

2001 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

사용후핵연료 차세대 저장을 위한 금속전환체 중의  
성분원소 분리 및 분석

Separation and Analysis of the Elements  
in the Conversion Uranium Metal for the New Age Spent Fuel  
Storage

박용준, 표형열, 지광용, 김원호

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

사용후핵연료 차세대 저장기술개발연구를 위한 모의 사용후핵연료 분말중 염화물 전환에 대한 실험적 검증을 위해 공정상의 물질수지 계량이 필요하다. 생성된 금속전환체를 구성하는 금속성분을 빠르고 안전하게 사용후 핵연료에 적용시 방사성 폐기물 발생을 최소화 할 수 있도록 분석방법을 선택하였다. 본 연구에서는 시료를 왕수로 용해후 일부 용액은 0.5M-HCl 용액으로 액성 전환시킨 후 양이온교환수지로 Mo와 백금족원소만을 분리하고 일부용액은 6M-HCl 상으로 한후 음이온 교환수지에 사용하여 우라늄과 타 원소들을 분리하여 Nd, Ce, La, Zr, Sr, Y, Ba 을 분석하였다.

**Abstract**

Chemical analysis of spent fuel Ingot material is essential for the experimental and theoretical studies on the chlorination of spent fuel to build up the design basis of the advanced spent fuel storage process. Three different analytical processes were performed in order to find a fast and safe method producing the least amount of radio-active wastes. Mo and the precious metals are separated from U matrix using an anion exchange resin which has been conditioned with 0.5M HCl. Nd, Ce, La, Zr, Sr, Y, and Ba are separated form the U matix using an cation exchange resin which has been conditioned with 6M HCl.

## 1. 서론

원자력발전소를 보유하고 있는 국가들은 이로부터 발생하는 사용후 핵연료를 발전소 내 저장시설 또는 소외 저장시설에서 장·단기적으로 그 나라의 후행 핵연료주기 정책에 따라 보관·관리한다. 연간 사용후핵연료의 발생량이 그다지 많지는 않지만 후행 핵연료주기 정책노선을 조기에 결정하지 못하여 그 장기관리 누적량이 증가하게 되는 국가들에 있어서는 관리방안의 선정이 기술적·경제적 문제로 인하여 어렵게 된다. 한국원자력연구소에서는 이에 대비하여 사용후핵연료 차세대관리 기술개발을 위한 연구를 추진중이다. 사용후핵연료 차세대관리 기술개발은 건식개질을 목표로 기술의 공정은 사용후 핵연료 집합체의 해체 및 절단, 고온산화법에 의한 탈피복과 사용후 핵연료 펠렛의 분말화, 사용후 핵연료 산화분말의 염화물 전환, 그리고 사용후 핵연료 염화물의 고온 용융환원으로 구성되어 있다.

본 연구는 사용후 핵연료 염화물의 고온 용융환원으로 생기는 금속성분중의 핵분열로 생성된 란탄족과 백금족의 정량을 위한 연구로서 사용후핵연료 차세대관리 기술개발연구를 원활히 지원하고 추후 유사시료분석을 가능하도록 하는데 그 목적이 있다. 알카리족 (Cs, Sr, Li, Ba), 백금족 (Pd, Ru, Rh), 란탄족 (Nd, Ce, La)을 주성분인 우라늄과 분리·분석하기 위하여 양이온교환수지 와 음이온교환수지를 이용하였다. 희토류와 백금족 원소들의 분석에 있어서는 주성분 원소에 비해 그 함량이 매우 작아 주성분 원소들이 스펙트럼 간섭현상으로 스펙트럼의 겹침과 바탕선 세기의 높임 등의 방해작용이 문제가 된다. 이러한 방해영향을 피하기 위하여 희토류 및 백금족 원소들로부터 주성분 원소를 분리하기 위한 추출방법<sup>1</sup>, 이온교환수지 방법<sup>2</sup>, 침전법<sup>3</sup> 등이 연구되었다. 높은 농도의 주성분 원소들로부터 희토류 원소들을 분리하는 과정에서 유의해야 할 사항은 어느 방법을 사용하더라도 모든 희토류 원소들은 정량적으로 유지되어야 한다는 점이다.

음이온교환수지를 이용하여 주성분인 우라늄과 다른 원소들을 분리하는 방법은 잘 알려져 있으며, ICP-AES를 이용하여 성분원소를 측정하는 경우에도 스펙트럼 방해<sup>4</sup>를 피하기 위해서 매우 유용하다. 리튬용융염 제조시 오염물질인 과량의 리튬과 알카리족은 물에 잘 용해된다는 성질을 이용하여 분리하거나, 음이온수지를 통과 후 암모니아수를 이용하여 알카리족과 다른 원소들을 분리하여 분석할 수 있다. 음·양이온수지를 병행사용할 경우에는 음이온교환수지<sup>5</sup>로는 란탄족을 양이온교환수지<sup>6</sup>로는 백금족을 분리할 수 있어 편리한 점이 있다. 그러나 실제 사용후핵연료로부터 전환된 금속전환체를 정량할 경우 높은 방사성을 띄고 있기 때문에 최소한의 시료를 취해야 할 필요가 있다.

본 연구에서는 과량의 우라늄과 분석대상 원소들을 혼합한 후 염산농도를 변화시켜 음·양이온교환수지를 이용하여 각각의 원소들의 분리정도를 알아봄으로써 최적의 분리조건을 얻었으며 최적조건에서 백금족, 란탄족, 그리고 알카리족 원소를 우라늄으로부터 분리하고 ICP-AES를 이용하여 정량하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

실험에 사용한 모의 사용후핵연료 분말은 Table 1과 같이 사용후핵연료를 구성하는 원소들 중에서 대표적인 원소들만을 포함하도록 몇 가지 시약들을 혼합하여 만들었다. 우선 우라늄의 초기 농축도 3.5%인 PWR 핵연료를 43,000 MWD/MTU로 연소시키고 이를 1년간 습식 냉각했을 때의 사용후핵연료의 조성을 ORIGEN 2 코드로 계산하여 원소 조성들 중에서 주기율표상의 IA쪽에서는 Cs을 대표원소로 하고, IIA쪽에서는 Sr을, IIIB쪽에서는 Zr을,

란탄계열에서는 Nd을, 악티늄계열에서는 U을, 그리고 VIII족에서는 Pd를 대표원소로 선택하여 계산한 조성비율에 따라 혼합하여 모의 사용후분말을 만든 후, 반응조건은 모의 사용후분말 124.09g, 반응온도 630-830°C, LiCl 첨가량 60-150g, 반응시간 1-4시간, 교반속도 1200rpm으로 알곤 가스(3.3mL/s) 분위기에서 우라늄을 환원시켜 고체금속시료를 얻었다.

회수율을 통한 실험방법 검증을 위해 사용한 각 성분원소의 용액은 Spex사의 ASSURANCE 1000 ppm용액들을 희석하여 사용하였다. 증류수는 Milli-Q 시스템을 통과한 3차 증류수 (18M $\Omega$ )을 사용하였다.

음이온수지는 Bio-Rad AG 1-X8, 200-400mesh (Cl<sup>-</sup> form) 수지관 (내경 0.7cm, 길이 10cm)를 사용하였으며, 양이온수지는 Dowex 50W, 200-400mesh (H<sup>+</sup> form) 수지관 (내경 0.7cm, 길이 10cm)를 사용하였다.

## 2.2 기 기

ICP-AES는 프랑스 Jobin Yvon사의 model JY 50 P (polychromator)와 model JY38 Plus (sequential type)를 사용하였고, 시료는 Grass Meinhard 분무기로 주입시켰다. ICP-AES의 기기측정조건은 Table 2에 요약하였다.

## 2.3 실험방법

### 2.3.1 시료 용해

금속전환체 시료를 일정량(0.7969, 1.0872, 1.0357g) 무게를 달은 후, 진한 질산 10mL를 첨가하여 질산 용해성분만 녹여내고 여과지를 이용하여 불용물질을 거른 후 침전물을 1000°C에서 회화 (잔량%: 4.53, 8.04, 4.22) 후 식히고 Li-flux 1g(LiBO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 1:1)을 가하여 잘 섞고 1000°C에서 용융시킨다. 용융된 것을 1:1 염산을 이용하여 용해 후 50mL로 묽히고 질산 용해성분과 용융시킨 것 중 Cs, Sr, Zr, Nd, U, Pd, Li 성분을 분석하였다.

### 2.3.2 1차 우라늄 분리실험

U-70mg, Cs, Sr, Pd, Zr 50 $\mu$ g, Nd 100 $\mu$ g을 포함한 용액을 염산 처리하여 6M-HCl상이 되도록 한다. 미리 준비한 음이온교환수지 관에 넣어 분리한다. 0.1M-HCL용액으로 흡착된 우라늄을 수지로부터 탈착시킨다. 우라늄이 탈착된 수지 관에 진한암모니아수를 통과 시켜 Pd를 탈착 시키고 수지관을 통과한 용액을 10mL로 묽혀서 성분원소의 회수율을 측정하였다.

### 2.3.2 2차 우라늄 분리실험

U 50mg과 Ru, Rh, Pd, Mo, Nd, Ce, Eu, La, Zr, Sr, Y, Ba, Li, Cs 각각을 100 $\mu$ g을 포함한용액을 준비한 후 증발·건고하고 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12M-HCl상으로 한 후, 각각을 음·양이온교환수지관을 각각 통과시켜 흡착농도를 알기 위하여 용액을 비커에 받은 후, 증발·건고하여 액성을 1M-HCl로 한후 Cs는 AAS로 그 외의 원소들은 ICP-AES를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

금속시료를 질산으로 용해 시킬때 질산과 급격한 반응을 일으키므로 질산용액을 시료에 서서히 첨가해야 했다. 시료 용해를 위하여 모의금속 전환체를 질산으로 용해 하였다. 질

산용해 후 용액을 거름종이로 거르고 무게를 달아 본 결과, 불용물이 평균 4.53 %로 나타났으며, 이들 불용물은 Li 용제를 이용하여 완전히 용액으로 용융시킬 수 있었다. Table 3에 나타난 바와 같이 용액 내 존재하는 미량성분의 ICP-AES 측정값은 주성분인 우라늄에 의한 분광학적 간섭에 의하여 분석결과가 제조시 첨가한 양에 비교하여 큰 차이를 보여 주었다. 이와 같이 우라늄이 과량으로 함유된 시료에 미량으로 존재하는 금속 원소들을 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광기로 정량하고자 할 때에는 주성분이 우라늄과 같은 매질에서 원자방출 분광법으로 미량원소들을 정량시에는 반드시 주성분으로부터 분리하는 과정을 거친 후 원자방출 분광법으로 측정해야 정확한 분석이 가능하다.<sup>10</sup>

용액 내 존재하는 주성분매질을 제거하기 위해 음이온교환수지를 이용하는 방법을 첫 번째로 고려하였다. 이를 위하여 금속전환체와 조성이 비슷하게 만든 우라늄용액을 제조하기 위해 우라늄 70mg과 Cs, Sr, Pd, Zr 50 $\mu$ g, Nd 100 $\mu$ g을 포함한 용액을 염산 처리하여 6M-HCl상이 되도록 하고 준비된 3개의 음이온교환수지 관을 통과시켜 우라늄과 팔라듐만을 흡착시켰다. 0.1M-HCL용액을 이용하여 흡착된 우라늄을 수지로부터 탈착시키고 진한 암모니아수를 이용하여 팔라듐을 탈착시켰다. 이와 같은 방법으로 음이온교환수지를 이용하여 분리 한 후 얻은 용액의 ICP-AES 측정에 의해 계산된 회수율을 Table 4에 나타내었다. Table 4에 나타난 바와 같이 Zr, Nd과 Sr은 6M-HCl를 이용하여 용리시켰을 경우 95 % 이상의 높은 회수율을 얻었으나, Pd은 음이온교환수지와 강한 결합을 하기 때문에 6M-HCl으로 용리시켜 탈착이 안되기 때문에 수지를 재생시키기 위해 사용되는 암모니아수를 이용하였지만 약 60%정도의 회수율을 보여주었다. 결과적으로 우라늄 매질에서의 팔라듐과 같은 백금족원소를 분리시키기 위해 양이온교환수지를 음이온교환수지와 병행하여 사용하였다.

양이온교환수지와 음이온교환수지를 병행으로 사용할 때 용리용액의 최적조건을 알아보기 위해 우라늄 50mg과 Ru, Rh, Pd, Mo, Nd, Ce, Eu, La, Zr, Sr, Y, Ba, Li, Cs을 100 $\mu$ g씩 포함한 용액을 준비하고 용리용액인 HCl의 농도를 0.5M부터 12M까지 변화시킬 때, 각 금속원소들이 회수율의 변화를 측정하고 Fig. 1 과 2에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 음이온교환수지를 이용하였을 때, Nd, Ce, Eu, La, Zr, Sr, Y, Ba, Li, Cs는 넓은 영역의 HCl 농도범위에서 우라늄으로부터 95%이상의 회수율을 보여 주었다. 그 외의 원소인 Ru, Rh, Pd, Mo는 양이온교환수지를 사용하여 분리가 가능하였다. Rh, Pd, Mo는 넓은 영역의 HCl 농도범위에서 우라늄으로부터 95%이상의 회수율을 보여 주었지만, Ru의 경우에는 낮은 농도의 HCl에서 더 높은 회수율을 나타내었다.

#### 4. 결론

사용후 핵연료 차세대 저장을 위한 모의 금속전환체중의 우라늄, 알카리족, 지르코늄, 백금족과 희토류들의 분석방법을 확립하였다. 우라늄과 백금족, 알카리족, 란탄족을 분리하기 위해서는 음·양이온교환수지를 병행 사용해야 하며, 백금족원소는 시료의 산도를 0.5M HCl로 한 후 양이온교환수지관을 이용하고, 우라늄과 란탄족, 알카리족 분리를 위해서는 시료용액의 산도를 6M-HCl로 한후 음이온교환수지관을 이용하여 시료중 주성분인 우라늄으로부터 분리가능함을 알 수 있었다. 본 연구를 통하여 모의 금속전환체에 포함하고 있는 원소들(U, Cs, Sr, Zr, Nd, Pd) 뿐만 아니라 실제 핵연료 속에 핵분열물질로 존재하는 Mo, Y, Ba, Rare earth, Ru, Rh등까지도 분석할 수 있는 기술을 확립하였다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. W.A.E. McBryde, *Analyst*, **80**, 503 (1955)
2. E. Blasius and D. Rexin, *Z. Anal. Chemistry*, **179**, 105 (1961)
3. G. V. Ramanaiah, *Talanta*, **46**, 533-540 (1998)
4. G. L. Moore, "Introduction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", Elsevier, Amsterdam, **8**, 1989.
5. ASTM, C696, Standard Methods, Nuclear-grade UO<sub>2</sub> powder and pellet, 151-196p.
6. Michael Leader "The periodic table for the chromatographs", John Wiley & Sons, New York, (1992) 28p
7. I. M. Kolthoff(editor), "Treatise on analytical chemistry" part II, Vol 8 (1963) 390p
8. I. M. Kolthoff(editor), "Treatise on analytical chemistry" part II, Vol 8 (1963) 435p (Schoeller, W. R. and A. R. Powell, The analysis of minerals and ores of the rare elements, 3rd ed., Hafner, New york, (1955))
9. Michael Leader "The periodic table for the chromatographs", John Wiley & Sons, New York, (1992) 26p
10. M. A. Floyd, R. W. Morrow and R .B. Farrar, *Spectrochemica Acta*, **38B**, 303(1983).

**Table 1. Composition of Simulated Spent Fuel Powder (M-12)**

Account elements	Typical elements	Calculated composition	Used compound	weight fraction(%)
<b>Cs, Rb</b>	Cs	0.0041	CsI	0.649
<b>Sr, Ba</b>	Sr	0.0031	SrO	0.297
<b>Zr</b>	Zr	0.0046	ZrO <sub>2</sub>	0.503
<b>La–Yb</b>	Nd	0.0133	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.512
<b>U–Cm</b>	U	1.000	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	95.489
<b>Pd, Ru, Rh</b>	Pd	0.0059	PdO	0.550

1) based on initial enrichment of 3.5% U-235, burn-up of 43 GWD/MTU, and cooling time of 1 year

**Table 2. Analytical Wavelengths used for the Determination of Metallic Elements**

Element	Wavelength, nm	Element	Wavelength, nm
Mo	202.030	Sr	421.552
Mo	204.598	Sr	407.771
Ru	240.272	La	379.478
Ru	245.644	La	408.672
Zr	339.198	Nd	401.225
Zr	343.823	Nd	430.358
Pd	340.458	Ce	418.666
Pd	363.470	Ce	413.765
Rh	343.489	Ba	455.403
Rh	369.236	Ba	493.409
Y	360.073	Eu	381.967
Y	371.030	Eu	412.970

**Table 3. Analysis Results of M-12 by ICP-AES without Separation**

	Conc. added	Conc. measured			Difference
	%	HNO <sub>3</sub>	fusion	total	%
U	98.0	94.6±2.0 %	2.5±0.4 %	97.1±2.04 %	0.9
Pd	0.59	0.12±0.03 %	6.3±0.5 ppm	0.12±0.03 %	79.7
Zr	0.45	0.07±0.01 %	2.5±0.2 ppm	0.07±0.01 %	98.4
Nd	1.29	0.14±0.02 %	6.3±0.4 ppm	0.14±0.02 %	89.1
Sr	0.03	71±2 ppm	0.6±0.03 ppm	71.6±2 ppm	76.3

**Table 4. Comparison of % Recovery using Ammonia Solution and 6M-HCl Solution**

	% Recovery					
	Elution by Ammonia solution			Elution by 6M-HCl		
	column-A	column-B	column-C	column-A	column-B	column-C
<b>Pd</b>	56	74	70	6	6	7
<b>Zr</b>	< 1	< 1	< 1	96	100	97
<b>Nd</b>	< 1	< 1	< 1	99	100	99
<b>Sr</b>	< 1	< 1	< 1	98	100	99

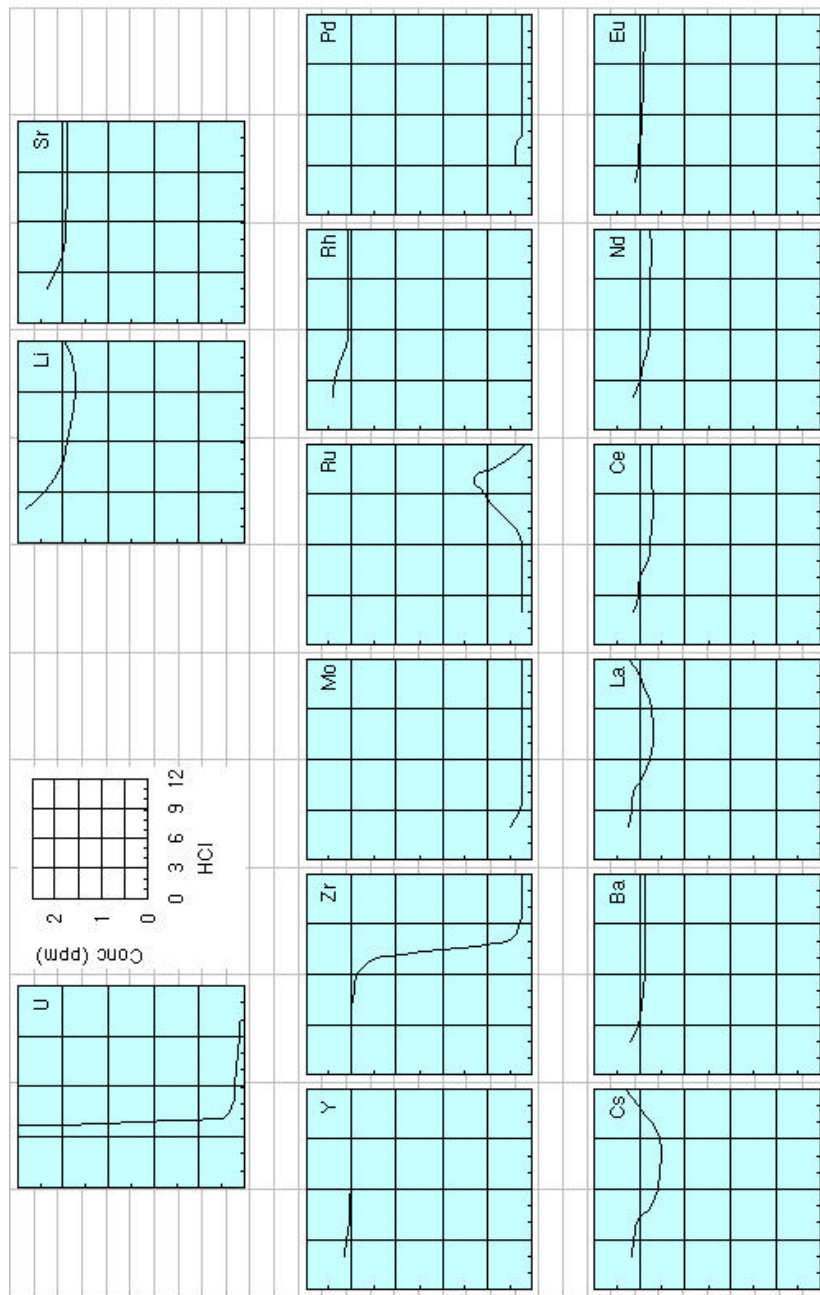


Fig. 1. Recovery Plot against the Concentration of Eluent(HCl) using Bio-Rad. AG 1×8 Anion Exchange Resin (200~400 mesh).



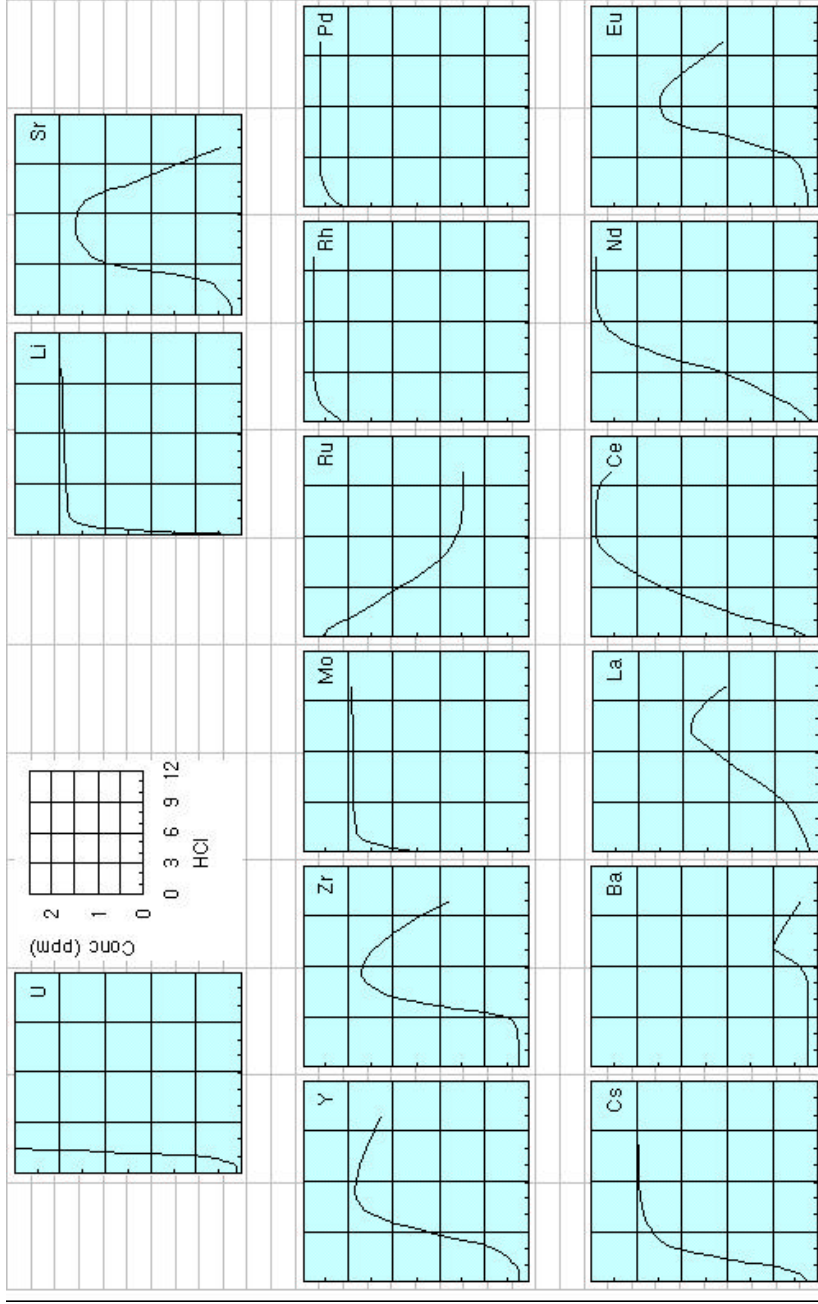


Fig. 2. Recovery Plots against the Concentration of Eluent(HCl) using Dowex 50×12 Cation Exchange Resin (200–400 mesh).