

처분환경에서 음이온핵종 이동에 그린러스트가 미치는 영향

민재호, 김승수, 박태진, 이재광

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111

jhmin1031@gmail.com

1. 서론

벤토나이트로 둘러싸인 철표면과 강화콘크리트 안의 스틸표면에서 철이 부식되면서 그린러스트가 형성된다. 이러한 그린러스트는 산화환원 경계층에서 주로 형성되는 철부식 생성물로 Fe(II)/Fe(III)와 수산화물로 구성되어 있다. 중간층에 음이온(예:Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻)들이 채워져 있어 anion exchanger로 사용이 가능한 layered double hydroxide(LDH) 구조를 하고 있다. 이에 그린러스트가 음이온으로 존재하는 셀레늄(SeO₃²⁻, SeO₄²⁻)과 아이오다이드(I⁻)에 어떠한 영향을 주는지에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 그린러스트 합성

그린러스트는 산소농도가 10 mg/L 이하인 4% 수소가스환경의 글로브박스에서 1 mol/L의 FeCl₂·4H₂O 용액 100 mL와 0.2 mol/L의 FeCl₃·6H₂O 용액 100 mL에 각각 1 mol/L의 Na₂CO₃용액을 이용하여 pH 7로 조절하였다. 그 후, 두 용액을 혼합하고 마그네틱바를 사용해 지속적으로 교반하면서 1 mol/L Na₂CO₃용액을 이용해 pH 8로 조절해 가면서 1시간 동안 합성하여 청녹색 침전물을 얻었다. 이 침전물을 진공펌프를 이용하여 여과 및 세척하였다. 합성한 그린러스트는 CO₃²⁻가 채워진 그린러스트로 글로브박스 안에서도 빠르게 마그네틱아이트로 변화하므로 합성 후 즉시 실험에 사용하였다.

2.2 셀레늄과 그린러스트간의 반응실험

10 mmol/L NaClO₄ 전해질을 바탕으로 0.01 mmol/L Na₂SeO₃와 Na₂SeO₄ 20 mL 용액을 각각 준비하였다. 이들 용액 중 일부는 1 mmol/L Na₂SiO₃를 용해시켜 SiO₃²⁻와 경쟁반응을 관찰하였다. 이렇게 준비된 실험용액에 합성한 그린러스트를 0.5 g을 넣어 pH 9에서 셀레늄과 그린러스트가 어떠한 반응을 하는지 관찰하였다. 단, 그린러스트가 변화하는 것을 고려하여 그린러스트와 셀레늄이온간 반응은 1시간으로 짧게 수행하였다. 별도의 환원제 첨가 없이

그린러스트에 의해서 용액은 -220 ~ -240 mV의 환원 분위기가 조성되었다.

2.3 아이오다이드와 그린러스트간의 반응실험

10 mmol/L NaClO₄ 전해질을 바탕으로 0.01 - 1 mmol/L NaI 용액을 준비하였다. 이렇게 준비된 실험용액에 합성한 그린러스트 0.5 g을 넣어 pH 9에서 아이오다이드와 그린러스트가 어떠한 반응을 하는지 관찰하였다. 아이오다이드와 그린러스트 간 반응의 샘플을 1.5시간, 3일, 7일 간격으로 취하였다. 별도의 환원제 첨가 없이 그린러스트에 의해서 용액은 -220 ~ -240 mV의 환원환경이 조성되었다.

3. 결과

3.1 셀레늄과 그린러스트간의 반응실험 결과

1 mmol/L SeO₃²⁻ 또는 SeO₄²⁻와 그린러스트간의 반응 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The experimental conditions and results for the reaction of selenium on synthesized green rust

Green rust (g)	Initial conc. (mol/L)		SiO ₃ ²⁻ (mol/L)	Final conc. (mol/L)
	SeO ₃ ²⁻	SeO ₄ ²⁻		
-	1.0x10 ⁻³	-	-	2.1x10 ⁻⁴
0.47	1.3x10 ⁻⁵	-	1.0x10 ⁻³	2.0x10 ⁻⁷
	-	1.4x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻³	7.9x10 ⁻⁶
	1.3x10 ⁻⁵	-	-	3.4x10 ⁻⁷
	-	1.4x10 ⁻⁵	-	7.9x10 ⁻⁶
	1.3x10 ⁻⁵	-	1.0x10 ⁻³	2.4x10 ⁻⁷
	-	1.4x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻³	1.0x10 ⁻⁵
	1.3x10 ⁻⁵	-	-	3.9x10 ⁻⁷
	-	1.4x10 ⁻⁵	-	8.8x10 ⁻⁶

* The reaction time of the solution without the addition of the Green rust is 7 days, the solution(pH = 9.81 and Eh = -310 mV) is involved with 100 mM N₂H₄.

그린러스트에 의해 셀레늄이 제거된 이유로 환원(reduction), 흡착(adsorption) 그리고 중간층

음이온(CO_3^{2-})과의 이온교환(interlayer exchange) 3가지 반응기작을 고려하여 보았다. 1 mM SeO_3^{2-} 을 100 mM NH_4 용액으로 충분히 환원시킨 후(pH = 9.81, Eh = -310 mV) 측정된 농도는 2.1×10^{-4} mol/L 이다. 하지만 그린러스트와 반응 후 최종 셀레늄 농도가 이 농도보다 낮기 때문에 셀레늄 환원에 의한 기작은 제외시킬 수 있다. 또한 철산화물의 반응기(=FeOH)와 pH 9 조건에서 SeO_4^{2-} 는 흡착반응이 일어나지 않고 pH 9 조건에서 HSeO_3^- 와의 흡착반응 일어나지만 이는 100배 높은 농도의 SiO_3^{2-} 의 방해로 인해 저지된다고 연구되어있다. 하지만 SiO_3^{2-} 가 존재할 때 그린러스트에 의해 SeO_3^{2-} 와 SeO_4^{2-} 가 제거되었기 때문에 흡착에 의한 기작역시 제외시킬 수 있다. 그린러스트에 의한 셀레늄의 제거 기작으로 고려되는 중간층에 삽입되어있는 CO_3^{2-} 와 SeO_3^{2-} 또는 SeO_4^{2-} 간의 이온교환반응을 예상할 수 있다. SeO_3^{2-} 는 CO_3^{2-} 와 같은 trigonal 구조로 1시간 이내에 CO_3^{2-} 와 빠르게 이온교환을 하였고, SeO_4^{2-} 는 상대적으로 큰 분자크기와 tetrahedral 구조를 가지고 있어 SeO_3^{2-} 보다 느리게 이온교환 반응을 한 것으로 생각된다.

3.2 아이오다이드와 그린러스트간의 반응실험 결과

$10^{-3} \sim 10^{-5}$ mol/L의 아이오다이드와 그린러스트간 반응결과를 Table 2에 나타내었다. 그린러스트와 아이오다이드(Γ) 간 반응은 15시간, 3일, 7일로 실험을 수행하였지만 반응시간에 따른 농도변화는 거의 나타나지 않아 7일 후 농도만을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. The experimental conditions and results for the reaction of iodide on synthesized green rust.

Green rust (g)	Initial conc. of iodide (mol/L)	Reaction times (days)	Final conc. (mol/L)
0.66	9.1×10^{-4}	7	8.5×10^{-4}
0.66	9.1×10^{-4}		8.9×10^{-4}
0.66	1.1×10^{-4}		8.5×10^{-5}
0.68	1.1×10^{-4}		9.0×10^{-5}
0.66	9.0×10^{-5}		9.0×10^{-5}
0.75	9.0×10^{-5}		1.0×10^{-4}

아이오다이드와 그린러스트간 반응에서 완전히 환원 되어 있는 Γ 를 사용하였기에 더 이상의 환원에 의한

침전현상은 기대할 수 없고, 열역학적으로 pH 9 조건과 그린러스트에 의해 형성된 환원조건(-220 ~ -240 mV)에서 아이오다이드는 $\Gamma(\text{aq})$ 가 주요 화학종으로 계산된다. 즉, 용해도가 높은 아이오다이드는 이 조건에서 침전으로 인한 농도감소는 일어날 수 없다.

산화조건에서 형성되는 철산화물의 반응기(=FeOH₂)와 아이오다이드(Γ)가 outer sphere로 결합한다고 알려져 있다. 하지만 pH 9 조건에서 주로 형성되는 철산화물의 반응기(=FeOH와 =FeO)에는 Γ 가 흡착하지 않는다고 연구되어있다. 이에 셀레늄과 마찬가지로 CO_3^{2-} 와 Γ 의 이온교환을 기대하였지만 trigonal 구조의 CO_3^{2-} 로 채워진 그린러스트에서는 이온교환반응이 일어나지 않았다.

4. 결론

처분환경조건에서 철또는 스틸이 부식되면서 그린러스트가 생성된다. 그린러스트 중간층에 채워진 음이온(Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-})에 따라 그린러스트 종류가 달라지게 된다. 이 중 CO_3^{2-} 로 채워진 그린러스트를 합성하여 셀레늄과 아이오다이드와 반응시킨 결과 SeO_3^{2-} 와 SeO_4^{2-} 는 CO_3^{2-} 와 이온교환반응을 통해 SeO_3^{2-} 는 1시간 이내에 대부분 제거 되었고, SeO_4^{2-} 는 1/3정도 제거되었다. 하지만 Γ 는 그린러스트에 의해 제거되지 않았다. 따라서, 처분환경에서 철부식물로 생성되는 CO_3^{2-} 형태의 그린러스트는 SeO_3^{2-} 와 SeO_4^{2-} 의 이동은 저지할 수 있지만 Γ 의 이동에는 큰 영향을 미치지 못할 것으로 판단된다.

4. 참고문헌

[1] P. Refait, M. Abdelmoula and J. -M. R. Genin, Journal of Corrosion science, Vol. 40, No. 9, pp. 1547-1500 (1998).
 [2] P. Refait, A. Gehin, M. Abdelmoula, J. -M. R. Genin, Journal of Corrosion Science, Vol 45, pp.659-676 (2003).