

브로민 반응을 이용한 모의 ACPF 전해환원공정 금속전환체 환원을 측정

조영환*, 최은영, 박태홍

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*yhcho@kaeri.re.kr

1. 서론

파이로프로세싱에 의한 사용후핵연료 처리공정에서 우라늄, TRU 및 핵분열에 의해 생성된 란타늄 금속산화물들은 금속환원반응에 의해 해당 금속으로 환원된다. 이에 금속전환공정에서 환원을 측정이 중요하며 이를 위한 측정법 개발 및 검증이 필요하다. 우라늄 단일성분계에 대해서는 고온중 공기산화에 의한 무게증가를 측정하는 열중량측정법(thermogravimetric analysis, TGA)이 알려져 있지만, 사용후 핵연료처럼 악틴, 란타늄 등 다성분계 금속시료의 경우 습식화학분석법외에는 효과적인 대안이 없는 실정이다. 환원율측정에 있어서 금속 및 산화물 복합체에서 금속성분만을 선택적으로 녹여내고 그 양을 정량하는 파괴적 화학분석법이 가장 정확한 방법이다.

공정시료 중 금속성 우라늄만 대상으로 하는 단일성분계에 대해서는 브로민법 분석법이 알려져 있지만[1,2,3] 다성분계인 SIMFUEL 에 대해서는 그 정량방법이 알려진 바 없다. 브로민법은 원래 미세 금속 우라늄이 함유된 복합물질에서 금속성 우라늄을 선택적으로 회수하기 위해 개발된 방법이다. 이 방법을 적용하여 INL에서 사용후핵연료 전해환원체의 환원율측정에 활용하였다. 이 때 환원체 시료의 상태는 분말형태였다. 하지만 KAERI에서 진행되고 있는 금속전환체는 벌크상태이며, 환원 이후 염취발공정에 의해 시료의 물리적상태가 더욱 단단해 지게 된다. 물리적 상태 및 상태변화가 측정에 미치는 영향을 확인할 필요가 있다.

본 연구에서는 SIMFUEL의 파이로프로세싱의 환원공정의 금속전환을 결정을 위해 개발한 브로민-선택용해법을 KAERI에서 진행되고 있는 파이로프로세싱 전해환원공정에 적용하기 위한 최적 선택용해, 전처리 조건 및 분석절차를 확립하고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험 개요

본 연구에서 공정시료 중 악티나이드 및 란타나이드

드 금속전환을 동시 측정을 위한 화학분석법 개발에 초점을 맞추고 연구를 수행하였다. 공정시료 화학분석기술의 핵심은 선별용해기술에 있다. 란타늄 금속 및 산화물의 브롬-에틸아세테이트에 의한 용해특성을 확인하는 것이 금속과 산화물이 공존하는 파이로공정 금속전환체에 대한 적용성확인인 요체다. 환원율 측정 실험은 환원금속의 선택용해, 용해금속 회수 및 ICP 측정을 위한 시료 전처리의 3 단계를 거쳐 진행된다 (Fig. 1).

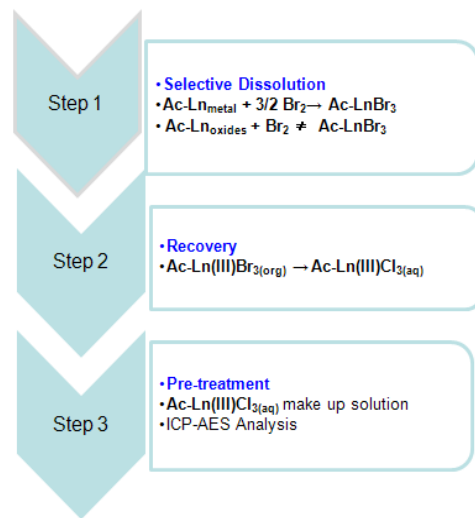


Fig. 1. Chemistry of actinide and lanthanide elements in each step of bromine method.

본 연구에서는 $\text{Br}_2\text{-EtOAc}$ 용액에서 SIMFUEL 금속전환체의 선택용해반응을 조사하였다. 물리적 상태의 영향을 확인하기 위해 다공성 그레놀형태, 벌크상태, 고온열처리에 의한 고밀도 시료를 준비하여 브로민용해법을 적용하였다. 용해방법은 금속 우라늄에 대해 적용된 문헌 [1,2]을 참고로 하여 SIMFUEL에 적용이 가능하도록 수정된 방법을 개발하였다.

2.2 실험방법

금속전환체시료제조: SIMFUEL를 이용 KAERI 파이로 전해환원공정 조건하에서 얻은 다양한 시료를 대상으로 환원율을 결정하였다.

선택용해반응: SIMUEL을 전해환원한 시료를 Ar

분위기에서 무게를 측정 한 후 (1) 40 mL 에틸아세테이트에 3 mL 진한 브롬수용액을 넣어준다. (2) 0.2-0.5 g 의 공정시료를 넣는다. 0.3 g 의 MgO 를 함께 넣어준다. (3) 약 2 시간 교반하여 선별용 해반응을 진행시킨다.

회수 및 화학적처리: (4) 반응용액을 ~3,500 rpm 에서 5 분간 원심분리하여 상등액을 모은다. (5) 침전을 20 mL 에틸아세테이트로 세척하여 상등액을 합친다. 이 과정을 3회 반복한다. (6) 상등액에 10 mL 강염산을 가한 후 서서히 가열하여 (~ 65°C) 완전히 증발건조시킨다. 완전증발 건조 하지 않을 경우 이후 전처리과정에 잔류 브롬성분에 의한 부 반응으로 인해 측정여러의 원인이 된다.

ICP 분석 시료전처리: 선택용해 및 회수과정 못지 않게 측정데이터의 신뢰성에 영향을 미치는, 까다로우면서 가장 중요한 과정이다. (7) 선택용해과정에서 브로민과 반응하지 않은 고체물질은 은 8 M 질산으로 용해시켜 ICP 분석용액을 제조한다. (8) 건고된 상등액 시료를 ~ 4 M 염산/질산 용액으로 재용해하여 ICP 분석용 Make up 용액을 제조한다.

2.3 결과 및 토의

전해환원공정에 의해 환원된 SIMFUEL 시료는 bromine-ethyl acetate 용매에 선택적으로 녹음을 확인하였다. 우라늄은 물론 란탄족 금속 및 일부 Ru-Mo 합금까지도 브로민에 의해 용해됨을 확인하였다. 환원반응이 잘 진행된 전환체시료에서 우라늄의 경우 99.7% 까지 환원되었음을 확인하였다. 란탄족은 우라늄에 비해 약 50% 이하 수준에 머물렀다.

브로민법의 핵심은 브로민과 금속성 시료의 선택 용해반응이다. 이 선택용해 반응은 시료의 물리적 상태의 영향을 받는 것으로 나타났다. 전환체 시료의 밀도가 높고 딱딱할수록 용해반응이 더디게 진행되었다. KAERI 의 전해환원공정에서 염증발을 거친 환원체 시료의 경우는 동일한 용해 조건하에 일부만이 용해되었으며 반응이 완결되기까지는 5 배 이상 시간이 소요되었다. (Table 1) 이는 시료의 물리적 상태를 고려하지 않고 일반적으로 알려진 측정법을 적용할 경우 정확한 환원율을 측정할 수 없음을 의미한다. INL 의 전해환원공정시료는 다공성분말형태다[4]. KAERI 의 전해환원공정의 전환체시료는 Bulk 형태이며 염증발공정 (CP, Cathode Process)을 거치면 더욱 단단해 지기 때문에 INL 측정법을 그대로 적용할 경우 언제나 실

제보다 훨씬 낮은 환원율을 측정값을 얻게 된다. CP 공정 후 시료는 더욱 낮게 나타난다.

Table 1. Comparison of Bromine reaction time required

전해환원체 및 물리적상태	브로민반응시간
INL (powder)	1 Hr
KAERI Before CP (Bulk)	2.5 Hr
KAERI After CP (Harder)	5 Hr

3. 결론

사용후핵연료같은 악티나이드-란타나이드-전이금속 등 다성분 복합체형태의 SIMFUEL 전해환원체 시료에 대해 브로민법을 적용함으로써 각 성분별로 환원율을 측정이 가능함을 확인하였다.

공정변화에 따른 시료의 물리적 상태가 측정에 큰 영향을 미치는 것을 나타났다. 정확한 환원율을 측정을 위해서는 공정에 따른 시료의 물리적상태변화를 고려한 측정절차를 적용해야 한다.

4. 감사의 글

이 논문은 미래창조부와 한국연구재단의 원자력연구개발사업으로 지원한 (No. 2014000288)의 결과물입니다.

5. 참고문헌

- [1] R. Larsen. Anal. Chem. 31. No. 4. pp. 545-549, 1959.
- [2] G.F. Brunzie, et. al. Anal. Chem. 33, pp. 1005, 1961.
- [3] C.A. Laue, et. al. J. Radioanal. Nucl. Chem. 261, 709, 2004.
- [4] S.D. Herrmann, et al. INL/CON-05-00304, 2005.