

사용 후 핵연료 용해 중 휘발 및 잔류 요오드 분석

김정석* · 박순달 · 전영신 · 하영경 · 송규석

한국원자력연구원 원자력화학연구부

(2009. 5. 29. 접수, 2009. 9. 14. 승인)

Determination of volatile and residual iodine during the dissolution of spent nuclear fuel

Jung Suk Kim*, Soon Dal Park, Young Shin Jeon, Young Keong Ha and Kyuseok Song

Nuclear Chemistry Research Division, KAERI, 150-1, Deokjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea

(Received May 29, 2009; Accepted September 14, 2009)

요약: 사용 후 핵연료시료 중의 요오드를 정량하고 용해과정 중 요오드의 휘발거동을 조사하기 위하여 중성자 방사화 분석(NAA) 및 전자미세탐침분석(EPMA)을 이용하였다. 모의 사용 후 핵연료시료(SIMFUELS)를 준비하여 HNO₃(1+1) 용액으로 90 °C에서 8 시간 용해하고 용해 후 용해용액 중에 잔류된 요오드, 용해장치에 응축된 요오드 및 휘발하여 흡착체에 포집된 요오드 각각을 정량하였다. 응축된 요오드는 장치내 용해용액을 옮긴 후 HNO₃(1+1) 용액으로 재증류하여 회수하였다. 용해 및 재증류 용액 중의 요오드는 용매추출과 이온교환 및 침전법으로 분리한 후 방사화학적 중성자 방사화 분석(RNAA)으로 정량하였다. 요오드 분리에 사용한 이온교환분리관 및 여과키트는 폴리에틸렌 관으로 제작하여 중성자 조사를 위한 이송관 내부의 삽입체(Insert)로 이용하였다. 핵연료용해 중 휘발된 요오드는 제조한 흡착체(Ag-Silica gel)를 담은 흡착관에 포집하였다. 흡착체를 구간별로 나누어 균질시료로 만든 다음 비과피 중성자 방사화 분석(INAA)으로 정량하였다. 흡착된 요오드의 분포를 EPMA 분석으로 조사하였다. 모의 사용 후 핵연료 및 원자력발전소로부터의 실제 사용 후 핵연료 시료로부터 휘발된 요오드의 흡착특성을 비교하였다.

Abstract: The determination of iodine in the spent nuclear fuel and the volatile behavior during its acid dissolution have been studied by NAA(neutron activation analysis) and electron probe microanalysis (EPMA). Simulated spent fuels (SIMFUELS) were dissolved in HNO₃(1+1) at 90 °C for 8 hours. The iodine remained in a dissolver solution after dissolution, and that condensed in dissolution apparatus and trapped in the adsorbent by volatilization during the dissolution were determined, respectively. The condensed iodine was recovered by the redistillation with HNO₃(1+1) after transfer of the dissolver solution. The iodines in the dissolver and redistilled solution were separated by solvent extraction followed by ion exchange or precipitation method and determined by RNAA (radiochemical neutron activation analysis). The ion exchange column and filtration kit used for the isolation of iodine, which were prepared with a polyethylene tube, were used as an insert in the

★ Corresponding author

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

E-mail : njskim1@kaeri.re.kr

pneumatic tube for neutron irradiation. The iodine volatilized during the dissolution of SIMFUELS was collected in a trapping tube containing Ag-silica gel (Ag-impregnated silica gel) adsorbent, and the distribution of iodine trapped in the adsorbents were determined by EPMA. The adsorbing characteristics shown with the SIMFUELS were compared with those shown with a real spent fuel from the nuclear power plant.

Key words : Iodine, spent nuclear fuel, Ag-silica gel adsorbent, NAA, EPMA

1. 서 론

사용 후 핵연료내 총 요오드 및 요오드 동위원소 분석은 사용 후 핵연료 중의 핵분열생성물 관리, 방사성 요오드의 회수, 핵연료처분 및 환경으로의 방출, 배기체 처리시설의 설계과정에서 폐기물처리와 흡착체사용에 대한 중요한 기초자료로 활용된다.¹⁻³ 요오드는 주요 핵분열생성물로서 핵연료 피복관(zircaloy)의 스트레스 부식균열(stress corrosion cracking)을 일으키고 CsI 등 핵연료 성분원소와 휘발성 화합물을 형성하는 것으로 알려졌다. 특히 ¹²⁹I는 주요 핵분열생성물로서 존재하는 요오드의 주 방사성 동위원소이며 긴 반감기(1.6×10^7 years) 및 높은 핵분열수율(0.7%)을 가진다. 요오드는 화학적 조건에 따라 휘발 및 비휘발성 특성을 가지며, iodide와 iodate 등 여러 산화상태 혹은 유기성 요오드로 존재하기 때문에 요오드의 거동은 매우 복잡하다. ¹²⁷I과 ¹²⁹I 동위원소비는 수용성 요오드의 방출, 트리튬 이동현상 연구 등에 활용되고 있으며, 방사성 요오드는 International Committee on Radiological Protection(ICRP) 규약에 의하여 환경으로의 방출을 규제하고 있다.^{4,8}

핵물질 및 환경시료 중의 요오드 및 요오드 동위원소 분석에는, 기기적 중성자 방사화 분석(INAA, instrumental neutron activation analysis), 방사 화학적 중성자 방사화 분석(RNAA, radiochemical neutron activation analysis), 음표면이온화 질량분석(negative surface ionization mass spectrometry), 감마선 분광 분석(gamma-ray spectrometry), 가속기 질량분석(AMS, accelerator mass spectrometry), 유도쌍 플라즈마 질량 분석(ICP-MS, inductively coupled plasma mass spectrometry), 열계량(calorimetry), 기체 크로마토그래피(gas chromatography), X선 형광분광법(X-ray fluorescence spectrometry), 분광 광도법(spectrophotometry) 및 이온선택 전극(ion-selective electrode)이 주로 이용되었다.⁹⁻¹⁸

사용 후 핵연료 핵분열생성물 중에 포함된 ¹²⁹I는

저에너지 베타입자(0.15 MeV)를 방출하면서 붕괴하고, 붕괴와 관련된 고에너지의 감마선을 가지지 않는 장 반감기의 동위원소로서 낮은 비방사능(6.4 Bq/μg)을 가진다. 따라서 이러한 핵적 특성 때문에 직접 방사능을 계측하여 분석하는 방법은 어렵고 감도가 낮기 때문에 중성자 방사화시켜 분석하는 방법이 효과적인 것으로 알려졌다. 그러나 사용 후 핵연료는 고방사성의 핵분열생성물을 포함하기 때문에 시료 중의 요오드를 정량하기 위해서는 중성자 방사화 분석에 앞서 분석을 간섭하는 감마선방출 핵분열생성물을 화학적으로 분리 제거해야 한다.¹⁹ 사용 후 핵연료 용해 중에 휘발되는 핵분열생성물 중에는 요오드가 포함되어 있다. 휘발 요오드중 ¹²⁹I는 ¹⁴C(CO₂)와 마찬가지로 베타 방출체로서 사전에 제거하지 않을 경우 ¹⁴C 회수 및 정량에 중요한 영향을 미친다.²⁰ 휘발요오드 포집을 위한 흡착체로는 Ag-silica gel, Ag-xeolite, 활성탄 등이 이용되어 왔다.^{21,22} 이 중 Ag-silica gel은 질산용해에 내성이 크며 성능이 오래 지속되는 점 등 장점을 가지고 사용 후 핵연료 용해 중에 휘발되는 요오드 포집에 이용되었다.

본 연구에서는 핵연료 중의 요오드를 정량하기 위하여 핵연료용해 과정에 휘발, 잔류 및 응축된 요오드 각각을 정량하고 휘발된 요오드의 흡착거동을 알기 위한 몇 가지 실험을 수행하였다. 먼저 요오드를 포함하는 모의 사용 후 핵연료와 요오드 흡착체를 제조하고 핵연료 용해장치 및 발생기체 포집장치를 제작 설치하였다. 모의 사용 후 핵연료 용해 후 잔류 및 응축된 요오드는 시료의 산화상태를 조절한 후 용매추출로 요오드를 회수한 다음 이온교환 또는 침전법으로 방사화학적으로 분리한 후 중성자 방사화 분석으로 정량하였다. 용해 중에 휘발된 요오드는 제조한 Ag-silica gel 흡착체로 포집한 다음 흡착체를 부분별로 나누어 분석시료를 준비하고 각각의 시료에 대해 기기적 중성자 방사화 분석과 EPMA를 이용한 표면분석을 수행하였다. 모의 사용 후 핵연료 분석에 이용한 용해 및 발생기체 포집장치를 방사성구역 hot cell 내

에 설치하고 실제 사용 후 핵연료(PWR형 UO₂)를 용해 및 휘발된 요오드를 포집해 보았다. 모의 사용 후 핵연료와 동일한 방법으로 흡착체에 대한 기기적 증성자 방사화 분석 및 EPMA 분석을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

실험에 사용한 NaClO 5% 용액은 Aldrich, NH₂OH·HCl은 Aldrich A.C.S. 99%, K₂S₂O₅는 Aldrich 98%, AgNO₃는 Aldrich A.C.S. 99%, CsI는 Aldrich 99.99%, Silica gel (70-230 mesh)은 Aldrich사 제품을 사용하였다. I₂ 표준용액은 Merck 0.1 M solution, NaNO₃는 Merck extra pure 99%, HNO₃는 Merck GR 65%, CCl₄는 Merck GR 99.8%, NaOH는 Merck GR 99%, Na₂S₂O₃는 Wako Pure Chem. 특급시약을 사용하였다. 음이온교환수지는 Bio Rad사의 AG 1X4(200-400 mesh)를 사용하였다. EPMA는 JEOL사의 JXA 8600을 사용하였다.

핵연료용해 및 발생기체 포집을 위한 모의 사용 후 핵연료(SIMFUEL) 시료는 UO₂ 분말에 10 종의 모의 핵분열생성물원소 분말을 성형하여 pellet으로 만든 후 500 °C에서 산화시켜 U₃O₈으로 변환시켰다. 이 후 1100 °C의 공기분위기에서 2 시간 동안 열처리한 후 분말시료를 준비하였다(Table 1). CsI 용액을 별도 준비하여 용해 전 일정량 취하여 SIMFUEL과 함께 용해용기에 가하였다. 제조에 사용한 UO₂는 원자로급 고순도 산화우라늄으로 O/U 비는 2.04이었다. 사용

Table 1. Compositions of simulated spent fuel

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

*Supplementary addition

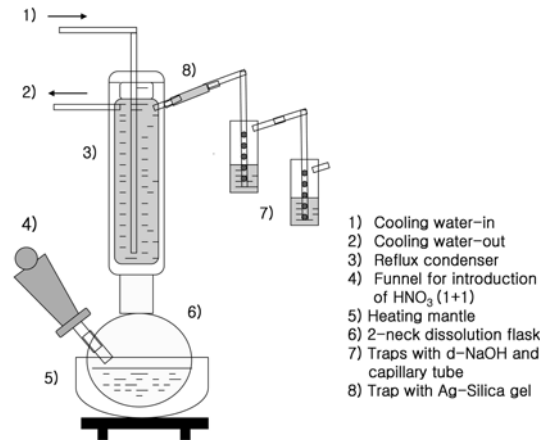


Fig. 1. Dissolution apparatus for nuclear fuel sample.

후 핵연료시료는 고리 2 호기에서 연소한 PWR형 UO₂ 사용 후 핵연료 시편 일정량을 화학시험을 위한 방사성구역 hot cell 안으로 이송하여 준비하였다.

2.2. 핵연료용해 및 발생기체 포집장치 설치

모의 사용 후 핵연료시료를 용해하는 중 휘발되는 기체를 포집하기 위한 장치(Fig. 1)를 후드 안에 설치하였다. 장치는 전체적으로 개별 장치를 조립식으로 구성하여 설치 및 분해가 용이하고 부분적 교체 가능하도록 하였다. 용해용기는 2 구 플라스크 형태로 제작하여 분별깔때기를 통하여 질산용액의 주입이 가능하도록 하였다. 용해 중에 휘발되는 요오드를 포집하기 위한 포집관(내경 1 cm, 길이 11 cm 유리관)은 용해장치의 냉각장치 상부에 연결되도록 제작하였다. 포집관내에는 22% AgNO₃를 침윤시켜 제조한 실리카 겔(Ag-silica gel, 8 mesh) 흡착체를 충전시켰다. 또한 용해 중에 휘발되는 NO_x 기체 및 ¹⁴C(CO₂)를 포집하기 위하여 1.5 M NaOH 흡착용액 일정량(25 mL)을 채운 포집관 2 개를 요오드 포집관 다음에 연속적으로 연결하였다. 각 포집관의 기체흡입구에는 모세관을 채워 기체흐름을 완화시켰다. 실제 사용 후 핵연료시료 중의 요오드를 회수하기 위한 장치는 원격조종과 장치의 안전성을 고려하여 모의 사용 후 핵연료시료에 이용한 장치를 약간 수정하여 hot cell 내에 설치하였다. 휘발요오드 포집관의 길이를 4 cm로 줄여서 제작설치하고 Ag-silica gel을 충전시켰다. 또한 ¹⁴C(CO₂)와 NO_x 기체 포집을 위한 포집관 2 개도 작게 제작하고 각각에 1.5 M NaOH 용액 12.5 mL씩 채웠다.

2.3. 핵연료시료 용해

모의 사용 후 핵연료시료의 경우 시료 1 g과 CsI 0.0225 g을 넣고 HNO₃(1+1) 용액 40 mL를 적가시킨 다음 90 °C에서 4 시간 환류시켜 용해하였다. 용해 중 휘발기체를 계속 포집하고 용해완료 후 24 시간 방치하였다. 실제 사용 후 핵연료시료의 경우 hot cell 안으로 이송된 소량의 핵연료를 먼저 원격조종 디지털저울을 이용하여 무게를 측정하였다(0.849 g). 시료를 용해 용기에 넣고 HNO₃(1+1) 용액 약 30 mL를 가하고 90 °C에서 12 시간 환류시켜 용해하였다. 용해 중 휘발기체를 계속 포집하고 용해완료 후 24 시간 방치하였다.

2.4. 휘발요오드 흡착특성 분석

핵연료용해 중 휘발요오드의 흡착체에 대한 흡착특성을 조사하기 위하여 아래와 같이 준비한 시료들에 대해 EPMA를 이용한 EDS (energy dispersive X-ray emission spectrometry) 및 SEM (scanning electron microscopy) 분석을 수행하였다. 시료 S-3~S-7는 모의 사용 후 핵연료 및 실제 사용 후 핵연료 시료를 용해하는 중 휘발된 요오드를 흡착시킨 흡착관내 Ag-silicagel 흡착체를 부분별로 취하여 준비하였다.

시료명	시료 이력
S-1	시판 Silicagel (Aldrich, 8 mesh)
S-2	S-1에 AgNO ₃ 를 침윤시킨 Silicagel(Ag-Silicagel 흡착체)
S-3	S-2 흡착체로 모의 사용 후 핵연료시료로부터 휘발 요오드를 흡착시킨 흡착관 중간 부분(전방 3 cm) 시료
S-4	S-2 흡착체로 모의 사용 후 핵연료시료로부터 휘발 요오드를 흡착시킨 흡착관 앞부분(전방 0.1-0.5 cm) 시료
S-5	S-2 흡착체로 실제 사용 후 핵연료시료로부터 휘발 요오드를 흡착시킨 흡착관 중간 부분(전방 1-3 cm) 시료
S-6	S-2 흡착체로 실제 사용 후 핵연료시료로부터 휘발 요오드를 흡착시킨 흡착관 앞부분(전방 0.1-1 cm) 시료
S-7	S-2 흡착체로 실제 사용 후 핵연료시료로부터 휘발 요오드를 흡착시킨 흡착관 맨 앞부분 유리솥 필터

2.5. 흡착체 중 요오드 분석

핵연료용해 중 휘발된 기체를 포집한 흡착체 중의 요오드를 분석하기 위하여 기기적 중성자 방사화 분석 (INAA)을 이용하였다. 아래와 같이 준비한 시료를 한국 원자력연구원내 하나로에서 공압식 수송시스템을 이용하여 중성자 조사(2.95×10¹³n/cm².sec 중성자 속에서 1 분간)를 하였다. 방사능계측 후 절대법(absolute method)

으로 정량하였다. 모의 사용 후 핵연료시료로부터 기체를 포집한 경우 포집관을 부분별로 나누어 각 부분의 흡착체를 수집한 다음 무게를 측정하였다. 각 부분에 대한 균질시료를 만들기 위하여 수집한 시료를 폴리에틸렌 용기에 담아 wrist action shaker (Burrell)을 이용하여 분쇄 및 혼합하였다. 균질시료 일정량 취하여 무게를 측정 후 제작한 폴리에틸렌 바이알(폭 16 mm, 높이 12 mm)에 넣고 마개를 한 다음 중성자 조사를 하였다. 사용 후 핵연료시료로부터 기체를 포집한 경우 방사선작업 특성상 방사성 요오드를 흡착한 흡착체의 분쇄가 불가능하므로 포집관(4 cm)을 glove box로 옮긴 다음 포집관 윗부분부터 흡착체를 부분적으로 나누어 소분하였다. 소분시료 전량을 무게측정하고 폴리에틸렌 바이알에 담아 마개를 한 다음 중성자 조사를 하였다.

시료명	시료 이력	시료량 (g)
B-1	시판 Silicagel (Aldrich, 8 mesh)	0.329
B-2	B-1에 AgNO ₃ 를 침윤시킨 Silicagel (Ag-Silicagel 흡착체)	0.391
L-1	B-2 흡착체로 모의사용후핵연료시료로부터 휘발요오드 흡착시킨 흡착관 맨 앞부분(유리솥 필터 및 전방 0.1-1 cm) 분말 시료	0.334
L-2	B-2 흡착체로 모의사용후핵연료시료로부터 휘발요오드 흡착시킨 흡착관 L-1 다음부분(전방 1-3 cm) 분말시료	0.388
L-3	B-2 흡착체로 모의사용후핵연료시료로부터 휘발요오드 흡착시킨 흡착관 L-2 다음부분(전방 3-7.5 cm) 분말시료	0.454
L-4	B-2 흡착체로 모의사용후핵연료시료로부터 휘발요오드 흡착시킨 흡착관 L-3 다음부분(전방 7.5-12 cm) 분말시료	0.430
N-1	B-2 흡착체로 실제사용후핵연료시료로부터 휘발요오드 흡착시킨 흡착관 맨 후미부분 시료	1.245
N-2	B-2 흡착체로 실제사용후핵연료시료로부터 휘발요오드 흡착시킨 흡착관 N-1 앞부분 시료	0.905
N-3	B-2 흡착체로 실제사용후핵연료시료로부터 휘발요오드 흡착시킨 흡착관 N-2 앞부분 시료	0.625
N-4	B-2 흡착체로 실제사용후핵연료시료로부터 휘발요오드 흡착시킨 흡착관 N-3 앞부분 시료	1.031
N-5	B-2 흡착체로 실제사용후핵연료시료로부터 휘발요오드 흡착시킨 흡착관 맨 앞부분 유리솥 필터	0.079

2.6. 잔류 및 응축 용액 중 요오드 분리

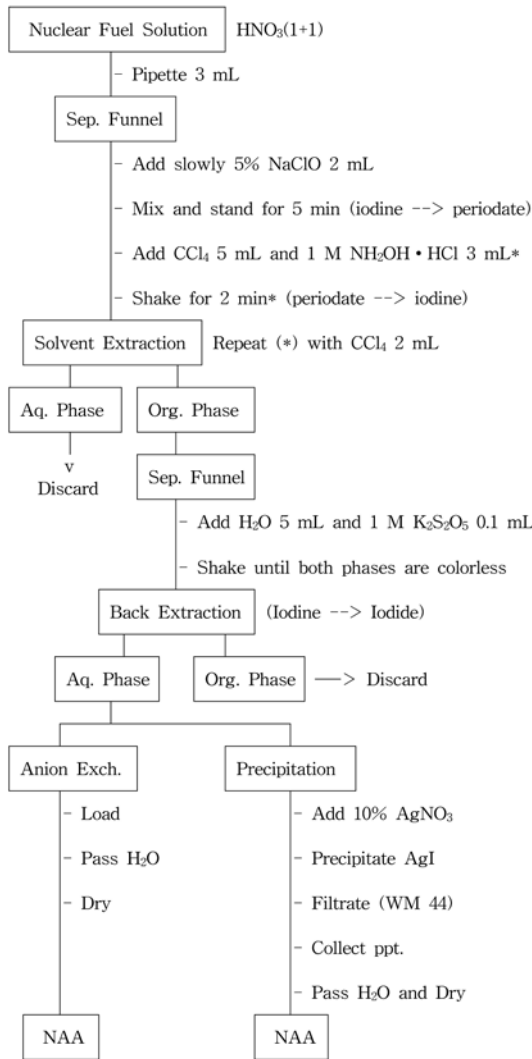


Fig. 2. Iodine separation for NAA.

모의 사용 후 핵연료시료 용해 후 용액 중에 잔류한 요오드를 정량하기 위하여 증류 플라스크내의 용해용액을 50 mL 용적의 부피 플라스크에 옮기고 일정부피로 만든 다음 일정량(3 mL)을 취하여 Fig. 2의 과정에 따라 산화수 조절 및 용매추출 방법으로 용액 중에 잔류한 요오드를 분리하였다. 또한 모의 사용 후 핵연료시료 용해 후 증류장치 내에 응축된 요오드를 회수하기 위하여 용해 후 증류 플라스크내의 용해용액을 옮긴 다음 HNO₃(1+1) 용액으로 90 °C에서 2 시간 동안 재증류하였다. 재증류한 용액을 25 mL 용적의 부피 플라스크에 옮기고 일정부피로 만든 다음 일정량(6 mL)을 취하여 용해용액의 경우와 같은 방법으

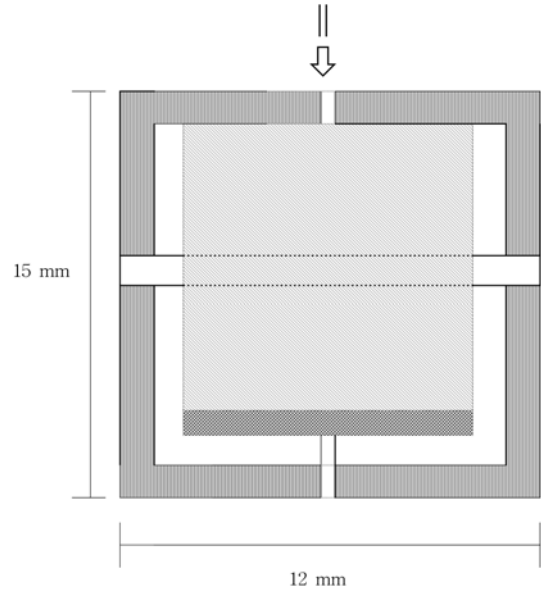


Fig. 3. Modified ion exchange column as irradiation insert. || : Glass pipet, □: Polyethylene column, ■ : Glass wool, ↓: Sample introduction, ▨: Anion exchange resin, ▩: Polyethylene column jacket.

로 Fig. 2의 과정에 따라 분리하여 응축용액 중의 요오드를 회수하였다. 유기층으로 회수한 추출용액을 재차 역추출하여 요오드를 회수하고 일정부피로 만든 다음 일정량을 취하여 Fig. 3과 같이 제작한 이온교환 분리관의 수지에 흡착시켜 요오드만을 순수하게 회수하였다. 화학적 회수율측정을 위하여 모의 사용 후 핵연료시료 대신 CsI로 만든 표준용액 일정량을 동일한 과정으로 요오드를 추출분리 및 이온교환수지에 흡착시켜 준비하였다. 또한 침전법에 의한 요오드 회수율측정을 위하여 HIO₃로 제조한 표준용액 일정량을 동일한 과정으로 요오드를 추출분리한 후 추출용액 일정량에 0.1 M AgNO₃ 용액을 가하여 AgI로 침전시켰다. 이온교환분리관과 비슷한 크기로 폴리에틸렌 관으로 여과키트를 만들고 이온교환수지 대신 하부에 여과지(Whatmann 44)를 끼워서 요오드 침전물(AgI)을 여과 및 회수하였다. 실제 사용 후 핵연료시료의 용해로부터 수집한 용해용액 및 응축용액 중의 요오드정량은 원격작업의 특성상 정교한 작업이 어려우므로 본 연구의 제작장치를 이용한 이온교환 및 침전분리는 생략하였다.

2.7. 잔류 및 응축 용액 중 요오드 분석

폴리에틸렌 분리관 및 여과키트를 이용하여 시료

및 표준물 중의 요오드에 대한 이온교환흡착 및 침전 분리를 완료하면 분리관 및 여과키트 내의 이온교환수지 및 여과지를 완전히 건조시켰다. 구멍이 없는 폴리에틸렌 마개로 폴리에틸렌 분리관 및 여과키트 위 아래를 막고 밀폐상태로 조립한 다음 중성자 조사를 위한 삽입체(insert)로 이용하였다. 표준용액(^{127}I)으로 만든 표준시료와 함께 준비한 시료를 한국원자력연구원내의 하나로에서 공압식 수송시스템을 이용하여 중성자조사($2.95 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 중성자 속에서 이온교환수지의 경우 1 초간, AgI 침전물의 경우 1 분간)하였다. 방사능계측 후 정량은 비교법으로 하였다.

시료명	시료 이력	비고
S-1	표준용액(I)을 이온교환수지에 흡착	976.9 $\mu\text{g-I}$
S-2	표준용액(II)을 이온교환수지에 흡착	97.7 $\mu\text{g-I}$
S-3	표준용액(III)을 이온교환수지에 흡착	9.8 $\mu\text{g-I}$
Y-1	표준용액(I)을 추출분리 후 이온교환수지에 흡착	분리 회수율
Y-2	표준용액(II)을 추출분리 후 이온교환수지에 흡착	분리 회수율
C-1	응축된 요오드를 추출분리 후 이온교환수지에 흡착	응축된 요오드량
C-2	응축된 요오드를 추출분리 후 이온교환수지에 흡착	응축된 요오드량
D-1	잔류된 요오드를 추출분리 후 이온교환수지에 흡착	잔류된 요오드량
D-2	잔류된 요오드를 추출분리 후 이온교환수지에 흡착	잔류된 요오드량
RS-1	표준용액(IV)을 여과지에 흡착	50 μg
RS-2	표준용액(V)을 여과지에 흡착	2.0 μg
RY-1	표준용액(IV) 일정량을 추출 및 침전분리 후 여과지에 흡착	분리 회수율

3. 결과 및 고찰

3.1. 핵연료시료 용해 및 휘발기체 포집

Fig. 1은 본 연구에서 이용한 핵연료용해 및 휘발기체 포집장치이다. Ag-silica gel 흡착체를 포함하는 요오드 포집관에 이어 설치한 1.5 M NaOH 용액을 포함하는 포집장치는 사용 후 핵연료 용해시 발생하는 NO_x 기체 및 요오드와 함께 휘발되는 $^{14}\text{C}(\text{CO}_2)$ 를 포집하기 위함이다. 큰 입자의 silica gel로 흡착체를 제조하였으므로 냉각관에 요오드 포집관을 연결하고 휘발된 $^{14}\text{C}(\text{CO}_2)$ 를 1.5 M NaOH 용액 포집장치로 포집하였을 때 포집관 연결에 따른 기체 흐름의 방해는 없었다. 본 연구에서의 Ag-silica gel 흡착체가 휘발된 요오드를 완전히 흡착시키지 못할 경우 잔여 요오드

가 1.5 M NaOH 용액에 흡착하게 되므로 휘발된 요오드의 정량은 어려워진다. 또한 휘발된 요오드 정량과 함께 휘발된 $^{14}\text{C}(\text{CO}_2)$ 를 추가로 정량하고자 할 경우 NaOH 용액에 포집된 $^{14}\text{C}(\text{CO}_2)$ 를 액체섬광계수기로 측정할 때 방사성의 ^{129}I 가 간섭하게 된다. 즉, 방사성 ^{129}I 와 ^{14}C 모두 β -emitter이므로 ^{14}C 의 정량은 불가능해진다. NaOH 포집용액 중에 요오드의 잔존 여부를 확인하기 위하여 NaOH 용액 일정량을 여과지에 흡착시켜 중성자 방사화 분석을 시도해 보았으나 Na-24의 간섭이 매우 강하여 분석이 불가능하였다. 그러나 핵연료용해 전 요오드 포집관의 Ag-silica gel 흡착체는 보라색을 띠나, 휘발기체 포집이 완료된 용해 후에는 포집관 앞부분의 유리섬 필터와 흡착체가 노란색을 띠므로서 요오드 흡착을 정성적으로 보여 주었다. 흡착체의 앞부분 이외의 다른 부분은 연한 보라색으로 변하였으며 전반적으로 활성화된 것을 보여 주었다. 적외선등을 이용하여 흡착관을 50 °C로 가열 유지하면서 휘발기체를 포집해 보았으나 흡착체의 노란색 띠의 변화, 즉, 온도 상승에 따른 요오드 흡착의 상승효과는 발견되지 않았다. 따라서 hot cell 내에 설치한 요오드 포집관의 길이도 축소하여 제작 설치하였다(내경 1 cm, 길이 4 cm). 또한, 기초실험 결과, 1.5 M NaOH 용액을 포함하는 3 단계의 $^{14}\text{C}(\text{CO}_2)$ 포집장치 중 첫 번째 포집관에서 $^{14}\text{C}(\text{CO}_2)$ 가 전량 포집되는 것이 확인되었으므로 2 단계로 축소하였으며, hot cell 내에 설치한 핵연료용해장치의 포집장치의 경우도 1.5 M NaOH 포집용액의 부피를 반으로(25 mL → 12.5 mL) 줄였다.

3.2. 휘발요오드 흡착특성 분석

모의 사용 후 핵연료 제조시 요오드를 직접 첨가하면 고온처리 중에 휘발하므로 본 연구에서는 요오드 없이 제조한 모의 사용 후 핵연료 일정량을 취하여 용해용기에 넣고 CsI 0.0225 g을 추가로 가한 다음 용해에 이용하였다. 이 첨가량은 원자로에서 35,000 MWD/MTU로 연소된 PWR 사용 후 핵연료 50 g 중에 함유된 요오드의 양에 해당한다. 사용 후 핵연료내에서 주요 핵분열생성물인 Cs는 UO_2 에 대한 용해도가 낮아 핵연료봉내의 빈공간(gap)에서 요오드와 반응하여 주로 CsI를 형성하므로 본 실험에서도 비슷한 거동을 모사하기 위하여 CsI를 이용하였다. Ag-Silica gel 흡착체를 담은 요오드 포집관을 증류장치에 부착하고 90 °C로 4 시간 용해하였을 때 요오드 포집관의 흡착체 앞부분이 노랗게 착색된 것을 확인할 수 있었다. 또한 모의 사용 후 핵연료에 첨가된 CsI의 양이

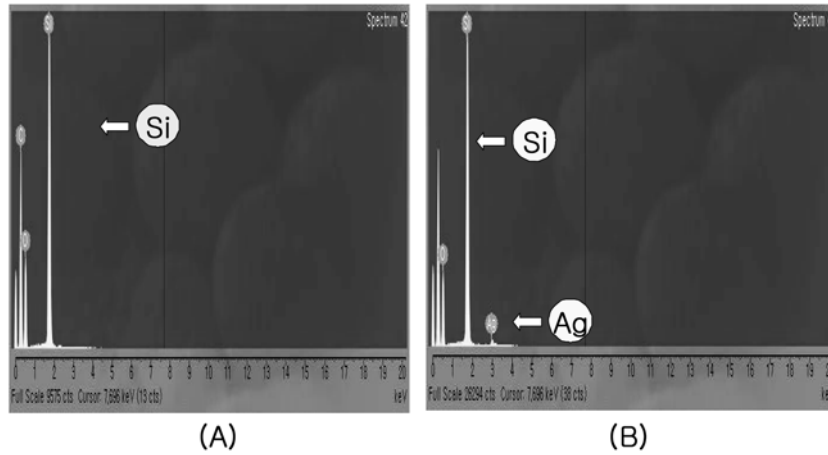


Fig. 4. X-ray spectrum for Ag-Silicagel absorbent after Ag impregnated. A : Silicagel (S-1), B : Ag-Silicagel absorbent

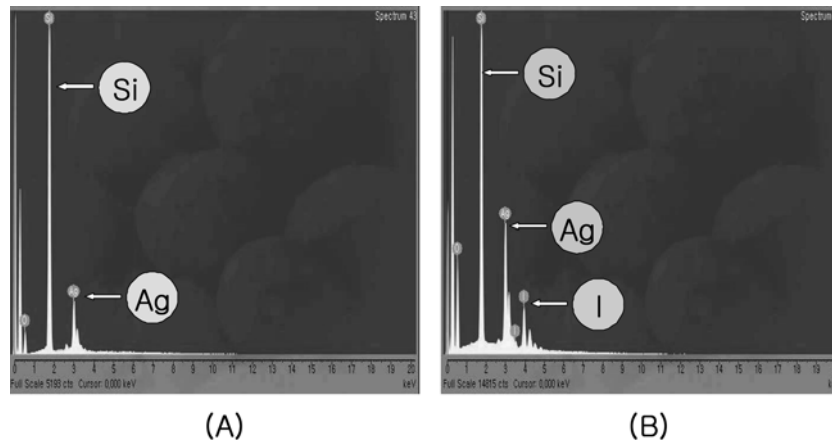


Fig. 5. X-ray spectrum for Ag-silicagel absorbent after dissolution with simulated spent nuclear fuel. A : middle portion of absorbent (S-3), B : front portion of absorbent (S-4)

많아질 수록 포집되는 요오드가 많아지므로 포집관 앞부분에 나타나는 노란띠의 길이는 조금씩 길어졌다.

본 연구에서는 비방사성구역의 후드 및 방사성구역의 hot cell 안에 별도 설치된 장치를 이용하여 각각 모의 사용 후 핵연료 및 실제 사용 후 핵연료 시료를 용해하면서 휘발된 요오드를 Ag-silica gel 흡착체로 포집하였다. 포집관을 용해장치로부터 분리한 후 포집관을 부위별로 나눈 다음 각 부위의 흡착체시료를 채취하였다. 흡착체 제조에 이용한 시판 실리카겔 및 AgNO₃를 침윤시켜 만든 포집 전의 Ag-silica gel 흡착체와 함께 EPMA 분석을 하였다. 먼저 시판 실리카겔(S-1)에 대한 EDS 분석결과, 실리카겔의 주요 성분인 Si의 피이크를 확인할 수 있었다[Fig. 4(A)]. Ag-silica gel 흡착체(S-2)에 대한 EDS 분석결과, Ag가 실리카

겔 표면에 침착된 것을 확인할 수 있었다[Fig. 4(B)]. Fig. 5(A)는 Ag-silica gel 흡착체를 이용하여 모의 사용 후 핵연료시료로부터 휘발된 요오드를 흡착시킨 포집관 중간부분의 흡착체(S-3)에 대한 EDS 분석결과이다. 이 스펙트럼은 S-2의 스펙트럼[Fig. 4(B)]과 비슷하며 요오드가 거의 흡착되지 않았음을 보여준다. Fig. 5(B)는 Ag-silica gel 흡착체를 이용하여 모의 사용 후 핵연료시료로부터 휘발된 요오드를 흡착시킨 포집관 앞부분의 흡착체(S-4)에 대한 EDS 분석결과이다. 이 결과는 S-3 분석결과[Fig. 5(A)]와 달리 요오드가 상당량 흡착되었음을 보여준다. Fig. 6(A)는 실제 사용 후 핵연료시료로부터 휘발된 요오드를 흡착시킨 포집관 중간부분의 흡착체(S-5)에 대한 EDS 분석결과이다. 모의 사용 후 핵연료시료에 대한 분석결과[Fig.

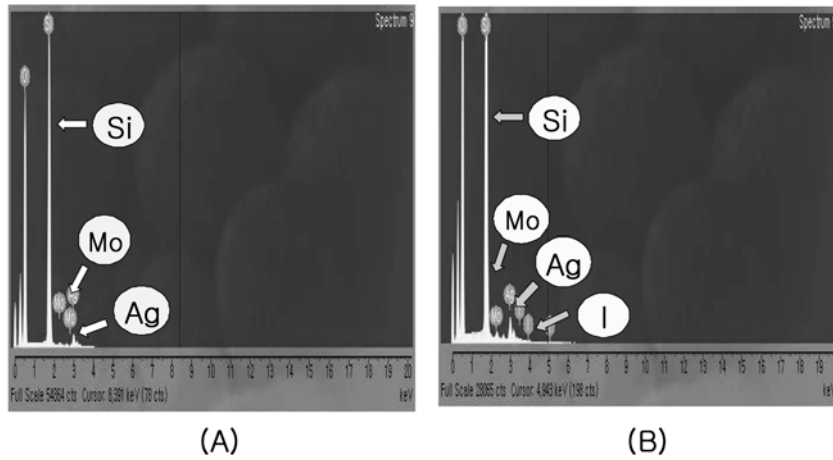


Fig. 6. X-ray spectrum for Ag-Silicagel absorbent after dissolution with real spent nuclear fuel. A : middle portion of absorbent (S-5), B : front portion of absorbent (S-6)

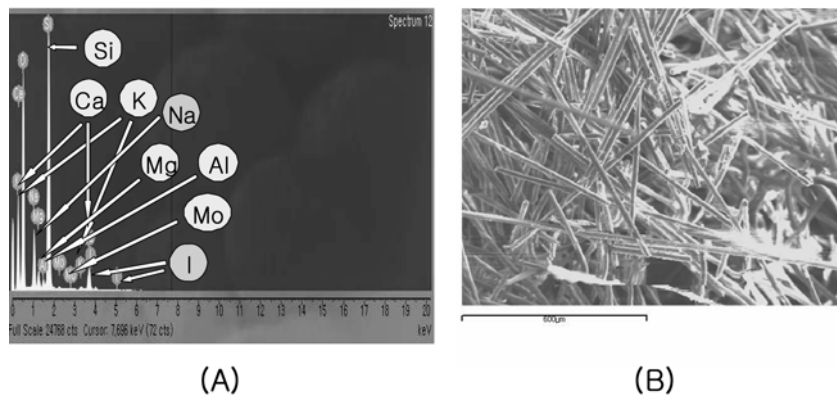


Fig. 7. X-ray spectrum and SEM image for glass wool filter of absorption tube after dissolution with real spent nuclear fuel. A : X-ray spectrum, B : SEM image

5(A)]와 비슷한 스펙트럼을 보이며 요오드가 거의 흡착되지 않았음을 보여주고 있으나, Mo으로 추정되는 원소가 추가로 흡착된 것으로 나타났다. 사용 후 핵연료 중에 함유된 핵분열생성물 Mo은 금속상의 내포화합물(inclusion) 외에 일부 perovskite 상인 (Ba,Sr)MoO₃의 산화침전물 상태로 존재하는 것으로 알려졌다.²⁴ 또한 사용 후 핵연료의 질산용해 중에는 금속상은 재침전물 형태로 불용성잔유물을 형성하며 perovskite 상은 전량 녹는 것으로 알려졌다.²⁵ 따라서 흡착체(S-5) 중의 Mo은 perovskite 상이 질산에 녹아 사용 후 핵연료내에서 기체상을 형성하는 MoO₃와 같은 형태로 휘발하여 Ag-silica gel 흡착체에 흡착된 것으로 추정된다. Fig. 6(B)는 실제 사용 후 핵연료시료로부터 휘발된 요오드를 흡착시킨 포집관 앞부분의 흡착체(S-6)에 대한 EDS 분석결과이다. 이 결과는 S-5에 대한 분석결과

[Fig. 6(A)]와 비슷한 스펙트럼을 보이나 추가로 미량의 요오드가 흡착되었음을 보여 준다. Fig. 7(A)는 실제 사용 후 핵연료시료로부터 휘발된 요오드를 흡착시킨 포집관 맨 앞부분의 유리섬 필터(S-7)에 대한 EDS 분석결과이다. 유리섬 성분원소들의 피이크들 때문에 Ag-Silica gel 흡착체의 스펙트럼과 차이를 보이지만 S-6의 분석결과[Fig. 6(B)]와 마찬가지로 미량의 요오드가 흡착되었으며, 또한, Mo으로 추정되는 원소가 흡착되었음을 보여 준다. Fig. 7(B)는 유리섬 필터(S-7)에 대한 SEM 사진이다. 섬유상의 유리섬 표면에 보이는 하얀색의 cluster들은 포집된 요오드의 응축 화합물로 추정되었다.

3.3. 흡착체 중 요오드 정량

본 연구에서의 휘발된 요오드의 총량은 포집관내의

Table 2. Determination of iodine in the adsorbent by INAA

Sample	Irrad. Time	Method	Found (μg)		Count. error (%)	Remark
			I-127	I-129		
B-1	1 min.	Absolute	N.D	-	-	
B-2			N.D	-	-	
L-1			493	-	1.25	
L-2	1 min.	Absolute	0.26	-	17	
L-3			0.18	-	17	
L-4			0.53	-	11	
P-1	1 min.	Absolute	I.M	-	-	Strong Na-24
P-2			I.M	-	-	Strong Na-24
N-1			N.D	N.D	-	
N-2	1 min.	Absolute	0.20	0.640	38	
N-3			0.12	0.384	30	
N-4			2.54	8.123	5.1	
N-5			I.M	I.M	-	Strong Na-24

N.D : non detected, I.M : impossible measurement

흡착체를 구간별로 나누어 분석하고 각 정량값을 합하였다. 흡착체 중의 요오드 정량은 기기적 중성자 방사화 분석(INAA)을 이용하였다. 중성자 방사화 분석은 다른 분석방법에 비해 감도가 높고 전처리가 간단하며, 건조 및 산처리에 의한 휘발을 방지할 수 있으므로 본 실험의 흡착체 분석을 위한 최적의 방법으로 판단되었다. 모의 핵연료 시료로부터 휘발되어 흡착된 ¹²⁷I의 양은 중성자 포획반응에 의하여 생성되는 ¹²⁸I의 감마선(433 keV)을 Ge(Li) 검출기로 측정하고 직접법으로 정량하였다. 반면, 사용 후 핵연료시료(N-1~N-4) 중에는 ¹²⁷I 외에도 핵분열생성물 ¹²⁹I가 함유되어 있다. 이들 시료 중에 함유된 ¹²⁹I의 직접법에 의한 정량은 흡착체 중의 다량의 Ag에 의한 간섭 때문에 효과적이지 못하였다. 따라서 ¹²⁹I의 함량은 ¹²⁷I 정량결과와 본 시료의 핵연료 연소이력(35,000 MWD/MTU 연소도 및 3년 냉각)을 기초하여 프로그램(ORIGEN 2 code)을 이용하여 계산된 핵분열생성물의 비(¹²⁹I/¹²⁷I)를 이용하여 산출하였다.²⁶ Table 2에는 중성자 방사화 분석에 의한 요오드 정량결과를 나타내었다. Ag-Silica gel 흡착체(B-2) 및 제조에 이용한 silica gel(B-1)에서는 요오드가 전혀 검출되지 않았다. 모의 사용 후 핵연료로부터 휘발된 요오드를 흡착시킨 경우 포집관의 맨 앞부분의 흡착체와 유리솜 필터를 포함하는 L-1에서 다량의 요오드가 검출되었으며, 그 외의 부분(L-2, L-3 및 L-4)에서는 거의 검출되지 않았다. Ag-silica gel 흡착관에 연결된 NaOH 포집관의 용액 일정량을 여과

지에 흡착시켜 중성자 방사화 분석을 하고자 하였으나 Na-24 감마선의 심한 간섭 때문에 측정이 불가능하였다(P-1, P-2). 그러나 L-2~L-4의 흡착체에서 요오드가 거의 검출되지 않은 점으로 보아 NaOH 포집용액 중에 흡착된 요오드는 없는 것으로 판단되었다. 사용 후 핵연료시료의 경우 흡착체 가장 뒷부분인 N-1에서는 요오드가 전혀 검출되지 않았으며 N-2 및 N-3에서도 거의 검출되지 않았다. 흡착체 앞부분인 N-4에서 미량의 요오드가 검출되었다. 상기 S-7의 EDS 분석결과(Fig. 7)에서 나타난 바와 같이 포집관 가장 앞부분인 유리솜 필터에도 미량의 요오드가 포집되었을 것으로 판단되나 유리솜에 함유된 Na 성분이 중성자 방사화 분석을 간섭하여 정량이 불가능하였다.

3.4. 이온교환법에 의한 요오드 분리 및 분석

모의 및 실제 핵연료시료의 용해로부터 얻어진 용해용액 및 용해 중 냉각관에 응축된 요오드를 재증류시켜 회수한 용액은 Fig. 2의 과정에 따라 요오드를 분리하여 회수하였다. 시료용액 중의 모든 요오드 화학종은 NaClO 용액을 첨가하고 방치하여 periodate로 산화시켰다. 요오드를 추출 분리하기 위하여 추출제(CCl₄) 및 NH₂OH · HCl용액을 가하여 periodate를 요오드로 환원시킨 후 유기층으로 분리하였다. 이어 증류수와 K₂S₂O₅ 용액을 가하여 요오드를 다시 iodide로 환원시킨 후 수용액으로 역추출 분리하였다. 회수한 요오드를 정제 및 중성자 방사화를 위한 이온교환수

Table 3. Dertermination of iodine in the ion exchanger by INAA

Sample	Irrad. Time	Method	Found (μg)	Count. error (%)	Remark
S-1	1 sec.	Relative	978	0.9	Strong CI-38
S-2			97.7	2.9	
S-3			9.8	9.1	
Y-1	1 sec.	Relative	844	0.8	Strong CI-38
Y-2			841	1.1	
C-1	1 sec.	Relative	421	1.5	Strong CI-38
C-2			358	1.3	
D-1	1 sec.	Relative	207	1.2	Strong CI-38
D-2			247	1.5	

지에 흡착시키기 위하여 역추출 분리한 수용액을 제작한 분리관에 천천히 흡착시키고 증류수로 씻어서 다른 양이온들을 제거하였다. 분리에 이용한 분리관은 폴리에틸렌 재질로 특별히 제작하였으며 요오드를 흡착시킨 이온교환수지와 함께 중성자 방사화를 위한 삽입체(insert)로 이용하였다. 예비실험으로 제조한 분리관에 요오드 수용액을 흡착시킨 후 용출용액을 취하여 요오드 정색반응을 시험해 보았으나 반응이 나타나지 않았으므로 요오드의 이온교환수지 흡착은 매우 효과적이었다.²⁷ Table 3의 S-1, S-2, S-3는 요오드 정량에 이용하기 위하여 여러 농도의 요오드 표준용액을 이온교환수지에 흡착시킨 후 중성자 방사화 분석을 수행한 결과이다. 100배 농도차이를 보이는 표준용액 흡착시료들을 중성자 방사화 분석으로 정확하게 측정할 수 있었다. Table 3의 Y-1, Y-2는 용매추출 및 역추출 과정에 대한 요오드의 화학적 회수율측정을 위하여 표준용액 일정량을 용매추출 및 역추출하여 분리 회수하고 이온교환수지에 흡착시킨 후 중성자 방사화 분석으로 측정한 결과이다. 두 측정결과는 0.4% 상대오차 범위에서 일치하였으며 평균 회수율은 86.1%이었다. 모의 사용 후 핵연료시료 용해 후 분리 회수한 용해용액(D-1, D-2) 및 응축용액(C-1, C-2) 중의 요오드 함유량을 표준시료와 동일한 조건으로 중성자 방사화 분석으로 측정한 결과 Table 3과 같이 나타났다.

3.5. 침전법에 의한 요오드 분리 및 분석

핵연료 중의 요오드 회수 및 정량의 비교분석으로 요오드를 이온교환수지에 흡착시키는 방법 대신 AgI 침전으로 요오드를 분리하는 방법을 이용하였다(Fig. 2). I-127 표준용액을 추출 분리한 용액 일정량에 0.1 M AgNO_3 용액을 가하여 AgI 침전을 생성시킨 다음

상기의 이온교환분리관과 같은 크기로 제작한 폴리에틸렌 여과키트에 거름종이(Whatman 44, 3 mm 직경)를 끼우고 폴리에틸렌 관을 통하여 침전물을 여과하였다. 침전물을 건조시킨 후 여과키트의 마개를 하고 폴리에틸렌 바이알에 재포장하였다. 회수율측정을 위한 표준시료로서 요오드 표준용액(HIO_3 용액) 일정량을 같은 종류의 여과키트 거름종이에 흡착시키고 마개 및 재포장하여 만든 후 시료와 함께 중성자 방사화 분석을 하였다. 분석결과 회수율은 84.7%로서 이온교환수지에 흡착시킨 경우보다 약간 낮게 나타났다. 침전제에 의한 다량의 Ag와 추출제로부터 유입되는 Cl이 중성자 방사화 분석을 간섭하였다. 본 방법(용매추출-AgI 침전-중성자 방사화 분석)은 비방사성구역에서 수행하는 모의 사용 후 핵연료시료 중의 요오드 정량에 효과적으로 적용할 수 있다. 반면, 상기의 이온교환수지흡착법에 의한 요오드 분리 및 분석의 경우와 마찬가지로 방사성구역에서 원격작업을 수행해야 하는 실제 핵연료시료로부터의 요오드 분리 및 분석에 적용하기 위해서는 개선이 필요하였다.

3.6. 용해용액 및 응축용액 중 요오드분포 측정

모의 사용 후 핵연료시료를 이용하여 용해 후 Ag-silicagel 흡착제 분석에 의한 휘발된 요오드, 이온교환수지 분석에 의한 용해 및 응축용액 중의 잔류된 요오드 분석결과를 바탕으로 용해에 따른 요오드 분포를 산출하였다. 흡착제 중의 요오드는 구간별 시료를 균질화하고 대표시료를 취하여 무게를 측정한 후 중성자 방사화 분석을 하여 구간 전체에 함유된 양을 산출하였다. 용해 및 응축된 요오드는 중성자 방사화 분석 결과의 평균값 및 시료 회색배율을 곱하여 산출하였다. 모의 사용 후 핵연료시료에 첨가한 총 요오드는 10.99 mg, 흡착제 중에서 검출된 양은 1.20 mg,

용해용액 중에서 검출된 양은 5.27 mg, 그리고 응축 용액 중에서 검출된 양은 4.52 mg으로 나타났다. 따라서 본 핵연료 용해조건(8 M HNO₃ 용액으로 90 °C에서 4시간 환류 용해)에서의 요오드분포는 용해 중 완전히 휘발된 요오드는 10.9%, 휘발 후 냉각기에 응축된 요오드는 41.1%, 용해용액에 잔류하는 요오드는 48.0%인 것으로 나타났다.

4. 결 론

상기의 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Ag-silicagel 흡착체에 대한 부분별 시료에 대한 EPMA 분석으로 휘발요오드의 흡착체에 대한 화학적 흡착거동에 대한 정보를 얻을 수 있었다.
2. 본 연구에서의 Ag-silicagel 흡착체는 모의 사용 후 핵연료 및 실제 사용 후 핵연료 시료의 용해과정에서 휘발되는 요오드를 전량 흡착시킬 수 있었다.
3. Ag-silicagel 흡착체 중의 요오드는 흡착체를 구간별로 나누고 각 부분별 대표시료에 대한 중성자 방사화 분석을 하여 흡착된 요오드를 효과적으로 정량할 수 있었다.
4. 본 연구에서의 Ag-silicagel 흡착체는 사용 후 핵연료시료 용해과정에서 휘발되는 ¹⁴C(CO₂)가 흡착되지 않으므로 요오드의 간섭없이 NaOH 포집용액으로 회수가 가능하며 동시정량이 가능하였다.
5. 핵연료 용해용액 및 응축용액 중의 요오드는 용매추출 방법으로 회수 및 중성자 방사화 분석을 위한 이온교환수지에 효과적으로 흡착시킬 수 있었다.
6. 제작한 폴리에틸렌 이온교환분리관 및 여과키트를 화학적 분리를 위한 분리관 및 중성자 방사화를 위한 삽입체로 효과적으로 이용할 수 있으나 정교한 작업이 수반되므로 원격작업에 이용하기에는 개선이 필요하였다.

참고문헌

1. M. Nakashima, M. Saeki, Y. Aratono and E. Tachikawa, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **32**, 397-402(1981).
2. T. J. Anderson, "23rd Conference on Analytical Chemistry in Energy Technology", Gatlinburg, Tennessee, Conf-781040-3, DP-MS-78-51 (1978).
3. E. Henrich, R. Hufner and A. Sahm, "Proc. of an international symposium on management of gaseous wastes

from nuclear facilities", IAEA-SM-245/16, IAEA Vienna, 139-156(1978).

4. K. H. Lieser, P. Georgoulas and P. Hoffmann, *Radiochim. Acta*, **48**, 193-199(1989).
5. C. C. Lin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1093-1099(1980).
6. T. Sakurai, A. Takahashi, N. Ishikawa, Y. Komaki and M. Ohnuki, *Nucl. Technol.*, **116**, 319-326(1996).
7. D. O. Campbell, A. P. Malinauskas and W. R. Stratton, *Nucl. Technol.*, **53**, 111-119(1981).
8. R. Cripps, L. Venuat and H. Bruchertseifer, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **256**(2), 357-360(2003).
9. N. Boukis and E. Henrich, *Radiochim. Acta*, **54**, 103-108(1991).
10. S. J. Parry, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **248**(1), 137-141(2001).
11. T. Nedveckaite and W. Filistowicz, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, **174**(1), 43-47(1993).
12. ASTM D 2334-85, "Standard Test Method for Radioactive Iodine in Water", Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.01, 1985.
13. J. J. Stoffels, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **55**(2), 99-106(1982).
14. N. Boukis and E. Henrich, *Radiochim. Acta*, **55**, 37-42(1991).
15. R. S. Strebin, F. P. Brauer, J. H. Kaye, M. S. Rapids and J. J. Stoffels, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **127**(1), 59-73(1988).
16. Y. V. Kuznetsov, S. P. Rosyanov and V. K. Vinogradova, *Radiokhimiya*, **26**(4), 572-575(1984).
17. N. Lavi, *J. Radioanal. Chem.*, **20**, 41-49(1974).
18. W. E. Clark, *Nucl. Technol.*, **36**, 215-221(1977).
19. L. C. Bate and J. R. Stokely, *J. Radioanal. Chem.*, **72**(1-2), 557-570(1982).
20. J. S. Kim, S. D. Park, C. H. Lee, B. C. Song and K. Y. Jee, *Anal. Sci. Technol.*, **18**(4), 298-308(2005).
21. B. S. Choi, G. I. Parl, J. W. Lee, H. Y. Yang and S. K. Ryu, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **256**(1), 19-26(2003).
22. H. Mineo, M. Gotoh, M. Iizuka, S. Fujisaki, H. Hagiya and G. Uchiyama, *Sep. Sci. Technol.*, **38**(9), 1981-2001(2003).
23. W. R. A. Goossens, G. G. Eichholz and D. W. Tedder, "Treatment of Gaseous Effluents at Nuclear Facilities", Harwood Academic Pub., Chur, Switzerland, 67-178, 1991.

24. H. Kleykamp, *J. Nucl. Mater.*, **131**, 221-246(1985).
25. T. Adachi, T. Muromura, H. Takeishi and T. Yamamoto, *J. Nucl. Mater.*, **160**, 81-87(1988).
26. 노성기, 박종목, 민덕기, 최병일, 신희성, *KAERI/PIED/note-001/87*, “KNU 가압경수로 사용후핵연료 내 방사성물질 함유량”, (1987).
27. 박규창, 분석화학, 광림사, 332-346(1987).