

## Iron Metal에 의한 Selenite 화학종 변화

민재호, 김승수\*, 백민훈\*, 최종원\*, 배기서

충남대학교 녹색에너지기술전문대학원, 대전시 유성구 대학로 79

\*한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

ihmin1031@gmail.com

### 1. 서론

Se-79는 긴반감기( $1.1 \times 10^6$ 년)를 가지며, 자연수 중에서 셀레늄은 selenite( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) 혹은 selenate( $\text{SeO}_4^{2-}$ )와 같은 화학종으로 용해도가 크고, 주변 물질에 잘 흡착되지 않는 음이온으로 이동성이 좋아 방사성폐기물 처분에 있어서 주요 관심핵종 중의 하나이다 [1]. 하지만 국내 심부지하조건 ( $\text{pH}=8.5 \sim 9.5$ ,  $\text{Eh} \leq -250\text{mV}$ )에서 셀레늄은  $\text{SeO}_4^{2-}$ 로 존재하기 어렵고, 대부분  $\text{Se}(0)$ ,  $\text{Se}(-\text{II})$  혹은  $\text{SeO}_3^{2-}$ 로 존재할 것으로 예상된다. 이들 중  $\text{Se}(0)$ ,  $\text{FeSe}_2$ 와 같은  $\text{Se}(-\text{II})$ 는  $\text{SeO}_3^{2-}$  화합물과 달리 용해도가 매우 낮은 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 처분장에서 폐기물 처분용기가 국부적으로 부식되어 용기 재질인 철이 용액중에 존재할 경우, 이 철에 의해 용액중의  $\text{SeO}_3^{2-}$ 가 환원되어 용해도가 낮은 물질을 형성하는 현상 여부를 확인하기 위하여 실험을 실시하였다. 또한, Visual MINTEQ 코드를 이용하여 셀레늄의 화학종 변화를 계산하여 실험결과와 비교하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 Selenite 환원 실험

실험은 아르곤으로 채워진 글로브박스 안에서 이루어졌으며, 증류수를 사용하였다. 500mL 테프론병에 철분말 3~4g과 50mM  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  용액 200 mL을 넣어주어 Eh를 -330~-380mv 으로 맞추어 주었다. 0.1M NaOH을 이용하여 용액의 pH를 10으로 조절하였다. 이 용액을 교반기에 넣고, 7일 동안 교반하였다. 교반 후 용기 안 벽면에 생성된 적색침전물을 확인하기 위하여 cellulose acetate filter로 닦아내어 XRD를 측정하였다. 또한, 여과한 철 분말도 건조 후 측정하였다.

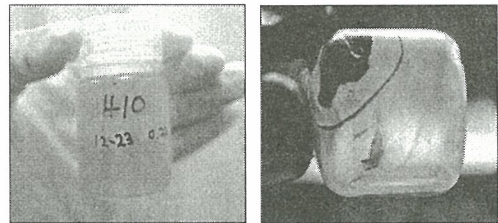
#### 2.2 Selenium 화학종 계산

실험과 유사한 조건에서  $\text{SeO}_3^{2-}$ 의 화학종 변화를 계산하기 위하여 Visual MINTEQ 코드를 이

용하였다. Table 1에는 코드에 사용한 셀레늄의 열역학 자료를 표시하였다. 산화환원전위는 반응 후 실험용액의 Eh값이 -330 mV로 측정되었으므로 이 값을 이용하여 계산하였다.

Table 1. Thermodynamic data of selenium

Reaction	log K
$\text{SeO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSeO}_3^-$	8.4 (Nagra,2002)
$\text{HSeO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq})$	2.8 (Nagra,2002)
$\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq}) + 6\text{H} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	46.2 (Nagra,2002)
$\text{H}_2\text{Se}(\text{aq}) \rightarrow \text{HSe}^- + \text{H}^+$	-3.8 (Nagra,2002)
$\text{HSe}^- \rightarrow \text{Se}(\text{cr}) + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-7.69 (SKB, 2006)



<a>

<b>

Fig. 1. (a) Filtrate passed through a 0.22 um PES filter after 3-days reaction, (b) Red precipitate formed in side of Teflon bottle after 7-days reaction.

### 3. 결과

실험초기 실험용액의 색이 무색이었으나, 시간이 경과함에 따라 주홍색으로 변하고(Fig. 1 <a>), 7일이 시간이 경과한 후에는 테프론병 벽면에 적색침전물이 관찰되었다(Fig. 1 <b>). 생성된 적색침전물을 측정된 결과, Fig. 2와 같이

Se(cr)로 확인되었다. 그러나 소량의 적색침전물을 포함한 철 분말을 측정할 경우, 철 피크 외에는 Se(cr) 혹은  $Fe_xSe_y$ 와 같은 피크가 관찰되지 않았다.

Visual MINTEQ 코드를 사용하여 얻은 결과 (Fig. 3)도 실험과 동일한 pH 10의 조건에서는 주 화학종이 Se(metal)로 계산되어 실험결과와 잘 일치하였다. pH 10, 상온,  $[Se]_{total}=50mM$ 에서 Se(cr) 형성 Eh조건을 Visual MINTEQ로 계산한 결과 약 -450~-30mv이었다.

5. 참고문헌

[1] 한국원자력연구원, 2010년 기술보고서, TR-4194, p. 1-9, 2010.

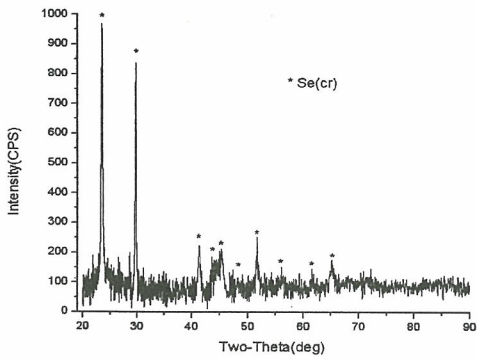


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the precipitate

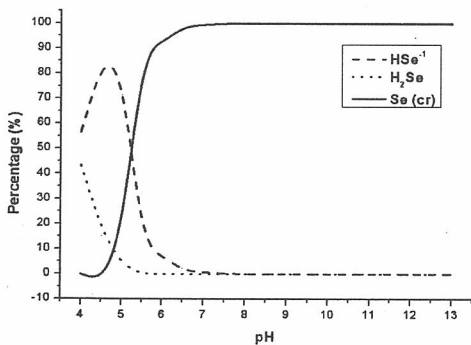


Fig. 3. Percentage diagram for selenium species ( $[Se]_{total}=50mM$ , pH 10, Eh -330mv)

4. 결론

산소가 차단된 조건에서  $SeO_3^{2-}$  용액에 철 분말을 넣고 교반시킨 결과, 철에 의해 -330mv 이하의 환원조건이 형성되어  $SeO_3^{2-}$ 가 Se(red, cr)로 환원되었음을 확인하였다. 이는 심부 지하 고준위폐기물 처분장에서 셀레늄이  $SeO_3^{2-}$ 으로 존재하더라도 처분용기 재질에 의해 용해도가 낮은 셀레늄 금속물을 형성하여 이동성이 낮을 것으로 예상된다.