

## KURT 지하수에서 테크네튬의 용해도

김승수, 민제호\*, 백민훈

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

\*충남대학교 녹색에너지기술전문대학원, 대전시 유성구 대학로 79

nsskim@kaeri.re.kr

## 1. 서 론

핵분열생성물 중  $Tc^{99}$ 는 반감기가 매우 크며 ( $2.1 \times 10^5$ 년), 자연수 중에서  $TcO_4^-$ 로 존재하는 것으로 알려져 있다. 이  $TcO_4^-$ 는 용해도가 매우 클 뿐더러 음이온으로 존재하여 처분장 주변 암석에 잘 흡착하지 않을 것으로 예상되므로, 방사성폐기물 처분장에서 주요 관심핵종 중의 하나로 고려되고 있다. 그러나 원자가가 7개인  $TcO_4^-$ 는 환원성 지하수에서  $Tc(IV)$ 로 환원되어 용해도가 낮고, 흡착성이 증가하여 처분장에서 이동성이 낮을 수도 있다.

본 연구에서는 KURT(KAERI Underground Research Tunnel) 지하수에서  $TcO_2$ 의 용해도를 측정하였으며, 실험과 유사조건에서 지화학코드를 이용하여 계산한 용해도 및 외국의 문헌치와도 상호 비교하였다.

## 2. 실험 및 계산

## 2.1 용해도 실험

KURT 지하수에서  $TcO_2$ 의 용해도를 측정하기 위하여 Eckert & Ziegler Isotope Products로부터 구매한 ammonium pertechnetate에 아연분말을 넣어 환원시켜  $TcO_2$ 를 제조하였다. KURT 지하수에 hydrazine의 양을 다르게 소량 첨가한 용액들에  $TcO_2$ 를 넣었다. 12, 26, 35일 경과한 다음, 각 용액들의 상등액을 취하여  $0.02 \mu m$  공극크기를 갖는 polyethersulfone 필터로 여과하였다. 여과된 시료용액은 용기벽에 테크네튬의 흡착을 막기 위하여 고순도 질산 1방울을 적가한 후 LSC(Liquid Scintillation Counter)로 분석하였다. 용해되어있는 이온들의 농도 조건에서  $10^{-7} \sim 10^{-9}$  mol/L 테크네튬의 화학종을 PHREEQC와 Visual MINTEQ 코드를 이용하여 계산하였다. KURT 지하수에 용해되어 있는 이온들의 농도를 Table 1에, 계산에 사용된 열역학상수를 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Constitutes in the KURT GW.

Ion species	Concentration (mol/L)
Na	$7.6 \times 10^{-4}$
K	$7.0 \times 10^{-6}$
Ca	$4.3 \times 10^{-4}$
$CO_3+HCO_3$	$6.5 \times 10^{-3}$
Cl	$6.1 \times 10^{-5}$
S	$2.2 \times 10^{-4}$
F	$1.8 \times 10^{-4}$
Si	$1.5 \times 10^{-3}$
Fe	$9.0 \times 10^{-7}$

Table 2. Thermodynamic constants of technetium.

Reaction	Log K
$TcO_4^- + 4H^+ + 3e^- = TcO(OH)_2 + H_2O$	-29.4
$TcO(OH)_2 + H^+ = H_2O + TcO(OH)^+$	2.5
$TcO(OH)_2 + H_2O = H^+ + TcO(OH)_3^-$	-10.9
$TcO(OH)_2 + CO_3^{2-} + 2H^+ = TcCO_3(OH)_2 + H_2O$	19.3
$TcO(OH)_2 + CO_3^{2-} + H^+ = TcCO_3(OH)_3^-$	11
$2H^+ + TcO(OH)_2 = TcO^{2+} + 2H_2O$	3.87
$TcO^{2+} + 3H_2O = 3H^+ + TcO(OH)_3^-$	-14.9
$TcO^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O = TcCO_3(OH)_2$	15.25
$TcO^{2+} + CO_3^{2-} + 2H_2O = TcCO_3(OH)_3^- + H^+$	6.95
$TcO^{2+} + 3H_2O = TcO_4^- + 6H^+ + 3e^-$	-33.43
$TcO_2 \cdot 1.6H_2O(s) + H^+ = TcO^{2+} + 2.6H_2O$	4.4

## 3. 결 과

환원전위가  $Eh = -0.2 \sim -0.4$  V 조건에서 얻은 본 실험결과를 타문헌값들과 비교하였다 (Fig. 1). 이 그림에서 보는 바와 같이 중성 pH영역(6~8.5)에서  $Eh$ 가  $-0.1$  V 이하인 용액에서  $TcO_2$ 의 용해도는  $5 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-9}$  mol/L 영역의 값을 갖는 것으로 나타났다.  $TcO_2$ 는 수용액중에서  $TcO_2 \cdot xH_2O$ 로 수화되는데, 이 경우 x의 값이 1.6부근의 값을 갖는 것으로 알려져 있다. 테크네튬의 용해도는 중성 및 약염기 조건에서 산화환원전위가  $Tc(IV)$ 를 유지할 경우, 지하수의 조성 및 pH의 영향을 크게 받지 않는 것으로 알려져 있다.

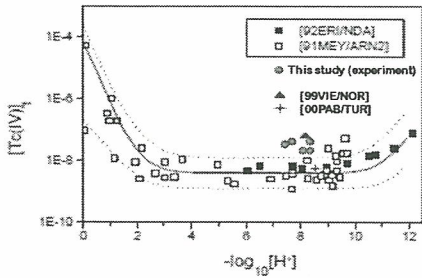
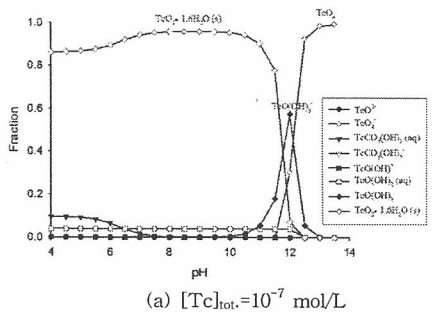
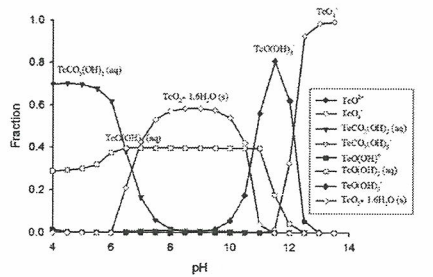


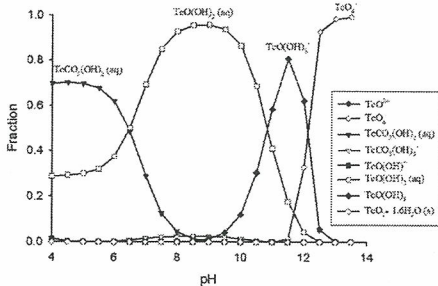
Fig. 1. Solubilities of technetium in the reducing groundwater.



(a)  $[Tc]_{tot} = 10^{-7}$  mol/L



(b)  $[Tc]_{tot} = 10^{-8}$  mol/L



(c)  $[Tc]_{tot} = 10^{-9}$  mol/L

Fig. 2. Major aqueous technetium species in the KURT groundwater at Eh=-0.35V. The species were calculated with a Visual MINTEQ code.

Visual MINTEQ 코드를 이용하여 테크네튬의 농도에 따른 용액중 화학종들의 분포와  $TcO_2 \cdot 1.6H_2O(s)$ 의 테이터를 이용하여 용해도를 계산한 결과를 각각 Fig. 2 와 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림들로부터 KURT와 같이 중성 및 약염기 영역의 pH를 갖는 화강암 지하수의 경우, 주 용해 화학종이  $TcO(OH)_2$ 로 예상되며, pH 10 이상에서는  $TcO(OH)_3^-$ 가 주용해 화학종으로 나타났다. 그러나 용액중 농도가 pH 12 이상과 같이 강한 염기용액에서는  $TcO_4^-$ 가 Tc(IV)로 환원되는 전위값이 매우 낮아서 테크네튬이 Tc(VII)로 존재하여 용해도가 증가하는 것으로 알려져 있다.

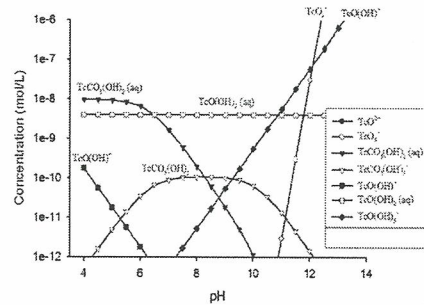


Fig. 3. Major aqueous technetium species and solubilities of  $TcO_2 \cdot 1.6H_2O$  in the KURT groundwater condition at Eh=-0.35V.

#### 4. 결론

6~8.5 pH영역에서 Eh가 -0.2 V 이하인 화강암 지하수에서  $TcO_2$ 의 용해도는  $5 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-9}$  mol/L 영역의 값을 갖는 것으로 나타났다. 이 pH 영역에서 주 용해화학종이  $TcO(OH)_2$ 로 예상되지만, pH 10~12와 pH 12 이상에서는 각각  $TcO(OH)_3^-$ 와  $TcO_4^-$ 가 주용해 화학종으로 나타났다.

#### 5. 참고문헌

[1] Pilkington, N. J., *J. Less-Common Met.*, 161 (1990) 203 - 212.