

실리카 계면에 대한 플루토늄(VI) 흡착 측정

박경균, 조혜륜, 정의창, 김원호, 지광용

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045 (덕진동 150)

nkkpark@kaeri.re.kr

1. 개요

U(VI) 이온이 SiO₂ 계면에 흡착할 때 유기 리간드로 작용하는 picolinate는 3성분 표면착물을 형성함으로써 흡착을 약간 증가시켰다[1]. U(VI)과 Pu(VI)은 악티나이드 원소들이며 산화수가 같으므로 서로 유사한 흡착거동을 보일 것으로 예상할 수 있다. 따라서 picolinate는 SiO₂ 계면에 대한 Pu(VI) 이온의 흡착도 증가시킬 것이다. 그러나 U(VI)와 달리 Pu(VI)은 낮은 산도의 수용액에서 쉽게 Pu(V)로 환원될 수 있다. Pu(VI)과 U(VI)의 몇 가지 가수분해물의 안정도를 비교해보면 [2, 3] 전자가 후자보다 조금 낮다. 이것은 Pu(VI)과 U(VI)이 산화물 계면에 흡착할 때 전자가 후자보다 덜 안정한 표면착물을 형성할 수 있음을 암시한다. Pu(VI)-TiO₂ 시스템에서의 흡착 화학종으로 PuO₂²⁺(낮은 pH)와 PuO₂(OH)⁺ 이온(높은 pH)이 제시되었다[4]. 본 실험에서는 SiO₂ 계면에 대한 Pu(VI) 이온의 흡착에 미치는 Pu(VI)의 환원, picolinate 리간드 존재 그리고 과량 U(VI) 존재의 영향을 측정하였다.

2. 실험

SiO₂ 농도 = 20 g/L, ²⁴²Pu 농도 = 1 μM, U(VI) 농도 = 0 또는 0.1 mM, picolinate 농도 = 0 또는 0.5 mM, 이온강도 = 0.01 M(NaClO₄), 평형온도 = 25 °C에서 용액의 pH를 변화시켰다. 모용액 중의 플루토늄 산화수는 Pu(VI)(1 M HClO₄) 또는 Pu(V)가 함유된 Pu(VI) (5 mM HClO₄)였다. 기체분위기는 Ar, O₂ 또는 O₂+O₃를 유지하였다. pH 평형이 이루어지고 30분이 경과한 후에 용액 중에 존재하는 ²⁴²Pu 농도를 액체섬광계수법으로 측정하고 흡착률(= 흡착으로 제거된 농도/가해진 농도)을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Pu(VI)는 보관 중에, 모용액의 매질에 따라, 산화수의 변화가 나타날 수 있고, 산화수 변화는 흡착거동에 큰 영향을 미쳤다. 모용액의 매질이 1 M HClO₄이면 Pu(VI) 산화상태가 안정하였으나 5 mM에서는 Pu(V)가 생성되는 것을 흡광스펙트럼으로 확인할 수 있었다. U(VI)와 picolinate가 존재하는 조건에서 두 가지 플루토늄 모용액을 사용하여 pH에 따른 흡착률을 측정하였고, 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 모용액의 Pu(V) 함유 여부와 실험분위기에 관계없이 흡착률은 pH 2.5 내지 4.5에서 증가하고, pH 4.5 내지 6에서 일정한 값을 보였다. Pu(V)를 함유하지 않은 모용액을 사용하여 pH를 9까지 증가시키면 pH 6 이상에서 흡착이 다시 증가하는 현상을 보였다(그림1의 원 부호). pH<4.5와 pH>6에서의 흡착은 각각 Pu(VI)과 Pu(V)의 흡착을 나타내며, 실험범위의 pH에서 Pu(VI)과 Pu(V) 사이의 산화-환원 평형이 빠르게 이루어지고 있음을 나타낸다. 이것은 Pu(VI)-TiO₂ 시스템에서 Pu(VI) 흡착을 측정할 때 산화상태 변화가 나타나지 않은 현상[4]과 크게 다르다. TiO₂가 SiO₂보다는 Pu(VI)과의 상호작용이 더 강하여 환원반응을 억제할 수 있다. 또한 Pu(VI) 생성과정에서 사용한 오존이 흡착반응 중에도 용액 중에 잔류하여 Pu(VI)의 환원을 억제했을 가능성도 있다.

Pu(V)를 함유하지 않은 모용액을 사용하고, 용액에 O₂-O₃ 기체를 통과시켜서 Pu(VI)를 유지하는 조건에서 흡착률을 측정한 결과를 그림2에 나타내었다. Pu(VI), U(VI) 또는 picolinate를 혼합한 세 가지 경우 모두 Pu(VI)과 Pu(V)의 흡착으로 구분할 수 있는 흡착률의 pH 의존성을 볼 수 없다. 중성에 가까운 높은 pH에서 Pu(VI)의 화학거동을 측정하기 위해서는 O₃와 같은 산화제를

가하여 Pu(V)로의 환원을 피해야 한다. 반응용액 중에 picolinate가 존재하지 않으면 흡착률이 증가가 상대적으로 더 높은 pH에서 나타남으로써 picolinate가 관여하는 3성분 표면착물 형성이 흡착을 증진시켰음을 보이고 있다. 그러나 pH가 증가하여 7에 접근하면 picolinate에 의한 흡착률 증가 정도가 감소한다. 이것은 picolinate와 수산이온이 3성분 표면착물 형성에서 서로 경쟁하고 있음을 나타낸다. 우라늄이 존재하면 pH에 따른 흡착률 증가가 둔화되었으며, Pu(VI)와 U(VI)의 경쟁반응에 따른 결과로 설명할 수 있다. 과량의 U(VI)과 함께 존재하는 미량 Pu(VI)의 흡착을 U(VI)만의 흡착을 측정한 결과[1]와 비교하면 Pu(VI)의 흡착이 좀 더 높은 pH에서 나타나고 있다. Pu(VI)과 U(VI)이 생성하는 표면착물의 안정도가 서로 동일하다면 과량 U(VI)에 존재하는 미량 Pu(VI)의 흡착거동을 U(VI)의 것과 서로 구분할 수 없다. 따라서 미량 Pu(VI)의 흡착이 U(VI)보다 좀 더 높은 pH에서 나타난 것은 Pu(VI)보다는 U(VI)의 표면착물이 더 안정함을 나타낸다.

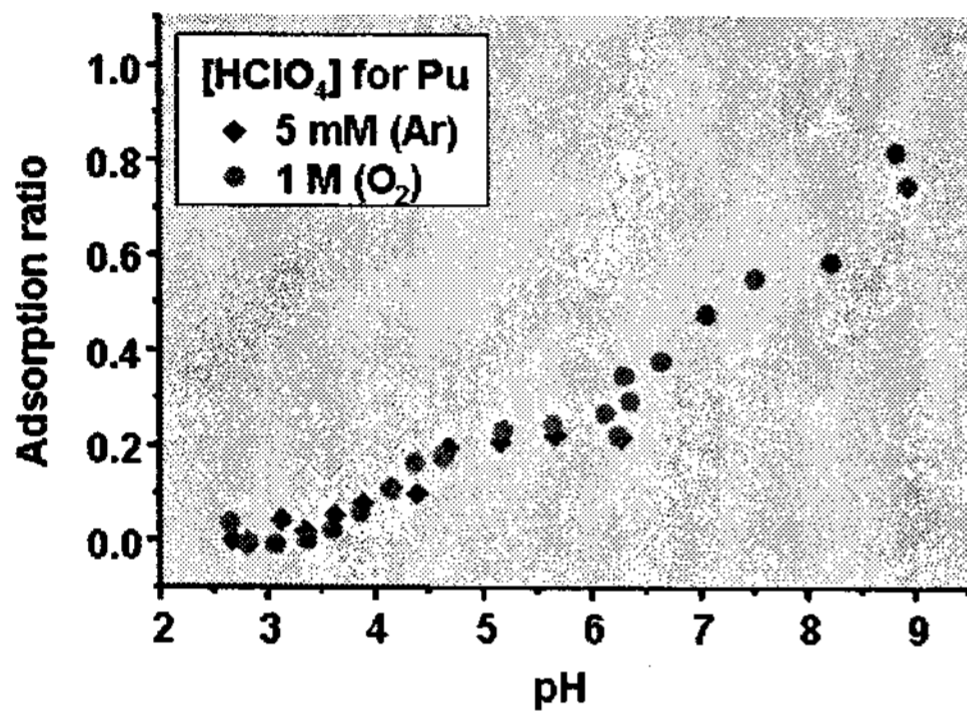


Fig. 1. Adsorption ratio of plutonium ion stored in 5 mM and 1 M HClO₄ solutions as Pu(VI).

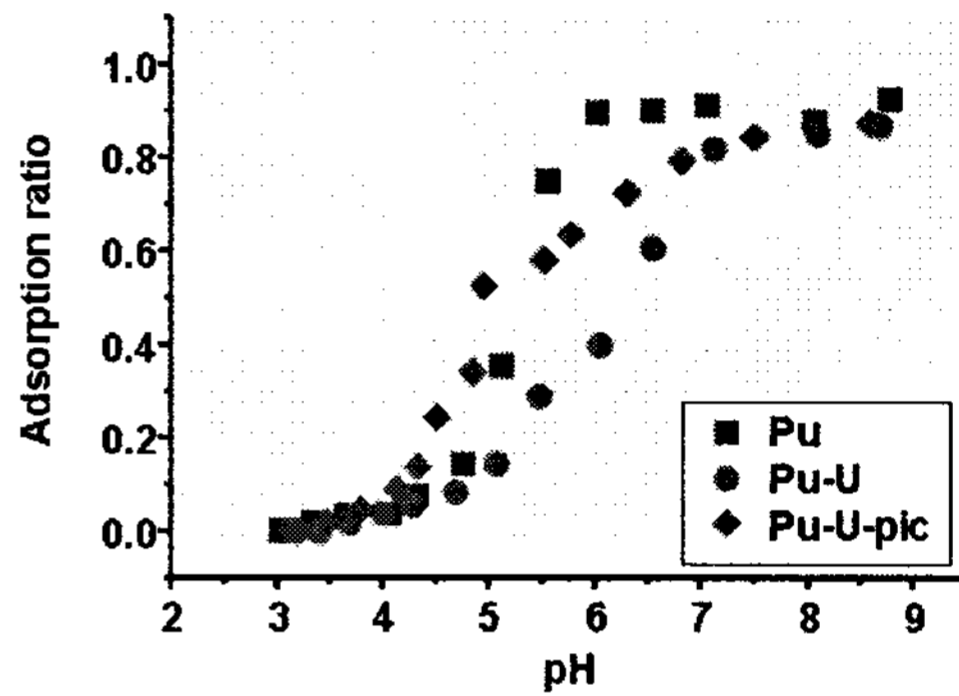


Fig. 2. Adsorption ratio of Pu(VI) ion of various systems under ozone gas flow.

4. 결론

SiO₂에의 흡착을 측정할 때, 산화제가 존재하지 않는 조건에서는, 실험용액에 가해주는 모용액의 Pu(V) 함유 여부나 실험분위기에 관계없이 pH 2.5 내지 4.5 범위에서는 Pu(VI), 그리고 pH 6 이상에서는 Pu(V)의 흡착으로 설명할 수 있는 pH 의존성을 보였다. 이것은 실험조건과 같은 pH 범위에서는 Pu(VI)와 Pu(V) 사이의 산화-환원 평형이 빠르게 이루어지며 picolinate와 같은 리간드나 산화분위기를 조성하는 O₂의 존재가 평형에 큰 영향을 미치지 못하는 것을 나타낸다. 반응용액에 O₂-O₃ 기체를 통과시키면 Pu(V) 생성을 억제하고 Pu(VI)의 흡착을 측정할 수 있었다. 반응용액 중에 picolinate가 존재하면, U(VI)의 경우와 마찬가지로, 3성분 표면착물 형성에 의하여 흡착이 증진되지만 pH가 증가하여 7 부근이 되면 picolinate와 수산이온이 3성분 표면착물 형성에서 서로 경쟁하였다. 과량 U(VI) 존재는 미량 Pu(VI) 흡착을 감소시켰으며, U(VI)보다는 Pu(VI) 표면착물의 안정도가 상대적으로 낮아서 Pu(VI)의 흡착이 더 높은 pH에서 나타난 것으로 보인다.

참고문헌

- [1] K.K. Park, et. al., 한국방사성폐기물학회 학술논문 요약집, 2007년 봄(89년).
- [2] R. Guillaumont, et al., "Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium," Elsevier (2001).
- [3] R. Guillaumont, et al., "Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium," Elsevier(2003).
- [4] M. Olsson, et. al., J. Colloid Interface Sci. 266, 269(2003).