

방향족유기산이 산화물의 Eu(III) 이온 흡착에 미치는 영향

박경균, 권태리, 정의창, 조혜륜, 박영재, 김원호
 한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지
 nkkpark@kaeri.re.kr

1. 개요:

방사성핵종의 지하수/광물질 계면에 대한 흡착은 지하수 내에서의 침전생성과 함께 이들이 지하수를 통하여 이동하는 것을 저지하는 주요 화학거동 중의 하나이다. 이 거동들은 지하수 내에서 방사성핵종이 형성하는 화학종의 지배를 받는다. 중성에 가까운 지하수 내에서 악틴족원소들은 주로 가수분해 및 탄산염착물생성반응의 결과로 생성된 화학종으로 존재한다. 그리고 지하수를 포함한 모든 자연수에 흔히 존재하는 흡산과의 착물도 무시할 수 없는 화학종이다. 일반적으로 착물생성은 금속이온의 용해도를 증가시키고 흡착을 방해하여 지하수를 통한 금속이온의 이동을 증가시킨다. 그러나 리간드가 유기물이며, 계면에서 표면삼성분착물을 형성할 수 있으면 소수성 효과에 의하여 흡착을 증진시킬 수도 있다. 악틴족원소 중에서 아메리슘 및 큐륨은 지하수 조건에서 3+ 산화상태를 유지하며, 란탄족원소와 유사한 화학반응 특성을 보인다. 따라서 란탄족원소의 화학거동 연구결과를 바탕으로 이들의 화학거동을 추론할 수 있다. Pyridine-2,6-dicarboxylate는 Eu(III) 또는 Am(III)와 세자리주개 리간드로 작용하여 안정한 착물을 형성하며, 중성 수용액에서 삼성분착물(MOHL, M=Eu(III) 또는 Am(III), L=pyridine-2,6-dicarboxylate) 침전을 생성[submitted to J. Alloys & Compounds, 2006]하므로 금속산화물 표면에서 (=S-O)-ML 형태의 표면삼성분착물을 형성하여 흡착을 증진시킬 것으로 예상된다. Picolinate는 두자리주개 리간드로 작용하며 pyridine-2,6-dicarboxylate보다는 덜 안정한 착물을 형성하며 삼성분착물 침전을 형성하지 못한다. 이들이 수용액 중에서 몇 가지 산화물들(TiO₂; anatase, SiO₂; amorphous 및 Al₂O₃; rhombohedral)의 Eu(III) 이온 흡착에 미치는 영향을 흡착을 측정법으로 조사하였다.

2. 실험:

산화물 농도 = 20 g/L, 가해준 Eu 농도 = 0.1 mM, 가해준 리간드 농도 = 0.1 (pyridine-2,6-dicarboxylate) 및 0.5(picolinate) mM, 이온강도 = 0.1 M(NaClO₄), 온도 = 25 °C, 그리고 Ar 분위기에서 용액의 pH를 변화시키면서 평형상태에서 용액 중에 존재하는 Eu(III) 및 리간드의 농도를 측정하여 흡착율(= 흡착으로 제거된 농도/가해준 농도)을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰:

Pyridine-2,6-dicarboxylate가 존재할 때 측정된 Eu(III)의 pH에 따른 흡착율을 존재하지 않을 때의 흡착율과 비교하여 그림 1에 나타내었다. 리간드는 표면삼성분착물 형성에 의하여 흡착을 증진시

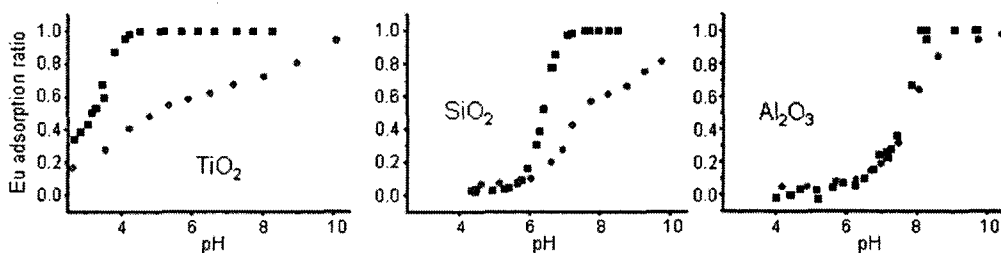


그림 1. Pyridine-2,6-dicarboxylate가 존재할 때(●)와 존재하지 않을 때(■)의 pH에 따른 Eu(III) 흡착율.

킬 것으로 예상하였으나 결과는 오히려 감소시켰다. 감소 정도는 흡착면이 상대적으로 낮은 pH에서

나타나는 $TiO_2(3.5)$ 및 $SiO_2(6.5)$ 에서는 크게, 그리고 상대적으로 높은 pH에서 나타나는 $Al_2O_3(7.7)$ 에서는 작게 나타났다. 흡착제에 흡착된 리간드의 흡착율은 TiO_2 및 SiO_2 에서는 무시할 수 있을 정도로 낮았으나 Al_2O_3 에서는 pH가 증가함에 따라 Eu(III)의 흡착율과 선형관계를 유지하면서 증가했다. 열역학 상수를 이용하여 수용액 중에 잔류하는 Eu(III) 화학종 분포를 계산하고, 그 결과를 pH에 따른 흡착을 변화와 비교하였다. TiO_2 및 SiO_2 경우에는 pH가 증가할수록 $\{EuL_2\}^-$ 및 $\{EuL_3\}^{3-}$ 화학종의 분포가 증가하여 흡착이 감소하였다. Al_2O_3 의 경우에는 수용액 중의 Eu(III) 및 리간드 농도 감소가 흡착이 아니라 삼성분착물(EuOHL) 침전 형성 때문인 것으로 나타났다.

Picolinate가 존재할 때 측정된 Eu(III)의 pH에 따른 흡착율을 존재하지 않을 때의 흡착율과 비교하여 그림 2에 나타내었다. 리간드의 존재가 TiO_2 의 Eu(III) 흡착에는 영향을 주지 않았으며,

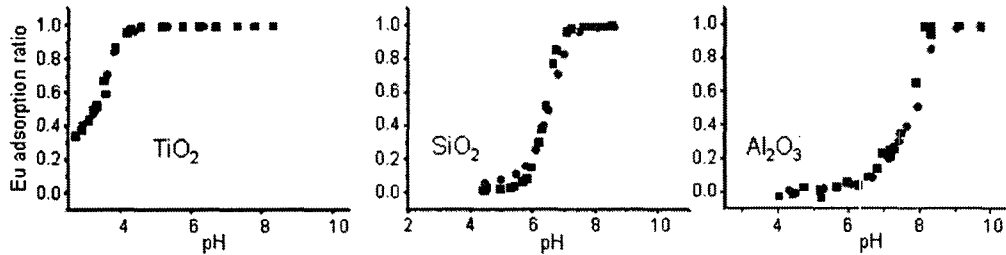


그림 2. Picolinate가 존재할 때(●)와 존재하지 않을 때(■)의 pH에 따른 Eu(III) 흡착율.

SiO_2 및 Al_2O_3 의 흡착에서는 약간 감소시키는 영향을 주었다. 함께 측정된 리간드의 흡착율은 산화물 종류에 따라 서로 다르게 나타났다. TiO_2 의 경우에는 측정된 pH 범위에서 흡착된 Eu(III)의 10% 정도만이 리간드와 함께 흡착되었다. Al_2O_3 의 경우에는 리간드의 흡착율이 Eu(III)의 흡착율과 낮은 상관관계를 보였다. 즉, pH가 증가할 때 Eu(III) 흡착율이 매우 낮은 pH7에서 최대 흡착이 나타났으며 pH가 증가하여 Eu(III) 흡착율이 증가할수록 오히려 서서히 감소하였다. Eu(III)가 존재하지 않는 조건에서 리간드는 pH7에서 동일한 양의 최대 흡착율을 나타냈다. 이것은 낮은 pH(<7)에서는 Eu(III) 흡착과 무관하게 리간드가 표면의 Al 원자와 결합하여 $\{=S\}-L$ 형태로 흡착되며, 높은 pH(>7)에서는 $\{=S-O\}-EuL$ 형태의 표면삼성분착물 형성에 의하여 Eu(III)와 리간드가 함께 흡착되는 것을 나타낸다. SiO_2 의 경우에도 Al_2O_3 의 경우와 마찬가지로 리간드의 흡착율이 Eu(III)의 흡착율과 낮은 상관관계를 보였으며 90% 정도의 Eu(III)가 흡착되는 pH7.2에서 최대값을 나타내었다. 그러나 Eu(III)가 존재하지 않는 조건에서는 리간드가 흡착되지 않았다. 이것은 Al_2O_3 의 경우와 다르게 SiO_2 의 경우에는 낮은 pH(<7.2)에서 $\{=S-O\}-EuL$ 형태의 표면삼성분착물 형성에 의하여 Eu(III)와 리간드가 함께 흡착되는 것을 나타낸다. 그리고 높은 pH(>7.2)에서는 pH가 증가할수록 리간드가 관여하지 않는 흡착반응, 즉 $\{=S-O\}-EuOH$ 또는 $\{=S-O\}_2-Eu$ 표면착물 형성에 의한 흡착반응과 경쟁하는 것을 나타낸다.

4. 결론:

수용액 중에서 Eu(III) 이온이 산화물(TiO_2 ; anatase, SiO_2 ; amorphous 및 Al_2O_3 ; rhombohedral) 표면에 흡착할 때 미치는 방향족 유기 리간드(pyridine-2,6-dicarboxylate 및 picolinate)의 영향을 흡착율 측정법으로 조사하였다. 리간드의 영향은 리간드와 산화물 종류에 따라 서로 다르게 나타났다. Pyridine-2,6-dicarboxylate는 측정된 산화물 표면에서 $\{=S-O\}-EuL$ 형태의 표면삼성분착물을 형성하지 못하며, 오히려 $\{EuL_2\}^-$ 및 $\{EuL_3\}^{3-}$ 의 수용성 화학종을 형성하여 흡착을 방해하였다. 한편 Al_2O_3 와 같이 Eu(III) 이온을 높은 pH에서 흡착하는 경우에는 흡착이 아니라 EuOHL 침전 형성에 의하여 Eu(III)이 수용액으로부터 제거되었다. Picolinate는 측정된 산화물 표면에서 $\{=S-O\}-EuL$ 형태의 표면삼성분착물을 형성하지만 리간드가 관여하지 않는 $\{=S-O\}-EuOH$ 또는 $\{=S-O\}_2-Eu$ 표면착물 형성에 의한 흡착반응과 경쟁하였다.