

## 放射性 元素의 移動現象에 關한 實驗的 研究\* : 放射性 廢棄物 處理를 위한 基礎研究

金玉培\* · 朴喜烈\*\*

### The Experimental Study of the Migration Phenomena of the Radioactive Elements : A Basic Study for the Radioactive Waste Disposal

Oak Bae Kim\* and Hee Youl Park\*\*

**ABSTRACT:** For the study of attenuation phenomena of the radioactive elements in solution, the adsorption experiment of thorium, uranium, barium and strontium on kaolinite, gibbsite, quartz, granite and shale as a function of time, pH and the surface area was conducted under the competition condition each other.

There are two steps of adsorption kinetics. The first step is faster and completes in hours or a day, and the second step is slower equilibrium reaction. The adsorption rate which is considered to be related to CEC differs with adsorbent and decreases in the order of shale, kaolinite, granite, gibbsite and quartz. On the other hand, the adsorption rate for the same adsorbent differs with elements in the order of thorium, uranium, barium and strontium in decreasing rate. It is also affected by pH of the solution and the surface area of adsorbent.

In conclusion, we didn't find any different between noncompetition condition and competition condition, and this means that we only have to consider the pH of ground water, the characteristics of the geological materials and the kinds of radioactive element in the case of selection of the places for the radioactive waste disposal.

#### 序 論

社會가 發展하면서 原子力發電所를 비롯하여 放射性 元素의 利用이 급격히 增加하였고 이에 따른 放射性 廢棄物 處分에 대한 環境的인 問題가 점차 社會的, 國家的 關心 事가 되었다.

이를 處理하는 方法中 比較的 安全한 方法은 地下 地層 內에 處理場을 建設하여 放射性 廢棄物이 人體에 害가 없 을 程度의 낮은 水準으로 崩壞될 때까지 隔離 處分하는 方法이다. 그러나, 漏出이 發生하여 半減期가 긴 放射性 元素들이 地下水와 接觸하게 되면 地表가까이까지 到達하여 放射能 汚染을 일으킬 憂慮가 있으므로 放射性 元素의 移

動性과 地質媒體에 의한 吸着 現象에 대한 研究가 必要하 다고 생각된다. 또한 地下水에 溶存되어 있는 放射性 元素 의 含量減少는 주로 地下水가 地質媒體를 移動하는 동안 地質媒體와 溶存 放射性 元素 間에 短時間의 反應 즉, 吸着-脫着反應에 의해서 지배되므로 본 研究는 溶存狀態의 放射性 元素들의 吸着反應에 대한 實驗을 遂行하였다.

現在까지 外國에서는 地質媒體에 대한 單一元素의 吸着 現象에 대한 研究가 활발하고(Berube and De Bruyn(1968), Davis and Leckie(1978, 1980), Davis et al(1978), Hsi(1981), James and Healy(1972), Langmuir(1978), Yates and Healy(1976)), 우리나라에서도 金玉培, 羅椿基(1988)의 論文이 發表된 바 있다.

本 研究는 現在까지의 研究를 바탕으로 實在 自然界에서 發生할 수 있는 現象에 대해 類似性을 附與하기 위하여 여러가지 방사성 원소들이 공존시에 地質媒體에 대한 吸着 現象을 實驗的인 方法으로 研究를 遂行하였다.

\* 전북대학교 자원공학과(Dept. of Mining and Mineral Resources Engineering, Chonbuk Nat'l. Univ.)

\*\* 전북대학교 자원공학과 대학원

\* 本 論文은 1988年度 產學協同財團의 研究費支援에 依해 研究한 內容의 一部임

## 吸着媒體 準備 및 表面特性 調査

### 吸着媒體 準備

本 研究를 遂行하기 위해 準備된 單一-礦物로는 地質媒體 즉 岩石中에 많이 包含된 quartz( $\text{SiO}_2$ )와 風化作用에 의해 生成된 二次礦物인 kaolinite( $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ )와 gibbsite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )를 選定했고, 암석시료로는 granite와 shale을 選擇했다.

이들 試料의 產地는 아래와 같다.

quartz: Berkley "Min-U-Sil 5", Pennsylvania Glass Sand Co.

kaolinite: Georgia Kaolin Company, hydrated-R grade

gibbsite: General Chemical Company

granite: 전북 익산군 황등산

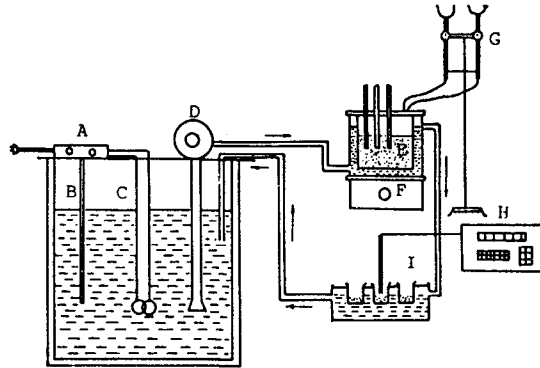
shale: 전북 진안군

위 試料들은 마노 유발을 使用하여 아주 微細하게 粉末化하였다. 또한 이들 試料들을 定性的으로 確認하기 위해 X-線 廻析 裝置로 測定하여 이들이 純粹한 광물들임을 확인하였다. 암석시료인 화강암과 셰일의 주성분원소를 AAS와 ICP-AES를 利用하여 분석한 결과는 Table 1과 같다.

### 表面 電荷 密度( $\sigma_0$ )와 $\text{pH}_{zpc}$ (zero point of change)

表面 電荷 密度와 이온화 可能な 表面 site 密度를 계산하는데는 非表面積이 重要하다. 그래서, BET 方法에 의한 非表面積 測定裝置로 각 地質媒體의 比表面積을 測定하였다. 헬륨가스를 運搬가스, 질소가스를 吸着가스로 使用하여 오차를 줄이기 위해 2회 反復 測定하였으며, 그 결과는 다음과 같다. kaolinite:  $14.82(\text{m}^2/\text{g})$ , gibbsite:  $9.55(\text{m}^2/\text{g})$ , quartz:  $3.58(\text{m}^2/\text{g})$ , granite:  $2.38(\text{m}^2/\text{g})$ , shale:  $9.88(\text{m}^2/\text{g})$ .

이와같이 比表面積을 測定한 후, Fig. 1과 같은 反應 器具와 cell을 製作하여  $\text{CO}_2$  가스가 없는 狀態에서  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ 를 p.d.i.(potential determining ions)로 하고  $\text{NaNO}_3$ 를 支持 電解質 溶液(supporting electrolyte solution)으로 하여 適定 實驗을 遂行함으로써 각 地質媒體에 대한  $\text{pH}_{zpc}$ 는 Bolt,



A: Temperature control box    B: Temperature sensor  
C: Heater    D: Circulation pump  
E: Reaction cell    F: Magnetic stirrer  
G: Micropipett    H: pH meter  
I: Buffer solution

Fig. 1 Diagram of reaction system.

(1957), Yates and Healy(1976), Berube and De Bruyn(1968), Atkinson et al.(1967), Parks and De Bruyn(1962)이 行한 方法으로 구하였다.

適定實驗은 反應비이커에 再蒸溜水 150ml를 넣고 支持 電解質  $\text{NaNO}_3$ 를  $10^{-3}\text{M}$ 이 되게 가한 후 地質媒體를  $6\text{m}^2/\text{g}$  이 되도록 가한 다음  $\text{CO}_2$  가스를 없애기 위하여 精製된 질소가스를 24시간동안 계속 注入하였다. 그 후 pH meter를 使用하여 0.1M NaOH와 0.1M  $\text{HNO}_3$ 로 適定하였다. 電解質 溶液의 pH變化는 무시될 정도의 충분한 시간이 경과한 후 測定하되 4회 反復하여 측정하고 그 평균값을 구하였다. 이와 같은 操作을  $10^{-3}\text{M}$ 과  $10^{-1}\text{M}$   $\text{NaNO}_3$  電解質 溶液에서도 遂行한다. 適定으로 얻은 각 pH점에 대한 表面電荷 密度( $\sigma_0$ )는 Davis et al.(1978)에 의해서 제안된 식으로 계산하였다.

이렇게 하여 구한 pH변화에 대한 각 地質媒體의 表面電

Table 1. Chemical compositions of the shale and granite.

(%)

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	계
granite	72.0	16.91	2.79	0.697	0.935	1.49	3.25	1.874	99.946
shale	64.77	19.86	4.79	.	0.467	2.64	4.12	2.906	99.553

荷密度는 Fig. 2와 같다.

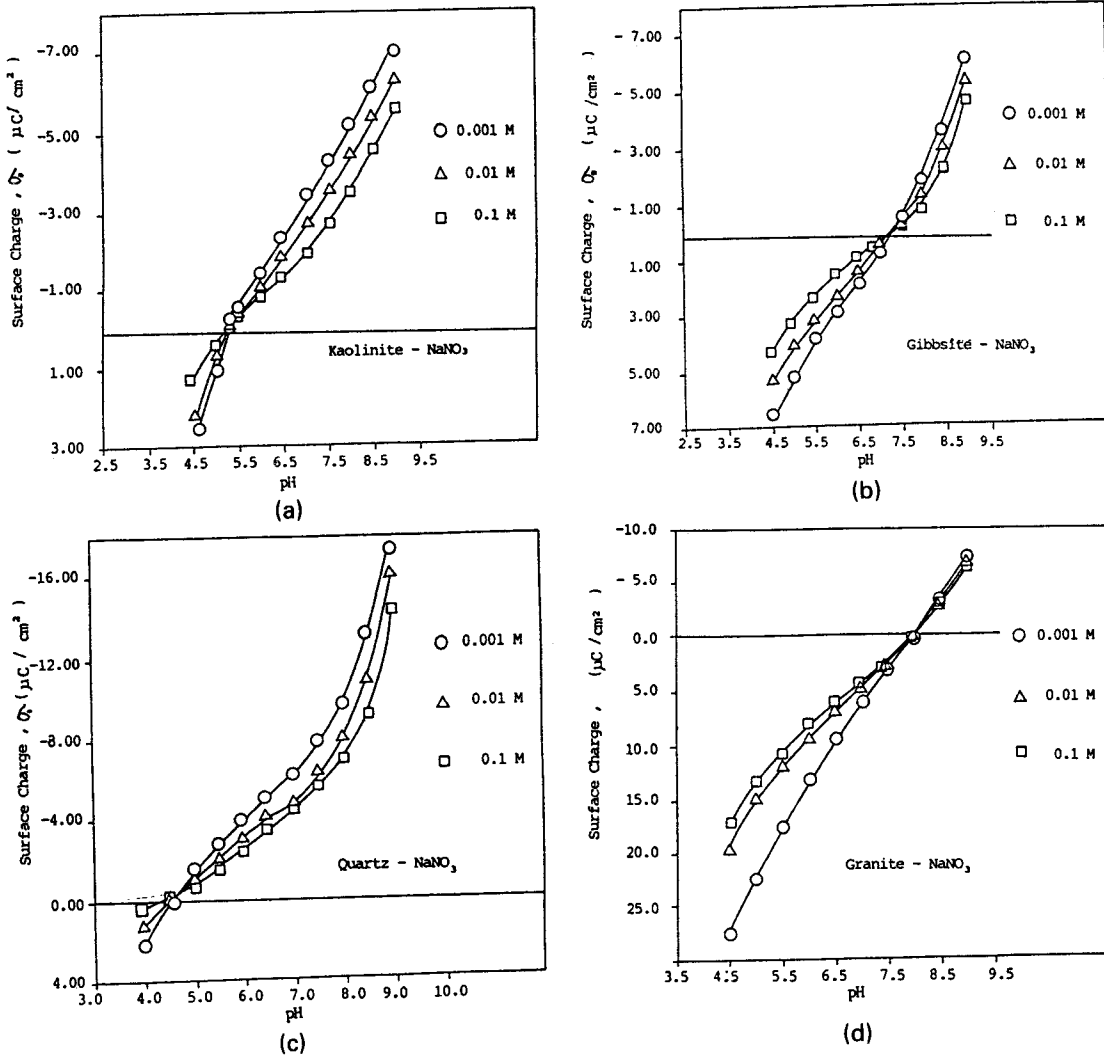


Fig. 2 Variation of the surface charge of geological materials as a function of pH in  $0.1\text{M NaNO}_3$  electrolyte A : kaolinite B : gibbsite C : quartz D : granite

위 그림에서 각 地質媒體의  $\text{pH}_{zpc}$ 는 quartz = pH 4.5, kaolinite = pH 5.5, gibbsite = pH 7.6, granite = pH 8.0임을 알 수 있다.

### 陽이온 交換 能力(CEC)의 測定

地質媒體의 表面 吸着可能 密度(surface site density,  $N_s$ )를 決定하기 위해 土壤學實驗(崔 焄 외, 1983)에 의한 實驗方法으로 陽이온 交換 能力(CEC)을 測定하였다. 測定한 地質媒體의 陽이온 交換 能力은 각각, gibbsite =  $1.18(\text{meq}/100\text{g})$ ,

kaolinite =  $5.46(\text{meq}/100\text{g})$ , quartz =  $1.13(\text{meq}/100\text{g})$ , granite =  $3.90(\text{meq}/100\text{g})$ , shale =  $7.42(\text{meq}/100\text{g})$ 이다.

### 吸着實驗 및 結果考察

#### 實驗方法

吸着實驗은  $\text{CO}_2$  gas를 제거한 再蒸溜水로 이온 세기가  $0.1\text{M NaNO}_3$ 되게 만들어 Polyethylen병에  $150\text{ml}$ 를 넣고 각

地質媒體의 比表面積을  $6m^2/150ml$ 가 되도록 넣은 후 0.1M  $HNO_3$ 와 0.1M  $NaOH$ 로 pH 3.5에서 pH 9.0까지 0.5단위로 pH를 맞춰준 후 여기에 U, Th, Ba, Sr을 각각  $10^{-5}M$ 이 되도록 넣고 密封한 후 恒溫室에서  $25 \pm 0.1^\circ C$ 의 溫度를 維持하여 攪拌機로 攪拌하면서 反應 kinetics를 알아보기 위해 2시간, 5시간, 1일, 2일, 5일, 10일 間隔으로 一定量의 溶液을 採取하여 0.45 $\mu m$  薄膜 濾過紙로 濾過한 후 溶液을 ICP-AES로 殘存量을 分析하여 吸着量을 계산하였다.  $CO_2$  gas가 없는 狀態를 維持하기 위하여 모든 試料의 造作 및 濾過 作業은  $N_2$  gas를 충전한 glove box에서 遂行하였다.

**吸着 kinetics**

放射性 元素들의 吸着反應에 대한 反應時間을 알아본 吸着反應 時間과 吸着量과의 關係는 Fig. 3과 같다.

여기에서 2段階의 kinetics를 보여주는데, 첫째 段階는 數時間내지 1일내에 終結되는 吸着-脫着反應이고, 두번째 段階는 長時間 즉, 數日내지 數十日 동안 계속되는 침전-

용해의 反應이다. 그런데, 이 研究의 目的은 적어도 擬可逆的인 平衡狀態下에서 吸着現象을 研究하는데 있으므로 反應時間은 1次吸着反應이 完結된 것으로 推測되거나 擴散 段階의 效果가 가장 적은 時間을 選擇하였다. gibbsite에 대한 吸着은  $Th > U > Ba > Sr$ 의 順으로 吸着量이 減少하였고, Th은 反應 後 2시간에서 1次反應이 終結하였으며, 거의 100%에 이르는 完全吸着을 하였다, Ba는 1일에서 1次反應이 終結하고, 2次反應이 서서히 進行된다. pH 4.5와

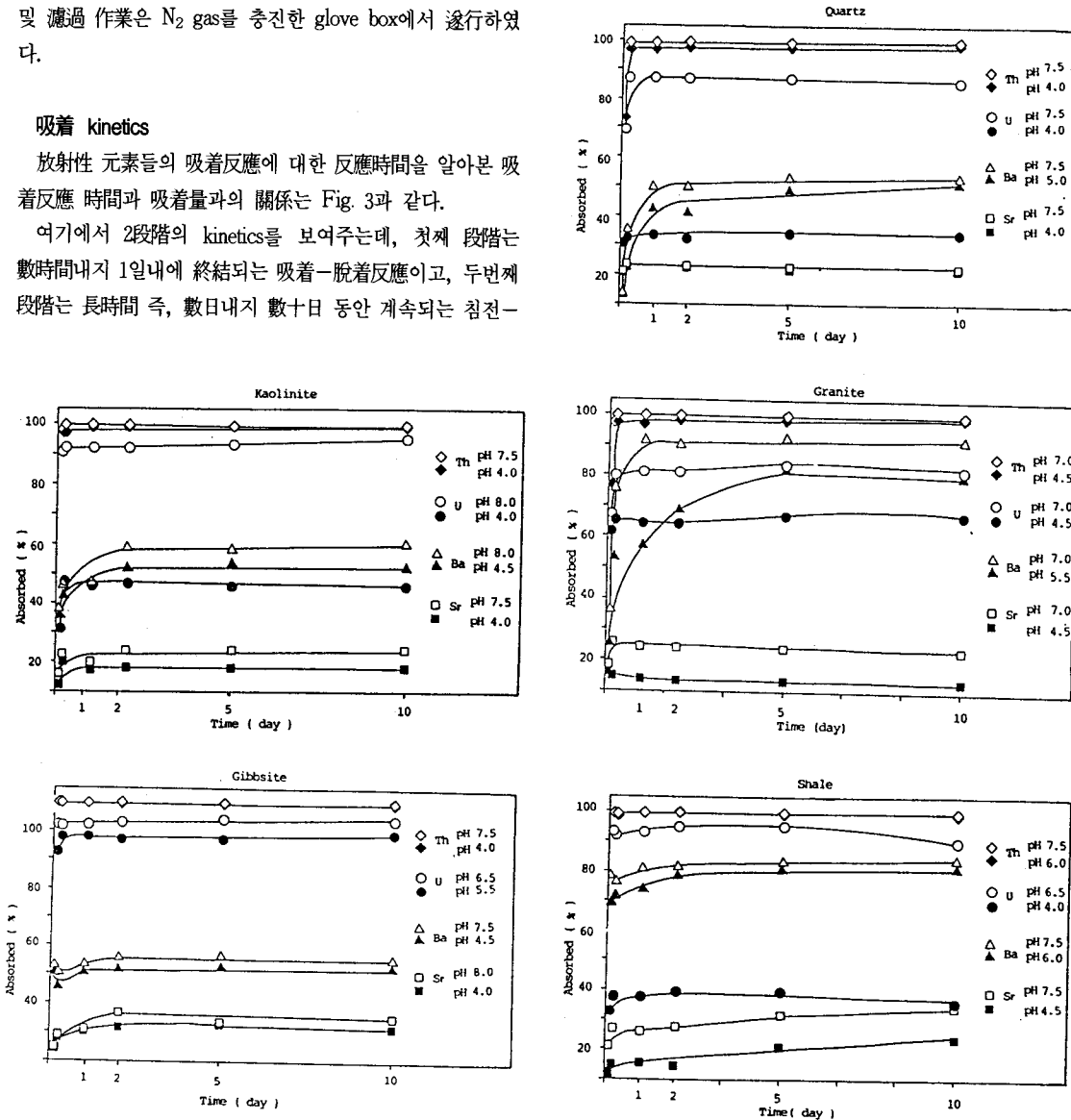


Fig. 3 Kinetics of U, Th, Ba, Sr adsorption on geological materials in 0.1M  $NaNO_3$  electrolyte solution.

pH 7.5를 比較할 때 pH가 높은 쪽에서 더 많은 吸着을 보여 주는 데 이는 높은 pH쪽이 表面電荷가 더 크기 때문인 것으로 생각된다. U은 5시간에서 1次反應이 終結되며 2次的인 平衡反應이 緩慢하게 進行되고 pH가 높은 쪽에서 1次反應이 더 빨리 終結됨을 發見했다. Sr은 pH 4.0은 5시간이 내에 1次反應이 終結하였으나 pH 8.0은 1일에서 安定된 것을 볼 수 있다. kaolinite도 Th에 대한 樣相은 gibbsite와 類似하고 pH에 대한 影響은 無視할 程度이며, 거의 完全吸着하였다. pH 4.0과 pH 8.0의 溶液을 比較할 때 pH 8.0에서 더 빠른 1次平衡反應의 終結이 觀察되었는데, 이는 pH 8.0의 表面電荷密度가 pH 4.0보다 크기 때문인 것으로 解釋된다. Ba은 1일까지 吸着量이 增加하였고, 1일 이후에 安定된 것을 볼 수 있으며, gibbsite보다는 吸着量이 많았고 pH가 높을수록 吸着量은 增加하였다. Sr은 1일 이후에 安定되었으며 pH 4.0과 pH 7.0을 比較할 때 吸着量의 差異가 없었다.

quartz는 gibbsite, kaolinite와 비슷한 樣相을 보이나 吸着量은 多少 낮다. 특히 U은 溶液의 pH에 의한 差異가 두드러지게 나타난다.

또한, granite에 의한 吸着에서 Th은 pH가 높은 것이 吸着量이 若干 높았으나, 모두 거의 100%에 가까운 흡착을 보였으며 특히 pH 4.5는 2시간과 5시간 사이에서 흡착량이 급격히 증가한 이후에 安定된 흡착을 보였다. Ba 흡착 정도는 單一鑛物에 비해 상당히 增加하였으며 pH 5.5는 5일까지도 吸着量이 계속 증가하였는데 이는 암석시료이므로 構造광물들이 複雜하여 吸着現象이 일정치않은 것으로 추정된다. pH 7.0 5시간에서 매우 增加하였다. Sr은 5시간 이후 모두 흡착량이 거의 變化가 없었고 pH가 높은 pH 7.0의 吸着量이 더 컸다.

shale은 Th에 대해서 거의 完全 흡착하며 2시간 이내에 安定되었다. Ba은 pH 6.0에서는 5시간에 일시적인 脫着現象을 보인 후 2일에서 安定化되었고 pH 7.5는 2일 이후 安定되었다. Sr은 5시간에서 2일까지 安定된 현상을 보이다가 시간이 증가할수록 점점 흡착량이 증가하였다. 이상의 결과로 볼 때 吸着反應 時間에 따른 흡착량의 變化는 吸着媒體의 양, 電解質濃度, 吸着媒體의 種類, pH의 變化 등에 따라 다르지만 一般적으로 數時間以內에 一次的인 吸着反應이 終結되고 二次的인 확산반응이 서서히 進行되는 것을 觀察할 수 있었다. 따라서 地下水의 移動이 확산에 의해서 이루어질 때는 漏出 放射性 元素의 오염범위가 극히 제한적일 것이고 地下水가 열극을 통해서 이동할 때는 각 지점의 地質媒體와의 접촉시간이 제한을 받음으로써 광범위한

移動이 발생될 것으로 사료된다.

### pH의 變化에 의한 影響

溶液의 pH가 變化하면 吸着媒體의 表面特性도 變化한다. 즉, 고체의 表面電荷密度가 달라진다. 따라서, 吸着되는 吸着量도 變化할 것이 豫想된다.

Fig. 3은 pH變化에 따른 여러가지 吸着媒體와 放射性 元素(U, Th, Ba, Sr)의 흡착량의 變化를 나타내는 그림이다. 이 그림은 1次平衡反應이 終結된 후인 5시간에서 1일이 경과된 후에 測定한 것들이다. 그림에서 먼저 Th은 모든 地質吸着媒體에 대해 pH3.5以上の 全範圍에서 거의 完全吸着이 이루어진 것을 알 수 있는데 이는 吸着媒體가  $pH_{zpc}$  이하에서는 陽의 電荷임에도 불구하고 이루어졌다. 이는 surface complexation site binding 理論으로 설명될 수 있는 現象이라고 생각된다. U은 gibbsite와 kaolinite에 대해 pH6.0까지 吸着량이 增加하다가 그 이후 pH값에서는 흡착량이 비슷하였고 quartz는 pH 6.5에서 급하게 증가를 하다가 pH 7.0 이상에서는 흡착량이 비슷하였다.

암석시료인 granite와 shale은 比較的 複雜한 樣相을 보여 주었다. Ba에 대한 單一鑛物의 흡착량은 비슷하고 전체적으로 pH가 증가함에 따라 그 양이 증가함을 알 수 있고 kaolinite의 變化가 가장 크다. 암석시료는 단일광물에 비해 흡착량이 많고 pH 5.5이상에서는 granite와 shale의 吸着량이 비슷하였다. Sr은 全般的으로 吸着량이 가장 적으며 단일광물인 gibbsite, kaolinite, quartz는 pH에 대한 變化가 거의 없었고, 암석시료들은 pH가 증가함에 따라 서서히 增加하였다. 이 결과로 볼 때 大體적으로 pH가 증가함에 따라 그 吸着量도 增加하며 U이 pH의 變化에 가장 민감하게 變化하고, Ba, Sr은 pH에 따른 變化가 미약하였다. Th은 pH에 관계없이 모든 地質媒體에서 完全 吸着되었다. 單一鑛物은 kaolinite > gibbsite > quartz 順으로 吸着량이 減少하고, 암석시료는 granite보다 shale의 吸着량이 많았다. 元素別로는 Th > U > Ba > Sr의 順으로 吸着량이 減少하였다.

### 比表面積의 效果

各 地質媒體에 대해 比表面積이 2배가 되도록 吸着媒體를 넣고 吸着反應實驗을 遂行하여 比表面積에 대한 효과를 알아보았다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 암석시료의 U와 Ba이 약간 不規則하지만 全般的으로 比表面積이 증가함에 따라 吸着량이 증가함을 알 수 있었다.

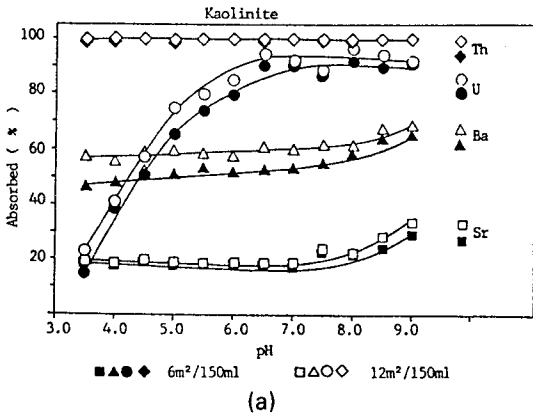
다만 처음에 實驗한 吸着媒體의 比表面積이 충분하였기 때문에 比表面積이 2배가 되어도 吸着量이 2배가 되는 것은 발견할 수 없었으나 比表面積과 吸着程度는 相互관계가 있음을 알 수 있다. 이러한 比表面積의 效果는 地下處分場 주변에 人工적인 충전재를 選定할 때에 고려해야 할 사항이라고 사료된다.

항이라고 사료된다.

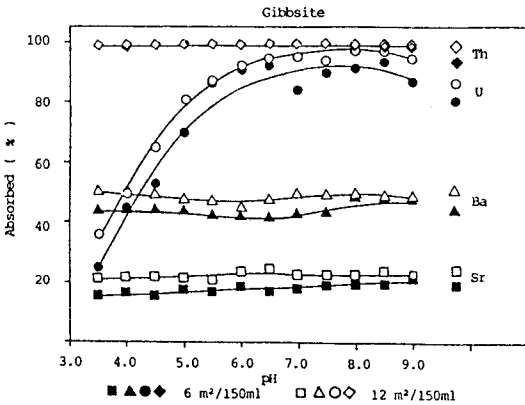
Competition의 效果

여러가지 방사성 원소들이 공존시에 放射性 元素의 吸着性을 觀察하기 위하여 하나의 地質媒體에 대해 各各  $10^{-6}M$  씩 U, Th, Ba, Sr을 함께 넣어서 吸着量을 測定하였다.

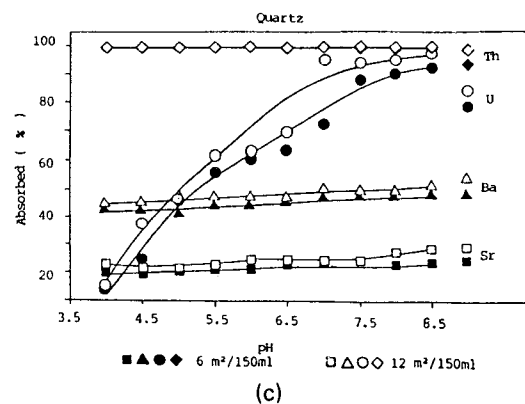
實驗 結果는 單一元素에 대한 實驗結果(金玉培, 羅椿基 (1988))와 별 차이가 없었는데, 이는 充分한 表面吸着可能 site가 存在하는 地質媒體에서의 放射性 元素의 移動중 減少는 本 研究에서 遂行한 濃度の 限界內에서는 多様な 元素들이 存在하여도 큰 影響이 없음을 알 수 있었다. 다만 brine과 같은 특수한 地下水에서는 地下水의 主成分 元素들의 存在에 의한 影響을 排除할 수 없을 것으로 思料된다. 따라서, 앞으로 吸着媒體의 量을 감소시키거나, 放射性 元素들의 量을 증가시키거나, 支持電解質의 濃度を 變化시켜서 이에 따른 變化樣相을 觀察해 볼 必要가 있다고 생각한다.



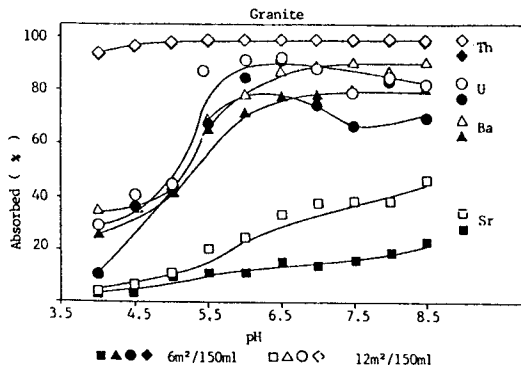
(a)



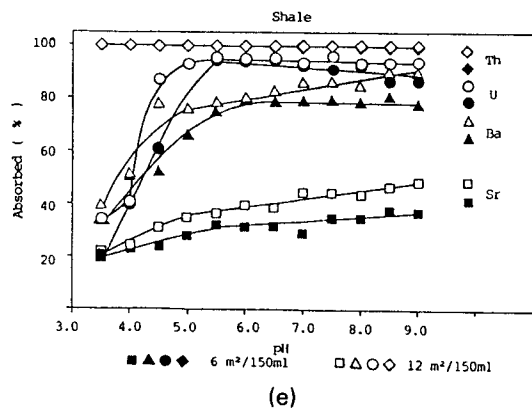
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 4 Adsorption of U, Th, Ba, Sr vs pH on geological materials in 0.1M NaNO<sub>3</sub> electrolyte solution under competition.

## 結 論

地下水에 溶存하는 放射性 元素들의 移動現象을 규명하기 위하여 여러가지 방사성 원소들이 공존시에 對象元素들의 地質媒體에 의한 吸着現象에 대한 實驗 및 結果를 考察하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

- 1) 여러가지 방사성 원소들이 공존할 때 吸着 kinetics는 두 단계이며, 첫번째단계는 수시간에서 1일에 이루어지며, 吸着量의 大部分을 吸着하고 둘째단계는 완만한 平衡反應을 한다.
- 2) 吸着程度는 地質媒體에 따라 差異가 있으며, shale > kaolinite > granite > gibbsite > quartz 順으로 減少하였다. 이는 陽이온 交換能力의 크기와 관계가 있음을 알 수 있었다.
- 3) 同一 地質媒體에 대해서 放射性 元素에 따라 吸着程度의 差異가 發見되었는데, Th > U > Ba > Sr 順으로 減少하며 이는 단일원소에 대한 결과와 같다(金玉培, 羅椿基(1988)).
- 4) 대체로 溶液의 pH가 높아질수록 吸着程度가 良好한데, 이는 漏出된 放射性 元素들의 溶液含量이 地下水의 pH變化에 의해서 變化가 可能함을 알 수 있다.
- 5) 여러가지 방사성 원소들이 공존시에 遂行한 結果, 단일원소의 조건과 큰 차이를 발견할 수 없었는데, 이는 地下水의 pH, 地質媒體의 특성, 放射性 元素들의 종류를 고려하면 될 것으로 사료된다.

## 참 고 문 헌

김옥배, 나춘기(1988) : 방사능원소들의 지질매체에서의 지구 화학적인 이동성에 관한 연구(방사성 동위원소의 폐기물 처리를 위한 기초연구). 대한광산학회, Vol. 25, p. 355-365  
 최 정, 외(1983) : 토양학 실험. 학문사

- Atkinson, R. J., et al.(1967): Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 71, No. 3, p. 550-558
- Berube, Y. G., De Bruyn, P. L.(1968): Adsorption at the rutile-solution interface. (I) Thermodynamic and experimental study. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 27, No. 2, p. 305-318
- Berube, Y. G., De Bruyn, P. L.(1968): Adsorption at the rutile-solution interface. (II) Model of the electrochemical double layer. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 28, p. 92-105
- Bolt, G. H.(1957): Determination of the charge density of silica sols. Journal of Physical Chemistry, Vol. 61, p. 1166-1169
- Davis, J. A., et al.(1978): Surface ionization and complexation at the oxide-water interface. (I) Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. Journal of Colloid and Interface Sci. Vol. 63, p. 480-499
- Davis, J. A., Leckie, J. O.(1978): surface ionization and complexation at the oxide-water interface. (II) Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. Journal of Colloid and Interface Sci., Vol. 67, p. 90-107
- Davis, J. A., et al.(1980): Surface ionization and complexation at the oxide-water interface. (III) Adsorption of anions. Journal of Colloid and Interface Sci. Vol. 74(1), p. 32-43
- Garrels, R. M., Christ, C. L.(1965): Solution, Minerals, and Equilibria. Freeman, Cooper and Company, p. 267-281
- Hsi, C-D.(1981): Sorption of uranium(VI) by iron oxides. Ph. D. thesis Colorado School of Mines.
- James, R. O., Healy, T. W.(1972): Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. (III) A thermodynamic model of adsorption. Journal of Colloid and Interface Sci., Vol. 40, p. 65-81.
- Langmuir, D.(1978): Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. Geochemica et Cosmochimica Acta, Vol. 42, p. 547-569
- Parks, G. A., de Bruyn P. L.(1962): The zero point of charge of oxides. J. Phys. Chem., Vol. 66, p. 967-973
- Yates, D. E., Healy, T. W.(1976): Mechanism of anion adsorption at the ferric and chromic oxide-water interface. J. Colloid Interface Sci., Vol. 52, p. 222-228