

## 몬토릴로나이트 영구음전하자리의 Eu(III) 및 Cu(II) 이온 흡착거동 비교

박경균, 정의창, 박양순, 최광순, 김종구, 박순달

한국원자력연구원, 305-353 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

nkkpark@kaeri.re.kr

### 1. 서론

진흙광물은 흙이나 점토질암 등의 주성분으로서 금속(수)산화물들을 부수광물로 함유하고 있으며 엽상규산염류로 분류된다. 1:1 또는 2:1 비율의 층을 형성하고 있는  $\text{SiO}_2/\text{OH}$  사면체판과  $\text{Al}(\text{OH})_{6/2}$  팔면체판에서 Si(IV) 또는 Al(III) 원소가 서로 다른 산화수의 원소에 의해 치환되면 영구음전하자리가 생성된다. 한편, 모서리에 존재하는 수산기(실라놀 또는 알루미늄 작용기)는 높은 pH에서 양성자가 이탈함으로써 음전하자리를 생성한다. 영구음전하자리는 정전기적 상호작용에 의해, 그리고 수산기자리는 표면착물 생성에 의해 금속이온을 흡착할 수 있는데, 각각 바탕이온 농도와 pH의 영향을 크게 받는다. 같은 형태의 진흙광물들이라도 치환된 이온이나 공존하는 부수광물들의 종류와 양에 따라 화학적 특성에서 차이를 보일 수 있다. 본 발표에서는 균온산의 Eu(III) 이온과 균온산-무른산 경계의 Cu(II) 이온에 대한 몇 가지 몬토릴로나이트 시료의 흡착 특성을 비교하고 그 차이를 두 금속이온의 화학 특성 차이와 진흙광물 표면의 불균질성을 바탕으로 분석하였다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험

Bentonite(Aldrich), Na-montmorillonite (SWy-2) 및 Ca-montmorillonite(STx-1)를 시료로 사용하였다. 탄산제거, Na-형 변환 그리고 유기물 제거를 위해 진흙을 각각 80 °C 1 M AcOH-AcONa(pH4.8), 1 M  $\text{NaClO}_4$  및 70 °C  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액으로 세척하였으며 증류수로 염을 세척하였다. 수분을 제거한 진흙에 대하여  $\text{Cu}(\text{trien})_3^{2+}$  흡착법으로 양이온교환용량을 측정하였으며, XRD 측정 및 열분석법을 적용하여 정제과정이 시료에 미치는 영향을 조사하였다. 수용액의 pH=4.0-4.5,  $\text{NaClO}_4$  농도=0.001 M, 진흙 농도=1 g/L인 조건에서 Eu(III)과 Cu(III) 이온을 당량분율이 서로

다르게 가해지면서 흡착변화를 조사하였다.

#### 2.2 정제과정이 진흙 특성에 미치는 영향

정제 후에 측정된 양이온교환용량(CEC) 값을 생산자 제공 값과 비교했을 때, Na-montmorillonite는 서로 일치했으며, 생산자 제공 값이 없는 bentonite도 정제 전후 측정값이 서로 일치하였다. 반면에 Ca-montmorillonite는 생산자 제공 값보다 15% 낮게 측정되었다. 정제하지 않은 것이 21% 낮게 측정된 것을 고려하면 정제의 영향보다는 측정법 차이에 의한 영향으로 보인다. Ca-montmorillonite의 정제 전후의 XRD 측정결과를 그림 1에 나타내었다. 001 basal reflection을 비교하면 정제과정에 의해 바탕면간 간격이 감소했음을 보였다.

Ca-montmorillonite의 정제 전후의 TGA 측정결과를 그림 2에 나타내었다. 정제 전의 시료는 100-150 °C 범위에서 무게 감소를 보였으나 정제 후의 시료는 나타내지 않았다. 결정수를 함유하는 성분이 제거된 것으로 보인다. Na-montmorillonite 및 bentonite도 유사한 XRD 및 TGA 측정 결과를 보였다.

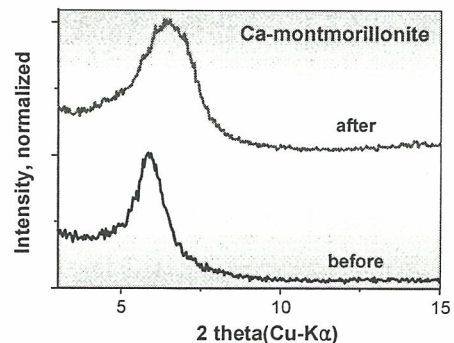


Fig. 1. Measured XRD of Ca-montmorillonite before and after purification .

#### 2.3 Eu(III) 및 Cu(III)의 당량분율에 따른 흡착률 변화

Ca-montmorillonite에 대하여, 일정한 pH에서 Eu(III)-Cu(III) 당량분율을 변화시키며 흡착률을

측정하고, 이 결과로부터 흡착상수 ( $Q = X_s / ([M]_{aq} \cdot X_m)$ ), 여기서  $X_s$ ,  $X_m$  및  $[M]_{aq}$ 는 각각 흡착된 금속이온 농도, 최대 흡착자리 농도=CEC 및 금속이온의 용존 평형 농도를 나타내며 흡착자리를 용존화학종으로 간주하였다)를 계산한 결과를 각각 그림 3 및 4에 나타냈다. 용액의 pH가 5보다

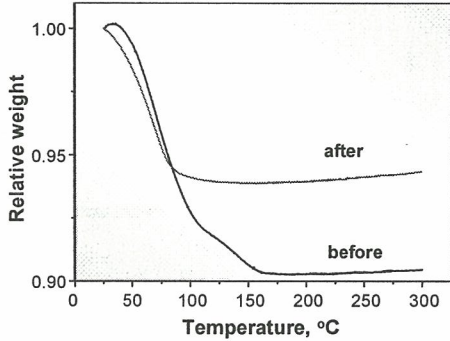


Fig. 2. Measured TGA of Ca-montmorillonite before and after purification.

낮으므로 흡착반응은 이온교환반응이다. Eu(III)의 당량분율이 증가할수록 Eu(III)와 Cu(II)의 흡착률

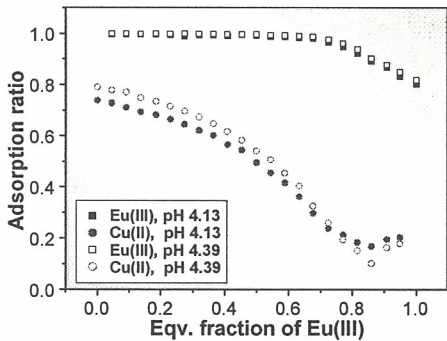


Fig. 3. Adsorption ratio of Eu(III) and Cu(II) against equivalent fraction of Eu(III).

이 감소했다. 그러나 분율이 0.85이상으로 증가하면 Cu(II)의 흡착률이 다시 증가했다. 이것은 Eu(III) 흡착에는 영향을 미치지 못하지만 Cu(II) 흡착을 증가시킬 수 있는 또 다른 흡착자리가 존재하는 것을 의미하는 것으로서, 두 이온의 이온반경 및 수화에너지, 그리고 진흙표면의 불균일성 등을 바탕으로 이해되어야 한다. Eu(III)의 당량분율에 의존하는 동일한 현상이 bentonite에서도 발견되었으나 Na-montmorillonite에서는 발견되지 않았다.

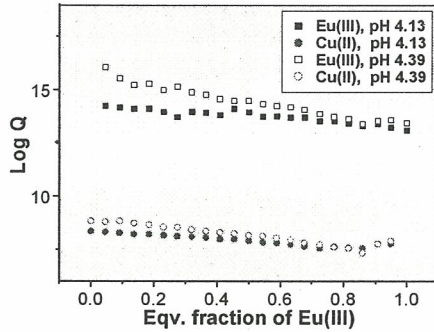


Fig. 4. Adsorption isotherm of Eu(III) and Cu(II) against equivalent fraction of Eu(III).

### 3. 결론

진흙층 표면의 영구음전하자리가 구성원소의 치환에 의해 불균질성을 나타낼 수 있고, 그 결과로 금속이온의 실험농도에 따라 이온교환에 의한 흡착상수가 서로 다르게 측정될 수 있다.

### 4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발 기금의 지원을 받아 수행하였습니다. (과제번호: 2011-0001955).