

제염용액에 의한 토양 중 철 성분 용해 특성

Dissolution Characteristics of Iron Ion in Soil by the Decontamination Solution

원희준, 김계남, 정종현, 최왕규, 박진호, 오원진,
한국원자력연구소

요 약

제염 용액인 citric acid 의 농도를 일정하게 유지(0.05M)한 상태에서 토양 내 존재하는 주요 철 성분인 마그네타이트에 대한 용해거동을 조사하였다. 수용액의 산도는 pH 2.0~5.0의 산성영역에서 이루어 졌고 온도는 50 °C에서 수행하였다. 수용액의 pH는 수산화나트륨과 질산용액을 사용하여 조절하였다. Citric acid의 이온화 상수를 사용하여 pH의 변화에 따른 해리 화학종 별 농도를 계산하였으며 마그네타이트의 표면전위를 측정하였다. 측정된 표면전위 값과 해리 화학종인 H_2Y^- 및 HY^{2-} 를 비교함에 의해 citric acid에 의한 마그네타이트의 용해특성을 잘 설명할 수 있었다. 마그네타이트로부터 철 성분이 용해될 때까지 3 h 이상의 유도기간이 존재하는 것으로 나타났으며 시간 경과에 따른 철 성분의 농도 변화에 대한 용해거동을 반응식을 사용하여 전개함에 의해 마그네타이트의 용해반응을 설명하였다. 실험범위의 pH 영역에서 최적화된 변수들들의 물리적 의미를 용해반응 모델 식으로부터 설명하였다.

Abstract

Dissolution of magnetite powders by 0.05 M citric acid was investigated at 50 °C. All the tests were performed in the pH range between 2.0 to 5.0, which was adjusted using nitric acid or sodium hydroxide. Concentration of each of the dissociated chemical species of citric acid under various solution pHs was calculated using the ionization constants. Variation of zeta potential of magnetite with pH changes was also investigated. The dissolution reaction was explained by comparing the concentration of the dissociated chemical species of citric acid with the zeta potential. Longer than 3 h of induction time was required to dissolve the magnetite. The dissolution behaviour of magnetite was well described by the equation. The physical meaning of each parameter was explained successfully from the model equation.

1. 서 론

Citric acid는 중금속으로 오염된 토양의 정화에 효과적인 화합물로 알려져 있다⁽¹⁾. Co-60로 오염된 토양에 대한 정화성능의 비교를 위해 citric acid와 EDTA 용액을 사용하여 실험을 수행하였

다⁽²⁾. 방사능 제거효율은 citric acid와 EDTA가 서로 비슷하였지만 정화제가 이온교환 수지에서 재생되는 능력은 citric acid가 EDTA에 비해 우세한 것으로 나타났다. 이 citric acid 용액을 극저준위 방사능으로 오염된 토양의 정화에 이용할 경우, 2차폐기물의 양을 최소화하는 공정을 개발하는 것이 중요하다. 특히, 토양 중에 존재하는 철 산화물은 citric acid 용액에 의해 철 이온으로 용해되어 2차폐기물의 발생량을 증대시키는 원인을 제공하게 된다. EDTA 및 oxalic acid에 의한 철 산화물 용해반응 연구가 활발히 진행되고 있는 반면, citric acid의 철 산화물 용해반응 연구는 보고되지 않았다.

Citric acid의 농도를 일정하게 유지한 상태에서 용액의 산도를 변화시켜 가며 용해실험을 수행한 결과를 citric acid의 이온화 상수치 및 표면 전위 값과 비교함에 의해 citric acid에 의한 마그네타이트의 용해반응을 파악하고자 하였다.

2. 실험

0.05 M citric acid와 0.05 M KNO₃ 혼합 용액을 사용하였으며 수용액의 pH는 50 °C에서 HNO₃ 및 NaOH를 첨가함에 의해 조절하였다. 냉각기가 장착된 플라스크에 혼합 용액 200 ml를 넣은 후 Fe₃O₄ 1.0 g을 첨가하였으며 50 °C에서 용해실험을 수행하였다. 반응 중 용액을 magnetic hot plate 위에서 교반하였으며 여기에 질소 기체를 통과시켰다. 실험에 사용된 시약은 모두 Aldrich사의 제품이었다. 2 ml의 시료를 채취하였으며 이 시료는 채취 즉시 원심 분리 후 0.2 µm의 syringe filter를 통과시킴에 의해 수용액 중에 존재하는 마그네타이트 입자를 완전히 제거하였다. 용해된 철 성분의 농도는 원자흡수분광기(AAnalyst 300, Perkin Elmer Co.)로 분석하였다.

0.001 M KNO₃ 수용액에 마그네타이트(농도: 0.3 g/L)를 첨가하고 24 h 동안 방치한 후 zeta potential analyzer (Brookhaven Instruments Corp.)로 용해조건 하의 pH에서 마그네타이트의 표면전위를 25 °C에서 측정하였다. 마그네타이트의 입도 분포를 particle size analyzer (Helos 1034, Sympatec GmbH Co.)로 분석하여 Figure 1에 도시하였다. Magnetite의 비표면적은 1.28 m²/g이 있으며 96% 이상의 마그네타이트 입자들이 0.44~2.5 µm의 범위에서 존재하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 pH를 변화시켰을 때 시간이 경과함에 따라 용해된 철 이온의 농도 변화를 도시한 것이다. 마그네타이트의 철 성분은 일정 시간이 경과한 후 citric acid에 의해 용해되어지는 것으로 보여진다. 그리고, 철 성분이 용해되기 시작하면 용해 초기에는 비교적 반응이 빠르게 진행되다가 용해속도가 서서히 감소되는 경향을 나타낸다. 본 실험조건에서 수용액의 pH가 3일 때 철 성분이 가장 많이 용해되었으며 72 h 경과 후 농도는 0.0065 M 이었다. 이는 첨가된 마그네타이트 양의 10.03%이며, citric acid의 13%와 철 이온이 착물을 형성함을 알 수 있다.

철 성분의 용해거동은 본 실험의 pH 범위에 대해 다음의 식을 따르는 것으로 나타났다.

$$Y = A [1 - e^{-B(x-C)}] \quad (1)$$

(1) 식과 철 성분 용해 데이터를 이용하여 pH 변화에 따라 Levenberg-Marquardt iteration법으로 구한 최적 변수치를 Table 1에 수록하였다. 마그네타이트의 표면전위와 72 h 반응 후 용액 내 철 이온 농도를 용액의 pH 변화에 대해 동일 그래프에 도시하여 Figure 3에 나타내었다. 실험범위에

서, 마그네타이트의 표면전위는 양의 값을 가지며 pH가 2에서 5로 상승함에 따라 그 값이 +40.1 mV에서 +32.0 mV로 서서히 감소되다가 pH가 6일 때 +5.1 mV로 급격히 감소되는 경향을 보여 준다. 그리고, 수용액의 pH가 3에서 6으로 상승함에 따라 용해된 철 이온의 농도도 감소하는 경향을 보여준다. 그러나, pH 2일 때 용해된 철 이온의 농도는 표면전위의 변화 경향과는 다르게 pH 3에 비해 작다.

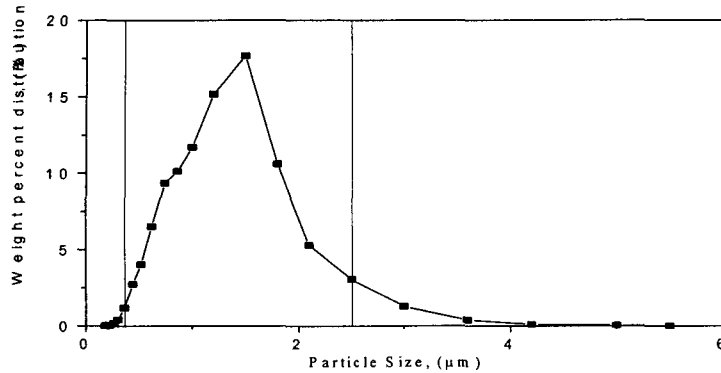


Figure 1. Weight percent distribution of magnetite against the particle size.

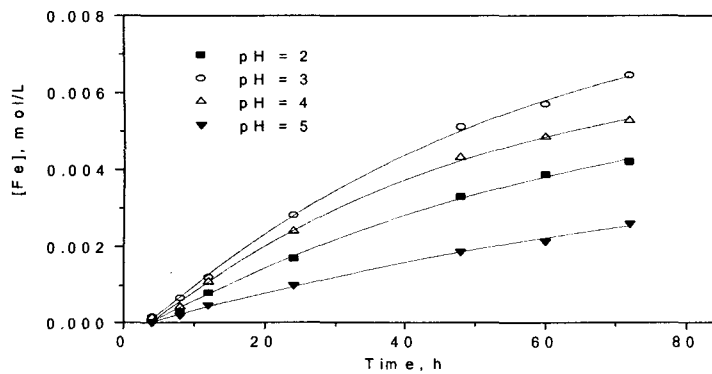


Figure 2. Dissolved iron ion concentration against time.

Table 1. Optimized Parameter Values.

pH parameter	2	3	4	5
A	0.007	0.009	0.007	0.005
B	0.015	0.018	0.020	0.012
C	3.81	3.55	3.96	3.79

Citric acid의 수용액 내에서 이온화 상수는 각각 $pK_1 = 2.87$, $pK_2 = 4.35$, $pK_3 = 5.68$ 이다⁽³⁾. 용액의 pH가 변화함에 따라 변화되는 citric acid 각각의 해리 화학종에 대한 농도는 다음 식으로 구한다^{(4),(5)}.

$$[Y]_T = [Y^{3-}] + [HY^{2-}] + [H_2Y^-] + [H_3Y] \quad (2)$$

$$[Y^{3-}] = \frac{[CA]_{tot}}{(1 + [H^+]/K_3 + [H^+]^2/K_2K_3 + [H^+]^3/K_1K_2K_3)} \quad (3)$$

여기서, Y^{3-} 는 완전히 해리된 citric acid, HY^{2-} 는 양성자 두 개가 해리된 citric acid, H_2Y^- 는 양성자 하나가 해리된 citric acid이며, H_3Y 는 해리되지 않은 citric acid를 각각 나타낸다. $[Y]_T$ 는 수용액 중에 존재하는 citric acid의 총 농도로, 본 연구에서는 0.05 M을 사용하였다. 각 pH에서 수소 이온 농도를 대입하여 계산한 후, 그 결과를 Figure 4에 도시하였다. 수용액의 pH 1~2의 범위에서는 H_3Y 가 우세한 화학종이지만 그 이상의 pH에서는 그 농도가 서서히 감소한다. 수용액의 pH가 2에서 4로 높아짐에 따라 음이온 종인 H_2Y^- , HY^{2-} 및 Y^{3-} 는 모두 그 농도가 증가함을 보여준다. H_2Y^- 이온의 농도는 pH 4에서 5로 높아짐에 따라 감소하며 그 이상의 pH 영역에서도 계속 감소하고 HY^{2-} 이온의 농도는 pH 5에서 최대치를 보이다가 그 이상의 영역에서는 감소한다. 한편, Y^{3-} 이온농도는 pH가 상승함에 따라 지속적으로 증가한다.

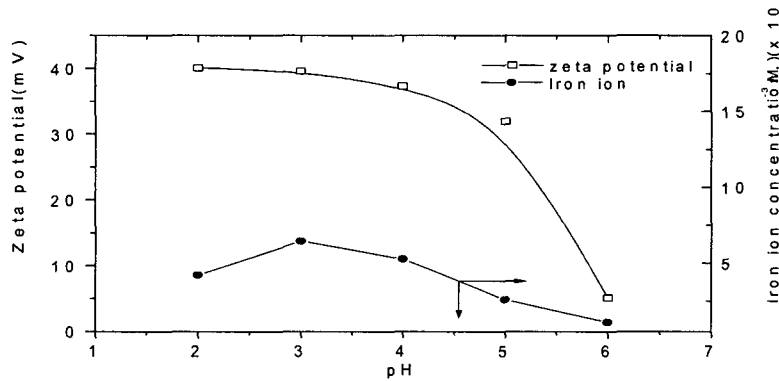


Figure 3. Zeta potential and iron ion concentration.

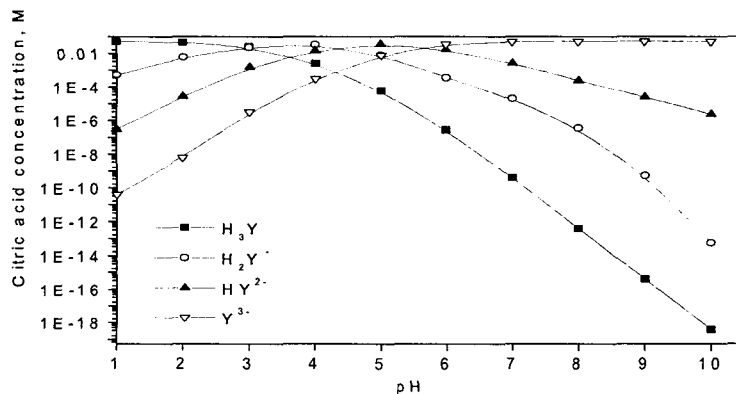


Figure 4. Concentration of the chemical species dissociated from citric acid with the pH changes.

Figure 3의 경향에서, 수용액의 pH가 3에서 6으로 증가함에 따른 철 성분의 용해량 변화는 마그네타이트 표면전위의 변화와 유사한 경향을 보여준다. 그러나, 수용액의 pH가 2에서 3으로 높아짐에 따라 마그네타이트의 표면전위가 40.1 mV에서 39.6 mV로 감소함에도 불구하고 철 성분의

용해량이 증가함을 보여준다. 이 현상은 Figure 4에서 보여지는 바와 같이, 수용액 중에 존재하는 음이온들의 농도 변화에 의해 설명이 가능하다. 즉, 수용액 pH가 2에서 3으로 증가함에 따른 마그네타이트 표면전위의 감소를 상쇄할 만큼 마그네타이트의 표면에 접근 가능한 H_2Y , HY^{2-} 및 Y^{3-} 이온들의 농도가 모두 증가하기 때문이다. 이는 본 연구의 pH 영역에서 citric acid에 의한 철 성분의 용해량 변화에 영향을 미치는 주요 인자가 마그네타이트의 표면전위지만 citric acid의 해리 중에 의한 영향도 무시할 수 없음을 보여준다.

정화에 의해 발생하는 방사성 폐액 내에는 1 ppm 이하의 농도로 방사성 핵종이 존재한다. 이 폐액 자체가 방사성 폐기물이므로 이들은 다시 고 순도의 이온교환 수지를 사용하여 방사성 핵종을 포집하고 유기산 용액을 반복 사용함에 의해 2차폐기물의 양을 줄일 수 있다. 토양이 정화되는 중, Fe, Ca, Mg 등과 같은 금속 성분도 방사성 핵종과 함께 용액으로 침출되므로 이온교환 수지의 양도 그만큼 많이 소요된다. 본 연구에서, 일정 시간이 경과된 후 pH 변화에 따른 철 성분의 용해량 변화는 수용액의 pH 변화와 정확하게 일치하지 않았는데 그 이유를 마그네타이트의 표면전하와 citric acid의 이온화 상수 개념으로 설명할 수 있었다. 방사성 핵종인 Co-60로 오염된 토양은 citric acid 용액을 실온에서 2 h 이하 동안 접촉시킴에 의해 효과적으로 정화할 수 있다. Citric acid 용액을 사용하여 토양을 정화한다면 마그네타이트에 의한 2차폐기물 발생 문제는 무시할 만한 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력사업의 일환으로 수행되었으며, 연구비 지원에 깊은 감사를 드립니다.

4. 참고문헌

- 1) R. W. Peters, Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils, *J. Hazardous Materials*, **66**, 151 (1999).
- 2) H. J. Won, G. N. Kim, W. K. Choi, C. H. Jung and W. Z. Oh, Decontamination of soil from the research reactor site, *Proc. Kor. Nucl. Soci. Spring Meeting*, 319, Kwangju, Korea, (2002).
- 3) Battelle, Pacific Northwest Laboratories, Literature review of dilute decontamination processes for water cooled nuclear reactors, Research report NP-1033, 62, Richland, Washington 99352 (1979).
- 4) J. Kragten, Atlas of metal ligand equilibria in aqueous solution, 23, Ellis Horwood Ltd., Sussex, England (1978).
- 5) H. S. Kwon, H. J. Won, G. H. Lee, B. J. Lee and W. Z. Oh, Decontamination efficiency of EDTA on soil contaminated with Co^{2+} ion, *J. Korea Solid Wastes Engineering Society*, **16**, 239 (1999).