

방향족유기산이 산화물의 U(VI) 흡착에 미치는 영향

박경균, 조혜륜, 정의창, 김원호, 지광용

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

nkkpark@kaeri.re.kr

1. 개요

유기 및 무기 리간드는 수용액상에서 U(VI)와 UO_2LF_q ($q=1$ 내지 3) 또는 UO_2L_2F 와 같은 삼성분 착물(L=carbonate, oxalate 또는 picolinate)을 생성한다[1]. 광물질 계면에서도 삼성분 표면착물을 생성하여 흡착에 영향을 미친다. 인산은 UO_2^{2+}/Al_2O_3 계에서 삼성분 표면착물을 생성하여 흡착을 크게 증진시킨다[2]. 같은 이유로 인산은 U(VI)/ferrihydrite 계에서도 '낮은 pH 흡착면'과 '높은 pH 흡착면'의 흡착면 pH를 낮추지만 humate는 '낮은 pH 흡착면'의 pH만 낮춘다[3]. U(VI)/goethite(sand) 계의 경우에, 낮은 pH에서는 $\equiv Fe-PO_4-UO_2$ 의 삼성분 표면착물을, 알칼리 영역에서는 $(\equiv FeO_2)-UO_2$ 의 이성분 표면착물을 형성한다. 계속 pH가 증가하면 U(VI)- PO_4 또는 U(VI)-OH- PO_4 의 수용성 착물을 생성한다[4]. U(VI)/진흙광물 계에서 항상 전하를 띠고 있는 표면 결합자리에서는 외부권 착물생성에 의해, 그리고 pH에 따라 표면 전하량이 변하는 면자리(edge sites)에서는 내부권 착물생성에 의해 흡착이 이루어진다[5]. 삼성분 표면착물을 이룰 때 외부권 및 내부권 착물이 생성될 수 있다[6]. 이와 같이 리간드는 U(VI)의 흡착 메커니즘에 영향을 미친다. 본 연구에서는 흡착면 pH가 서로 다른 몇 가지 산화물(TiO_2 , SiO_2 및 Al_2O_3)의 U(VI) 흡착에 미치는 방향족 유기리간드(salicylate 및 picolinate)의 영향을 측정하고, 그 결과를 삼성분 표면착물 생성으로 설명하였다.

2. 실험

산화물 농도 = 20 g/L, 가해진 U(VI) 농도 = 0.1 mM, 가해진 리간드 농도 = 0.5 mM, 이온강도 = 0.1 M($NaClO_4$), 평형온도 = 25 °C, 그리고 Ar 분위기에서 용액의 pH를 변화시켰다. 평형상태에서 용액 중에 존재하는 U(VI) 및 리간드의 농도를 측정하고 흡착율(= 흡착으로 제거된 농도/가해진 농도)을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

유기리간드가 존재하지 않을 때, TiO_2 , SiO_2 그리고 Al_2O_3 의 U(VI) 흡착에 대한 흡착면 pH는 각각 pH 2.7, 3.9 및 6.0에서 나타났다(그림 1 참조). 흡착면 pH가 높은 Al_2O_3 계면에서는 표면침적의 가능성도 있다.

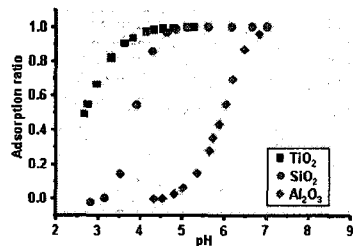


Fig. 1. U(VI) adsorption in the absence of ligand.

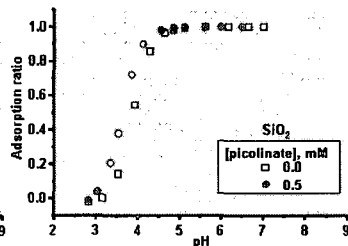


Fig. 2. Picolinate effect on U(VI) adsorption onto SiO_2 surface

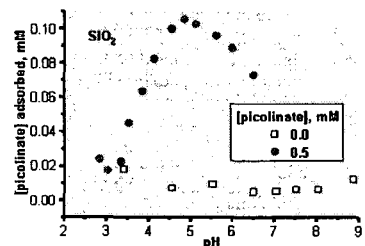


Fig. 3. U(VI) effect on picolinate adsorption onto SiO_2 surface

Salicylate 존재는 금속성이 강한 원소로 이루어진 TiO_2 및 Al_2O_3 계면에 대해서 U(VI)의 흡착면 pH를 각각 0.2 및 0.5 정도씩 증가시켰으나 SiO_2 계면에 대해서는 큰 영향을 주지 못하고 흡착면 pH보다 높은 pH에서만 흡착을 약간 감소시켰다. pH 변화에 따른 salicylate의 흡착이 TiO_2 의 경우에는 낮은 pH에서 더 크며, SiO_2 의 경우에는 pH의 영향을 적게 받았으며, Al_2O_3 의 경우에는

오히려 높은 pH에서 더 크게 나타났다. Salicylate는 낮은 pH에서 물에 대한 용해도가 크지 못하므로 소수성 추출에 의해 고체 계면에 흡착할 수 있다. 이와 같은 원인에 의해 TiO_2 계면에 대해서는 pH 증가에 따라 U(VI)의 흡착이 증가함에도 불구하고 salicylate의 흡착은 오히려 감소하였다. SiO_2 의 경우에는 실험조건에서 1:1 착물을 가장 많이 형성하는 pH 5 부근에서 salicylate 존재가 U(VI) 흡착을 약간 증가시키기는 했으나, 그 영향은 매우 작으며, salicylate의 흡착도 pH의 영향을 거의 받지 않았다. 이것은 U(VI) 이온과 표면의 상호작용이 U(VI)-salicylate 착물과 표면의 상호작용보다 더 강하다는 것을 나타낸다. Al_2O_3 의 경우에는, salicylate의 존재가 흡착면 pH를 증가시키므로써 수용성 U(VI)-salicylate 착물 생성에 의한 방해를 시사하고 있으나 salicylate의 흡착이 U(VI)의 경우와 마찬가지로 pH에 따라 증가하므로써 $\equiv Al-O-U(VI)-L(L=salicylate)$ 과 같은 삼성분 표면착물이 생성되었을 가능성도 보이고 있다. 또한 salicylate(H_2L)가 U(VI)의 흡착과 무관하게 Al_2O_3 계면에 흡착하여 $\equiv Al-LH$ 또는 $\equiv Al-L^-$ 와 같은 표면착물을 형성했을 수도 있다.

리간드가 picolinate일 때, 금속성이 강한 원소로 이루어진 TiO_2 및 Al_2O_3 산화물 계면에 대해서는, salicylate의 경우와 마찬가지로, U(VI)의 흡착면 pH가 각각 0.2 및 0.7 정도씩 증가하였으나 SiO_2 계면(그림 2 참조)에 대해서는 오히려, salicylate의 경우와 다르게, 흡착면 pH가 0.2 정도 낮아졌다. Picolinate 존재가 TiO_2 와 Al_2O_3 계면에서의 U(VI) 흡착을 방해한 것은 수용성 착물 생성 때문이다. 반면에 SiO_2 계면에서는 picolinate 존재가 흡착면 pH 값을 감소시키므로써 $\equiv Si-O-U(VI)-L$ 의 삼성분 표면착물이 생성되었으며, picolinate가 관여하는 삼성분 표면착물이 picolinate가 관여하지 않는 표면착물보다 더 안정할 수 있음을 나타내고 있다. Picolinate 흡착은 U(VI)이 존재하지 않으면 측정된 pH 범위에서 무시할 수 있으나 U(VI)이 존재하면 크게 증가하였으며(그림 3 참조), pH에 의존하였다. pH가 증가할 때, picolinate는 U(VI)과 마찬가지로 pH 3 정도에서 흡착이 증가하였으며, U(VI)의 흡착율이 1에 가까워지는 pH 4.8에서 최대값을 나타내었다. 계속해서 pH가 증가하면 U(VI)의 정량적인 흡착상태는 유지되었으나 picolinate 흡착은 감소했다. 이 현상은 pH에 따른 화학종 변화로 설명할 수 있다. pH가 5보다 낮을 때는 pH 증가에 따라 U(VI)-picolinate 착물의 분포가 증가하지만, 그 이상에서는 pH가 증가하면 U(VI)의 가수분해 화학종 분포가 증가하면서 U(VI)-picolinate 착물의 분포는 감소한다. 이것은 pH가 증가하여 4.8이 될 때까지는 $\equiv S-O-U-L$ 의 삼성분 표면착물 생성에 의해 흡착이 증가하지만, 그 이상에서는 picolinate가 관여하지 않는 $\equiv S-O-U-OH$ 또는 $\{\equiv S-O\}_2-U$ 표면착물 생성에 의해 흡착이 증가하는 것을 나타낸다.

4. 결론

U(VI)의 흡착반응에 대하여, 유기리간드가 미치는 영향은 산화물 종류에 따라 다르며 더욱이 유기리간드의 종류에 따라서도 다르게 나타났다. Salicylate와 picolinate의 착물생성 반응은 모든 산화물(SiO_2 , Al_2O_3 및 TiO_2) 계면에서의 흡착반응과 경쟁하여 흡착을 감소시켰지만 picolinate일 때는 SiO_2 계면에서만 삼성분 표면착물을 생성하여 흡착을 증진시켰다.

참고문헌

- [1] W. Aas, et. al., Radiochim. Acta **82**, 77 (1998).
- [2] G. Zhijun, et. al., Radiochim. Acta **94**, 223 (2006).
- [3] T.E. Payne, et. al., Radiochim. Acta **74**, 239 (1996).
- [4] T. Cheng, et. al., Environ. Sci. Tech. **38**, 6059 (2004).
- [5] E.A. Hudson, et. al., Clay Clay Minerals **47**, 439 (1999).
- [6] B.C. Bostick, et. al., Soil Sci. Soc. Am. J. **66**, 99 (2002).