

## PHREEQC을 이용한 셀레늄의 용해도 개념 모델링

오승주, 류지훈, 김진영, 고용권, 정혜룡\*

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

\*한국방사성폐기물관리공단, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

ohseungju@kaeri.re.kr

### 1. 서론

방사성폐기물처분장은 장기간동안 폐기물을 안전하게 고립화시키기 위하여 낮은 수리 전도도를 갖는 시멘트를 인공 방벽으로 사용하고 있다. 하지만 매립 이후 처분시설 주변의 지하수와 장기적이고 지속적인 반응이 불가피하며 이에 따른 지하수의 지구화학적 특성 변화는 시멘트의 변질을 야기 시킨다. 또한 시멘트와 지하수의 반응으로 형성되는 강알칼리성 환경은 주변 암석에도 영향을 미칠 뿐 아니라 폐기물에 포함된 핵종의 거동을 변화시키는 요인이 된다[1]. 때문에 핵종의 거동변화를 예측하는 것은 처분시설의 안전성 평가에서 중요한 문제이다. 이에 본 연구에서는 시멘트와 지하수의 반응에 따른 셀레늄의 용해도 변화를 살펴보고자 하였다. 폐기물에 포함된 대표적인 핵종 중 하나인 셀레늄( $^{79}\text{Se}$ )은  $7 \times 10^4$  이상의 긴 반감기를 갖고 있으며 유해급속으로 분류되어 있다. 자연수내에서 산소와 결합한 형태인 selenate( $\text{Se(VI)}$ ), selenite( $\text{Se(IV)}$ )로 존재하며 용해도가 높아 지하수를 따라 이동가능성이 크다. 환원환경으로 갈수록  $\text{Se(cr)}$ ,  $\text{Se(-II)}$  존재할 것으로 예상되며 낮은 용해도를 갖는 침전물을 형성할 수 있다. 그러나 처분장의 낮은 산화환원전위 조건에서도  $\text{Se(IV)}$ 의 존재 가능성을 배제할 수 없다. 본 연구에서는 셀레늄 용해도의 변화를 장기간 예측하기 위해서 지구화학 모델링을 이용하였으며 모델링에 사용된 자료는 시멘트와 지하수 반응의 선행연구를 참고 하였다.

### 2. 본론

#### 2.1 지구화학 모델 및 열역학 자료

시멘트의 복잡한 화학과정을 모델링하기 위해 사용되는 다양한 지구화학 모델링 프로그램으로는 EQ3/6, Geochemist's workbench, CHESSE, PHREEQC 등이 있다. 본 연구에서는 PHREEQC 2.0[2]을 사용하였으며 Nagra, PIS에서 연구 개발

한 열역학 데이터베이스를 이용하였다. 이는 시멘트의 수화 및 열화 과정을 모델링하기 위해 개발된 것으로 PHREEQC, MINEQL, MINSORB 그리고 GEMS cords를 포함하고 있다.

#### 2.2 모델링 개념 및 방법

폐기물 처분 환경은 지하 심부의 환원 조건으로 초기 지하수의  $p_e$ 는  $-3.35$ 로 하였고 성분 함량은 규산염광물의 주요 구성성분과 평형을 가정하여 계산된 값을 사용하였다. 또 시멘트 내의 지하수의 유입은 확산으로 가정하였으며 확산계수는  $10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ 로 하였다[1]. 시멘트의 방벽의 두께는  $0.05\text{m}$ 의 cell 20개로 총  $1\text{m}$ 로 모사하였으며 모사 기간은 10000년으로 하였다(Fig. 1). 셀레늄의 용해도 변화는 용해도 제한 고체상(solubility limiting solid)의 용해/침전반응을 가정하였다.

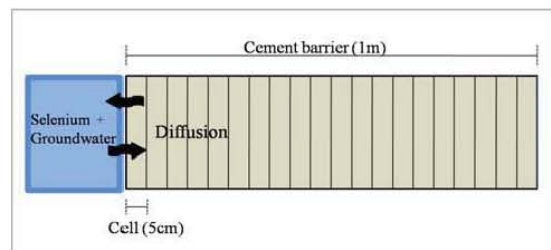


Fig. 1. The simple concept of diffusive transport model.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 셀레늄의 화학종과 용해도 변화

모델링 결과 환원조건외 지하수에서  $\text{Se(cr)}$ 의 증가 경향을 볼 수 있었으나 대부분의 셀레늄의 화학종은  $\text{Se(IV)}$ 로 존재하였다. 이는 시멘트 변질에 의한  $p_e$  값이 증가에 기인한 것으로 해석된다(Fig. 2). 환원환경에서 셀레늄은 Fe 이온과 만나  $\text{FeSe}_2$ 를 형성(Fig.3. a)하였으나 지하수에 포함된 Fe의 함량이 적어 셀레늄의 농도변화에 영향을 주지 못하였다. 시간이 지남에 따라 지하수에 존재하는 이온의 함량이 증가하면서 특히  $\text{CaSeO}_4$

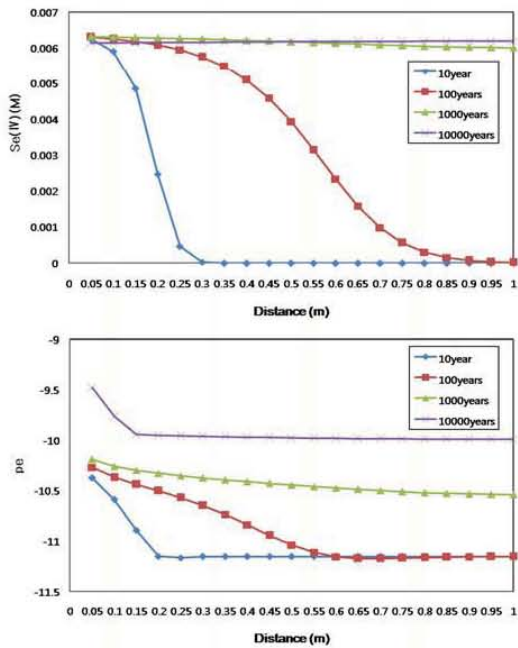


Fig. 2. Concentration of Se(IV) and pe values in cement barrier.

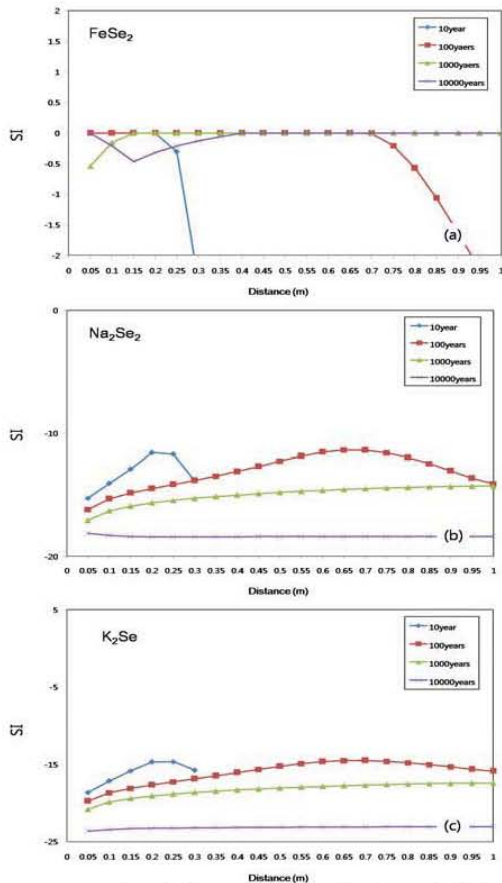


Fig. 3. Saturation indices of FeSe<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>Se in cement barrier.

의 SI값이 증가하는 경향을 보였다. 이는 시멘트의 변질에 의한 Ca 이온의 증가 때문이나 Se과 관련된 침전이 일어나지는 않았다. 그 밖의 지하수 주요 화학성분과 관련된 셀레늄 고체상의 용해도변화를 Fig. 3. b, c 에 나타내었다. 앞의 결과와 마찬가지로 pe값의 증가는 전체 셀에서 셀레늄의 용해도를 증가시키고 있음을 볼 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 지하수 확산에 의한 시멘트의 변질작용과 셀레늄의 용해/침전반응 변화를 개념 모델링하고자 PHREEQC를 이용하였다. 모델링 결과 pe의 증가에 따라 셀레늄은 대부분 Se(IV)로 존재하였으며 FeSe<sub>2</sub>로 침전하는 경향을 보였다. 따라서 시멘트의 장기간 변질은 핵종의 이동에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 모델링의 결과의 신뢰성을 높이기 위해서 셀레늄-시멘트반응 실험이 진행 중에 있으며 이를 통하여 모델링의 결과를 비교하는 과정이 수행될 것이다.

#### 5. 감사의 글

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No.2009T100100523). 아울러 일부 교육과학기술부가 주관하는 원자력중장기 연구의 일환으로 수행되었습니다.

#### 6. 참고문헌

- [1] 최병영, 고용권, 김건영, 유시원, 안상원, 배대석 (2008) 반응성용질이동 모델링을 이용한 장기간의 콘크리트 변질과정과 우라늄의 용해도에 대한 개념모델링. 방사성폐기물 학회지, 6, 53-62.
- [2] Parkhurst, D. L., (1995) User's guide to PHREEQC-A computer program for speciation, reaction path, advective transport and inverse geochemical calculations: U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95-4227, 143p.