

PWR 사용후 핵연료 중 우라늄과 플루토늄의 전기화학적 정량

Electrochemical Determination of Uranium and Plutonium in PWR Spent Fuel

손세철, 김정석, 서무열, 이창현, 지광용, 김원호

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

가압경수로(PWR) 사용후 핵연료(Kori-1)에 포함된 우라늄과 플루토늄을 전기화학적 방법으로 정량하였다. 우라늄은 사용후 핵연료 용해용액을 직접 전위차 적정법으로 정량하였다. 플루토늄은 음이온 교환수지를 이용하여 플루토늄을 분리한 다음 조절전위전기량 적정법으로 정량하였다. 본 실험에서는 사용후 핵연료 중의 우라늄 및 플루토늄 정량과 관련된 몇가지 실험조건들에 대하여 검토하였다. 8~10 mg의 우라늄과 250~450 μ g의 플루토늄에 대한 정량결과의 정밀도(상대표준편차)는 각각 ± 0.4 %와 ± 0.3 %이었다. 적정 결과에서 얻은 Pu/U 비는 ORIGEN-S 코드로 구한 계산 결과와 비교하였으며, 사용후 핵연료의 연소도 예측에 적용할 수 있었다.

Abstract

Electrochemical methods were applied for the determination of uranium and plutonium content in samples of PWR spent fuel from Kori-1. Uranium was directly determined in the dissolver solutions of the spent fuel samples by potentiometric titration. Plutonium was separated on an anion exchange column and determined by the controlled-potential coulometric titration. In this study, we discussed some experimental conditions related to the determination of uranium and plutonium in PWR spent fuel samples. Precisions(relative standard deviation, *rsd*) for the determination of 8~10 mg uranium and 250~450 μ g plutonium were ± 0.4 % and ± 0.3 %, respectively. Pu/U ratios calculated from the experimental were compared with those of estimated values by ORIGEN-S code, and it was applied to the estimation on the burn-up measurement of PWR spent fuel.

1. 서론

핵연료 물질중에 포함된 우라늄과 플루토늄의 정량에는 질량분석법, 분광분석법 및 전기화학적 방법 등이 이용되고 있다[1]. 이들 방법중에서도 전위차 적정법[2-5]과 전기량 적정법[6,7] 등을 포함한 전기화학적 방법이 정량결과에 대한 정확도와 정밀도가 우수하여 비교적 많이 이용되고 있다. 특히 전기화학적 방법은 고방사성의 우라늄과 플루토늄 시료에 대한 정량에서와 같이 자동화 적정시스템의 사용이 요구되는 경우에 적용이 용이한 정량법이다.

전기화학적 정량법중에서 우라늄의 정량에 널리 이용되고 있는 방법은 Davies-Gray/NBL의 전위차 적정법[3]이다. 이 방법의 장점은 우라늄의 양을 충분히 포함하고 있는 모든 종류의 우라늄 물질에 대하여 적용이 가능하다는 것이다. Davies-Gray/NBL 적정법의 또 다른 장점은 사용 후 핵연료와 같이 여러 종류의 핵분열 생성물들이 포함된 우라늄 시료에 대해서도 이들 원소들에 의한 방해를 거의 받지 않고 정량할 수 있는 방법이라는 것이다.

핵물질중의 플루토늄 정량에 많이 이용되고 있는 전기화학적 방법은 전기량 적정법이다. 그 중에서도 조절전위전기량 적정법은 1940년대 초에 처음 소개된[8] 이후 여러 형태의 물질들에 대한 정량에 널리 적용되어 왔다. 이 방법의 장점은 다른 여러 전기화학적 정량법들 보다도 정량하고자 하는 물질에 대한 선택성이 좋으며, 소량의 시료에 대해서도 우수한 정확도와 정밀도를 갖는 정량결과를 준다는 것이다[9]. 조절전위전기량 적정법으로 플루토늄을 정량할 때, 플루토늄과 비슷한 산화/환원전위를 갖는 핵분열생성물 또는 부식생성물들이 간섭을 일으키는 경우이거나 PWR 사용후 핵연료와 같이 플루토늄 함량이 미량인 시료의 경우에는, 플루토늄을 정밀, 정확하게 분석하기 위해서 적절한 방법으로 플루토늄을 적정 전에 분리하는 것이 좋은 정량결과를 구하는 방법이 될 수 있다[10]. 사용후 핵연료로부터 플루토늄의 분리는 신뢰할 수 있는 분석결과를 얻기 위해서 뿐만 아니라 방사선 피폭으로부터 분석자의 안전을 위해서 필수적인 전처리 과정이 될 수 있다. 플루토늄은 침전법이나 용매추출법으로도 분리할 수 있지만, 분리과정이 복잡하여 glove box 내에서 수행하기에 어려움이 있고 회수율 또한 작기 때문에, 플루토늄의 분리 및 정제 방법으로는 일반적으로 음이온교환수지법이 적용되고 있다.

사용후 핵연료의 연소도(burn-up)를 측정하는 방법에는 U 또는 Pu를 정량하여 측정하는 방법과 특정 한 핵분열성 생성물의 농도를 측정하여 계산하는 방법 등이 있으며, 후자의 방법이 더 정확한 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 특정 핵분열성생성물로서 Nd-148을 정량하는 방법[11,12]으로 연소도를 계산하였다.

본 연구에서는 PWR 사용후 핵연료중(Kori-1)의 우라늄을 Davies-Gray/NBL 방법으로 정량하고 플루토늄은 음이온교환수지를 이용하여 분리한 다음 조절전위전기량 적정법으로 정량하였으며, Nd-148 방법으로 측정한 연소도를 바탕으로 전기화학적 방법으로 측정한 Pu/U 비를 나타냈다.

또한, 실험결과에서 얻은 연소도와 Pu/U 비를 ORIGEN-S 코드의 핵종 계산치를 이용하여 구한 연소도 및 Pu/U 비와 비교하였다.

2. 실험

2.1 시약

PWR 사용후 핵연료의 용해, 우라늄의 전위차 측정, 플루토늄의 분리 및 전기량 측정에 사용한 H_2NSO_3H , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $VO_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HF , $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $NH_2OH \cdot HCl$ 및 H_2O_2 등은 Aldrich 또는 Merck사의 G.R 및 A.C.S급 이었다. 플루토늄의 분리에는 BIO-RAD사의 AG MP-1 음이온 교환수지를 사용하였다. 우라늄 표준용액은 금속 우라늄 표준물(NBL CRM 112-A)을 최소량의 진한 HNO_3 에 용해한 후 1 M HNO_3 용액이 되게 희석하여 사용하였다. 플루토늄 표준용액은 산화플루토늄(ORNL, PuO_2 , $^{242}Pu = 99.93\%$)을 $HNO_3(1+1)-0.01$ M HF 혼산으로 용해한 후 제조하였다.

2.2 기기

우라늄의 전위차 측정에는 Titrator(Mettler DL70ES), Recorder(Epson SQ-850H), Balance(A&D HR60) 및 Titration cell로 구성된 전위차 측정시스템을 이용하였으며, 측정에 사용한 전극은 복합 백금전극(Mettler DL 140-SC)이었다. 플루토늄의 전기량 측정에는 Potentiostat/Galvanostat (EG&G PARC 263A), Digital coulometer (Scribner 279A) 및 Titration cell system(EG&G PARC 377A)으로 구성된 전기량 측정시스템을 이용하였다. 전기량 측정에 사용한 작업전극은 백금망 전극(EG&G PARC E0002)이었으며, 적용전위에 대응하는 기준전극은 포화 카로멜전극(saturated calomel electrode, SCE)이었다. 전위차 및 전기량 측정기기들은 glove box 외부에 설치하고 Titration cell은 glove box 내부에 각각 설치하여 실험자가 방사성 시료로부터 피폭을 방지할 수 있도록 하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 PWR 사용후 핵연료 용해 : PWR 사용후 핵연료는 Hot cell내에서 용해하였으며, 300~700 mg 정도의 사용후 핵연료 시료를 정확히 무게를 측정하여 취한 후 용해장치에 넣고 $HNO_3(1+1)$ 용액을 가한 다음 10시간 동안 환류하여 용해하였다.

2.3.2 플루토늄 분리 : 사용후 핵연료중의 플루토늄은 8 M HNO_3 매질에서 과산화수소를 사용하여 산화상태를 조절한 다음, AG MP-1(200~400 mesh) 다공성수지 컬럼에 흡착시키고 우라늄과 핵분열생성물들을 8 M HNO_3 용액으로 세척하고 0.02 M $NH_2OH \cdot HCl-0.5$ M HNO_3 용액으로 플루토늄을 용리하여 분리하였다.

2.3.3 우라늄 정량 : 우라늄의 양이 ~10 mg 정도가 되게 사용후 핵연료 용해용액을 무게측정

하여 정확히 취한 다음 Davies-Gray/NBL 전위차 적정법으로 적정하였다. 적정과정은 취한 시료 용액에 설��파민산 용액, 인산 및 2가 철 용액을 순서대로 가하여 6가 상태의 우라늄을 4가 상태로 환원시킨 다음 용액내에 남아 있는 과량의 2가 철을 몰리브덴 촉매하에서 HNO_3 를 가하여 선택적으로 산화시켰다. 이 용액에 종말점을 선명하게 하기 위하여 4가 바나듐 용액을 가한 후, 중크롬산 칼륨 표준용액으로 적정하였으며, 종말점은 전위차적인 방법으로 검출하였다.

2.3.4 플루토늄 정량 : 지지전해질 25 mL를 취하여 적정셀에 옮긴 다음 15 분간 아르곤 기체로 purging하여 용존산소를 제거하였다. +250 mV(vs. SCE)와 +900 mV(vs. SCE)에서 50 μA 의 전류가 얻어질 때까지 환원 및 산화반응을 각각 거친 후, +560 mV(vs. SCE)에서 30 μA 의 전류가 얻어질 때까지 환원시킨다. 3번째 단계에서 얻은 전체 전기량을 측정하여 blank 용액에 대한 바탕전기량 값으로 한다. 시료의 경우는 용리된 플루토늄 분리용액을 Hot plate 상에서 거의 건조 상태가 될 때까지 증발시킨 후 지지전해질 용액 25 mL를 이용하여 적정셀에 옮긴 다음 blank 용액에서의 경우와 같은 과정으로 전기량을 측정하였다. 시료중의 플루토늄 양은 시료용액에 대한 전기량 값에서 blank 용액에 대한 바탕전기량 값을 뺀 값으로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 우라늄 정량

사용후 핵연료 용해용액에 대한 적정을 수행하기에 앞서 우라늄 표준용액을 이용하여 적정결과에 미치는 시료용액의 산도, Fe(II)의 양, 우라늄의 양 및 중존이온들의 영향에 대하여 검토하고 모의 사용후 핵연료 용해용액에 대한 정량을 수행한 다음 실제 사용후 핵연료중의 우라늄을 정량하였다. Table 1에는 PWR 사용후 핵연료에 포함된 우라늄의 정량결과를 요약하였다. 시료는 사용후 핵연료 용해용액 일정량을 무게를 측정하여 취한 다음 적정하였다. 적정과정에서 용액내의 U(VI)는 Fe(II)의 강한 환원력에 의해 U(IV)로 쉽게 환원되며, U(IV)는 진한 인산매질 내에서 안정하다. 잉여의 Fe(II)는 Mo 촉매하에서 질산에 의해 Fe(III)로 산화된다. V(IV)는 종말점의 선명화를 위해 가하게 되며, 최종적으로 U(IV)는 Cr(VI) 표준용액으로 적정한다. Table 1에서 농도의 향으로 표시한 정량결과는 각각의 시료에 대하여 3~5 회씩 적정을 수행하여 평균값으로 표시한 것이다.

적정결과로부터 구한 사용후 핵연료중의 우라늄 함량의 계산결과를 Table 1의 마지막 난에 나타냈다. 시료의 번호가 클수록 실제 연소도가 높은 시료에 해당하며, 따라서 사용후 핵연료중 우라늄 함량도 작음을 알 수 있다. 시료 5에 대하여 우라늄 함량이 낮게 나타난 것은 사용후 핵연료 시편내에 핵연료의 절단시 포함된 것으로 생각되는 Zircaloy 등의 이물질이 있었기 때문으로 생각된다. 우라늄 적정결과에 대한 정밀도(상대표준편차)는 평균적으로 ± 0.4 %의 결과를 나타냈다.

이와 같은 정밀도는 적정에 사용한 우라늄 시료의 양이 작았기 때문인 결과와 적정시스템이 원활히 작동되지 못한 기기적 오차에서 기인된 것으로 보여진다. PWR 사용후 핵연료 용해용액에는 우라늄 뿐만아니라 우라늄이 연소하는 과정에서 발생한 핵분열 생성물도 함께 포함되어 있다. 사용후 핵연료중의 우라늄을 정량하기 전에 이들이 우라늄 정량에 영향을 주는가에 대하여 검토하였다. 사용후 핵연료중의 핵분열 생성물은 약 30여종의 원소로 구성된 핵종들이 포함되어 있는 것으로 알려져 있으며, 이들중 우라늄 정량에 영향을 줄 수 있을 것으로 생각되는 원소(Mo, Zr, Ce, Nd, Ba, Ag, Cs, Ru, Pd)들에 대한 영향을 검토하였다. 실제 사용후 핵연료중에 포함되어 있을 것으로 예상되는 핵분열 생성물의 양보다 경우에 따라 30~280배 정도 많은 양을 가한 표준 우라늄 시료용액을 각각 정량한 결과 이들이 우라늄 정량 결과에 주는 영향은 거의 없는 것을 알 수 있었다. 또한 핵분열 생성물들이 모두 포함된 모의 사용후 핵연료 용해용액에 대한 정량 결과도 이들이 포함된 용액이나 포함되지 않은 용액에 대한 우라늄 정량결과가 $\pm 0.6\%$ 내에서 일치하는 결과로 보아 사용후 핵연료중에 포함된 핵분열 생성물들은 우라늄 정량에 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

3.2 플루토늄의 정량

플루토늄에 대한 적정을 수행하기에 앞서 바탕용액에 대한 전기량 적정을 먼저 수행하였다. 그 결과 최종 단계(환원단계)에서의 전기량 측정값은 0.8~0.9 mC으로 이 값은 지지전해질에 대한 바탕전류 값으로는 만족할 만큼 낮은 값이었다. 플루토늄의 전기량 적정은 $\text{Pu(III)} \rightleftharpoons \text{Pu(IV)}$ couple의 산화환원반응 특성을 이용하였다. 이 특성은 플루토늄의 전기량 적정에 많이 적용되는 반응이다. 적정에 사용한 지지전해질은 1 M HCl 매질에 포화 AlCl_3 용액, Fe 용액(5 mg Fe/mL) 및 1.5 M sulfamic acid 용액을 각각 8 mL, 1 mL 및 8 mL 씩 첨가한 전해질을 사용하였다. 조절전위전기량 적정의 첫 번째 단계인 +250 mV(vs. SCE)에서 용액내의 Pu(IV) 와 Fe(III) 는 각각 Pu(III) 와 Fe(II) 로 환원되며, 두 번째 단계인 +900 mV(vs. SCE)에서는 Pu(III) 와 Fe(II) 가 Pu(IV) 와 Fe(III) 로 산화된다. 최종 한원 단계인 +560 mV(vs. SCE)에서는 Pu(IV) 만이 Pu(III) 로 환원되며 이때 전체 전기량을 측정하여 용액내 플루토늄의 양을 계산하였다. 사용후 핵연료 용해용액중의 플루토늄을 정량하기 전에 표준용액을 이용하여 미량의 플루토늄에 대한 정량범위를 측정하였다. 적정과정에서 플루토늄 표준물은 일정량을 무게측정하여 취한 다음 정량하였으며, 120~450 μg 범위의 플루토늄을 일정량씩 취하여 2회씩 적정하였다. Table 2에는 플루토늄 표준물에 대한 전기량 적정결과를 요약하였으며, 플루토늄의 양이 작은 경우(120 μg 인 경우)에서 이론적인 값과 적정결과 사이에 오차가 커지는 것을 알 수 있다. Fig.1에는 취한 플루토늄의 이론적인 값에 대해 적정결과를 도시하였다. Fig. 1에서 보여주는 바와 같이 취한 플루토늄의 양과 적정결과로 얻은 플루토늄의 양 사이에는 좋은 직선관계를 보여주고 있다. Fig. 1의 직선관계에 대한

통계적인 파라미터는 기울기 = 1.0002, 절편 = 1.0378 μg , 선형상관계수(r) = 0.9994이었다. Table 2와 Fig 1의 결과는, 본 실험에서 취하고자 하는 범위(250~450 μg)내의 플루토늄을 정량하는 경우에 100 %의 회수율을 얻을 수 있음을 의미한다. 사용후 핵연료 용해용액중의 플루토늄은 음이온 교환수지를 이용하여 분리한 다음 전기량 적정으로 정량하였다. 적정시 취한 플루토늄의 양은 250~450 μg 이 되도록 하였다. Table 3에는 전기량 적정법으로 구한 PWR 사용후 핵연료중의 플루토늄 농도와 함량을 나타냈다. 적정은 한 시료에 대해 2회씩 측정하여 평균값을 취하였다. 플루토늄 적정결과에 대한 정밀도(상대표준편차)는 평균적으로 ± 0.3 %의 결과를 나타냈다. 시료의 번호가 클수록 실제 연소도가 높은 시료에 해당하며, 따라서 연소도가 클수록 사용후 핵연료중의 플루토늄 함량도 많아지는 경향을 보여주고 있다.

3.3 우라늄 및 플루토늄의 정량결과와 연소도와 의 관계

Table 4에는 Nd-148 방법으로 측정한 각 시료에 대한 연소도와 적정법으로 구한 우라늄과 플루토늄의 양으로부터 계산한 Pu/U 비를 요약하였다. 시료의 연소도가 높아질수록 Pu/U 비도 따라서 증가하는 경향을 나타내고 있다. 실험적인 방법으로 측정한 연소도와 우라늄과 플루토늄을 전기화학적 적정법으로 정량하여 구한 Pu/U 비를 ORIGEN-S 코드의 핵종 계산치를 이용하여 구한 연소도 및 Pu/U 비와 비교하기 위해 Fig. 2에 도시하였다. 사각형으로 표시한 점들이 ORIGEN-S 코드로 계산한 결과이고 원으로 표시한 점들이 본 실험에서 구한 값들이며 두 결과들이 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 전기화학적 방법으로 우라늄과 플루토늄을 정량할 경우 두 실험결과로부터 PWR 사용후 핵연료의 연소도를 예측할 수 있음을 확인하였다.

4. 결론

가압경수로(PWR) 사용후 핵연료(Kori-1)에 포함된 우라늄과 플루토늄을 전기화학적 방법으로 정량하였다. 우라늄은 사용후 핵연료 용해용액을 직접 전위차 적정법으로 정량하였으며, 플루토늄은 음이온 교환수지를 이용하여 플루토늄을 분리한 다음 조절전위전기량 적정법으로 정량하였다. 8~10 mg의 우라늄과 250~450 μg 의 플루토늄에 대한 정량결과와 정밀도(상대표준편차, rad)는 각각 ± 0.4 %와 ± 0.3 %이었다. 적정결과로부터 Pu/U 비를 계산하였으며, 이 값은 사용후 핵연료의 연소도에 비례하여 증가함을 나타냈다.

실험적인 방법으로 측정한 연소도와 우라늄과 플루토늄을 전기화학적 적정법으로 정량하여 구한 Pu/U 비를 ORIGEN-S 코드의 핵종 계산치를 이용하여 구한 연소도 및 Pu/U 비와 비교하였으며, 두 방법에 의한 결과들이 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 전기화학적 방법으로 우라늄과 플루토늄을 정량할 경우 두 실험결과로부터 PWR 사용후 핵연료의 연소도를 예측할 수 있음을 확인하였다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

1. M.V. Ramaniah, P.R. Natarajan, and P. Venkatramana, *Radiochimica Acta*, 22, 199 (1975).
2. W. Davies and W. Gray, *Talanta*, 11, 1203 (1964).
3. A.R. Eberle, M.W. Lerner, C.G. Goldbeck, and C.J. Rodden, NBL-252, (1970).
4. M. Ryzhinsky and M. Aigner, IAEA-AL-057, (1992).
5. K. Ronesch, G. Tammet, J. Berger, N. Doubek, G. Bagliano, S. Deron, IAEA-AL-059, (1992).
6. W.D. Shults, *Talanta*, 10, 833 (1963)
7. C.H. Knight, D.E. Clegg, K.D. Wright, R.M. Cassidy, AECL-7696, (1982).
8. A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.*, 38, 27(1942).
9. J.E. Harrar, "Electroanalytical Chemistry", Vol. 8, A.J. Bard, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1975.
10. F.A. Scott and R.M. Freeman, HW-58491, (1958).
11. ASTM E 321-79(Reapproved 1985), vol. 12.02, 135 (1987).
12. J.S. Kim, *J. Korean Nucl. Soc.*, 29, 327 (1989).

Table 1. PWR 사용후 핵연료^{a)}중 우라늄의 전위차 적정결과

Sample No.	Sample wt. g	Dissolver Solution		U Content %
		[U], mg/g ^{b)}	Total U, g	
1	0.512	8.304	0.444	86.7
2	0.507	9.864	0.429	84.6
3	0.551	10.651	0.453	82.2
5	0.737	8.337	0.569	77.2
8	0.511	10.298	0.428	83.8
11	0.324	7.327	0.271	83.6

^{a)} PWR spent fuel samples from Kori-1. ^{b)} Number of titration : n = 3~5.

Pu taken, ug	Pu found, ug	Mean, ug	Difference(%)
117.9	125.2, 123.6	124.4	+5.5
118.9	124.1, 125.1	124.6	+4.8
239.0	234.6, 234.9	234.7	-1.8
238.2	233.8, 233.3	233.5	-2.0
236.2	233.1, 233.2	233.2	-1.3
471.6	478.1, 476.4	477.2	+1.1
475.7	473.7, 475.3	474.5	-0.3

Table 2. 플루토늄 표준용액의 전기량 적정결과

Table 3. PWR 사용후 핵연료^{a)}중 플루토늄의 전기량 적정결과

Sample No.	Sample wt. g	Dissolver Solution		Pu Content (×1,000) %
		[Pu], ug/g ^{b)}	Total Pu, mg	
1	0.512	48.9	2.615	5.11
2	0.507	85.5	3.717	7.33
3	0.551	99.4	4.230	7.68
5	0.737	84.3	5.756	7.81
8	0.511	106.2	4.413	8.64
11	0.324	75.5	2.797	8.63

^{a)} PWR spent fuel samples from Kori-1. ^{b)} Number of titration : n = 2.

Table 4. PWR 사용후 핵연료^{a)} 연소도 측정결과^{b)} 및 Pu/U 비

Sample No.	Burn-up		Pu/U, (×1,000)
	Atom % Fission	MWD/MTU	
1	1.625	15,604 ± 488	0.589
2	2.800	26,880 ± 840	0.867
3	3.088	29,647 ± 926	0.933
5	3.663	35,165 ± 1,099	1.011
8	3.660	35,139 ± 1,098	1.031
11	3.861	37,066 ± 1,158	1.031

^{a)} PWR spent fuel samples from Kori-1. ^{b)} Burn-up measurement : Nd-148 method.

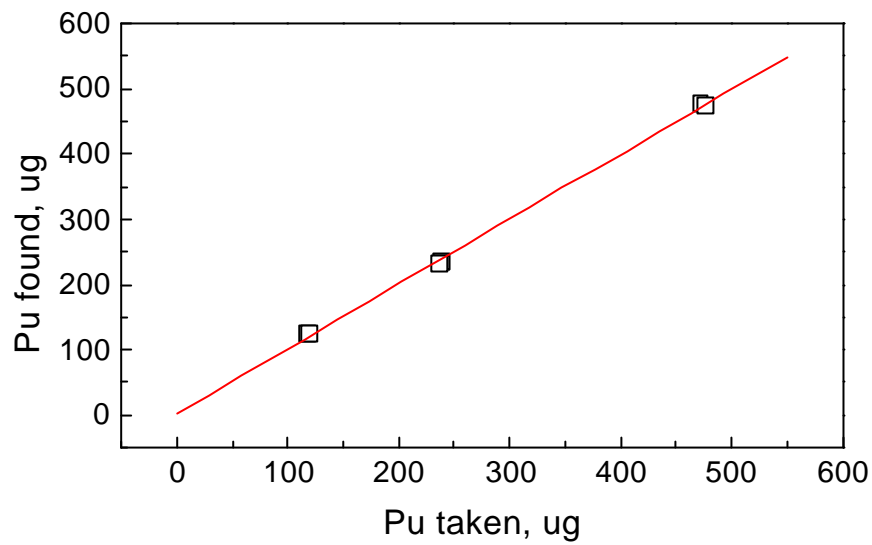


Fig. 1. (Pu taken) (Pu found)

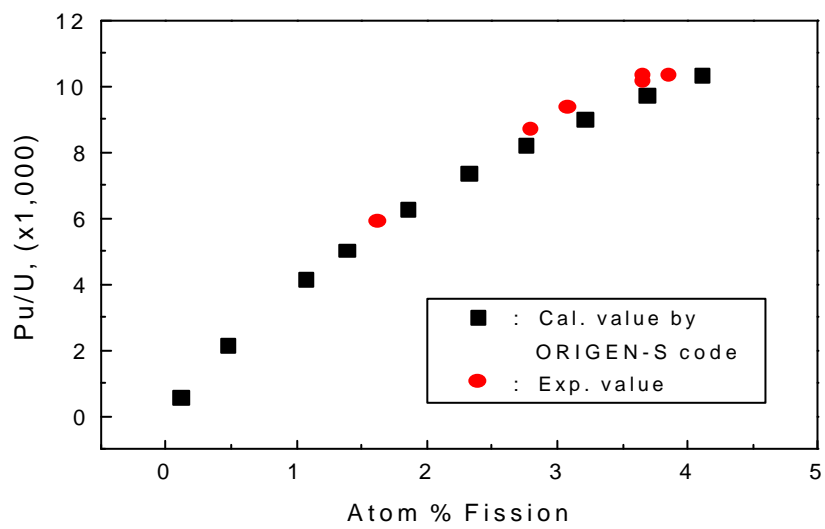


Fig. 2. Atom % Fission Pu/U