

토륨의 용해에 미치는 탄산이온 농도의 영향

김승수, 민제호, 백민훈, 최종원
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
 nsskim@kaeri.re.kr

1. 서론

토륨은 방사성폐기물 처분에서 주요 핵종으로 간주되진 않지만, 악티늄족 원소중 자연수에서 안정하게 4가로 존재하는 원소이다. 따라서 토륨은 고준위폐기물 처분에서 주요 관심 핵종인 우라늄, 넵투늄, 플루토늄에서 원자가 4가 상태의 성질을 연구하는데 많이 사용된다. 일반적으로 중성 혹은 알칼리성 용액에서 토륨의 용해도는 매우 매우 낮으나, 탄산이온이 존재할 경우 이들의 용해도가 증가할 수 있다고 한다. 그러나 탄산이온에 대한 토륨의 메카니즘 및 열역학 데이터 등 아직도 알려지지 않거나, 서로 크게 차이가 나는 경우가 많다. 예로서 $\text{Th}(\text{CO}_3)_6^{6-}$ 의 생성상수는 문헌에 따라 10^9 의 차이를 나타낸다. 최근에는 $\text{An}(\text{IV})\text{-OH-CO}_3$ 형태의 ternary 화합물이 자연수에 존재할 수 있는 주요 화학종으로 인식되고 있는데 수산이온과 탄산이온의 양에 따라 매우 복잡한 화학종을 형성한다.

본 연구는 토륨산화물을 서로 다른 농도의 탄산이온을 첨가한 용액들과 KURT 지하수에 용해하여 이들의 지화학 거동을 관찰하였으며, 측정된 농도에서 지화학코드를 이용하여 이들의 화학종을 계산하였다. 또한, 콘크리트 구조물이 지하 처분장에 존재할 경우 지하수의 pH 및 칼슘 이온이 증가할 것을 대비하여, 이들의 영향을 함께 실험하였다.

2. 실험 및 계산

표 1과 같이 탄산농도, 칼슘농도, pH에 따른 용액을 제조한 후, 약 0.1g의 ThO_2 를 각 용액에 첨가하였다. 15일과 45일간 상온에서 방치한 다음, 용액을 0.2 μm of poresize polyethersulfone (PES) micro-filter와 NMWL 10k ultrafiltration membrane로 연속해서 필터하였다. 또한, 필터에 의한 토륨의 흡착을 조사하기 위하여 여과 초기 5 mL은 따로 받아 동일필터로 나중에 여과한 용액과 비교하였다. 용액중 토륨의 농도는 ICP-MS로 분석하였다.

용액중 토륨 화학종의 조성과 용해도를 얻기 위

하여 국내의 열역학데이터, 용액조성, SLSP를 지화학코드 PHREEQC에 입력하여 계산하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 콜로이드의 형성

15일과 45일 용해실험후 측정된 토륨 농도를 표 1에 나타내었다. 이 표에서 시료번호뒤 M, U글자는 micro-filter와 ultrafiltration을 나타내며, '-p'는 필터의 흡착여부를 알기 위해 초기여과한 5 mL의 시료를 나타낸다. 2M-p와 2M, 2U-p와 2U 등과 같이 초기여과 용액과 나중 여과한 용액중 토륨의 농도가 유사하므로 사용필터에 생성된 토륨화학종이 흡착되지 않음을 나타낸다. 그러나 지하수 (solution 10)중 토륨농도가 다른 용액과 달리 감소하였으므로 다른 화학종이 생성되었음을 간접적으로 증명되었다. 대부분의 용액에서 micro-filter로 여과한 용액을 ultra-filter하였을 경우 토륨농도가 크게 감소하였는데, 이는 콜로이드의 생성을 의미한다. 특히, 15일 실험결과 비교할 때, 45일 용해후 콜로이드의 농도는 증가한 반면, ultra-filter한 용액중 토륨의 농도는 감소하였다.

3.2 탄산이온, 칼슘, pH의 영향

표 1에서 보듯이 콜로이드를 제거한 토륨의 농도가 탄산농도가 증가함에 따라 증가하였는데, 총탄산농도(C_{total} , $C_{\text{total}} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$)가 50 mM까지 증가하였을 경우 용해도가 약 100배 증가하였다. 그러나 용액의 이온강도에 따라서도 용해도가 증가할 수 있으므로, 이온강도를 일정하게 유지하기 위하여 용액매질을 0.2 M NaClO_4 에서 수행한 결과에서도 탄산이온영향이 나타났다. 따라서 이들 결과는 이온강도의 증가보다는 탄산이온의 영향에 의한 용해도 증가로 판명되었다.

처분장내 콘크리트 구조물에 의한 칼슘농도의 증가 및 pH의 증가를 예상할 수 있는데, 칼슘농도가 1.25 mM 증가하여도 용해도 차가 크게 나타나지 않은 반면, pH가 11.2로 증가한 경우 토륨 농도가 증류수에서 농도와 유사하게 감소하였다.

실제 지하수에서의 토륨의 농도는 증류수에 탄산이온을 첨가하여 유사한 탄산농도, 이온강도 및 pH 조건으로 조절한 용액에서보다 10배 이상 토륨의 농도가 증가하였는데, 이는 지하수에 존재하는 다른 이온들의 영향으로 수산화물과 탄산화물이 아닌 타 화학종이 존재함을 의미한다.

4. 결론

지하수중 토륨의 용해도에 미치는 탄산용도의 영향을 측정하기 위한 의한 실험에서 토륨의 용해도가 탄산이온 외에도 지하수에 존재하는 타 이온의 영향을 받아 용해도가 크게 증가함을 알 수 있었다.

Table 1. Solubility of ThO₂ in various carbonate, calcium concentrations and pH solutions

Solution name	Solution composition	pH	Sample name	Concentration (mol/L)	
				After 15 days	After 45 days
1	Distilled water	9.4	1M-p	3.9E-10	-
			1M	3.9E-10	3.6E-10
			1U-p	3.7E-10	-
			1U	3.0E-10	3.9E-11
2	1 mM Na ₂ CO ₃	9.4	2M-p	1.5E-7	-
			2M	2.2E-7	5.4E-8
			2U-p	1.0E-9	-
			2U	7.8E-10	1.0E-10
3	5 mM Na ₂ CO ₃	9.3	3M	3.4E-8	4.4E-8
			3U	2.2E-9	1.3E-10
4	10 mM Na ₂ CO ₃	9.4	4M	3.8E-8	9.2E-8
			4U	1.2E-9	3.2E-10
5	50 mM Na ₂ CO ₃	9.3	5M-p	1.6E-8	-
			5M	1.6E-8	4.0E-8
			5U	1.6E-8	4.1E-9
6	1 mM Na ₂ CO ₃ + 0.25 mM CaCl ₂	8.7	6M	2.6E-8	2.1E-8
			6P	2.2E-10	1.5E-10
7	1 mM Na ₂ CO ₃ + 1.25 mM CaCl ₂	8.7	7M-p	6.7E-9	-
			7M	5.7E-9	8.7E-9
			7U	1.7E-10	1.2E-10
8	1 mM Na ₂ CO ₃ + 0.25 mM CaCl ₂	11.2	8M	1.6E-8	1.2E-7
			8U	1.3E-10	3.9E-11
9	1 mM Na ₂ CO ₃	11.2	9M	3.4E-8	5.4E-7
			9U	1.7E-10	6.5E-11
10	KURT groundwater	8.6	10M-p	1.6E-7	3.6E-7
			10M	6.2E-7	5.9E-6
			10U-p	4.5E-9	4.3E-9
			10U	7.3E-9	5.3E-9
11	Distilled water + 0.2 M NaClO ₄	8.6	11M	<3E-10	<3E-10
			11U	<3E-10	<3E-10
12	10 mM Na ₂ CO ₃ + 0.2 M NaClO ₄	9.1	12M	6.8E-10	5.0E-10
			12U	5.0E-10	5.0E-10
13	50 mM Na ₂ CO ₃ + 0.2 M NaClO ₄	9.1	13M	1.6E-9	1.6E-9
			13U	1.5E-9	1.5E-9