Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 23, No. 1, 45-53, 2010

# 열가수분해 및 수증기증류에 의한 우라늄 화합물 중 염소 분리 및 이온크로마토그래피 정량

김정석★ · 이창헌 · 박순달 · 한선호 · 송규석
한국원자력연구원 원자력화학연구부
(2009. 7. 24. 접수, 2009. 12. 10. 승인)

# Separation of chlorine in a uranium compound by pyrohydrolysis and steam distillation, and its determination by ion chromatography

**Jung Suk Kim★, Chang Hun Lee, Soon Dal Park, Sun Ho Han and Kyuseok Song**
*Nuclear Chemistry Research Division, KAERI, 150-1, Deokjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea*
(Received July 24, 2009; Accepted December 10, 2009)

**요 약:** 우라늄 화합물 중에 함유된 염소를 정량하기 위하여 수증기증류 및 열가수분해를 이용한 미량 염소의 분리 및 정량법을 개발하였다. 수증기 증류에 의한 시료 중의 염소를 분리하기 위하여 수증기 발생장치, 증류플라스크 및 냉각기 등으로 구성된 장치를 제작 설치하였다. LiCl 표준용액과 모의사용후핵연료 일정량을 혼합하여 만든 우라늄 화합물 시료 중의 염소를 분리하기 위하여 혼산(0.2 M ferrous ammonium sulfate-0.5 M sulfamic acid 3 mL + phosphoric acid 6 mL + sulfuric acid 15 mL)을 이용하여 140 °C로 증류시키고 90±5 mL를 수집하였다. 열가수분해에 의한 시료 중의 염소를 분리하기 위하여 공기공급장치, 온수공급장치, 석영반응관, 연소로 및 연소보트, 그리고 휘발 염소 흡수장치로 구성된 열가수분해장치를 제작 설치하였다. 일정량의 우라늄 화합물 시료에 반응촉진제($U_3O_8$)를 가하고 1 mL/min의 공기유속과 80 °C의 공급수 온도를 유지하고 950 °C에서 1시간 반응시켜 시료 중의 염소를 분리하였다. 두 방법에 의하여 수집된 각 흡수용액은 일정부피로 희석하고 이온크로마토그래피로 정량하여 회수율을 측정하였다. 금속전환체 잔류 용융염 중의 미량 염소를 이온크로마토그래피로 정량하기 위하여 시료를 공기 및 건조 산화시키고 분쇄한 후 열가수분해하여 염소를 회수하였다.

**Abstract:** For the determination of chlorine in uranium compound, analytical methods by using a steam distillation and a pyrohydrolysis have been developed. The steam distillation apparatus was composed of steam generator, distilling flask and condenser etc. The samples were prepared with an aliquot of LiCl standard solution and a simulated spent nuclear fuel. A sample aliquot was mixed with a solution containing 0.2 M ferrous ammonium sulfate-0.5 M sulfamic acid 3 mL, phosphoric acid 6 mL and sulfuric acid 15 mL. The chloride was then distilled by steam at the temperature of 140 °C until a volume of 90±5 mL is collected. The pyrohydrolysis equipment was composed of air introduction system, water supply, quartz reaction tube, combustion tube furnace, combustion boat and absorption vessel. The chloride was separated from powdered sample which is added with

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)42-868-8155 Fax : +82-(0)42-868-8148
E-mail : njskim1@kaeri.re.kr

$U_3O_8$ accelerator, by pyrohydrolysis at the temperature of 950 °C for 1 hour in a quartz tube with a stream of air of 1 mL/min supplied from the water reservoir at 80 °C. The chlorides collected in each absorption solution by two methods was diluted to 100 mL and measured with ion chromatography to determine the recovery yield. For the ion chromatographic determination of chlorine in molten salt retained in a metal ingot, the chlorine was separated by means of pyrohydrolysis after air and dry oxidation, and grinding for the sample.

**Key words:** chlorine, steam distillation, pyrohydrolysis, ion chromatography, uranium compound

## 1. 서 론

원자로용 핵연료 및 핵재료물질 중의 염소와 불소는 핵연료의 건전성과 관련한 품질보증 항목에 포함되어 있어 규제치 검증을 위한 이들 원소들의 정량은 매우 중요시 되어 왔으며,[1,2] 본 연구실에서도 과거 핵연료의 국산화사업과 병행하여 제조 핵연료에 대한 많은 분석을 수행한 바 있다.[3] 최근 원자력산업에서는 핵연료의 후행주기와 관련하여 건식처리공정인 산화물핵연료를 금속핵연료로 전환하는 연구가 수행되고 있다. 따라서 공정과정에서의 용융(molten) LiCl 및 공융(eutectic) 염소염에 대한 관리가 요구되고 있으며, 금속전환체내 잔류용융염 중에 함유된 염소(LiCl)의 분석을 필요로 한다.[4] 염소 분리 및 정량은 핵물질 이외에도 지질 및 환경 등 다른 분야의 시료에 대해서도 같은 방법으로 적용되고 있다. 지질 및 환경시료 중의 염소를 분석하여 지구화학적 기초자료(광물퇴적, 암석풍화 등) 생산 및 폐기물 처분장의 지하수거동 규명에도 이용되기도 하였다.[5-8]

금속우라늄, 산화물핵연료 및 우라늄화합물 중의 염소정량을 위한 시료 중의 염소분리는 몇 가지 방법이 알려 졌으나 두가지 방법, 즉, 열가수분해(pyrohydrolysis)와 수증기증류(steam distillation), 특히 열가수분해 방법이 많이 이용되어 왔다.[9-17] 열가수분해 방법은 Manhatten project 수행 중 C.J. Rodden에 의하여 개발되었으며 약간의 수정을 거쳐 오늘날까지 이용되고 있다.[9-14,17] 이 방법은 습기있는 산소(wet oxygen) 흐름을 분말시료를 함유한 고온의 석영관에 통과시켜서 시료성분 중의 할로겐을 산으로 휘발시킨 후 물이나 완충용액에 흡수시키는 방법이다. 열가수분해를 이용한 금속우라늄 중의 염소정량은 이 화합물의 물리적 특성 때문에 미세 부스러기(fine turnings), 얇은 조각(flake) 및 분말(dust) 형태 등의 시료에만 적용되었으며 주로 분말 형태의 여러 산화물 핵연료와 우라늄 화합물 중의 염소 정량에 많이 이용되었다. Pellet 같은 시료의 경우 분쇄과정을 거쳐 200 mesh 이하로 분말화하여 정량에 이용하였다. 열가수분해를 이용한 염소분리와 관련하여 회수율 향상을 위한 연구도 이루어 졌다. 반응에 필요한 산소는 산소기체 혹은 공기나 질소를 이용하였으며, 공급유속은 대략 0.2~2 L/min 범위이었다. 연소시간은 공기를 공급할 경우 15 분~4 시간, 산소기체를 공급할 경우 5 분 이상이었다. 반응은 800~1200 °C 온도에서 이루어 졌으며, 온수공급은 40~80 °C 범위, 반응 촉진을 위한 촉진제(accelerator)로는 $U_3O_8$ 등의 반응성 산화물(reactive oxide)이 주로 사용되었다. 열가수분해를 이용한 염소분리 장치는 염소분리 효율은 우수하나, 원격작업에 의한 핫셀(hot cell)내 설치와 장치의 운전 및 유지가 어렵다.

수증기 증류는 증류성분(염소)을 함유한 시료에 수증기를 주입하고, 산과의 반응에 의하여 시료로부터 분리된 염소를 수증기와 함께 증류시키는 방법이다. 이 방법은 산 또는 혼합산에 용해되는 시료에 적용할 수 있으며 사용한 산의 비등점보다 저온으로 증류할 수 있다. 염소 정량을 위한 금속 우라늄과 우라늄 화합물(산화우라늄 및 uranyl nitrate 등)의 수증기 증류에는 주로 황산이나 인산, 혹은 이들의 혼합물이 이용되었다.[15,16] 대체로 황산을 이용할 경우 130 °C, 인산을 이용할 경우 150 °C, 두 산의 혼합용액을 이용할 경우 140 °C로 증류하였다. 수증기 증류를 이용한 염소분리 장치는 분석의 정확도 면에서 열가수분해 방법보다 유리하지 못하나, 원격작업에 의한 핫셀내 설치와 장치의 운전 및 유지가 용이하고, 금속 및 덩어리 형태의 우라늄 화합물을 직접 분석에 사용할 수 있다.

염소 수집용액의 정량은 초기에는 무게법(gravimetric method), 부피법(volumetric method), 네펠로법(nephelometric method) 등이 이용되었으며,[9,15,17] 근래에는 이온크로마토그래피(ion chromatography), 이온선택성 전극(ion-selective electrode), X-선 형광(X-ray fluorescence), Volhard 적정(titration), 흐름주입 분광광도법(flow injection-spectrophotometry), 중성자방사화 분석

(neutron activation analysis), 모세관띠 전기이동(capillary zone electrophoresis), 전위차(전기량) 적정[potentiometric (coulometric) titration] 등 약 20 가지 방법이 보고되었다.[3,5-8,10-14,16] 특히 열가수분해 방법으로 염소를 분리하고 이온크로마토그래피로 정량하는 방법이 많이 이용되고 있으며 연소 이온크로마토그래피(combustion-ion chromatographic method)로 불리우고 있다.

본 연구에서는 핵연료의 건식처리공정에서의 금속전환체(uranium metal ingot)내 잔류 용융염 중에 함유된 염소(LiCl)의 분석법을 개발하기 위하여, 염소화합물인 LiCl 표준용액과 모의 사용후핵연료(simulated spent nuclear fuel) 일정량을 혼합하여 만든 우라늄 화합물시료를 준비하였다. 이 화합물 중의 염소를 정량하기 위하여 수증기증류 및 열가수분해를 이용하여 염소를 분리하고 이온크로마토그래피로 정량해 보았다. 수증기증류로 시료 중의 염소를 분리하기 위한 장치와 열가수분해에 의한 시료 중의 염소를 분리하기 위한 장치를 각각 제작 설치하였다. 각각의 방법으로 우라늄 화합물시료 일정량 중의 염소를 분리하고 수집하였다. 수증기 증류과정에서의 수집부피에 따른 염소의 분리거동을 검토하였다. 열가수분해을 이용한 염소분리에서의 몇가지 변수를 검토하였다. 최적의 조건으로 두 방법에 의하여 수집된 각 흡수용액을 일정부피로 희석하고 이온크로마토그래피로 정량하여 회수율을 측정하였다. 우라늄 금속전환체 중의 잔류 염소를 열가수분해를 이용하여 분리하고 정량하는 방법을 검토하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 시약 및 기구

실험에 사용한 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$는 Aldrich A.C.S. 99%, $NH_2SO_3H$는 Aldrich 98%, LiCl은 Aldrich A.C.S. 99+%, $WO_3$는 Aldrich 99+%, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$는 Aldrich A.C.S. 99%를 사용하였다. $H_3PO_4$는 Merck GR 85%, $H_2SO_4$는 Merck GR (sp gr 1.84) 시약을 사용하였다. $U_3O_8$은 NBL CRM No. 129 (99.968 wt.%), $V_2O_5$는 Yoneyama EP급을 사용하였다. 이온크로마토그래프는 Waters사의 ILC-1을 사용하였다. 모의 사용후핵연료는 $UO_2$ 분말에 10 종의 산화물형태의 모의 핵분열생성물 원소 혼합물을 공기분위기에서 열처리하여 제조하였다. 이 모의 사용후핵연료 일정량(0.5 g)에 LiCl 표준용액 일정량(71 μg)을 첨가하여 염소분리를 위한 우라늄 화합물 시료로 사용하였다(*Table* 1).

*Table* 1. Chemical composition of simulated spent fuel containing LiCl

| Metal | Compound Added | Wt.% |
|---|---|---|
| U | $UO_2$ | 82.394 |
| Nd | $Nd_2O_3$ | 0.269 |
| Mo | $MoO_3$ | 0.245 |
| Ce | $CeO_2$ | 0.895 |
| Ru | $RuO_2$ | 0.240 |
| Ba | $BaCO_3$ | 0.106 |
| La | $La_2O_3$ | 0.092 |
| Pd | PdO | 0.092 |
| Sr | SrO | 0.070 |
| Y | $Y_2O_3$ | 0.035 |
| Rh | $Rh_2O_3$ | 0.032 |
| O | | 15.116 |
| Cl* | LiCl | 142 μg-Cl/g-SIM |

– SIM : simulated spent nuclear fuel
*Added by dropping of standard solution

### 2.2. 수증기 증류법을 이용한 우라늄화합물 중 염소 정량

#### 2.2.1. 수증기 증류장치 설치

준비한 우라늄 화합물 시료 중에 함유된 염소의 정량법을 확립하기 위하여 염소를 분리하기 위한 수증기 증류(steam distillation) 장치를 제작 설치하였다(*Fig.* 1). 증류 장치는 수증기 발생장치, 증류플라스크 및 가열장치, 와그너 밸브, 냉각기 및 수집용기로 구성되었다.

#### 2.2.2. 수증기증류에 의한 염소 회수

수증기 증류에 의한 우라늄 화합물시료 중의 염소 분리는 다음과 같이 수행하였다.

1) 증류플라스크에 우라늄 화합물 시료(모의 사용후핵연료 0.5 g과 LiCl 표준용액 71 μg)를 넣고 혼합산 용액 24 mL, 즉, 0.2 M ferrous ammonium sulfate-0.5 M sulfamic acid 용액 3 mL, 진한 인산(85%) 6 mL 및 진한 황산(sp gr 1.84) 15 mL를 순차적으로 가한다. 여기에서 0.2 M ferrous ammonium sulfate-0.5 M sulfamic acid 용액은 ASTM C 799-99에 제시된 방법에 준하여 제조하였다.

2) 증류플라스크를 포함한 수증기 증류장치(*Fig.* 1)가 견고하게 연결되어 있는지 확인한다. 폴리에틸렌 수집용기를 준비하여 약 5 mL의 증류수를 넣고 냉각기 끝 부분이 잠기도록 연결한다.

3) 수증기 발생장치를 가동하여 발생되는 수증기를 증류플라스크에 유입시킨다.

4) 증류플라스크에 부착된 온도계가 140 °C를 지시

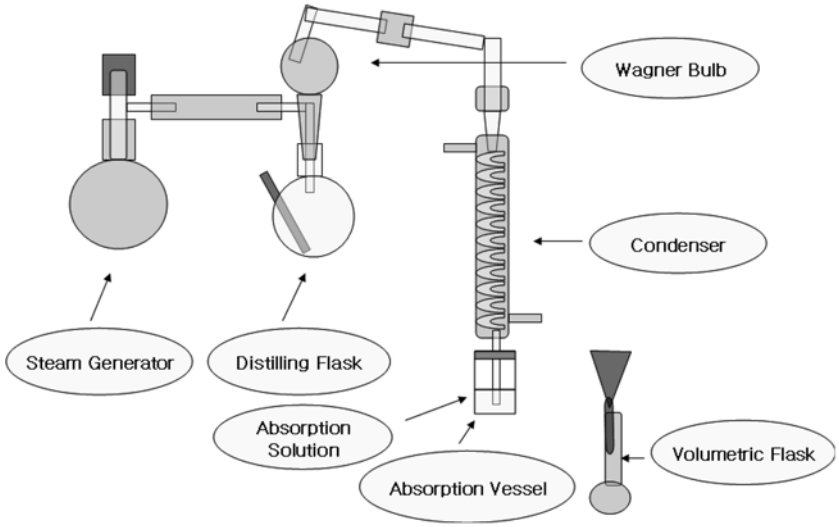


*Fig.* 1. Steam distillation apparatus for separation of chlorine.

할 때까지 저어 주면서 증류플라스크를 가열한다.

5) 수증기 유입이 시작되면 140 °C를 유지하면서 계속적으로 증류시킨다. 이 과정은 냉각기를 거쳐 수집된 증류용액이 약 95 mL가 될 때까지 지속한다.

6) 수집이 완료되면 증류수로 100 mL로 희석한 다음 마개를 하고 이온크로마토그래피에 의한 염소정량을 위하여 보관한다.

7) 상기과정에 따라 염소수집 및 분석시료 준비가 완료되면 별도의 100 mL 용량 플라스크에 증류에 사용한 표준용액 일정량(71 μg)을 넣고 희석하여 표준시료(매 분석시 2 개씩)를 준비한다. 시료와 함께 이온크로마토그래피로 정량하여 비교법으로 수증기 증류에 의한 염소 회수율을 측정한다.

#### 2.2.3. 증류에 따른 염소 회수거동 조사

수증기 증류에 따른 휘발 염소의 회수거동을 조사하기 위하여 상기 과정에 따라 시료를 준비하고 수증기증류를 수행하였다. 10 mL 용량 플라스크 13 개를 준비하여 냉각기를 거쳐 수집되는 증류용액을 각각 10 mL씩 총 130 mL를 수집하였다. 각각의 시료에 대해 함유된 염소를 이온크로마토그래피로 정량하여 증류에 따른 염소의 회수거동을 조사하였다.

### 2.3. 열가수분해법을 이용한 우라늄화합물 중 염소 정량

#### 2.3.1. 열가수분해장치 설치

준비한 우라늄 화합물 시료 중의 염소를 회수 및 정량하기 위하여 수증기 증류와 병행하여 열가수분해 장치를 제작 설치하였다(*Fig*. 2). 본 장치는 공기공급 및 유속조절장치, 온수생산 및 공급장치, 석영 반응관, 연소로 및 백금 연소보트, 휘발산 유도관 및 폴리에틸렌 수집용기로 구성되었다.

#### 2.3.2. 열가수분해 시료 준비

열가수분해를 이용한 염소회수 방법으로 우라늄 화합물 시료 중에 함유된 염소 정량법을 확립하기 위하여 시료를 준비하였다. 백금 재질로 된 연소보트안에 모의사용후핵연료 일정량(0.5 g)과 LiCl 표준용액 일정량(71 μg)을 넣은 다음 반응촉진제(accelerator)로서 $U_3O_8$ 1 g을 첨가하였다. 봉으로 균일하게 혼합한 다음 연소보트 안에 고루게 분포시켰다.

#### 2.3.3. 열가수분해에 의한 염소 회수

열가수분해에 의한 우라늄 화합물 시료 중의 염소 회수는 다음과 같이 수행하였다.

1) 시료와 반응촉진제가 담긴 연소보트를 연소로 내 석영반응관의 중간부분에 넣는다.

2) 연소로의 고정온도를 950 °C, 온도지속시간을 60 분, 온도상승율을 5 °C/min로 조정한다.

3) 온수 저장용기에 증류수 약 300 mL 넣고 부착된 공기유입관을 석영반응관에 견고하게 연결한다. 가열망태의 온도는 80 °C를 유지하도록 조정한다.

4) 염소기체 수집용기(100 mL 폴리에틸렌 플라스크)에 증류수 50 mL를 넣고 휘발기체 유도관에

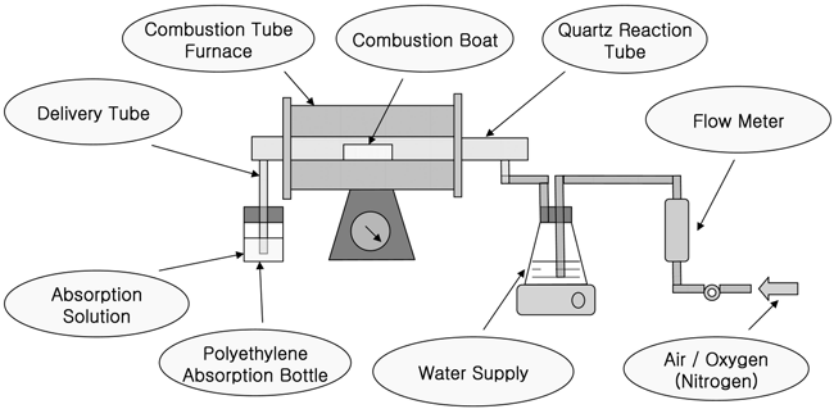


*Fig.* 2. Pyrohydrolysis system for the separation of chlorine.

연결한다. 이 때 유도관 끝이 증류수에 담기도록 한다.

5) 연소로와 온수저장용기 가열망태를 가동하여 각각 950 °C와 80 °C에 도달하도록 가열한다.

6) 상기 온도부근에 도달되면 공기공급장치와 유속조절장치를 작동시켜 공기를 1 L/min 유속으로 온수저장용기에 공급하여 습기있는 산소가 연결관을 통해 석영반응관과 연소보트에 유입되도록 한다.

7) 950 °C에서 1 시간 동안 반응을 지속시킨다. 열가수분해가 끝나고 연소로가 상온에 도달하면 수집용기를 분리하고 증류수로 100 mL로 희석한다.

8) 바탕시험을 위하여 시료를 첨가하지 않은 연소보트를 같은 조건으로 열가수분해시키고 휘발 염소를 수집한다.

9) 우라늄 화합물 시료 및 바탕시험으로부터의 수집용액을 이온크로마토그래피로 정량하여 열가수분해에 의한 염소회수율을 측정한다.

### 2.3.4. 열가수분해 변수에 따른 염소 회수율 조사

열가수분해 조건변화에 따른 휘발 염소의 회수거동과 최적 열가수분해 조건을 설정하기 위하여 몇 가지 실험을 수행하였다.

1) 바탕시험을 위하여 연소보트에 반응촉진제 $U_3O_8$와 우라늄 화합물 시료 첨가없이 빈 연소보트만을 넣고 공기유속을 1 mL/min로 유지하면서 950 °C로 60 분간 열가수분해시켰다. 포집용액 부피를 50 mL 사용하여 휘발 염소를 포집하였다.

2) 바탕시험을 위하여 연소보트에 반응촉진제 $U_3O_8$ 첨가없이 우라늄 화합물 시료만을 넣고 공기유속을 1 mL/min로 유지하면서 950 °C로 60 분간 열가수분해시켰다. 포집용액 부피를 50 mL 사용하여 휘발 염소를 포집하였다.

3) 반응촉진제 $U_3O_8$ 첨가없이 우라늄 화합물 시료를 공기유속을 0.01 mL/min로 유지하면서 950 °C로 60 분간 열가수분해시켰다. 포집용액 부피를 15 mL 사용하여 휘발 염소를 포집하였다.

4) 반응촉진제 $U_3O_8$을 첨가한 우라늄 화합물 시료를 공기유속을 1 mL/min로 유지하면서 950 °C로 60 분간 열가수분해시켰다. 포집용액 부피를 50 mL 사용하여 휘발 염소를 포집하였다.

5) 반응촉진제에 따른 회수율변화를 알기 위하여 반응촉진제로서 $U_3O_8$ 대신 같은 양의 $WO_3$를 첨가한 우라늄 화합물 시료를 연소보트에 넣고 공기유속을 1 mL/min로 유지하면서 950 °C로 60 분간 열가수분해시켰다. 포집용액 부피를 50 mL 사용하여 휘발 염소를 포집하였다.

6) 반응촉진제에 따른 회수율변화를 알기 위하여 반응촉진제로서 $U_3O_8$ 대신 같은 양의 $V_2O_5$를 첨가한 우라늄 화합물 시료를 연소보트에 넣고 공기유속을 1 mL/min로 유지하면서 950 °C로 60 분간 열가수분해시켰다. 포집용액 부피를 50 mL 사용하여 휘발 염소를 포집하였다.

7) 반응촉진제에 따른 회수율 변화를 알기 위하여 반응촉진제로서 $U_3O_8$ 대신 같은 양의 $Na_2WO_4$+$WO_3$를 첨가한 우라늄 화합물 시료를 연소보트에 넣고 공기유속을 1 mL/min로 유지하면서 950 °C로 60 분간 열가수분해시켰다. 포집용액 부피를 50 mL 사용하여 휘발 염소를 포집하였다. $Na_2WO_4$+$WO_3$ 혼합물은 ASTM C 1502-01에 제시된 방법에 준하여 제조하였다.

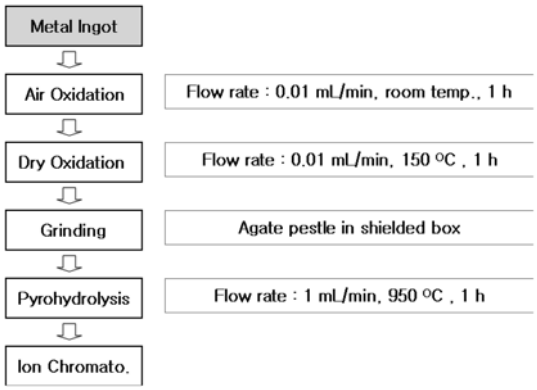


*Fig.* 3. Analytical procedure of chlorine in uranium metal ingot by pyrohydrolysis.

### 2.4. 열가수분해법을 이용한 금속전환체 중 염소 분리

사용후핵연료 건식처리 연구를 위한 예비공정에서의 금속전환체시료 6 개(각각 0.0443, 0.1401, 0.2477, 0.3129, 0.4068 및 0.9016 g)를 준비하여 시료 중의 염소 분석을 위한 전처리와 염소 분리 및 정량을 시도하였다(*Fig.* 3). 전처리과정은 금속 우라늄의 열 및 산화 특성 및 작업의 안전성을 고려하여 설정하였다. 먼저 금속전환체시료 일정량을 열가수분해장치의 백금보트에 넣고 실온에서 1 시간 동안 공기 산화시켜 표면부분을 산화시켰다. 이어 150 °C로 온도를 올리고 1 시간 동안 공기 산화시켜 금속전환체를 산화물($U_3O_8$)로 전환시켰다. 실온까지 식히고 수집용기의 발생기체 흡수가 멈추면 시료가 담긴 백금보트를 꺼내어 차폐상자 안으로 옮겼다. 백금 보트내의 시료를 막자를 이용하여 조심스럽게 갈아 분말화하고 고루 분포되도록 하였다. 백금보트를 다시 열가수분해장치 안으로 옮기고 950 °C에서 1 시간 동안 열가수분해시켰다. 상기 과정에 준하여 시료 중의 염소를 분리하고 이온크로마토그래피로 정량해 보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 수증기 증류법에 의한 염소 분리 및 정량

#### 3.1.1. 증류 조건에 따른 염소 회수거동

수증기 증류법으로 염소를 산용액(HCl)으로 증류하여 수집할 경우 사용한 각각의 산용액의 비등점(인산 : 200 °C, 황산 : 290 °C)보다 낮은 온도로 증류시킬 수 있다. 염소 수집을 효과적으로 수행하고 이온크로마토그래피 정량을 방해하는 $PO_4^{-3}$와 $SO_4^{-2}$ 등의 유입을 최소화하려면 140 °C 증류온도 유지가 중요하다. 그러나 증류과정에 이 온도를 유지하려면 증류플라스크로의 수증기 유입과 증류되는 속도가 균형을 이루어야 하므로 실험 중에 세심한 주의가 필요하고 오랜 증류시간이 소요된다. 본 실험에서는 약 95 mL가 증류하는데 12 시간 이상 소요되었다. 본 실험에서 수증기증류에 의한 증류용액을 수집하여 이온크로마토그래피로 정량하였을 때 $PO_4^{-3}$와 $SO_4^{-2}$ 등의 다른 음이온들에 의한 간섭은 나타나지 않았다.

본 수증기증류에 사용한 혼합산(1+2+5) 용액 [ferrous ammonium sulfate-sulfamic acid(1) + $H_3PO_4$(2) + $H_2SO_4$(5)]은 준비한 우라늄 화합물 시료와 비교실험으로 사용한 $U_3O_8$을 완전히 용해시킬 수 있었다. 수증기증류 실험결과, 혼합산(1+2+5) 용액과 혼합산(1+3+3) 용액은 모의 사용후핵연료를 완전히 용해시켰으나, 인산을 첨가하지 않은 혼합산(1+0+7) 용액을 사용할 경우 증류 중에 침전물이 생성되었으며, 인산을 황산보다 높은 비율로 혼합한 혼합산(1+5+2) 용액을 사용할 경우 완전용해되지 않았다. 따라서 본 실험에 사용한 혼합산의 조건은 수증기증류에 적합한 것으로 판단되었다.

#### 3.1.2. 증류 용액 부피에 따른 염소 회수 거동

수증기증류 중에 수증기와 함께 수집되는 염소의 거동을 관찰하고 증류용액의 최적 수집량을 설정하기 위하여 증류 중 수집용액을 10 mL씩 총 130 mL를 연속적으로 수집하여 각각의 수집용액에 대하여 정량해 보았다. 그 결과, 수집용액 중의 농도를 상대농도로 표시해 보았을 때 *Fig.* 4에 나타난 바와 같이 40-60 mL 부분의 수집용액에서 염소가 집중적으로 분포되는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 반복실험의 경우에도 비슷한 경향을 보였다. 따라서 수증기증류에

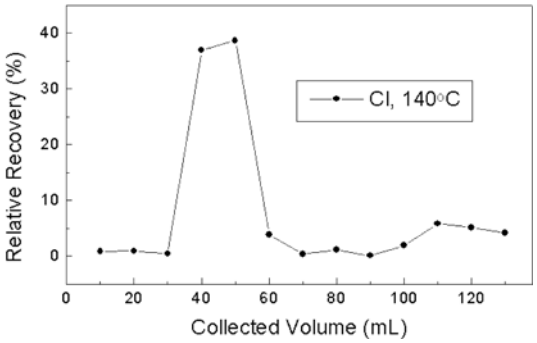


*Fig.* 4. Relative recovery of chlorine in distilled solution.

*Table* 2. Recovery of chlorine in uranium compounds by steam distillation

| No | Sample | Medium | Distil. Temp. | Collect. | Yield | Mean | RSD |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | SIM + LiCl | Mix. A.* | 140±10 °C | 90±5 mL | 54% | 63% | 16% |
| 2 | SIM + LiCl | Mix. A.* | 140±10 °C | 90±5 mL | 56% | | |
| 3 | SIM + LiCl | Mix. A.* | 140±10 °C | 90±5 mL | 67% | | |
| 4 | SIM + LiCl | Mix. A.* | 140±10 °C | 90±5 mL | 75% | | |

– SIM : simulated spent nuclear fuel
– Chlorine added : 71 μg
*Mixed acid : 0.2 M Ferrous ammonium sulfate-0.5 M sulfamic acid 3 mL + $H_3PO_4$(85%) 6 mL + $H_2SO_4$(sp gr 1.84) 15 mL

*Table* 3. Comparison of chlorine recovery in uranium compounds by different pyrohydrolysis

| No | Sample | Temp. | Time | Air Flow | Accel. | Trap | Yield |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Blank(boat) | 950 °C | 60 min | 1 L/min | x | 50 mL | 0 |
| 2 | Blank(SIM+boat) | 950 °C | 60 min | 1 L/min | x | 50 mL | 5% |
| 3 | SIM + LiCl | 950 °C | 60 min | 0.01 L/min | x | 15 mL | 49% |
| 4 | SIM + LiCl | 950 °C | 60 min | 1 L/min | $U_3O_8$ | 50 mL | 88% |
| 5 | SIM + LiCl | 950 °C | 60 min | 1 L/min | $WO_3$ | 50 mL | 52% |
| 6 | SIM + LiCl | 950 °C | 60 min | 1 L/min | $V_2O_5$ | 50 mL | 43% |
| 7 | SIM + LiCl | 950 °C | 60 min | 1 L/min | W1+W2 | 50 mL | 57% |

– SIM : simulated spent nuclear fuel
– Chlorine added : 71 μg
– W1+W2 : flux prepared specially with $Na_2WO_4$ and $WO_3$

의한 분리염소의 수집용액은 최소 60 mL 이상을 유지하는 것이 효과적인 것으로 판단되었다.

본 연구의 우라늄 화합물 시료를 상기 조건(140 °C)으로 증류하여 95 mL 부근을 수집하고 표준시료와 함께 이온크로마토그래피로 정량하여 4 회 측정해 보았을 때 *Table* 2에 나타난 바와 같이 상대표준편차 16%에서 평균 63%의 회수율을 보였다. 이 결과는 같은 조건으로 180 mL 부근을 수집하였을 때 회수율과 큰 차이를 보이지 않았다. 수증기 증류에 의한 염소 회수는 시약 및 용기 등 주변으로부터의 오염이 심각한 영향을 주는 것을 분석결과로부터 확인할 수 있었다. 본 수증기 증류에 의한 정량값의 편차가 큰 것은 우라늄 화합물 시료에 첨가한 표준용액의 농도가 낮기 때문으로 생각된다. 회수율을 높이기 위해서는 증류용액을 200 mL 이상 수집하면 가능할 수 있으나 이 경우 증류는 24 시간 이상 지속해야 하며 시료 중의 염소농도는 더욱 낮아져 정량이 불가능해 질 수 있다.

### 3.2. 열가수분해에 의한 염소 분리 및 정량

#### 3.2.1. 열가수분해 변수에 따른 염소 분리 및 정량

열가수분해를 이용하여 우라늄 화합물 시료 중의 염소를 회수한 경우 수증기증류에 의한 방법보다 높은 회수율을 보였다. 열가수분해에 의한 염소회수에 영향을 미치는 변수로는 산소량 및 공급유속, 연소시간, 반응온도, 공급온수 및 반응촉진제 등이다. 본 연구의 열가수분해 조건은 문헌상의 내용을 검토하여 최적의 조건을 도출하여 응용하였다. 시료 중의 염소 회수실험과 병행하여 백금 연소보트에 대한 바탕시험을 하였을 때 염소가 검출되지 않거나 이온크로마토그래피 검출한계값(0.05 μg/mL) 이하이었다(*Table* 3). 염소회수에 첨가하는 몇 가지 반응촉진제를 시험하였을 때 $U_3O_8$이 가장 효과적이었다. 이 결과는 반응성 산화물로 알려진 $U_3O_8$이 문헌상에서 가장 효과적인 반응촉진제로 알려진 내용과 일치하고 있다. $WO_3$ 사용시 $U_3O_8$보다 저온에서 열가수분해시킬 수 있고,[18] Tungsten oxide 용융혼합물(W1+W2) 사용시 $U_3O_8$ 보다 열가수분해 소요시간을 줄일 수 있는 것으로 보고되었으며,[14] $V_2O_5$는 지질학적 시료의 열가수분해에 효과적으로 사용되고 있다[6]. 이들 각각의 반응촉진제를 $U_3O_8$와 동일한 조건으로 실험하고 비교해 보았을 때 낮은 회수율을 보였다. 시료 중의 미량의 염소정량이 유리하도록 공기유속을 낮추고(1 L/min → 0.01 L/min) 포집용액 부피도 줄여서(50 mL → 15 mL) 염소를 포집한 후 정량해 보았으나 효과적이지 못하였습니다. *Table* 4는 본 실험결과를 바탕으로 효과적으로 판단된 열가수분해조건(온도 : 950 °C, 시간 : 60 분,

*Table* 4. Recovery of chlorine in uranium compounds by pyrohydrolysis

| No | Sample | Temp. | Time | Air Flow | Accel. | Trap | Yield | Mean | RSD |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | SIM + LiCl | 950 °C | 60 min | 1 L/min | $U_3O_8$ | 50 mL | 88% | | |
| 2 | SIM + LiCl | 950 °C | 60 min | 1 L/min | $U_3O_8$ | 50 mL | 99% | 97% | 8% |
| 3 | SIM + LiCl | 950 °C | 60 min | 1 L/min | $U_3O_8$ | 50 mL | 103% | | |

– SIM : simulated spent nuclear fuel
– Chlorine added : 71 μg

*Table* 5. Determination of chlorine in absorption solutions collected from pyrohydrolysis of uranium metal ingots

| No | Sample | Temp. | Time | Air Flow | Accel. | Trap | Result (μg-Cl/mL) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Ingo-1 | 950 °C | 60 min | 1 L/min | $U_3O_8$ | 50 mL | N.D |
| 2 | Ingo-2 | 950 °C | 60 min | 1 L/min | $U_3O_8$ | 50 mL | N.D |
| 3 | Ingo-3 | 950 °C | 60 min | 1 L/min | $U_3O_8$ | 50 mL | N.D |
| 4 | Ingo-4 | 950 °C | 60 min | 1 L/min | $U_3O_8$ | 50 mL | N.D |
| 5 | Ingo-5 | 950 °C | 60 min | 1 L/min | $U_3O_8$ | 50 mL | 0.070 |
| 6 | Ingo-6 | 950 °C | 60 min | 1 L/min | $U_3O_8$ | 50 mL | N.D |

– N.D : non-detection (< 0.05 μg-Cl/mL)

공기유속 : 1 mL/min, 반응촉진제 : $U_3O_8$, 수집용액부피 : 50 mL)을 이용하여 모의 용융염시료 중의 염소를 분리하여 정량한 결과이며, 상대표준편차 8%에서 평균 97%의 회수율을 보였다. 본 열가수분해에 의한 정량값의 편차가 큰 것은 우라늄 화합물 시료에 첨가한 표준용액의 농도가 낮기 때문으로 생각된다.

3.2.2. 열가수분해를 이용한 금속전환체 중 염소 분리

사용후핵연료를 금속핵연료로 전환하는 건식처리 공정에서는 LiCl 용융염을 사용하고 있다. 따라서 공정상의 금속전환체 중에 함유된 잔류 염소(LiCl)에 대한 분석을 필요로 한다. 금속우라늄은 170 °C 산소 분위기에서 점화(ignite)하며, 미세분산(finely dispersed)된 금속우라늄은 발화특성(pyrophoric)을 가지고 있다.[19,20] 핵연료 공정상의 금속전환체는 금속우라늄의 특성을 가진 덩어리 형태이므로 열가수분해를 수행하기 위해서는 분석이 가능한 산화물의 분말상태로 전환시켜야 한다. 본 연구에서는 방사성의 사용후핵연료 건식처리를 위한 예비 공정과정에서의 금속전환체 시료를 준비하였으며 시료 중의 염소분석을 위한 전처리와 염소분리 및 정량을 시도하였다. 공기산화 및 건조산화 후 시료는 막자를 이용한 간단한 분쇄과정으로 미세조각으로 전환시킬 수 있었다. 우라늄 화합물 시료와 같은 조건(950 °C에서 1 시간)으로 열가수분해시켰을 때 과정상의 문제점은 발견되지 않았다. 동일한 조건으로 흡수용액에 분리한 염소를 이온크로마토그래피로 정량해 보았을 때 6 개 시료 중의 염소는 1 개 시료를 제외하고 모두 검출한계값(0.05 μg-Cl/mL) 이하를 보였으며 본 공정의 금속전환체시료는 염소가 거의 함유하지 않은 것을 확인하였다(*Table* 5).

## 4. 결 론

우라늄 화합물 시료 중에 미량 함유된 염소의 분리는 열가수분해 방법이 빠르고 회수율(97%)이 높은 매우 효과적인 방법이다. 본 연구에서의 방법에 분쇄(grinding) 및 산화공정(air and dry oxidation)을 추가하여 금속전환체 및 잔류용융염 중에 함유된 염소분리 및 정량에 활용할 예정이다. 수증기 증류법은 염소를 분리하는데 오랜 증류시간이 필요하며 높은 회수율을 얻기 어렵다. 그러나 비분말형태의 시료를 분쇄과정없이 직접 증류시켜 염소를 분리할 수 있는 장점을 가진다. 또한 고방사성의 핵연료를 취급하는 핫셀 내에 원격작업으로 설치가 용이하다. 열가수분해-이온크로마토그래피 방법은 시료준비가 간결하고 분석이 신속, 정확하며 다량의 시료의 연속분석이 가능한 장점을 가진다. 따라서 용융염관련 공정시료를 포함하여 분말 및 pellet 형태의 핵연료, 금속우라늄과 여러 형태의 우라늄화합물, 지질 및 환경시료 등에 함유된 염소를 분리 및 정량하는데 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

## 참고문헌


1. J. E. Rein, R. K. Zeigler, G. R. Waterbury, W. E. McClung, P. R. Praetorius and W. L. Delvin, "Quality assurance programme for surveillance of fast reactor mixed oxide fuel analytical chemistry", in Nuclear fuel quality assurance, IAEA-SR-7/1, 149-163(1976).
2. O. Gotzmann and H. J. Heuvel, *J. Nucl. Mater.,* **81**, 231-239(1979).
3. CAM-013, "열가수분해에 의한 불소 및 염소분석", 화학분석·시험절차서, 원자력환경관리센터 (1995).
4. KAERI/TR-1229/99, "사용후핵연료 차세대관리 공정 개발", 한국원자력연구소 (1999).
5. K. L. Evans and C. B. Moore, *Anal. Chem,* **52**(12), 1908-1912(1980).
6. K. L. Evans, J. G. Tarter and C. B. Moore, *Anal. Chem,* **53**(6), 925-928(1981).
7. H. Akaiwa, H. Kawamoto and K. Hasegawa, *Talanta*, **26**, 1027-1028(1979).
8. H. R. Cui, J. H. Chen, J. F. Xie, D. C. Hu and J. Y. Gu, *J. Instrum. Anal.*, **24**(6), 92-95(2005).
9. UKAEA, "The determination of chlorine in beryllium, thorium or uranium metals or their oxides", AERE-AM42 (1959).
10. Y. Chunqing, L. Fuyun and H. Dianfan, "The determination of chlorine in nuclear-grade uranium compounds", CNIC-00157 (1988).
11. R. W. Stromatt, "Automated halide analysis of ceramic fuel by high temperature pyrohydrolysis-ion chromatography", HEDL-SA-3091-Rev.1 (1984).
12. M. A. F. Pires, D. B. Filho and A. Abrao, "Separation of halogens from uranium compounds by means of pyrohydrolysis and their determination by ion chromatography", IPEN-Pub-109 (1987).
13. ASTM C 696-99, "Standard test methods for chemical, mass spectrometric, and spectrochemical analysis of nuclear-grade uranium dioxide powders and pellet", Annal Book of ASTM Standards, Vol 12.01, 1-15(1999).
14. ASTM C 1502-01, "Standard test methods for determination of total chlorine and fluorine in uranium dioxide and gadolinium oxide", Annal Book of ASTM Standards, **12.01**, 1011-1014(1999).
15. R. G. Mansfield and D. H. Templeton, "Chlorine, bromine and iodine", Chap. 7 in analytical chemistry of the Manhattan project (ED : C. J. Rodden), p.287-302, 1950.
16. ASTM C 799-99, "Standard test methods for chemical, mass spectrometric, spectrochemical, nuclear, and radiochemical analysis of nuclear-grade uranyl nitrate solutions", Annal Book of ASTM Standards, Vol 12.01, 196-209(1999).
17. J. C. Warf, W. D. Cline and R. D. Tevebaugh, *Anal. Chem,* **26**(2), 342-346(1954).
18. R. H. Powell and O. Menis, *Anal. Chem,* **30**(9), 1546-1549(1958).
19. M. Windholz, S. Budavari, L. Y. Stroumtsos and M. N. Fertig, "The Merck Index", 9th Ed., p.1264-1265, Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., U.S.A., 1976.
20. C. Keller, "The Chemistry of the Transuranium Element", p.131-138, Verlag Chemie GmbH, Germany, 1971.