NaCL
Eluent flow rate	0.1 mL/min.
Detection wavelength	243 nm.

Table 3. 사용후핵연료의 용해전과 용해후의 감마선 세기의 비교

S.F No.	Burnup (MWd/MtU)	Dissolved	
		Before(activity of ^{131}I) CPS/mL	After(activity of ^{131}I) CPS/mL
#6	422,611	2775.0	3024.9
		2774.3	2907.7
		2596.8	2978.8
		av. 2715± 83.4	av. 2970± 46.6

Table 4. Recovery of Iodide on the Extraction with CCl_4 ($IO_3 \rightarrow I_2$)

Solvent	Amount of 131-Iodide. CPS/㎖						
	Predict	Aqueous		Recovery (%)		Organic	Recovery (%)
CCl_4	2970.0	1	282.9	9.5	1	1848.8	62.2
			31.1	1.0		1953.7	65.8
		2	67.4	22.9	2	-	-
			292.5	9.8		2120.8	71.4
		3	408.3	13.7	3	2216.5	74.6
			506.6	17.1		2068.5	69.6
		4	93.8	3.2	4	1961.9	66.1
			805.5	27.1		2112.2	71.1
		5	17.0	0.6	5	1945.1	65.5
			19.7	0.7		1920.6	64.7
		Ave. 10.6±9.1				Ave. 67.9±3.7	

Table 5. Recovery of Iodide on the Back Extraction with $NaHSO_3$ ($I_2 \rightarrow I^-$)

Solvent	Amount of 131-Iodide. CPS/㎖						
	Predict	Aqueous		Recovery (%)		Organic	Recovery (%)
0.1N $NaHSO_3$	2970.0	1	2053.4	69.1	1	12.8	0.4
			2086.2	69.2		17.8	0.6
		2	2011.5	67.7	2	91.5	20.7
			2108.4	71.0		16.8	0.7
		3	2220.5	74.8	3	39.3	1.3
			2170.2	73.1		36.4	1.2
		4	2032.8	68.4	4	5.6	0.2
			1839.7	61.9		4.9	0.2
		5	2095.2	70.5	5	19.7	0.7
			1922.5	64.7		18.0	0.6
		Ave. 69.0±3.6				Ave. 2.7±6.0	

Table. 6. Analytical results of iodide in spent PWR fuels by ion chromatography

SF, No	Burnup, MWd/MtU*	Measured, μg	Average, μg (RSD, %)	Result corrected by recovery yield of ^{131}I tracer, μg	Average, μg (RSD, %)
6	42,261	135.9	131.2 (5.5%)	181.7	193.6 (6.9%)
		141.1		193.1	
		127.3		184.4	
		135.9		194.2	
		130.2		183.7	
		113.9		176.1	
		129.6		217.7	
		132.5		195.7	
		132.6		193.9	
		132.6		214.2	

* Gamma ray spectrometry by detection of ^{137}Cs

Table 7. Evaluation of determination reliability of iodide in PWR spent fuel of 42,261 MWd/MTU

SF, No	Burnup (MWd/MtU)*	I/U, μg/g			Deviation, %	
		Origen code 2	Standard addition	No addition		
6	42,261	324.5	336.1	322.8	No. add/St.add	-4.0
					St.add/Origen 2	+3.6
					No.add/Origen 2	-0.5

* Gamma ray spectrometry by detection of ^{137}Cs