

처분환경에서의 셀레늄의 화학종

민제호, 김승수*, 이재광*, 박태진*, 백민훈*

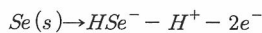
충남대학교 녹색에너지기술전문대학원, 대전시 유성구 대학로 79

*한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

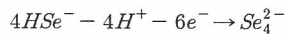
ihmin1031@gmail.com

1. 서론

^{79}Se 는 반감기가 매우 크므로(1.1×10^6 년), 방사성 폐기물의 처리방법에 따라 처분장에서 주요 관심핵종 중의 하나가 될 수 있다. 셀레늄은 환원환경에서 Se(IV), Se(cr), Se(-II)로 존재할 것으로 예상된다. 그러나 국내심부처분환경(pH=8.5~9.5, Eh≤-350 mV)에서 Se(IV)로의 존재는 미미할 것이고, Se(IV)는 철 부식물에 잘 흡착되는 것으로 알려져 있다. Se(cr)는 산화상태에서 거의 용해되지 않는다고 알려져 있지만, 환원조건 중 증류수에 용해도가 약 10^{-5-6} mol/L로 연구되었다[1]. Se(cr)가 환원조건에서 지하수를 만나면 아래반응식과 같이 hydrogen selenide(HSe^-)로 용해된다.



이러한 HSe^- 는 알칼리조건에서 아래식과 같이 polyselenide(Se_4^{2-})를 형성할 것으로 생각된다. Se_4^{2-} 는 음이온 polyselenide로 알려져 있으며, 천연 암반이나 벤토나이트에 흡착되기 어렵고, 이에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.



이에 본 연구에서는 Visaul MINTEQ를 이용하여 환원조건 중 증류수와 KURT(Korea Underground Research Tunnel) 지하수 조건에서 Se의 화학종 상태를 계산하고, 처분환경에서 Se의 화학종이 어떠한 형태로 존재할 것인지를 알아보았다.

2. 계산

2.1 화학종 계산

환원조건(Eh=-350 mV)의 증류수와 KURT 지하수에 용해되어있는 이온들의 농도 조건에서 10^{-5} ~ 10^{-7} mol/L Se의 화학종을 Visual MINTEQ 코드를

이용하여 계산하였다. KURT 지하수에 용해되어 있는 이온들의 농도는 Table 1에 나타내었고, 여기에 사용된 열역학상수는 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Concentrations of solubed ions in the KURT GW.

ion species	concentration (mol/L)
Na	8.65E-04
Ca	3.57E-04
$\text{CO}_3 + \text{HCO}_3$	1.36E-03
Cl	5.92E-05
S	2.17E-04
F	2.00E-04
Si	6.69E-03
Fe	3.58E-07

Table 2. Thermodynamic constants of selenium.

Reaction	log K
$\text{Se}(\text{cr}) + \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HSe}^-$	- 7.69 (SKB, 2006)
$\text{HSe}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{Se}$	3.8 (Nagra,2002)
$4\text{HSe}^- - 4\text{H}^+ - 6e^- \rightarrow \text{Se}_4^{2-}$	14.4 [1]
$2\text{HSe}^- + \text{Fe}^+ - 2\text{H}^+ - 2e^- \rightarrow \text{FeSe}_2$	16.83 (Nagra,2002)

3. 결과

Fig. 3.1에서와 같이 증류수에 10^{-5} mol/L HSe^- 가 존재 할 경우 pH8 이상에서 Se_4^{2-} 가 셀레늄의 주 화학종으로 계산되었다. 하지만, 10^{-3} mol/L 이상에서는 Se(cr)이 형성되기 시작되면서 Se_4^{2-} 의 비율이 급격히 감소하였다. 이는 Se농도가 높아짐에 따라 Se_4^{2-} 가 Se(cr)로의 화학종 변화가 있음을 예상할 수 있다. 즉, Se(-II)가 모여서 Se(cr)을 형성할 때 중간단계에서 Se_4^{2-} 을 형성하는 것으로 보인다. 이러한 Se_4^{2-} 는 알칼리 영역에서 10^{-4} ~ 10^{-6} mol/L 사이에서 주로 생성되는 것으로 계산되었다.

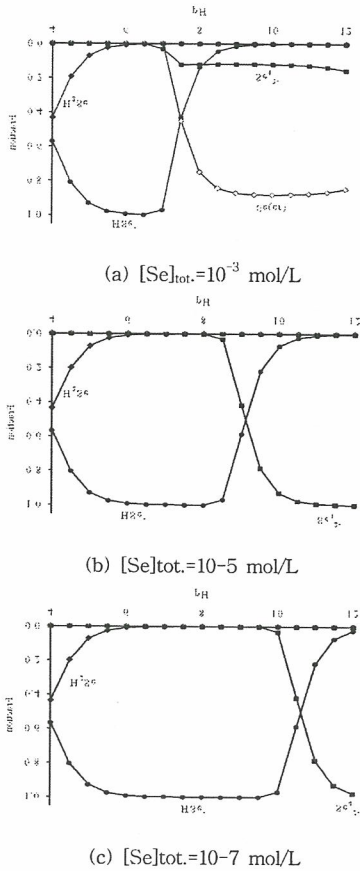


Fig. 3-1. species of selenium in the Milli-Q water, Eh=-350 mV, I=0.

KURT 지하수의 이온들이 존재 할 경우, Se의 화학종을 계산한 결과는 Fig. 3.2에 나타내었다. 지하수에는 Fe 이온이 약 3.6×10^{-7} mol/L 정도 용해되어있고, 이러한 Fe는 Eh=-350 mV 에서 Fe(II)로 존재한다. Fe(II)와 Se이온이 만나면 난용성 Ferroselite($FeSe_2$)를 형성한다. Fig. 3.2(a)에서 Se_4^{2-} 는 철 농도가 셀레늄 농도에 비해 낮아 $FeSe_2$ 를 형성하고 남은 셀레늄으로 인해 계산된 것이다. 하지만 지하수에서는 Fig.3.2(b)와 Fig.3.2(c)와 같이 10^{-6} mol/L 이하의 Se농도에서는 Se가 알칼리 영역에서 $FeSe_2$ 를 형성하여, 증류수와는 달리 Se_4^{2-} 는 형성되지 않았다.

4. 결론

Se는 pH 8 이상의 증류수에서 Se_4^{2-} 가 주 화학

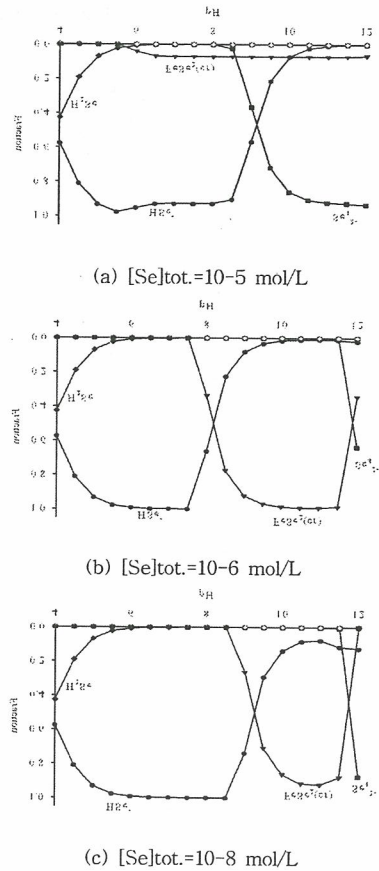


Fig 3-2. species of selenium in KURT groundwater, Eh=-350 mV, I=0.02.

종이지만, KURT 지하수에서는 용해되어 있는 Fe 이온에 의해 $FeSe_2$ 가 생성되어 Se_4^{2-} 의 생성을 저지하는 것으로 나타났다. 이에 실제 처분장에서 Se_4^{2-} 의 존재가능성은 희박할 것으로 생각된다. 이와 같이 처분환경에서 형성되는 핵종의 화학종을 명확히 이해하는 것은 처분안전성 평가에 있어서 매우 중요하고 요소로 정확하고 지속적인 연구가 필요하다.

5. 참고문헌

[1] Y. IIDA, T. YAMAGUCHI, T. TANAKA and S. NAKAYAMA, Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, Vol. 47, No. 5, P. 431-438 (2010).