

형성엔탈피 정보를 이용한 우라늄 광물의 장기 거동 예측 방법

박태진*, 백민훈

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*etjpark@kaeri.re.kr

1. 서론

방사성폐기물 처분과 관련한 연구개발 분야에서 방사성폐기물은 오랜 시간이 경과하면 결국 처분장에 유입된 지하수와 접촉하고, 용해된 방사성 핵종들은 지하수 흐름을 따라 주위 매질과의 상호반응을 하며 유출될 것으로 예상된다. 지하수에 용해된 방사성 핵종들의 이동은 주어진 조건에 따른 핵종의 용해도와 핵종과 다양한 고체 매질과의 반응에 의해 영향을 받게 된다[1]. 이러한 방사성 핵종들의 이동 특성 및 장기적인 거동을 이해 및 해석하고 평가하는 것은 방사성 핵종의 유출에 대해 그 처분장 시스템의 장기적인 안전성을 평가하고 그 평가의 신뢰도를 높이는 데 반드시 필요하다.

방사성물질 중 우라늄은 가장 대표적인 관심 고준위 핵종들 중 하나이며, 수용액에서 다양한 화학종으로, 그리고 고체상에서 다양한 광물상으로 존재한다. 따라서 우라늄의 장기거동을 예측하고 평가하기 위해선, 우라늄이 어떠한 화학종 및 광물상으로 존재하는지 아는 것이 매우 중요하다. 이는 주어진 조건에서 우라늄의 상대적인 안정성을 비교 및 평가하여 알아낼 수 있으며, 이를 위해서는 물질에 대한 기초적인 정보인 열역학적 정보가 반드시 필요하다. 한국원자력연구원에서는 이러한 우라늄의 화학종 및 광물상의 장기거동을 이해하고 해석하기 위한 연구를 수행하고 있다[2].

본 연구에서는 고체상(예: 단일암반, 침전물 등)에서 우라늄의 장기 거동을 해석하고 예측하기 위해 우라늄 광물의 상대적인 안정성을 평가하는 방법을 소개하였다. 이를 위해 우라늄 광물에 대해 주어진 조건(예: 표준조건, 즉 25°C, 1기압)에서 형성엔탈피와 같은 열역학 정보가 필요하다. 따라서 우라늄 광물의 형성엔탈피를 구하기 위한 실험적 방법, 즉 고온용융염 칼로리미터를 활용하여 drop solution 엔탈피를 측정하고 그 측정값을 적절한 열화학주기(thermochemical cycle)에 적용하여 관심 물질의 형성엔탈피를 구하는 방법을 보였다. 아울러, 원자력연구원 내 연구시설인 KURT 조건에서 존재하는 것으로 알려진 우라늄 4가 광물인 코핀

석(coffinite, $USiO_4$)을 예로 들어 우라늄 거동을 예측하고자 하였다.

2. 본론

2.1 고온용융염 칼로리미터

Fig. 1에 나타낸 것처럼 고온용융염 칼로리미터는 Tian-Calvet 타입의 twin microcalorimeter에 기초하고 있다. 이 장비는 thermocouple의 thermopile이 연속적으로 둘러진 두 개의 챔버로 구성되었고, 운영 온도는 주로 600 에서 900 °C 이다. 이는 시료가 녹는 용액으로 역할을 하는 용융염 조건을 제공하기 위함이다. 이러한 용융염 용액은 강산, 강염기 등에 녹지 않는 시료들(예를 들면, 원자력연료/재료, 방사성폐기물, 암석, 광물 등)을 녹일 수 있기 때문에 일반적인 칼로리미터로는 제공할 수 없는 정보를 제공할 수 있다.

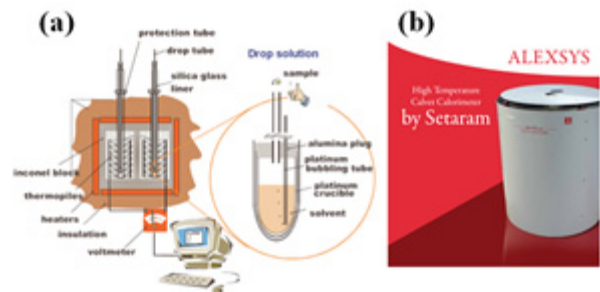


Fig. 1. (a) Schematics of high-temperature oxide melt solution calorimetry, (b) image of a commercial high-temperature oxide melt solution calorimeter.

2.2 열화학주기(thermochemical cycle)

Fig. 2에 열화학주기를 이용하여 관심물질, 즉 $BaTiO_3$ 등과 같은 ABO_3 type의 perovskite 상에 대한 형성엔탈피를 구하는 방법을 나타내었다. (1), (2), (3)은 위 고온용융염 칼로리미터 실험을 통해 측정된 값으로 ABO_3 , AO , BO_2 등의 시료를 떨어뜨릴 때(drop) 측정된 엔탈피이다. 이를 drop solution enthalpy (ΔH_{ds})라 한다. (4)는 ABO_3 가 자연계에서 AO 와 BO_2 의 반응을 통해 형성되는

식으로서, 열화학주기에 의해 $\Delta H(2) + \Delta H(3) - \Delta H(1)$ 의 계산을 통해 얻어진다.

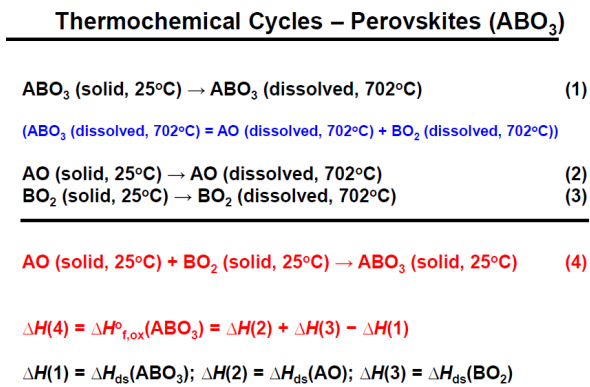


Fig. 2. A representative thermochemical cycles for perovskites (ABO₃).

2.3 코핀석(coffinite, USiO₄)의 장기거동 예측

코핀석은 중요한 우라늄 4가 광물로 uraninite (UO₂)에서 변형된 광물로 알려져 있다. 그러나 코핀석은 합성연구 등의 어려움으로 인해 필요한 열역학적 자료가 구축되지 못했었다. 최근 영국과 미국 연구자 간 협력연구를 통해 고온용융염 칼로리미터를 활용하여 얻은 정보에 의하면 코핀석은 UO₂ (uraninite)와 SiO₂ (quartz)의 mixture에 비해 열역학적인 관점에서 준안정적(metastable)이다[3]. 이를 수식으로 나타내면 다음과 같다: UO₂ + SiO₂ → USiO₄, $\Delta H_{f,ox} = 25.6 \pm 3.9$ kJ/mol.

이 열역학정보를 통해 우라늄 4가 광물의 장기거동을 평가하면 SiO₂가 풍부한 환경에서 UO₂는 USiO₄로 alteration이 일어나지 않고 UO₂로 존재할 것을 예상할 수 있다. 하지만, KURT 암석시료에서 USiO₄ 광물상이 발견되었다[4]. 이는 국외 Cigar Lake의 ore zone에서 USiO₄가 발견되고 우라늄 용해도를 제어하는 대표 광물상으로 연구된 것과 매우 유사하다. coffinite가 형성되는 반응을 coffinitization이라 하는데, 이를 만족하고 KURT 환경에서 coffinite 광물상의 존재를 설명하는 기작은 다음과 같다: Uraninite가 수용액에 용해되면서 U(VI)로 산화되고(이는 NOM, 즉 naturally occurring matter를 통해서도 가능하다) silica-rich 한 환경, 환원조건에서 coffinitization을 통해 coffinite를 형성하는 것으로 판단된다.

3. 결론

고체상(solid-state)에서의 우라늄의 장기거동을

예측하기 위해 우라늄광물의 상대적 안정성을 비교하는 방법을 소개하였다. 이를 위해 반드시 필요한 광물상의 형성엔탈피 정보를 구할 수 있는 실험적 방법인 고온용융염 칼로리미터의 측정방법 역시 소개하였다. 아울러, 국내 KURT 조건에서 존재하는 우라늄 4가 광물인 코핀석(coffinite)을 예로 들어 그 장기거동을 예측하였다. 관련 연구는 코핀석 외의 우라늄 광물들과 보다 광범위하게 우라늄 외의 핵종들에 적용이 가능하며 관심 광물들의 상대적인 안정성을 평가하는데 큰 도움이 될 것으로 예상된다.

4. 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 원자력연구개발사업(No. 2012M2A8A5025589)의 일환으로 연구비를 지원받아 수행되었습니다.

5. 참고문헌

[1] Kim, J.-I., *Nucl. Eng. Technol.* 38(6), 459-82 (2006).

[2] Jung, J.; Park, T.-J. et al., *KAERI/RR-3892/2014*.

[3] Guo, X. et al., *Proc. Nat. Acad. Sci.* 112, 6551 (2005).

[4] Park, T.-J. et al., in preparation.