

선택적 금속 용해를 통한 전해환원 공정 시료 화학 분석 연구

박태홍,* 조영환, 강병만, 김종구, 김종윤, 배상은, 연제원
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
*parktae@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료의 재활용과 고준위 방사성폐기물의 부피저감을 위한 파이로 프로세싱은 전기화학반응을 근간으로 하는 전해환원, 전해정련, TRU 회수의 세부공정으로 이뤄져 있다. 각 단계에서 생산되는 공정산물과 염에 포함되어 있는 원소의 정량은 파이로공정 개발 연구의 기초자료일 뿐만 아니라 공정의 원활한 운영과 핵물질 계량관리에 매우 중요하다. 특히 전해환원 공정에서 산화물의 핵연료를 전기화학적으로 환원하여 얻는 금속전환체의 금속전환율 측정은 전해환원 공정 모니터링과 전기화학반응의 효율에 대한 정보를 알려주고, 파이로공정의 핵심단계인 전해정련의 원료에 대한 화학조성 자료를 제공하기 때문에 대단히 중요한 화학분석이다.

본 연구에서는 브로민(Br₂)을 포함한 에틸 아세테이트(Ethyl acetate, EtOAc) 용액으로 모사핵연료를 전기화학적으로 환원하여 얻어진 금속전환체의 금속을 선택적으로 용해하여 유도결합플라즈마-원자방출분광기(Inductively Coupled Plasma -Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES)를 이용하여 정량하고 금속전환율을 결정하였다. 특히 금속전환체는 우라늄을 과량포함하고 있기 때문에 ICP-AES로 미량의 핵분열산물 정량에 방해할 수 있기 때문에 크로마토그래피를 이용하여 우라늄을 제거하여 분석하였다. 또한 금속전환체를 산용액에 완전용해하고 정량분석하여 선택적 용해법과 그 결과를 비교하였다.

2. 본론

2.1 선택용해법

200 mL 비이커에 30 mL, EtOAc와 0.3 g MgO, 3 mL Br₂(Sigma-Aldrich)을 넣은 후 무게를 단 금속전환체 시료(0.2-0.5 g)를 넣는다. 시계접시로 비이커를 덮은 후, 2 시간 정도 교반한다. 반응물을 50 mL 원심분리관에 옮긴 후 2500 rpm에서 원심분리 후 상등액을 따라낸다. 10 mL

EtOAc를 원심분리관에 넣고 침전물을 잘 씻은 후 원심분리하고 상등액을 함께 모은다. 위 과정을 두 번 반복하고 함께 모은 상등액에 진한 염산을 넣어 선택용해 된 금속이온들을 염화물로 만든 후 증발건고 한다. 건고된 고체는 25 mL 1:1 7 M HNO₃과 6 M HCl에 녹여 ICP-AES로 U를 정량한다. 미량의 핵분열산물 정량을 위해서 1 mL를 분취하고, 약 2 mL의 증류수를 가한 후 UTEVA 칼럼을 통과시켜 U이 제거된 용액을 모아서 ICP-AES로 분석한다.[1]

원심분리과정에서 남은 고체는 25 mL 1:1 7 M HNO₃과 6 M HCl에 녹인 후 용해되지 않은 미량의 고체를 거름종이로 여과 후 ICP-AES로 U과 핵분열산물을 정량분석한다.

2.2 완전용해법

무게를 단 금속전환체(약 0.15 g)를 20 mL 비이커에 넣고 6 mL의 7 M HNO₃를 천천히 가한 후 6 mL의 6 M HCl를 넣어준다. 금속의 용해로 인한 기체 발생이 줄어들면 시계접시로 덮은 후 끓는 점 근처까지 가열하면서 2 시간 동안 교반한다. 상온으로 식힌 후 침전물은 원심분리를 통해 제거하고 상등액을 25 mL 부피로 만든 후 U은 직접, 그리고 미량의 핵분열 산물은 UTEVA를 이용하여 U 제거 후 ICP-AES로 정량분석 한다.

2.3 UTEVA 칼럼

U이 과량 포함된 시료를 1 mL 분취하고, 2 mL의 증류수를 더한다. 3 M HNO₃로 전처리한 UTEVA 칼럼(~0.7 g)에 통과시킨다. 15 mL 3 M HNO₃를 칼럼에 통과시키고 모은다. 이후 10 mL 3 M HNO₃를 칼럼에 통과시키고 모으는 과정을 두 번 반복한다. 세 용액을 각각 ICP-AES로 정량분석한다.

2.4 결과 및 고찰

Table 1. Determination of reduction rate

	Metal (ppm)	Oxide (ppm)	Rate (%)
U	786000	21100	97.4
Nd	1200	1980	37.7
Ce	857	1200	41.8
La	268	363	42.5
Pr	376	459	45.0
Sm	< 58	154	
Y	147	405	26.6
Eu	< 58	< 4	
Gd	140	83	62.7
Ba	< 58	9	
Sr	< 58	7	
Te	< 58	< 4	
Mo	3156	432	87.9
Ru	1584	283	84.9
Rh	733	147	83.3
Pd	1922	411	82.4

UTEVA 레진은 질산매질에서 산화상태가 높은 약티나이드 이온에 대한 선택성이 크기 때문에 금속전환체 용액을 칼럼에 통과시키면 우라늄만 레진에 잡히고, 나머지 핵분열 산물들은 칼럼을 쉽게 통과한다. 따라서 효과적으로 과량의 우라늄을 제거하여 ICP-AES를 이용한 미량원소 분석을 용이하게 한다.

Table 1은 선택적 용해를 통해 얻어진 금속전환율 결과이다. 우라늄의 경우 약 97%의 금속전환율을 보이는 반면 주요란타나이드의 경우 약 40%의 전환율이 측정되었다. 또한 염으로 용해가 예상되는 핵분열산물 원소들(Sm, Eu, Ba, Sr, Te)은 금속을 선택적으로 용해한 용액에서 검출한계 이하로 검출되었다.

Table 2에서는 선택적 용해법을 적용한 성분 분석 결과와 금속전환체를 산용액에 완전용해하여 수행한 성분 분석 결과를 비교하였다. 우라늄과 주요란타나이드 원소의 결과가 매우 유사함을 알 수 있고, 이는 선택적 용해를 적용한 금속과 산화물 조성 분석에서 실험적으로 소실되는 양이 거의 없음을 뜻한다. 따라서 본 연구에서 수행된 금속전환율 측정법이 전해환원으로 얻어진 모사핵연료의 금속전환체의 금속전환율 측정에 적합함을 알 수 있다.

Table 2. Comparison between selective dissolution and total dissolution of electrochemically reduced SIMFuel

	Metal + oxide (ppm)	Total dissolution (ppm)
U	829000 ± 16000	856446 ± 25000
Nd	3310 ± 120	3160 ± 240
Ce	2070 ± 90	2220 ± 190
La	619 ± 35	707 ± 65
Pr	856 ± 36	855 ± 66

3. 결론

본 연구에서는 Br₂-EtOAc의 선택적 금속 용해를 이용하여 전해환원 공정을 통해 얻어진 금속전환체의 금속과 산화물을 분리하였고 그 조성을 ICP-AES로 정량하여 금속전환율을 결정하였다. 확보된 금속전환체의 금속전환율 측정법은 향후 사용후핵연료를 이용한 전해환원공정의 금속전환체 분석에의 적용을 기대한다.

4. 감사의 글

본 연구는 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행하였습니다. 화학분리 및 ICP-AES 분석을 수행해주신 원자력연구원 원자력화학연구부 이신경님, 권혜정님, 김소희님께 진심으로 감사드립니다.

5. 참고문헌

- [1] 조영환, 김종윤, 박태홍, 배상은, 연제원, "브로민-에틸아세테이트 용매에 의한 란타늄속 선택용해특성 연구" KAERI/TR-5299/2013, 한국원자력연구원 (2013).