

U₃Si/Al 사용후핵연료 연소도측정을 위한 화학적 분리

Chemical Separation for the Burnup Determination of the U₃Si/Al Spent Fuels

김정석, 최광순, 전영신, 박양순, 김도양, 한선호, 지광용

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

U₃Si/Al 사용후핵연료 연소도측정을 위한 U, Pu, 및 Nd 분리를 연구하였다. 일차적으로 모의사용후핵연료 용액을 이용하여 수행하였다. 모의사용후핵연료용액은 조사전 U₃Si/Al 핵연료에 모의 핵분열생성물원소를 첨가하여 준비하였다. 핵연료시료는 6 M HNO₃, 수은촉매를 포함한 6 M HNO₃ 또는 4 M HCl과 10 M HNO₃ 용액으로 용해하였다. 모든 용해용액은 잔유물로서 실리카를 포함하였다. 분리를 위하여 취한 핵연료용액으로부터의 미량의 실리카는 불산처리로 제거하였다. 여러 시료용액으로부터 U과 핵분열생성물원소를 2단계의 연속적 음이온교환크로마토그래피로 분리하였으며 과량의 Al을 포함하는 핵연료시료용액으로부터 U, Pu 및 Nd를 순수하게 분리할 수 있었다. 본 실험에서 이용한 용해장치와 화학적 분리방법을 하나로원자로부터의 U₃Si/Al 사용후핵연료의 연소도측정에 응용하였다.

Abstract

The separation of U, Pu, and Nd for the burnup determination of the U₃Si/Al spent fuel samples has been studied. The preliminary experiments were carried out with the simulated spent fuel solution. The solutions were prepared by adding of fission product elements to unirradiated U₃Si/Al fuel samples. The fuel samples were dissolved in 6 M HNO₃, 6 M HNO₃ using mercury catalyst, or applying a mixture of HCl and HNO₃ without any catalyst. All dissolved fuel solutions contained a small amount of a residue(silica). The trace silica

reprecipitated from the fuel solutions taken for the separation was dissolved in HF and removed by subsequent evaporating to dryness. The separation of U and fission product elements from the various sample solutions was achieved by two sequential anion exchange resin separation procedures. The U, Pu and Nd can be purely isolated from the sample solutions with a large excess of Al by this chromatographic procedures. The dissolution and separation procedure used in this experiment were applied for burnup determination of real U_3Si/Al spent fuels from HANARO reactor.

1. 서론

사용후핵연료의 연소도측정은 핵연료 중 무거운 핵종의 핵분열수를 나타내는 연소도(burnup), 또는 핵연료의 조성변화 및 Pu 축적량 등을 구하는 것을 뜻한다. 연소도 측정결과는 핵연료의 연소 결과 일어나는 여러 현상, 즉, 핵연료특성, 원자로출력 및 중성자속분포 등에 관한 중요한 핵공학 적 정보를 제공하므로써 핵연료 및 노심설계 code의 검증과 개량, 연소도와 핵연료변수와의 상관 관계, safeguards, 재처리 및 저장시설의 차폐, 사용후핵연료의 최종처분 등에 필수적인 기초자료를 제공한다. 연소도측정은 비파괴방법으로 이루어지기도 하나 보다 정확한 측정을 위해서는 핵연료를 용해한 후 무거운 원소 및 특정 핵분열생성물을 정량하는 화학적 방법이 필요하다. 화학적 방법 중에서도 연소도지표원소로서 ^{148}Nd 를 사용하는 Nd-148 방법이 공인된 방법으로 가장 널리 이용되고 있다. 이 방법에 의한 연소도측정은 U, Pu 및 Nd 각각의 원소를 핵연료시료용액으로부터 순수하게 분리하고 삼중 스파이크(^{235}U , ^{242}Pu 및 ^{150}Nd)를 이용하는 동위원소희석 질량분석법(Isotope Dilution Mass Spectrometry, IDMS)으로 동시정량해야 한다[1].

최근 연구용원자로에 대한 신형핵연료로서 금속핵연료의 개발에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 이러한 금속핵연료는 상업용원자로의 핵연료보다 고농축의 ^{235}U 핵연료를 가지며 고연소되어진다. 사용후 금속핵연료는 핵연료가 그것의 알루미늄 피복관으로부터 분리되지 않으므로 정확한 핵연료의 무게측정이 불가능하다. 또한 생성된 다량의 핵분열생성물과 핵연료매질로부터의 Al이 화학적 방법에 의한 연소도측정에 필요한 핵분열생성물 연소도지표원소의 분리를 방해하는 것으로 알려졌다[2]. 금속핵연료의 연소도측정을 위한 U, Pu 및 핵분열생성물 지표원소의 분리에는 이온교환크로마토그래피, 침전, 용매추출, 추출크로마토그래피 및 고성능액체크로마토그래피 등이 이용되어 왔다[2-4]. U-Al 분산핵연료의 용해는 2가지 방법, 즉, 수은축매를 사용한 질산용액으로

용해하는 방법과 촉매를 사용하지 않고 혼산(염산 및 질산)으로 용해하는 방법이 이용되어 왔으나 두 방법 모두 용해용액은 불용성 잔유물을 포함하였다[2,4].

본 연구에서는 한국원자력연구소에 있는 하나로연구용원자로의 사용후핵연료시료를 화학적 방법으로 연소도를 측정하기 위하여 필요한1 예비실험을 수행하였다. 조사전 하나로핵연료를 제작설치한 용해장치를 이용하여 용해하고 모의핵분열생성물원소를 포함시킨 모의핵연료용액을 준비하여 연소도측정에 필요한 분리조건을 검토하였다. 최적의 용해 및 분리조건을 설정하여 실제 사용후 하나로핵연료의 연소도측정을 위한 사용후핵연료의 용해 및 분리에 적용하였다.

2 실험

2.1 핵연료 용해

본 실험에 이용한 조사전 하나로핵연료는 19.75% 농축핵연료로서 61.4 wt% U_3Si - 38.6 wt% Al의 알루미늄매질에 고밀도 U_3Si 화합물의 소립자를 분산시켜 만든 핵연료이다[5]. 조사전 하나로핵연료시료를 수평으로 절단하여 무게를 측정하고 Fig. 1과 같은 핵연료용해장치의 용해용기에 넣는다. 사용하는 용해용매에 따라 다음 3가지 방법, 즉, 1) 6 M HNO_3 용액을 이용하여 90 °C로 24시간 용해(용해용액 A), 2) 6 M HNO_3 - 0.05 M $HgNO_3$ 용액을 이용하여 90 °C로 24시간 용해(용해용액 B) 및 3) 4 M HCl 용액으로 1차 격가용해 후 10 M HNO_3 용액으로 90 °C로 5-24시간 용해(용해용액 C)하였다. 시료 1g에 대한 용해용액은, 1)과 2)의 경우는 약 50 mL의 6 M HNO_3 또는 6 M HNO_3 - 0.05 M $HgNO_3$, 3)의 경우 약 20 mL의 4 M HCl 과 18 mL의 10 M HNO_3 용액을 사용하였다. 용해 후 용해용액을 전량 진공여과(0.45 μm cellulose nitrate membrane)하고 불용성 잔유물을 membrane 상에 수집하였다.

2.2 용해용액 및 잔유물 분석

상기 방법으로 용해한 핵연료용해용액 중의 성분원소 U와 Al는 용해용액을 희석하여 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)로 분석하였다. 위의 용액 중 불산으로 규소를 제거하기 전·후의 규소는 비색법으로 측정하였다. Membrane 상에 수집된 잔유물은 3일 이상 진공건조시킨 후 무게측정하고 EPMA(Electron Probe MicroAnalysis)를 이용하여 성분분석을 하였다.

2.3 모의사용후핵연료용액 준비

핵연료시료의 연소도측정에 필요한 U, Pu 및 Nd의 분리조건을 확립하기 위하여 아래와 같이

SPEX와 AccuStandard 사의 ICP-AES 표준용액과 상기의 핵연료용해용액을 이용하여 여러가지 모의사용후핵연료용액을 준비하여 분리하였다.

가) 용해용액 A

나) 용해용액 A + Nd

다) 용해용액 A + 16종 원소(La, Ce, Nd, Cs, Rb, Ba, Sr, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Te)

라) 용해용액 B

마) 용해용액 B + 16종 원소(La, Ce, Nd, Cs, Rb, Ba, Sr, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Te)

바) 용해용액 B + 7종 원소(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Sr)

사) 7종 원소(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Sr)

아) 용해용액 C

자) 용해용액 C + 8종 원소(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Sr)

차) 용해용액 C + 15종 원소(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Sr, Ba, Zr, Cs, Ru, Rh, Pd, Mo)

2.4 불용성잔유물의 화학적 산처리

상기 시료용액의 화학적 분리를 위하여 시료건조 후 생성된 불용성의 실리카를 제거하기 위하여 상기 시료용액을 몇 가지 조건으로 산처리(HF, HF + HNO₃, HF + HCl)하고 실리카 제거율과 Nd(연소도지표원소)의 손실율을 고려한 최적의 조건을 조사하였다. 일정량의 시료를 테프론 비커에 넣고 증발·건고시키고 이어 상기 산을 2 mL 씩 횡수를 증가시켜 가한 다음 증발·건고시킨 후에 Si과 Nd를 분석하였다.

2.5 1차 및 2차 음이온교환 크로마토그래피

상기의 여러 하나로핵연료시료용액을 이용한 화학적 분리는 일차적으로 당 연구팀이 현재 PWR 사용후핵연료의 연소도측정을 위하여 이용하고 있는 2단계 연속적 음이온교환분리 크로마토그래피[6]에 준하여 수행하였다.

핵연료시료용액 → 산처리(HF, HCl) → 1차 음이온교환분리[HCl 패질, Dowex 1x8 100-200 mesh, 0.4 cm ϕ x 5 cm H : U, (Pu) 분리] → 2차 음이온교환분리[HNO₃-MeOH 패질, Dowex 1x4 200-400 mesh, 0.4 cm ϕ x 7 cm H : Nd 및 핵분열생성물원소 분리]

1,2차 음이온교환수지로 분리한 용액 중에서 Cs을 제외한 모든 원소는 ICP-AES로 측정하였으며 Cs은 AAS(Atomic Absorption Spectrometer)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하나로핵연료의 용해

U₃Si/Al 하나로 사용후핵연료 연소도측정을 위하여 Fig. 1과 같은 산용해장치를 비방사성구역과 방사성구역의 hot cell(shielded line) 내에 설치하였다. 용해장치는 휘발성 및 방사성의 핵분열생성 기체의 정량을 위한 흡착 또는 포집장치와 운반기체 통과는 고려하지 않았다. 3가지 용해방법 (질산용해법, Hg 촉매 첨가 질산용해법 및 염산과 질산의 혼산용해법) 모두 같은 용해장치를 사용하였다. 용해결과, 질산용해법과 수은촉매 첨가 질산용해법은 염산과 질산의 혼산용해법보다 NO_x 기체 발생이 심하였으며 3개의 포집장치를 필요로 하였다. 혼산용해법은 NO_x 기체 발생이 적을 뿐 아니라 용해속도가 빨라 용해시간(전자의 경우 24시간)도 5시간 정도로 단축시킬 수 있어 앞의 두방법보다 효과적인 것으로 판단되었다. 반면 혼산용해법은 용해장치의 2구플라스크 연결구에 부착한 분리칼때기로부터 4 M HCl 용액으로 적가할 때 핵연료 피복관 및 분산핵연료 성분인 Al과 격렬하게 반응하면서 수소기체를 발생하므로 주의가 필요하였다. 3가지 용해방법에 의한 용해용액들을 각각 진공 여과하여 불용성잔유물을 수집하였다. 3일 이상 진공건조하고 무게 측정한 후 EPMA로 분석한 결과 실리카가 주성분이었다. 그러나 실제 사용후금속핵연료로부터의 불용성잔유물은 백금족원소 등과 혼합된 회색의 침전물인 것으로 보고되고 있다[4]. 핵연료의 용해 후 용기 중에 남은 불용성잔유물과 용해된 Si의 대략적 농도비율은 아래와 같이 나타났으며 95% 이상이 용해 후에 용기에 남은 실리카이었다. 그러나 용해조건(시간, 용매 및 온도)에 따라 용기로부터의 침출되는 Si의 양(수 ppm 이상)이 증가하고 용해용액의 방치기간이 길 수록 그 양이 증가하므로 정확한 양의 산출은 어려웠다.

6 M HNO ₃ -0.05 M HgNO ₃		4 M HCl + 10 M HNO ₃	
Si(잔유물)	Si(용해)	Si(잔유물)	Si(용해)
95.3%	4.7%	97-99.3%	0.7-3%

3.2 재침전 불용성잔유물의 제거

상기의 여러 하나로핵연료의 용해용액을 이온교환크로마토그래피를 위하여 취하여 건조시키고 염산에 녹이면 용해용액 중에 용해된 실리카가 재침전되어 불용성잔유물로 남았다. 이 불용성의 실리카는 시료용해를 어렵게 하고 유속변화 및 분리관 막힘현상 등 이온교환분리를 방해하였으

로 시료용액으로부터 효과적으로 제거하기 위한 산처리를 필요로 하였다. 불산과 질산의 혼산사용은 불산만을 사용할 때보다 장점을 가지지 못하였다.

핵연료용액에 Nd를 첨가하고 불산 처리에 따른 Si의 제거율과 Nd의 손실율을 측정하였다. 불산 처리에 따른 Nd의 손실을 조사하였을 때 처리횟수가 증가할 수록 손실율이 증가하였으며 성분손실없이 실리카의 전량제거는 어려웠다. 핵연료용해용액(6 M HNO_3 -0.05 M HgNO_3 및 6 M HNO_3)의 10배 희석용액에 Nd 표준용액을 일정량 가하고 3회 불산-염산처리(불산과 염산 2 mL씩 가하고 증발건조)한 다음 Si와 Nd를 정량하여 Si의 제거율과 Nd의 손실율을 계산한 결과 아래와 같았다.

6 M HNO_3 -0.05 M HgNO_3		6 M HNO_3	
Nd 손실율(%)	Si 제거율(%)	Nd 손실율(%)	Si 제거율(%)
7.4	99.0	4.4	99.2

반면 희석하지 않은 용해용액을 3회 불산-염산 처리하였을 때 Nd 손실율은 40.8%로 나타났으며 희석용액보다 훨씬 컸다. 별도의 미량의 Nd, 100 ng과 200 ng을 Teflon 비이커에 담아 2회 불산-염산처리하고 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)로 정량하였을 때 평균 Nd 손실율은 각각 50%와 42%로 나타났다. 반면 핵연료용액을 1회(2 mL) 불산 처리만 하였을 때 Si의 제거율은 99% 이상이고 Nd의 손실율은 5% 이하이었다. 따라서 불산-염산처리는 불산 처리보다 좋지 못하며 1회의 불산 처리가 가장 효과적으로 생각되었다.

3.3 이온교환분리에 따른 Hg 및 Al의 간섭

3.3.1 U 분리에 대한 Hg의 간섭

2)의 용해방법에 의한 용해용액은 다량의 Hg를 포함하므로 시료용액을 분리하는 과정에서 1차 음이온교환수지에 거의 전량 흡착하였다. 그러나 1차 이온교환수지로부터 12 M HCl -0.1 M HI 용액(사용후핵연료의 Pu 용리액)으로 씻고 이어 0.1 M HCl 용액으로 U를 용리하는 과정에서 Hg가 상당량 함께 용출하였다. 사용후핵연료의 경우 U를 Pu으로부터 순수하게 분리하지 않으면 U 동위원소는 Pu 동위원소(Pu-238)의 간섭을 받는다. 따라서 본 음이온교환 분리과정에 따라 핵연료 용액으로부터 U과 Pu 및 Nd를 분리할 경우 Hg는 Pu과 Nd의 순수한 분리에는 크게 영향을 미치

지 않으나 U의 분리에는 방해할 것으로 판단되었다. 반면 핵연료용액의 산처리과정에서 최종 왕수 4 mL로 처리하였을 때 $[Hg \rightarrow Hg(II)]$, U 용리액 중에 용출되는 Hg의 양을 0.2% 까지 줄일 수 있었다. 그러나 혼산으로 용해하는 방법은 Hg를 사용하지 않으므로 Hg 간섭에 대한 우려가 없다.

3.3.2 Nd 분리에 대한 Al의 간섭

U_3Si/Al 사용후핵연료는 피복관(Al)이 핵연료로부터 분리되지 않으며 용해장치 내에서 같이 용해된다. 핵연료용해용액은 다량의 Al을 포함하므로 연소도측정에 필요한 핵분열생성물 지표원소의 분리를 방해하는 것으로 알려졌다[2]. 또한 사용후핵연료는 연소도에 따라 핵분열생성물의 양이 다르고 분석에 적합한 시료를 준비해야 하므로 다른 양의 Al을 포함하는 시료들의 분리거동을 검토해야 한다. 본 실험에서 핵연료용액 시료 중의 다량의 Al은 1차 음이온교환분리에서 12 M HCl 용리액으로 다른 핵분열생성물원소와 함께 용출하였다. 여러 핵분열생성물원소들로부터 Nd를 분리하는 2차 음이온교환 분리에서 Al은 가장 빨리 용출하지만 다른 성분원소들의 분리를 방해하는 것으로 나타났다. 여러 농도의 Al을 포함하는 핵연료시료용액에 8종의 핵분열생성물원소(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Sr)를 포함하는 시료를 준비하여 2단계 음이온교환분리를 하였다. 2차분리과정에서 loading 용액(0.8 M HNO_3 -99.8% CH_3OH) 1 mL로 분리관을 씻어주고 용리액[0.04 M HNO_3 -99.8% $MeOH$ (1:9)] 20 mL로 용리하였을 때 성분원소들의 회수율은 표 1과 같이 나타났다. 시료용액 중에 포함된 Al 양이 많을 수록 용리되는 원소들의 양도 감소하였다. 표 2에는 Loading 용액 3 mL로 분리관을 씻어주고 성분원소들을 분리하였을 때의 회수율을 나타내었다. 그 결과 Nd를 포함한 모든 원소들이 시료 중의 Al 양과 관계없이 비슷한 값을 보였으며 이 결과는 loading 용액 3 mL로 씻어줄 때 성분원소들의 용리분포에는 영향을 주지 않으면서 회수율에 영향을 미치는 Al의 간섭을 상당히 줄인다는 것을 보여준다.

3.3.3 Nd 및 핵분열생성물의 용리분포

3가지 핵연료용해용액(A, B, C)과 모의핵분열생성물원소를 포함하는 시료들로부터 핵분열생성물 원소의 용리는 다량의 Al의 영향을 받지만 전반적으로 비슷한 분포를 보였으며 다른 희토류 동종 원소(Sm 및 Ce)로부터 Nd의 순수한 분리가 가능하였다. 핵연료시료 중의 Al 양에 따라 Nd의 용리분포가 변하는지 알기 위하여 다른 양의 Al(580, 1160, 1740 및 5800 μg)을 포함하는 핵연료시료용액 4개를 준비하고 여기에 15종의 핵분열생성물원소(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Sr, Ba, Zr, Cs, Ru, Rh, Pd 및 Mo) 각각 100 μg 을 첨가시켰다. 2단계 연속적 음이온교환분리로 각 성분원소

를 용리하였으며 Nd 만의 용리분포변화를 검토하였다. 그 결과 시료용액 중의 Al양이 10배 차이를 보여도 Nd의 용리곡선은 크게 변하지 않았다. Loading 용액의 세척량에 따라 성분원소의 분리수율은 변하지만 용리곡선은 크게 변하지 않았다. 반면 Nd보다 늦게 용리되는 Ce과 Pr은 시료용액 중의 Al과 핵분열생성물원소의 양 및 유속에 따라 다소 영향을 받는 것으로 판단되었다. 그림 2은 알루미늄 580 μg 을 포함하는 핵연료시료용액에 15종의 핵분열생성물원소를 첨가하여 만든 시료를 2단계의 연속적 음이온교환분리과정에서 2차 음이온교환분리에 대한 용리곡선을 나타내었다. 용리에 앞서 loading 용액 3 mL로 씻어주었을 때 Al과 Cs이 각각 94%와 100% 용출하였다. 용리용액으로 용리하였을 때 대략 11 mL 부근에서 Nd는 최대값을 보였다. 따라서 실제 $\text{U}_3\text{Si}/\text{Al}$ 사용후핵연료의 연소도측정에 필요한 순수한 Nd의 분리는 9-13 mL 부분의 용리액을 취하는 것이 효과적으로 판단되었다. 이상의 예비실험을 바탕으로 $\text{U}_3\text{Si}/\text{Al}$ 사용후핵연료의 연소도측정에 적용하기 위하여 도출한 전반적인 2단계의 연속적 음이온교환분리 도해는 그림 3과 같다.

4. 결론

이상의 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) $\text{U}_3\text{Si}/\text{Al}$ 사용후핵연료는 본 실험의 용해장치를 이용하여 4 M HCl + 10 M HNO_3 용액으로 효과적으로 용해할 수 있었다.
- 2) $\text{U}_3\text{Si}/\text{Al}$ 사용후핵연료로부터의 과량의 알루미늄에 의한 화학적 분리에서의 간섭은 2차 음이온교환분리에서 용리 전 세척액으로 제거할 수 있었다.
- 3) 본 실험에 의하여 확립된 분리조건을 이용하여 $\text{U}_3\text{Si}/\text{Al}$ 사용후핵연료로부터 U, Pu 및 Nd를 순수하게 분리할 수 있었다.

참고문헌

1. ASTM E 321-79(Reapproved 1985), vol. 12.02, 135 (1987)
2. W. Smulek and M. Borkowski, J. Radioanal. Chem., **31**, 31 (1976)
3. W. Smulek and T. Zelenay, IAEA/PP/S/P/337, 119 (1972)
4. R. M. Cassidy et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. Art., **139**(1), 55 (1990)
5. H. Kim et al., J. Nucl. Sci. Tech., **33**(7), 527 (1996)
6. J. S. Kim et al., J. Korean Nucl. Soc., **21**(4), 277 (1989)

Table 1. Recovery of elements using 1 mL of 0.8 M HNO₃ in 99.8% CH₃OH for washing

Content of Al in sample (μg)	Recovery(%)					
	Al	Eu	Sr	Gd	Sm	Nd
580	83,9	92,0	92,2	99,9	108,6	88,4
1160	74,0	80,7	80,9	88,2	97,8	86,7
1740	82,0	80,0	83,4	83,2	94,9	80,0
5800	75,1	78,3	78,6	79,0	88,2	80,4

Table 2. Recovery of elements using 3 mL of 0.8 M HNO₃ in 99.8% CH₃OH for washing

Content of Al in sample (μg)	Recovery(%)					
	Al	Eu	Sr	Gd	Sm	Nd
580	94,2	99,6	97,6	100,7	100,9	95,1
1160	93,3	102,5	99,9	98,6	101,5	95,7
1740	93,5	102,1	99,4	100,4	102,5	93,5
5800	94,0	102,2	98,1	98,9	99,0	94,9

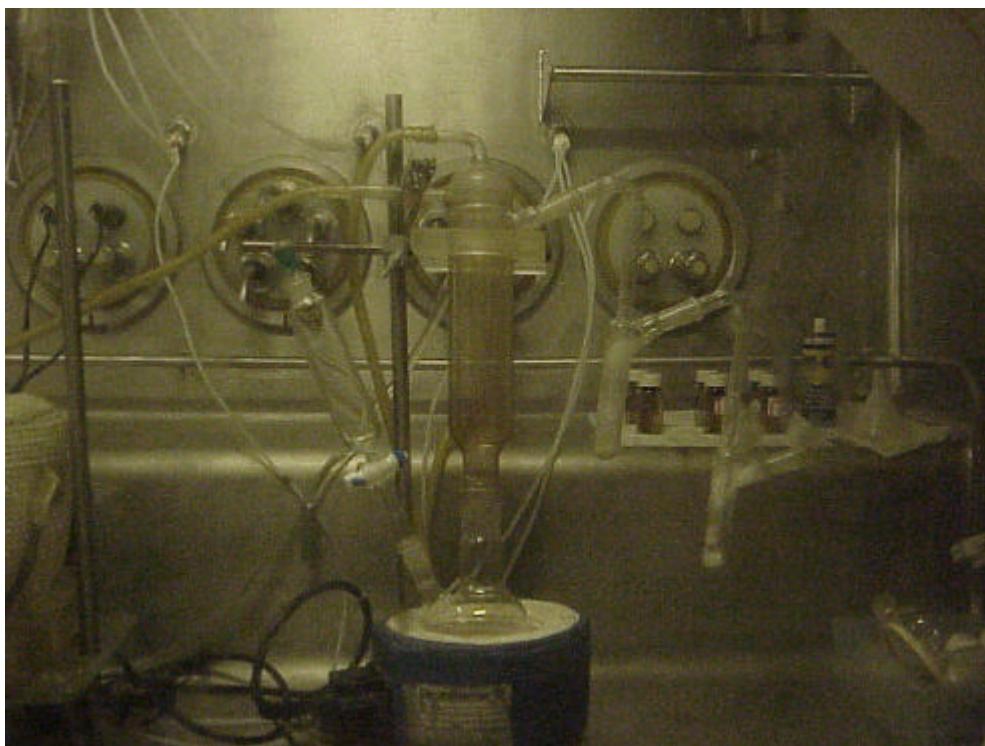


Fig. 1. Dissolution apparatus for U_3Si/Al spent fuel

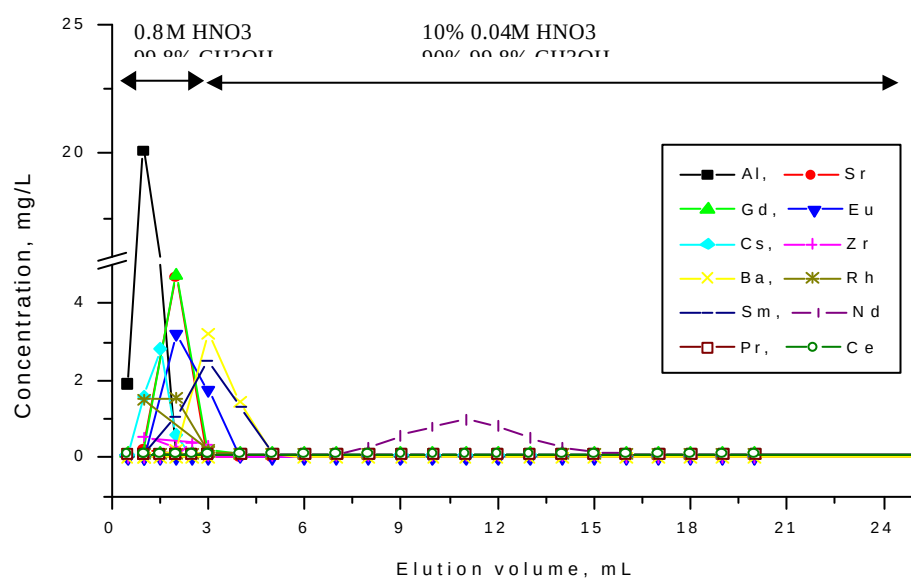


Fig. 2. Elution curve for simulated U_3Si/Al fuel containing 580 ug Al

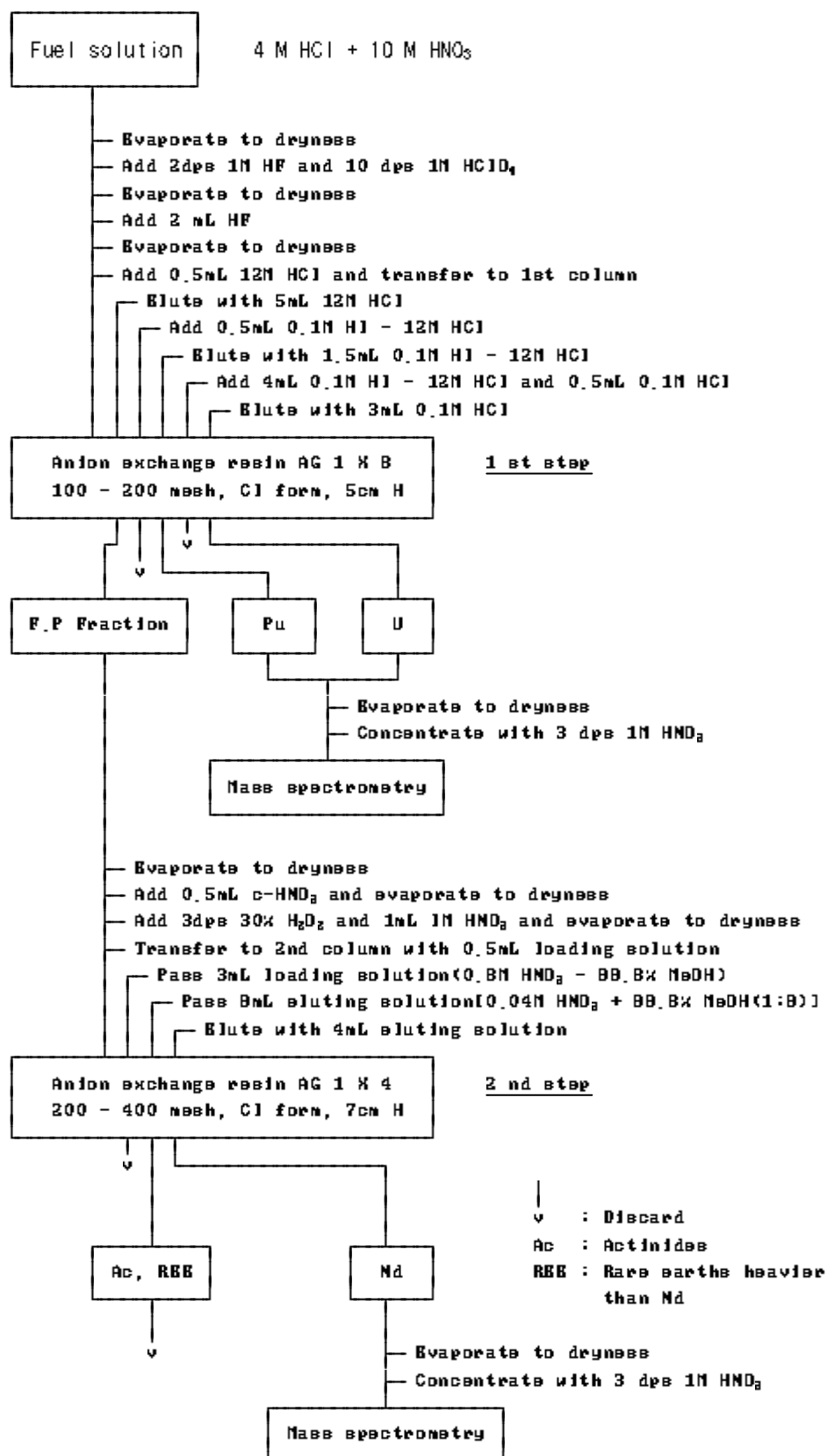


Fig. 3. Analytical Scheme for U, Pu and Nd Separation.