

졸-겔화 반응을 이용한 저온 소결 매질 기초 연구

양계환, 신진명, 박장진, 김영자, 백영희, 박근일
한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111
yjh98@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료에 포함된 방사성 아이오딘은 전처리 공정에서 아이오딘 기체로 휘발되는데 1.57×10^7 년에 이르는 장반감기와 인체에 흡수되었을 때의 위해성 등으로 인해 각별한 주의와 관심이 요구되는 핵종이다. 아이오딘 기체는 스크럼 용액을 이용한 습식 처리나 고체 포집제를 통한 건식 처리를 통해 일차적으로 처리된다. 습식이나 건식법을 통해 처리된 아이오딘 폐기물은 물리·화학적 특성 면에서 처분장에 장기간 저장되기 어렵기 때문에 장기적인 침출특성이 향상된 고화체로 제조하여 처분되어야 한다.

방사성 폐기물의 고화매질 중 유리는 기계적 물성 및 물에 대한 내침출성이 우수하고, 다양한 방사성 핵종을 유리구조 속에 고정화시킬 수 있다는 장점 때문에 고준위 폐기물의 고화체 제조에 널리 사용되어 왔다. 그러나 상용화된 유리화 공정에 사용되는 붕규산유리는 열처리 온도가 1,100 - 1,200 °C에 이르기 때문에 끓는점이 183 °C에 불과한 아이오딘 고화에 사용할 수 없다. 이런 연유로 아이오딘 폐기물에 대해서는 유리가 아닌 다른 매질을 통한 고화가 이루어졌으며, 그 대표적인 매질은 시멘트이다. 시멘트를 이용한 반응은 별도의 열처리를 요구하지 않으므로 아이오딘의 휘발을 염려할 필요가 없고, 비용도 저렴하여 경제성이 우수하다. 그러나 시멘트 고화체는 유리 고화체와 달리 폐기물과의 화학반응에 기반하지 않으므로 내침출성이 유리고화체에 비해 대체로 취약하다는 단점이 있다. 지금까지 보고된 바에 의하면 아이오딘 화합물 중 물에 대한 매우 낮은 용해도를 가진 AgI를 이용하여 제조한 시멘트고화체의 경우 $10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 정도의 침출률을 가진다고 한다 [1]. 그러나 이 결과도 100 일 정도의 침출률 조사에 그친 것이기 때문에 아이오딘 고화매질로서의 적합성 여부는 검증되지 않았다고 보아야 한다.

아이오딘 폐기물의 고화매질로서 시멘트 이외에도 지오폴리머, 저온 용융 금속, sodalite, 저온

용융 유리 등 저온에서 제조 가능한 다양한 물질이 연구되고 있다. 이 중 일본에서 연구된 AgI-Ag₂O-P₂O₅ 유리는 원래 전해액으로 개발된 것으로서 녹는점이 500 °C 이하로 낮고 AgI가 유리 형성 물질로 작용하기 때문에 아이오딘의 침출특성이 우수할 것으로 기대된다 [2].

본 연구에서는 AgI-Ag₂O-P₂O₅ 유리에 착안하여 내구성을 강화한 고화매질을 졸-겔법을 이용하여 개발하고자 하였다. AgI-Ag₂O-P₂O₅ 유리는 인산 유리에 속하므로 규산염 유리에 비해 내구성이 약한 단점이 있다. 따라서 실리카를 첨가제로 첨가하면 내구성을 강화할 수 있을 것이다. 그러나 인 산화물과 규소 산화물은 서로 잘 섞이지 않는 (incompatible) 특성 때문에 일반적인 열처리를 통해 실리카와 인 산화물을 동시에 함유한 물질을 제조하기는 어렵다. 반면 졸-겔법을 이용하면 이러한 어려움을 피하면서 고순도, 고균질의 물질 제조가 가능하다. 이런 연유로 우리는 졸-겔법을 이용하여 AgI 및 AgX를 고정화하기 위한 Ag₂O-P₂O₅-SiO₂ 물질을 제조하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

졸-겔 반응은 액상에서 일어나는 반응으로서 반드시 물에 녹는 재료를 사용해야만 한다. 이를 감안하여 AgNO₃ (99.0%, Junsei), H₃PO₄ (85%, Showa), TEOS (99%, Tetraethyl Orthosilicate, Sigma-aldrich)를 Ag:P:Si의 몰비 3:4:3의 비율로 준비하였고, AgNO₃는 증류수 100 ml에 녹인 용액을 준비하였다. 세 가지 물질을 섞은 후 에탄올 300 ml을 첨가하여 강하게 혼합함으로써 물질 간의 층분리를 없앴다. 이후 산촉매로서 HNO₃를 20-40 ml 첨가하여 70 °C 온도의 오븐에서 3일간 숙성시켜 겔을 제조하였다. 제조된 겔은 110 °C에서 3일간 건조시킨 후 600 °C에서 열처리하여 완성하였다. 제조된 물질을 100 μm 이하로 분쇄하고 알루미늄 도가니에 분쇄물, AgI, 그리고 AgX를 각각 7 g, 1 g, 2 g 씩 섞어 600 - 750 °C

에서 5시간씩 열처리하여 고화체 제조 여부를 판단하고자 하였다.

2.2 실험결과 및 분석

그림 1은 70 °C의 오븐에서 3일간 숙성시켜 제조된 제조된 겔의 형상을 나타낸다. 3일간의 숙성 과정을 거치며 TEOS 내의 Si-OR 결합은 수화반응을 통해 Si-OH 결합으로 변형되고, Si-OH는 에탄올과의 축합반응을 거쳐 Si-O-Si의 3차원 폴리머 구조를 형성하게 되어 겔이 만들어지게 된다. 그림 2는 졸-겔법을 통해 만들어진 물질의 상을 분석하기 위해 X-선 분석을 한 결과를 나타낸다. 가장 특징적인 피크는 은인데, 이는 졸-겔화 반응에 참여하지 않은 AgNO₃에서 NO₃가 휘발한 뒤 남은 잔여물로 여겨진다. 은으로부터 나타나는 피크를 제외하고 확연히 드러나는 피크는 나타나지 않고 있으며 이는 졸-겔법을 통해 만들어진 물질이 결정질이 아닌 비결정질로 이루어져 있음을 시사한다. 그림 3은 졸-겔 물질에 AgI와 AgX를 혼합하여 600 °C부터 열처리하여 만든 고화체의 형상을 보여준다. 열처리 온도가 증가할수록 표면의 노란 색깔이 열어지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 AgI가 휘발하여 없어지는 현상에 따른 것이다. 육안으로 확인할 수 있듯이 750 °C까지 열처리해도 단단한 잉곳의 형태로 만들어지지 않고 있으며, 이는 AgX에 실리카와 알루미늄 성분 다량 함유되어 있기 때문에 소결을 위해서는 더 높은 온도가 요구됨을 의미한다. 소결온도를 낮추기 위한 방안으로 Na 등의 알칼리 원소를 첨가하거나 졸-겔 물질 생성시 인의 비율을 높이는 방법을 생각해 볼 수 있을 것이다.

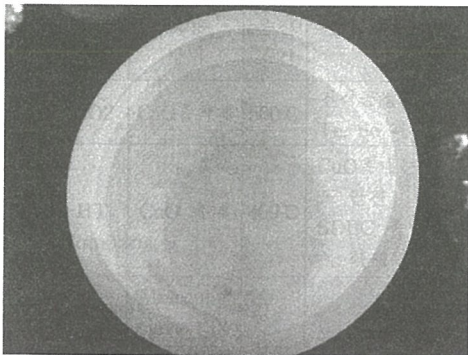


Fig. 1. Gel product after ageing produced by sol-gel route in Ag₂O-P₂O₅-SiO₂ material.

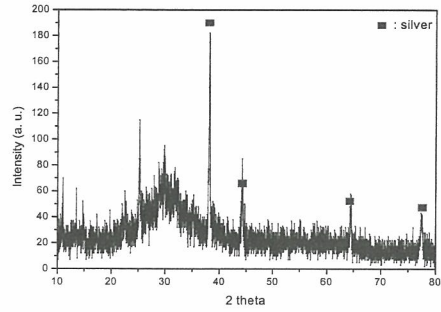


Fig. 2. XRD Pattern of Ag₂O-P₂O₅-SiO₂ material that shows the peak of silver.

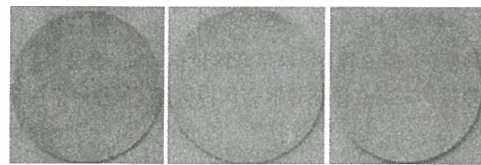


Fig. 3. Morphology of AgI/AgX waste forms at 600, 650, and 750 °C using sol-gel product (from left).

3. 참고문헌

- [1] L.L. Burger, R.D. Scheele, and K.D. Wiemers, "Selection of a Form for Fixation of Iodine-129", Pacific Northwest National Laboratory, PNNL-4045 (1981).
- [2] H. Fujihara, T. Murase, T. Nishi, K. Noshita, T. Yoshida, and M. Matsuda, "Low Temperature Vitrification of Radioiodine Using AgI-Ag₂O-P₂O₅ Glass System", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 556, (1999).