J. of the Korean Radioactive Waste Society
Vol.8(3), P. 201-205, Sept. 2010.

X-ray Absorption Spectra Analysis for the Investigation of the Retardation Mechanism of Iodine Migration by the Silver Ion Added to Bentonite

벤토나이트에 첨가한 은 이온에 의한 아이오딘 이동 저지 메커니즘 규명을 위한 X-선 흡수 스펙트라 분석

Seung Soo Kim[1)], Min Gue Kim*, Min Hoon Baik and Jong Won Choi
Korea Atomic Energy Research Institute, Daedeokdaero 1045, Yuseong-gu, Daejeon
*Pohang Acceleration Laboratoty, San 31, Hyuoja-dong, Pohang, Korea

김승수[1)], 김민규*, 백민훈, 최종원
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
*포항가속기연구소, 포항시 효자동 산31

(Received May 24, 2010 / Revised July 22, 2010 / Approved August 09, 2010)

Abstract

Most of iodine was captured by the block when NaI solution flowed through a bentonite block sorbed silver to retard the migration of iodine released from high-level radioactive wastes. In order to understand in detail the mechanism for the retardation of the iodine by the silver ion, X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) and Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectra of the silver sorbed bentonite before and after the contact with iodide were compared with those of AgO, Ag_2O and AgI as references. This examination suggests that the silver ion sorbed on the bentonite is desorbed, and then it retards the migration of iodine by forming the cluster of AgI precipitate.

Key words : Disposal, Iodine, Silver, Bentonite, EXAFS, XANES

요 약

고준위방사성폐기물에서 유출되어 나오는 아이오딘의 이동을 저지하기 위하여 은을 흡착시킨 벤토나이트 블록에 NaI 용액을 흘려주었을 때 대부분의 아이오딘이 흡착되었다. 이 은이온에 의한 아이오딘의 저지 메커니즘을 상세히 조사하기 위하여 아이오딘과 접촉하기 전후의 은이 흡착된 벤토나이트의 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)와 Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) 스펙트럼과 표준물질로서 AgO, Ag_2O, AgI의 스펙트럼을 비교하였다. 그 결과, 벤토나이트에 흡착되었던 은이 떨어져 나와 AgI 침전 클러스터를 형성함으로서 아이오딘의 이동이 지연되는 것으로 생각된다.

중심단어 : 처분, 아이오딘, 은, 벤토나이트, EXAFS, XANES

1) Corresponding Author. E-mail : nsskim@kaeri.re.kr

I. 서 론

원자력발전후 사용후핵연료에 포함되어 있는 핵분열생성물질인 ^{129}I은 반감기가 매우 크며(1.7×10^7 년), 핵연료 연소 중 휘발되어 핵연료와 피복관 사이의 갭 혹은 핵연료내의 균열에 상당량 존재하는 것으로 알려져 있다[1 - 3]. 이러한 갭 및 균열에 존재하는 아이오딘은 사용후핵연료를 지하에 처분하였을 경우 금속용기가 파손되면 쉽게 지하수에 노출될 것이다. 또한, 이들 아이오딘은 대부분 CsI 상태로 존재하여 용해도가 크므로 쉽게 용해될 뿐더러 지하수에 음이온으로 존재하여 금속용기를 둘러싸고 있는 벤토나이트 완충재 층을 쉽게 통과할 것으로 생각된다[4]. 따라서 사용후핵연료를 직접 처분하고, 처분용기의 수명을 1,000 년으로 가정할 경우 처분후 수만 년까지 ^{129}I가 가장 위해한 핵종으로 구분되고 있다[5, 6].

처분환경에서 ^{129}I의 이동을 저지하기 위하여 처분용기 재질 및 그들의 부식생성물(Fe, Fe_2O_3, Fe_3O_4, $Fe(OH)_3$, Cu, CuO, CuS, CuCl, $Cu(OH)_2$, Cu_2O, Cu_2S), 그리고 몇 가지 광물 및 화합물(kaolinite, chalcopyrite, pyrite, copper ore, galena[7], Ag_2O, MoO_3, WO_3, 활성탄, 은 금속) 등을 완충재에 첨가하여 정적 실험으로 이들의 아이오딘 흡착력을 조사하였다[8]. 완충재 첨가제로서의 조건은 적어도 수만년동안 열과 방사선에 안정하여야 하므로 유기화합물을 배제하였고, 지하수에 포함되어 있는 상당량의 염소이온과 같은 음이온보다 아이오딘을 선택적으로 흡착하여야 한다[9]. 이러한 조건을 만족시키는 물질로는 은(Ag) 화합물이 선정되었는데, 은의 가격이 높기 때문에 경제성에서 떨어지나 사용후핵연료에 함유된 아이오딘 흡착을 위한 은의 소요량이 많지 않기 때문에 처분용기내에 넣거나 혹은 완충재의 첨가제로서 고려할 가치가 충분히 있다고 판단하였다 (2006년 5월말 중국 성도에서 개최된 7차 한-중 방사성폐기물 관리 워크샵 김승수 외 4인 "Sorption of Iodine by the Container Corrosion Products and Additives in a Disposal Condition" 발표자료 참조).

본 연구에서는 동적시험(flow test)으로 실제 처분장의 벤토나이트 완충재 블록을 모사하여 은 화합물을 첨가한 완충재와 첨가하지 않은 완충재에 아이오딘 용액을 흘려주어 은에 의한 아이오딘의 이동저지 특성을 확인하였다. 또한, 이들의 저지 메커니즘을 규명하기 위하여 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)와 Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)를 측정하였다.

II. 실 험

가. 동적시험을 이용한 은 첨가의 영향

200 mesh 체로 친 국산 벤토나이트(감포65, Ca-형) 80 g을 2.3×10^{-3} mol/L $AgNO_3$ 용액 240 mL에 넣고 7일간 교반한 후, 증류수로 세척하고 건조시켰다. 이 벤토나이트의 일부를 직경 5 cm, 두께 1 cm, 건조밀도가 1.6 g/cm^{3}가 되도록 스테인리스 셀에 넣고 압축한 후, 이 셀에 아이오딘 농도가 10 mg/L인 용액을 High Performance Liquid Chromatography 펌프(영린기기)를 이용하여 약 1.0 mL/day 유량으로 흘려주었다. 심부지하수의 환원환경에서는 아이오딘 이온이 I^-로 존재하므로[10], IO_3^-로 산화되는 것을 막기 위하여 아이오딘 용액을 담고 있는 용기를 알루미늄 호일로 감쌌으며, 용액에 질소를 불어넣어 주었다. 셀을 통과하여 나온 용액을 7, 8, 25일 동안 각각 포집하여 용액 중 아이오딘의 농도를 이온크로마토그래피로 분석하였다. 첨가한 은의 영향을 알기 위하여 다른 하나의 스테인리스 셀에는 질산은과 반응시키지 않은 벤토나이트를 넣고 동일한 조건으로 실험하였다.

나. X-선 흡수 스펙트럼 측정을 위한 시료준비

벤토나이트에 흡착된 은에 의한 아이오딘의 저지 메커니즘을 규명하기 위하여 Aldrich 사에서 구입한 벤토나이트와 동적시험에서 사용한 감포 벤토나이트를 사용하여 서로 비교하였다. EXAFS 측정에 방해가 될 수 있는 AgCl 침전을 방지하기 위하여 벤토나이트를 증류수로 세척하여 벤토나이트 내 용해되기 쉬운 염소를 제거하였다. 벤토나이트 분말 5 g을 증류수 500 mL로 2회 세척한 다음, 다시 30 mL로 세척하여 이 세척액 중 염소 농도를 측정한 결과, 0.3 mg/L 이하임을 확인하였다.

용해성 염소를 제거한 건조된 벤토나이트 1.4 g을 0.05 mol/L $AgNO_3$ 20 mL에 넣고 60 cycle/min.으로 7일 동안 교반한 다음, 벤토나이트와 결합하지 않은 여분의 은 이온을 제거하기 위하여 증류수로 세척한 후 건조하였다. 은이 흡착된 벤토나이트의 양 중 0.7 g을 취하여 0.05 mol/L NaI 용액 20 mL에 넣고 다시 7일 동안 교반한 다음 벤토나이트를 세척하였다. 아이오딘 용액까지 반응시킨 벤토나이트를 수분이 있는 상태와 80℃에서 7일간 건조시킨 상태에서 XANES와 EXAFS를 측정하였다. 또한, 이들 스펙트라와 비교하기 위한 표준물로서 $AgNO_3$ 용액에 아이오딘 용액을 혼합하여 AgI 침전을 새로 제조하였으며, AgO와 Ag_2O는 Merck사의 시약을 그대로 사용하였다.

다. XANES와 EXAFS의 측정

XANES와 EXAFS를 위하여 포항광가속기 7C 빔라인을 이용하였다. X-선 광자 에너지분리를 위하여 Si(111) double crystal monochromator를 사용하였으며, 입사 X-선의 세기는 질소충전 이온화챔버로 조정하였다. 스펙트럼 데이터는 PIPS 검출기를 가진 형광모드로 얻었으며, 은 박막으로 에너지 검량을 하였다. 실험에서 얻은 스펙트럼으로부터 EXAFS 데이터는 문헌에 보고된 표준절차에 따라 추출하였다[11, 12].

Ⅲ. 결과 및 토의

동적 시험으로부터 얻은 결과를 Table 1에 나타내었다. 이 결과에서 보는 바와 같이 질산은과 접하지 않은 벤토나이트 블록을 통과한 아이오딘 농도는 초기농도 10 mg/L 보다 오히려 약간 높았는데, 이는 포집시간동안 물의 증발에 기인된 것으로 생각된다. 그러나 질산은과 반응시켰던 벤토나이트 분말을 사용하여 제작한 블록을 통과한 용액의 아이오딘 농도는 0.1 mg/L 보다 낮았는데, 이는 대부분의 아이오딘이 벤토나이트에 첨가된 은에 의해 아이오딘 유출이 저지되었음을 의미한다.

벤토나이트를 구성하는 주 성분광물인 스멕타이트는 규산염광물의 골격 구조인 SiO_4 사면체판과 $Al(OH)_6$ 팔면체판이 2:1로 결합한 층상구조를 기본 단위로 하는 광물이다. 이 기본 단위들 사이의 층간 결합은 매우 약하여 이 간층(interlayer)에 물이나 다른 이온들이 끼어들어갈 수 있는데, 몬모릴로나이트 혹은 점토에 의한 양이온의 흡착 형태는 용액의 pH와 이온강도에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다. 산성 용액과 낮은 이온강도 (수 mM 이하) 조건에서 구리, 납, 코발트는 몬모릴로나이트의 간층에 outer-sphere로 흡착이 이루어지는 반면, 높은 이온강도를 갖는 pH가 중성이상의 용액에서는 점토의 가장자리에 inner-sphere로 흡착하거나, 수산화 작용기와 반응하여 중합체를 형성하거나 침전을 이루는 것으로 보고되고 있다[13 - 15]. 본 실험에서는 벤토나이트로부터 용해될 수 있는 염소이온을 제거하기 위하여 벤토나이트를 증류수로 세척하였기 때문에 용액중 소듐 및 칼슘의 농도가 매우 낮을 것이므로, 이런 조건에서는 대부분의 은이온이 간층에 흡착할 것으로 판단된다[13, 16]. 벤토나이트의 주 성분 중 몬모릴로나이트의 간층에 은이 outer-sphere 화합물로서 흡착되었을 경우, 이 은은 소듐 및 칼슘에 의해 쉽게 치환될 수도 있다[13, 17]. 그러나 처분장에서 국산 벤토나이트를 사용할 경우 대부분의 국내 지하수 및 벤토나이트 공극수의 pH가 중성이상이며[18], 높은 이온강도에서는 inner-sphere로 흡착하므로, 흡착된 은이 소듐 및 칼슘 이온에 의해 쉽게 탈착되지는 않을 것이라 생각된다.

Table 1. Comparison of the iodide concentration through the bentonite blocks with and without silver.

	Iodide concentration (mg/L)		
	7 days	15 days	40 days
With silver	〈0.1	〈0.1	〈0.1
Without silver	11.9	11.5	11.4

Fig. 1의 XANES 결과는 벤토나이트에 흡착된 은이 표준물로 측정한 AgO, Ag_2O 그리고 AgI와 다른 형태를 나타낸다. 그러나 은이 흡착된 벤토나이트에 다시 아이오딘을 가한 벤토나이트의 경우 AgI와 유사한 형태로 나타났다. 이는 벤토나이트의 간층에 흡착되었던 은이 아이오딘과 결합하여 AgI 침전을 형성한 것으로 생각된다. Fig. 2의 EXAFS 측정결과로부터 얻은 피크에 대하여 이웃원자와의 결합상태를 Fig. 3으로 표시할 수 있다. 이 결과 역시 Ag-O 피크가 줄고 Ag-I와 Ag-I-Ag 피크가 크게 증가하였는데, 상당량의 은이 산소와 결합을 끊고 아이오딘과 결합하여 AgI 침전 cluster를 형성하는 것으로 판단된다. 특히, 건조된 벤토나이트 시료들에서는 Ag-O 피크가 매우 작게 나타났다. 따라서 벤토나이트에 첨가된 은은 용해도가 매우 낮은 AgI 침전을 형성하여(1.2×10^{-8} mol/L, [19]) 아이오딘의 이동을 저지하나, 벤토나이트에 은이 고정되어 아이오딘을 흡착하는 것보다는 이동지연 효과가 작을 것으로 판단된다. Fig. 3에서 은이온이 교환된 벤토나이트에서 가장 큰 피크는 전형적인 정사면체 실리카 결정에서 Si-O의 결합길이(1.64 Å)를[20, 21] 고려할 때, Ag-O-Si의 규소로 생각된다.

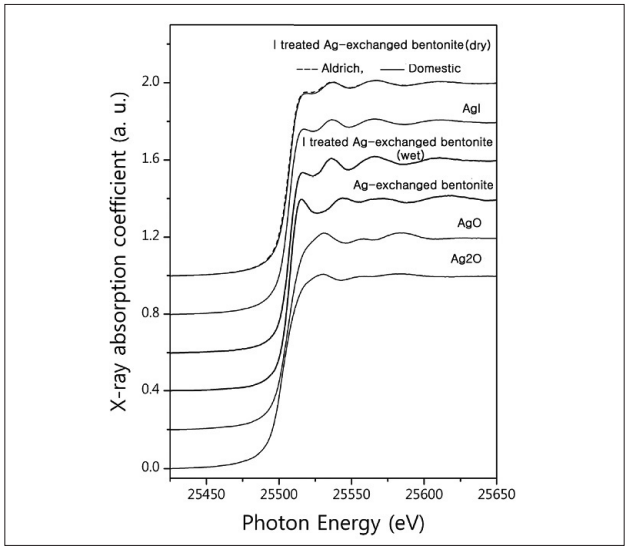

Fig. 1. Normalized Ag K-edge XANES spectra for Ag^+ - exchanged bentonite before and after I- treatment, and AgI, Ag_2O and AgO references.

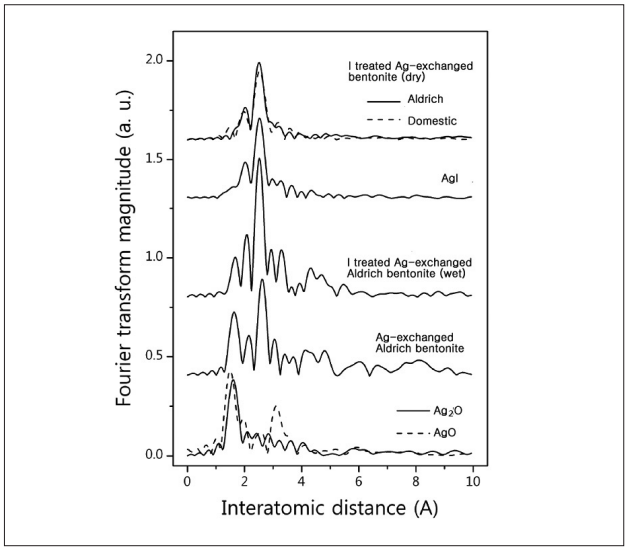

Fig. 2. Fourier transformed magnitudes of k2-weighted Ag K-edge EXAFS spectra for Ag^+ - exchanged bentonite before and after I^- treatment, and AgI, Ag_2O and AgO references.

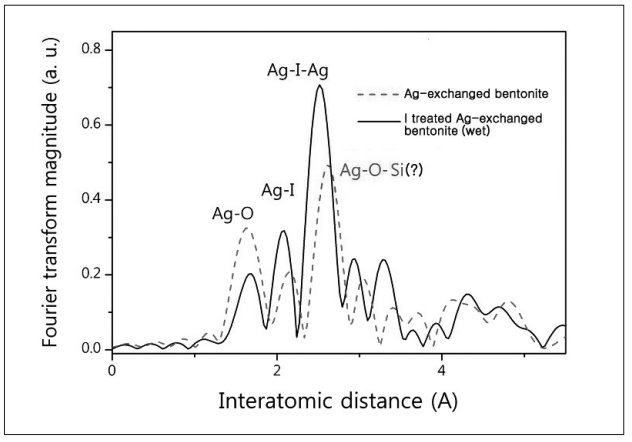

Fig. 3. Comparison of Fourier transformed magnitudes of k2-weighted Ag K-edge EXAFS spectra for the Ag^+-exchanged bentonite between before and after I^- treatment.

IV. 결 론

벤토나이트에 은 이온을 첨가하면 방사성 아이오딘의 이동을 잘 저지할 수 있는데, 그 메커니즘은 첨가된 은이 벤토나이트 간층에 결합된 상태로 아이오딘을 흡착한다기보다는 아이오딘과 침전을 형성하여 이동을 저지하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부가 주관하는 원자력중장기 연구의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

[1] S. Stroes-Gascoyne, "Measurements of Instant Release Source Terms for ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{99}Tc, ^{129}I and ^{14}C in Used CANDU Fuels," J. Nucl. Mater. 238, pp. 264-277 (1996).

[2] W. J. Gray and C.N. Wilson, Spent Fuel Dissolution Studies FY 1991 to 1994, Pacific Northwest Lab., Richland, United States, PNL-10540 (1995).

[3] 김승수, 강광철, 최종원, 서항석, 권수한, 조원진, "국내 PWR 사용후핵연료에서 세슘, 스트론튬과 요오드의 갭 및 입계 재고량 측정," 방사성폐기물학회지, 5(1), pp. 79-84 (2007).

[4] D.W. Oscarson, R. Taylor, H.G. Miller and S.C.H. Cheung, "The Effect of Bentonite on the Interaction of I- with PbO," Applied Clay Science, 1(1-2), pp. 115-124 (1985).

[5] KAERI, Progress Report on the R&D Program for the Disposal of HLW in Korea: Appendix, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, Korea (2002).

[6] 강상훈, 한선호, 이흥래, 지광용, 이인구, "RI 폐기물 내 방사성요오드 분석을 위한 분리 및 회수," 방사성폐기물학회지, 5(4), pp. 267-272 (2007).

[7] 전관식, 조원진, 이재완, 김승수, 강문자, 고준위방사성폐기물 처분기술 개발: 공학적방벽개발, pp. 424-429, 한국원자력연구소, KAERI/RR-1987/98 (1998).

[8] S.S. Kim, K.S. Chun, J.W. Choi, S.K. Kim and W.J. Cho, "The Effects of Container Materials and Buffer Additives on Decreasing the Iodide Concentration in a Disposal Vault for Spent Nuclear Fuel," J. Environmental Science and Health: Part A, 41, pp. 39-43 (2007).

[9] C. Zhang, Y. Wang, H. Tian and D. Zhiyin, "Preparation of Iodine-125 Seed: Part I: Iodination of the Silver Rod," J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 252(1), pp. 161-163 (2002).

[10] M. Fuhrmann, S. Bajt and M.A.A. Schoonen, "Sorption of Iodine on Minerals Investigated by X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) and 125I Tracer Sorption Experiments," Applied Geochemistry. 13, pp. 122-141 (1998).

[11] J.J. Rehr, J.M. de Leon, S.I. Zabinsky and R.C. Albers, "Theoritical X-ray Absorption Fine Structure Standards," J. Am Chem. Soc., 113(14), pp. 5135-5140 (1991).

[12] P.A. O'days, J.J. Rehr, S.I. Zabinsky and G.E. Brown, "Extended X-ray Absorption Fine Structure Analysis of Disorder and Multiple-Scattering in Complex Crystal Solids," J. Am. Chem. Soc., 116(7), pp. 2938-2949 (1994).

[13] J.D. Morton, J.D. Semrau and K.F. Hayes, "An X-ray Absorption Spectroscopy Study of the Structure and Reversibility of Copper Adsorbed to Acta, 65 (16), pp. 2709-2722 (2001).

[14] D.G. Strawn and D.L. Sparks, "The Use of XAFS to Distinguish Between Inner- and Outer-Sphere Lead Adsorption Complexes on Montmorillonite," J. Colloid and Interface Science, 216, pp. 257-269 (1999).

[15] C. Papelis and K.F. Hayes, "Distinguish Between Interlayer and External Sorption Sites of Clay Minerals Using X-ray Absorption Spectroscopy," Colloid and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects, 107, pp. 89-96 (1996).

[16] R. Dahn, A.M. Schedegger, A. Manceau, M.L. Schlegel, B Baeyens, M.H. Dradbury and D. Chateigner, "Structural Evidence for the Sorption of Ni(II) Atoms on the Edges of Montmorillonite Clay Minerals: A Polarized X-ray Absorption Fine Structure Study," Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(1), pp. 1-15 (2003).

[17] Chia-Chen Chen and K.F. Hayes, "X-ray Absorption Spectroscopy Investigation of Aqueous Co(II) and Sr(II) Sorption at Clay-Water Interfaces," Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(19/20), pp. 3205-3215 (1999).

[18] 이재완, 조원진, 전관식, 강철형, 처분장 완충재용 국산 벤토나이트의 공극수 화학특성 : 실험데이터 분석, 한국원자력연구소, KAERI/TR-1309/99 (1999).

[19] R.C. Weast and M. J. Astle, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 60th ed., p. B-122, CRC Press, Florida (1979).

[20] H. Mineo, M. Gotoh, M. Iizuka, S. Fujisaki, and G. Uchiyama, "A Simple Model Predicting Iodine Profile in a Packed Bed of Silica-Gel Impregnated with Silver Nitrate," J. Nuclear Science and Technology, 39(3), pp. 241-247 (2002).

[21] T. Reich, H. Moll, T. Arnold, M.A. Denecke, C. Hennig, G. Geipel, G. Bernhard, H. Nitsche, P.G. Allen, J.J. Bucher, N.M. Edelstein and D.K. Shuh, "An EXAFS Study of Uranium(VI) Sorption on to Silica Gel and Ferrihydrite," J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 96, pp. 237-243 (1998).