

'98 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

**Goethite와 Silica에 대한 우라늄(VI) 수착 :
이온강도와 carbonate의 영향 연구**

**Uranium(VI) Sorption onto Goethite and Silica :
Effect of Ionic Strength and Carbonate**

이재광* · 조영환 · 서용칠* · 한필수

한국원자력연구소

* 연세대학교

요약

삼중층모형을 이용하여 지하매질에 대한 우라늄(VI) 흡착을 설명하였다. Goethite에 대한 우라늄(VI) 흡착실험을 한 후, 이온강도의 영향을 규명하기 위해 삼중층모형에 적용하였다. Goethite에 대한 우라늄(VI) 수착에 이온강도의 영향은 무시할 정도로 작게 나타났다. FITEQL 프로그램 계산 결과, 우라늄은 goethite의 inner-sphere에 강하게 흡착되는 것으로 잘 설명이 되었다. Carbonate의 영향을 규명하기 위해 silica에 대한 우라늄(VI)의 농도를 달리하여 흡착실험을 수행하였다. pH7.5~8.0부근에서 우라늄(VI)은 uranyl carbonate complexes를 형성하면서 수용액 상에 aqueous species로 존재하여 우라늄(VI)의 거동에 미치는 영향이 매우 크다는 것을 알 수 있었다.

Abstract

U(VI) sorption onto geological material was studied by using TLM(Trippl Layer Model). Effect of ionic strength was insignificant at goethite. We explained the effect of ionic strength on U(VI) sorption by adapting experimental results of U(VI) sorption onto goethite to TLM. Independency of ionic strength suggested that goethite adsorbed U(VI) strongly at inner-sphere from the results of FITEQL simulation. U(VI) sorption onto silica showed the carbonate effect on sorption characteristics of U(VI). It was strongly indicated that U(VI) could be existed in the forms of aqueous carbonate species in the solution. Therefore carbonate had a great effect on U(VI) migration.

1. 서론

우라늄은 핵연료주기(nuclear fuel cycle)에서 연료로 사용되지만 방사성폐기물에도 존재하는 중요한 원소이다. 수용액/광물계면에서 우라늄의 수착은 지하환경에서의 우라늄 거동에 중요한 역할을 한다. 우라늄의 수착특성을 설명하기 위해서 분배계수나 등온흡착식 등의 실험적 상수가 많이 사용되었으나 자세한 정보를 얻기 위해서 정량적인 모델이 필요하게 되었다. 최근 우라늄의 수착기전을 연구하기 위해 일부 매질에 대한 SCMs(surface complexation models)가 개발되었다. 본 연구에서는 SCMs의 하나인 삼중층모델(trippl layer model)을 사용하여 광물에 대한 우라늄(VI) 수착과정을 설명하였다.

2. 실험방법

우라늄(VI)의 수착특성을 이해하기 위해 회분식 실험을 실시하였다. 단일광물로는 goethite(α -FeOOH)와 silica(SiO₂)를 사용하였다. Silica는 조성은 같지만 단위질량 당 표면적(m²/g)이 다른 두 가지를 사용하여 surface complexes를 이룰 수 있는 site의 농도에 따른 수착특성을 파악하였다. 이온강도의 영향을 알아보기 위하여 KNO₃을 사용하였고, carbonate의 영향을 평가하기 위해서 KHCO₃을 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 삼중층모델과 수용액상에서의 우라늄(VI) species

삼중층모델에서는 수용액 중의 이온과 반응하는 매질의 표면이 o-plane, β -plane 그리고, d-plane의 세 층으로 분류된다. o-plane에서는 inner-sphere complexes를 형성하면서 강한 결합을 이루고, β -plane에서는 outer-sphere complexes를 형성하면서 약한 결합을 이루는 것으로 설명된다. 실험적 데이터로부터 평형상수를 구하는 컴퓨터 프로그램인 FITEQL¹⁾을 사용하여 각 매질에 대한 surface complex constants를 구하였다. 다른 전이금속이나 액티늄족 원소와 마찬가지로 우라늄(VI) 또한 수용액 상에서 다양한 이온 또는 침전물의 형태로 존재한다. 수용액상에서 일어날 수 있는 우라늄(VI) species의 반응과 그에 따른 logK값을 Table 1에 나타내었다.²⁾

Table 1. Aqueous Reactions and Formation Constants(logK) of Uranium(VI) used in this Work (I = 0)

Reactions	logK
$UO_2OH^+ = UO_2^{2+} + H_2O - H^+$	-5.20
$(UO_2)_2(OH)_2^{2+} = 2UO_2^{2+} + 2H_2O - 2H^+$	-5.62
$(UO_2)_3(OH)_5^+ = 3UO_2^{2+} + 5H_2O - 5H^+$	-15.55
$(UO_2)_3(OH)_4^{2+} = 3UO_2^{2+} + 4H_2O - 4H^+$	-11.90
$UO_2(OH)_2(aq) = UO_2^{2+} + 2H_2O - 2H^+$	-10.30
$UO_2(OH)_3^- = UO_2^{2+} + 3H_2O - 3H^+$	-19.20
$UO_2(OH)_4^{2-} = UO_2^{2+} + 4H_2O - 4H^+$	-33.00
$(UO_2)_2(OH)^{3+} = 2UO_2^{2+} + H_2O - H^+$	-2.70
$(UO_2)_3(OH)_7^- = 3UO_2^{2+} + 7H_2O - 7H^+$	-31.00
$(UO_2)_4(OH)_7^+ = 4UO_2^{2+} + 7H_2O - 7H^+$	-21.90
$UO_2CO_3(aq) = UO_2^{2+} + CO_3^{2-}$	9.68
$UO_2(CO_3)_2^{2-} = UO_2^{2+} + 2CO_3^{2-}$	16.94
$UO_2(CO_3)_3^{4-} = UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-}$	21.60
$(UO_2)_3(CO_3)_6^{6-} = 3UO_2^{2+} + 6CO_3^{2-}$	54.00
$(UO_2)_2CO_3(OH)_3^- = 2UO_2^{2+} + CO_2(g) + 4H_2O(l) - 5H^+$	-19.01
$(UO_2)_2O(OH)_2(HCO_3)^+ = 3UO_2^{2+} + CO_2(g) + 4H_2O(l) - 5H^+$	-17.50
$(UO_2)_{11}(CO_3)_6(OH)_{12}^{2-} = 2UO_2^{2+} + CO_2(g) + 4H_2O(l) - 5H^+$	-72.50

가능한 우라늄(VI)의 반응들로부터 MINTEQA2 프로그램을 이용하여 수용액상에서 존재할 수 있는 우라늄(VI) species의 분포를 구하였다. Carbonate가 없는 상태에서 우라늄(VI)은 대부분 hydroxides의 형태로 존재하지만, carbonate가 있을 경우에는 pH 6 이상의 영역에서 carbonate complexes를 형성한다.

3.2 Carbonate의 영향이 없는 상태에서의 우라늄(VI) 수착

가. Goethite(α -FeOOH)에 대한 우라늄(VI) 수착

Iron oxyhydroxides는 자연계에서 일부 금속이온의 수착에 중요한 역할을 한다.³⁾ pH 4 부근에서 수착은 거의 일어나지 않았으나 pH 5.5에서는 우라늄(VI)의 수착이 90% 이상 일어났다.(Fig. 1)

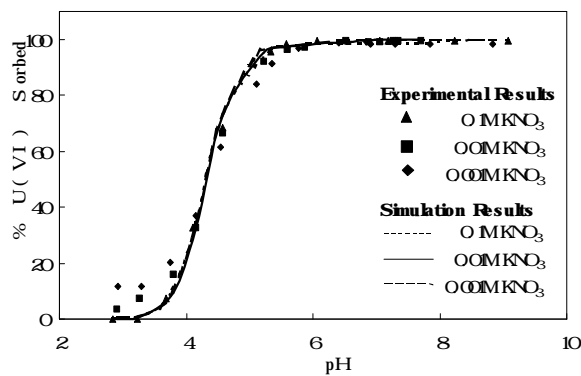


Fig. 1. U(VI) sorption onto goethite as a function of pH. Concentration of U(VI) was 10^{-4} M.

simulation하였다. 삼중층모델로 goethite의 우라늄(VI) 흡착에 대해서 성공적으로 simulation 할 수 있었다. pH 5~7의 범위에서 우라늄(VI)은 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 의 형태로 가장 많이 존재하므로 goethite에 대한 우라늄(VI)의 흡착에 있어서 다른 species보다 우세하리라 생각된다.

나. Silica에 대한 우라늄(VI) 수착

SCMs는 우라늄(VI)이 매질 표면의 specific functional group과 결합하는 것으로 설명하기 때문에 site density(M)를 결정하는 매질의 표면적(m^2/g)은 우라늄(VI) 흡착에 영향을 주는 요소 중의 하나이다. 표면적이 $0.84\text{m}^2/\text{g}$ 인 silica에서는 pH에 상당히 민감하게 반응하여 수용액 중의 우라늄(VI)이 pH5.5에서 90% 이상 제거되었으나 KNO_3 농도가 0.1M과 0.01M인 경우 pH 7이상이 되면 다시 aqueous species가 형성되는 것이 관찰되었다. FITEQL 프로그램을 이용하여 삼중층모델에 적용하였을 때 흡착으로는 설명이 되지 않았다. 이는 site density가 작을 경우에는 우라늄(VI)의 제거는 흡착이 아닌 다른 기전에 의해 주도되는 것으로 사료된다. 그러나 이와는 상반되게 표면적이 $11.51\text{m}^2/\text{g}$ 인 경우에는 흡착으로 설명이 되었다. FITEQL프로그램을 이용하여 silica에 대한

10^{-1} , 10^{-2} 그리고 10^{-3} M의 세 가지 이온강도를 사용하였지만, K^+ 이온이 우라늄(VI)의 수착에 미치는 영향은 거의 관찰되지 않았다. 이온강도의 영향이 적은 것은 우라늄(VI)이 goethite의 표면에 강하게 흡착되는 것으로 설명할 수 있다. 즉, 우라늄(VI)이 goethite의 inner-sphere에서 강한 결합을 이루기 때문에 이온강도가 흡착에 영향을 미치지 않는 것으로 이해할 수 있다. FITEQL 프로그램을 이용해서 우라늄(VI)의 monodentate-complex와 bidentate-complex의 형성에 대하여

10^{-5} M 우라늄(VI)의 흡착과정을 성공적으로 simulation 하였다.(Fig. 2-a)

3.3 우라늄(VI) 수착에 미치는 carbonate의 영향

수용액/광물계면에서 우라늄(VI)의 농도가 낮을수록 그 이동성은 난용성 침전물의 형성과 고체매질에 대한 우라늄(VI)의 흡착경향에 의해 좌우된다. Carbonate가 없을 경우 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 와 같은 hydroxides species가 우세하다. 반면에 carbonate가 영향을 줄 경우에는 $(\text{UO}_2)\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ 와 같은 carbonate species가 우세하게 되어 우라늄(VI) 흡착에 영향을 준다.⁴⁾ Fig. 2-b에서 carbonate의 영향을 볼 수 있다. 우라늄(VI) 농도가 10^{-4} M일 때, sorption edge가 뒤로 밀리는 경향을 보여주는데 이는 높은 pH에서 우라늄(VI)이 $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 그리고, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 등의 uranyl carbonate complexes를 형성하여 aqueous species로 존재하는 것을 시사하여 준다.

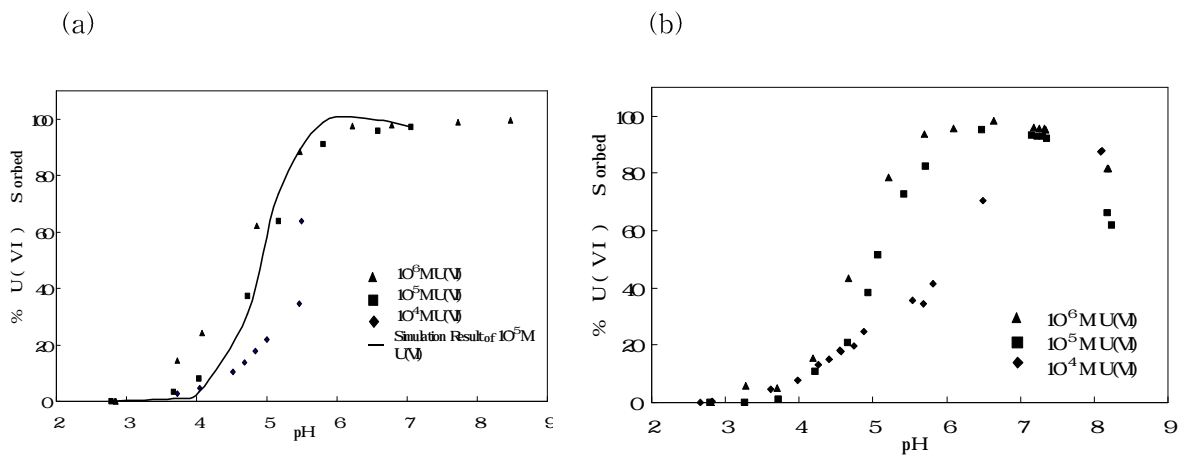


Fig. 2. U(VI) sorption onto silica as a function of pH. Carbonate effect was significant(b) compared with absence of it(a).

4. 결론

- 일부 단일 매질에 대한 우라늄(VI)의 수착과정을 SCMs를 이용하여 성공적으로 설명하였다.
- Goethite와 silica에 대한 우라늄(VI)의 수착은 삼중층모델로 잘 설명되었다.
- Carbonate가 없을 경우 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 가 우세한 species로 존재하여 흡착에 기여하는 바가 많으

리라 생각되어진다. 그러나 carbonate가 있을 경우 우라늄(VI)은 aqueous carbonate complex를 형성하여 우라늄(VI)의 수착을 감소시킨다. 따라서 carbonate와 우라늄(VI)이 반응할 경우 지하환경에서 우라늄(VI)의 이동성이 증가하게 된다.

ACKNOWLEDGEMENT:

This project has been carried out under the Nuclear R&D Program by MOST.

References

- 1) Herbelin, A. and Westall, J., "FITEQL ; A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data, version 3.2", Dep. Chem., Oregon State Univ., Corvallis, Oregon, 1996
- 2) I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konigs, R. J. Lemire, A. B. Muller, and C. Nguten-Trung, "Chemical Thermodynamics of Uranium" North-Holland: Amsterdam, The Netherlands, Chap. 3, 1992
- 3) J. K. Lee, Y. H. Cho, P. S. Hahn, and Y. C. Seo., "Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} at Solution/Mineral(Goethite, kaolinite and montmorillonite) Interface", J. Korean Society of ENV. ENG. Vol. 20, 831~840, 1998
- 4) T. D. Waite, J. A. Davis, T. E. Payne, G. A. Waychunas, and N. Xu, "U(VI) Adsorption to Ferrihydrite: Application of a Surface Complexation Model" Geochim. Cosmochim. Acta Vol.58, 5465~5478, 1994.

