

¹²⁹I 담지용 Silver Tellurite 유리 고화체 개발

이청원^{1*}, 표재영¹, 박환서², 양재환², 허종¹

¹포항공과대학교, 포항시 남구 청암로 77

²한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*schwarz@postech.ac.kr

1. 서론

¹²⁹I는 핵연료 재처리 공정에서 발생하는 장반감기 핵종으로 반감기가 1.57×10^7 년으로 매우 길다. 또한, 휘발하기 쉽고 물에 용해가 잘 되서 멀리 이동하기 쉬운 특징이 있어 적합한 담지체가 필요하다 [1]. I는 Ag와 친화성이 크고 AgI 결정은 물에 잘 녹지 않아 off-gas 시스템에서 주로 AgI 형태로 포집된다 [2].

본 연구에서는 silver tellurite 유리를 사용하여 저온에서 AgI를 담지할 수 있는 고화체를 개발하였으며 X-ray fluorescence (XRF), Product consistency test (PCT), Differential thermal analysis (DTA)를 이용해 유리의 특성을 평가했으며 X-ray absorption spectroscopy (XAS) 분석을 통해 유리 내 요오드의 국부 구조를 분석했다.

2. 본론

2.1 유리 조성 선정

Table 1은 silver tellurite 유리의 조성으로 해당 조성을 알루미늄 도가니에 넣고 700°C에서 30 분간 용융 후 퀘칭하여 유리를 제조하였다. 완성된 유리는 투명한 주황색을 띤다.

Table 1. Nominal composition of the silver tellurite glass

Element	Nominal composition	
	(mol%)	(wt.%)
TeO ₂	53.00	41.29
Ag ₂ O	23.00	25.69
Bi ₂ O ₃	5.00	11.33
AgI	19.00	-
Ag	-	9.97
I	-	11.72
Totals	100.00	100.00

2.2 특성 평가

완성된 유리를 XRF를 이용하여 조성 분석을 했으며 DTA를 이용해 열적 특성을 평가하였다.

Table 2는 제조한 silver tellurite 유리의 조성을 XRF로 분석한 결과이다. 요오드는 11.17wt.% 담지되었으며 이는 기본 조성에서 약 5% 손실된 것으로 공정 중 휘발이 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다.

DTA 분석 결과 silver tellurite 유리의 유리 전이 온도 (T_g)는 165°C이다. 이는 처분장의 한계 온도인 100°C 이상으로 유리 전이 온도 이상에서 발생 가능한 예상치 못한 결정화나 상 분리 등의 현상이 일어나지 않음을 알 수 있다.

Table 2. Nominal composition and analyzed composition of the silver tellurite glass by XRF

Element	Nominal composition	Analyzed composition
	(wt.%)	(wt.%)
TeO ₂	41.29	40.30 ± 0.95
Ag ₂ O	25.69	27.21 ± 0.58
Bi ₂ O ₃	11.33	11.82 ± 0.39
AgI	-	-
Ag	9.97	9.50 ± 0.01
I	11.72	11.17 ± 0.02
Totals	100.00	100.00

2.3 화학적 내구성

Table 3은 PCT 결과 각 원소의 침출량(C_i)과 normalization값(r_i)이다. 미국의 폐기물 고화체 침출 기준인 2 g/m²이하를 모두 만족한다.

Table 3. Concentration C_i(ppm) and normalized elemental releases r(g/m²) of the glass from PCT

Element	Concentration (ppm)	Normalized elemental releases (g/m ²)
Te	10.9	3.9 X 10 ⁻²
Ag	2.3 X 10 ⁻²	8.0 X 10 ⁻⁵
Bi	2.6 X 10 ⁻³	3.0 X 10 ⁻⁵
I	6.2 X 10 ⁻²	6.5 X 10 ⁻⁴

2.4 산화수 및 국부 구조 분석

포항 방사광 가속기 연구소의 10C 라인에서 요오드 K-edge XAS 분석을 실시했다. XAS는 형광 모드로 측정했다. 기준 물질로 AgI, KI, KIO₃를 측정하여 E₀ 값을 보정한 후 유리의 스펙트럼을 측정했다. 요오드의 K-edge값은 33,169 eV (E₀)이며 E₀로부터 200 eV 이하에서 1000 eV 이상까지 측정을 진행했다.

2.5 유리내 요오드의 산화수

XAS 데이터에서 E₀부터 50eV 영역인 X-ray absorption near edge structure (XANES)의 스펙트럼을 비교하였다. Fig. 1은 기준 물질인 AgI, KI, KIO₃와 유리의 XANES 스펙트럼으로 유리의 스펙트럼이 AgI, KI와 거의 동일하다. 이를 통해 유리 내에 요오드가 iodide (I⁻)로 존재하고 있음을 알 수 있다.

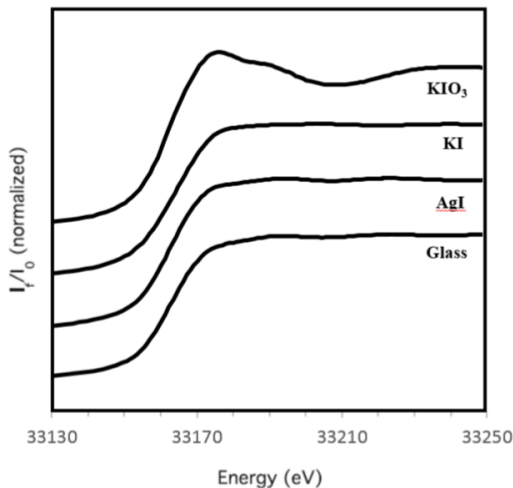


Fig. 1. Iodine K-edge XANES spectra of crystalline standards (KI, AgI and KIO₃) and the silver tellurite glass.

2.6 국부 구조 분석

XANES 이후의 영역인 extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) 부분을 k-space로 변환하면 Fig. 2와 같이 AgI와 거의 유사함을 알 수 있다. 이를 통해 유리 내 I가 Ag와 결합하고 있음을 알 수 있고 결합 거리 (r), 배위수 (n), mean square disorder (σ^2) 등 여러 가지 변수들을 대입하여 Table 3과 같은 유리내 요오드의 structure parameter를 얻을 수 있다. 배위수는 AgI 결정과 거의 유사하며 결합 거리는 2.75 Å으로 AgI 결정의 거리인 2.81 Å보다 약간 짧다. 또한, σ^2 값이 결정보다 약간 큰 것으로 보아 구조적

비틀림이 있으나 무시할만한 수준이다.

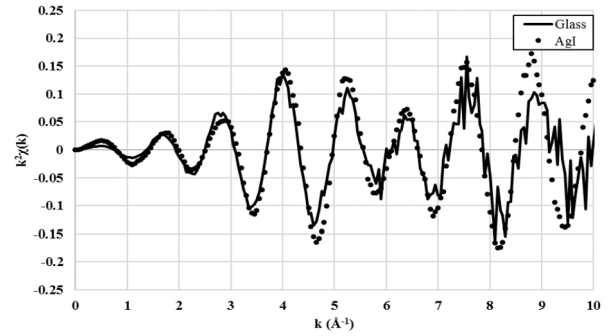


Fig. 2. $k^2\chi(k)$ spectra of AgI(dot) and the glass(line).

Table 3. Iodine K-edge EXAFS fitting results about AgI and the silver tellurite glass

Sample	n (atoms)	r (Å)	r-factor	σ^2 (Å ²)
AgI	4	2.81	0.004	0.00845
Glass	3.75	2.75	0.018	0.01134

3. 결론

Silver tellurite 유리를 이용하여 ¹²⁹I 담지용 유리 고화체를 개발하였다. 유리에 11.17wt.%의 요오드가 담지되었으며 이는 5% 미만으로 손실로 공정 중 휘발이 거의 없음을 알 수 있다. PCT 결과 모든 원소의 침출율이 미국 고화체 침출 기준인 2 g/m² 이하로 나와 화학적 내구성이 뛰어난 것을 알 수 있으며 유리 전이 온도가 165 °C로 처분 후에도 열적 안정성을 유지할 수 있다. XAS 분석 결과 요오드는 유리 내에 I⁻로 존재하며 4개의 Ag와 결합한 사면체 구조로 존재한다.

4. 참고문헌

- [1] H.S. Lee, G.I. Park, K.H. Kang, J.M. Hur, J.G. Kim, D.H. Ahn, Y.Z. Cho, and E.H. Kim, Pyroprocessing Technology Development at KAERI, Nuclear Engineering and Technology, 43(4), 317-328, 2011.
- [2] Optimization of Off-gas Trapping Capabilities for Pyroprocessing at KAERI, KAERI/TR-3879/2009, September 2009.