'2000춘계학술발표회논문집
한국원자력학회

사용후핵연료에 함유되어 있는 핵분열생성물의 정량분석

*이창헌, 서무열, 최광순, 송병철, 김정석, 지광용, 김원호
한국원자력연구소 원자력화학연구팀
대전시 유성구 덕진동 150. 사서함 105. nchlee1@kaeri.re.kr

Quantitative Determination of Fission Products in Spent PWR Fuels

Chang Heon Lee, Moo Yul Suh, Kwang Soon Choi, Byong Chul Song, Jung Suk Kim,
Kwang Yong Jee and Won Ho Kim
Korea Atomic Energy Research Institute, Nuclear Chemistry Research Team
Yusong, Taejon, P.O. Box 105, 305-600, Korea
Phone; +82-042-868-8149, Fax; +82-42-868-8148, E-mail; nchlee1@kaeri,re.kr

요약

사용후핵연료 화학특성연구를 위하여 사용후핵연료에 미량 함유되어 있는 핵분열생성물을 유도결합 플라스마 원자방출분광법 (ICP-AES)으로 정량 분석하였다. 분석과정에서 발생하는 방사성 폐기물의 효율적인 처리와 분석자의 방사선적 안전도를 고려하여 고방사성 알파 핵종인 Am과 분광학적 간섭물질인 우라늄과 플루토늄을 측정 전에 분리하였다. 방사성 시료 분석용 ICP-AES에 의한 상대표준편차는 5% 이하였으며, 연소도가 각각 다른 3 개의 사용후핵연료 분석을 통하여 방사성 물질의 화학특성 연구에 대한 적용성을 평가하였다.

Abstract

To chemically characterize spent PWR fuels, trace levels of fission products in spent PWR fuels were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) available for the analysis of radioactive materials. Considering the effective management of radioactive wastes generated through the analytical process and the radiological safety for analysts, americium, a highly radioactive alpha emitter, and plutonium and uranium, which spectrally interfered with the determination of fission products, were separated and fission products to be concerned in the present study were recovered prior to ICP-AES analysis. The relative standard deviations of the results obtained by the ICP-AES were less than 5%. Three spent PWR fuels with different burnups was analyzed and the applicability of this analytical procedure established to the chemical characterization of radioactive materials was evaluated.

1. 서 론

사용후핵연료에 함유되어 있는 핵분열생성물과 특정 핵분열생성물의 동위원소 함량을 정량하여 핵연료의 물리적 특성과 핵연료의 연소이력을 밝힐 수 있다. 따라서 미량 또는 극미량 함유되어 있는 핵분열생성물의 화학분석은 사용후핵연료의 특성을 규명하는데 기본적으로 필요한 연구로 평가되고 있다. 그러나 연구의 대상이 제한된 장소와 특수시설에서만 취급할 수 있는 방사성 물질이고, 후행핵연료주기연구에 대한 정책이 명확히 수립되지 않은 관계로 사용후핵연료를 희귀원소를 회수하거나 에너지원으로 재활용이 가능한 자원으로서 취급하고 있지 않았기 때문에 국내에서는 이에 대한 연구가 거의 이루어지고 있지 않았다. 이에 비해 선진 외국에서는 사용후핵연료 재처리와 방사성 폐기물처리 연구를 통하여 고준위 방사성 물질의 화학분석에 관한 연구가 폭넓게 이해되고 수행되어 왔으며, 현재는 정밀도와 정확도를 증진시키는 연구를 꾸준히 수행하고 있다 [1-3]. 그러나 이들의 연구결과는 대부분 상세하게 발표되고 있지 않으며, 특히 방사성 물질의 분석이 가능하도록 상용의 분석장치를 적절히 개조시키지 않으면 안되기 때문에 이에 대한 연구경험이 거의 없는 우리로서는 매우 접근하기 어려운 연구분야이다.

미량의 농도범위에서 수 십개의 금속성분을 동시에 분석할 수 있어서 방사성폐기물을 줄일 수 있고 분석자의 방사성 피폭시간을 감소시킬 수 있는 유도결합 플라스마 원자방출분광법 (ICP-AES)이 방사성 물질 분석에 가장 적합한 것으로 평가되어 왔다[4]. 그러나 사용후핵연료의 매질인 uranium과 비교적 과량 생성되는 plutonium은 방출 스펙트럼이 매우 복잡하여 미량의 핵분열생성물 정량에 분광학적 간섭을 하는 것으로 알려져 있다[5-7]. 또한 americrim이나 curium과 같은 고방사성 알파 방출체들은 분석자의 안전과 방사성 폐기물의 처리를 위하여 미리 분리시킬 필요가 있다[8]. 따라서 이온교환수지법[9-10]과 유기용매추출법[11-13] 등과 같은 많은 분리법들이 적용되어 왔으며, 특히 유기인산계 추출용매들은 상용화된 대규모의 재처리연구과정에서 이미 그 효능이 입증된바 있으며 실험실적으로도 화학분석을 목적으로 폭 넓게 적용되고 있다.

본 연구에서는 방사성 물질 분석이 가능하도록 특수하게 설계, 제작한 ICP-AES/차폐 시스템을 사용하여 15,000 35,000 MWD/MTU 연소도 범위의 사용후핵연료를 대상으로 핵분열생성물을 분석하고 ORIGEN II 코드로 구한 결과와 비교하였으며, 이 결과로부터 사용후핵연료 화학특성연구에 대한 적용성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 측정기기 및 장치

방사성 시료 분석이 가능하도록 ICP-AES와 스테인리스 재질의 글로브 박스를 결합시킨 Thermo Jarrell Ash사의 ICP-AES/차폐 시스템을 사용하였다. 기기의 설치과정에서 고온의 플라스마(6000 1000 K)로부터 배출되는 방사성 입자(또는 에어로졸)를 거르기 위한 필터 시스템(exhaust filter system)의 성능을 한국원자력연구소에서 개선시켰으며, 검출기가 설치된 분광기의 일부분을 납판으로 차폐시켰다.

2.2. 시약

10 년 냉각시킨 35,000 MWD/MTU 연소도의 사용후핵연료 용해용액과 화학조성이 유사한 비방사성 모의용액을 제조하기 위하여 Spex사의 ICP-AES 검정용 표준용액(1,000 m l^{-1})을 적절한 농도로 희석하였다. U (U_3O_8, NBL Certified Reference Material 129)과 ^{239}Pu [($Pu(NO_3)_4$, North American Scientific, INC, 40.94 kBq] 그리고 ^{241}Am ($AmCl_3$, North American Scientific, INC, 37.22kBq)은 사용하기 전에 첨가하였다. 실험에 사용된 모든 시약은 분석시약급으로서 정제하지 않고 사용하였으며, 이차 증류수는 탈염수를 Milli-Q plus Ultra Pure Water System (Millipore)에 통과시켜 제조하였다.

2.3. 분리관

Pu, U 및 Am을 분리하기 위하여 Bio-Rad사의 AG MP-1(200-400 mesh) 음미온교환수지와 Merck사의 tri n-butylphosphate (TBP) 및 di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP)를 Aldrich사의 Amberlite XAD-16 다공성 수지에 침윤시켜 제조한 수지(100 200 mesh)를 사용하였다. 침윤된 TBP와 HDEHP의 양은 분리관의 효율을 고려하여 각각 2 및 2.47 mmole g^{-1}로 조절하였으며, ±2% 범위에서 재현성 있는 제조가 가능하였다. 방사성 폐기물의 처리를 고려하여 폴리에틸렌 재질의 일회용 피펫을 분리관으로 사용하였으며, 음이온교환수지 분리관은 안지름이 7 mm 그리고 추출 크로마토그래피 분리관은 3 mm의 것을 사용하였다.

2.4. 사용후핵연료 용해 및 시료용액 준비

사용후핵연료 일정량을 납차폐 hot cell내에 설치되어 있는 용해장치에 넣고 7.5 8 M 질산으로 용해시켰다. 약 5 일후 Millipore사의 membrane 필터를 사용하여 불용성 잔유물을 거르고 폴리에틸렌 용기에 보관하였다. 사용후핵연료 용해용액의 uranium 함량을 전기량적정법(coulometry) 결정한 후 약 30 mg의 U이 함유되어 있는 시료를 취하여 산도를 8 M로 조절한 다음, Fig. 1의 분리절차에 따라 Pu은 납차폐 hot cell에서 그리고 나머지 분리과정은 100 mR h^{-1}의 방사성 시료 취급이 가능한 글로브 박스에서 수행하였다.

2.5. ICP-AES의 측정조건

분리 및 회수단계에서 핵분열생성물은 두 군으로 분리되기 때문에 다음과 같이 두 군의 표준검정용액을 준비하였다. 1 군; Ba, Sr 및 Cd, 2 군; La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Nd 및 Y. 두점법(two point calibration)으로 ICP-AES를 검정한 후 Table 1의 조건에서 각각 3 회씩 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속이온의 회수

분석과정에서 과량의 방사성 폐기물 발생을 억제하기 위하여 ICP-AES의 측정 정밀도가 5% 이하인 분석결과를 얻을 수 있는 농도범위를 조사하여 가능한 작은 양의 사용후핵연료를 사용하도록 하였다. 예상되는 핵분열생성물의 양을 기준으로 하여 분리효율이 허용하는 범위에서 분리관의 크기를 작게 하여서, 음이온교환수지 분리관(7 mm×35 mm)의 수지 충전부피(bed volume)는 1.2 ml로 하였으며 TBP 침윤수지 분리관(4 mm×40 mm)은 0.53 ml 그리고 HDEHP 침윤수지 분리관(4 mm×48 mm)은 0.63 ml이었다.

먼저 Pu을 분리하는 음이온교환법과 U을 분리하는 TBP 추출크로마토그래피에 의한 분리과정에서 핵분열생성물들의 회수율을 살펴보면 Table 2에 나타나 있듯이 Pd과 Ru을 제외한 대부분의 금속원소들을 정량적으로 회수할 수 있었다. TBP 침윤수지를 사용하는 분리과정에는 용리액으로 6 M 질산을 사용하면 Pd과 Ru을 정량적으로 회수할 수 있었으나 Zr과 Mo을 정량적으로 회수할 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 4 M 질산을 용리액으로 사용하여 Mo과 Zr을 회수하였다. 한편 Am을 분리하기 위하여 HDEHP 침윤수지를 사용하는 분리과정에서는 0.1 M 질산을 용리액으로 사용하여 먼저 Ba, Sr 및 Cd을 정량적으로 군분리하였다. 이 과정에서는 Cs이 함께 분리되는 것으로 판단된다. Se과 Te은 정량적으로 회수되지 않았으며 회수율도 재현성이 작았다. 또한 Mo, Zr, Ru 및 Pd도 정량적으로 회수되지 않았다. 사용후핵연료에 극히 미량으로 함유되어 있어서 ICP-AES로 정량이 곤란한 Se과 Te를 비롯하여 사용후핵연료 용해과정에서 진한 질산으로도 잘 용해지 않아서 불용성잔유물[14-17]로 알려져 있는 Mo, Zr, Pd, Ru 및 Rh은 본 연구에서 고려하지 않았다.

3.2. 사용후핵연료내 핵분열생성물의 정량

15,000 35,000 MWD/MTU 연소도 범위의 고리 사용후핵연료 3 개를 대상으로 핵분열생성물을 정량하고 연소도와의 관계를 비교하였다. 각 시편마다 3 개의 시료용액을 준비하고 용해와 분리과정을 거쳐 ICP-AES로 측정한 결과의 정밀도는 Gd(6.7%)를 제외하고는 대부분 5% 보다 작았다. 또한 ORIGEN II 코드로 계산한 결과와 비교해보면 Fig. 2 9에 나타낸 바와 같이 La, Ce, Nd, Eu, Gd, Y 및 Sr은 10% 범위에서 잘 일치하는 결과를 얻었다. 그러나 Ba, Cd, Sm 및 Pr은 약 +15%, -33%, -32% 및 -54%의 편차를 보이고 있다. 이와 같은 불일치는 확인되지 않았다.

결 론

불용성잔유물로 알려져 있는 Ru, Pd, Rh, Zr 및 Mo과 극미량으로 함유되어 있는 Se, Te, Sn, Sb 및 Ag 등을 제외한 11 가지 핵분열생성물 정량이 가능하였다. 방사성 물질 분석이 가능한 ICP-AES/차폐 시스템은 0.01 0.1 mg l^{-1} 농도범위에서 측정 정밀도가 5% 이하이었으며, 사용후핵연료에 미량 함유되어 있는 핵분열생성물 분석을 통하여 다양한 매질의 방사성 물질에 대한 화학특성연구에 기여할 수 있을 것으로 판단한다. 또한 핵분열생성물과 연소도와의 관계를 보다 명확히 밝히기 위해서는 더욱 많은 분석을 통하여 신뢰할 수 자료를 축적해야 하겠다.

참고문헌

1. H. J. Ache, J. Radioanal. Nucl. Chem., 124, 415 (1988).
2. M. C. Edlson and E. L. Dekalb, Ames Laboratory Report IS-M-61 (1989).
3. 1988 Annual Book of ASTM Standards, Vol. 12.01. Nuclear Energy(1), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1988, Method ASTM C 696.
4. K. Kato, Atomic Spectroscopy, 7, 129 (1986).
5. P. W. J. M. Boumans, Spectrochim. Acta, 35B, 57 (1980).
6. E. Michaud and J. M. Mermet, Spectrochim. Acta, 37B, 145 (1982).
7. I. B. Brenner, S. Erlich and H. Eldad, ICP information Newslettr., 10, 451 (1984).
8. C. E. Pietri, B. P. Freeman and J. R. Weiss, The quantitative Ion Exchange Separation of Plutonium from Impurities, NBL-298, P 5 (1981).
9. E. A. Huff and D. L. Bowers, Appl. Spectrosc. 43, 223 (1989).
10. H. F. Walton and R. D. Rocklin, Ion Exchange in Analytical Chemistry, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.
11. M. A. Floyd and R. W. Morrow, Spectrochim. Acta, 38B, 303 (1983).
12. T. J. Sehagiri and Y. Babu, Talanta, 31, 773 (1984).
13. R. Ko, Appl. Spectrosc., 38, 909 (1984).
14. H. Kleykamp, J. Nucl. Mater., 131, 221 (1985).
15. H. Kleykamp, Nucl. Technol., 80, 412 (1988).
16. D. R. Johnson and J. A. Stone, Conf-780304-5; DP-MS-77-77 (1978).
17. T. Adachi, J. Nucl. Mater., 174, 60 (1990).

Table 1. Operation conditions of ICP-AES

Item	Condition
Radio frequency power, w	1150
Reflected power, w	< 5
Argon gas flow rates	
- Coolant, L/min	14
- Auxiliary, L/min	1.0
- Nebulizer, L/min	0.81
Solution uptake rate, mL/min	1.85
Sample flush time, sec	10
Wavelength range, nm	175 800

Table 2. Recovery of metal ions by three consecutive separation procedures

Element	Anion Exchange Chromatography		TBP/XAD-XVI Extraction Chromatography		HDEHP/XAD-XVI Extraction Chromatography	
	Recovery, %	RSD, %	Recovery, %	RSD, %	Recovery, %	RSD, %
Eu	99.2	3.6	96.7	0.2	101.5	1.2
Ce	103.4	2.3	100.7	0.4	98.2	1.8
Pr	98.5	1.3	100.2	2.6	99.7	3.2
Gd	98.0	1.9	96.8	2.5	103.0	2.1
La	97.5	1.2	97.1	0.4	102.0	0.9
Nd	103.4	0.9	98.4	0.2	101.0	0.5
Sm	100.0	2.4	97.0	0.6	99.5	1.4
Y	100.0	2.4	98.4	1.8	101.5	2.3
Ba	102.5	3.4	98.1	2.5	101.5	2.9
Sr	104.0	1.4	97.9	2.0	102.0	1.1
Cd	99.2	3.6	98.3	1.4	101.5	2.8
Mo	99.9	4.5	96.8	1.5		
Zr	97.7	3.3	93.7	1.6		
Se	97.5	1.2	99.8	0.6		
Te	99.2	1.2	99.7	0.1		
Pd	84.2	4.2	77.0	5.1		
Rh	104.0	1.4	97.9	1.4		
Ru	86.1	9.2	75.3	6.0		

(n=2).

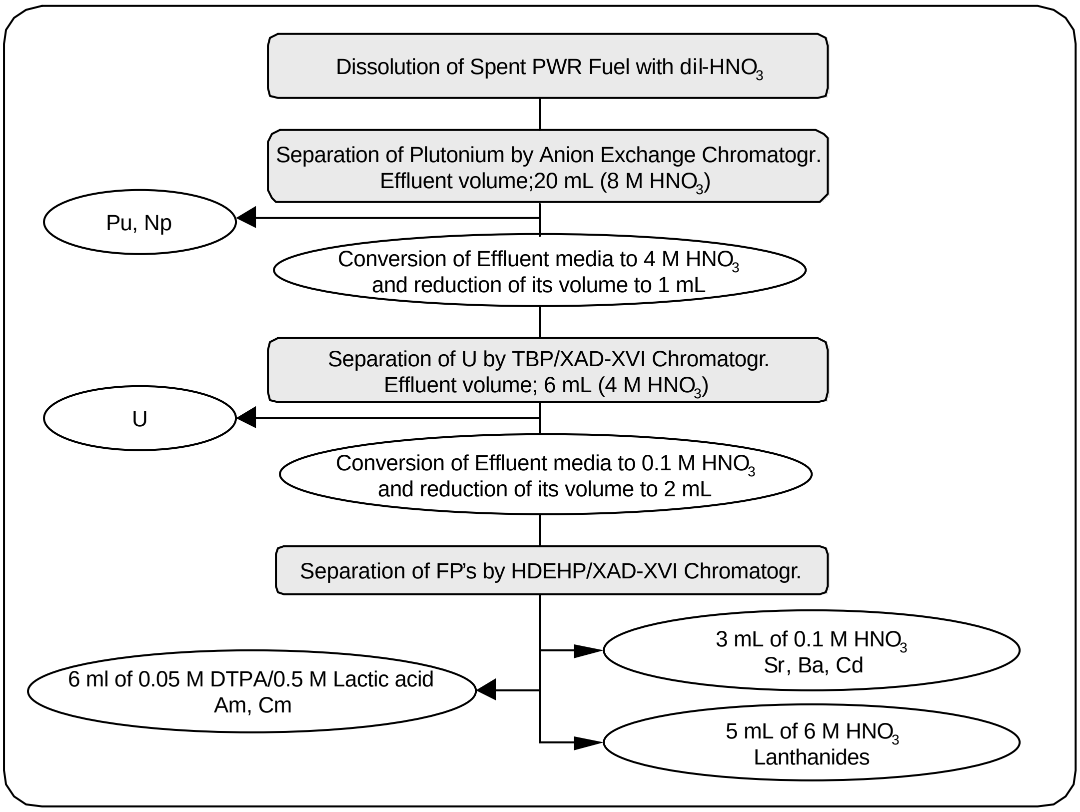

Fig. 1 . Separation Procedure of Fission Products from Spent PWR Fuels.

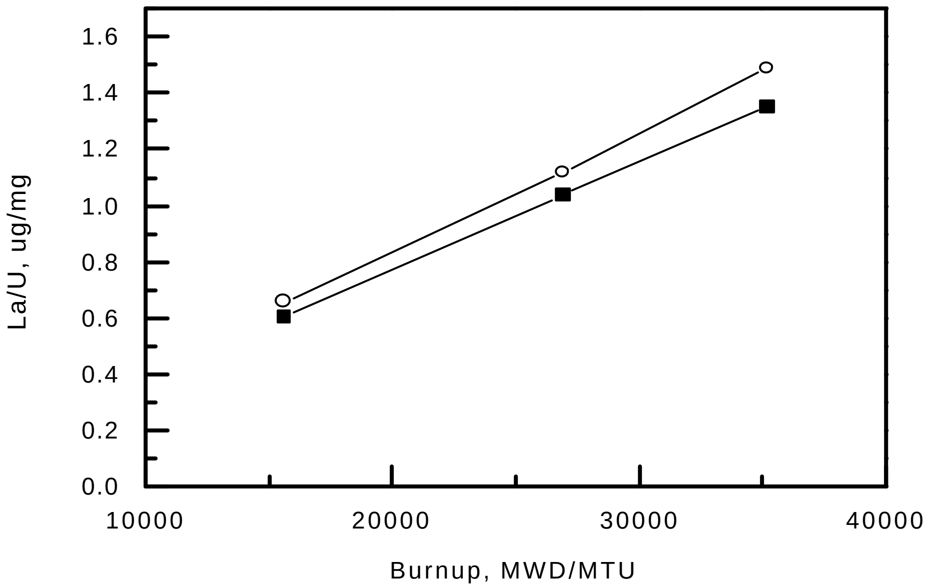

Fig. 2. Quantitative ratio of lanthanum to uranium in spent pwr fuels with different burnups. —■— Calculation by Origen code II —○— Measurement by ICP-AES.

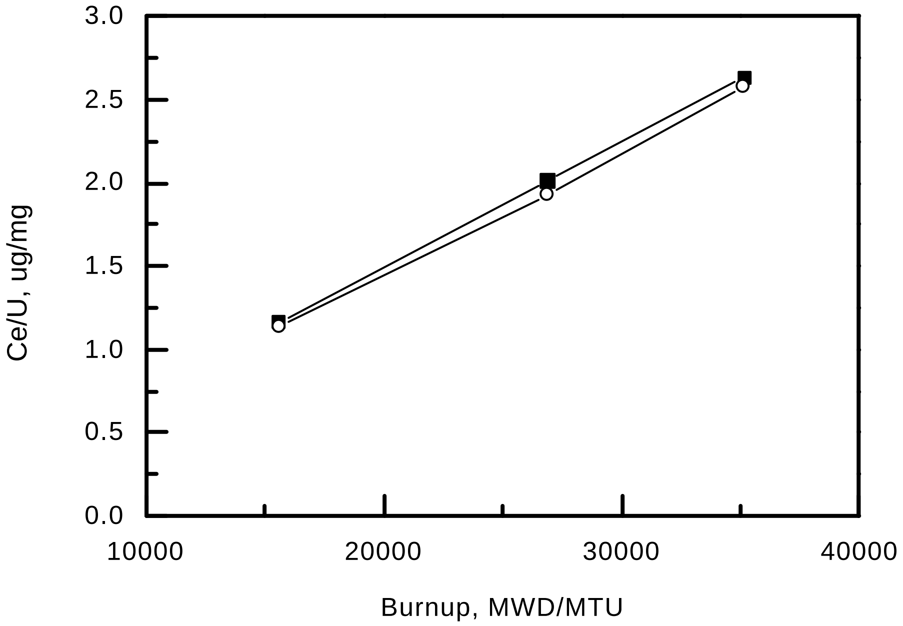

Fig. 3. Quantitative ratio of cerium to uranium in spent PWR fuels with different burnups. —■— Calculation by Origen code II —○— Measurement by ICP-AES.

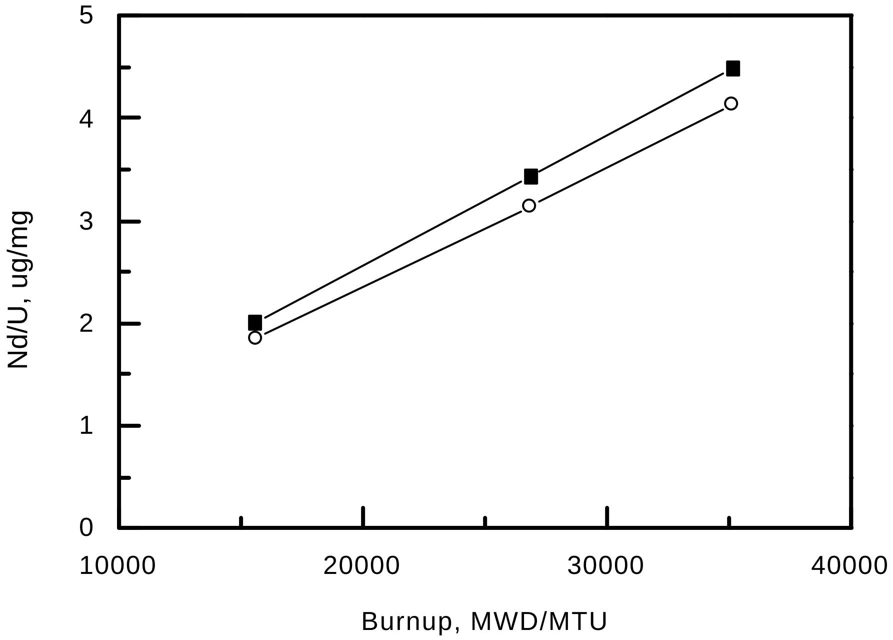

Fig. 4. Quantitative ratio of neodymium to uranium in spent PWR fuels with different burnups. —■— Calculation by Origen code II —○— Measurement by ICP-AES.

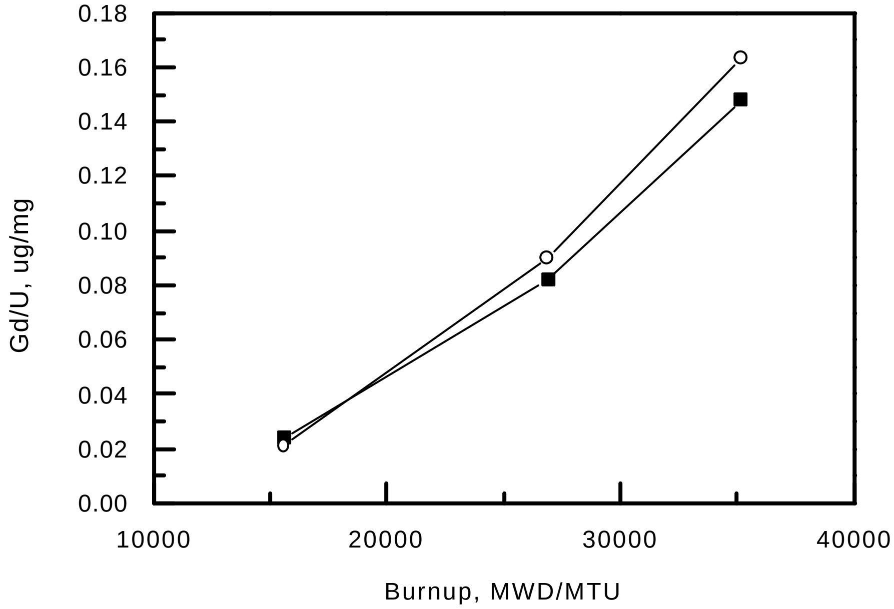

Fig. 5. Quantitative ratio of gadolinium to uranium in spent PWR fuels with different burnups. —■— Calculation by Origen code II —o— Measurement by ICP-AES.

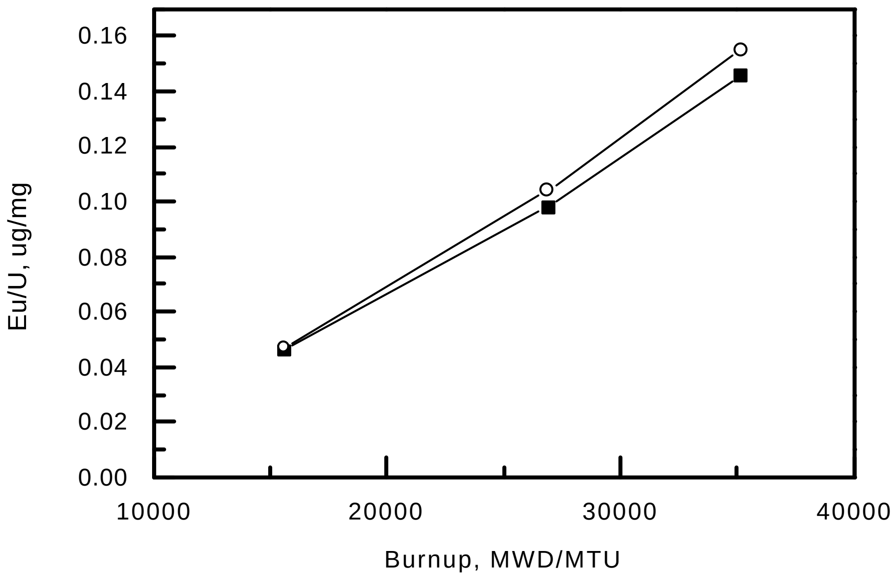

Fig. 6. Quantitative ratio of europium to uranium in spent PWR fuels wit different burnups. —■— Calculation by Origen code II —o— Measurement by ICP-AES.

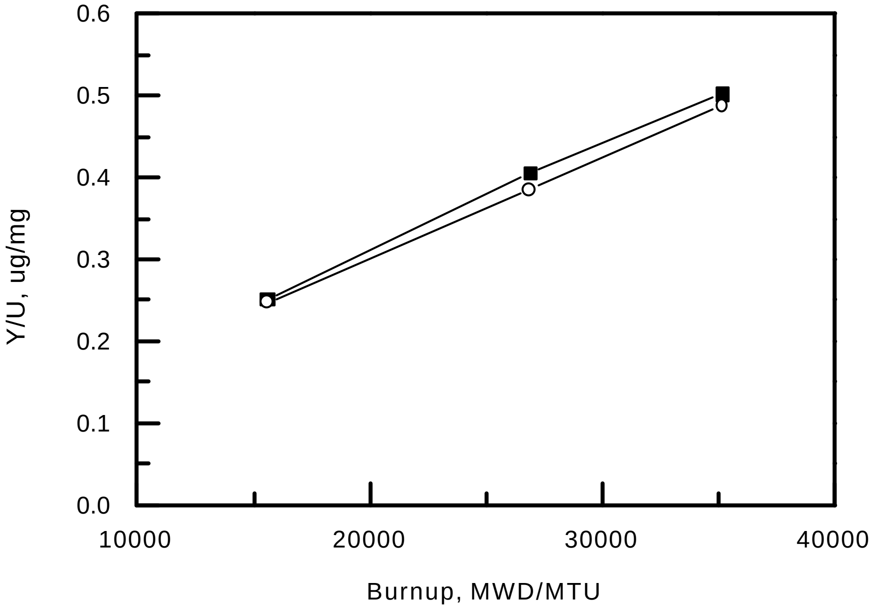

Fig. 7. Quantitative ratio of yttrium and uranium in spent PWR fuel with different burnups. —■— Calculation by Origen II —○— Measurement by ICP-AES.

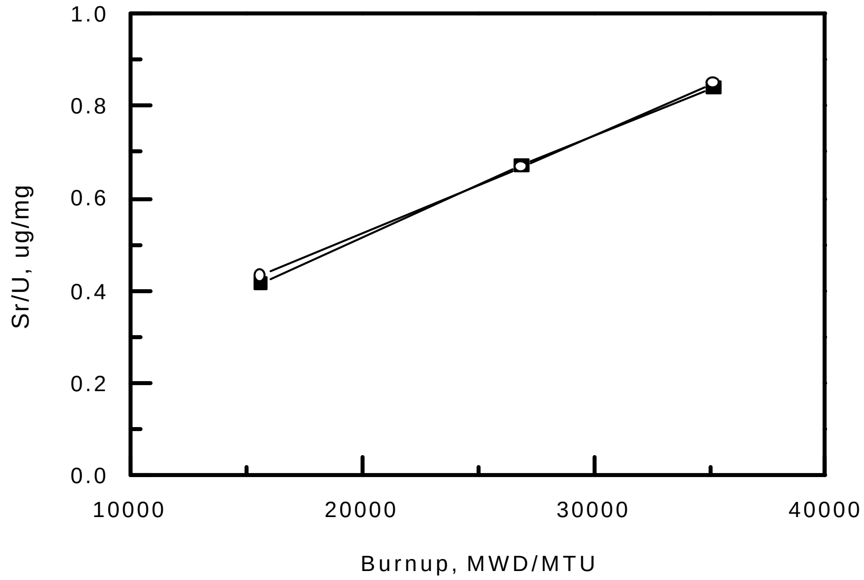

Fig. 8. Quantitative ratio of strontium to uranium in spent PWR fuels with different burnups. —■— Calculation by Origen code II —○— Measurement by ICP-AES.