

사용후핵연료 질산용해 용액 중 Mo,Ru,Rh,Pd,Tc 화합물 특성

Characterization of Mo,Ru,Rh,Pd,Tc compounds  
in Nitric Acid Dissolved Solution of Spent Fuel

김종구 · 박순달 · 하영경 · 김정석 · 김원호

한국원자력연구소, 원자력화학연구팀  
대전광역시 유성구 덕진동150

요 약

사용후핵연료의 질산 용해 용액 중 발생하는 불용성잔유물을 다공성 소결유리 (fritted glass, 0.1  $\mu$  m pore) 거르개로 회수하여 거르개 표면에 걸러진 불용성잔유물의 형태 및 조성을 SEM, EPMA를 이용하여 측정하였다. 본 연구에서 대상으로 한 사용후핵연료 용해 용액은 연소도가 18.1 - 40 GWd/MtU 범위에 있는 PWR 사용후핵연료 시편들을 90°C, 1:1 질산에서 10시간 처리한 후 28개월 방치한 것들이었다. 측정된 불용성잔유물의 조성은 금속원소만을 고려할 때 Pd 원소만으로 구성된 1성분, Mo-Pd, Ru-Pd, Pd-Rh의 2성분, Mo-Ru-Pd의 3성분까지 다양하였으며 같은 성분계라도 각기 다른 조성특성을 보였다.

Abstract

Insoluble residues in 1:1 nitric acid dissolved solution of PWR spent nuclear fuels were collected on a fritted glass filter with 0.1  $\mu$  m pore diameter and were characterized by EPMA and SEM. The solutions used in the work were what have been stored for 28 months after dissolution for the burn-up measurement of spent fuels whose burn-ups were about between 18 - 40 GWd/MtU. The analyses of insoluble residues revealed various morphology and phases whose components are Pd, Mo-Pd, Ru-Pd, Pd-Rh and Mo-Ru-Pd, and showed different composition of the elements even in the same phase.

1. 서 론

연소도를 포함한 여러 목적의 화학측정 및 핵연료주기 공정과정에서 사용후핵연료를 용해하기 위하여 주로 질산이 사용된다. 그러나 사용후핵연료 내 “White inclusion” 으로 명명

되어[1, 2] 존재하는 Mo-Ru-Rh-Pd-Tc 성분인 금속화합물은 질산 용해 과정에서 완전하게 녹지 않거나, 재침전 화합물을 형성하여 측정결과 및 공정에 원하지 않는 결과를 초래할 수 있다[3]. 사용후핵연료내 불용성 금속화합물의 질산 중 용해거동 및 불용성잔유물 특성 연구는 근래 일본에서 사용후핵연료 내 희귀 금속인 Ru, Rh, Pd의 회수 연구에 관련하여 여러 연구팀이 수행한 바 있다[4~6] 본 연구에서는 연소도가 18.1 - 40 GWd/MtU 범위에 있는 PWR 사용후핵연료 시편들을 90°C, 1:1 질산에서 10시간 처리한 후 28개월 방치한 용액 중 발생한 불용성잔유물을 자체 고안한 거르개 housing에 장착한 다공성 소결유리 (fritted glass, 0.1  $\mu$  m pore) 거르개를 이용하여 회수하여 거르개 표면에 걸러진 불용성잔유물의 형태 및 조성을 SEM, EPMA를 이용하여 측정하였다. 결과적으로, 용해 후 오랜 기간 (28개월) 이 경과한 사용후핵연료 질산용해 용액중에는 금속원소만 고려할 때 Pd 원소만으로 구성된 1성분, Mo-Pd, Ru-Pd, Pd-Rh의 2성분, Mo-Ru-Pd의 3성분까지 다양한 불용성잔유물 화합물이 존재함을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1 사용한 사용후핵연료 용해용액

화학적 측정 방법에 의해 연소도가 16.2, 27.8, 30.7, 36.4, 38.4 MWd/MtU인 PWR 사용후핵연료 (3.21% U-235; 냉각시간 11년)시편을 1:1 질산에 각각 12.2, 14.9, 16.5, 15.7, 11.1 mg/ml의 농도가 되도록 취하여 90°C에서 10시간 용해 처리한 후 28개월 경과 된 용액을 사용하였다.

### 2.2 실험방법

2.2.1 불용성잔유물을 회수하기 위한 장치로, disc형태의 다공성 소결유리 (fritted glass, 0.1 $\mu$  m pore)를 장착한 거르개장치를 자체 고안하였다(Fig. 1.).

2.2.2 Hot cell 내에 거르개 장치를 설치하고, 사용후핵연료 용해 용액을 500 $\mu$  l 정도를 취하여 거르개를 통하여 불용성잔유물을 회수하였다.

2.2.3 거르개 표면에 걸러진 불용성잔유물의 조성을 EPMA로, 형태를 SEM으로 측정하였다.

## 3. 불용성 잔유물의 조성 및 형태 측정 결과

**3.1 연소도 16.2 GWd/MtU** : 표면에서 불용성잔유물을 찾기가 쉽지 않았고, 유일하게 0.1- 0.2 $\mu$  m 크기의 알갱이 형태인 Mo-Ba(26-74 wt%)의 2 성분계 화합물을 발견할 수 있었다(Fig. 2-a).

**3.2 연소도 27.8 GWd/MtU** : 조성이 Pd-Ru(87-13 wt%), (89-11 wt%), Pd-Rh(92-8 wt%), Mo-Ru-Pd(71-24-6 wt%)들이 여러 조성의 불용성잔유물을 발견하였다. 그 형태는

무정형의 침적물 형태(Fig. 2-b) 또는 1~2 $\mu$  m 크기의 알갱이 형태(Fig. 2-c, d)를 보였다.

**3.3 연소도 30.7 GWd/MtU** : 무정형의 침적물 형태(Fig. 3-a)만이 발견되었으며, 조성은 모두 금속 원소 만을 고려할 때 Pd의 단일 성분만이 측정되었다.

**3.4 연소도 36.4 GWd/MtU** : 무정형의 침적물 형태(Fig. 3-b)만이 발견되었으며, 이들은 모두 Mo-Ru-Pd의 삼성분계이지만 그 조성은 각기 달랐다. 측정된 조성(wt%)을 열거하면 Mo-Ru-Pd 순서로 (16-25-59 wt%), (15-26-59 wt%), (25-50-25 wt%), (24-53-23 wt%) 들이었다.

**3.5 연소도 38.4 GWd/MtU** : 발견한 불용성잔유물의 형태는 대부분 무정형의 침적물의 형태로(Fig. 3-c), 그 조성은 대부분 Pd의 단일성분이었지만, Pd-Mo(92-8 wt%), Mo-Ru-Pd(20-72-8 wt%)의 여러성분 조성도 발견되었다. 특이하게 크기가 100 x 50  $\mu$  m 에 이르는 각진 조각형태(Fig. 3-d)도 발견되었는데 Pd의 단일상으로 확인되었다.

#### 4. 고찰

연소도가 비교적 낮은 18.1 GWd/MtU 용액의 경우 SEM 및 EPMA에 의하여 거르게 표면상 불용성 잔유물을 찾기가 쉽지 않았으나, 유일하게 작은알갱이 형태의 Mo-Ba(26.1-73.9 Wt%)을 발견하였다. 이는 산화물로 핵연료 연소 중에 형성되어 이차상을 이루는 것으로 알려진 perovskite상의 Ba(U,Pu,Zr,RE,Mo)O<sub>3</sub> 화합물이 미처 다 용해되지 못한 잔유물로 추정된다 [7]. 연소도가 27.8 GWd/MtU 용액부터 1~2 $\mu$  m 크기의 알갱이 또는 무정형의 침적물 형태의 불용성잔유물들을 확인할 수 있었다. 이들 불용성잔유물의 조성은 금속원소 만 고려할 때 Pd 원소로만으로 구성된 1성분, Ru-Pd, Pd-Rh, Mo-Pd의 2성분, Mo-Ru-Pd의 3성분까지 다양하였으며, 같은 성분계 일지라도 각기 다른 조성특성을 보였다(Table 1). 참고로 Table 2는 우리의 핵연료시편에 근사한 연소도, 냉각시간에 따라 생성되는 불용성잔유물 구성원소들의 조성을 ORIGEN CODE로 계산한 결과이다. 계산결과를 보면 연소도에 따라 각 조성원소들의 함유량이 증가하였고, Mo, Ru, Pd, Tc, Rh의 순서로 조성이 큼을 알았다. 그러나 우리의 실험에서 발견한 불용성잔유물의 조성의 측정값은 계산값과 비교할 때 관련성을 찾기가 어려웠다. Pd 원소가 주성분인 무정형 침적물의 발견 빈도가 높았으며, 크기가 100x50 $\mu$  m에 이르는 특이한 조각형태 Pd 잔유물도 발견되었다(Fig. 3-d). 상대적으로 핵분열생성비가 높은 Mo, Ru 보다 Pd가 주성분인 잔유물이 많이 발견되는 것은 Mo-Ru-Rh-Pd-Tc 불용성합금들의 용해후 Pd의 질산 중 반응성 때문으로 보인다. 즉 Pd은 질산중에서 가수분해 혹은 밝혀지지 않은 어떤 반응을 거쳐 용해도가 적은 화합물을 생성하는 것으로 생각된다. Mo-Ru-Rh-Pd-Tc 불용성합금들의 용해후 재침전 현상은 Mo-Tc-Ru-Rh-Pd의 oxide hydrate의 화합물이 가수분해 및 방사선의 영향에 의한 것으로 설명된바 있다[7]. 상대적으로 적지 않은 양이 생성되어 Mo, 백금족 원소들과 white inclusion을 이룬다고 알려진 Tc은 측정되지

않았다. 이는 질산 용액 중 핵연료의 연소 중 생성된 불용성합금들이 질산 처리과정 혹은 저장(28개월)되어 있는 동안 거의 용해되고 Tc은 재침전물에 포함되지 않은 결과로 예상된다.

## 5. 결 론

본 연구를 통하여 고방사성인 사용후핵연료 용해 용액 중 존재하는 불용성잔유물의 형태 및 조성을 직접 측정할 수 있는 기술을 확보하였다. 사용후핵연료의 용해 용액을 장기간 저장하는 경우 1:1 질산조건에서 Mo-Ru-Rh-Pd-Tc 불용성화합물들은 시간이 감에 따라 거의 용해되고 Pd이 주성분인 새로운 불용성 화합물들이 생성됨을 확인하였다.

## 후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

## 참고 문헌

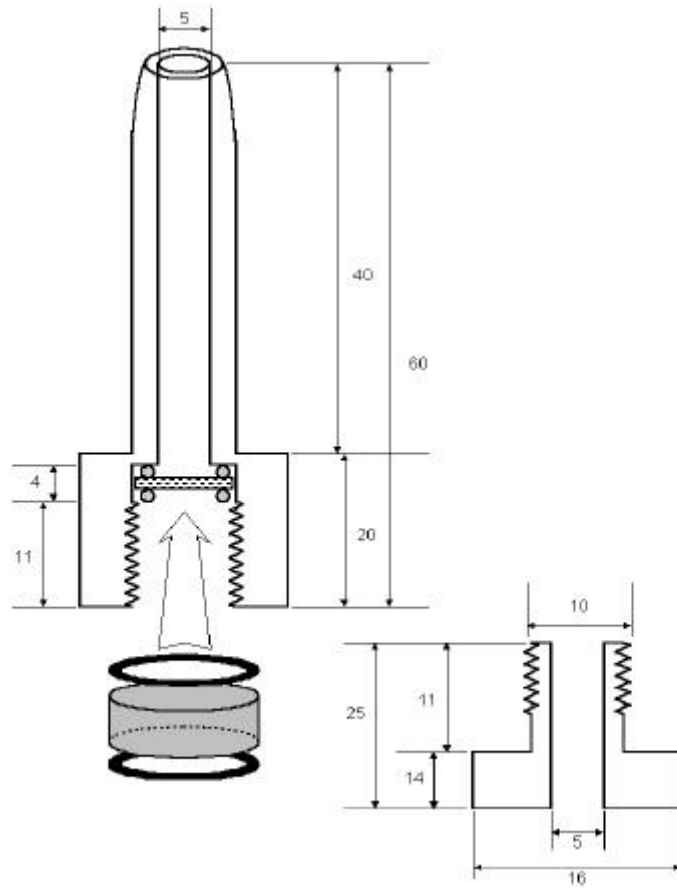
1. B. M. Feffery, "Microanalysis of Inclusions in Irradiated  $UO_2$ ", *J. Nuclear Materials*, **22**, 33-40 (1967).
2. J. I. Bramman, R. M. Sharpe, D. Thom and G. Yates, "Metallic Fission- Products in Irradiated Oxide Fuels", *J. Nuclear Materials*, **25**, 201-215 (1967).
3. T. Adachi, M. Ohnuki, et al, "Dissolution study of spent PWR fuel: Dissolution behavior and chemical properties of insoluble residues", *J. of Nuclear Materials*, **174**, 60 (1990).
4. T. Matsui, M. Ohkawa, R. Sasaki and K. Naito, "Dissolution of the simulated fission-produced Mo-Ru-Rh-Pd alloys in boiling nitric acid solution", *J. Nucl. Mat.*, **200**, 11-15 (1993).
5. K. Naito, T. Matsui, H. Nakahira, M. Kitagawa and H. Okada, "Recovery and mutual separation of noble metals from the simulated insoluble residue of spent fuel", *J. Nucl. Mat.*, **184**, 30-38 (1991).
6. T. Adachi, T. Muromura, H. Takeishi and T. Yamamoto, "Metallic Phases Precipitated in  $UO_2$  Fuel, II. Insoluble Residue in Simulated Fuel", *J. Nuclear Materials*, **180**, 81-87 (1988).
7. H. Kleykamp, "The Chemical State of Fission Products in Oxide Fuels at Different Stages of the Nuclear Fuel Cycle", *Nuclear Technology*, **80**, 412-422 (1988).

**Table 1. Composition of insoluble residues measured by EPMA.**

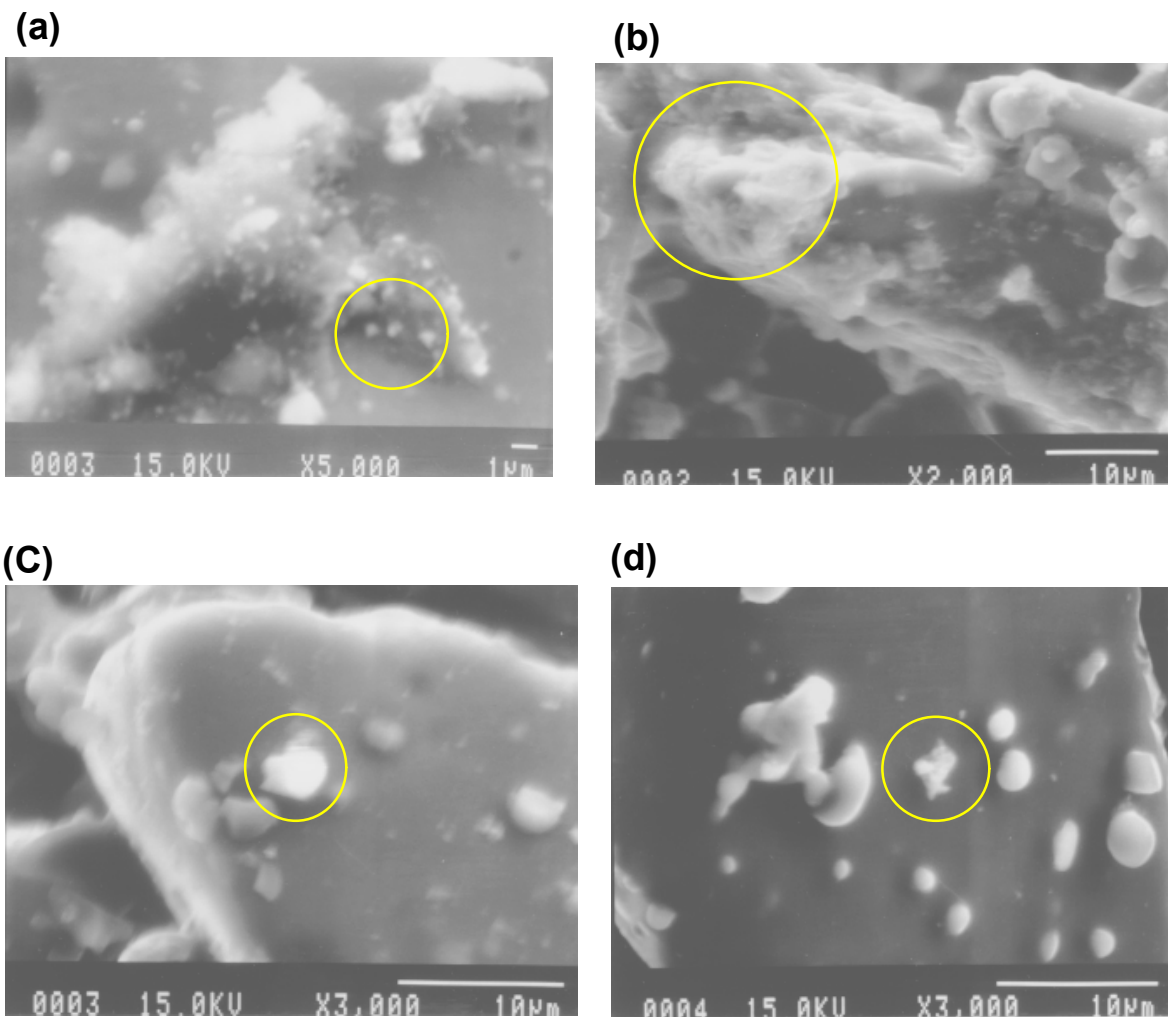
Burn-up (GWd/MtU)	Compounds found		
	(Composition, Wt %)		
16.2	Mo-Ba (26-74)	-	-
27.8	Pd-Ru (87-13), (89-11)	Pd-Rh (92-8)	Mo-Ru-Pd (71-24-6)
30.7	Pd (100)	-	-
36.4	-	-	Mo-Ru-Pd (16-25-59), (15-26-59) (25-50-25), (24-53-23)
38.4	Pd (100)	Pd-Mo (92-8)	Mo-Ru-Pd (20-72-8)

**Table 2. ORIGEN code calculation of the composition for the elements measured in insoluble residues filtered.**

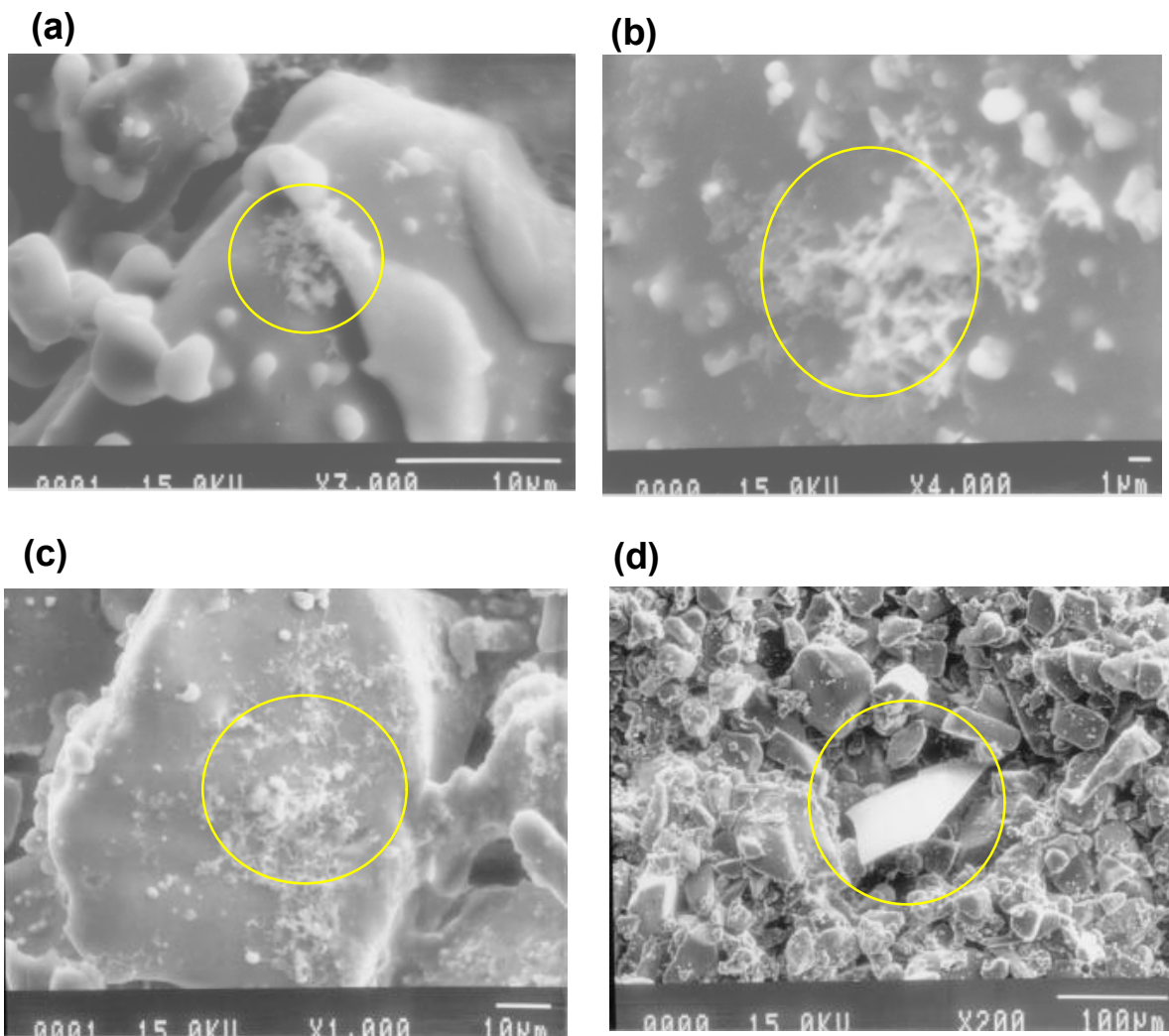
burn-up (MWd/Mt)	Mo	Ru	Pd	Tc	Rh	Ba
	g/UO <sub>2</sub> kg					
20,000	2.049	1.229	0.625	0.491	0.305	1.038
25,000	2.548	1.581	0.883	0.603	0.371	1.309
30,000	3.041	1.947	1.177	0.709	0.430	1.585
35,000	3.530	2.330	1.507	0.810	0.483	1.866
40,000	4.014	2.728	1.869	0.905	0.530	2.150



**Fig. 1. Fritted glass filter(0.1  $\mu\text{m}$ ) and acryl housing.**



**Fig. 2. Insoluble residues filtered from the dissolution of PWR fuels. (a) Mo-Ba compound; burnup: 16.2 GWd/MtU, (b) Rh-Pd compound; 27.8 GWd/MtU, (c) Ru-Mo-Pd compound; 27.8 GWd/MtU, (d) Ru-Pd compound; 27.8 GWd/Mt U**



**Fig. 3. Insoluble residues filtered from the dissolution of PWR fuels. (a) Pd compound; burnup: 30.7 GWd/t, (b) Mo-Ru-Pd compound; 36.4 GWd/MtU, (c) Pd compound; 38.4 GWd/MtU, (d) Pd compound; 38.4 GWd/MtU**