

장수명핵종 소멸처리용 표적물질 제조를 위한
은교환제올라이트로부터 방사성요오드 회수

Recovery of Radioiodine from Silver Ion-exchanged Zeolite
in the Fabrication of Target Materials for LLFP Transmutation

박 근일, 김 인태, 김 정국, 이 재광, 김 준형, 유 재형

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

장수명핵종인 I-129의 소멸처리를 위한 표적물질 제조를 위한 기초실험으로서 화학적 형태를 NaI로 고려하여 사용후핵연료 고온공정에서 요오드 제거용으로 사용되는 은교환 제올라이트 흡착매질로부터 요오드 회수실험을 수행하였다. 여러 가지 추출용액을 이용하여 농도변화에 따른 요오드 회수율을 측정한 결과, Na₂S용액은 0.1 M농도에서도 거의 100%, N₂H₄도 약 1 M 이상에서 100%의 요오드 회수율을 나타내었다. 아울러 Na₂S 및 N₂H₄ 추출용액을 이용하여 방사성 추적자 용액을 이용한 요오드 분리회수 시험결과, 비방사성 요오드 시험결과와 비슷하게 나타났다. 또한 추출된 요오드 이온의 NaI 형태로의 분말화를 위하여 증발공정을 이용하여 하얀색의 분말을 얻었으며 XRD분석을 통하여 NaI 분말을 확인하였다.

Abstract

A fundamental study for the fabrication of target material as NaI chemical form in transmutation of LLFP ¹²⁹I was carried out. Iodine recovery experiment using the silver ion-exchanged zeolite, which is commonly used to trap radioiodine generated from high temperature treatment process of spent fuel, was performed using various extraction solutions. Extraction experiment of iodine reveals that about 100% recovery percent of iodine was obtained when Na₂S solution over 0.1M concentration and N₂H₄ over 1 M were applied. Radioiodine recovery percent using ¹³¹I iodine tracer solution represented a similar result obtained from recovery experiment using stable ¹²⁷I

element. Evaporation method was applied to produce the NaI powder from iodide ion-contained solution. White-colored powder obtained from evaporation was identified NaI chemical form by XRD analysis.

1. 서 론

장수명 핵종인 I-129의 소멸처리를 위해서는 우선 적당한 화학적 형태의 표적물질(target material)을 고체형태로 제조하여야 한다. 사용후핵연료 고온용융 건식처리 공정 또는 건식 재가공 공정으로부터 기상으로 배출된 휘발성 핵종인 방사성요오드는 은교환 제올라이트를 사용하여 제거하고 있다. 일반적으로 상온에서 방사성요오드를 제거하기 위하여 사용되는 TEDA 또는 KI 침착활성탄의 경우는 NaOH 용액을 사용하면 요오드만을 회수하는 데 큰 문제는 없으나, 은교환 제올라이트의 경우(AgX, AgZ 등)는 흡착제내의 Ag와 요오드가 강한 화학결합으로 흡착되어 있고, 흡착제내에는 여러 종류의 기체들이 흡착되어 있으며, 요오드의 경우는 ^{129}I 는 약 70~80%, ^{127}I 는 20~30 % 정도로 분포하고 있고 두 성분중 I-129만을 회수하여 표적물질로 전환시키는 기술은 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 또한 요오드 이외의 불순물에 의한 중성자 감소(neutron loss) 또는 기타 원소에 의한 요오드 분율의 감소를 방지하기 위하여 요오드만을 고효율로 회수하여 농축하여야 한다. 이상의 특성을 고려하여 요오드의 효율적인 분리를 위해서는 흡착제내 Ag-I 결합 bond를 우선적으로 끊어야 하며 이를 위하여 Ag 보다 요오드와의 결합력이 큰 원소를 사용하거나 강한 환원반응을 일으키는 추출용액을 선정하여야 한다. 아울러 요오드의 분리 효율은 적어도 90% 이상을 유지하여야 표적물질로서 적절한 특성을 나타낼 수 있다.

따라서 일본의 경우는 I-129 소멸처리를 표적물질 제조를 위하여 요오드 산화물을 Ba 또는 Pb염과 반응시켜 침전물 형태인 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 로 제조하는 기술을 고려하였으며 이는 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 는 화학적 내구성이 크고 열적으로도 700℃까지 매우 안정적이며 용해도도 매우 낮으므로 쉽게 제조될 수 있을 것으로 판단하였다.¹⁾ 그러나 최근에는 화학적 내구성 및 열적 안정성을 고려하여 CuI와 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 를 표적물질 형태로 고려하여 기초 연구를 수행 중에 있다. Los Alamos ATW 프로젝트에서는 요오드 화합물 또는 성분으로서 중성자 흡수측면, 화학적 형태의 단순성 및 방사화 등을 고려하여 원소요오드(I_2)가 적절한 것으로 보고하고 있으나 I-129의 핵종변환시 표적물질로 NaI 고체를 고려할 경우 순수 요오드만을 회수하여 NaI 분말형태로 전환시키는 제조기술은 아직까지 구체적으로 연구가 진행되고 있지 않다.²⁾ 아울러 ATW 프로젝트에서는 I-129의 미임계로에서 핵종변환시 고속 중성자에 의한 소멸속도(transmutation rate)에 따라 미변환 요오드가 발생되며 주 생성물인 Xe기체를 제거한 후 미변환 요오드를 재순환시킬 경우 요오드 회수공정이 필요한 것으로 제안하고 있다. 한국원자력연구소에서는 HYPER 시스템 설계시 I-129 장수명핵종의 소멸처리를 위한 표적물질의 화학적 형태로서 NaI를 고려하였으나 다음과 같은 표적

물질 특성을 고려하여 CaI_2 화학적 형태의 표적물질을 설계에 반영하였다.³⁾ 1) Melting Point 관점에서 CaI_2 형태가 유리 : $\text{NaI}(660^\circ\text{C})$, $\text{CaI}_2(779^\circ\text{C})$, $\text{PbI}_2(410^\circ\text{C})$, 2) 중성자 흡수 단면적 관점에서 Ca 형태가 보다 유리, 3) 조사시 거동으로 I-129는 조사후 Xe 기체로 되며, Na의 낮은 Melting point로 인하여 표적물질 건전성에 문제가 있음, 4) 실제 흡착된 요오드는 ^{129}I 는 약 70~80%, ^{127}I 는 20~30 % 정도구성비로 공존하며, I-127는 최대 30%까지 공존한 상태에서 소멸처리에 적용.

고온 건식처리 공정으로부터 기체상으로 발생된 장수명핵종인 I-129의 처리기술로서 대부분 은교환 제올라이트(AgZ) 또는 실리카담체 은침착흡착제(AC-6120)를 사용하고 있다. 따라서 장수명핵종 소멸처리를 표적물질 형태로 요오드를 전환시키기 위해서는 수용액이 아닌 고체흡착제로부터 방사성요오드를 분리하고 I-129만을 고순도로 정제/회수하여 표적물질로 제조하는 기술이 필수적으로 동반되어야 한다. 현재까지 I-129의 소멸처리를 위한 분리기술 관련 연구는 활발히 진행되고 있지는 않지만, 독일 및 일본등에서는 간헐적인 연구를 수행하고 있다. 독일의 경우 AC-6120에 흡착된 I-129(AgIO_3 형태임)를 습식방법을 이용하여 요오드 회수 연구를 수행중에 있으며,⁴⁾ 일본에서는 Ba 또는 Pb염과 반응시켜 침전물 형태인 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 로 제조하는 기초 연구를 수행중이지만 CuI 또는 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 제조연구는 아직 초기 단계이다. 그러나 지금까지 한국원자력연구소에서 I-129 처리용으로 사용한 은교환제올라이트(AgX)의 흡착 특성에 대한 연구를 수행한 적은 있으나 AgX로부터 I-129의 분리/회수에 관한 연구는 수행한 적이 없다.⁵⁾ 즉 고온공정에서 방사성요오드를 제거하기 위하여 사용된 은교환제올라이트로부터 요오드를 탈착시키는 기술은 흡착제의 재생측면에서 연구가 수행되어 왔는데, 사용한 흡착제를 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 에서 수소기체를 이용하여 탈착공정을 반복한 후 재생하고 탈착된 방사성요오드는 PbX 등을 이용하여 제거하는 방법이 가장 광범위하게 적용되고 있다. 그러나 본 방법은 단순히 흡착제의 재생을 목적으로 하고 있기 때문에 탈착된 방사성요오드로부터 I-129만을 분리/회수하기 위해서는 후처리공정이 개선되어야 한다. AgZ 흡착제내의 요오드는 강한 화학결합으로 흡착되어 있으며, 500°C 의 수소기체를 이용하여 고온공정시에는 고온기체의 응축 및 이차폐기물 처리단계가 필요하므로 복잡하여진다.

따라서 방사성요오드가 흡착된 은교환 제올라이트(AgX)로부터 요오드를 분리/회수후 적절한 화학적형태의 표적물질 제조를 위하여 먼저 여러 종류의 추출용액을 이용하여 AgX로부터 요오드 회수를 위한 기초 실험을 수행하였으며, 아울러 방사성요오드 추적자를 이용하여 실증 시험을 수행하였다.

2. 실험

먼저 요오드 분리 실험을 위하여 은교환제올라이트 흡착제를 제조하였다. 사용후핵연료 건식처리를 위한 고온공정에서 발생하는 방사성 요오드 제거용 흡착제 개발을 위하여 은교환 제올라이트(AgX) 제조방법을 본 연구실에서 개발하였으며, 기 개발된 제조 방법을 사용하여 AgX 흡착제 150 g을 제조하였고 이를 요오드 분리/회수 실험용으로 사용하

였다. 흡착제내 Ag 함유율은 무게 변화로부터 구하였으며, 무게비로 7 wt% 였다(AgX-7 명칭). 추출용액을 이용하여 AgX로부터 요오드를 분리하기 위해서 먼저 AgX-7 흡착제를 이용한 요오드흡착 실험이 필요하므로 400℃의 흡착온도에서 요오드 흡착실험을 평형에 도달할 때까지 수행하였으며, 흡착된 요오드는 물리적, 화학적 흡착의 두 가지 형태로 동시에 존재하므로, 물리적으로 흡착된 요오드를 400℃로 유지된 반응기 안에서 건조공기만을 주입하여 탈착시킨후 화학 흡착된 양을 측정하였고 요오드 흡착량은 평균 0.09 g-I/g-AgX 이었다.

여러 가지 추출용액(NaOH, Na₂CO₃, Na₂S₂O₃ 용액)을 이용하여 요오드 분리 추출실험을 다소 낮은 농도 영역에서 수행하였다. 따라서 추출용액 종류를 보다 다양하게 선정하고 높은 농도 범위에서 AgX-7에 흡착된 요오드 추출 실험을 회분식으로 수행하였다. 추출용액으로 NaOH, NaCl, Na₂S₂O₃, Na₂S, N₂H₄, NaHSO₃를 사용하였으며, AgX-7 무게/용액 부피비는 100 g/L로 고정하였고 30℃의 항온조에서 30 rpm으로 24 시간 교반시킨 후 상등액을 마이크로 필터 피펫을 이용하여 샘플링 하였다. 각각의 추출용액내 요오드 이온의 농도는 이온 분석기 및 ICP 분석(Na₂S 용액)으로부터 구하였으며, 요오드 추출율은 추출후 요오드 양과 초기 흡착된 요오드 양의 비로 구하였다.

아울러 방사성 동위원소 추적자(추적자 Activity : 10 μ Ci/L)를 이용하여 방사성 요오드 회수실험을 수행하였는데, I-129 동위원소 대신에 I-131 동위원소를 사용하였고, 방사성 요오드 흡착 및 추출용액을 이용한 시험조건 및 절차는 비방사성 요오드를 이용한 조건과 동일하게 하였다. 방사성 추적자 용액(Na¹²⁷I + Na¹³¹I, 총 요오드 농도(5×10^{-3} mol/L)를 이용하여 AgX 5g을 용액에 넣어 요오드를 흡착시킨 후 잔류 용액내 I-131 방사능을 측정하여 흡착량을 구하였다. 흡착제의 건조후 흡착제/추출용액 비를 2 g/20 ml 으로 하고 추출후 잔류용액 Activity 측정하여 추출율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 추출용액을 이용한 요오드 분리 효율

요오드가 흡착된 AgX 시료를 사용하여 Table 1에 제시한 여러 종류의 추출용액을 이용하여 각각의 용액 농도 변화에 따른 요오드 회수율을 구하였으며, 용액 농도변화에 따른 요오드 추출율을 Fig. 1에 종합적으로 도시하였다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이, NaCl 및 NaOH, NaHSO₃ 용액의 경우 농도가 증가하더라도 추출율은 약 10 ~ 30% 범위로 낮게 나타났으며, Na₂S₂O₃ 용액의 경우는 앞서 언급한 두 용액의 경우보다 추출율이 다소 높게 나타났으나 데이터의 재현성을 위하여 반복 실험을 수행하였으나 분리 효율은 최대 60% 정도였다. 그러나 Na₂S 용액은 0.1 M 농도에서도 거의 100% 추출율을 보였으며, N₂H₄도 약 1 M 이상에서 100%의 추출율을 나타내었다.

Table 1. 요오드 추출 실험 조건 및 용액조건별 추출율

추출용액 (농도)	시료 번호	흡착된 요오드양	AgX-I 무게	최대추출 농도	전도도	희석 배율	I ⁻ 농도	추출율
		[g/g]	[g]	[mol/L]	[mV]	[-]	[mol/L]	[%]
NaOH(4M)	2	0.101	2	7.97E-02	23.5	10	1.20E-2	15.03
NaOH(3M)	3	0.094	2	7.48E-02	27.6	10	1.41E-2	18.82
NaOH(2M)	4	0.098	2	7.76E-02	29	10	1.48E-2	19.05
NaOH(1M)	5	0.098	2	7.79E-02	38	10	1.94E-2	24.88
NaCl(4M)	6	0.097	2	7.64E-02	3.15	100	1.61E-2	21.01
NaCl(3M)	7	0.094	2	7.46E-02	2.77	100	1.41E-2	18.93
NaCl(2M)	8	0.094	2	7.44E-02	2.47	100	1.26E-2	16.93
NaCl(1M)	9	0.094	2	7.41E-02	2.3	100	1.17E-2	15.83
Na ₂ S ₂ O ₃ (2M)	10	0.091	2	7.18E-02	193	10	3.06E-2	42.61
Na ₂ S ₂ O ₃ (1.5M)	11	0.090	2	7.15E-02	156	10	3.03E-2	42.34
Na ₂ S ₂ O ₃ (1M)	12	0.094	2	7.47E-02	110	10	2.18E-2	29.13
Na ₂ S ₂ O ₃ (0.5M)	13	0.096	2	7.56E-02	67.3	10	1.63E-2	21.51
N ₂ H ₄ (2M)	14	0.095	2	7.50E-02	22.6	100	1.15E-1	100
N ₂ H ₄ (1.5M)	15	0.098	2	7.79E-02	24.1	100	1.23E-1	100
N ₂ H ₄ (1M)	16	0.094	2	7.44E-02	20.6	100	1.05E-1	100
N ₂ H ₄ (0.5M)	17	0.091	2	7.22E-02	14.3	100	7.29E-2	100

요오드 추출 실험

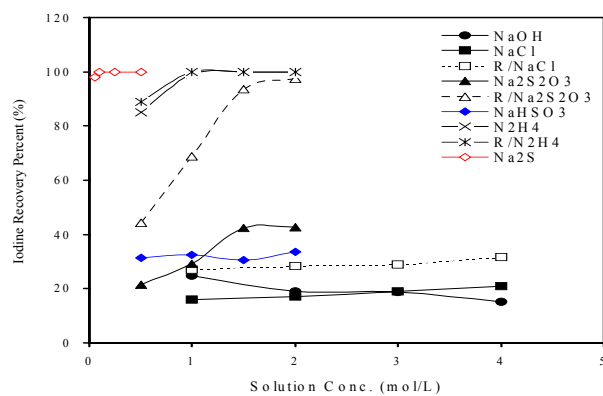


Fig. 1. 추출용액 종류 및 농도변화에 따른 요오드 회수율 변화(R : 반복실험).

따라서 이상의 결과로부터 Na₂S, N₂H₄ 용액을 사용하면 요오드 분리는 효과적일 것으로 판단되지만, Na₂S 용액의 경우 추출후 AgX 흡착제는 강력한 산화력에 의하여 흡착제

전체가 검은색을 띄었으며, N_2H_4 용액의 경우는 흡착제의 분말화가 일어나 추출후 슬러지 형태로 변하였는 데, 이상의 결과로부터 추출에 대한 효과는 크지만 흡착제의 재생 및 최종 처분 관점에서는 불리한 면으로 작용한다. Na_2S , N_2H_4 추출용액에 의한 요오드 분리효율은 0.1 M ~ 1.0 M 농도 범위에서 거의 100% 였다. 독일에서 수행한 AC-6120내 요오드 분리 시험결과와 비교하면, AgX내 요오드 분리에도 효과적인 것으로 나타났다.⁴⁾

Na_2S 용액에 의한 요오드 분리 메커니즘을 보면, AgI는 용해도가 매우 낮은 화합물(물에서의 용해도 : 9.2×10^{-9} mol/L)이며 Na_2S 내 황 성분과 Ag는 반응성이 매우 좋으므로 Ag_2S 형태로 결합하고 요오드는 용액내로 분리되어 NaI 형태로 용해되는 교환 침전반응이 일어나 분리 효율이 매우 높다. 그러나 흡착제 표면은 Ag_2S 화합물이 생성되어 전체적으로 검정색을 나타내게 된다. N_2H_4 추출용액은 효과적인 환원제로서 Ag-I bond에 전자를 공급하여 환원시킴으로서 요오드를 용액내로 분리하게 되는 데 강한 환원반응에 의하여 제올라이트의 구조가 파괴되어 분말화가 일어난 것으로 보인다.

추출용액내 요오드 이온의 NaI 형태로 분말화 전환 특성 분석을 위하여 앞서 언급한 바와 같이 NaOH, NaCl, $Na_2S_2O_3$, $NaHSO_3$ 추출용액을 사용하여 요오드를 흡착매질로부터 용액내로 추출 분리한 후 NaI로의 분말화 기초 시험을 수행하였다. 상기 추출용액의 경우 요오드의 분리 효율은 낮게 나타났지만 추출 용액을 필터링하고 180℃에서 건조한 후 미량의 하얀색 분말을 얻었으며 분말의 XRD 분석 결과, NaI 피크는 매우 약하게 나타났다. Na_2S 추출용액의 경우는 거의 100%의 요오드 추출율을 보였고, 상기 추출용액을 앞서와 같이 동일한 방법으로 증발 건조시켜 하얀색 분말을 얻었으며 분말의 XRD 분석 결과 NaI 피크를 확인하였다. 또한 N_2H_4 추출용액의 경우는 용액내로 분리된 요오드가 NaI 형태가 아닌 요오드 이온으로 존재하므로 NaI 형태로 전환시키기 위한 전환반응이 필요하다. 따라서 추출후 용액을 필터링하고 NaOH, $Na_2S_2O_3$, NaCl 용액을 첨가하여 반응시킨 다음, 180℃에서 건조하여 하얀색 분말을 얻었으며, 분말의 XRD 분석결과 NaI 피크는 거의 나타나지 않는 것으로 보아 복합적인 성분이 존재한 것으로 여겨진다. 따라서 NaI로의 전환 반응율을 높일 수 있는 방안이 필요하다.

3.2 $Na^{131}I$ 방사성 추적자를 이용한 추출용액 종류별 요오드 회수율

비방사성 요오드를 이용하여 수행한 요오드 분리회수 시험결과를 검증하기 위하여 방사성 요오드를 이용할 경우는 I-129 동위원소를 이용하여야 하지만, I-131과 I-129 방사성 동위원소의 화학적 특성은 동일하므로 $Na^{131}I$ 방사성 추적자를 이용한 추출 용액 종류별 요오드 분리회수 시험을 수행하였다. 상기의 조건으로 시험한 결과, Fig. 2에 나타낸 바와 같이 Na_2S 용액의 경우 비방사성 요오드를 이용한 실험결과에 비하여 약간 낮게 나타났지만, N_2H_4 추출용액의 경우는 비방사성 요오드 시험결과와 비슷하게 나타나 요오드 분리효율 시험결과를 검증하였다.

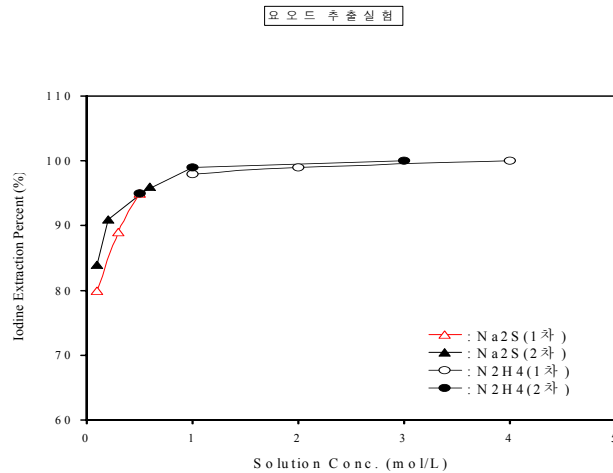


Fig. 2. 방사성 추적자($\text{Na}^{131}\text{I}+\text{Na}^{127}\text{I}$)를 이용한 추출용액 농도 변화에 따른 요오드 분리효율 변화

4. 결 론

장수명핵종인 I-129의 소멸처리를 위한 표적물질 제조를 위한 기초실험으로서 화학적 형태를 NaI로 고려하여 은교환 제올라이트 흡착매질로부터 요오드 회수실험을 수행하였다. 추출용액으로 NaCl 및 NaOH, NaHSO₃, Na₂S₂O₃를 사용할 경우 고농도에서 추출율은 10 ~ 60% 였으나, Na₂S용액은 0.1 M농도에서도 거의 100%, N₂H₄도 약 1 M 이상에서 100%의 요오드 추출율을 나타내었다. 아울러 방사성 추적자 용액을 이용한 요오드 분리회수 시험결과, Na₂S 및 N₂H₄ 추출용액의 경우는 비방사성 요오드 시험결과와 비슷하게 나타났다. 또한 추출된 요오드 이온의 NaI 형태로의 분말화를 위하여 증발공정을 이용하여 하얀색의 분말을 얻었으며 XRD분석을 통하여 NaI 분말을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 중장기 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. L.H. Baetsle, Impact of Fission Product Partitioning and Transmutation of Np-237, I-129 and Tc-99 on Waste Disposal Strategies, Proc. of the Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Separation and Transmutation, Mito City, Japan, Nov., pp. 299-316, 1990.
2. Moses Attrep, Jr., Accelerator Transmutation of ^{129}I , LA-UR-92-64, Los Alamos National Lab., 1992.
3. Y.H. Kim, T.Y. Song, et al., Reactor Physics Study on the TRU-Loaded HYPER Core, Proc. of the KNS Spring Meeting, Gyeongju, Korea, May, pp. ,2003.
4. G. Modolo and R. Odoj, Investigations on the Partitioning of ^{129}I from Silver-impregnated Silica in Preparation for Future Transmutation, Nucl. Tech., Vol. 117,, January, pp. 80-86, 1997.
5. Choi, B.S.; Park, G. I.; Kim, J. H.; Lee, J.W.; Ryu, S. K., Adsorption Equilibrium and Dynamics of Methyl Iodide in a Silver Ion-Exchanged Zeolite Column at High Temperatures, Adsorption, Vol. 7, No. 2, Sept., 91-1035, 2001.