

감마선 조사 환경에서 요오드 화학 거동 연구

홍수영, 연제원*

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*yeonysy@kaeri.re.kr

1. 서론

방사성 요오드 핵종 중 하나인 ^{129}I 는 반감기가 매우 긴 핵종으로 방사성 폐기물 영구처분 시 고려해야 할 주요 핵종의 하나이다. 그러나 사용후핵연료가 비정상적 환경에서 지하수 혹은 냉각수와 접촉하였을 때, 요오드는 고 방사성 핵종인 Cs, Sr 등과 함께 노출용액에 용해되고 요오드의 휘발성은 그 노출환경의 화학조건에 좌우하게 된다. 요오드 화학종은 산화수가 다양하기 때문에 화학거동이 복잡하며, 감마선 환경에서 다른 화학종과의 반응이 명확하게 밝혀지지 않았다. 특히 감마선 환경에서 용액의 화학 상태는 요오드의 휘발성을 결정하는데 있어서 매우 중요한 환경인자이다. 따라서 오염수 내에 존재하는 ^{129}I 의 안전한 취급과 처리를 위해서는 감마선 수용액 조건에서 요오드 화학거동에 대한 정확한 이해가 요구된다. 본 연구에서는 감마선 조건에서 요오드 화학종의 산화 및 화학거동을 연구하게 되었다.

2. 실험 방법

NaI 용액 9 ml을 20 ml 유리용기에 넣어 0.4에서 10 kGy h^{-1} 의 감마선을 조사하였다. 이 때 감마선을 균일하게 조사하기 위하여 Fig. 1과 같이 유리용기를 1 rpm으로 회전시켰다. 감마선 조사 시 온도는 조사 장소의 온도와 동일하였다. I⁻용액은 99.8% NaI 분말을 이용하여 제조하였으며, pH 조절제로는 0.1 M HClO₄와 0.1 M NaOH가 각각 사용되었다. pH 측정기는 Metrohm 모델 654를 사용하였으며, pH 측정 전 pH가 서로 다른 두 개의 완충용액을 이용하여 교정을 하였다. 생성된 I₃⁻와 I₂의 농도는 UV-VIS 흡광도 측정으로 산출하였다. 흡광도는 조사시험 약 24시간 후 측정하였고, 흡광광도계는 Biochrom 사 모델 WPA Lightwave II를 사용하였다.

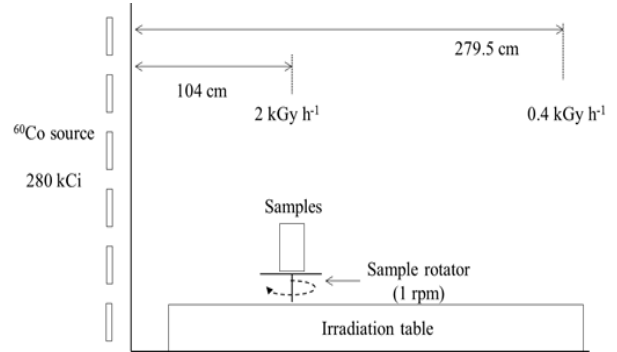


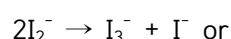
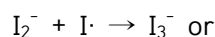
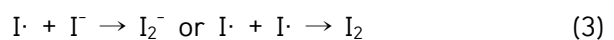
Fig. 1. Schematic diagram of ^{60}Co (total 280 kCi) irradiation facility.

3. 결과 및 고찰

3. 1 I⁻ 산화에 미치는 감마선량의 영향

NaI 용액을 준비하여 다양한 선량의 감마선에 노출시킨 결과, 모든 시료에서 NaI의 농도가 높아질수록, 또한 감마선 선량이 세 질수록 I₃⁻생성량이 증가하였다. 그렇지만 생성량의 증가율은 농도가 높아질수록, 감마선 선량이 세 질수록 감소하였다. 보고된 I⁻ 산화반응 (1-4)에서 반응속도 결정단계는 반응 (1)로 알려져 있다. 반응속도 결정단계인 반응식 (1)의 반응속도식에 따르면 I₃⁻생성량은 I⁻의 농도와 감마선 조사로 인해 생성되는 OH 라디칼의 농도에 각각 비례하게 된다 [1].

반응이 진행되면서 I⁻의 농도는 줄어들며, OH 라디칼의 농도는 감마선 세기에 의해서만 변화된다. 따라서 낮은 세기의 감마선에서는 OH 라디칼의 농도가 낮기 때문에, I₃⁻생성량은 OH 라디칼의 농도에 의해서 결정된다. 반면에 NaI의 농도가 낮을 경우 OH 라디칼보다는 I⁻의 농도에 의해서 I₃⁻생성량이 결정된다 [2].



3.2 I⁻ 산화에 미치는 pH의 영향

감마선 조사 후 요오드 용액의 pH가 변화되었는데 이것은 우리가 예상하지 못했던 실험 결과이었다. 증류수를 pH 3으로 조절한 0 mM의 요오드 (NaI) 용액과 pH 3의 5 mM NaI 용액의 감마선 전후 pH를 조사한 결과, 요오드가 존재하지 않았던 용액은 감마선 세기가 증가하여도 pH가 3으로 일정하였지만 5 mM의 NaI 용액의 경우에는 감마선 세기가 0에서 10 kGy h⁻¹으로 증가함에 따라 pH 또한 3에서 6으로 증가하였다. pH 증가 원인은 반응식 (1-2)로부터 예상되었다. I⁻ 이온이 OH 라디칼에 의해서 산화되면서, OH 라디칼은 OH⁻으로 변화되므로 용액의 pH는 증가하게 된다.

이러한 pH 변화를 보다 자세히 알아보하고자 다양한 pH에서 NaI 용액의 감마선 조사 실험을 수행하였다. 이 실험을 통하여 감마선 조사 전후로 뚜렷한 pH 변화가 발생함을 확인하였다. pH 3에서 중성 pH까지는 앞서 언급한 바와 같이 OH⁻의 생성으로 인하여 용액의 pH가 증가하는 경향성을 보였고, 중성 pH에서 pH 11 이상의 알칼리 조건에서는 조사 후 pH가 감소하는 경향성을 나타내었다. 이러한 pH 감소는 H₂O₂가 감마선에 의해 pH 6.4 이상에서는 환원제로 작용하기 때문에 일어나는 현상으로 해석된다. 그 외에도, Fig. 2에서 보이는 바와 같이 산성에서의 pH 증가나 염기성에서의 pH 감소 모두 서서히 중성 pH로 수렴하는 현상이 관찰되었다 [2].

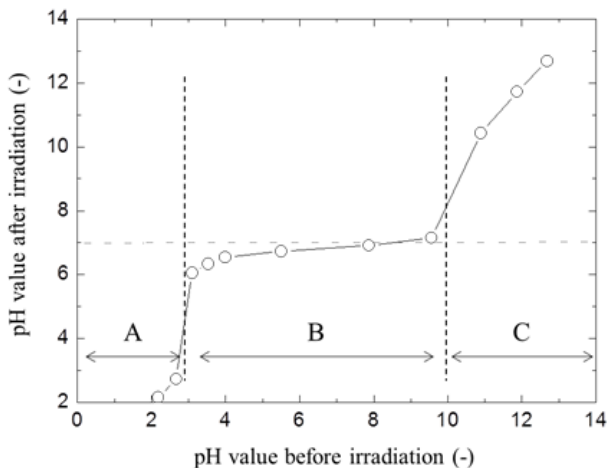


Fig. 2. The pH change of 5.0 mM NaI solution as a function of the initial solution pH after 2 kGy h⁻¹ gamma irradiation for 4 hours. Temperature at irradiation laboratory: 15 °C.

4. 결론

감마선 세기나 감마선 노출시간이 증가할수록 I₃⁻의 생성량이 증가하였다. 또한 감마선을 조사한 후, 산성 NaI 용액의 pH는 증가하였고, 염기성 NaI 용액 pH는 감소하였으며, 두 경우 모두 중성 pH 값으로 수렴하였다. 감마선 조건에서는 pH 6.4 보다 높은 pH 환경에서 I₃⁻가 관찰되지 않았는데 이것은 물의 주요 방사분해생성물인 H₂O₂가 이 pH 영역에서 I₃⁻에 대하여 환원제로 작용하기 때문으로 해석되었다.

5. 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업의 지원을 받았습니다.

6. 참고문헌

- [1] J.C. Wren, J.M. Ball and G.A. Glowka, "The Chemistry of Iodine in Containment" Nucl. Technol. 129(3), 297-325, (2000).
- [2] S.-H. Jung, J.-W. Yeon, S.Y. Hong, Y. Kang, and K. Song, "The Oxidation Behavior of Iodide Ion under Gamma Irradiation Conditions" Nucl. Sci. Eng. in press, (2015).