

금속 우라늄과 UO₂ 펠렛의 침출특성에 관한 연구

김승수 · 전관식 · 강철형

한국원자력연구소

I. 서론

원자력발전후 발생하는 사용후핵연료를 관리하기 위하여 사용후핵연료를 리튬으로 환원시켜 우라늄 금속봉 형태로 canister에 저장하려는 새로운 개념의 관리공정이 연구되고 있다. 이 공정은 기존의 세라믹 형태의 사용후핵연료를 금속으로 전환하여 부피를 줄이고, 세슘과 같은 고방열성 핵종들을 선별적으로 줄일 수 있는 장점이 있다[1, 2]. 그러나 이때까지 많이 연구되어 온 사용후핵연료의 침출시험과는 달리 우라늄 외에 핵물질 및 핵분열생성물을 포함하고 있는 금속전환체의 내부식성에 대한 연구는 많이 진행되어 있지 않다.

따라서 본 실험에서는 우라늄 금속, UO₂ 펠렛 및 50GWd/tU의 연소도를 갖는 사용후핵연료에 해당하는 금속전환체의 모의 시편을 속스렛 장치로 침출시켜 그들의 침출특성을 상호비교하고자 하였다.

II. 실험

시편들의 침출특성을 상호 비교하기 위하여 국내 M-Tops사 속스렛 장치를 이용하여 침출시험을 1, 3, 7일간 실시하였다. 사용한 시편은 순수한 우라늄 금속(U-시편)과 중수로형 원자력발전소의 사용전 핵연료 펠렛(UO₂-시편) 및 한국원자력연구소 사용후핵연료 차세대관리 공정개발실에서 제조한 50GWd/tU의 연소도에 해당하는 모의 금속전환체 시편(50GWd시편)[2]을 사용하였다. 실험에 사용한 시편들의 무게와 표면적 및 조성을 Table 1에 나타내었다. 침출액으로는 Millipore 3차 증류장치를 통과한 18 M Ω /cm 이상의 증류수 250 ml를 사용하였으며, 이 때 시편과 접한 물의 온도는 약 70°C를 유지하였다.

Table 1. Compositions, weights and surface areas of specimens

Specimen	Surface Area (cm ²)	Weight (g)	Composition (wt.%)									
			U	Ce	Nd	Zr	Mo	Ru	Pd	Ba	Sr	La
U-metal	3.61	4.4226										
UO ₂	3.58	3.2761										
50GWd	8.62	20.1778	95.91	1.15	0.79	0.51	0.47	0.46	0.20	0.20	0.15	0.16

침출시험이 1, 3, 7일이 경과한 후 각각 5 ml씩의 용액을 채취하였으며, 시료용액중의 원소가 시료 용기벽에 흡착하는 것을 방지하기 위하여 진한 질산을 10 μ l를 가하였다. Pyrex 유리재질의 속스렛 장치로부터 침출되는 바탕세기를 알기 위하여 시편없이 동일조건으로 실험하여 이 값들을 시편의

[연락처] (우) 305-353 대전 유성우체국 사서함105호 한국원자력연구소 방사성폐기물처분연구팀
Tel. 042-868-8524, E-mail : nsskim@kaeri.re.kr

침출 성분으로부터 보정하였다. 또한, 증류수로 속스렛 장치를 세척하여 시편으로부터 떨어져 나온 입자를 제거한 후, 용기벽에 흡착된 원소들을 탈착시키기 위하여 0.1M 질산용액 20 ml로 3시간동안 세척하였다. 실험과정에서 채취한 용액중의 원소들을 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry)로 분석하였으며, 실험 전후 시편의 표면상태를 EPMA(Electron Probe Micro-Analyzer)로 측정하였다.

III. 결과 및 토의

7일간 침출시험후 시편의 무게변화를 측정한 결과, U-시편, UO₂-시편, 50GWd시편의 경우 각각 0.0209, 0.0000, 0.0016 g의 무게감소를 나타내었다. U-시편의 커다란 무게감소는 침출시험중 시편으로부터 시편주위의 침출액중으로 미세한 우라늄 입자가 떨어져 나왔기 때문이다. 이러한 현상은 수용액중에서 우라늄 금속표면이 산화되어 상변이를 일으켜 시편으로부터 쉽게 분리되는 것으로 생각된다. 그러나 UO₂-시편, 50GWd시편에서는 수용액중 우라늄 입자가 관찰되지 않았다. UO₂-시편의 경우는 무게변화가 거의 없었는데, 이는 우라늄의 용해가 다른 시편에 비하여 매우 작기 때문이다. 또한, 수용액중에서 UO_{2,x} 형태로 산화가 일어나 무게가 소량 증가했을 가능성[3]도 배제할 수 없다.

1, 3, 7일동안 침출시험한 후 채취한 시료용액을 분석한 결과로부터 바탕세기를 뺀 시편으로부터 침출된 성분들의 함량과 우라늄의 침출속도를 Table 2에 나타내었다. 용액중 우라늄의 침출속도는 다음 식으로 계산하였다[4].

$$R = C \cdot V / M A F$$

R: Dissolution rate of U (g/cm²/day) C: Conc. of U in water V: Volumn of water

M: Mass of test specimen A: Specific surface area (cm²/g)

F: Conc. of U in test specimen

Table 2. The amount of components released from specimens for 1, 3 and 7days

Time (day)	specimen	U Ce Nd Zr Mo Ru Pd Ba Sr La										U-release rate (μg/cm ² /day)
		(μg)										
1	UO ₂	22.3										2.94
	U-metal	84.2										23.33
	50GWd	58.0	18.8	36.1	0.070	9.51	0.030	0.048	1.86	0.32	6.28	16.90
3	UO ₂	29.3										1.29
	U-metal	262.1										27.45
	50GWd	138.0	40.6	73.9	0.026	4.19	0.082	0.160	4.72	0.28	13.3	13.40
7	UO ₂	32.8										0.62
	U-metal	205.0										9.20
	50GWd	256.7	96.3	188.4	1.49	7.39	0.197	0.640	9.02	0.41	36.7	10.68

Table 2에서 보는 바와 같이, 7일동안의 속스렛 장치에 의한 침출물은 U-시편, 50GWd시편, UO₂-시편의 경우 각각 9.20, 10.68, 0.62 μg/cm²/day로서, UO₂-시편은 다른 두 시편에 비해 훨씬 작게 나타났다. 또한, 용액중 미세입자가 발견되지 않은 50GWd시편과 UO₂-시편의 경우 1, 3, 7일동안의 우라늄 침출률을 비교할 때 침출시간에 따라 침출속도가 감소하였다.

Table 3. Ratio of components released from 50GWd specimen for 1, 3, 7 days

Time (day)	U	Ce	Nd	Zr	Mo	Ru	Pd	Ba	Sr	La
1	1.8E-5	5.0E-4	1.4E-3	<1E-5	6.2E-4	<1E-5	<1E-5	2.9E-4	6.4E-5	1.2E-3
3	4.4E-5	1.0E-3	2.8E-3	<1E-5	2.7E-4	<1E-5	2.5E-5	7.1E-4	5.6E-5	2.6E-3
7	8.1E-5	2.5E-3	7.2E-3	8.8E-5	4.2E-4	1.2E-5	1.0E-4	1.3E-3	8.2E-5	7.6E-3

원소별 상대적인 침출성향을 비교하기 위하여 50GWd 침출액으로부터 계산한 원소의 분율을 Table 3에 나타내었다. 이 표로부터 Mo, Nd, La, Ce, Ba은 Zr, Ru, Pd, U 보다 쉽게 침출된다는 것을 알 수 있다.

침출전후의 시편표면을 비교하기 위하여 EPMA로 측정하였는데, 얻어진 전자주사 현미경의 사진을 Fig. 1에 나타내었다. U-시편은 침출후 표면에 침상모양의 입자가 발견되었으나, 그 성분을 분석한 결과 우라늄과 산소 이외의 다른 원소가 특별히 관찰되지 않았다. 50GWd시편은 침출후 표면에 국부적으로 Ce과 Nd가 농축된 부분이 발견되었는데, 이는 이러한 원소가 시편제조시 우라늄과 잘 용해되지 않고 석출되는 성향과 관계가 있는 것으로 생각된다.

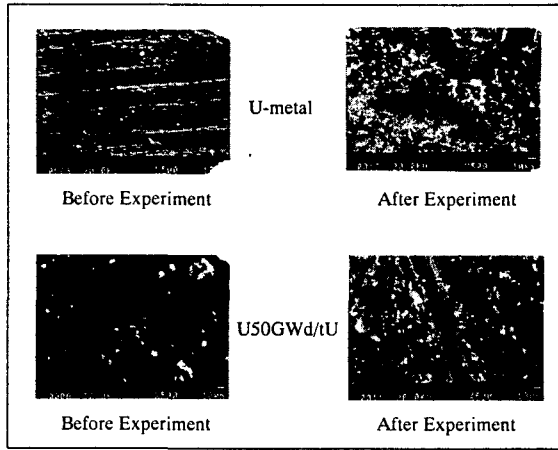


Fig. 1. Comparison of SEM images between before and after leaching experiment.

IV. 결론

7일동안 속스렛 장치를 이용한 조사전 UO₂ 펠렛, 우라늄 금속 및 50GWd/tU의 연소도를 갖는 모의 금속전환체 시편의 침출률은 각각 0.62, 9.20, 10.68 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 로 나타났으며, 침출속도가 시간에 따라 감소하였다. 시편중에 함유된 Mo, Nd, La, Ce, Ba은 Zr, Ru, Pd, U보다 많이 침출되었으며, 침출된 시편의 표면에서 Ce과 Nd가 농축된 부분이 국부적으로 발견되었다.

참고문헌

- 1) 이윤상 외 : 사용후핵연료 금속저장봉의 연속주조 방안 연구, 한국원자력학회지, 2000년 추계학술 발표회 논문집 (2000).
- 2) 주준식, 유길성, 이은표, 신영준 : 9종 핵분열생성물 포함 모의금속전환체의 공기중 산화속도, 한국원자력학회지, 2000년 추계학술발표회 논문집 (2000).
- 3) Gray, -W.J., Thomas, -L.E., Einziger, -R.E. : Dissolution rates of as-received and partially oxidized spent fuel, PNL-SA20371 (1992).
- 4) W. J. Gray, J. C. Trait, S. A. Steward, D. W. Shoesmith, "Interlaboratory comparison of UO₂ dissolution rates", PNL-SA-23748 (1994).

감사의 글 : U50GWd/tU 시편을 제작해 주신 주준식 님께 감사드립니다.