

경수로 사용 후 핵연료 내 요오드 정량

최계천* · 이창현 · 김원호
한국원자력연구소, 원자력화학연구팀
(2003. 2. 4 접수, 2003. 3. 28 승인)

Determination of Iodide in spent PWR fuels

Ke Chon Choi*, Chang Heon Lee, Won Ho Kim
Korea Atomic Energy Research Institute
Dukjin-dong 150, Yusong, Taejon, 305-353, Korea
(Received Feb. 4, 2003, Accepted Mar. 28, 2003)

요 약 : 사용 후 핵연료의 화학특성 연구를 위하여 요오드의 분리와 정량에 관한 연구를 수행하였다. 사용 후 핵연료를 용해시키는 과정에서 핵연료 중에 CsI로 존재하는 요오드가 I₂로 산화되어 휘발되지 않도록 질산과 염산의 혼합산 (80:20 mol%)을 이용하여 비휘발성 IO₃⁻로 안정화시켰다. 2.5 M HNO₃ 매질에서 NH₂OH · HCl을 이용하여 I₂로 환원시킨 후 사염화탄소로 추출하여 우라늄과 핵분열생성물로부터 분리, 회수하였다. 0.1 M NaHSO₃을 사용하여 요오드를 역추출하였으며 수용액층으로 회수된 요오드를 이온 크로마토그래피로 정량하였다. 방사성 물질 분석에 적합한 이온 크로마토그래피/차폐 시스템을 구성하였으며 42,000~44,000 MWd/MtU의 연소도를 갖는 사용후핵연료를 대상으로 요오드를 분석한 결과 Origin 2 연소도 전산코드에 의한 계산결과인 324.5~343.6 ug/g와는 -8.3~-0.5%의 편차를 나타내었다.

Abstract : A study has been done on the separation of iodide from spent pressurized water reactor (PWR) fuels and its quantitative determination using ion chromatography. Spent PWR fuels were dissolved with mixed acid of nitric and hydrochloric acids (80 : 20 molL%) which can oxidize iodide to iodate to prevent it from be vaporized. After reducing IO₃⁻ to I₂ in 2.5 M HNO₃ with NH₂OH · HCl, Iodine was selectively separated from actinides and all other fission products with carbontetrachloride and back-extracted with 0.1 M NaHSO₃. Recovered iodide was determined using the ion chromatograph of which the column was installed in a glove box for the analysis of radioactive materials. In practice, spent PWR fuel with 42,000~44,000 MWd/MtU was analyzed and its quantity was compared to that calculated by burnup code, ORIGEN2. The agreement was achieved with a deviation of -8.3~-0.5% from the ORIGEN 2 data, 324.5~343.6 ug/g.

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)42-868-2471 Fax : +82+(0)42-868-8148
E-mail : nkchoi@kaeri.re.kr

Key words : spent PWR fuel, iodide, extraction, ion chromatography, separation

1. 서 론

40 GWd/MtU 연소도의 경수로 사용후핵연료의 경우 요오드 생성량^{1,2}은 약 0.3 mg/g으로서 CsI 및 CdI와 요오드 화합물로 존재하며, 용해과정에서 사용된 질산에 의해 I가 I₂로 산화되어^{3,4} 휘발되므로 정량적인 회수가 어렵다고 알려져 있다.⁵ 따라서 용해과정에서 I를 IO₃⁻와 같은 비휘발성 화학 종으로 산화시킬 필요가 있다. 이를 위하여 D. Geithoff와 V. Schneider⁵ 등은 질산 매질에서의 요오드 거동연구에서 I가 I₂로 산화되는 속도에 비해 I₂가 IO₃⁻로 산화되는 속도가 매우 느리기 때문에 용해과정에서 I₂가 휘발된다고 밝히고, 질산과 염산의 혼합산에서 생성되는 nitrosylchloride로 I₂를 IO₃⁻로 빠르게 산화시킬 수 있는 방법을 제시하였다. N. Lavi⁶ 및 D. M. Ivak⁷ 등은 사용후 핵연료에 함유되어 있는 요오드를 산성 매질에서 KMnO₄와 K₂CrO₄를 사용하여 IO₃⁻로 산화시켰으며, I. C. Bate⁸ 등은 알칼리성 매질에서 NaClO를 사용하여 IO₃⁻로 산화시키기도 하였다.

경수로 사용후 핵연료의 경우, 우라늄 및 플루토늄과 같은 핵물질과 여러 핵분열생성물이 함유되어 있어 요오드 정량시 방해요인이 될수 있으므로 이들로부터 요오드를 선택적으로 분리, 회수해야 한다. H. Kamioki⁹ 등은 고방사성 ⁹⁹Mo에 함유되어 있는 요오드를 분리하기 위하여 3 M 황산 매질에서 과산화수소로 I를 I₂로 산화시킨 다음 증류하여 2 M NaOH에 포집한 후 사염화탄소로 역추출하여 요오드를 정량적으로 회수한 바 있다. H. Katagiri¹⁰ 등은 오염된 흡과 환경시료에 함유되어 있는 방사성 요오드를 석영관에 넣고 1000 ℃의 고온에서 연소시킬 때 배출되는 가스를 활성탄이 충전된 칼럼에 통과시켜 요오드를 흡착시킨 후 20% NaOH로 용출시켜 정량 하였다. 또한 X. Hou¹¹ 등은 자연수나 바닷물에 함유되어 있는 요오드를 정량하기 위하여 여과시킨 바닷물을 0.5 M KHSO₃ 용액과 증류수로 씻어준 다음 음이온교환수지 분리관 (AG1×4, Cl⁻ form)에 통과시켜 I₂와 다른 이온들로부터 I를 분리하였다.

본 연구에서는 모의 사용후 경수로 핵연료를 사용하여 경수로 사용후 핵연료의 용해와 요오드의 정량적 분리와 회수에 관련된 실험조건을 최적화한 후 42,00

0~44,000 MWd/MtU 연소도의 경수로 사용후 핵연료에 함유되어 있는 요오드를 분석하여 확립한 요오드 분리 및 정량기술에 대한 적용성을 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시 약

42,000~44,000 MWd/MtU 연소도의 경수로 사용후 핵연료를 사용하였다. 용해과정 및 추출과정에서 수율을 측정하기 위하여 추적자용 ¹³¹I 동위원소용액 (한국 원자력연구소에서 제조한 제품)을 희석하지 않고 사용하였으며 방사화학적 특성은 Table 1과 같다. 용해를 위하여 사용한 혼합산 용액은 8 M HNO₃ 50 ml와 10 M HCl 12.5 ml를 80:20 mol%의 비율로 혼합하여 사용하였다.

Table 1. Chemical property of ¹³¹I as a tracer

Half life of ¹³¹ I	8.07 day
Chemical composition	NaI Solution, 0.1M Na ₂ S ₂ O ₃
Radioactivity	2.0 mCi
pH	8-11
Radiochemical purity	> 99.0%

2.2 측정기기

¹³¹I의 Y-ray 계측은 HpGe 검출기가 부착된 16000 채널 (GMX-30190-PEG&G ORTEC)에 의하여 364 KeV에서 나타나는 전 피크의 count rate를 구하였다. 산화보조제로 사용된 오존은 Kottenforts (Germany)사의 오존 발생기 (D5309)를 핫셀의 외부에 설치한 후 발생시켰다. 요오드의 정량분석은 DIONEX사의 Ion chromatograph를 사용하였고 분리관의 특성과 분리조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Ion chromatographic conditions for the analysis of Iodide

Separation column	AS4A-SC DIONEX
Dimension	4×250 mm, 20 µeq/column
Detection range	5 ppb~25 ppm
Sample volume	100 ul
Eluent	0.08 M NaCl
Eluent flow rate	0.1ml/min.
Detection wavelength	243 nm.

기공급장치는 one touch 방식으로 연결시켜 원격조정이 가능하도록 하였다. 냉각수와 오존가스는 hot cell 외부에서 공급하도록 하였으며 용해장치와 hot cell 내 흐름도를 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다.

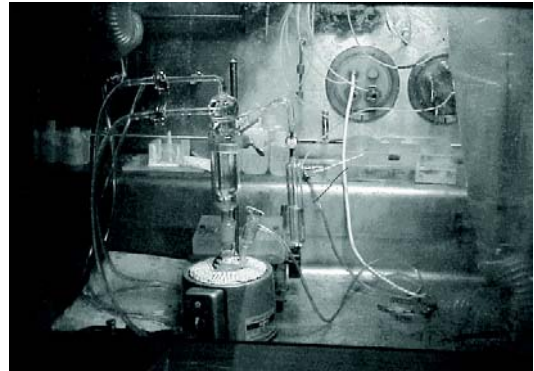


Fig. 1. Apparatus for spent fuel dissolution at hot cell.

2.3 실험 방법

2.3.1 용해장치의 구성

Hot cell 내에서 고 방사성 경수로 사용후 핵연료를 용해하기 위하여 용해장치를 구성하였다. 냉각장치의 냉각수 주입구와 배출구, 오존주입장치, 온도조절용 전

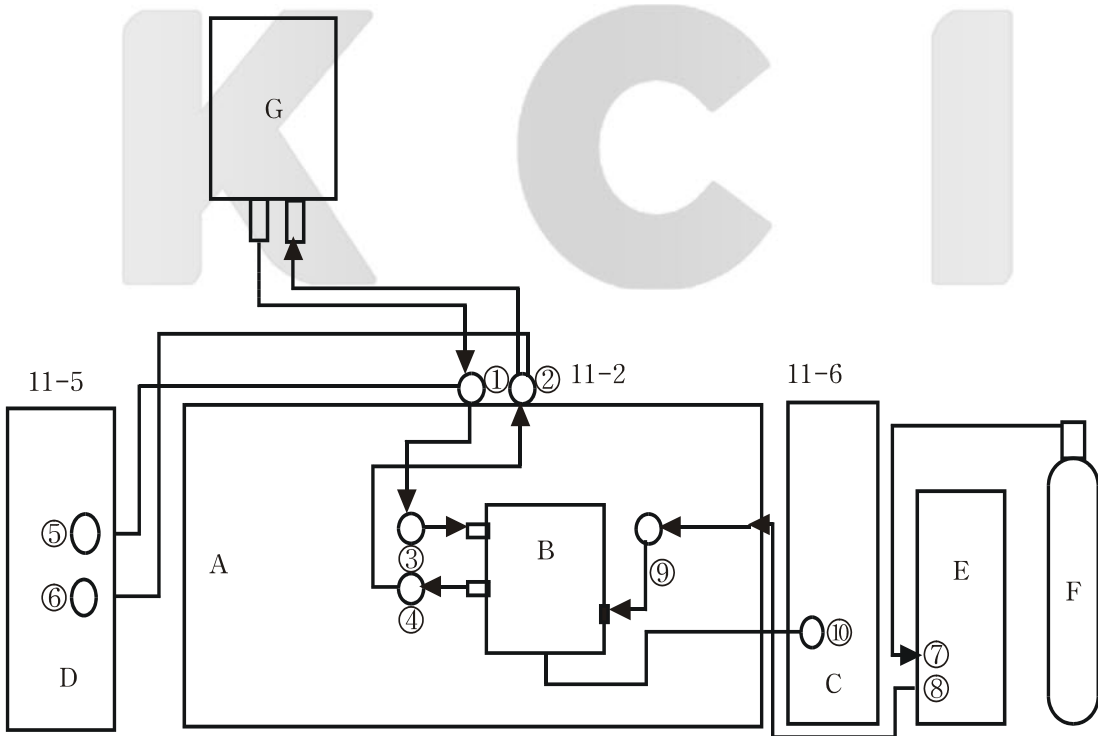


Fig. 2. Schematic diagram of spent fuel digestion at hot cell.

- A: hot cell B: Digestion system C: Control box D: Control box E: O₃ generator F: O₂ gas
- ①#35 electro valve ②#36 electro valve ③ #35 water out ④ #36 water in ⑤#35 inlet on/off switch
- ⑥ #36 outlet on/off switch ⑦ O₂ inlet ⑧ O₃ outlet ⑨ O₃ inlet tube ⑩ digestion system on/off switch

2.3.2 용해과정

Hot cell 내에 설치된 용해플라스크에 70 μl 의 ^{131}I (2.0 mCi/ml)를 가한 후 혼합산 30 ml를 가한다. 잘게 부서진 경수로 사용후 핵연료 600 mg을 정확히 달아서 넣은 후 잘 흔들어서 주고 즉시 용해플라스크에 냉각장치와 오존발생장치의 연결관을 연결하고 온도조절장치가 부착된 가열기로 용해온도를 97 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지시키면서 2 시간동안 용해시킨다.

2.3.3 추출과정

용해 후 충분히 냉각된 시료용액을 약 0.5 ml (10 mg의 U 함유)를 취하여 무게를 측정하고 방사선차폐 글러브 박스로 옮긴 다음 혼합산의 산도를 증류수로 2.5 M, 10 ml로 조절한 후 140 mg의 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 를 첨가한다. 10 m의 CCl_4 를 가한 후 즉시 마개를 닫고 5 분간 추출한 후 상 분리를 위하여 2시간 동안 정제시킨다.

2.3.4 회수과정 (역추출과정)

상 분리가 끝난 후 수층 5 ml를 취하고 5 ml의 0.0001 N $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 를 가한 후 유기층이 투명하여 질 때까지 2~3분간 흔들어서 세척한다. 유기층 5 ml를 취하여 깨끗한 vial로 옮기고 0.1 N NaHSO_3 5 ml를 가한 다음 5 분간 흔들어서 역추출한 후 수층 1 ml를 취하여 이온 크로마토그래피로 요오드의 농도를 측정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ^{131}I 추적자를 사용한 단계별 요오드 회수율 측정

3.1.1 용해 단계

경수로 사용후 핵연료를 질산으로 용해시킬 때에 시료 중에 함유된 I는 질산에 의하여 I_2 로 산화되어 대부분이 빠른 시간에 휘발되는 것이 확인되었다. 따라서 시료를 용해시킬 때 시료 중에 함유된 I가 I_2 로 산화되어 휘발되는 손실을 막기 위하여 IO_3^- 나 IO_4^- 와 같은 비휘발성 요오드 산화물로 변화시켜 주어야 한다. 본 단계에서는 이미 기초 실험에서 검증된 혼합산 (8.0 M HNO_3 : 10.0 M HCl , 80 : 20 mol%)의 Nitrosyl-chloride와 산화보조제로서 O_3 가스를 이용하여 연소도가 42,261 MWd/MtU의 사용후 경수로 핵연료를 용해 시켰다. 이 때 시료의 용해전과 용

해가 끝난 후의 일정량의 시료를 취하여 ^{131}I 의 감마선의 세기를 측정하여 Table 3에 나타냈다. 결과에서 보는바와 같이 용해전의 ^{131}I 의 감마선의 세기가 2715 \pm 83.4 CPS/ml이고 용해후의 값이 2970 \pm 46.6 CPS/ml로서 약 8.5%의 편차를 나타내고 있다. 이것은 용해 전 시료상태의 불균일에 의한 오차로 보이며 용해과정 중에 I_2 의 휘발에 의한 손실은 없는 것으로 판단된다.

Table 3. Comparison of gamma rays strength before and after a dissolution of spent fuel

S/F No.	Burnup (MWd/MtU)	Dissolved	
		Before (activity of ^{131}I) CPS/mL	After (activity of ^{131}I) CPS/mL
#6	422,611	2775.0	3024.9
		2774.3	2907.7
		2596.8	2978.8
		ave. 2715 \pm 83.4	ave. 2970 \pm 46.6

3.1.2 Iodate에서 Iodine ($\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_2$)의 추출단계

용해가 끝난 시료는 방사능이 매우 높기 때문에 한정된 양 (약 10 mg 상당) 만큼을 취하여 글러브박스로 옮긴다. 사용후핵연료에 함유된 I는 용해과정 중에 IO_3^- 로 대부분 산화되고 이것을 환원제인 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 을 첨가하여 I_2 로 환원시킨 후 비극성 용매인 사염화탄 소로 추출하였다. Table 4에서 보는바와 같이 연소도가 42,261, MWd/ MtU 일 때 유기 층에 대한 평균 회수율은 67.9%로서 모의 사용후핵연료의 회수율인 83.3%와는 15.4%의 차이를 나타내고 있으며 이와 같은 이유는 시료 중에 함유된 불용성 잔류물에 기인하는 것으로 생각된다.

Table 4. Recovery of Iodide on the Extraction with CCl_4 ($\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_2$)

Solvent	Predict	Amount of ^{131}I -Iodide. CPS/ml					
		Aqueous	Recovery (%)	Organic	Recovery (%)		
CCl_4	2970.0	1	282.9	9.5	1	1848.8	62.2
			31.1	1.0		1953.7	65.8
	2		67.4	22.9		-	-
			292.5	9.8	2	2120.8	71.4
	3		408.3	13.7		2216.5	74.6
			506.6	17.1	3	2068.5	69.6
	4		93.8	3.2		1961.9	66.1
			805.5	27.1	4	2112.2	71.1
	5		17.0	0.6		1945.1	65.5
			19.7	0.7	5	1920.6	64.7
			Ave. 10.6 \pm 9.1			Ave. 67.9 \pm 3.7	

3.1.3 Iodine에서 Iodide ($I_2 \rightarrow I^-$)로의 역추출단계 추출된 I_2 를 I^- 로 역추출하기 위하여 유기 층의 일부를 취하여 0.0001 M $NH_2OH \cdot HCl$ 로 세척한 후 벗김 시약인 0.1 M $NaHSO_3$ 를 가하여 역추출한 후 수층에 대한 ^{131}I 를 계측하였다. Table 5에는 수층에서 I^- 의 회수율을 나타낸 결과이다. 평균 회수율은 69.0%로서 모의 사용후핵연료의 회수율인 82.8%와는 13.8%의 차이를 나타내고 있다.

Table 5. Recovery of Iodide on the Back Extraction with $NaHSO_3$ ($I_2 \rightarrow I^-$)

Solvent	Predict	Amount of ^{131}I -Iodide. CPS/ $m\ell$					
		Aqueous	Recovery (%)	Organic	Recovery (%)		
0.1N $NaHSO_3$	2970.0	1	2053.4	69.1	1	12.8	0.4
			2086.2	69.2		17.8	0.6
		2	2011.5	67.7	2	91.5	20.7
			2108.4	71.0		16.8	0.7
		3	2220.5	74.8	3	39.3	1.3
			2170.2	73.1		36.4	1.2
		4	2032.8	68.4	4	5.6	0.2
			1839.7	61.9		4.9	0.2
		5	2095.2	70.5	5	19.7	0.7
			1922.5	64.7		18.0	0.6
		Ave. 69.0±3.6			Ave. 2.7±6.0		

3.2 이온 크로마토그래피에 의한 Iodide의 정량
 역추출된 수용액에서 100 $\mu\ell$ 를 취하여 납으로 차폐된 이온 크로마토그래프 (Fig.3)의 분리관에 주입시키고

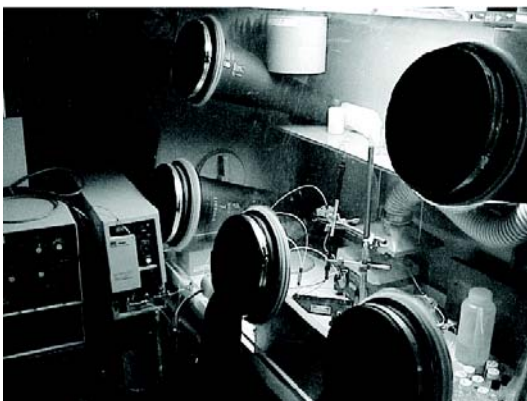


Fig. 3. Shielded ionchromatography system for analysis of radioactive materials.

용리액으로 0.08 M $NaCl$ 용액을 0.1 $\mu\ell/min$ 의 흐름속도로 흘려 보내면 Fig. 4에서 보는 바와 같이 약 2분 후 HSO_3^- 의 피크가, 3분 후 NO_3^- 의 피크가 나타났다. 곧 이어 6분 후에는 I^- 의 피크가 나타나므로 용액 속에 함유되어 있는 여러 성분에 방해를 받지 않고 정량할 수 있음을 알 수 있었다.

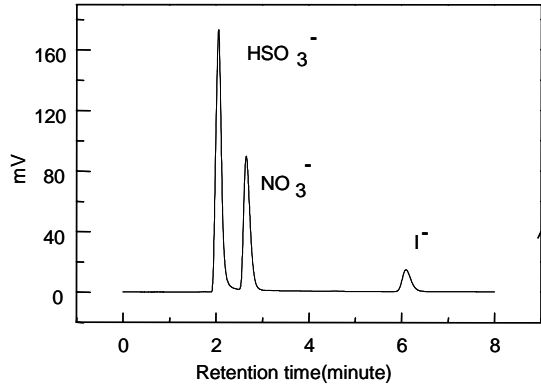


Fig. 4. Ion chromatogram of Iodide. Column; Dionex IonPac AS4A-SC (4×250mm, 20 $\mu\text{eq}/\text{column}$), Guard column; Dionex Ion Pac AG4A (4×50mm), Eluent; 0.08 M $NaCl$, Flow rate; 0.1 mL/min.

3.3 ^{131}I 추적자를 이용한 요오드 회수율 보정

사용후 경수로 핵연료의 용해와 요오드의 분리 및 회수에서 각 단계의 회수율에 대한 신뢰도를 얻기 위해서는 같은 실험조건에서 동일한 물질의 바탕 값에 대한 실험이 선행되어야 한다. 그러나 같은 물질의 고방사성 경수로 사용후 핵연료에 대한 표준물의 제조가 쉽지 않기 때문에 바탕값 대비 실제 시료용액의 추출율에 대한 신뢰할 만한 결과를 얻기가 쉽지 않다. 따라서 본 연구에서는 이미 모의 사용후핵 연료에 대한 기초실험에서 수행하였던 보정방법으로 이온 크로마토그래피로 측정하여 얻은 I^- 값의 결과를 용해초기에 ^{131}I 를 추적자로 첨가하고 동일한 방법으로 추출 및 회수한 ^{131}I 의 양을 감마선 분광법으로 측정하여 얻은 회수율로 보정하였으며 연소도가 42,261 MWd/MtU 의 시료에 대한 실험결과를 Table 6에 나타내었다.

3.4 표준물첨가법에 의한 요오드의 정량

표준검정곡선법으로 측정할 때는 시료용액의 매질이 표준용액과 같거나 비슷하게 만들어야 하는 어려움

Table 6. Analytical results of iodide in spent PWR fuels by ion chromatography

SF, No	Burnup, MWd/MtU*	Measured, μg	Average, μg (RSD, %)	Result corrected by recovery yield of ^{131}I tracer, μg	Average, μg (RSD, %)
6	42,261	135.9	131.2 (5.5%)	181.7	193.6 (6.9%)
		141.1		193.1	
		127.3		184.4	
		135.9		194.2	
		130.2		183.7	
		113.9		176.1	
		129.6		217.7	
		132.5		195.7	
		132.6		193.9	
		132.6	214.2		

* Gamma ray spectrometry by detection of ^{137}Cs

이 있다. 방사성 시료의 특성상 같은 매질의 표준물질 제조가 어렵기 때문에 표준물질첨가법으로 이러한 문제를 해결하였다. Fig. 5와 Table 7에 연소도가 각기 다른 사용후 경수로 핵연료에 함유된 요오드를 표준물질첨가법으로 정량하여 검정곡선을 작성하였으며 그 결과를 시료의 무게와 환산계수로 보정하여 얻은 결과를 나타내었다.

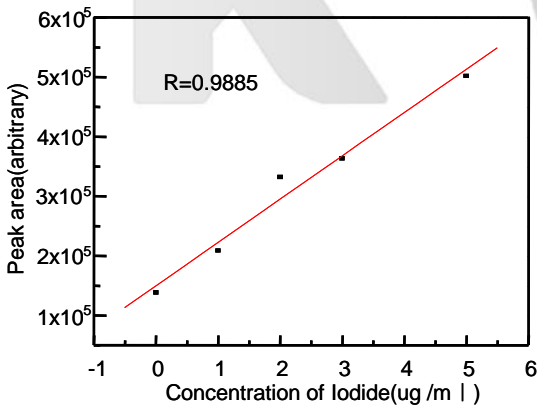


Fig. 5. Calibration curve of Iodide with standard addition method.

며 연소도가 40,000 MWd/MtU 이상의 핵연료를 기초시험으로 검증된 모의 사용후핵연료의 용해방법으로 용해하였다. 핵연료시료에 대한 용해전 후의 요오드 회수율을 조사한 결과 용해단계에서는 휘발성 I_2 생성에 의한 손실은 없는 것으로 나타났다. 사용후핵연료중의 요오드에 대한 분리 및 추출에서 ^{131}I 의 추적자에 대한 최종 회수율은 $69.0 \pm 3.6\%$ 이었다. 이온 크로마토그래피로 정량된 요오드 값을 ^{131}I 의 추적자에 대한 회수율로 보정한 결과 연소도에 따라 109.8~193.6 μg 이었고 표준물질첨가법과 Origin 2 전산코드로 계산된 요오드 양의 측정결과 -8.3~-0.5%의 편차를 나타냈다.

Table 7. Evaluation of determination reliability of iodide in PWR spent fuel

SF, No	Burnup (MWd/MtU)*	I/U, $\mu\text{g/g}$		Deviation, %
		Origen code 2	Standard addition	
6	42,261	324.5	322.8	-0.5
10	44.287	343.6	342.6	-0.6
12	43.640	336.9	311.0	-8.3

* Gamma ray spectrometry by detection of ^{137}Cs

4. 결 론

사용후핵연료의 용해장치를 핫셀 내부에 설치하였으

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고 문헌

1. E. H. P. Cordfunke and R. J. M. Konings, *Journal of Nuclear Materials*, **152**, 301-309(1988).
2. T. Sakurai, A. Takahashi, N. Ishikawa, Y. Komaki, M. Ohnuki and T. Adachi, *Nuclear Technology*, **85**, 206-212 (1989).
3. N. Boukis and E. Henrich, *Radio Chimica Acta*, **54**, 103-108(1991).
4. N. Boukis and E. Henrich, *Radio Chimica Acta*, **55**, 37-42(1991).
5. D. Geithoff and V. Schneider, "Prevention of the Volatilization of fission Iodine in the dissolution of UO₂ samples" *Nuclear Research Center, Karlsruhe*, KFK-258(1964).
6. N. Lavi, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, **20**, 41-49(1974).
7. D. M. Ivak, LA. Waldman, "Iodine and Cesium in oxide fuel pellets and Zircaloy-4 cladding of irradiated fuel rods", (LWBR Development Program) WAPD-TM-1394(1979).
8. L. C. Bate and J. R. Stokely, " Determination of ¹²⁹I in mixed fission products by neutron activation analysis", ORNL/TM-7449(1980).
9. H. Kamioki and K. Hoizumi, "Determination of radioactive iodine isotopes in the ⁹⁹Mo produce by distillation", JAERI-M 8070(1979).
10. H.Katagiri, O. Narita, A. Yamato, M. Kinoshita, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **138**,187-192(1990).
11. X. Hou, H. Dahlgard, B. Rietz, U. Jacobasen, S. P. Nielsen and A. Aarkrog, *Anal.Chem.*, **71**, 2745-2750 (1999).

