Journal of RADIATION INDUSTRY
Vol. 18, No. 3, pp. 167-171, 2024
https://doi.org/10.23042/radin.2024.18.3.167

Original article

HDPy 및 HDTMA로 개질된 벤토나이트에 대한 Re(VII)의 흡착반응 분석

최준명[1] · 하준혁[2] · 최란영[2] · 이준엽[2,*]

[1]한국수력원자력(주), [2]부산대학교 기계공학부

Investigation of Sorption Reaction of Re(VII) onto HDPy- and HDTMA-modified Bentonite

Jun-Myung Choi[1], Junhyuk Ha[2], Ranyeong Choi[2], and Jun-Yeop Lee[2,*]

[1]Korea Hydro & Nuclear Power Co., Ltd., 696-13, Donghaean-ro, Yangnam-myeon, Gyeongju-si, Gyeongsangbuk-do 38218, Republic of Korea
[2]School of Mechanical Engineering, Pusan National University, 2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Republic of Korea

ABSTRACT Technetium-99 (^{99}Tc) is recognized as a critical concern in the disposal of spent nuclear fuel due to its long half-life and remarkable stability, existing predominantly as TcO_4^- in the natural environment. The anionic form of technetium is highly soluble and mobile, posing significant environmental risks from the viewpoint of nuclear waste management. Thus, developing efficient and cost-effective sorbents for aqueous Tc(VII) is essential for mitigating relevant contamination. In the present work, the adsorption characteristics of Re(VII), a chemical analog of Tc(VII), were investigated using the clay mineral bentonite, modified with two different organic cations: hexadecylpyridinium (HDPy) and hexadecyltrimethylammonium (HDTMA). Sorption experiments were conducted at a liquid-to-solid ratio of 1 g/L with Re(VII) solutions prepared at concentrations from 10^{-4} mol/L to 10^{-6} mol/L. The sorption ratio and distribution coefficients were determined with samples collected at reaction times of 10, 50, 100, and 500 minutes after 0.45 μm syringe filtration. In parallel, the modified bentonite samples were further analyzed using the X-ray diffraction (XRD) method to understand the adsorption mechanism of Re(VII) onto the target minerals. According to the quantification analysis results, a rapid equilibrium reaction of aqueous Re(VII) for all modified bentonite samples was identified. Moreover, near-complete adsorption of Re(VII) was observed when the bentonite was modified at 200-400% of its cation exchange capacity (CEC) for both organic cations. For cases of lower modification, the HDTMA-modified bentonite showed relatively higher adsorption efficiency compared with the one modified with HDPy. This result was inferred to be due to the difference in inter-layer spacing based on the characteristics of the organic cations. It is expected that the results obtained through this study will serve as a preliminary case for the synthesis of adsorbents for the retardation of highly mobile anionic radionuclides, such as I and Tc, in the natural environment.

Key words: Sorption, Re(VII), Tc(VII), HDPy, HDTMA, Bentonite, XRD

1. 서 론

주요 핵분열생성물 중 하나인 ^{99}Tc은 핵실험, 핵연료 재처리, 원전사고, 그리고 의료용 ^{99m}Tc의 사용과 같은 인위적 활동으로 인해 자연 생태계로 노출되어왔다[1]. ^{99}Tc는 반감기가 2.11×10^5 년에 이를 정도로 길며, 안정된 형태로 대기 중에 존재하는 특성으로 인해 지구 환경 및 생태계에 위해요소가 될 수 있다. 아울러 높은 방사능을 지니고 있어 인간의 건강에도 잠재적 위협이 될 수 있으므로, ^{99}Tc의 자연환경 내 거동을 파악하는 것은 방사선학적 안전 관점에서 중요한 사안으로 여겨진다. 폐기물 내 존재하는 ^{99}Tc는 산화조건에서 주로 안정된 형태인 TcO_4^-로 존재하며, 지표수 및 지하수와의 상호 작용을 통해 생태계로 유출될 수 있다. 이와 관련하여 중금속 및 방사성 동위원소 등과 같은 물질들의 이동 지연을 위한 흡착제로써 벤토나이트와 같은 천연 점토

ISSN 1976-2402 http://www.ksri.kr/
Copyright© 2024 by Korean Society of Radiation Industry
*Corresponding author: Jun-Yeop Lee
Tel: +82-51-510-2893, E-mail: jylee@pusan.ac.kr
Received 5 July 2024 Revised 12 August 2024 Accepted 11 September 2024

광물을 광범위하게 활용하였으나, 천연 점토광물들은 일반적으로 표면이 음전하로 대전되어 있어 음이온인 TcO_4^-에 대한 흡착능력이 낮은 것으로 알려져 있다[2]. 하지만 최근 들어 벤토나이트의 표면 전하를 유기 양이온을 이용해 양전하로 치환함으로써, 음이온성 핵종 유출 저감으로의 활용 가능성을 확인한 경우도 있다[3]. 특히 기존 연구결과에 따르면, 헥사데실피리디늄(HDPy) 및 헥사데실트리메틸암모늄(HDTMA)과 같은 긴 탄소사슬을 가지는 유기 양이온으로 벤토나이트의 표면이 개질될 경우, 벤토나이트의 층간 간격이 넓어질 수 있다고 보고된 바 있으며, 이로부터 Tc(VII) 또는 Re(VII) 과 같은 비흡착성 음이온들의 흡착경향이 증가될 수 있는 것으로 알려져 있다[2-4]. 현재까지 여러 연구에서 벤토나이트의 표면을 유기 양이온으로 개질하여 Tc(VII) 또는 Re(VII)을 흡착시키는 방안에 대한 논의가 이루어진 바 있지만, 다양한 유기 양이온 간 제염효율의 비교분석 및 그 흡착 메커니즘 규명에 대한 실제적인 연구 사례는 상대적으로 부족한 실정이다[2]. 따라서 본 연구에서는 HDPy와 HDTMA의 두 가지 유기 양이온을 다양한 농도로 활용하여 개질 벤토나이트를 제조하고, 이를 바탕으로 Tc(VII)의 화학적 동족체인 Re(VII)의 흡착특성을 비교·분석하였다. 아울러 X선 회절패턴(XRD, X-ray diffraction) 분석을 통해 각 벤토나이트에 대한 흡착특성의 차이를 논의하고, 최적의 제염효율 조건을 제시하였다.

4. 재료 및 방법

본 연구에서 흡착제로 사용된 벤토나이트(Sigma-Aldrich, SKU 285234)는 주로 SiO_2 (58.3%), Al_2O_3 (18.9%), Fe_2O_3 (4.0%), 그리고 Na_2O (2.3%)의 성분으로 이루어져 있으며, Si 사면체와 Al 팔면체가 2:1로 결합되어 층간 구조를 형성한다. 이 때 벤토나이트의 비표면적은 32.6 m^2/g이며, 110 cmol kg^{-1}의 양이온교환능력을 가지는 것으로 보고된 바 있다[5]. 본 연구에서 벤토나이트의 표면 개질에 이용한 두 가지 유기 양이온은 HDPy (Sigma-Aldrich, ≥99%)와 HDTMA (Sigma-Aldrich, ≥99%)이다. 유기 양이온을 이용한 벤토나이트의 표면 개질에 앞서 $NaClO_4$ (Sigma-Aldrich, ACS reagent, ≥98.0%) 용액을 활용하여 벤토나이트의 선행 개질을 수행하였으며, 이를 위해 0.1 M $NaClO_4$ 용액에 0.2 g/mL 비율로 벤토나이트를 혼합하여 24시간 동안 교반하였다. 교반된 혼합액을 원심분리(4,000 rpm)하여 상등액을 제거하고, 남아있는 벤토나이트를 탈이온수로 3회 세척한 후 60°C 진공오븐(OF3-10, JEIO TECH)에서 24시간 동안 건조하여 $NaClO_4$로 사전 개질된 Na-벤토나이트 분말을 확보하였다. 이어서 사전 개질된 Na-벤토나이트에 대해 그 양이온교환능력(CEC, Cation Exchange Capacity) 대비 50-400%의 농도를 갖는 HDPy 및 HDTMA 수용액을 활용해 2차 개질하였다. 이를 위한 HDPy 및 HDTMA 수용액은 Park *et al.* [5]의 연구에서 제시한 CEC 110 cmol·kg^{-1} 값을 바탕으로, 각각 50, 100, 200, 그리고 400% CEC에 해당하는 11, 22, 44, 그리고 88 mM 농도로 제조되었다. Na-벤토나이트의 표면개질을 위해 네 가지 서로 다른 농도의 HDPy 및 HDTMA 수용액에 고체상을 40 g/L 비율로 혼합하여 24시간 동안 교반하였다. 이후 사전개질과 같은 방식으로 원심분리, 세척, 그리고 건조 과정을 거쳐 유기 양이온으로 표면이 개질된 벤토나이트 분말을 확보하였다. 흡착실험을 위한 Re(VII) 수용액은 NH_4ReO_4 (Alfa Aesar, ≥99%)를 탈이온수(Merck Millipore, 18.2 MΩ·cm)에 용해시켜 10^{-4}, 10^{-5}, 그리고 10^{-6} M의 세 가지 농도로 제조하였다. 본 연구에서 준비한 Re(VII) 수용액의 pH는 10^{-4} M NH_4ReO_4 기준 7.5로 측정되었다.

Fig. 1에 흡착실험을 위한 전체적인 과정을 나타내었다. Re(VII)의 흡착반응을 관찰하기 위해, 유기 양이온 농도별로 준비된 HDPy- 및 HDTMA-벤토나이트를 1 g/L 비율로 Re(VII) 수용액에 투입시킨 후 교반하였다. Re(VII)의 흡착률 및 흡착분배계수 도출을 위해 10, 50, 100, 그리고 500분 시점에서 각 시료의 상등액을 채취하고, ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, iCAP, Thermo Fisher Scientific, LOD_{Re} = 0.002 ppb) 분석을 수행하였다. ICP-MS 분석을 위해, 0.45 μm 공극 크기를 갖는 주사기 필터를 통해 상등액을 여과하였으며, 이를 2% HNO_3 (Merck, suprapur, ≥99.99%) 용액에 희석하여 정량분석 시료를 준비하였다. 이후, 정량분석실험을 통해 얻어낸 결과를 바탕으로 아래 공식을 활용하여 흡착분배계수를 도출해내었다.

$$K_d = \frac{(C_{io} - C_{ie})}{C_{ie}} \frac{V}{M} \quad (1)$$

K_d : 흡착분배계수 (cm^3/g)
C_{io} : 흡착반응 시작 전, 수용액 중 핵종 i의 농도 (mol/cm^3)
C_{ie} : 흡착반응 종료 후, 수용액 중 핵종 i의 농도 (mol/cm^3)

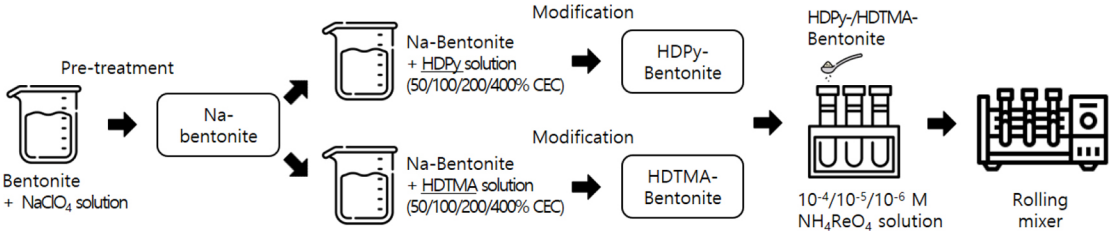

Fig. 1. Schematic of the experimental process

M : 흡착반응에 사용된 벤토나이트의 질량 (g)
V : 흡착반응에 사용된 용액의 부피 (cm^3)

아울러 유기 양이온으로 개질된 벤토나이트 분말은 고분해능 분말 X선 회절패턴 분석장비(SmartLab, RIGAKU)를 활용하여 그 결정 특성이 분석되었다. 이 때, XRD 시료의 회절패턴은 0.01° 간격으로 2° ≤ 2θ ≤ 60°의 각도 범위에서 수집되었으며, 측정간격 당 측정시간은 0.2초로 설정하였다.

5. 결과 및 고찰

다양한 농도의 Re(VII) 수용액에 대해 수행된 HDPy- 및 HDTMA-벤토나이트의 흡착실험결과를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 농도의 Re(VII) 수용액에서 개질 벤토나이트에 대한 흡착반응은 10분 이내에 평형에 도달하는 모습이 관측되었으며, 특히 벤토나이트의 CEC 대비 200와 400% 농도를 갖는 유기 양이온 수용액으로 개질된 벤토나이트의 경우 거의 100%에 가까운 흡착률을 보였다. 반면, 100% CEC로 개질된 경우 HDPy- 및 HDTMA-벤토나이트 모두 약 73-90%의 흡착률을 보였으며, 더불어 50% CEC로 개질된 경우에는 HDTMA-벤토나이트가 68-77%의 흡착률을 나타내어 HDPy-벤토나이트(흡착률: 22-33%)보다는 상대적으로 더 나은 흡착성능을 보이는 것으로 나타났다.

아울러 Table 1에 반응 후 500분이 지난 시점에서 도출한 최종 흡착률과 흡착분배계수를 나타내었다. 모든 실험조건에서 Re(VII)과 개질 벤토나이트의 흡착반응은 빠르게 평형 상태에 도달하였으며, 이는 Re(VII) 수용액과 HDPy-벤토나이트의 흡착반응이 3분 이내에 평형에 도달한다는 Yang *et al.* [4]의 연구결과와 유사한 결과를 보였다. 아울러 해당 결과는 HDTMA-벤토나이트에 대한 Tc(VII)의 흡착반응이 30분 이내에 평형 상태에 도달하며, 24시간 후에도 흡착률이 변하지 않는다는 Milutinović-Nikolić *et al.* [2]의 연구사례와도 일치한 경향을 보여주었다.

최종적인 흡착률을 비교해 보았을 때, 앞서 언급한 바와 같이 50% CEC로 개질된 경우 HDPy-벤토나이트는 약 22-33%, 그리고 HDTMA-벤토나이트는 약 68-77% 수준의 흡착률을 보여 두 가지 서로 다른 양이온 간의 상대적인 차이가 나타나는데, 이의 원인은 다양한 관점에서 논의될 수 있다. 일반적으로 벤토나이트는 사면체 구조의 Si과 팔면체 구조의 Al의 조합인 팽창성 판 구조로 이루어져 있다(Si-Al-Si). 이러한 기본 형태를 갖는 벤토나이트는 유기 양이온을 활용한 개질을 통해 Fig. 3과 같이 층간 기저간격에 변화가 생길 수 있다. 본 실험에 사용된 HDPy와 HDTMA는 모두 16개의 탄소 원자로 이루어진 알킬기가 결합된 형태이며, 해당 물질이 벤토나이트의 표면에 개질됨으로써 층간 기저간격을 넓혀 Na-벤토나이트에 비해 상대적으로 높은 흡착능력을 보유할 수 있도록 한다. Yang *et al.* [4]에 따르면 Na-벤토나이트의 층간 기저간격은 1.44 nm이며, 이 기저간격

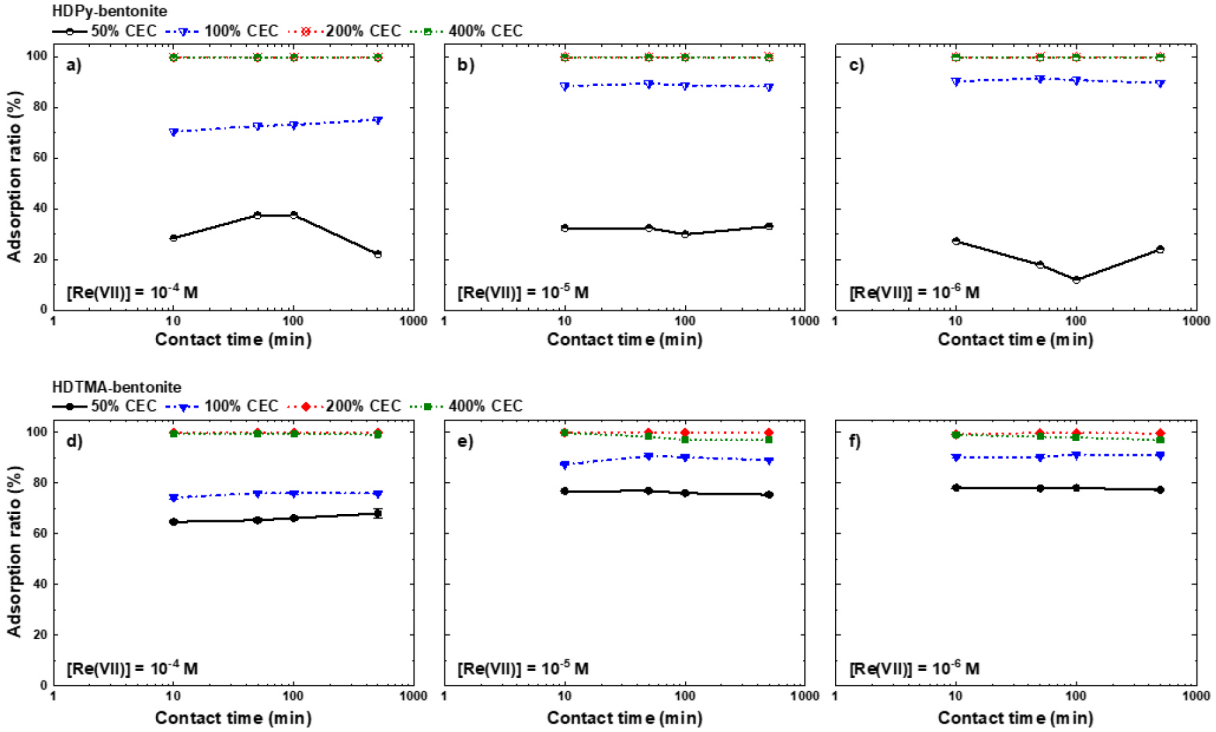

Fig. 2. Sorption reaction of Re(VII) onto (a, b, c) HDPy- and (d, e, f) HDTMA-bentonite determined as a function of contact time for the Re(VII) concentrations of (a, d) 10^{-4} M, (b, e) 10^{-5} M, and (c, f) 10^{-6} M

Table 1. Adsorption ratio and distribution coefficients of Re(VII) onto modified-bentonites

[Re(VII)]	Organic cation	Relative concentration (% CEC)	Liquid to solid ratio (g/L)	Adsorption ratio (%)	K_d (cm^3/g)
10^{-4} M	HDPy	50	1	22.163	2.85×10^2
		100		75.275	3.04×10^3
		200		99.998	5.36×10^7
		400		99.998	5.36×10^7
	HDTMA	50		68.020	2.13×10^3
		100		76.057	3.18×10^3
		200		99.799	4.98×10^5
		400		99.210	1.26×10^5
10^{-5} M	HDPy	50		33.172	4.96×10^2
		100		88.443	7.65×10^3
		200		99.999	8.94×10^7
		400		99.997	2.98×10^7
	HDTMA	50		75.466	3.07×10^3
		100		89.165	8.23×10^3
		200		99.954	2.18×10^6
		400		96.960	3.19×10^4
10^{-6} M	HDPy	50		24.016	3.16×10^2
		100		89.860	8.86×10^3
		200		99.988	8.25×10^6
		400		99.990	9.75×10^6
	HDTMA	50		77.341	3.41×10^3
		100		91.057	1.02×10^4
		200		99.620	2.62×10^5
		400		96.987	3.22×10^4

은 HDPy를 활용한 표면 개질을 통해 추가로 늘어날 수 있는 것으로 보고된 바 있다. 한편 해당 저자는 낮은 CEC 비율 조건에서 HDPy가 단일층으로 배열되는 현상과 높은 CEC 비율에서 HDPy가 기울어진 이중층 형태로 배열되는 경향을 관측하였으며, 높은 CEC 비율의 개질 조건에서 벤토나이트의 층간 기저간격이 최대 2.84 nm까지 증가될 수 있는 것으로 보고하였다. 기존 문헌자료로부터 알려진 이러한 CEC 비율에 따른 층간 기저간격의 변화는 본 연구에서 관찰된 흡착률의 변화 경향과 상대적으로 잘 부합하는 것으로 평가된다. 아울러 Ltifi *et al.* [6]에 따르면 HDPy의 길이는 약 2.31 nm, HDTMA의 길이는 약 2.53 nm로 확인되었으며, 작용기 간의 길이 차이가 벤토나이트의 표면 개질 시에도 층간 기저간격에 유의미한 차이를 유발할 수 있음을 언급하였다. 이러한 사실들을 종합하여 보았을 때, 200 및 400% CEC 조건으로 개질한 경우 벤토나이트 층간의 Na^+ 양이온이 HDPy 또는 HDTMA로 모두 충분히 개질되어 상대적으로 높은 흡착률을 나타내나, 100% CEC 이하의 조건에서는 벤토나이트가 상대적으로 불완전하게 개질된 관계로 두 유기 양이온의 길이 차이에 의한 층간 기저간격의 변화가 나타나게 되어 흡착률의 차이가 도출된 것으로 판단된다.

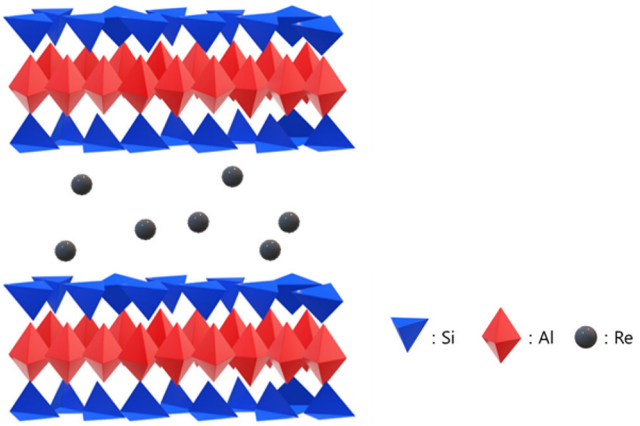

Fig. 3. Si-Al-Si sheets and interlayer of bentonite

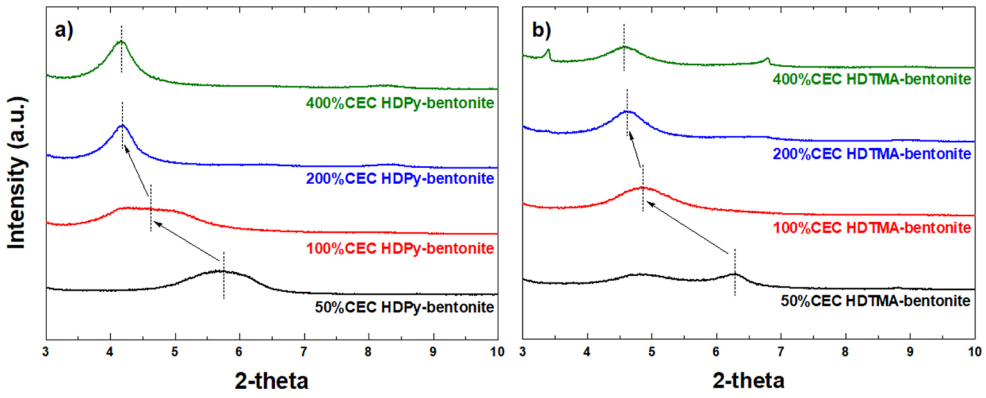

Fig. 4. XRD results for various (a) HDPy- and (b) HDTMA-bentonite

서로 다른 유기 양이온을 활용한 개질 벤토나이트의 흡착특성을 확인하기 위해 XRD 분석을 수행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 각 개질 벤토나이트에 대한 XRD 분석을 통해 입사각에 따른 회절피크의 위치와 강도를 관측하였고, Bragg's law를 통해 층간간격과의 관계를 유추하였다. 다양한 CEC 비율로 개질된 HDPy- 및 HDTMA-벤토나이트의 XRD 결과에서 공통적으로 200% CEC 이상으로 개질된 경우 가장 낮은 회절각에서 피크가 관측되었다. 그리고 100% CEC와 50% CEC로 개질된 경우 점차 피크가 관찰되는 회절각이 커짐을 확인할 수 있다. 피크가 나타내는 회절각은 벤토나이트의 층간간격을 반영하며, CEC 비율이 증가할수록 층간간격이 확장되므로 Re(VII) 흡착률에 대한 경향을 Fig. 4를 통해 정성적으로 이해할 수 있다.

6. 결 론

본 연구에서는 다양한 CEC 비율로 개질된 벤토나이트에 대한 Re(VII) 핵종의 제염효율을 분석하였다. 두 가지 유기 양이온인 HDPy 및 HDTMA를 활용하여 벤토나이트를 CEC% 대비 50, 100, 200, 그리고 400% 비율로 개질하였으며, 각각의 개질 벤토나이트 흡착제에 10^{-4}, 10^{-5}, 그리고 10^{-6} M의 Re(VII) 수용액을 제조하여 흡착반응의 경향 및 그 변화 유무를 관찰하였다. 모든 조건의 개질 벤토나이트에 대해 Re(VII) 핵종은 신속한 흡착반응을 보였으며, 특히 벤토나이트의 CEC 대비 200과 400% 농도를 갖는 유기 양이온 수용액으로 개질된 벤토나이트의 경우 100%에 가까운 Re(VII) 흡착률이 관측되었다. 하지만 50% CEC로 개질한 경우 HDPy-벤토나이트와 HDTMA-벤토나이트 간 상대적인 흡착률의 차이가 나타났으며, 이는 표면 개질에 활용한 유기 양이온의 작용기 간 특성 차이에서 기인된 것으로 판단되었다. 한편, 이에 대한 보완 실험으로 수행한 XRD 분석으로부터 CEC 비율 차이에 따른 기저간격의 변화와 흡착률 간의 상관관계를 규명할 수 있었다. 본 연구를 통해 도출한 결과는 향후 자연환경 내에서 I 및 Tc 등과 같은 고이동성 음이온 핵종의 제염 및 이동저지를 위한 흡착제 합성의 선행연구사례로써 활용될 것으로 기대된다.

사 사

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. Sheng D, Zhu L, Xu C, Xiao C, Wang Y, Wang Y, Chen L, Diwu J, Chen J, Chai Z, Albrecht-Schmitt TE and Wang S. 2017. Efficient and selective uptake of TcO_4^- by a cationic metal-organic framework material with open Ag^+ sites. *Environmental Science & Technology* **51**(6):3471-3479. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00339
2. Nikolic AM, Maksin D, Jovicic NJ, Mirkovic M, Stankovic D, Mojovic Z and Bankovic P. 2014. Removal of ^{99}Tc(VII) by organo-modified bentonite. *Applied Clay Science* **95**:294-302. http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.027
3. Li Y, Bi M, Wang Z, Li R, Shi K and Wu W. 2016. Organic modification of bentonite and its application for perrhenate (an analogue of pertechnetate) removal from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **62**:104-111. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.01.018
4. Yang J, Shi K, Gao X, Hou X, Wu W and Shi W, 2020. Hexadecylpyridinium (HDPy) modified bentonite for efficient and selective removal of ^{99}Tc from wastewater. *Chemical Engineering Journal* **382**:122894. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122894
5. Park JA, Kang JK, Kim JH, Kim SB, Yu S and Kim TH. 2015. Bacteriophage removal in various clay minerals and clay-amended soils. *Environmental Engineering Research* **20**(2):133-140. https://doi.org/10.4491/eer.2014.084
6. Ltifi I, Ayari F, Ben Aassen Chehimi D and Trabelsi Ayadi M. 2018. Physicochemical characteristics of organophilic clays prepared using two organo-modifiers: alkylammonium cation arrangement models. *Applied Water Science* **8**:1-8. https://doi.org/10.1007/s13201-018-0732-8