

## PWR 사용후핵연료 중 탄소-14 및 트리튬 정량

김정석\* · 박순달 · 이창현 · 송병철 · 지광용

한국원자력연구소 원자력화학연구부  
(2005. 6. 10 접수, 2005. 6. 28 승인)

### Determination of carbon-14 and tritium in a PWR spent nuclear fuel

Jung Suk Kim\*, Soon Dal Park, Chang Hun Lee, Byong Chul Song and Kwang Yong Jee

Nuclear Chemistry Research Department, KAERI, P.O. Box 105, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

(Received June 10, 2005, Accepted June 28, 2005)

**요 약** : 사용후핵연료시료 중에 함유된 탄소-14와 트리튬을 회수 및 정량하였다. CO<sub>2</sub> 운반체(CaCO<sub>3</sub>)를 포함한 사용후핵연료시료를 90°C에서 8 M HNO<sub>3</sub> 용액으로 용해하면서 휘발된 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>를 1.5 M NaOH 용액을 포함한 포집관에 수집하였다. 용해 중 휘발되는 방사성 요오드는 Ag-silica gel 흡착체를 담은 포집관으로 사전제거하였다. 핵연료 용해용액 중에 남아있는 트리튬(HTO)을 정량하기 위하여 양이온과 음이온 교환수지 혼합물 및 무기이온교환체를 이용한 배치 및 분리관법으로 용해용액을 탈이온화시켜 간섭이온을 제거하였다. 포집용액 중의 탄소-14와 탈이온화수 중의 트리튬을 액체섬광계수법으로 정량하였다.

**Abstract** : The methods for determining C-14 and tritium contents in the spent nuclear fuel sample were developed. The carbon-14(<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>) released during the dissolution of the spent fuel sample and CaCO<sub>3</sub> (CO<sub>2</sub> carrier) with 8 M HNO<sub>3</sub> at 90°C was collected in trap containing 1.5 M NaOH. The volatile radioactive iodine evolved when the spent fuel was dissolved, was trapped on to Ag-silicagel (Ag-impregnated silicagel) adsorbent in column which is connected to two NaOH traps. The solutions which contain tritium as HTO after fuel dissolution were decontaminated by deionization with a mixture of cation and anion exchange resins and inorganic ionexchangers. The amount of C-14 in the trap solutions and the HTO concentration in the resulting deionization water were then determined by liquid scintillation counting.

**Key words** : carbon-14, tritium, spent nuclear fuel, liquid scintillation counting

### 1. 서 론

핵연료내 carbon-14(C-14) 분석은 원자로 및 핵연료 공정에 의한 환경으로의 방출관리, 방사성폐기물의 고

화처리, 핵연료처분관련 안전성평가 및 원자로 구조 물질 등과 관련한 핵공학적 기초자료를 제공한다. Tritium(<sup>3</sup>H)은 산화물핵연료내에서 확산에 의해 방출되며 피복관에 침투하고 Zircaloy 피복관의 경우 수화물로

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-8155 Fax : +82-(0)42-868-8148

E-mail: njskim1@kaeri.re.kr

서 남아 있으므로 핵연료의 연소거동과 건전성 분석측면에서 중요하다. 사용후핵연료 중의 C-14와 tritium은 주로 가벼운 원소들의 중성자방사화에 의하여 생성되며 주요 핵반응은  $^2\text{H}(n, \gamma)^3\text{H}$ ,  $^{10}\text{B}(n, 2\alpha)^3\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$  등이다.<sup>13</sup> 사용후핵연료로부터 방출되는 C-14의 경우 주로 무기성탄소인 CO<sub>2</sub>와 일부 CO 형태로 방출되며 탄화수소류는 거의 존재하지 않는 것으로 알려져 있다. Tritium은 액체 유출물이나 수증기 상태인 경우 주로 HTO, 기체유출물인 경우 주로 HT 형태로 방출되는 것으로 알려져 있다.<sup>4,5</sup>

C-14의 분석기술로는, 이 핵종이 베타 방출체이므로, 주로 액체섬광계수기를 이용한 방사능 계측방법이 이용되고 있으며, 기체크로마토그래피와 적외선분광분석도 일부 이용되고 있다. Tritium의 분석기술로는 알루미나, molecular sieve, silica gel 등의 흡착체를 이용한 기체크로마토그래피, 액체섬광계수기와 비례계수기 등을 이용한 방사능계측 방법, 기체크로마토그래피와 방사능계측을 같이 이용하는 방법, 질량분석기를 이용하는 방법, 기체크로마토그래피와 질량분석기를 같이 이용하는 방법, 질량분석기와 방사능계측을 같이 이용하는 방법 등이 있다.<sup>5-14</sup> 방사능계측을 이용하는 방법은 주로 C-14와 tritium을 동시에 수행하고 있다. Tritium은 저에너지의 베타입자만을 방출하므로 액체섬광계수기로 베타계수법으로 정량하는 과정에 여러 다른 방사성핵종들이 간섭하게 된다. 따라서 정량하기에 앞서 tritium을 간섭핵종들로부터 분리하기 위하여 HTO 형태로 증류시키는 방법이 이용되어 왔다. 그러나 이 방법의 경우 휘발성의 할로겐과 휘유기체가 증류액 중에 잔류하여 간섭하는 것으로 알려져 있으므로, 완전한 제거를 위한 별도의 화학적 처리를 필요로 하였다.

이온교환분리에 무기화합물(무기이온교환체)을 사용하는 방법은 원자력산업분야, 습식야금술(hydrometallurgy), 초순수물질의 제조 및 산업폐기물로부터 귀금속의 회수 등에 많이 응용되어 왔다. 원자력산업분야에서는 원자로에서 사용한 핵연료의 용해용액으로부터 핵종을 선별적으로 분리하는데 주로 이용되었다. 많이 이용되는 무기이온교환체로는 가수된 지르코니아(hydrous zirconium oxide), 몇 가지 지르코늄산염(zirconium molybdate, zirconium phosphate, zirconium tungstate), hydrous titanium oxide, sodium titanate 및 ammonium molybdophosphate 등이다.<sup>15-17</sup> 무기이온교환체는 고온, 방사선 및 산화에 상당히 안정한 장점을 가지고 있다. 반면 가수된 산화물 이온교환체의 경우 산성 매질에서의 가용성이, 산염타입의 이온교환체의 경우 염기성 매

질에서의 가용성이 문제시되어 왔다.

본 연구에서는 먼저 모의사용후핵연료(SIMFUEL, simulated spent nuclear fuel) 시료를 준비하여 제작한 용해 및 포집장치를 이용하여 시료 중의 C-14(<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>)를 회수하였다. 한편 용해용액 중에 남아 있는 tritium은 양이온 및 음이온 교환수지를 이용한 탈이온화법으로 회수하고 액체섬광계수법으로 정량하여 회수율을 측정하였다. 이어 확립한 방법을 토대로 실제 고리 2호기에서 3.04년 동안 조사된 37,000 MWD/MTU 연소도의 PWR형 산화우라늄 사용후핵연료시료를 준비하여 시료중에 함유된 C-14와 tritium을 회수 및 정량하였다. Hot cell 내에 핵연료용해 및 발생기체 포집장치를 설치하여 C-14를 선택적으로 회수하였다. 용해용액 중의 tritium (HTO)은 양이온과 음이온 교환수지 및 몇 가지 무기이온교환체를 이용하여 분리 및 간섭원소들을 제거하였다. 포집용액에 회수된 C-14와 탈이온화용액 중의 tritium 일정량을 취하여 액체섬광계수기로 측정하여 사용후핵연료시료 중에 함유된 C-14와 tritium 각각을 정량하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기구

모의사용후핵연료는 11종의 분말 산화물시약을 성형하여 pellet으로 만든 후 500°C에서 산화시켜 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>으로 변환시켰다. 이후 1100°C의 공기분위기에서 2시간 동안 열처리한 후 분말시료를 준비하였다(Table 1). 제조에 사용한 UO<sub>2</sub>는 원자로급 고순도 산화우라늄으로 O/U비는 2.04이었다. NaOH는 Aldrich A.C.S. 97%, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Table 1. Compositions of simulated spent fuel

Element	Added compound	wt.% (Prepared value)
U	UO <sub>2</sub>	82.394
Nd	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.269
Mo	MoO <sub>3</sub>	0.245
Ce	CeO <sub>2</sub>	0.895
Ru	RuO <sub>2</sub>	0.240
Ba	BaCO <sub>3</sub>	0.106
La	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.092
Pd	PdO	0.092
Sr	SrO	0.070
Y	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.035
Rh	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.032
O		15.116
I	CsI*	0.0225 g

\*Supplementary addition

는 Aldrich A.C.S. 99.95-100.05%, CaCO<sub>3</sub>는 Aldrich A.C.S. 99%, CsI는 Aldrich 99.999%, AgNO<sub>3</sub>는 Aldrich A.C.S. 99%, molecular sieves 13X(1.6 mm pellet)와 silica gel(8 mesh 및 70-230 mesh)은 Aldrich, TiO<sub>2</sub>는 Aldrich 99.9+%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(sintered)는 Aldrich 99.8%, ZrO<sub>2</sub>는 Aldrich 99%를 사용하였다. HNO<sub>3</sub>는 Merck GR 65%, formaldehyde는 Showa사의 30% 수용액(formalin)을 사용하였다. 양이온교환수지는 Bio Rad사의 AG 50WX8 (100-200 mesh) 및 AGMP-50(100-200 mesh), Aldrich사의 Amberlite-120(plus) gel type resin, 음이온교환수지는 Bio Rad사의 AG 1X8(100-200 mesh) 및 AGMP-1(100-200 mesh), 혼합이온교환체는 Sigma사의 Amberlite MB-150 mixed bed exchanger을 사용하였다. C-14 표준방사성동위원소는 Amersham CFY. 64(476.3 KBq/g, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + formaldehyde 수용액)를 희석하여 238.1 Bq/mL(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + formaldehyde 수용액)로 만들어 사용하였다. Tritium 표준방사성동위원소는 Amersham TRY. 64(485.8 KBq/g, water)를 증류수로 희석하여 665.6 Bq/mL 용액으로 만들어 사용하였다. 총 탄소량 측정기[total organic carbon(TOC) analyzer]는 SHIMADZU사의 TOC-5000A, UV 분광분석기는 CARY 3E UV-visible spectrophotometer, 유도결합플라즈마 원자방출분광기[inductively coupled plasma atomic emission spectrometer(ICP-AES)]는 Jobin Yvon사의 모델 JY 38 PLUS와 50P, 액체섬광계수기[liquid scintillation counter(LSC)]는 PACKARD 2500 TR A/B를 사용하였다.

2.2. 핵연료용해 및 발생기체 포집장치 설치

모의사용후핵연료를 이용하여 핵연료용해 및 발생기체 포집거동을 조사하기 위하여 Fig. 1의 장치와 유사

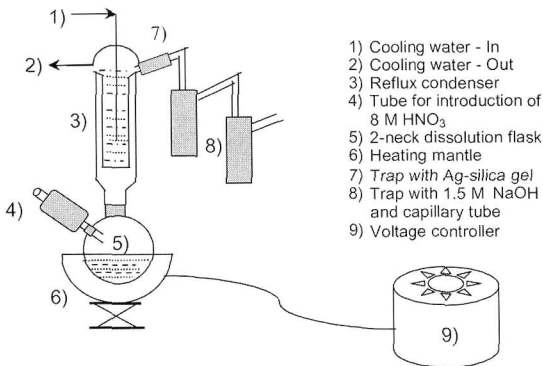


Fig. 1. Gaseous <sup>14</sup>C collection system installed in the hot cell.

한 용해 및 포집장치를 후드안에 설치하였다. 장치는 전체적으로 개별장치를 조립식으로 구성하여 장치 설치 및 분해가 용이하고 부분적 교체가 가능하며 다른 기체 포집을 위한 장치의 추가설치가 가능하도록 하였다. 또한 용해용기에 분별깔때기를 부착하여 용해 중 용매 적가와 추가주입이 가능하게 하여 용해속도를 조절할 수 있도록 하였으며, 각 포집장치의 시료채취구를 통하여 분석시료를 정량적으로 채취할 수 있도록 하였다. 사용후핵연료 중에는 주요 휘발성의 핵분열생성물인 I-129가 함유되어 있다. 이 핵종은 C-14와 마찬가지로 베타방출체로서 C-14를 회수하기 전에 사전제거하지 않을 경우 정량에 중요한 영향을 미친다. 휘발 요오드 포집을 위한 흡착체로는 Ag-silica gel, Ag-xeolite, 활성탄 등이 이용되어 왔다.<sup>4,5,18</sup> 이 중 Ag-silica gel은 질산용해에 매우 내성이 크며 성능이 오래 지속되는 점 등 사용후핵연료 용해에 가장 적합한 것으로 판단되었으므로 본 연구에 이용하였다. 시판 silica gel(8 mesh)에 22% AgNO<sub>3</sub>를 침윤시켰으며, 유리관(외경 17 mm, 길이 11 cm)에 충전시켜 냉각장치에 연결하였다. 용해 중 휘발되는 C-14(<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>)를 포집하기 위하여 1.5 M NaOH 용액 일정량(25 mL)을 채운 포집장치 3개를 요오드 포집관에 이어 연속적으로 연결하였다. 각 포집장치의 기체 흡입구에 모세관을 채워 기체흐름을 완화시켰다. NaOH 포집장치 다음에는 molecular sieves 13X를 채운 U자관과 1개의 1.5 M NaOH 용액을 채운 포집장치를 추가로 설치하여 용해 중 휘발된 기체의 대기로의 방출을 방지하였다. 본 장치를 이용하여 모의사용후핵연료시료 중의 C-14 회수 및 관련 기초실험을 수행하였으며, 실험 결과에 따른 구성장치의 문제점을 보완하여 Fig. 1과 같은 실제 사용후핵연료시료 중의 C-14를 회수하기 위한 장치를 hot cell 내에 설치하였다.

2.3. C-14 회수용액 채취 및 액체섬광계수기 최적 조건 설정

핵연료시료로부터 회수된 C-14 정량을 위하여 처음에는 액체섬광계수를 위한 섬광체로서 Ultima-Gold A/B (Packard)를 사용하였다. 그러나 이 섬광체는 C-14를 포함하는 염기성의 포집용액(1.5 M NaOH) 소량만을 취하여 혼합시킬 수 있었다. 즉, 0.2 mL 이상을 섬광체와 혼합할 경우 침전이 생성되고 측정을 간섭하였다. 또한 다량의 포집용액 채취가 불가능하므로 핵연료 중에 미량 함유된 C-14 정량에는 부적합하였다. 따라서 핵연료시료 중 여러 함유량의 C-14를 정량하기 위해서는 소량 및 다량의 염기성 포집용액과 혼합이 가능하고 정량을

간섭하지 않는 적합한 섬광체가 필요하였으며, 본 연구에서는 Hionic-Fluor™(Packard) 섬광체를 준비하여 검토하였다. 먼저 염기성 포집용액 중의 C-14를 액체섬광계수기로 정량하는 과정에 Hionic-Fluor™ 섬광체 첨가에 의하여 생기는 침전에 의한 간섭을 조사하였다. Hionic-Fluor™ 섬광체 일정량에 각기 다른 양(0.5~4.5 mL)의 포집용액 및 C-14 방사성 표준용액 일정량을 가하고 시간별로 관찰하며 액체섬광계수기로 측정하였다. 그 결과, C-14를 함유한 포집용액 2.5~4.0 mL를 취하여 분석할 경우 기포가 생기지 않고 착색 및 층분리가 일어나지 않았으며 균일한 측정값을 얻을 수 있었다. 또한 75시간 동안 시간경과에 따른 C-14 방사능 측정값의 변화는 거의 없었으므로 섬광체와 염기성 포집용액과의 화학반응으로 일어나는 화학발광(chemiluminescence)에 의한 간섭은 무시할 수 있는 것으로 판단되었다. 한편, C-14를 함유한 염기성 포집용액 일정량과 Hionic-Fluor™ 섬광체를 이용하여 정량하는데 필요한 표준 켈칭곡선을 작성하였다.

#### 2.4. 모의사용후핵연료 중 C-14 회수 및 정량

핵연료용해 중에 휘발되는 C-14가 NaOH 포집장치에 흡착되는 거동을 알기 위한 몇 가지 기초실험을 수행하였다. 모의사용후핵연료 1.0 g과 CaCO<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub> 운반체) 0.1 g을 용해용기에 넣고 8 M HNO<sub>3</sub> 용액을 적가하여 용해시킨 후 발생기체를 3단계의 NaOH 포집장치(각각 1.5 M NaOH 25 mL 함유)에 포집하고 포집용액 일정량을 취하여 TOC 분석에 의한 탄소함유량과 UV 분광분석에 의한 NO<sub>x</sub>를 분석하였다. 모의사용후핵연료 중 C-14 회수 및 CaCO<sub>3</sub> 운반체 첨가량에 따른 회수율의 변화를 관찰하기 위하여 모의사용후핵연료 1.0 g, 다른 양(0.1~2.5 g)의 CaCO<sub>3</sub> 및 표준방사성동위원소 일정량을 용해용기에 넣고 8 M HNO<sub>3</sub> 용액으로 적가하여 용해시켰다. 이어 90°C에서 4시간 동안 용해하면서 발생 C-14를 3단계의 NaOH 포집장치에 포집하였다. 포집용액 일정량(2.5 mL)을 취하여 섬광체(Hionic-Fluor™) 일정량을 가하고, 표준용액과 함께 액체섬광계수기로 시료 중의 C-14를 정량하였다.

#### 2.5. 사용후핵연료 중 C-14 회수 및 정량

Fig. 1의 용해 및 휘발기체 포집장치를 이용하여 실제 사용후핵연료시료를 용해하면서 휘발된 C-14를 회수하였다. 시료는 고리 2호기에서 연소한 PWR 형 산화우라늄 핵연료 소량을 hot cell 안으로 이송한 후 먼저 원격조종 디지털저울로 무게를 측정하였다(0.849 g).

Hot cell 안에 설치한 장치의 2구 플라스크안에 핵연료 시료를 넣고 이어 CaCO<sub>3</sub> 2.5 g을 가하였다. 플라스크에 부착된 분별깔때기 주입구에 8 M HNO<sub>3</sub> 용액 20 mL를 넣고 천천히 적가하였다. 이어 용해장치의 온도를 90°C로 조정하고 12시간 동안 용해하면서 발생하는 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>를 포집하였다. 용해 후 24시간 방치하여 냉각시킨 후 2개의 C-14 포집관을 장치로부터 분리하고 각각의 포집용액을 수집하였다. Hot cell로부터 인출 후 각 포집용액으로부터 일정량(2.5 mL)씩 취하여 액체섬광계수용 바이알에 담고 Hionic-Fluor™ 섬광체 일정량(15 mL)을 가하였다. 균질하게 섞은 다음 C-14 표준용액과 함께 액체섬광계수기로 일정시간(30분) 계측하고 시료 중의 C-14를 정량하였다.

#### 2.6. 사용후핵연료 성분원소들의 탈이온화

2종의 이온교환흡착제[양이온 및 음이온 교환수지(AG 50W×8 및 1×8) 혼합물, 혼합이온교환체(Amberite MB-150)]의 질산농도 변화에 따른 사용후핵연료 성분원소들의 분배거동을 배치법(batch method)으로 측정하였다(실험 A). 또한, 사용후핵연료 성분원소들을 양이온 및 음이온 교환수지 혼합물을 이용한 배치법으로 탈이온화시키고 이어 혼합이온교환체를 이용한 컬럼법(column method)으로 연속적으로 탈이온화시켰을 때 각 원소들의 탈이온화율을 측정하였다(실험 B). 실험 A를 위하여 Teflon beaker에 준비한 모의사용후핵연료용액(Table 2) 일정량을 취하여 저온으로 건조시켰다. 위의 2종의 이온교환흡착제 중 1종을 일정량 담은 polyethylene 용기를 준비하여 KIO<sub>3</sub> 표준용액(84.8 µg/mL, in 0.1 M HNO<sub>3</sub>) 0.1 mL와 건조시킨 모의사용후핵연료용액을 넣었다. 앞서 준비한 질산용액(0.1, 0.5, 1, 3, 5, 7 M) 1종을 일정량 polyethylene 용기에 넣고 Vortex mixer를 이용 1시간 동안 평형시켰다. 방치 후 상부용액 일정량을 취하여 25 mL vol. flask에 넣고 1 M HNO<sub>3</sub> 용액으로 일정량을 만든 다음, 표준용액과 함께 ICP-AES를 이용하여 성분원소들을 정량하였다. 실험 B를 위하여 6개의 polyethylene 용기에 양이온 및 음이온 교환수지를 각각 0.8과 0.75 g 그리고 모의사용후핵연료용액 일정량을 각각 가하고 상기의 같이 Vortex mixer를 이용하여 여러 질산용액으로 평형시켰다. 연속적 이온교환 흡착을 위하여 저장용기가 달린 분리관(외경 1 cm, 높이 16 cm)을 6개 준비하여 혼합이온교환체를 2 g씩 채우고 상기와 같이 여러 질산용액으로 평형시켰다. Polyethylene 용기에 담긴 각각의 슬러리 상태의 양이온과 음이온 교환수지를 같은 농도로 조절된 해당 Amberite 수지 분리관

Table 2. Concentration of simulated fission product elements in separated solutions

Element	Quantities in prepared solution μg/mL	Quantities in diluted solution μg/mL	Quantities found in separated solution					
			0.1 M μg/mL	0.5 M μg/mL	1 M μg/mL	3 M μg/mL	5 M μg/mL	7 M μg/mL
Ag*	0.82	0.07	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Ba	18.35	1.47	< 0.01	< 0.01	0.2	1.3	1.2	1.1
Cd	1.20	0.10	< 0.01	0.03	0.07	0.08	0.07	0.05
Ce*	25.0	2.0	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.7	1.1	0.8
Cs*	25.0	2.0	0.1	0.1	1.1	1.8	1.6	1.6
Eu*	1.50	0.12	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Gd	1.50	0.12	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
La	13.50	1.08	< 0.1	< 0.1	< 0.1	5.9	8.3	7.7
Mo	36.0	2.88	1.4	2.3	2.7	2.7	2.6	2.3
Nd	42.50	3.40	< 0.1	0.6	1.0	2.3	2.8	2.4
Pd*	15.0	1.20	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Pr	12.0	0.96	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.6	0.9	0.7
Rb	4.0	0.32	-	-	-	-	-	-
Rh*	5.0	0.40	< 0.1	0.4	0.3	< 0.1	0.2	< 0.1
Ru*	22.50	1.80	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8	1.4
Sb*	0.50	0.04	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Sn	1.0	0.08	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Sm*	9.05	0.72	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.5	0.5	0.8
Sr*	8.05	0.64	< 0.01	0.03	0.3	1.2	1.2	1.1
Te*	5.15	0.41	0.3	< 0.1	0.4	0.3	0.3	0.2
Y*	5.0	0.40	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.2	0.3	0.3
Zr*	38.05	3.04	< 0.1	< 0.1	< 0.1	1.3	2.5	2.2
I*	2.49	0.20	-	-	-	-	-	-

\*: Elements having β emitter fission products

-: not performed

에 붓고 용출액을 수집하였다. 1 M HNO<sub>3</sub> 용액으로 일정량을 만든 다음 표준용액과 함께 ICP-AES를 이용하여 성분원소들을 정량하였다.

### 2.7. 모의사용후핵연료시료 중 tritium 회수율 측정

사용후핵연료시료 용해용액 중에 잔류하는 tritium을 탈이온화 후 HTO로서 회수 및 정량하기 위한 기초실험을 수행하였다. 상기와 같이 Teflon beaker에 앞서 준비한 모의사용후핵연료용액 일정량을 넣고 전처리한 다음 양이온 및 음이온 교환수지가 담긴 20 mL 용적의 polyethylene 용기에 옮겼다. KIO<sub>3</sub>와 tritium 방사성 표준용액[665.6 Bq/mL(water)] 일정량을 추가하고 0.4 M HNO<sub>3</sub> 용액 5 mL로 조정하였다. Vortex mixer를 이용 1 시간 동안 평형시킨 다음 슬러리 상태로 된 양이온 및 음이온 교환수지 혼합물을 혼합이온교환체(Amberite MB-150)를 채운 이온교환 분리관에 부어 탈이온화시켰다. 용리용액을 수집하고 0.4 M HNO<sub>3</sub> 용액을 통과시

킨 다음 25 mL로 만들었다. 수집용액 0.1 mL를 취하여 액체섬광계수용 바이알에 넣고 액체섬광체(Ultima-Gold) 일정량(15 mL)을 넣었다. 별도 준비한 tritium 방사성 표준용액과 함께 시료 중의 방사능(β-ray)을 측정하고 모의사용후핵연료시료 중의 tritium 회수율을 측정하였다.

### 2.8. 사용후핵연료시료 탈이온화 및 tritium 회수

20 mL 용적의 polyethylene 용기에 이온교환수지 흡착체(AG 50WX8, 100-200 mesh, 1.6 g과 AG 1X8, 100-200 mesh, 0.8 g)를 넣고 0.4 M HNO<sub>3</sub> 용액으로 평형시킨 후 상등액은 버리고 마개를 한 다음 hot cell 안으로 옮겼다. 별도의 분리관(외경 1 cm, 높이 16 cm)을 준비하여 혼합이온교환체(Amberite MB-150, 3 g)를 채우고 0.4 M HNO<sub>3</sub> 용액으로 평형시킨 다음 마개를 하여 hot cell 안으로 옮겼다. 사용후핵연료 용해용액 0.5 mL를 증류수 10 mL로 희석하여 시료용액(0.4 M HNO<sub>3</sub> 용액)을 만든 다음 polyethylene 용기에 넣고 1시간 동안 흔들어

평형시켰다. 용기에 담긴 슬러리 상태의 양이온과 음이온 교환수지를 Amberlite 수지를 채운 분리관에 붓고 용출액을 vol. flask에 수집하였다. 이어 0.4 M HNO<sub>3</sub> 용액 5 mL씩 4회 통과시키고 용출액을 수집한 다음 일정 부피로 만들었다. 이 용액 0.5 mL를 취하여 액체섬광체(Ultima-gold, 15 mL)와 혼합 후 별도 준비한 tritium 방사성 표준용액과 함께 액체섬광계수기로 방사능을 측정하였다. 또한 동일한 조건의 시료를 준비하여 감마선분광계로 방사능을 측정하고 간섭이온을 확인하였다.

### 2.9. 가수된 지르코니아 이온교환체 제조

2.8.의 과정에 의하여 사용후핵연료용액 중의 tritium을 탈이온화방법으로 수집한 후 추가로 정제하기 위하여 가수된 지르코니아(hydrous zirconia) 무기이온교환체를 다음과 같이 제조하였다. 백금도가니에 시판 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 분말을 3.5:1의 무게비율로 취하여 넣고 잘 혼합하였다. 백금도가니를 muffle furnace 안에 넣고 1000°C로 용융시킨 후 식힌 다음 증류수를 가하고 방치하였다. 가수분해에 의하여 생성된 NaOH를 포함하는 상등액을 버린 다음 슬러리 상태의 지르코니아를 원심분리관에 넣고 물을 채운 후 4000 rpm으로 5분간 원심분리하였다. 막여과(0.45 µm pore size)하고 증류수로 수회 씻어준 다음 필터상의 잔유물을 모아 80°C 오븐에 넣고 수시간 건조시켰다. 건조물을 잘게 부수어 백금도가니에 담아 muffle furnace 안에 넣고 1000°C로 수시간 강열시킨 다음 식힌 후 이온교환체로 사용하였다.

### 2.10. 사용후핵연료 회수 트리튬의 정제

2.8. 과정에 의하여 1차로 사용후핵연료용액으로부터 회수한 tritium을 상기 과정에 의하여 제조한 지르코니아를 포함한 몇 가지 무기이온교환체와 양이온 및 음이온 교환수지를 이용하여 분리관법으로 간섭이온을 정제하였다. 다음과 같이 각기 다른 이온교환수지 및 무기이온교환체를 채운 6종의 분리관(외경 0.8 cm)을 준비하고 각 분리관에 0.1 M HNO<sub>3</sub> 용액을 충분히 통과시켜 평형시켰다.

- 1) AM-120 : 고다리결합의 강산성 겔타입 양이온교환수지[Ambelitte-120(plus)]를 6 cm 높이로 채웠다.
- 2) MP-50 : 고다리결합의 강산성 양이온교환수지 AGMP-50을 6 cm 높이로 채웠다.
- 3) MP : 양이온교환수지 AGMP-50을 3 cm, 고다리결합의 강염기성 음이온교환수지 AGMP-1을 3 cm 높이로 채웠다.
- 4) MP-T : 양이온교환수지 AGMP-50을 3 cm, 음이

온교환수지 AGMP-1을 2.5 cm, 무기이온교환체 TiO<sub>2</sub>를 0.5 cm 높이로 채웠다.

- 5) MP-A : 양이온교환수지 AGMP-50을 2.5 cm, 음이온교환수지 AGMP-1을 2.5 cm, 무기이온교환체 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1 cm 높이로 채웠다.
- 6) MP-S : 양이온교환수지 AGMP-50을 2.5 cm, 음이온교환수지 AGMP-1을 2.5 cm, 무기이온교환체, silica gel를 1 cm 높이로 채웠다.
- 7) MP-Z : 양이온교환수지 AGMP-50을 2.5 cm, 음이온교환수지 AGMP-1을 2.5 cm, 무기이온교환체, 가수된 지르코니아를 1 cm 높이로 채웠다.

2.8과정에 의하여 사용후핵연료용액 탈이온화 후 수집한 tritium 용액 각각 0.5 mL씩 취하여 0.1 M HNO<sub>3</sub> 용액 2 mL로 만들었다. 3)-7)의 시료는 시료흡착전 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.1 mL를 가하고 1시간 방치하였다. 각각의 시료를 준비한 분리관에 흡착시키고 용리액을 각각 10 mL vol. flask에 수집하였다. 이어 0.1 M HNO<sub>3</sub> 용액 5 mL를 통과시키고 일정 부피로 만들었다. 수집한 각각의 용액과 정제하지 않은 원용액을 액체섬광계수용 바이알에 취하고 동일한 조건으로 tritium 방사능을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 핵연료용해 및 휘발기체 포집장치

모의사용후핵연료시료를 이용하여 일정온도(90°C)를 유지하고 용해시간별 용해 및 C-14 회수율을 조사하였을 때 4시간 용해시킨 경우 시료 및 운반체가 완전용해되고 휘발 C-14의 효과적 회수가 가능하였으므로 모든 모의사용후핵연료시료의 용해를 이 조건으로 수행하였다. NaOH 포집장치는 휘발 탄소기체(CO+CO<sub>2</sub>) 뿐만 아니라 NO<sub>x</sub> 기체도 잘 포집하므로 탄소기체 포집에 NO<sub>x</sub> 기체의 영향이 최소화되는 최적의 NaOH 농도를 설정하기 위하여 여러 농도(0.1, 1.5, 3, 5 및 10 M)의 NaOH 용액을 이용하여 모의사용후핵연료 질산용해 중에 발생한 탄소와 NO<sub>x</sub> 포집기동을 조사하였다. 그 결과 1.5 M과 3 M NaOH 용액으로 탄소기체를 효과적으로 포집할 수 있었으며 침전생성에 의한 방해가 나타나지 않았다. 반면 5 및 10 M NaOH 용액은 정량을 방해하는 침전 및 부유물이 쉽게 생성되었다. 따라서 본 연구에서의 모든 탄소기체 포집은 1.5 M NaOH 용액을 이용하였다. C-14를 포함하지 않는 모의사용후핵연료시료로부터의 포집용액 중의 CO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>는 각각 TOC 분석과 UV 분광분석(UV screening method에 의한 NO<sub>2</sub> 정량방법)<sup>19)</sup>으로 정량할 수 있었으며 시료 중에 수천 µg 이상

포함하는 것을 확인할 수 있었다. C-14를 포함하는 모의사용후핵연료시료로부터 포집한 1.5 M NaOH 용액 일정량(2.5 mL)을 취하여 액체섬광계수기로 방사능을 측정하였을 때 NO<sub>x</sub>에 의한 간섭은 무시할 수 있었다.

사용후핵연료시료 중 C-14 회수 및 정량을 위하여 hot cell 내에 설치한 핵연료용해 및 C-14 회수장치는 원격 작업의 특수성 및 장치의 안전성을 고려하여, 앞서의 기초실험과정에서 수행한 장치를 수정 보완하여 설치하였다(Fig. 1). I-129를 사전 흡착제거하기 위하여 설치한 요오드 포집관은 Ag-silica gel 흡착체의 흡착효율 시험 결과를 토대로 종전보다 축소하여 제작 설치하였다(외경 17 mm, 길이 4 cm). 모의사용후핵연료시료를 이용한 기초실험 결과 1.5 M NaOH 용액을 담아 설치한 3 단계의 포집관 중 첫 번째 포집관에서 C-14(CO<sub>2</sub>)가 전량 포집되는 것을 확인하였으므로 포집관을 2 단계로 축소하여 설치하였다. 또한 핵연료 중의 미량의 C-14 정량을 위하여 포집용액 부피를 종전보다 반으로(25 mL → 12.5 mL) 줄이고 추가로 부착한 장치는 생략하였다. 포집용액의 채취는 앞서의 기초실험결과를 토대로 2.5 mL를 취하였으며 섬광체(Hionic-Fluor™)와 혼합 후 액체섬광계수기로 방사능을 측정하였다.

### 3.2. 휘발 요오드 포집 및 흡착특성

냉각관에 요오드 포집관을 연결하고 휘발되는 C-14(<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>)를 1.5 M NaOH 용액을 담은 포집장치로 포집하였을 때 요오드 포집관 연결에 따른 기체 흐름의 변화는 없었다. 모의사용후핵연료 제조시 요오드를 직접 첨가하면 고온처리 중에 휘발하므로 본 연구에서는 일단 제조한 모의사용후핵연료 일정량을 용해용기에 담고 고체상태의 CsI 0.0225 g을 추가로 직접 가한다음 용해하였다. 이 첨가량은 35,000 MWD/MTU로 연소된 PWR 사용후핵연료 50 g 중에 함유된 요오드의 양에 해당한다. 사용후핵연료 내에서 주요 핵분열생성물인 Cs은 UO<sub>2</sub>에 대한 용해도가 낮아 핵연료봉내의 빈공간(gap)에서 요오드와 반응하여 주로 CsI를 형성하므로 본 실험에서도 비슷한 거동을 위하여 CsI를 이용하였다. Ag-silica gel 흡착체를 담은 요오드 포집관을 증류장치에 부착하고 90°C로 4시간 용해하였을 때 요오드 포집관의 흡착체 앞부분이 노랗게 착색된 것을 확인할 수 있었다. 또한 모의사용후핵연료에 첨가된 CsI의 양이 많아질 수록 포집되는 요오드가 많아 지므로 포집관 앞부분에 나타나는 노란띠의 길이는 조금씩 길어졌다. 용해용액 중의 잔류 요오드 및 포집관에 흡착된 휘발 요오드는, 현재 별도의 방법으로 분석(중성자방사화분석

등)하고 있다.

### 3.3. 모의사용후핵연료 중 C-14 회수율 측정

사용후핵연료 중 C-14는 주로 무기성탄소 화합물 형태로 존재하고 용해 중에 대부분 CO<sub>2</sub> 및 소량의 CO 형태로 휘발하는 것으로 알려져 있다.<sup>15</sup> 따라서 C-14가 유기성탄소 형태로 거의 존재하지 않으므로 본 연구에서는 탄소화합물 분해를 위한 별도의 강한 산화제(oxidant)를 첨가하지 않았다. <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>는 휘발성이므로 핵연료용해 과정에 운반기체(carrier gas)를 사용하지 않고 회수를 촉진시키기 위한 CaCO<sub>3</sub> 운반체만을 사용하였다. 운반기체를 사용할 경우 핵연료용해 중에 발생하는 다량의 NO<sub>x</sub> 기체가 CO<sub>2</sub>와 같이 NaOH 용액에 포집되므로 액체섬광계수기에 의한 방사능측정에 간섭을 일으킨다. 또한 사용후핵연료 중에 함유된 다른 휘발 및 준휘발성 핵분열생성물이 포집용액에 동시에 포집되어 C-14 측정을 간섭할 우려가 있으므로 본 연구에서는 배제하였다. 따라서 모의사용후핵연료를 이용한 최적의 C-14 회수조건을 설정하기 위하여 첨가하는 CaCO<sub>3</sub> 운반체 양을 변화시키면서 C-14 회수율을 측정해 보았다. 모의사용후핵연료, CsI, C-14 표준방사성동위원소(238.1 Bq/mL) 일정량 및 다른 양의 CaCO<sub>3</sub>를 용해용기에 넣고 8 M HNO<sub>3</sub> 용액으로 적가 후 90°C에서 4시간 용해하였다. 포집용액 일정량을 취하여 액체섬광계수기로 C-14 방사능을 측정하고 회수율을 측정하였다. 그 결과 CaCO<sub>3</sub>를 0.1 g 첨가시에 C-14 회수율은 32.2%로 나타났다. 이어 첨가하는 CaCO<sub>3</sub>를 증가시킬 수록 C-14 회수율은 점점 증가하였으며 대략 2.5 g 부근에서 평형을 유지하였다(Fig. 2). 첨가하는 CaCO<sub>3</sub> 양이 증가할수록

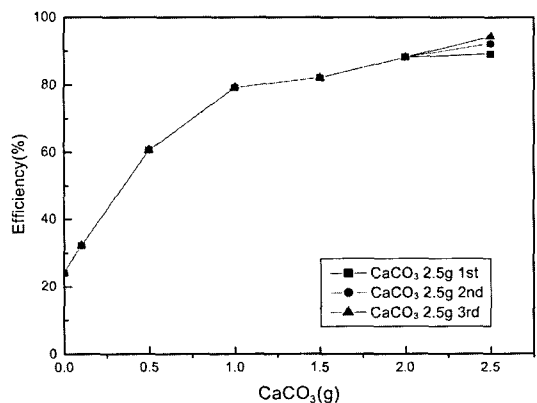


Fig. 2. Effect of CaCO<sub>3</sub> on recovery of C-14 from simulated spent fuel.

Table 3. Recovery of C-14 from simulated spent fuel solutions

Sample No.	C-14 in sample (Bq)	CaCO <sub>3</sub> added (g)	Trap sol'n (mL)	Recovery (%)	Mean (%)	RSD (%)
1	238	2.5	25	92.3	91.9	2.8
2	238	2.5	25	94.3		
3	238	2.5	25	89.2		

적가하는 질산용액의 양이 많아지고 반응시간도 길어지므로 본 연구의 용해조건에서 CaCO<sub>3</sub> 운반체 2.5 g을 사용하는 것이 C-14 회수를 위한 최적조건으로 판단되었다. 이 조건에서 3회 반복하여 C-14 회수율을 구하였을 때 평균 91.9%를 나타내었다(Table 3).

### 3.4. 사용후핵연료시료 중 C-14 회수 및 정량

Hot cell 내에 설치한 Fig. 1의 핵연료용해 및 C-14 회수장치를 이용하여 실제 사용후핵연료 시료를 용해하고 휘발된 C-14를 회수 및 정량하였다. Table 4에 나타난 바와 같이 2단계 포집관의 포집시료별 3회 측정된 결과, 0.4% RSD 범위내에서 잘 일치하였으며 첫 번째 포집관에 89.0%, 두 번째 포집관에 약 11.0%가 포집된 것으로 나타났다. 모의사용후핵연료시료와 달리 C-14가 2개의 포집관에 포집된 것은 포집용액의 부피를 반으로 축소한 것과 모의사용후핵연료시료보다 난용성인 실제의 사용후핵연료시료를 용해하기 위하여 용해시간을 3배(12 시간)로 연장한데 원인이 있는 것으로 추정되었다. 측정값을 이용하여 사용후핵연료시료(0.849 g) 중의 C-14 방사능을 계산하였을 때 13,128 Bq로 나타났으며 이 값은 같은 양의 핵연료시료 중의 C-14 방사능을 ORIGIN-2에 의한 계산값(16,965 Bq)과 비교할 때 77.4%에 해당한다. 원자로에서 연소된 핵연료는 일정기간 냉각후 핵연료 건전성을 확인하기 위하여 조사후시험(post-irradiation examination)을 수행한다. 시험은 먼저 핵연료봉을 천공(puncture)하여 기체를 방출시킨다. 방출된 기

체는 핵분열생성기체(Kr 및 Xe), CO<sub>2</sub> 등을 포함하여 대략 10종의 성분인 것으로 알려져 있다.<sup>20</sup> 따라서 본 연구의 측정값과 ORIGIN-2에 의한 계산값의 차이인 약 22.6%에 해당하는 C-14는 사용후핵연료 조사후시험을 위하여 앞서 수행된 천공과정에서 방출된 것으로 판단되었다.

### 3.5. 모의사용후핵연료시료 중의 tritium 회수

탈이온화방법에 의한 사용후핵연료용액 중의 tritium 회수를 위한 기초실험으로서 사용후핵연료 성분원소들의 양이온 및 음이온 교환수지에서의 흡착거동을 조사하였다. Table 2의 모의사용후핵연료 회석용액을 2단계 배치 및 분리관 방법으로 여러 질산용액에서 평형시켜 탈이온화하고 용출용액을 분석하였을 때 0.1과 0.5 M HNO<sub>3</sub> 용액을 사용한 경우 탈이온화효과가 우수하였다. 따라서 본 연구의 탈이온화방법에 의한 tritium 회수를 위한 모든 용리액은 0.4 M HNO<sub>3</sub> 용액을 사용하였다. 실제 사용후핵연료시료 중의 tritium 회수 및 정제에 앞서 CsI, CaCO<sub>3</sub>(C-14 운반체) 및 tritium 표준 방사성동위원소를 포함하는 모의사용후핵연료시료를 이용하여 기초실험을 수행하였다. 90°C로 4시간 용해하면서 운반체에 의한 CO<sub>2</sub>를 휘발시키고 U과 핵분열생성물원소를 포함하는 잔류 용해용액을 별도 수집하였다. 이 용액 일정량을 취하여 1단계로 양이온과 음이온 교환수지 혼합물을 이용하여 배치법으로 탈이온화하고, 2단계로 양이온과 음이온 교환수지를 일정량

Table 4. Determination of C-14 in a PWR spent fuel sample

Trap-Sample	Activity / Sample (Bq)	Mean (Bq)	RSD (%)	1st + 2nd (Bq)
1st-1	2155	2148	0.27	2413
1st-2	2146			
1st-3	2144			
2nd-1	265	265	0.38	
2nd-2	266			
2nd-3	264			



Table 5. Recovery of tritium from simulated spent fuel solutions by deionization

Sample No.	Added, Bq	Found, Bq	Recovery, %	Average, %	RSD, %
1	665	671.7	101.0		
2	665	659.0	99.1	99.7	1.2
3	665	657.7	98.9		

씩 포함하고 있는 시판 혼합이온교환체(Amberlite MB-150)를 이용하여 분리관법으로 탈이온하였다. 탈이온화 과정을 거쳐 회수된 tritium을 정량하였을 때 회수율은 Table 5와 같이 평균 99.7%로 나타났다. 이 결과는 모의사용후핵연료 중 tritium을 탈이온화방법으로 회수한 문헌<sup>21</sup>상의 결과(94~96% 회수율)보다 양호하였다. 따라서 본 실험의 용해장치와 실험조건하에서 핵연료시료를 용해하고 탈이온화시켰을 때 시료 중의 tritium은 HTO 형태로 거의 전량 회수할 수 있는 것으로 확인되었다.

### 3.6. 가수된 지르코니아 이온교환체 제조

본 연구에서는 회수된 tritium 정제를 위한 무기이온교환체로서 가수된 지르코니아를 제조하여 이용하였다. 본 연구의 가수된 지르코니아는 상업용  $ZrO_2$ 를 화학적 처리하여 제조하였다.  $Na_2CO_3$ 와 혼합 후 용융시켜  $Na_2ZrO_3$ 를 만든 다음 가수분해에 의하여 생성된 불용성의  $Zr(OH)_4$ 을 수집하였다. 화학 및 열처리 과정에 의하여 입자크기를 증가시키고 난용성물질로 만들어 이온교환분리에 적합한 형태로 제조하였다. 제조한 지르코니아는 SEM 이미지 관찰을 통하여 제조 전  $ZrO_2$ 보다 입자가 커진 것을 확인할 수 있었으며 용액상에서 부유입자도 적었다. 또한 분리관에 채웠을 때 제조 전  $ZrO_2$ 보다 유속도 빠르고 수용액 및 묽은 산에 의하여 용해되지 않았으므로 분리관을 이용한 정제에 사용이 가능하였다.

### 3.7. 사용후핵연료시료 중의 tritium 회수 및 정제

사용후핵연료시료 중 tritium 회수 및 정량은 C-14 회수 및 정량에 이용한 사용후핵연료시료의 용해용액(HTO로 존재)을 이용하여 수행하였다. 수집한 용해용액의 무게를 측정된 다음 일정량(0.5 mL)을 취하여 상기의 모의사용후핵연료시료와 동일한 2단계 이온교환분리 방법으로 탈이온화하여 tritium을 회수하였다. 모의 사용후핵연료시료와 같은 과정에 의하여 섬광체와 혼합 후 액체섬광계수기로 방사능을 측정하고 동일시료에 대해 감마선분광계로 방사능을 측정하여 간섭핵종을 조사하였다. 그 결과, 회수용액에 대한 tritium의  $\beta$  방사능 측정결과는 예상치보다 높은 값을 보였으며 감마선분광분석 결과 간섭핵종( $\beta$  및  $\gamma$ 선 방출체)으로 Cs-134, Cs-137, Ce-144, Ru-106 및 Sb-125가 잔류하는 것으로 확인되었다. 따라서 회수용액을 정제하기 위한 과정이 필요하였으며 본 연구에서는 고다리결합의 강산성 및 강염기성의 양이온과 음이온 교환수지 및 상기 과정에 의하여 제조한 가수된 지르코니아를 포함한 몇 가지 무기이온교환체를 준비하여 검토하였다. 동일한 폴리에틸렌 분리관에 Table 6에 나타난 여러 이온교환수지와 무기이온교환체를 각각 채우고 앞서 2단계 이온교환분리로 탈이온화하여 회수한 tritium 용액 일정량을 통과시켜 정제하였다. 그 결과 MP-Z, 즉, 양이온과 음이온 교환수지와 가수된 지르코니아를 사용한 정제방법이 가장 효과적이었다. 이 방법으로 정제한 tritium 회수용액을 일정량(0.5 mL) 취하여 액체섬광계수기로 측정하여 정

Table 6. Determination of gamma-emitting radionuclides in purified spent fuel solutions

Nuclide	Concentration, Bq / Sample							
	Before purification	After purification						
		AM-120	MP-50	MP	MP-T	MP-A	MP-S	MP-Z
Cs-134	$<1.04 \times 10^2$	$<7.92$	$<7.52$	$<6.90$	$<2.49$	$<6.51$	$<3.46$	$<1.75$
Cs-137	$<1.48 \times 10^2$	$<2.39$	$<1.99$	$<2.53$	$<2.19$	$<1.92$	$<2.74$	$<1.55$
Ce-144	$<2.64 \times 10^1$	$<1.78 \times 10^1$	$<2.67 \times 10^1$	$<1.54 \times 10^1$	$<7.66$	$<1.16 \times 10^1$	$<6.83$	$<2.84$
Ru-106	$2.39 \times 10^3$	$1.12 \times 10^3$	$1.34 \times 10^3$	$8.25 \times 10^2$	$8.32 \times 10^2$	$7.31 \times 10^2$	$8.02 \times 10^2$	$<4.14 \times 10^1$
Sb-125	$5.95 \times 10^2$	$5.32 \times 10^2$	$5.32 \times 10^2$	$3.70 \times 10^2$	$<6.75$	$3.16 \times 10^2$	$4.20 \times 10^2$	$<2.89$

Table 7. Determination of beta-emitting radionuclides in purified spent fuel solutions

Before purification	Concentration, Bq / Sample						
	After purification						
	AM-120	MP-50	MP	MP-T	MP-A	MP-S	MP-Z
3129.5	1536.3	1796.1	1112.2	1014.7	1115.1	1078.3	61.9
	(50.9)	(42.6)	(64.5)	(67.6)	(64.4)	(65.5)	(98.0)

( ) : % decontamination rate, D

D = 100(Activity before purification - Activity after purification) / Activity before purification

량한 결과, 시료중의 방사능은 61.9 Bq로 나타났다(Table 7). 다른 분리관과 달리 Ru에 대한 정제효과가 양호하였으며 정제 전의 용액에 대해 98.0%의 제염효과를 보여주었다. 가수된 지르코니아 사용에 의한 좋은 정제효과는 이 무기이온교환체가 양이온 및 음이온 교환체 기능을 모두 갖고 있기 때문인 것으로 판단되었다.

원자로내에서 핵연료는 Zircaloy 피복관으로 보호되어 장전되고 연소 중 핵연료내 tritium 일부는 피복관에 침투하여 수화물(hydride) 상태로 존재하는 것으로 알려져 있다.<sup>2</sup> JAERI(Japan Atomic Energy Research Institute)에서는 사용후핵연료시료를 질산용해 후 용해용액 및 피복관을 분석하였으며 그 결과, tritium이 용해용액과 Zircaloy 양쪽에 함유된 것을 확인하였으며 용해용액에 43~59%(평균 50.4%), Zircaloy(hull)에 36~57% 분포하고 0.6% 이하만이 배기체(off-gas)로 방출되는 것으로 발표하였다.<sup>22</sup> 따라서 본 연구의 핵연료시료 중에 함유된 tritium의 50.4%가 용해용액 중에 존재한다고 가정할 경우, 상기의 분석시료 측정값(61.9 Bq)을 기준으로 핵연료시료(0.849 g) 중의 tritium 농도를 산출하면  $1.906 \times 10^7$  Bq로 나타났다. 이 결과는 같은 양의 핵연료시료 중의 tritium을 ORIGEN-2 code를 이용하여 계산한 값( $1.923 \times 10^7$  Bq)의 99.1%에 해당하는 값으로 매우 잘 일치하며 본 연구에서 측정된 tritium은 다른 핵종의 간섭을 거의 받지 않은 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

사용후핵연료시료 중의 C-14를 정량하기 위한 핵연료용해 및 휘발기체 포집장치를 설치하였다. 핵연료시료와 함께 CO<sub>2</sub> 운반체로서 최적량의 CaCO<sub>3</sub>를 가하고 질산용액으로 용해시키므로써 C-14 발생을 극대화시켰다. C-14의 정량을 간섭하는 휘발 요오드는 Ag-silica gel 흡착관으로 완전히 제거하였다. 1.5 M NaOH 용액을 담은 포집관으로 휘발되는 C-14를 효과적으로 회수하였으며 최적의 계측조건을 설정한 액체섬광계수기로 측정

하여 정량하였다. 본 연구에서 확립된 방법으로 1 g 이하의 소량의 사용후핵연료시료 중의 C-14 정량이 가능하였다. 무거운 원소 및 수십 종의 핵분열생성물을 포함하는 사용후핵연료 용해용액 중의 tritium을 탈이온화 방법으로 회수하였다. 회수용액 중 tritium을 간섭없이 액체섬광계수기로 측정하기 위해서는 정제과정이 반드시 필요하였다. 정제는 고다리결합의 강산성 및 강염기성의 양이온 및 음이온 교환수지와 가수된 지르코니아 이온교환체를 충전시킨 분리관상에서 0.1 M HNO<sub>3</sub> 용액으로 용리시키는 방법이 효과적이었다. 본 연구에서 확립한 방법은 원자력발전소에서 발생하는 여러 종류의 방사성폐기물 중의 C-14 및 tritium의 회수 및 정량에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참고문헌

1. W. Davis, ORNL/NUREG/TM-12, 1977.
2. IAEA-209, "Removal, Storage and Disposal of Gaseous Radionuclides from Airborne Effluents", IAEA, Vienna, 1978.
3. H. A. C. McKay, IAEA-SM-245/8, 1980.
4. KAERI/RR-1832/97, "핵연료주기 폐기물재활용기술 개발-배기체 처리기술개발", 과학기술부, 1997.
5. J. A. Stone and D. R. Johnson, DP-MS-78-7, 1978.
6. PNL-ALO-491, "Analysis for Tritium in Gas", 1991.
7. PNL-ALO-479, "Tritium in Irradiated Cladding Materials", 1989.
8. D. L. Moir, A. W. Tarr, J. D. Chen, D. P. Archambault, B. Payne and T. A. Shewchuk, *Radiochim. Acta.*, **80**, 37-42(1998).
9. D. R. Johnson and J. A. Stone, DP-MS-77-77, 1978.
10. N. S. Huskisson and P. F. V. Ward, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **29**, 729-734(1978).
11. ASTM D 4107-98(Reapproved 2002), "Standard Test Method for Tritium in Drinking Water", Annual Book

- of ASTM Standards, Vol. 11.01, 2003.
12. Y. Naik, G. A. Rama Rao and V. Venugopal, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **247**(1), 11-14(2001).
  13. P. Chastagner, H. L. Daves and W. Bascom Hess, "New Mass Spectrometers for Hydrogen Isotope Analyses", *Analytical Chemistry in Nuclear Technology*, Ann Arbor Sci. Pub., U.S.A., 153-160, 1982.
  14. T. Hiyama, S. Sugaya, J. Yamamoto and K. Kamimura, *J. Nucl. Mater.*, **218**, 1-7(1994).
  15. W. J. Maeck, M. E. Kussy and J. E. Rein, *Anal. Chem.*, **35**(13), 2086-2090(1963).
  16. M. T. Ganzerli-Valentini, S. Meloni, V. Maxia and U. Pisani, *J. Radioanal. Chem.*, **16**, 191-204(1973).
  17. S. P. Mishra, S. S. Dubey and D. Tiwari, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **261**(2), 457-463(2004).
  18. B. G. Motes, S. J. Fernandez and J. W. Tkachyk, NUREG/CR-1599, 1983.
  19. M. A. H. Franson, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 15th Ed., Washington, U.S.A., 368-369, 1981.
  20. F. R. Campbell, R. DesHaies and N. J. F. Notley, AECL-4912, 1974.
  21. E. W. Baumann and K. W. MacMurdo, DP-MS-77-36, 1977.
  22. JAERI-M-91-010, "사용후 핵연료 용해시험", 일본원자력연구소, 1991.