

증류법을 이용한 모의 사용후핵연료 용액 중 Ru 순수 분리

김정석, 최광순, 박순달, 전영신, 한선호

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045(덕진동 150-1)

niskiml@kaeri.re.kr

1. 서론

조사핵연료 중의 Ru 동위원소분석은 핵연료의 조사거동에 대한 정보, 즉, 핵분열(총연소도)에 대한 Pu의 기여를 산출하는데 이용할 수 있으며, 조사핵연료봉의 Ru 평균 동위원소 조성 및 핵연료 내포화합물에 의한 불용성잔유물 중의 Ru 동위원소 조성을 측정하여 핵연료의 Rim 효과에 대한 정보를 얻을 수 있다. 핵연료시료 중의 Ru 동위원소 조성을 정확히 측정하면 상관관계를 이용하여 조사핵연료를 분석할 수 있으며 safeguards 목적으로 이용할 수 있다. Ru은 백금족원소의 귀금속으로서 세계적으로 이 원소에 대한 순수분리에 많은 관심이 모아지고 있다. 그러나 Ru은 화학적 거동이 매우 복잡한 준휘발성 원소로서 화학적 분리가 어려우며 특히 동중원소를 포함하는 유사특성의 다른 내포화합물 원소(Rh, Pd, Mo)로부터 간섭없이 순수하게 분리하기는 매우 어렵다. 따라서 사용후핵연료 중의 Ru을 순수하게 분리한 후 정량하거나, 핵연료 중의 Ru의 동위원소 조성 측정 및 동위원소희석 질량분석법(IDMS)을 이용하여 Ru 동위원소들을 정량하기 위해서는 반드시 사전에 증류법을 이용하여 Ru을 다른 원소들로부터 순수하게 분리해야 한다.

본 연구에서는 사용후핵연료 중의 Ru 및 각각의 동위원소정량법을 개발하기 위하여 사용후핵연료를 질산용액으로 용해하는 과정에 Ru을 증류법으로 순수하게 분리하기 위한 기초연구를 수행하였다. 핵연료 용해용액 중 다른 휘발성 및 준휘발성 성분원소의 동시정량을 고려하여 증류과정에 운반기체 사용은 배제하였다. 질산매질에서 Ru을 증류시켜 휘발성 Ru (RuO_4)를 만들기 위한 산화제로는 Ce(IV) 및 I(VII) 화합물을 검토하였다. 증류법에 의한 Ru의 순수한 분리 회수를 확인하기 위하여 분리용액 일정량을 준비하여 전처리한 후 유도결합 플라즈마 원자발광분석(ICP-AES), 전자탐침 미세분석(EPMA) 및 양이온 열이온화 질량분석(PTI-MS)를 수행하였다.

2. 실험 및 결과

모의 사용후핵연료 증류실험을 위하여 간단한 증류장치, 즉, 멘틀 위에 초자로 제작한 용해용기, RuO_4 포집장치, NO_x 기체 포집장치를 연결하여 후드안에 설치하였다. 용해용기에 Ru 표준용액(순 Ru 및 Ru 함유 혼합물) 일정량, 질산용액 일정량 그리고 Ce(IV) 및 I(VII) 산화제 일정량 등을 가하고 증류하였다. 증류는 90°C 에서 1-4 시간 수행하였다. 휘발된 Ru 수집을 위한 포집용액은 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 혼합용액을 사용하였으며, 증류 후 상온까지 냉각시킨 다음 포집용액을 수집하여 분석하였다. 용해에 이용한 Ru 함유 혼합용액은, 1) 사용후핵연료 중 Ru의 동중원소를 포함하는 원소(Ru+Rh+Pd+Mo) 혼합물, 2) 사용후핵연료 중 주요 핵분열생성물에 대한 13종 원소(Ru+Rh+Pd+Mo+Nd+Ce+La+Ba+Sr+Y+I+Cs+Zr) 혼합물, 3) ORIGEN-2 code 핵종계산치를 이용하여 고연소(60 GWD/MtU) 사용후핵연료 0.1 g 중의 조성을 모사한 모의 사용후핵연료 성분원소들의 혼합물을 이용하였다(Table 1). 증류 후 Ru 포집장치내의 포집용액은 폴리에틸렌 용기에 모은 다음 분석시료를 준비하였다. ICP-AES 분석은 분리에 사용한 Ru 및 Ru 함유 표준용액과 함께 분리한 각각의 포집용액에 대해 Ru 및 여러 간섭원소들을 정량하였다. EPMA 분석은 분리에 사용한 12종의 모의 핵분열생성물원소 혼합용액과 분리 후 Ru 포집용액을 각각 저온 건조시켜 잔유물을 만든 다음 동일조건으로 분석 및 비교하였다. PTI-MS 분석은 분리한 Ru 포집용액을 저온 건조시켜 농축시킨 다음 분석에 사용한 Ru 표준용액과 함께 동일한 조건으로 분석하였다. Table 2에는 분리 포집한 용액에 대하여 Ru 및 몇 가지 간섭원소에 대해 ICP-AES 분석한 결과를 나타내었으며, Ru 외에 다른 간섭원소들은 검출한계값 이하를 나타내었다.

3. 결론

상기의 표준용액 및 증류법으로 Ru을 분리하고 분석해 본 결과, Ru을 다른 원소의 간섭없이 순수하게 분리 회수할 수 있었다. Ce(IV) 산화제는 I(VII) 산화제보다 Ru을 산화물(RuO_4)로 휘발시키는데 효과적이지 못하였다. 본 증류법을 이용하여 사용후핵연료용액 중의 Ru을 분리할 경우 다른 원소의 간

쉽없이 ICP-AES로 정량할 수 있으며, 스파이크(Ru-96 등)를 이용하는 동위원소희석 질량분석법에 의한 정량도 가능한 것으로 판단되었다. 또한 동중원소들의 간섭없이 Ru의 정확한 동위원소조성(질량 100, 101, 102, 104, 106) 측정도 가능하여 사용후핵연료 조사거동 연구에 응용할 수 있을 것으로 판단되었다.

Table 1. Preparation of Simulated Spent Fuel Dissolver Solution of High Burnup

Elements	Wt.%*	mg/0.1g-SIM.	Standard solutions	Quantity added in Dissolver(mL)
UO ₂	93.47	93.47	-	-
Nd(Pr, Sm)	1.15	1.15	Nd(1,000 µg/mL)	1.15
Zr	0.83	0.83	Zr(1,000 µg/mL)	0.83
Ce(Pu, Np)	1.61	1.61	Ce(1,000 µg/mL)	1.61
Mo	0.86	0.86	Mo(1,000 µg/mL)	0.86
Ru(Tc)	0.73	0.73	Ru(1,000 µg/mL)	0.73
Ba	0.37	0.37	Ba(1,000 µg/mL)	0.37
Pd	0.29	0.29	Pd(1,000 µg/mL)	0.29
La	0.25	0.25	La(1,000 µg/mL)	0.25
Sr	0.18	0.18	Sr(1,000 µg/mL)	0.18
Te	0.11	0.11	Te(1,000 µg/mL)	0.11
Y	0.10	0.10	Y(1,000 µg/mL)	0.10
Rh	0.06	0.06	Rh(1,000 µg/mL)	0.06

* Calculated from ORIGEN-2 for PWR fuel irradiated upto 60 GWD/MtU burnup

Table 2. ICP-AES Determination of Ru Separated from a Dissolver Solution by Distillation Method

Samples	µg/mL				
	Ru	Rh	Pd	Mo	Zr
T-1	2.115	< 0.01	< 0.01	< 0.01	-
T-2	3.140	< 0.01	< 0.01	< 0.01	-
T-3	2.854	< 0.01	< 0.01	< 0.01	-
T-4	3.795	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
T-5	3.163	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
T-6	22.231	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01