

Co²⁺ 이온으로 오염된 토양에 대한 EDTA 존재 하에서 pH변화에 따른 탈착반응 연구

*권희삼, 원휘준, 안병길, 김계남, 이병직, 오원진, *이계호
*충남대학교, 한국원자력연구소

요 약

EDTA의 농도 및 온도가 일정한 조건에서 수용액의 pH를 변화시켜 가며, 토양으로부터 Co²⁺ 이온의 탈착특성을 살펴보았다. 실험범위에서, pH 4일 때 Co²⁺ 이온의 탈착율이 가장 양호하였으며, pH가 상승함에 따라 탈착율이 감소되는 것으로 나타났다. 또한, 반응중 철 성분이 용해되어 나오는데 이는 반응 초기 수소이온에 의한 용해와 반응중 탈착된 Co²⁺ 이온에 의한 용해로 설명하였다.

1. 서 론

중금속 혹은 방사성 핵종으로 오염된 토양으로부터 착화제를 이용하여 금속이온을 제거하는 토양 세척법에 대한 연구 결과가 보고되고 있다^(1,2,3). 토양 세척법은 오염된 토양을 현장에서부터 수거하여 입도별로 분리한 후 미세 토양에 흡착된 오염물들을 세척수로 제거하는 방법이다. 세척수에는 표면활성제, pH 조절액 및 착화제가 첨가된다.

토양 세척법은 다양한 종류의 중금속, 방사성 핵종 및 유기화합물로 오염된 토양에 적용시킬 수 있는 방법중 하나이다. 토양 세척법의 적용시 입도별로 분리하는 이유는 대부분의 오염물들이 점토, 실트 및 유기 토양 입자와 물리·화학적으로 결합하고 있으며 이들은 모래 혹은 자갈 입자 표면에 물리적 인력에 의해 붙어 있기 때문이다. 토양 세척법으로부터 발생한 제염수는 오염원을 고려한 처리기술을 적용시켜 정확하다. 토양 세척법의 적용성과 효능을 제한하는 인자로서는 1) 복잡한 형태의 오염물인 경우 적절한 세척액 조성을 만들기 어렵다는 점과, 2) 토양내 부식토 함량(humic content)이 매우 높음에 따른 전처리 공정이 필요하다는 점이다. 금속, 비휘발성 및 반 휘발성 유기물 등이 혼합된 상태의 비교적 복잡한 형태로 오염된 토양에 대해서는 한 차례의 적용으로는 완전한 제염이 어려우므로 세척액의 화학적 조성을 변화시키면서 여러번 적용시켜야 한다⁽⁴⁾.

토양제염에 주로 사용되는 착화제로서는 EDTA, NTA, oxalic acid 및 citric acid 등이 있으며 이들과 금속이온과의 착화제 형성능에 따라 토양제염 능력도 영향을 받는것으로 알려져 있다⁽¹⁾. 또한, 수용액 내에서 EDTA는 용액의 산도가 변함에 따라 다양한 종류의 착화종으로 존재하며 이들은 토양제염 효과에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 한편, 토양중에 존재하는 철성분은 제염시 EDTA에 의해 수용액 중으로 용해되어 나온다고 알려져 있으나 이에 대한 정확한 반응기구와 Co²⁺ 이온으로 오염된

토양제염에 미치는 영향은 아직 규명되지 않고 있다.

본 연구에서는 용액의 산도가 변함에 따른 EDTA 의 가수분해 화학종 변화를 살펴보고 이들 화학종 중에서 어느 화학종이 Co^{2+} 이온의 탈착능에 영향을 미치는지를 규명하고자 하였다. 또한, 본 실험 중 생성된 Co^{2+} 이온 착화물 및 EDTA 와 토양중 Fe 성분 사이의 용해반응을 파악하고자 하였다.

II. 실험

실험에 사용한 토양의 물리화학적 특성을 표 1 에 수록하였으며, 공기 건조된 토양을 100 mesh (250 μ m) 체로 통과시켜 실험에 사용하였다. 토양시료에 존재하는 유기화합물은 90 $^{\circ}$ C 에서 과산화수소로 파괴·제거하였으며, 표면의 탄산화물은 ammonium acetate 용액을 사용하여 제거하였다.

표 1. 토양의 물리·화학적 조성

Property	pH (1:5)	CEC	sand	silt	clay	O.M.	Water Content	Texture
Unit	mmd(+)/kg		----- % -----			-----		
Soil A	5.58	102	43	33	24	3.5	3.2	L

L : loam soil

토양중에 존재하는 원소별 조성은 XRF (Model: SIEMENS SRS 303) 를 이용하여 측정하였으며, 분석 결과를 표 2 에 수록하였다. XRD를 사용하여 토양의 구조를 분석한 결과 대부분이 quartz 형태의 SiO_2 와 $KAlSi_3O_8$ 이었으며 철 화합물은 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 및 $FeOOH$ 의 다양한 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 또한 BET 로 측정된 토양의 비표면적은 17.18 m^2/g 이었다.

pH 변화에 따른 Co^{2+} 이온의 탈착실험에서 적용된 EDTA 농도는 0.05M 이었으며 이때의 온도는 35 $^{\circ}$ C 였다. 0.1M 의 HCl 과 NaOH 를 각각 이용하여 pH 를 조절하였고, 일정한 이온강도를 유지하기 위해 0.1M NaCl 을 사용하였다. 실험은 water bath shaker 내에서 200 rpm 의 조건으로 수행하였고, 여액은 3000 rpm 으로 10 분간 원심분리한 후 0.2 μ m filter 로 다시 여과하여 사용하였다. 실험후 용액에 존재하는 철과 코발트 이온의 농도는 AAAnalyst 300 (Perkin Elmer) 를 사용하여 측정하였고, pH 측정은 Beckman pH meter를 이용하였다.

표 2. 토양내 원소별 조성

원 소	Si	Fe	Al	K	Ca	P	Cu	O	기타
함량(%)	26.2	13.3	11.4	1.67	0.60	0.403	0.0814	41.96	4.39

III. 결과 및 고찰

III-1. pH 변화에 따른 EDTA 및 CoEDTA 착물의 평형 특성

EDTA 는 수용액중에서 pH 변화에 따라 수소이온이 해리되어 여러 가지 화학종을 형성하며 Co^{2+} 이온은 EDTA 와 착물 혹은 가수분해 화학종을 형성한다고 알려져 있다. 수용액 중에서 발생

가능한 반응에 대한 평형 상수값을 표 3에 수록하였다.

그림 1은 수용액중에서 EDTA의 총 농도가 0.05 M 일 때 pH 변화에 따른 분율조성을 나타낸다. pH 3 이하의 강산성 영역에서 H_4EDTA 의 형태로 존재하고, pH 4, 5, 6의 약산성에서는 H_2EDTA^{2-} 가 주 화학종을 이룬다. 그리고 pH 8, 9의 약 염기성 영역에서는 $HEDTA^{3-}$ 의 형태로 수용액내에 존재하게 된다. 그림 2는 EDTA와 Co^{2+} 이온의 총 농도를 각각 0.05 M로 동일하게 한 상태에서 각 pH 영역에서 존재 가능한 화학종을 나타낸다

표 3. 안정도상수 및 용해도적 ($\log K$)⁽⁵⁾

반 응 종 류	log K
Chelate acidity	
$H^+ + H_3Y^- = H_4Y$	2.21
$H^+ + H_2Y^{2-} = H_3Y^-$	3.11
$H^+ + HY^{3-} = H_2Y^{2-}$	6.75
$H^+ + Y^{4-} = HY^{3-}$	11.03
Metal hydrolysis	
$H_2O = H^+ + OH^-$	-14.0
$Co^{2+} + H_2O = Co(OH)^+ + H^+$	-9.67
$Co^{2+} + 2H_2O = Co(OH)_2 + 2H^+$	-18.76
Metal complexation	
$Co^{2+} + Y^{4-} = CoY^{2-}$	17.97
$Co^{2+} + Y^{4-} + H^+ = CoHY^-$	21.40
$Co^{2+} + Y^{4-} + OH^- = Co(OH)Y^-$	0.83

(Y : EDTA⁴⁻)

III-2. 토양으로부터 Co^{2+} 이온의 탈착 특성

pH 4 (35°C) 인 조건에서 EDTA가 존재할 때와 존재하지 않을 때 120분 동안 토양으로부터 탈착된 Co^{2+} 이온의 양을 그림 3에 도시하였다. 동일 산성 조건에서, EDTA는 Co^{2+} 이온의 탈착량을 증대시킬 뿐만 아니라 탈착반응 속도도 커지는 것으로 나타난다. EDTA가 존재할 경우 탈착량이 급격히 증가하는 현상으로부터 Co^{2+} 이온의 탈착에 영향을 미치는 주요 인자는 토양의 표면전위에 기인된 것이기 보다는 EDTA와 Co^{2+} 이온과의 착물형성 반응임을 예측할 수 있다. 동일 조건에서 pH를 변화시키기에 따른 Co^{2+} 이온의 탈착 속도와 탈착량 변화를 그림 4에 도시하였다. 정량적으로 설명하기 어려울 지라도 Co^{2+} 이온에 대한 탈착속도와 탈착량은 산성영역으로 갈수록 증가한다. 그리고, 초기 60분 동안 전 pH 영역에서 Co^{2+} 이온의 탈착량은 급격히 증가하다가 그 후 증가율이 감소하는 것으로 나타난다. 시간 변화에 따른 Co^{2+} 이온의 토양에 대한 흡착량을 24 및 72시간으로 하여 그림 5에 도시하였다. 72시간 동안 토양에 흡착된 Co^{2+} 이온의 양은 1.87×10^{-5} mole/g 이며 초기 6시간 동안 81.8%가 흡착되고 있다. 그림 5로부터 Co^{2+} 이온의 흡착 경향은 첫째, 반응 초기 6시간 동안에 토양 표면의 접촉이 용이한 흡착 혹은 이온교환 site에 Co^{2+} 이온이 흡착되는 반응이 우세하므로 시간 경과에 따라 흡착량이 급격히 증가된다. 둘째, 그 이후에는 표면의 흡착 site 수가 감소되어 토양 내부에 존재하는 미세 공극의 흡착 site에 Co^{2+} 이온이 흡착되는 반응이 우세하게 됨을 알 수 있다. 그림 4의 EDTA에 의해 탈착되는 경향은 그림 5의 Co^{2+} 이온의 토양에 대한 흡착경향과 유사하다.

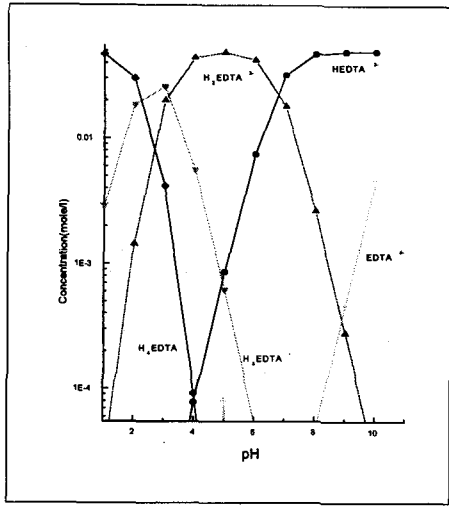


그림 1. 예측된 EDTA 화학종

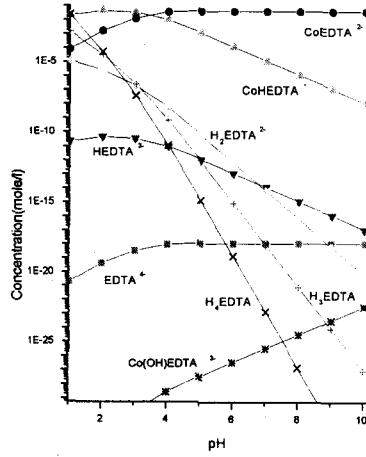


그림 2. 예측된 EDTA 와 Co^{2+} 이온 화학종

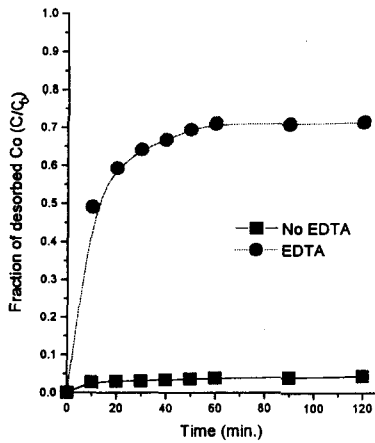


그림 3. 시간 경과에 따른 Co^{2+} 이온의 탈착량

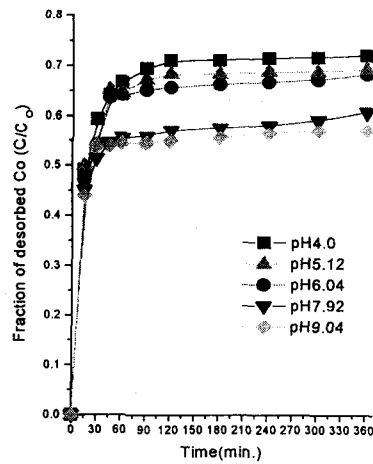
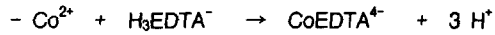


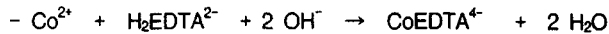
그림 4. pH 변화에 따른 EDTA의 Co^{2+} 이온 탈착량

그림 1로부터, EDTA의 주 화학종은 산성영역(pH 4, 5, 6)에서 H_2EDTA^{2-} 및 H_3EDTA^{-} 이고 염기성영역(pH 8, 9)에서는 $HEDTA^{3-}$ 와 H_2EDTA^{2-} 임을 알 수 있다. 그리고 그림 4의 탈착량 변화를 그림 1과 비교할 때, 산성영역에서 Co^{2+} 이온의 탈착반응에 영향을 미치는 주 화학종은 H_3EDTA^{-} , 염기성영역에서는 H_2EDTA^{2-} 로 판단된다. 이상의 결과와 그림 2로부터, 산성 영역과 염기성 영역에서 Co^{2+} 이온의 탈착 반응식은 다음과 같이 나타내어 질 수 있다.

산성 영역



염기성 영역



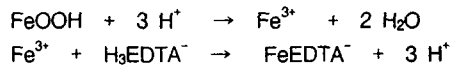
여기서, $-\text{Co}^{2+}$ 는 토양중의 이온교환 site 혹은 흡착 site 에 존재하는 Co^{2+} 이온을 나타낸다.

한편, 제거된 양을 고려할 때, pH 4 에서 72% (1.35×10^{-5} mole/g) 의 제거율을 보였으며, pH 9 일 때 57% (1.07×10^{-5} mole/g) 의 제거율로 산성영역에서 EDTA 에 의한 탈착반응이 우세함을 나타내었다. 즉, pH 영역에 따라 존재하는 EDTA 중의 종류에 영향을 받게 된다.

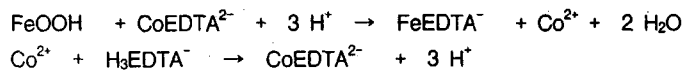
III-3. Fe 화합물의 용해 특성

XRF 및 XRD 분석에 따르면, 토양은 철 성분을 10 % 이상 함유하며 이들은 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 및 FeOOH 의 형태로 존재한다. 본 실험과는 별도로 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 및 FeOOH 에 대한 확인 실험을 수행한 결과 본 실험범위에서 용해되는 화합물은 FeOOH 로 나타났다. 그림 3 의 실험시 용해된 Fe 이온의 시간에 따른 농도 변화를 그림 6 에 도시하였다. 반응 초기 40분 동안에는 EDTA 의 존재 여부에 관련 없이 철 성분의 용해속도가 동일하며 40분이 경과된 후에는 EDTA를 함유한 용액의 철성분 용해속도가 함유하지 않은 용액에 비해 빠르다. 이상의 결과로부터 반응 초기에는 철 성분의 용해에 EDTA 가 관여하지 않지만 일정 시간이 경과된 후에는 Co^{2+} 이온착물이 철성분 용해에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그러므로 본 실험영역에서 철 성분의 용해는 다음의 반응식으로 표현할 수 있다.

반응초기



일정시간 경과후



IV. 결론

토양세척법의 타당성을 밝히기 위해 Co^{2+} 이온으로 오염된 토양에 대한 EDTA 의 제염 효과를 살펴보았다. EDTA 가 존재하지 않을 때 Co^{2+} 이온의 탈착량은 오염된 양의 4 % 이었으나, EDTA가 존재할 때 72 % 로 EDTA 에 의한 제염 효과가 우세한 것으로 나타났다. 실험에 적용된 pH 영역에서, EDTA가 존재할 때 전체 Co^{2+} 이온의 탈착량 중 92% 가 초기 1시간 동안에 탈착되었으며 pH 4에서

Co²⁺ 이온의 제거량이 가장 크게 나타났다. 그리고, 염기성 영역보다는 산성 영역에서 EDTA 에 의한 Co²⁺ 이온의 탈착반응이 우수하였다. 또한, 반응중 철 성분이 용해되어 나오는데 이는 반응 초기 수소 이온에 의한 용해와 반응중 탈착된 Co²⁺ 이온에 의한 용해로 판단된다.

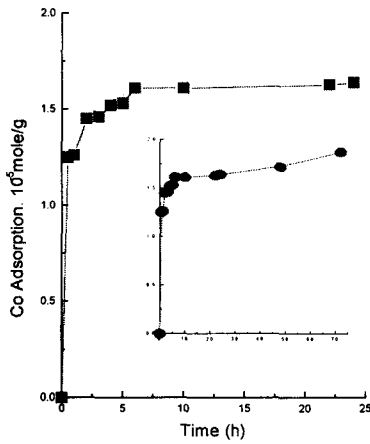


그림 5. 시간경과에 따른 Co²⁺ 이온 흡착량

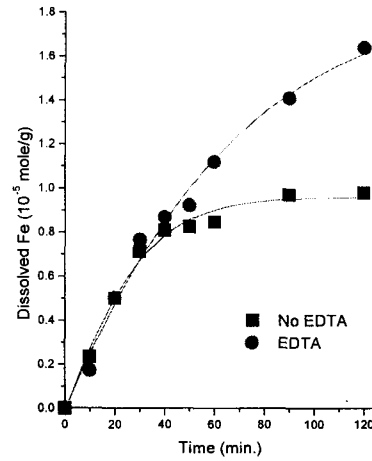


그림 6. 시간 경과에 따른 철성분 용해량

참 고 문 헌

1. Davis, A. P., Washing of Zinc(II) from Contaminated Soil Column, J. Envir. Engr., 27(2), pp.174-185 (1995)
2. Wilkins, R. G., and Yelin, R. E., The Probable Structures of Cobalt(II)-EDTA Type Complexes in Aqueous Solution from Oxidation Experiments, J. Amer. Chem. Soc., 92(5), pp.1191-1194(1970).
3. Gall, E. J., and Farley, K. J., Evaluation of Nickel Removal from Savannah River Site Soil by EDTA and Ethylenediamine, Nuclear and Hazardous Waste Management Spectrum '94 , pp.675-680(1994)
4. Battelle, 1997, Physical Separation and Acid Leaching: A Demonstration of Small-Arms Range Remediation at Fort Polk, Louisiana. Final report prepared for Naval Facilities Engineering Service Center(NFESC) and U.S. Army Environmental Center under contract with NFESC, Port Hueneme, CA.
5. Girvin, D. C., Gassman, P. L., and Bolton, B., Adsorption of Aqueous Cobalt EDTA by δ -Al₂O₃ , Soil Sci.Soc.AM.J., 57, 47-57 (1993).
6. Szecsody, J. E., Zachara, J. M., and Bruckhart, P. L., Adsorption-Desorption Reactions Affecting the Distribution and Stability of Co^{II}EDTA in Iron Oxide-Coated Sand, J. Environ. Sci. Technol., 28(9), pp.1706-1716(1994)