

An Investigation of Diffusion of Iodide Ion in Compacted Bentonite Containing Ag_2O

Ag_2O 를 첨가한 압축 벤토나이트에 대한 요오드 이온의 확산 특성 관찰

Sung Paal Yim¹⁾, Ji Hyun Lee*, Heui-Joo Choi, Jong-Won Choi and Cheo Kyung Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Deadeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon

*University of Science and Technology, 113 Gwahangno, Yuseong-gu, Daejeon

**Handong Global University, 3 Namsong-ri, Heunghae-eub, Buk-gu, Pohang, Kyungbuk

임성팔¹⁾, 이지현*, 최희주, 최종원, 이처경**

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

*과학기술연합대학원대학교, 대전광역시 유성구 과학로 113

**한동대학교, 경상북도 포항시 북구 흥해읍 남송리 3

(Received November 02, 2010 / Revised December 21, 2010 / Approved February 23, 2011)

Abstract

In the compacted bentonite containing Ag_2O , the transport of iodide ion was investigated by Through-diffusion method. It is confirmed that Iodide ion is transported by diffusion process in the compacted bentonite containing Ag_2O as well as in the compacted bentonite without Ag_2O . However, the lag-time of iodide ion in the compacted bentonite containing Ag_2O is larger than that in the compacted bentonite without Ag_2O . The increase of the lag-time was observed in pure iodide ion solution and also in 0.1M NaCl-iodide ion solution. The apparent diffusion coefficient of iodide ion in the compacted bentonite containing Ag_2O has lower value than that in the compacted bentonite without Ag_2O . The effect of Ag_2O on the effective diffusion coefficient was not clearly investigated in the compacted bentonite containing Ag_2O while the values of effective diffusion coefficient of iodide ion in the compacted bentonite without Ag_2O obtained in this study were similar to those in the compacted bentonite reported in the literature.

Key words : Compacted bentonite, Through-diffusion method, Iodide ion, Time-lag, Apparent diffusion coefficient, Effective diffusion coefficient

요 약

Ag_2O 를 첨가한 압축 벤토나이트에 대하여 관통 확산법으로 요오드 이온의 이동 특성을 관찰하였다. Ag_2O 를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트와 마찬가지로 Ag_2O 를 첨가한 압축 벤토나이트에서도 요오드 이

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

온은 확산에 의하여 이동하는데, Ag_2O 를 첨가한 압축 벤토나이트는 Ag_2O 를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트에 비하여 요오드 이온의 초기 누출 시간이 지연되는 것으로 나타났다. Ag_2O 를 첨가한 압축 벤토나이트에서 요오드 이온의 초기 누출 시간 지연은 확산 용액으로 순수 요오드 이온 수용액을 사용하였을 때 뿐만 아니라 0.1 M NaCl-요오드 이온 수용액을 사용하였을 때에도 관찰되었다. 또한 Ag_2O 를 첨가한 압축 벤토나이트의 겔보기 확산 계수는 Ag_2O 를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트의 겔보기 확산 계수보다 낮은 값을 나타내었다. Ag_2O 를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트의 유효 확산 계수는 기존 문헌에 보고된 값과 거의 일치하는 결과를 얻었으며, Ag_2O 를 첨가한 압축 벤토나이트에서 요오드 이온의 유효 확산 계수는 Ag_2O 첨가에 따라 대체적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

중심단어 : 압축 벤토나이트, 관통 확산법, 요오드 이온, 초기 누출 시간, 겔보기 확산 계수, 유효 확산 계수

I. 서론

방사성폐기물 처분 분야에서, 벤토나이트의 음 이온, 특히 요오드 이온 확산에 대한 관심은 벤토나이트가 음 이온에 대한 흡착 능력이 없기 때문에 요오드와 같은 방사성 위해성이 매우 큰 음 이온에 대하여도 확산 저지 능력을 충분히 나타낼 수 있는 지에 대한 의문에서 비롯된다.

Oscarson 등[1, 2]은 벤토나이트가 비록 염소 이온, 요오드 이온과 같은 음 이온에 대한 흡착 능력은 없지만, 벤토나이트를 압축하면 이들 음 이온의 확산 계수가 매우 낮아지는 현상을 관찰하였다. 이 등[3, 4, 5]도 압축에 의해 벤토나이트의 충전 밀도를 증가시키면 브롬 이온, 요오드 이온과 같은 음 이온에 대한 확산 계수가 감소하는 효과가 있으며, 이는 압축에 따른 공극 구조의 변화와 유효 공극율의 감소 때문인 것으로 설명하였다. 이들 연구에서, 벤토나이트를 압축하면 요오드 이온에 대한 겔보기 확산 계수와 유효 확산 계수 모두 감소하지만, 유효 확산 계수에 미치는 효과가 겔보기 확산 계수에 미치는 효과보다 상대적으로 더욱 큰 것으로 나타났다. 압축 벤토나이트의 건조 밀도가 증가하면 겔보기 확산 계수는 낮아지지만 그 정도가 크지 않아 요오드 이온의 초기 누출 시간을 지연시키는 효과는 그렇게 크지 않다. 반면, 압축 벤토나이트의 건조 밀도가 증가함에 따라 유효 확산 계수는 크게 낮아지는데 이는 정상상태에서 확산에 의해 벤토나이트를 통과하는 요오드 이온의 양이 크게 감소함을 의미한다.

최근 김 등[6]은 Ag_2O 를 소량 첨가한 벤토나이트가 요오드 이온을 잘 흡착한다는 사실을 관찰하고, 사용후핵연료 처분 용기 충전재로 사용하면 처분 용기 파손 시 핵연료로부터 발생하는 요오드의 누출을 크게 억제할 수 있다고 보고하였다.

Ag_2O 를 소량 첨가한 벤토나이트가 요오드 이온을 잘 흡착

한다면 이 벤토나이트 층의 요오드 이온의 초기 누출 시간은 Ag_2O 를 첨가하지 않은 벤토나이트에 비해 한층 지연될 것으로 쉽게 예상할 수 있지만, Ag_2O 는 벤토나이트에 분말 상태로 첨가되기 때문에 이렇게 제조된 벤토나이트 층에서도 요오드 이온의 초기 누출 시간이 지연될 수 있을 지 또한 정상상태에서 요오드 이온의 이동은 어떠한 특성을 나타낼 지는 예측하기 힘들다.

본 연구는 Ag_2O 를 분말 상태로 소량 첨가한 압축 벤토나이트에 대하여 Ag_2O 의 첨가가 요오드 이온의 초기 누출 시간에 미치는 효과를 관찰하고 아울러 그 이동 특성을 평가하기 위하여 겔보기 확산 계수와 유효 확산 계수를 측정하였다.

II. 관통 확산법에 대한 이론적 배경

본 연구에서는 압축 벤토나이트에 대한 요오드 이온의 이동 특성을 관찰하기 위하여 관통 확산법을 이용하였다. 벤토나이트와 같은 점토층에서 어떤 이온의 초기 누출 시간, 겔보기 확산 계수와 유효 확산 계수를 구하기 위한 관통 확산법의 이론적 배경은 이미 언급한 바 있는 Oscarson 등[1]과 이 등[3]에 의하여 잘 확립되어 있으며 본 연구에 적용하면 다음과 같다.

두께가 얇은 원통형으로 제조된 벤토나이트의 한 면에 일정 농도의 요오드 이온 수용액을 접촉시키고, 다른 한 면은 요오드 이온을 함유하지 않은 수용액과 접촉시키면 요오드 이온은 요오드 수용액으로부터 벤토나이트 내부로 이동하는 과도기를 거쳐 일정한 통과 속도로 요오드 이온을 함유하지 않은 수용액으로 이동하게 된다. 만약 벤토나이트가 균일하고 요오드 이온의 이동이 한 방향(축)으로만 일어난다고 가정하면, 벤토나이트의 요오드 이온의 확산은 Fick의 제 2 법칙을 사용하여 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} \dots\dots\dots (1)$$

이때 경계 조건은 다음과 같다.

$$c'(x,0) = 0, \quad 0 < x < L \dots\dots\dots (2)$$

$$c'(0,t) = c_o' \dots\dots\dots (3)$$

$$c'(L,t) \ll c_o' \dots\dots\dots (4)$$

여기서 c' 는 벤토나이트 내 요오드 이온의 농도, c_o' 는 요오드 이온 수용액과 벤토나이트 접촉면에서의 점토층 내 요오드 이온의 농도, D_a 는 겔보기 확산 계수, L 은 벤토나이트 층의 두께이다.

주어진 초기 조건을 만족하는 (1) 식의 해는 다음과 같이 표시된다.

$$c'(x,t) = c_o'(1 - x/L) - \sum_{n=1}^{\infty} 2 \frac{c_o}{n\pi} \exp(-(\frac{n\pi}{L})^2 D_a t) \sin(\frac{n\pi}{L} x) \dots (5)$$

이 식을 적분하여 단위 면적당 시간에 따라 벤토나이트를 통과한 요오드 이온의 양으로 나타내면,

$$\frac{Q}{c_o' A} = \frac{D_a}{L} t - \frac{L}{6} - \frac{2L}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp(-\frac{D_a n^2 \pi^2}{L^2} t) \dots\dots\dots (6)$$

$t \rightarrow \infty$ 일 때 확산은 정상 상태(steady-state)에 도달하게 되고 이때 지수함수 항은 무시되므로, (6) 식은 다음과 같은 식이 된다.

$$\frac{Q}{c_o' A} = \frac{D_a}{L} t - \frac{L}{6} \dots\dots\dots (7)$$

$c_o' = \alpha C_o$ 로 정의하고 α 를 capacity factor라 하면, (7) 식은 다음 (8) 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{Q}{A} = \frac{D_a \alpha C_o}{L} t - \frac{L \alpha C_o}{6} \dots\dots\dots (8)$$

그런데 유효 확산 계수 D_e 는 D_a 와 다음과 같은 관계가 있으므로

$$D_e = \alpha D_a \dots\dots\dots (9)$$

(8) 식은 다시 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{Q}{A} = \frac{D_e C_o}{L} t - \frac{L \alpha C_o}{6} \dots\dots\dots (10)$$

실험적으로 시간(t)에 따른 벤토나이트 단위 면적당 요오드

이온의 통과량(Q/A)을 측정하여 시간-누적 통과량 그래프를 작성한 다음 얻어진 직선에 대하여 (8) 식을 적용하여 이 직선과 x 축과의 교점($Q/A = 0$)에서의 시간, 즉 초기 누출 시간 t_e (time-lag)을 구할 수 있으며, 이렇게 얻어진 초기 누출 시간으로부터 겔보기 확산 계수 D_a 를 계산할 수 있다. 이때 겔보기 확산 계수 D_a 는 다음과 같다.

$$D_a = \frac{L^2}{6t_e} \dots\dots\dots (11)$$

또한 같은 그래프에서 직선의 기울기로부터 D_e 를 계산할 수 있다.

$$D_e = \frac{SL}{C_o} \dots\dots\dots (12)$$

여기서 S 는 직선의 기울기이다.

III. 실험 및 방법

가. 벤토나이트 재료

우리나라 경주 지방에서 산출된 벤토나이트 원광을 건조, 분쇄한 다음 200 메쉬 ASTM 망체를 통과시킨 분말을 사용하였다. 이 벤토나이트는 이 등[7]의 연구에 사용된 벤토나이트와 동일한 것으로 실험에 사용한 벤토나이트의 화학적 조성은 Table 1과 같으며, XRD로 분석한 결과는 Fig. 1과 같다.

나. 실험 장치

본 연구에서 관통 확산법에 사용한 장치는 Fig. 2와 같다.

Table 1. Chemical composition of bentonite [7]

| Chemical Constituents | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | FeO | SO ₃ | MnO |
|-----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------|-----------------|------|
| Weight % | 56.80 | 19.96 | 6.03 | 2.59 | 0.77 | 0.93 | 1.25 | 0.15 | 1.28 | 0.04 |

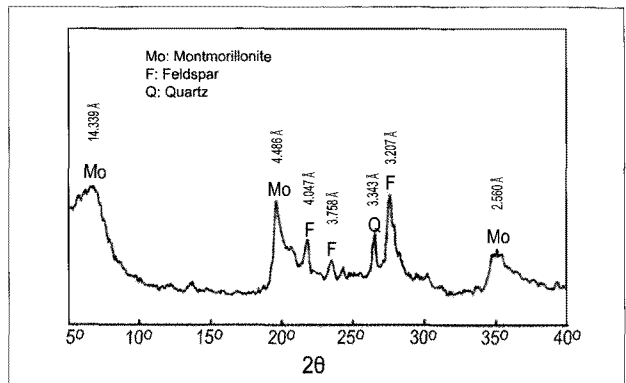


Fig. 1. XRD pattern of bentonite [7].

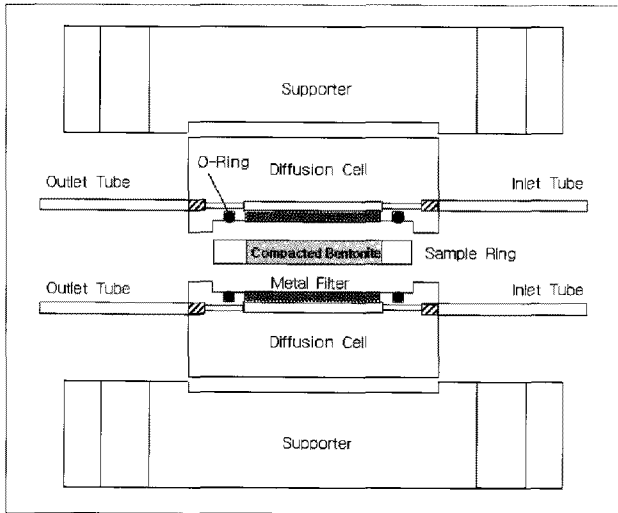


Fig. 2. Experimental apparatus used in Through-diffusion method.

확산 셀 본체는 폴리 아크릴레이트 재질을 사용하여 제작하였다. 확산 셀 내부의 벤토나이트를 고정하기 위한 시료 링(sample ring)은 스테인리스 스틸로 제작하였으며 내경은 50 mm, 두께는 7 mm이다. 벤토나이트의 미세 입자가 확산 용액 및 수집 용액으로 분리되어 나오는 것을 막고 벤토나이트의 두께를 일정하게 유지시켜주기 위한 금속 필터는 스테인리스 스틸 재질로 직경 50 mm, 두께 3.2 mm, 평균 기공 25 μm인 것을 사용하였다. 확산 셀은 지지대를 사용하여 볼트와 너트로 고정하였다. 확산 셀에는 확산 용액이 주입되는 관과 이 용액이 확산 셀을 거쳐 배출되는 관, 수집 용액이 주입되는 관과 이 용액이 배출되는 관 등 모두 4 개의 관이 설치되어 있다.

다. 압축 벤토나이트

일정량의 벤토나이트 분말을 시료 링과 함께 압축 몰드에 넣고 일정 압력을 가하여, 직경 50 mm, 두께 7 mm, 건조 밀도가 각각 1.41 g/cm³과 1.60 g/cm³인 벤토나이트 층을 각각 제조하였다. 또한 벤토나이트에 Ag₂O 함량이 0.0064 ~ 0.0468 wt/wt%가 되도록 Ag₂O를 가한 다음, 같은 방법으로 압축하여 Ag₂O 첨가 압축 벤토나이트 층을 제조하였다. Ag₂O는 Junsei 제 시약 특급 230 메쉬 통과분을 사용하였다.

라. 확산 용액 및 수집 용액

요오드 이온을 함유하는 확산 용액은 탈염수 또는 0.1 M NaCl 수용액에 Junsei제 특급시약인 NaI(순도 99%)를 용해하여 각각 사용하였다. 각 용액의 요오드 이온 농도는 100 mg/L 이었다. 수집 용액은 확산 용액이 순수한 요오드 이온 수용액이면 탈염수를, 0.1 M NaCl-요오드 이온 수용액이면 요오드 이온을 함유하지 않은 0.1 M NaCl 수용액을 각각 사용하였다.

마. 실험 방법

시료 링에 고정된 압축 벤토나이트를 확산 셀에 넣어 지지대에 설치하고 탈염수 또는 0.1 M NaCl 수용액으로 6 주간 포화시킨 후 확산 실험을 하였다. 확산 실험에서 확산 셀 한 쪽으로는 요오드 이온이 함유된 확산 용액을 유량 1 mL/hr로 주입하고, 다른 한 쪽으로는 요오드 이온을 함유하지 않은 수집 용액을 같은 속도로 주입하였다. 두 용액은 각각 60 mL 용량의 주사기에 넣고 실린지 펌프를 사용하여 주입하였다. 실린지 펌프는 KD Scientific 회사의 KDS model 200 Series를 사용하였다. 배출 관에는 정량 플라스크를 설치하여 각 용액을 수집하였다. 24 시간 또는 최대 96 시간 간격으로 수집한 용액의 요오드 이온 농도를 측정하였다. 수집된 용액의 요오드 이온 농도는 선택 이온 전극을 사용한 이온 미터로 측정하였다. 이온 전극 및 이온 미터는 Phoenix Electrode 사의 요오드 선택 전극과 Istek 사의 모델 735P인 이온 미터를 사용하였다.

IV. 결과 및 고찰

가. 순수 요오드 이온 수용액을 사용한 확산 실험

음 이온으로 요오드 이온만을 함유하는 순수 요오드 이온 수용액을 확산 용액으로 사용하여 건조 밀도 1.41 g/cm³인 압축 벤토나이트와 같은 건조 밀도를 가지며 Ag₂O를 0.0064 wt/wt% 첨가한 압축 벤토나이트에 대하여 실험한 결과는 Fig. 3과 같다.

Ag₂O를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트와 Ag₂O 0.0064 wt/wt%를 첨가한 압축 벤토나이트, 모두 전형적인 확산에 의한 파과 곡선을 나타내었다. 또한 그림에서 알 수 있듯이,

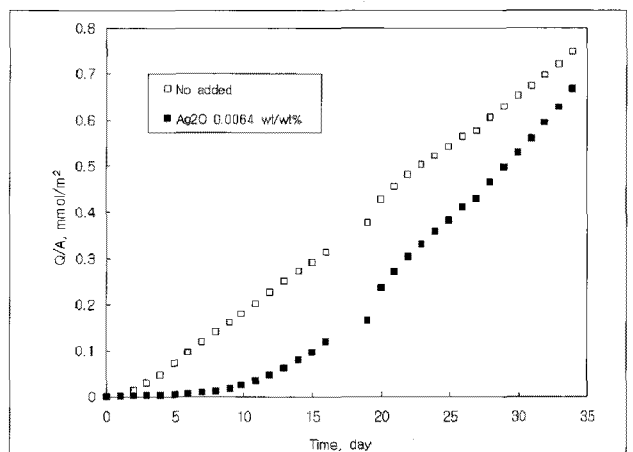


Fig. 3. Breakthrough curves of iodide ion in compacted bentonites.
 - Dry density of the compacted bentonite : 1.41 g/cm³
 - Diffusant : Pure iodide ion solution
 (100 mg of iodide ion in 1 L of demineralized water)

Ag₂O 0.0064 wt/wt%를 첨가한 압축 벤토나이트가 Ag₂O를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트에 비하여 확산에 의한 요오드 이온의 초기 누출 시간(t_e)이 명확하게 지연됨을 관찰할 수 있었다. 또한 Ag₂O의 첨가량이 0.0128 wt/wt%, 0.0468 wt/wt%로 증가하면, Fig. 4와 같이 더욱 뚜렷하게 요오드 이온의 초기 누출 시간이 지연됨을 알 수 있었다.

실험 결과에 (8) 식부터 (12) 식을 적용하여 구한, 초기 누출 시간(t_e), 겉보기 확산 계수(D_a), 유효 확산 계수(D_e)를 Table 2에 나타내었다.

Ag₂O를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트의 초기 누출 시간은 두 차례 실험한 결과 각각 0.4 일과 2.1 일로 나타났는데 반하여 Ag₂O를 0.0064, 0.0128, 0.0468 wt/wt% 첨가한 압축 벤토나이트의 초기 누출 시간은 각각 12.0, 60.4, 220.3 일로 크게 증가하였다.

압축 벤토나이트의 겉보기 확산 계수는 (11) 식에 나타내었듯이 초기 누출 시간과 반비례 관계에 있기 때문에 압축 벤토나이트에 Ag₂O를 첨가할수록 겉보기 확산 계수의 값은 감소하였다. 이 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 초기 누출 시간이 증가하고, 겉보기 확산 계수가 감소한다는 사실은 압축

Table 2. Time-lags and diffusion coefficients of iodide ion in compacted bentonites

| Compacted bentonite (Dry Density : 1.41 g/cm ³) | Pure iodide ion solution (100 mg of iodide ion in 1 L of demineralized water) | | |
|--|--|--|---|
| | Time-lag(t_e), day | Apparent Diffusion Coefficient(D_a), m ² /s | Effective Diffusion Coefficient(D_e), m ² /s |
| No added, #1 | 2.1 | 4.4×10^{-11} | 2.4×10^{-12} |
| No added, #2 | 0.4 | 2.2×10^{-10} | 2.7×10^{-12} |
| Ag ₂ O 0.0064 wt/wt% | 12.0 | 7.9×10^{-11} | 3.1×10^{-12} |
| Ag ₂ O 0.0128 wt/wt% | 60.4 | 1.6×10^{-12} | 1.4×10^{-12} |
| Ag ₂ O 0.0468 wt/wt% | 220.3 | 4.3×10^{-13} | 3.3×10^{-13} |

- #1, #2 : Replicate

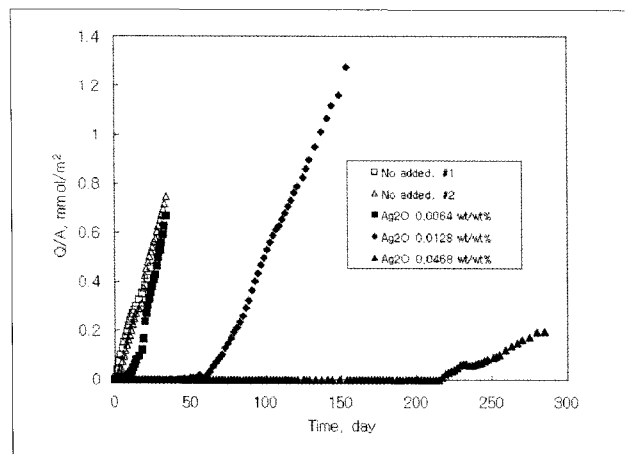


Fig. 4. Breakthrough curves of iodide ion in compacted bentonites.
- Dry density of the compacted bentonite : 1.41 g/cm³
- Diffusant : Pure iodide ion solution
(100 mg of iodide ion in 1 L of demineralized water)

벤토나이트 내에서 요오드 이온의 확산이 정상상태에 이를 때 까지 매우 느리게 일어남을 의미한다.

벤토나이트에 Ag₂O를 첨가하면 초기 누출 시간이 크게 증가하고, 겉보기 확산 계수가 감소하는 이유는 벤토나이트에 첨가한 Ag₂O의 요오드 이온에 대한 흡착량이 매우 크기 때문인 것으로 추측되지만, 벤토나이트에 불균일하게 분포된 Ag₂O가 어떻게 이러한 효과를 나타내는 지는 의문이다. 김 등(6)은 벤토나이트에 첨가한 Ag₂O에서 일부 용해된 이온(Ag⁺)이 벤토나이트 층에 이온교환 또는 흡착된다고 주장하였는데 만약 이 주장이 옳다면 Ag₂O에서 일부 용해된 이온(Ag⁺) 이온이 벤토나이트 층 사이에 이온교환 또는 흡착하는 과정에서 벤토나이트 층에 비교적 균일하게 분포되며 이들은 이온이 요오드 이온을 AgI 형태로 흡착하는 것으로

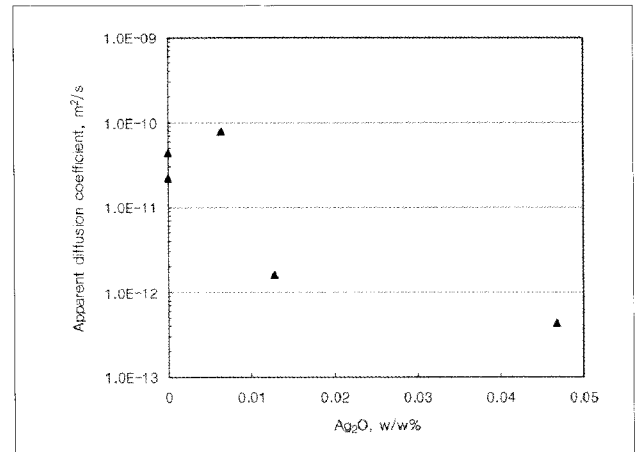


Fig. 5. Variation of apparent diffusion coefficient with Ag₂O added.
- Dry density of the compacted bentonite : 1.41 g/cm³
- Diffusant : Pure iodide ion solution
(100 mg of iodide ion in 1 L of demineralized water)

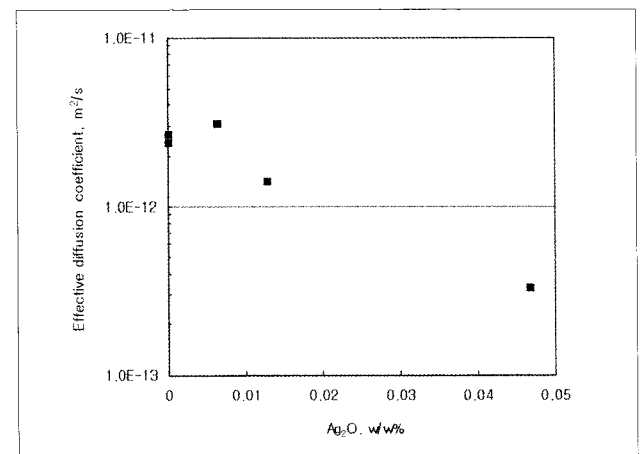


Fig. 6. Variation of effective diffusion coefficient with Ag₂O added.
- Dry density of the compacted bentonite : 1.41 g/cm³
- Diffusant : Pure iodide ion solution
(100 mg of iodide ion in 1 L of demineralized water)

추정할 수 있다.

Ag₂O 첨가에 따른 유효 확산계수의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Ag₂O를 0.0064 wt/wt% 첨가한 압축 벤토나이트의 유효 확산 계수는 Ag₂O를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트의 유효 확산 계수보다 다소 크게 나타났지만, Ag₂O를 0.0128, 0.0468 wt/wt% 첨가한 압축 벤토나이트의 유효 확산 계수는 Ag₂O를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트보다 낮게 나타났다. 따라서 Ag₂O 첨가에 따라 유효 확산 계수 역시 감소하는 것으로 판단된다.

본 실험에서 얻은 Ag₂O를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트의 유효 확산 계수는 비슷한 건조 밀도의 압축 벤토나이트를 가지고 실험한 Oscarson 등[1]의 결과(건조 밀도 1.39 g/cm³: D_e 2.1 x 10⁻¹¹)와 비교할 때 약 10 배 정도 작은 값이며, 이 등[3]의 결과(건조 밀도 1.4 g/cm³, D_e 4.99 x 10⁻¹²)와는 거의 일치하는 값을 나타내었다. 이러한 차이는 실험에 사용한 확산 용액의 이온 강도와 관련이 있을 것으로 사료된다. Oscarson 등이 실험에 사용한 확산 용액의 이온 강도는 0.22 M이었으며, 이 등이 실험에 사용한 확산 용액의 이온 강도는 약 0.0015 M이었다. 본 실험에서는 별도로 이온 강도를 조절하지는 않았지만 확산 용액의 요오드 이온 농도가 100 mg/L이었기 때문에 용액의 이온 강도는 0.0008 M로 Oscarson 등이 실험에 사용한 용액의 이온 강도 보다는 매우 낮고 이 등이 실험에 사용한 용액의 이온 강도와는 유사하다. 이온 강도가 높은 수용액에서 확산 계수가 증가하는 이유는 수용액의 이온 강도가 증가하면 벤토나이트 내 벤토나이트 입자들의 전기 이중층의 두께가 얇아지고, 이에 따라 벤토나이트의 음이온 배제 부피가 작아지기 때문인 것으로 알려져 있다.[1]

앞으로 Ag₂O를 첨가함에 따라 초기 누출 시간이 지연되고 아울러 겉보기 확산 계수와 유효 확산계수가 감소하는 원인에 대하여는 앞으로 더 많은 분석이 필요하다.

나. 0.1 M NaCl-요오드 이온 수용액을 사용한 확산 실험

Ag₂O를 첨가한 벤토나이트가 요오드 이온보다 훨씬 농도가 높은 음 이온 존재 하에서도 요오드 이온의 확산을 지연하는 효과가 있는 지 확인하기 위하여 확산 용액으로 0.1 M NaCl-요오드 이온 수용액을 사용하여 관찰하였다. 0.1 M NaCl-요오드 이온 수용액의 이온 강도는 0.1 M이며, 음 이온의 농도는 염소 이온 3,500 mg/L, 요오드 이온 100 mg/L로 염소 이온의 농도가 요오드 이온보다 35 배 정도 높다.

확산 용액으로 0.1 M NaCl-요오드 이온 수용액을 사용하

여 건조 밀도 1.41 g/cm³인 압축 벤토나이트에 대하여 확산 실험한 결과는 Fig. 7과 같다.

이 실험 결과 역시 앞서 순수 요오드 이온 수용액을 확산 용액으로 사용하였을 때와 마찬가지로 Ag₂O를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트와 Ag₂O를 0.01 wt/wt% 첨가한 압축 벤토나이트 모두 전형적인 확산에 의한 파과 곡선을 나타내었다. 또한 확산 용액으로 순수 요오드 이온 수용액을 사용하였을 때와 마찬가지로 0.01 wt/wt%를 첨가한 압축 벤토나이트는 Ag₂O를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트에 비하여 요오드 이온의 초기 누출 시간이 지연되었다. 건조 밀도 1.60 g/cm³인 압축 벤토나이트에 대하여도 Ag₂O를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트와 Ag₂O를 0.0064, 0.0128 wt/wt% 첨가한 압축 벤토나이트를 가지고 각각에 대한 확산 실험을 하였

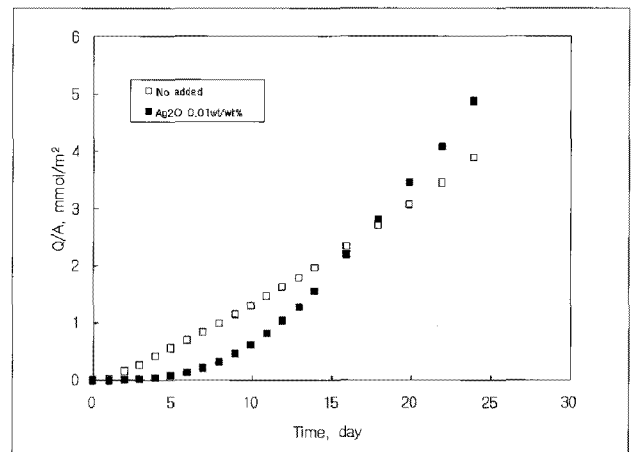


Fig. 7. Breakthrough curves of iodide ion in compacted bentonites.
 - Dry density of the compacted bentonite : 1.41 g/cm³
 - Diffusant : 0.1 M NaCl-iodide ion solution
 (100 mg of iodide ion in 0.1 M NaCl solution)

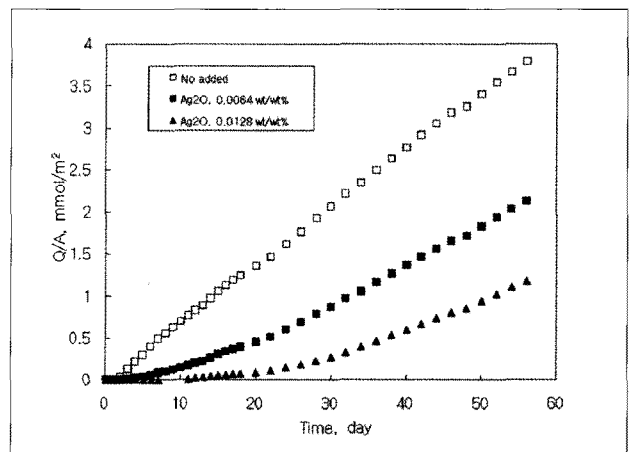


Fig. 8. Breakthrough curves of iodide ion in compacted bentonites.
 - Dry density of the compacted bentonite : 1.60 g/cm³
 - Diffusant : 0.1 M NaCl-iodide ion solution
 (100 mg of iodide ion in 0.1 M NaCl solution)

는데 이 결과는 다음 Fig. 8과 같다. Ag_2O 의 첨가량이 증가함에 따라 초기 누출 시간이 지연되고 있음이 잘 나타나 있다. 따라서 염소 이온 농도(3,500 mg/L)가 요오드 이온 농도(100 mg/L)보다 훨씬 큰 용액에서도 Ag_2O 의 첨가는 요오드 이온의 초기 누출 시간을 지연하는데 효과가 있음을 알 수 있다.

다음 Table 3에 이 결과로부터 구한 초기 누출 시간(t_e), 겉보기 확산 계수(D_a), 유효 확산 계수(D_e)를 나타내었다.

0.1 M NaCl-요오드 이온 수용액에서 Ag_2O 를 0.01 wt/wt% 첨가한 건조 밀도 1.41 g/cm³인 압축 벤토나이트의 초기 누출 시간은 Ag_2O 를 첨가하지 않은 건조 밀도 1.41 g/cm³인 압축 벤토나이트에 비하여 약 8일 정도 지연되었다. 또한 건조 밀도 1.60 g/cm³인 압축 벤토나이트에서는 Ag_2O 를 0.0064, 0.0128 wt/wt% 첨가함에 따라 초기 누출 시간이 각각 약 10, 22 일 정도 지연되었다. 또한 겉보기 확산 계수는 Ag_2O 의 첨가에 따라 Fig. 9와 같이 감소하고 있음을 알 수 있다.

본 실험에서 얻어진, Ag_2O 를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트의 유효 확산 계수는 이온 강도 0.22 M에서 실험한 Oscarson 등[1]의 결과(건조 밀도 1.39 g/cm³ : D_e 2.1 x 10⁻¹¹ m²/s, 건조 밀도 1.61~1.63 g/cm³ : D_e 0.1 x 10⁻¹¹ ~ 0.68 x

10⁻¹¹ m²/s)와 비교할 때 비슷한 값이다. 그런데 Fig. 10에서 보는 바와 같이 건조 밀도 1.60 g/cm³인 압축 벤토나이트에서는 Ag_2O 첨가량이 증가함에 따라 유효 확산 계수가 감소하는 경향을 나타내었다.

다만, 건조 밀도 1.41 g/cm³인 압축 벤토나이트에서, Ag_2O 를 첨가한 압축 벤토나이트의 유효 확산 계수는 1.1 x 10⁻¹¹ m²/s로 Ag_2O 를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트의 유효 확산 계수 3.3 x 10⁻¹¹ m²/s 보다 크게 나타났다. 이 원인이 실험 오차인 지 또는 Ag_2O 첨가에 의한 영향인 지는 명확하지 않다. 이에 대하여는 앞으로 더욱 정밀한 실험이 요구된다. 만약 건조 밀도 1.41 g/cm³인 압축 벤토나이트에서 관찰된 바와 같이 Ag_2O 첨가에 따라 유효 확산 계수가 증가하는 것이 사실이라면, Ag_2O 를 첨가한 건조 밀도 1.60 g/cm³인 압축 벤토나이트에 있어서도 실험 기간을 더욱 길게 하면 더 큰 유효 확산 계수를 얻을 가능성도 현재로서는 배제할 수 없다. 이에 대하여는 순수 요오드 이온 수용액을 사용하였을 때와 마찬가지로, 실험 기간을 더욱 길게 하여 본 실험에서 얻은 값보다 더 큰 값이 얻어질 경우, 초기 누출 시간과 겉보기 확산 계수도 변화하겠지만, 초기 누출 시간은 더욱 크게, 겉보기 확산 계수는 더욱 작게 나타나게 되므로 Ag_2O 의 첨가가 요오드 이온의 초기 누출 시간을 증가시킨다는 사실에는 변함이 없을 것이다.

본 실험을 통하여 확산 용액 중에 염소 이온과 같은 음 이온이 많이 존재하여도 Ag_2O 를 첨가한 압축 벤토나이트는 요오드 이온의 확산을 지연시키는 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 그 이유는 벤토나이트에 첨가된 Ag_2O 또는 Ag_2O 로부터 유리되는 은 이온과 요오드 이온에 의해 생성될 것으로 예상되는 AgI의 용해도가 AgCl의 용해도보다 훨씬 크기(2.2 x 10⁶

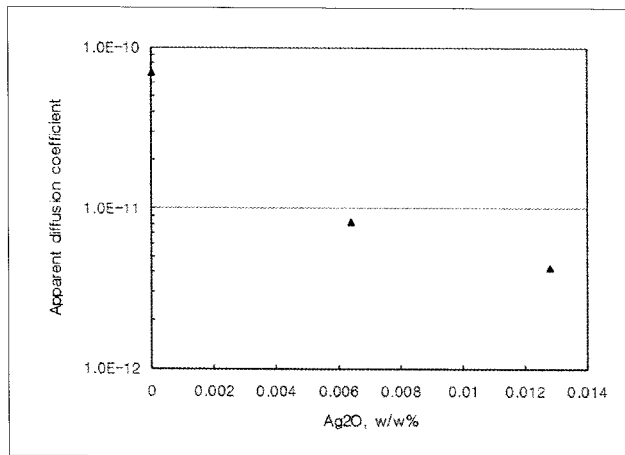


Fig. 9. Variation of apparent diffusion coefficient with Ag_2O added.
 - Dry density of the compacted bentonite : 1.60 g/cm³
 - Diffusant : 0.1 M NaCl-iodide ion solution
 (100 mg of iodide ion in 0.1 M NaCl solution)

Table 3. Time-lags and Diffusion coefficients of iodide ion in compacted bentonites

| Compacted bentonite | Dry density, g/cm ³ | 0.1 M NaCl-iodide ion solution (100 mg of iodide ion in 0.1 M NaCl Solution) | | |
|-----------------------|--------------------------------|---|---|--|
| | | Time-lag(t_e), day | Apparent Diffusion Coefficient (D_a), m ² /s | Effective Diffusion Coefficient (D_e), m ² /s |
| No added | 1.41 | 1.6 | 5.8 x 10 ⁻¹¹ | 1.7 x 10 ⁻¹¹ |
| Ag_2O 0.01 wt/wt% | 1.41 | 9.1 | 1.0 x 10 ⁻¹¹ | 3.3 x 10 ⁻¹¹ |
| No added | 1.60 | 1.3 | 7.0 x 10 ⁻¹¹ | 8.7 x 10 ⁻¹² |
| Ag_2O 0.0064 wt/wt% | 1.60 | 11.5 | 8.3 x 10 ⁻¹² | 4.9 x 10 ⁻¹² |
| Ag_2O 0.0128 wt/wt% | 1.60 | 23.6 | 4.3 x 10 ⁻¹² | 3.7 x 10 ⁻¹² |

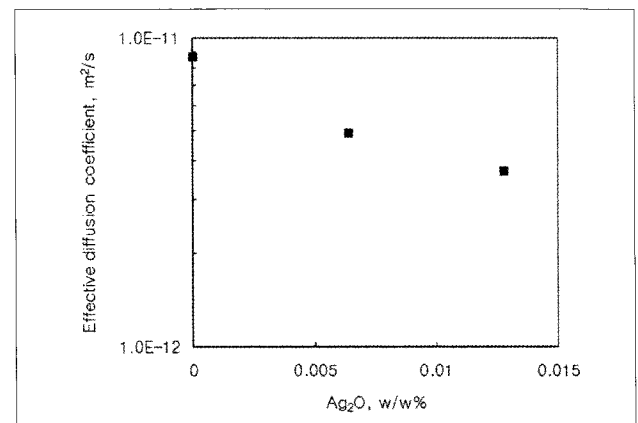


Fig. 10. Variation of effective diffusion coefficient with Ag_2O added.
 - Dry density of the compacted bentonite : 1.60 g/cm³
 - Diffusant : 0.1 M NaCl-iodide ion solution
 (100 mg of iodide ion in 0.1 M NaCl solution)

배) 때문인 것으로 설명할 수 있다.[6]

그런데 건조 밀도는 비록 다르지만 Ag₂O가 0.0128 wt/wt% 첨가된 압축 벤토나이트에서 순수 요오드 이온 수용액을 확산 용액으로 사용하였을 때보다 초기 누출 시간이 뚜렷하게 작게 나타나고 있는 것으로 보아 수용액 중의 염소 이온이 요오드 이온의 이동을 촉진시킨다고 볼 수 있으며 이는 앞에서 이미 언급한 바 있듯이 확산 용액의 이온 강도가 높아짐에 따라 벤토나이트 층의 음 이온 배제 부피가 작아지기 때문인 것으로 판단된다.

V. 결 론

Ag₂O를 첨가한 압축 벤토나이트에 대하여 요오드 이온의 초기 누출 시간과 이동 특성을 관통 확산법을 이용하여 관찰한 결과, Ag₂O를 첨가한 압축 벤토나이트에서 요오드 이온은 확산에 의하여 이동하며, Ag₂O를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트에 비하여 요오드 이온의 초기 누출 시간이 지연되는 것으로 나타났다. Ag₂O를 첨가한 압축 벤토나이트에서 요오드 이온의 초기 누출 시간 지연 현상은 확산 용액을 순수 요오드 이온 수용액을 사용하였을 때와 0.1 M NaCl-요오드 이온 수용액을 사용하였을 때 모두에서 관찰되었다. 또한 Ag₂O의 첨가에 따라 겔보기 확산계수가 감소하였다.

정상 상태에서의 유효 확산 계수는 Ag₂O를 첨가하지 않은 압축 벤토나이트의 경우, 기존 문헌에 보고된 값과 거의 일치하는 결과를 얻었으며, Ag₂O를 첨가한 압축 벤토나이트의 유효 확산 계수는 Ag₂O 첨가에 따라 대체적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

본 연구에서 관찰한 결과를 바탕으로 더 많은 실험을 통하여 벤토나이트 층 내에서 Ag₂O에 의해 요오드 이온의 이동이 지연되는 반응기구를 명확히 규명하고, 그 효과를 정량적으로 평가한다면, 앞으로 각종 방사성폐기물 처분과 관련한 Ag₂O 첨가 압축 벤토나이트의 효용성을 크게 증대시킬 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행하였습니다.

참고문헌

[1] D. W. Oscarson, H. B. Hume, N. G. Sawasky, S.

C. H. Cheung, "Diffusion of iodide in compacted bentonite," Soil Sci. Soc. Am. J., 56, 1400-1406 (1992)

[2] M. J. L. Robin, R. W. Gillham and D. W. Oscarson, "Diffusion of Strontium and Chloride in Compacted Clay-based Materials," Soil Sci. Soc. Am. J., 51, 1102-1108 (1987)

[3] 이재완, 조원진, 한필수, 박현휘, "국산벤토나이트에서의 요오드이온의 확산특성," 한국원자력학회지, 26(2), 285-293 (1994)

[4] 이재완, 조원진, 강철형, "압축 벤토나이트에서의 삼중수소와 브롬음이온의 확산," 한국폐기물학회지, 6(1), 30-45 (2001)

[5] 이재완, 조원진, 한필수, "경구 벤토나이트의 수리-열-역학적 특성 및 핵종 유출 저지능," 방사성폐기물학회지, 2(2), 87-96 (2004)

[6] S. S. Kim, K. S. Chun, J. W. Choi and W. J. Cho, "The effect of container material and buffer additives on decreasing the iodide concentration in a disposal vault for spent nuclear fuel," J. of Environmental Science and Health Part A, 41, 39-43 (2007)

[7] 이재완, 조원진, 권상기, "압축 벤토나이트 및 벤토나이트-모래 혼합물의 열전도도," 방사성폐기물학회지, 6(2), 101-109 (2008)