

토양 제염에 있어서 magnetite 용해 거동 연구

원희준· 김민길· 김계남· 박진호· 오원진
한국원자력연구소
nhjwon@kaeri.re.kr

요 약 문

Soil contains the several kinds of metal oxides. Magnetite in soil may contribute the generation of secondary waste during the decontamination of soil by citric acid. Dissolution of magnetite powders by citric acid was investigated in the pH range between 2.0 and 5.0. The dissolution behaviour of magnetite was well described by the equation, $A[1 - e^{-B(x-C)}]$. The parameters of the equation were optimized by the iteration method, and the physical meaning of each parameter was explained. Concentration of each of the dissociated chemical species of citric acid was calculated using the ionization constants. The dissolution reaction was explained by the concentration of the dissociated chemical species of citric acid.

key word : soil decontamination, magnetite, citric acid, dissolution,

1. 서론

토양이 방사능으로 오염되면 환경과 인간에게 커다란 위협이 되므로 오염된 토양을 수거하여 안전한 곳에 보관하거나 토양에 존재하는 방사능을 제거하여야 한다. 방사능으로 오염된 물질로부터 그 오염을 제거하는 일련의 작업을 제염이라고 부른다. 방사성 코발트로 오염된 토양에 대한 제염효율을 높이기 위해 EDTA, NTA, DTPA, citric acid 및 oxalic acid와 같은 착화제를 수용액에 첨가하여 사용한다. 토양 중에는 철산화물이 존재한다[1,2]. 제염에 의해 발생되는 2차 폐기물의 양을 감소시키기 위해 토양 중에 존재하는 철 산화물의 용해 거동을 파악하는 것이 필요하다. 특히, 오염된 토양이 다량으로 존재하면 방사성폐기물 부피를 저감하기 위해 소요된 제염제를 재 사용하는 수단도 고려되어야 한다. Citric acid 용액에 의해 마그네타이트가 얼마나 용해되는 지를 조사하여 발생 가능한 2차폐기물의 양을 추정함으로써 citric acid가 토양 정화에 합당한 화학제인지 정확히 규명하는 것이 필요하다. 본 연구에서는, citric acid의 농도를 일정하게 유지한 상태에서 용액의 산도를 변화시켜 가며 용해실험을 수행한 결과를 citric acid의 이온화 상수치 및 반응속도 모델식과 비교함에 의해 citric acid에 의한 마그네타이트의 용해반응을 규명하고자 하였다.

2. 본론

가. 실험

제염 실험에 사용되었던 토양의 XRD pattern을 그림 1에 도시하였다. 토양 중의 철 산화물은 Fe_2O_3 , $FeOOH$ 및 Fe_3O_4 의 형태로 존재함을 보여 준다. 토양 중에 존재하는 철 산화물 중에 Fe_3O_4 의 citric acid에 의한 용해 실험에 0.05 M citric acid와 0.05 M KNO_3 혼합 용액을 사용하였으며 수용액의 pH는 50 °C에서 HNO_3 및 NaOH를 첨가함에 의해 조절하였다. 냉각기가 장착된 플라스크에 혼합 용액 200 ml를 넣은 후 Fe_3O_4 1.0 g을 첨가하였고 50 °C에서 용해

실험을 수행하였다. 반응 중 용액을 magnetic hot plate 위에서 교반하였으며 여기에 질소 기체를 통과시켰다. 실험에 사용된 시약은 모두 Aldrich 사의 제품이었다.

한편, 마그네타이트의 입도 분포를 particle size analyzer (Helos 1034, Sympatec GmbH Co.)로 분석하였다. Magnetite의 비표면적은 $1.28 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었으며 96% 이상의 마그네타이트 입자들이 $0.44 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 의 범위에서 존재하였다.

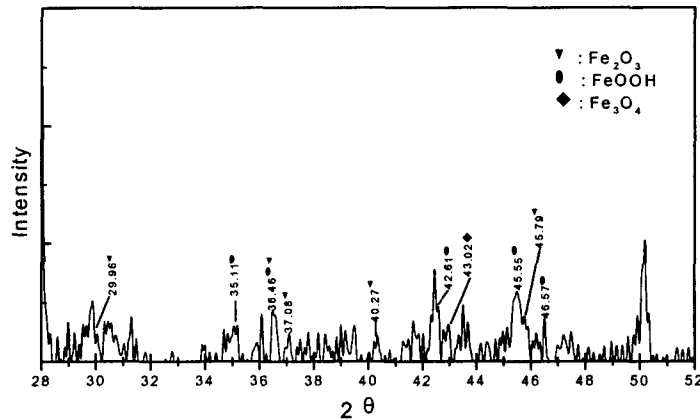


그림 1. 토양에 대한 XRD pattern.

나. 결과 및 고찰

그림 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 약 10 %이며, citric acid의 13%와 철 이온이 착물을 형성함을 알 수 있다.

철 성분의 용해거동은 본 실험의 pH 범위에 대해 다음의 식에 의해 잘 묘사되어지는 것으로 나타났다.

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

(1) 식과 철 성분 용해 데이터를 이용하여 pH 변화에 따라 iteration 방법으로 구한 최적 변수치를 표 1에 수록하였다.

표 1. 최적화된 변수치.

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

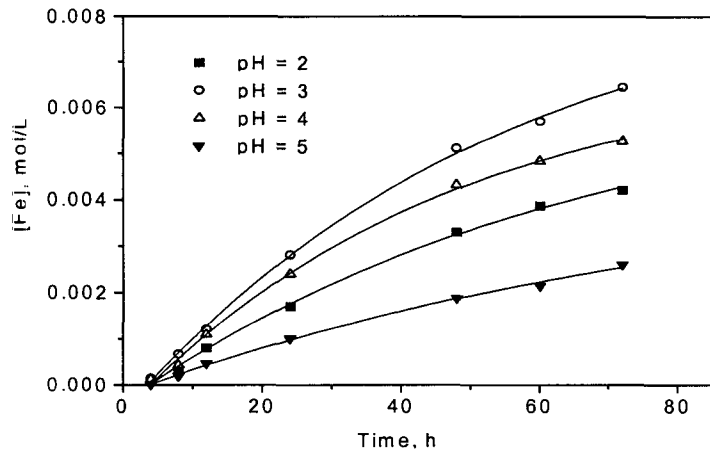


그림 2. 시간 경과에 따른 철 성분 용해 거동.

Citric acid의 수용액 내에서 이온화 상수는 $pK_1=2.87$, $pK_2=4.35$, $pK_3 = 5.68$ 이다. pH 변화에 따라 변화되는 citric acid의 해리 화학종에 대한 농도는 다음 식으로부터 구한다.

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

$$[Y^{3-}] = \frac{[CA]_{tot}}{(1 + [H^+]/K_3 + [H^+]^2/K_2 K_3 + [H^+]^3/K_1 K_2 K_3)}$$

(3) 여기

서, 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 나타낸다. $[Y]_T$ 는 수용액 중에 존재하는 citric acid의 총 농도로 0.05 M을 사용하였다. 각 pH에서 수소 이온 농도를 대입하여 계산한 후, 그 결과를 그림 3에 도시하였다. pH 1~2의 범위에서 H_3Y 가 우세한 화학종이지만 그 이상의 pH에서는 농도가 서서히 감소한다. pH가 2에서 4로 높아짐에 따라 H_2Y^{-} , HY^{2-} 및 Y^{3-} 는 모두 그 농도가 증가함을 보여준다. H_2Y^{-} 의 농도는 pH 4에서 5로 높아짐에 따라 감소하며 그 이상의 pH 영역에서도 감소하고 HY^{2-} 이온의 농도는 pH 5에서 최대치를 보이다가 그 이상의 pH 영역에서 감소한다. 한편, Y^{3-} 이온농도는 pH가 상승함에 따라 지속적으로 증가한다.

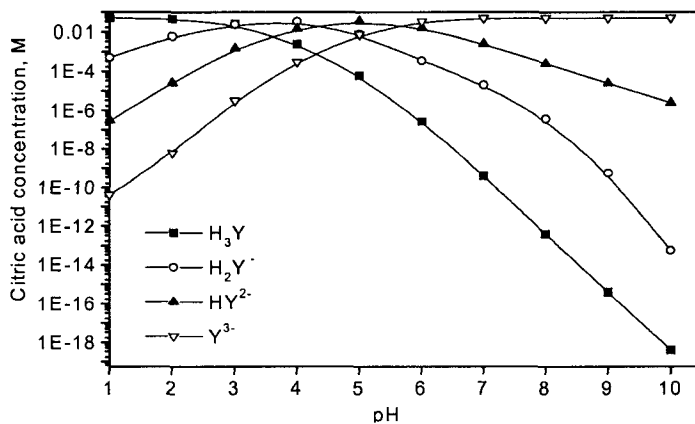


그림 3. 산도변화에 따른 citric acid 화학종의 농도 변화.

3. 결론

시간 경과에 따른 마그네타이트의 citric acid에 의한 용해 거동을 조사하였다. 용해 반응은 $A[1 - e^{-B(x-C)}]$ 식으로 잘 묘사되었으며, citric acid의 이온화 상수 개념으로 설명하였다. 차후, 실험결과에 대한 연구가 필요하다.

감사의 글

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

4. 참고문헌

1. M. C. Steele, J. Pichtel, Ex-situ remediation of a metal contaminated superfund soil using selective extractants, J. Environ. Eng. Vol. 124, No, 7(1998).
2. B. E. Reed, P. C. Carriere, R. Moore, Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA, and CaCl₂, J. Environ. Eng. Vol. 122, No, 1(1996).