'2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Co^{2+} 이온을 인위적으로 오염시킨 TRIGA 토양에 대한 Citric acid 의 제염특성 및 Fe^{3+} 이온의 용해반응

Decontamination Efficiency of Citric Acid and Dissolution Reaction of Fe^{3+} Ion on TRIGA Soil Artificially Contaminated with Co^{2+} Ion

권회삼 · 원휘준 · 김계남 · 김진완 · 오원진

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

요 약

Citric acid 의 농도가 일정한 조건에서 수용액의 pH 를 변화시켜 가며, 임의로 오염시킨 TRIGA 토양으로부터 Co^{2+} 이온의 탈착특성과 Fe^{3+} 이온의 용해거동을 살펴보았다. 평형상수를 사용하여 Co^{2+} 이온과 Fe^{3+} 이온 그리고 Cirtic acid 의 pH 변화에 따른 분율조성을 설명하였다. 실험범위에서, pH 가 낮을수록 Co^{2+} 이온의 탈착율이 가장 증가되었으며, pH 가 상승함에 따라 탈착율이 감소되는 것으로 나타났다. 또한, 반응중 철성분이 용해되어 나오는데 산성영역에서 증가되었으며, 염기성 영역으로 갈수록 감소되었다. Co^{2+} 이온의 탈착반응과 Fe^{3+} 이온의 용해반응을 제시하였다.

Abstract

A series of batch scale experiments was conducted to investigated the decontamination efficiency of citric acid on TRIGA soil artificially contaminated with Co^{2+} ion in the concentration range from 0.005M to 0.1M, under the pH solution of 3.0 to 10.0. The fraction diagram was calculated by equilibrium constant of Co^{2+} ion, Fe^{3+} ion and citric acid. The desorption rate of Co^{2+} ion was incresed at low pH, but it was decreased at base zone. The dissolution rate of Fe^{3+} ion was same result against the various pH. The desoption reaction of Co^{2+} ion and the dissolution reaction of Fe^{3+} ion by citric acid both in acid solution and in base solution were suggested.

Ⅰ. 서 론

선진국을 중심으로 환경에 대한 관심이 증가하고 있으며, 중금속으로 오염된 토양에 대한 연구가 지속적으로 발전하고 있다. 그러나 국내의 경우 토양오염 처리기술에 대한 기초실험이 소수에 의해 연구되어질 뿐 상당부분이 미비한 수준이다. 특히 구소련의 체르노빌 발전소의 사고에서 나타난 가장 심각한 문제중 하나가 토양에 오염된 방사능 처리문제였으며, 이들 방사능핵종의 오염이 인류에 미치는 영향은 심각하게 제기되고 있다. 이런 문제를 처리하기 위한 다양한 방법의 토양제

염 기술들이 적용되어오고 있다. 현재 진행되는 토양제염방법에는 토양세척법(soil washing), 동전기적방법(electro kinetic method), 미생물을 이용한 방법 등이 이용되어지고 있다.

토양세척법은 적용이 간단하며 다양한 종류의 방사성 핵종에 적용할 수 있다. 그리고 2차 폐기물의 취급 및 처리가 용이하고 환경을 오염시키는 문제가 거의 발생하지 않는다는 장점이 있다. 이 방법에 이용되는 착화제로는 Citric acid, EDTA. oxalic acid 와 여러종류의 유기 착화제가 있다. 이들 착화제와 방사성 핵종 혹은 금속 이온과의 착물 형성능력은 토양제염 성능에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그리고 착화제의 화학종 형태와 토양의 표면전위는 세척액의 산도 변화에 따라 변하므로 세척액 산도는 제염 효과에 영향을 미치는 인자로 보고 되었다. 이들 유기착화제는 방사능핵종인 ^{60}Co 의 처리에 효과적으로 반응되어지며, EDTA 의 경우 전체 오염양의 72% 이상이 제거되며 방사능 핵종뿐만 아니라 유해한 독성 중금속(Ni, Pb 등)의 처리에서도 제거율이 높게 나타나 지금까지도 많이 이용되어지고 있다[1].

Cobalt 와 같은 전이 금속이온은 토양과 쉽게 흡착되어진다. 흡착 site는 토양표면과 금속산화물 등의 비교적 약한 정전기적 인력에 의한 결합을 비롯하여 이온, 공유결합등의 강한 화학적 결합을 형성하게된다. 이들의 경우 pH 만을 조절한 강산성 영역에서 쉽게 탈착되지 않지만, EDTA 와 Citric acid 등의 착화제가 존재할 때 초기반응에서 탈착반응 진행속도가 증가한다. 유기 리간드가 토양과 결합된 cobalt 이온의 결합을 깨고 새로운 금속-리간드 결합을 형성하기 때문이다. 이때 착화제는 원하는 금속이온뿐만 아니라 토양중에 분포된 금속산화물을 함께 용해하게 된다.

유기리간드 분자는 금속산화물에 쉽게 흡착되어지며[2], 그 입자들을 용해시키는데 영향을 준다. 또한, 이런 반응은 pH 의존성이며 강산성영역으로 갈수록 흡착량이 증가하게 되며, 착화제의 흡착량증가가 금속산화물의 용해를 억제한다고 보고되고 있다[3].

Citric acid 는 독성을 지니지 않은 teradendate chelating agent 이다. 자연적으로 발생되는 착화제인 Citric acid 는 액티나이드의 분리와 중금속 및 폐기물,슬러지, 오염토양등의 추출에 사용되어진다. Citric acid 는 전이금속과 액티나이드족과 수용성 metal- citrate를 형성한다. Citric acid 의 hydroxyl 기와 carboxyl 기를 포함하는 다양한 금속 이온들과 함께 ternary mixed-metal 화합

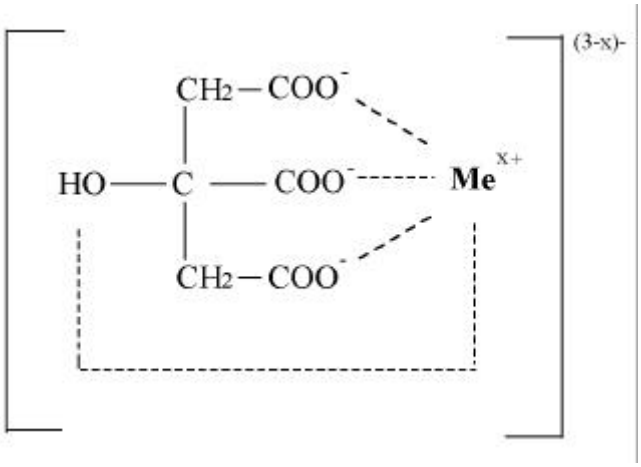

Fig. 1 General formula of a metal chelate of CA in aqueous alkaline media

물을 형성한다. Fig. 1 은 금속(Me^{x+})이온과 Citric acid(CA) 의 화학형성분자식을 나타낸다.

본 연구에서는 Co^{2+} 이온을 임의로 오염시킨 TRIGA 토양에 대한 Citric acid 의 제염효과를 파악하고 제염인자들을 도출하여 적용하는데 목적이 있다. 토양세척법을 이용하여 Citric acid 가 토양제염제로서의 역할을 파악하는데 초점을 두었다. Citric acid, Citric acid 와 Co^{2+} 이온 및 Fe^{3+} 이온의 수용액중에서의 분율식을 통한 화학종을 예측하였으며, Co^{2+} 이온의 시간별 흡착 및 탈착 반응에 대하여 고찰하였다.

Ⅱ. 실 험

1. 토양재료

TRIGA 토양을 채취하여 음지에서 건조하고 2mm 토양체를 통과시켜 실험에 사용하였다. 토양분석방법 가운데 토양의 pH 는 토양과 증류수의 비를 1 : 5 로 하여 pH meter 로 측정하였고, 이때 pH 는 7.3 이었다. 유기물함량은 2.42% 로 Walkley-Black 법으로 정하였다.

2. 토양 전처리(Soil Purification)

100 mesh 토양체를 이용하여 토양시료를 균일하게 분리하였다. 전처리과정으로 pH 7인 조건에서 1M 의 sodium acetate를 이용하여 토양표면의 carbonates를 제거하였고, 30% hydrogen peroxide를 이용하여 토양중의 유기물을 제거하였다. 위의 과정을 수행한 후 0.1M NaCl 을 첨가하여 토양을 포화시키고, 증류수를 이용하여 세척하였다. 아스피레이터에서 Glass microfibre filter 를 이용하여 상징액과 토양을 분리하였으며 분리된 토양을 실온에서 건조되었다[1].

3. 토양오염

실험에 적용하기위하여 TRIGA 토양을 30% H_2O_2를 증류수와 함께 가하여 90%에서 파괴하였다. 전처리한 토양 100g 에 용액 250ml 를 플라스틱 병에 넣고, $CoCl_2$ 를 첨가하여 pH 5.4 인 조건으로 진탕기에서 24 시간 반응시켜 시간 변화에 따른 흡착량을 측정하였다. 수용액의 조건을 일정하게 유지하기 위하여 0.1M $CaCl_2$ 전해용액을 사용하였다. 이때 온도는 상온 25 ℃로 유지하였다.

반응후 용액은 glass microfibre filter 를 이용하여 아스피레이터에서 토양과 용액을 분리하였다. 분리된 토양은 탈착실험에 사용하였고, 용액은 0.2㎛ filter 로 다시 여과하여 Co^{2+} 이온의 농도를 AAS(AAnalyst 300;Perkin Elmer)로 분석하였다.

Ⅲ.결과 및 고찰

1. pH 변화에 따른 Citric acid 의 농도분포

수용액내에서 존재하는 Citric acid 의 해리종의 pH 변화에 따른 분포를 계산하기위하여 Table 1 의 평형상수 값을 이용하여 계산하였고, 이로부터 Citric acid 의 수용액중에서의 pH 의존성을 설명할 수 있다[2].

Fig. 2 는 Citric acid의 농도가 0.01M 일 때 pH 가 변함에 따라 형성된 Citric acid 의 화학종 분포를 나타낸다. 강산성 영역인 pH 4 부근까지의 Citric acid의 주요화학종은 Cit^{3-} (L^{3-}) 형태의 화학종이 주종을 이루며 pH가 염기성 영역으로 증가할 수 록 $HCit^{2-}$ (HL^{2-}) 의 화학종이 주 화학종으로 존재한다.

Table 1 .Stability Constants Used in Equilibrium Calculations

Reaction	log K_{eq}
$Fe^{3+} + L^{3-} = FeL$	11.85
$Fe^{3+} + H^{+} + L^{3-} = FeHL^{+}$	6.30
$Fe^{3+} + H_2O = FeOH^{2+} + H^{+}$	-2.19
$Fe^{3+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^{+} + 2H^{+}$	-5.67
$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^{+}$	-13.60
$2Fe^{3+} + 2H_2O = Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^{+}$	-2.95
$H^{+} + L^{3-} = HL^{2-}$	5.68
$2H^{+} + L^{3-} = H_2L^{-}$	4.35
$3H^{+} + L^{3-} = H_3L$	2.78
$Co^{2+} + L^{3-} = CoL^{-}$	4.38
$Co^{2+} + H^{+} + L^{3-} = CoHL$	3.19
$Co^{2+} + H_2O = CoOH^{+} + 2H^{+}$	-9.67
$Co^{2+} + 2H_2O = Co(OH)_2 + 2H^{+}$	-18.76
I = 0, 25℃ (Cit^{3-}) = L^{3-}	

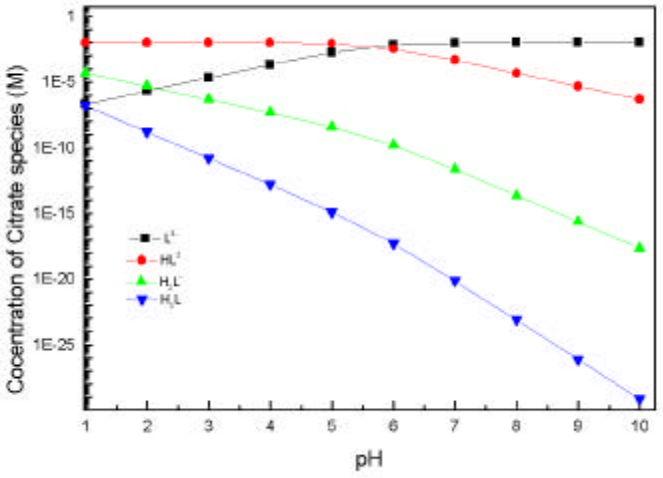

Fig. 3 은 pH 변화에 따른 수용액중의 0.05M Citric acid 와 0.01M Co^{2+} 이온의 화학종을 형성하는 분율을 나타낸다. 주요화학종으로는 CoL^- 화학종이 모든 pH 범위에서 우세하게 존재하며 pH 가 염기성영역으로 이동할수록 자유이온상태의 L^{3-} 화학종이 증가한다.

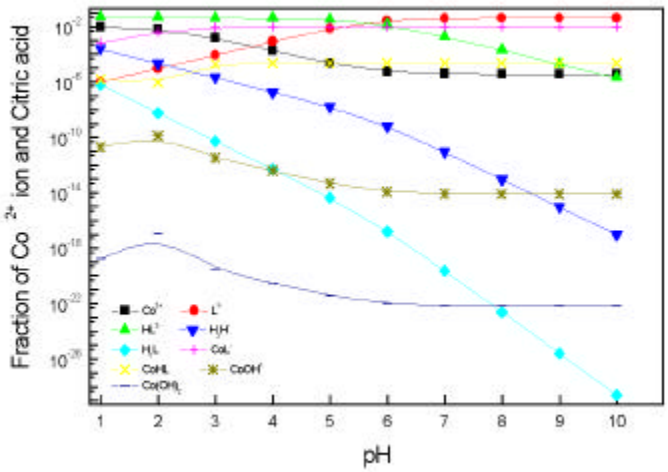

Fig. 3 Predicted chemical species in 0.05M CA and 0.01M Co^{2+} ion

Fig. 4는 pH 변화에 따른 수용액중에서 0.05M Citric acid 와 0.01M Fe^{3+} 이온의 화학종형성 분포를 나타낸다. 산성영역에서 FeL 화학종의 분포가 주종을 이루며 pH 8 이상에서는 $Fe(OH)_3$ 의 침전이 증가함을 예측할 수 있다.

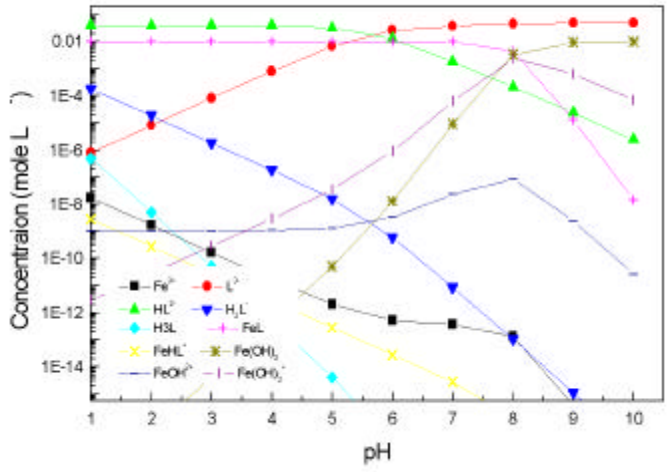

Fig. 4 Predicted chemical species in 0.05 CA and 0.01M Fe^{3+} ion

2. 토양흡착반응

TRIGA 토양을 임의로 Co^{2+} 이온으로 오염시켰다. Fig. 5 는 25℃ 에서 24 시간 동안 시간경과에 따른 Co^{2+} 이온의 토양에 대한 흡착량 변화를 보여준다. Fig 5 에서 A 는 자연상태의 토양에 대한 시간별 흡착 그래프이고 B는 H_2O_2 와 sodium acetate를 이용하여 유기물과 토양중의 carbonate를 제거한후 Co^{2+} 이온을 흡착시킨 그래프이다. 두 토양에 대한 흡착량 변화는 초기 30 분 동안 토양표면의 흡착면에 빠르게 흡착되는 부분과 그후 시간이 경과 할수록 평형으로 진행되어진다. 토양 A 의 흡착량은 360 분 경과후 5.73×10^{-5}mole·g^{-1} 이었고, 토양 B 의 흡착량은 5.12×10^{-5}mole·g^{-1} 이었으며, 이 두토양의 24시간 변화에 대하여도 같은 값을 보였다. 토양 A 가 토양 B 보다 흡착량이 증가한 것은 토양중에 존재하는 유기물의 영향으로 판단된다. Co^{2+} 이온의 TRIGA 토양에 대한 흡착반응은 유기물이 존재할 때 와 존재하지 않을 때 동일한 경향을 나타내며, 유기물에 의한 흡착량의 차이만 나타났다.

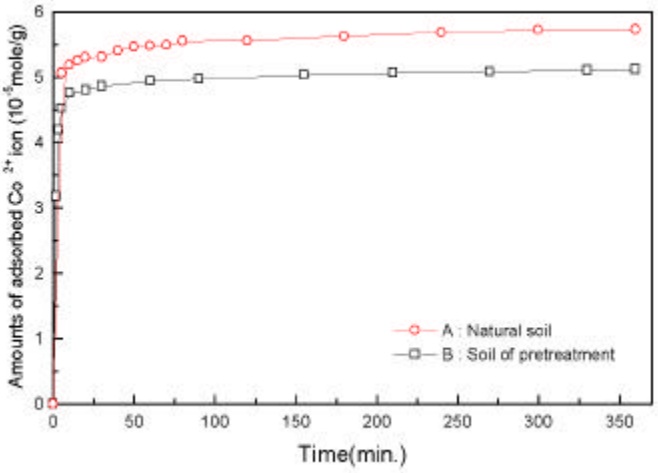

Fig. 5 Amount of sorbed Co^{2+} ion as a function of reaction time

3. Citric acid 의 농도변화에 따른 제거율변화

전처리한 TRIGA 토양에 Co^{2+} 이온을 임의로 오염시켜 0.005 0.1M 로 Citric acid 의 농도를 변화시켰다. Fig. 6 은 24 시간 반응후의 Co^{2+} 이온의 제거량의 변화를 나타낸 것이다. Table 2 에 각 농도에서의 제거율 변화를 나타내었다.

농도가 증가할수록 제거율의 변화가 크게 나타났다. 그러나 Citric acid를 고농도로 하였을 경우 과잉의 Citric acid 가 석출되어 토양과 분리하여야 하는 문제가 발생하였다.

Table 2. Desorption rate of Co^{2+} ion at various concentration of citric acid

Citrate con.	0.005M	0.01M	0.05M	0.1M
Desorption rate	12.6%	22.4%	56.4%	73.2%

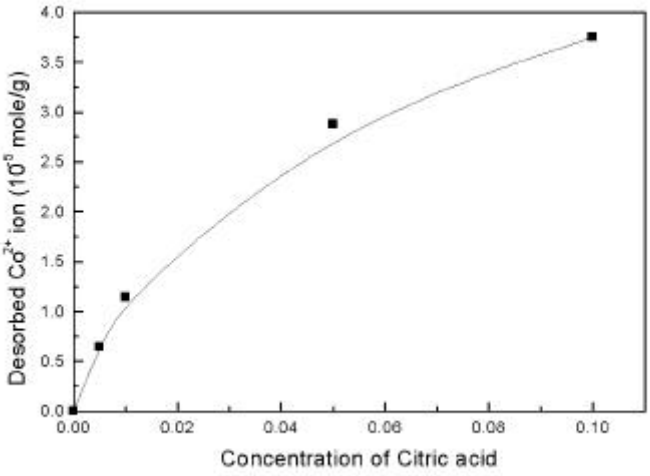

Fig. 6 Desorption of Co^{2+} ion according to the concentration of Citric acid at pH 4.5

4. Citric acid를 이용한 제거반응

0.05M Citric acid 를 이용하여 임의로 오염시킨 전처리된 TRIGA 토양에 대한 시간별 제거반응을 Fig. 7 에 도시하였다. 150분과 24 시간 동안의 제거량에는 차이가 없었으며 초기 30분 동안에 오염량의 51% (2.61×10^{-5}mole·g^{-1})가 제거되었다. 시간별 제거반응도 Co^{2+} 이온의 흡착반응과 동일한 경향을 보였다.

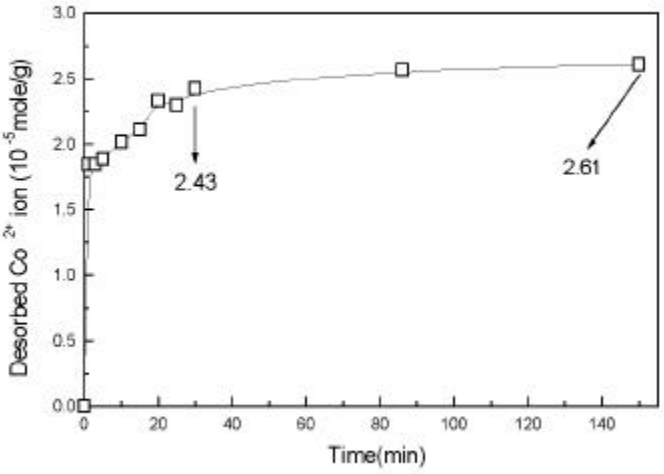

Fig. 7 Co^{2+} ion concentration against time at 0.05M Citric acid (pH 3.7 at 25℃)

5. pH 변화에 따른 Co^{2+} 이온과 Fe^{3+} 이온의 제거특성

pH 3 - 10 사이에서 임의로 오염시켜 전처리한 TRIGA 토양에 대한 탈착특성을 살펴보았다. Fig. 8 은 Co^{2+} 이온의 제거량의 변화를 나타내며, Fig. 9는 동일조건에서 함께 용해된 Fe^{3+} 이온의 용해량의 변화를 pH 변화에 따라 나타내었다.

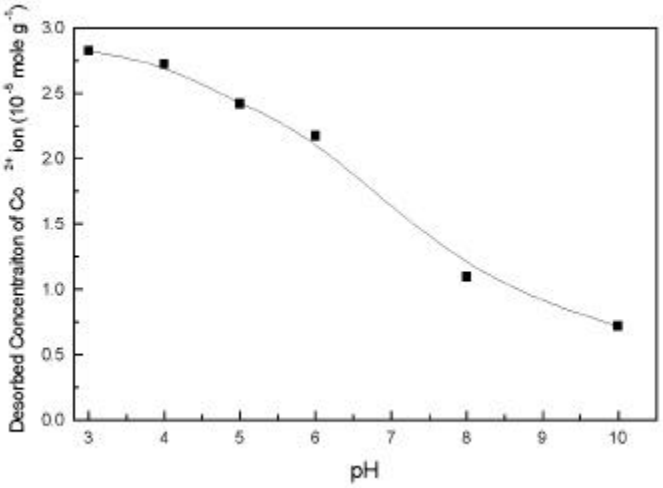

Fig. 8 Amount of desorbed Co^{2+} ion used 0.05M CA as a function of pH at 25℃

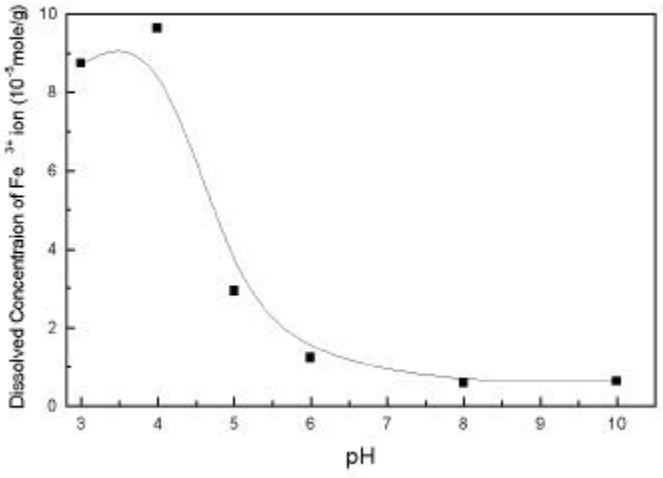

Fig. 9 Amount of dissolved Fe^{3+} ion used 0.05M CA as a function of pH at 25℃

Fig. 8 에서 pH 3 일 때 제거율은 55%(2.82×10^{-5}mole · g^{-1})로 가장 크게 나타났으며, pH 가 증가하여 염기성 영역인 pH 8 과 10 부근에서는 각각 21%(1.09×10^{-5}mole · g^{-1}) 와 14%(0.72×

10^{-5}mole · g^{-1})로 감소하였다. Fig. 2 와 Fig. 3에서 나타낸바와 같이 산성영역과 염기성영역에서의 화학종 변화로 설명할 수 있다.

산성영역

$$2(S{=}Co^{++}) + 2HL^{2-} \rightleftarrows 2CoL^{-} + 2H^{+} \quad (1)$$

수소이온반응

$$S{=}Co^{++} + 2H{+} \rightleftarrows H\text{-}S\text{-}H + Co^{2+} \quad (2)$$

염기성 영역

$$S{=}Co^{++} + L^{3-} \rightleftarrows CoL^{-} \quad (3)$$

(S= : Soil Surface)
(L= Citric acid)

산성영역에서 제거량이 크게 나타난 것은 식 (1) 의 Citric acid 와 식 (2) 의 수소이온이 동시에 토양표면에 흡착된 Co^{2+} 이온을 탈착시키는데 관여하는 것으로 예측되며, Fig. 9 의 철이온의 용해로부터 철산화물표면에 흡착된 Co^{2+} 이온이 Fe^{3+} 이온의 용해에 기인하여 산성영역에서 Co^{2+} 이온의 제거량이
염기성영역보다 크게 증가된 것으로 사료된다. 염기성 영역에서는 Fig. 2 와 Fig. 3 으로부터 식 (3) 의 반응이 진행됨을 예측할 수 있다.

$$FeOOH + 3H^{+} \rightleftarrows Fe^{3+} + 2H_2O \quad (4)$$

$$Fe^{3+} + HL^{2-} \rightleftarrows FeL + H^{+} \quad (5)$$

$$FeOOH + CoL^{-} + 3H^{+} \rightleftarrows FeL + Co^{2+} + 2H_2O \quad (6)$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3H^{+} \quad (7)$$

Fig. 9 의 Fe^{3+} 이온의 용해반응은 식 (5) 에서 (6)을 이용하여 설명할 수 있다. 식 (5) 는 FeO(OH) 가 수소이온의 작용에 의하여 수용액중으로 증가시키며, 증가된 Fe^{3+} 이온은 Fig. 2 의 pH 별 Citric acid 의 농도 분포도로부터 산성영역에서 HL^{2-} 와 반응함으로 Citric acid 가 존재할 때 식 (6) 의 반응이 진행되는 것으로 판단된다. 식 (7) 은 FeO(OH) 에 대하여 CoL^{-} 가 반응함으로 반응성이 강하고 더욱 안정한 FeL 형태로 Fe^{3+} 이온의 용해를 증가시킨다. 염기성영역에서 철이온의 감소는 식 (4) 에서 용해된 Fe^{3+} 이온이 식 (7) 에서 설명하는 것처럼 $Fe(OH)_3$ 의 침전을 형성하기 때문인 것으로 예측된다.

Ⅳ. 결 론

Citric acid 의 분율식으로부터 수용액중에서의 Citric acid 와 Co^{2+} 이온의 pH 변화에 따른 화학종의 변화를 유추할 수 있다. 또한 유기착화제에 의하여 쉽게 용해되는 철이온의 용해반응 및 수용액중에서의 분포를 예측할 수 있다. 토양흡착량은 5.12×10^{-5}mole · g^{-1} 이었으며, 24시간 반응 후 제거율은 51 %인 2.61×10^{-5}mole · g^{-1} 이었다. pH 변화에 따른 Co^{2+} 이온의 탈착과 Fe^{3+} 이온

의 용해반응 메커니즘을 통하여 반응경로 및 제염특성을 예측할 수 있다. 본 제염공정은 다양한 종류의 중금속에 대하여 응용가능하며, 토양에 적은 손상을 주고 환경적으로 중요한 금속의 제거 및 회수에 적용이 가능하다. Citric acid의 농도, pH , 온도 및 철성분의 용해량과 토양중의 다른 금속종의 용해반응이 복합적인 형태로 작용하는 메커니즘을 구명해야하며, 지속적인 연구수행중에 있다.

참 고 문 헌

1 권회삼, 원휘준, 이계호, 이병직, 오원진, EDTA에 의한 Co^{2+} 이온 오염토양의 제염 특성연구, 한국 폐기물학회지, 제16권 제3호, 239 246(1999), 한국폐기물학회

2 Chang, H., Healy, T. W., and Matijevic, E., Interactions of Metal Hydrous Oxides with Chelating Agents, J. Colloid Interface Sci., 92(2), 469-478(1983).

3 Sposito, G., The Chemistry of Soils, Oxford University Press, (1989).

4 Alexander, M. Nonbiodegradable and other recalcitrant molecules. Biotechonl. Bioeng. 15: 611- 647(1973).