

환원조건에서 플루토늄의 가수분해 화학 거동

조혜륜*, 정의창, 차완식

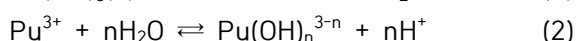
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*hrcho@kaeri.re.kr

1. 서론

고준위 방사성 폐기물의 처분 안전성 평가를 위하여 방사성 원소의 유출 양 (농도) 및 이동성에 대한 정확한 예측이 필요하다. 처분 환경 조건에서 플루토늄의 이동성을 정확하게 예측하기 위하여 플루토늄이 관여된 반응의 열역학 상수 및 메카니즘에 대한 정보가 필수적이다[1]. 일반적으로 수용액 상에서 용존 플루토늄 농도를 조절하는 고체상으로 $\text{PuO}_2(\text{s})$ 를 고려한다. 이 화합물은 용해도가 매우 낮아 처분 환경에서 안정하게 존재하는 경우, 플루토늄의 이동성을 크게 감소시킬 것으로 예상된다. 그러나 지하 처분 환경에 존재하는 다양한 환원성 물질들이 $\text{Pu}(\text{IV})$ 을 $\text{Pu}(\text{III})$ 로 환원시킬 수 있기 때문에 환원 조건에서는 $\text{PuO}_2(\text{s})$ 의 용해도곱 상수를 이용하여 예측된 양보다 용존 플루토늄 농도가 증가하게 된다[2]. 따라서 $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ 의 용해도곱은 지하 처분 환경에서 용존 플루토늄의 최대 농도를 예측하기 위한 필수 정보이다. 그러나 현재까지 보고된 $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ 의 용해도곱 상수는 신뢰도가 낮다. 이는 실험실 조건에서 $\text{Pu}(\text{III})$ 의 산화상태를 유지하는데 어려움이 있기 때문이다. 현재까지는 $\text{Fe}(\text{0})$ 을 환원제로 사용하여 측정된 값이 국제적으로 통용되는 유일한 실험 결과이다[3].

이 논문에서는 $\text{Pu}(\text{III})$ 의 환원 상태를 유지하기 위하여 전기적인 방법을 사용하였다. 수소 이온의 환원반응이 진행될 정도의 강한 환원분위기를 유지하면서 플루토늄 농도 및 pH가 다른 시료를 제조하였다. 흡수분광법 및 레이저유도 파열검출법(LIBD, Laser-Induced Breakdown Detection)을 이용하여 $\text{Pu}(\text{III})$ 가수분해 화학종의 형성반응 및 $\text{Pu}(\text{III})$ 가수분해 콜로이드 형성 반응을 관찰하였다. 반응 (1)에 대한 용해도곱($*K'_{sp}=[\text{Pu}^{3+}]/[\text{H}^+]^3$)을 반응 (2)의 형성상수($*\beta_n=[\text{Pu}(\text{OH})_n^{3-n}]/[\text{Pu}^{3+}][\text{H}^+]^n$, $n \leq 3$)를 고려하여 결정하였다. 보고된 $\text{Pu}(\text{III})$ 및 $\text{Am}(\text{III})$ 의 가수분해 화학종 형성상수를 이용하였다.



2. 본론

2.1 실험

2.1.1 플루토늄 시료

$\text{PuO}_2(\text{Pu-242 } 99.93\%, \text{ ORNL, USA})$ 에 HF를 소량 함유한 진한 HNO_3 용액을 가하고, 증발건고 방법으로 용해하였다. HCl 매질에서 음이온교환수지법을 이용하여 Pu-241의 베타붕괴에 의하여 생성된 소량의 Am-241을 제거하였다. 증발건고 방법으로 플루토늄 용액의 매질을 HClO_4 로 변경하고, 전기환원으로 $\text{Pu}(\text{III})$ 용액을 준비하였다. 플루토늄 농도는 액체섬광계수기(LSC, Liquid Scintillation Counter)를 이용하여 측정하였다.

플루토늄의 농도가 서로 다른 (0.01 - 0.5 mM) 시료를 산성 조건(이온세기 0.1 M Na/HClO_4)에서 제조하였다. 전기분해장치를 이용하여 시료 내 수소 이온의 환원반응($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2(\text{g})$)을 진행시켜 플루토늄 시료의 pH를 증가시켰다(전기량 적정법, coulometric titration). 일정량의 환원반응을 진행시킨 후 전기량 적정을 멈추고, 시료의 일부를 밀봉 가능한 흡수분광용 셀에 담았다. 시료의 pH, 산화환원전위, 흡수스펙트럼, LIBD 신호 등을 측정하였다. 플루토늄 가수분해 콜로이드가 생성된 시료는 여과법(Ultrafiltration, 10kD amicon filter)으로 고체상을 분리한 후 용존 플루토늄의 농도를 측정하였다.

2.1.2 전기분해장치

산소 및 이산화탄소의 영향을 배제하기 위하여 전기분해장치는 아르곤 가스로 채워진 글로브박스(glove box) 안에 설치하였다. 작업(working) 및 보조(auxiliary) 전극으로 백금 망을 사용하였다. 포화 KCl 용액에 담긴 Ag/AgCl 도선을 기준 전극(reference electrode)으로 사용하였다. 기준 및 보조 전극을 0.1 M NaClO_4 용액을 채운 석영관(끝단: Vycor)에 넣어 플루토늄 용액과 분리하였다. 각 전극을 일정전위(Potentiostat)에 연결하여 정전압법 또는 정전류법을 이용하여 플루토늄 및 수소이온 환원반응을 진행하였다.

2.2 결과 및 논의

2.2.1 Pu(III) 가수분해 화합물의 용해도

전기량 적정법을 이용하여 일정한 플루토늄 농도를 유지하면서 시료의 pH를 변화시키고, 흡수분광법을 이용하여 용존 플루토늄 화학종을 규명하였다. pH가 증가하여 가수분해 화학종이 생성됨에 따라 Pu(III)의 흡광세기는 감소한 반면, Pu(III) 표준 용액(0.1 M HClO₄)의 흡수 특성과 비교하여 최대흡수 파장 및 띠 너비의 변화는 관찰되지 않았다. Pu(III) 표준 용액의 흡수특성(601 nm 에서 몰흡광계수, 37.2 M⁻¹cm⁻¹)을 이용하여 결정한 Pu(III) 농도를 Fig. 1에 원부호로 나타내었다. 붉은색 화살표로 표시한 시료([Pu] = 50 μM, pH 6.3)의 경우 침전물은 생성되지 않고, Pu³⁺ 및 Pu(OH)²⁺ 화학종이 각각 94 및 6%로 공존할 것으로 예상된다. 이 때 계산에 사용된 형성상수는 log*β₁' = -7.54 (Pu), log*β₂' = -16.23 (Am) 및 log*β₃' = -27.45(Am)이다[4]. 그러나 흡수스펙트럼 측정 결과 36.8 μM(총 농도의 74%)의 Pu(III)만 존재한다는 것이 확인되었다. 침전물이 형성되지 않았고, 다른 플루토늄 산화상태(Pu(IV), Pu(V) 및 Pu(VI))에 의한 흡광도도 관찰되지 않았다. 따라서 100% 용존 Pu(III) 화학종만 존재한다고 가정할 수 있고, 측정된 흡광도는 Pu³⁺ 이온에 의한 흡수라고 판단하였다. Pu(III) 가수분해 화학종이 형성됨에 따라 흡광도가 감소되었고, 기존에 보고된 가수분해 화학종 형성상수가 과소평가되었을 가능성이 있는 것으로 보인다.

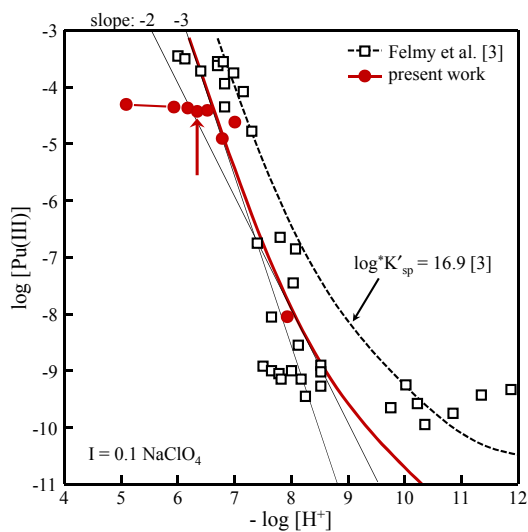


Fig. 1. Comparison of the experimentally determined solubility curve with the reported data.

실험 결과로부터 추정된 용해도 곡선을 Fig. 1에 붉은 선으로 나타내었다. 용해도 곡선을 추정하기 위하여 반드시 가수분해 화학종 형성상수가 필요하다. 신뢰도가 낮음에도 불구하고 기존의 보고된 값을 그대로 사용하였다. 기울기가 -3 또는 -2인 직선을 실선으로 나타내었다. 이는 가수분해 화합물 침전과 평형을 이루고 있는 주된 용존 화학종이 각각 Pu³⁺ 또는 Pu(OH)²⁺임을 의미한다. 기존에 보고된 유일한 용해도곡인 참고문헌 [3]의 결과와 비교하여 30배 정도 낮은 용해 특성 결과를 얻었다.

3. 결론

환원조건에서 Pu(III) 가수분해 반응 특성을 보고하였다. 전기적으로 환원 분위기를 조절하여 실험한 결과는 기존의 열역학 상수와 유의미한 차이를 보인다. 지하 처분 환경에서 Pu(III) 가수분해 화합물의 화학 거동을 명확하게 이해하기 위하여 가수분해 화학종 형성상수 자료의 신뢰도를 높이는 추가적인 연구가 필요하다.

4. 감사의 글

이 연구는 미래창조과학부 원자력연구개발기금의 지원을 받아 수행하였다(2012M2A8A-5025924).

5. 참고문헌

- [1] A. B. Kersting, "Plutonium Transport in the Environment", *Inorganic Chemistry*, 52, 3533-3546 (2013).
- [2] D. Rai, Y. A. Gorby, J. K. Fredrickson, D. A. Moore and M. Yui, "Reductive Dissolution of PuO₂(am): The Effect of Fe(II) and Hydroquinone", *Journal of Solution Chemistry*, 31(6), 433-453 (2002).
- [3] A. R. Felmy, D. Rai, J. A. Schramke and J. L. Ryan, "The Solubility of Plutonium Hydroxide in Dilute Solution and in High-Ionic-Strength Chloride Brines", *Radiochimica Acta*, 48, 29-35 (1989).
- [4] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, M. H. Rand, "Chemical thermodynamics Vol. 5: Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium.", Elsevier, North-Holland, Amsterdam (2003).