

휴믹산이 Am-카올리나이트 흡착 반응에 미치는 영향 연구

이명호, 이규환, 박경균, 정의창, 송규석

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045 (덕진동 150-1)

mhlee@kaeri.re.kr

1. 서론

토양 및 지하수 환경 내에서 용존 유기물(dissolved organic matter)은 중금속 및 방사성 핵종 등의 금속이온과 착물을 형성함으로써 오염물질의 변환 및 거동에 중요한 영향을 준다. 휴믹 물질(humic materials)은 동물과 식물의 분해과정에서 생성되는 자연산 고분자물질로서 토양에서 흔히 발견되는 대표적인 용존 유기물이다. 휴믹 물질은 주로 -COOH, -OH 등의 산성 작용기를 가진 다 전해질성(polyelectrolyte) 물질이며 일반적으로 2-10 meq g⁻¹의 산도를 가진다. 따라서 휴믹 물질은 토양환경에 노출된 금속이온에 대해 높은 친화력을 가지고 가용성의 이온교환처럼 행동하는 휴믹 콜로이드를 형성하며 자연환경에서 악타나이트 이온들과 결합하는 중요한 역할을 한다 [1]. 휴믹산은 자연수 pH 영역에서 가용성이며 착물 및 콜로이드 형성 능력을 가지고 있다. 휴믹산과 방사성 물질 등을 포함한 독성 금속이온과의 가용성 착물을 형성하여 독성물질의 이동에 휴믹산이 중요한 역할을 한다. 실리카, 헤마타이트 등의 무기물과 3가 악타나이트 흡착에 대하여 많은 연구가 보고되었으나, 자연 유기물 존재하에 아메리슘(Am)과 카올리나이트(kaolinite)의 흡착 반응에 대한 연구는 거의 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 다양한 pH 영역에서 방사성 폐기물 저장시설 부지에 존재할 수 있는 주요 점토 광물인 카올리나이트에 아메리슘(Am)과 휴믹산이 흡착하는 반응을 조사하였다.

2. 실험 및 결과

본 연구에서 사용한 카올리나이트는 점토광물협회로부터 구입하였고, Aldrich 회사에서 생산되는 휴믹산을 화학적으로 순수 정제하여 실험에 사용하였다. 0.1 M NaClO₄ 용액에 휴믹산 50 mg 및 0.1 M NaOH 1.72 mL를 첨가하여 용액량이 10 mL가 되도록 0.1 M NaClO₄ 용액으로 조절하여 휴믹산 기준용액(stock solution) 농도를 5 g/L로 조제하였다. Amersham에서 구입한 ²⁴¹Am를 희석하여 농도가 1 × 10⁻⁵ M Am(ClO₄)₃으로 조제하여 흡착실험에 사용하였다. NaClO₄·H₂O(Merck)에 증류수를 사용하여 0.01 M 및 0.1 M 농도로 조절하여 흡착실험에 사용하였다.

흡착실험은 상온에서 실시하였다. 희석된 HClO₄ 혹은 NaOH를 사용하여 pH를 3에서 10으로 조절한 0.01 M 혹은 0.1 M NaClO₄ 용액 10 mL 및 카올리나이트 40 mg을 취하여 30 mL 폴리에틸렌 원심분리관에 첨가한 후 25 °C로 조절된 항온 진탕기에 넣고 48시간 교반(예비평형)하였다. Am(III) 기준용액 10 μL(Am 농도: 1 × 10⁻⁸ M) 및 휴믹산 기준용액 10 μL(휴믹산 농도: 5 mg/L)를 첨가하여 약 3일 동안 항온 진탕기에서 교반하였다. 반응 후 시료용액을 초고속 원심분리기(10,000 rpm, 60분)를 사용하여 원심분리 한 후, 상등액에 남아 있는 휴믹산의 양을 UV/VIS 분광광도계(Varian, Cary 5)를 사용하여 254 nm 파장의 흡광도를 측정하였다. 또한 원심분리 후, 상등액을 5 mL 및 섬광체(Ultima Gold AB) 15 mL를 취하여 20 mL 폴리에틸렌 바이알에 넣은 후, 상등액에 남아 있는 Am 방사능 농도를 액체섬광계수기(Packard TR 2770)를 사용하여 측정하였다.

Am과 카올리나이트 및 Am과 휴믹산과의 흡착반응 결과를 그림 1(a)에 나타내었다. 전자의 흡착반응에서는 pH 증가에 따라 Am의 흡착률이 증가하며, pH가 3인 조건에서 Am의 70% 이상, pH가 6 이상인 조건에서는 Am이 거의 100% 흡착된다. Am과 화학적 성질이 유사한 Eu의 경우에 pH 변화에 대한 Eu의 흡착성이 Am 경우와 비슷한 경향을 나타내었다고 보고되었다 [2]. 그러나 우라늄(U)의 경우에는 염기성 영역인 pH 8 이상인 조건에서 흡착성이 현저하게 감소한다 [3]. Am과 휴믹산의 흡착반응 결과는 pH 3에서 약 40%의 Am(III)이 휴믹산에 흡착되고, pH가 증가함에 따라 Am(III)의 흡착률이 현저하게 감소한다. pH 6 이상에서 대부분 Am은 휴믹산과 가용성 착물을 형성하므로 Am-휴믹산 흡착률이 감소하는 것으로 볼 수 있다.

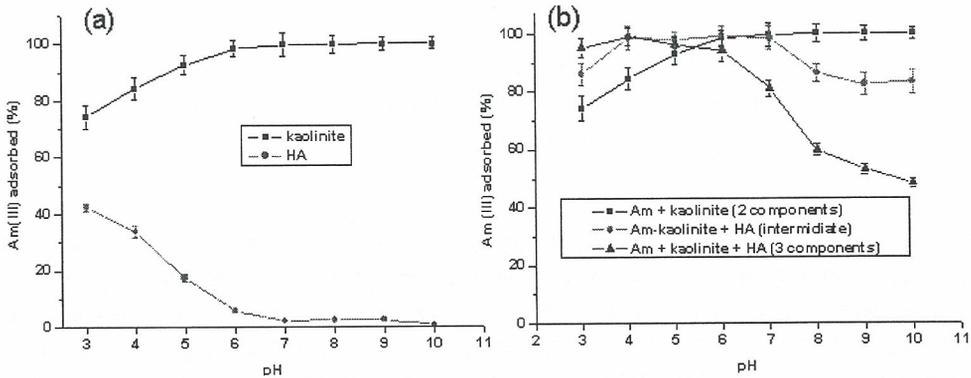


Fig. 1. Am(III) sorption onto kaolinite as a function of pH without HA(a) and with HA(b).

그림 1(b)에서 원 부호로 보인 것과 같이 카올리나이트에 Am이 흡착된 시료에 휴믹산을 첨가한 경우 pH 6 이하인 산성 영역에서는 Am 흡착률이 휴믹산이 없을 경우(그림 1(b)의 사각형 부호)와 비교하여 10% 이상 증가되었으나 염기성 영역 (pH 8 이상)에서는 pH 증가에 따라 Am의 카올리나이트 흡착률이 감소하고, pH가 9 이상인 조건에서 카올리나이트에 흡착된 Am의 20% 정도가 카올리나이트로부터 탈착되었음을 알 수 있다. 따라서 pH가 8이상인 염기성 영역에서 카복실기 등의 다양한 반응기를 함유한 휴믹산이 카올리나이트에 흡착된 Am의 소량과 반응을 하여 가용성 착물을 형성하는 것으로 추정 할 수 있다. 또한 예비평형 상태의 카올리나이트 용액에 휴믹산과 Am을 동시에 첨가한 경우(그림 1(b)의 삼각형 부호)에는 산성영역(pH 3-5)에서 휴믹산을 첨가하지 않은 경우에 비해 약 20% 정도 흡착률이 증가하고, 중성 및 염기성 영역 (pH 7 이상)에서는 휴믹산 첨가에 따른 Am 흡착율이 휴믹산을 첨가하지 않을 경우에 비해 크게 감소한다. 또한 산성영역에서는 카올리나이트와 휴믹산이 쉽게 흡착되는데, 이는 흡착된 휴믹산이 카복실기 등의 반응 자리(reaction site)를 함유하고 있어서 Am이 카올리나이트에 흡착되는 것을 도와주기 때문이다. 반면에 중성 및 염기성 영역에서는 휴믹산의 카복실기와 카올리나이트 표면과의 정전기적 반발력 증가로 인해 휴믹산이 카올리나이트에 흡착하기 보다는 용액 중에 착물 형태로 존재하는 것이 열역학적으로 안정하다. 따라서 염기성 영역에서 휴믹산이 존재할 때 카올리나이트에 대한 Am 흡착율이 약 50%로 측정되며, 나머지 Am은 휴믹산과 결합하여 americium humate 착물 형태로 용액에 존재함을 알 수 있다.

3. 결론

연구 결과로 지하수 환경 중의 Am 거동은 지하수의 pH 영역이 산성이면 대부분의 Am이 휴믹산 등의 유기산과 결합하여 침전물을 형성하므로 이동성이 저하되나, 중성 및 염기성 영역에서는 유기산과 가용성 착물을 형성할 수 있기 때문에 이동성이 활발해 질 가능성이 있다는 것을 알았다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 원자력기술개발사업의 지원으로 수행되었다.

참고문헌

- [1] J. Buffle, "Complexation reactions in aquatic systems", Ellis Horwood Limited, (1988).
- [2] M. J. Kang, P. S. Hahn, Korean J. Chem. Eng. **21**, 419-424 (2004).
- [3] A. Krepelova, S. Sachs, G. Bernhard, Radiochim. Acta **94**, 825-833 (2006).