

정의덕*, 원미숙, 강신원, 신학기¹, 백우현²

기초과학지원연구소 부산분소, ¹경남정보대 공업화학과,

²경상대학교 화학과

1. 서론

각종 유해물질의 무단 투기와 유출로 인해서 토양과 지하수가 오염되어져 오고 있다. 공장내·외부 지역, 도시 폐기물 처리 지역 등의 중금속 농도는 일반적으로 자연 상태의 농도보다 몇 십배 높은 것으로 보고되고 있다. 토양 내에 존재하는 중금속과 같은 오염 물질은 그 자체로 끝나는 것이 아니고 지하수나 지표수를 오염시키는 등의 2차 오염을 발생시키기 때문에 심각한 문제를 야기하므로 오염된 토양 중금속을 제거 복원하는 연구가 매우 시급하다. 중금속 오염 토양의 정화를 목적으로 여러 연구자들이 논문을 발표하고 있다. 토양 세척법의 경우 다염기 유기산인 EDTA (ethylenediamine tetraacetic acid), Citric acid, HEDPA (1-hydroxy ethylidene-1,1-diphosphoric acid), ADA (N-2(acetamido) iminodiacetic acid), PDA (pyridine-2,6-dicarboxylic acid) 등을 사용하여 인공 오염 토양, 전지 재생 공장 등의 토양으로 부터 여러 가지 중금속의 제거 연구를 해 오고 있다. 국내의 경우는 citric acid 및 계면 활성제를 이용하여 Cu, Pb, Zn 오염 토양의 연구에 관한 연구를 수행하고 있는 것으로 파악되고 있다.

본 연구에서는 오염 토양을 정화를 목적으로 유기산을 이용하여 금속류와 안정한 복합체를 형성하여 추출하는 방법을 사용하였다. 본 실험에서는 생 분해도가 좋고 토양 및 자연계에 잔류가 적은 착물형성시약인 tartaric acid(TA) 및 iminodiacetic acid (IDA) 염을 세척제로 사용하여 오염 토양에서 납 성분을 제거시켜 오염토양의 복원을 위한 가능성을 검토하고자 세척제의 pH 및 반응 시간의 변화, 세척제의 농도 및 혼합비 및 중금속 회수와 세척제의 재사용을 위한 조건을 파악하였다.

2. 재료 및 실험 방법

부산광역시 금정산에서 30~100 cm 깊이의 토양을 채취하여 3일간 풍건시킨 다음 2mm의 표준망체를 통과시킨 일정한 크기의 입자를 시료로 사용하였다. 준비된 토양을 0.1N HCl과 0.1N KOH를 이용하여 pH 4.5로 조정된 후 0.05M의 Pb 용액 1 l에 토양 200 g을 섞어서 24시간동안 흡착시키고 증류수로 세척한 토양을 105℃에서 24시간 동안 충분히 건조하였다. 세척제로 사용된 TA 및 IDA (98%, Aldrich Chem. Co.)는 2차 증류수에 녹여 적절한 농도(30, 50, 70mM)로 만들어 사용하였다.

세척제의 pH에 따른 중금속 추출 특성을 실험하였고, 추출 실험시 토양(g)과 세척제 (ml)의 혼합비는 1:2.5, 1:5, 1:10, 1:15, 1:20으로, 세척 시간은 1시간, 2시간 및 5시간으로 하여 세척 후 거름종이를 사용하여 거른 후 측정하였다. 세척제에 의하여 용출된 중금속

의 회수와 세척제의 재사용을 위해 Na_2S 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용한 실험을 하였다. 납 오염 토양에서의 오염도는 토양 공정 시험법을 사용하여 0.1N-HCl 용액 50mL에 토양 10g을 취하여 항온 수평 진탕기에서 1시간 진탕한 다음 ICP (Inductively coupled plasma, Thermo Jarrell Ash, IRIS)를 사용하여 농도를 측정하였으며, 세척제 처리 후 제거된 납 이온의 함량 역시 ICP를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 토양의 중금속 분석 및 반응 시간에 따른 특성

토양의 납 오염도를 토양 공정 시험법에 따른 0.1N-HCl 용액 50mL에 토양 10g을 취하여 항온 수평 진탕기에서 1시간 진탕한 다음 용출된 결과를 측정한 결과 오염 정도는 315.3ppm이었다. 50mM 농도의 TA와 IDA 세척제 25mL와 오염 토양 5g을 반응 시간을 1시간, 2시간, 5시간으로 변화시키면서 각각 실험하였다. TA로 처리한 경우 용액 속의 농도는 218.6ppm, 228.4ppm 및 230.2ppm이었으며, IDA로 처리했을 때는 123.0ppm, 127.9ppm 및 137.1ppm으로 TA로 세척할 경우가 약 2배정도 우수한 특성을 나타내었다. 이상의 결과로부터 반응시간은 금속 이온의 세척에 큰 영향이 없는 것으로 나타나어 1시간으로 고정하여 이후 실험을 진행하였다.

3.2 세척제 농도와 혼합비에 따른 특성

토양세척시 혼합비는 사용하는 세척제 및 물의 사용 양을 결정하게 되므로 최적의 농도와 혼합비의 결정은 중요하다. TA의 농도를 30mM, 50mM 및 70mM로 변화시키고, 토양(g)과 세척제(mL)과의 혼합비를 달리하면서 1시간 동안 진탕 후 상등액의 농도를 측정 한 결과 TA의 혼합비에 무관하게 세척제의 농도가 증가함에 따라 세척 효율은 크게 증가하는 특성을 나타내었다. 이는 유기 리간드의 농도가 증가하면 토양 속의 이동성과 리간드와의 결합 효율이 증가하기 때문이다. 혼합비가 1:2.5에서 세척 효과가 가장 우수하였고, 이후 1:20으로 갈수록 추출 효과가 감소하는 것으로 나타나는데 이에 대한 이유는 토양에 대한 세척제의 양이 많아짐에 따라 농도가 묽어져 생기는 현상이다.

한편 IDA를 사용하여 동일한 실험을 한 결과 혼합비에 무관하게 세척제의 농도가 증가함에 따라 세척 효율은 크게 증가하는 특성을 나타내었다. 또한 혼합비가 1:2.5에서 세척 효과가 가장 우수하였고, 1:20으로 갈수록 추출 효과가 감소하여 TA와 비슷한 결과를 나타내었다. 실험 진행상의 원활성을 기하기 위해 세척제의 적절한 혼합비로 1:5로 결정하였으며, 세척제 농도는 50mM로 고정하여 실험하였다.

3.3 pH 변화에 따른 특성

세척제 용액의 pH에 따른 세척 효과를 파악하고자 세척제 농도 50mM, 오염 토양 5g에 TA와 IDA 용액 25mL 사용하여 1시간 동안 세척 후 용액의 농도를 측정한 결과 TA와 IDA 원액의 pH는 각각 1.9 및 10.2였다. TA의 경우 pH를 조절하지 않은 원액에서 218.5ppm으로 추출력이 가장 높은 것으로 나타났다. 이유는 강산성에서 금속 이온의 추출이 더 쉽게 됨을 알 수 있다. pH 4.5와 6에서는 착물 형성 즉 세척 효과가 약간 떨어

지는 현상이 나타났다. IDA의 경우는 강 염기에서 HCl로 조정하여 산성쪽으로 갈수록 추출이 증가하였다. 따라서 두 세척제를 사용한 아래의 실험에서는 pH를 3으로 조정하여 사용하였다.

3.4 세척제 추출 조건에 따른 특성

오염토양 5g에 대해 세척제와의 혼합비를 1:5, pH를 3으로 조정하여 50mM TA, IDA 및 EDTA 용액을 사용하여 3회 연속 사용하여 추출했을 경우의 결과 TA의 경우 1, 2, 3회 세척시 철 이온의 추출은 180.2에서 74.4ppm으로 추출량이 줄어들었다. 3회 추출시 전체 추출량은 토양공정시험법에 의한 오염량 315.3ppm보다 많은 368.8ppm이 추출되었다. IDA를 사용하여 추출한 경우는 TA보다는 적어 세척 효과가 다소 떨어지는 결과를 나타내었다. 3회 추출시 추출량이 오염토양보다 다소 적은 267.5ppm을 나타내었다. 3번 연속 추출시 2회 및 3회 추출시에도 납 이온이 많이 추출된 이유는 오염 토양 자체가 추출에 의해 측정되는 량보다 납 이온이 고농도로 존재하기 때문이다.

3.5 중금속, 세척제 회수 및 재사용

금속-리간드간의 결합으로 토양으로부터 용출된 용액에서 금속 회수 및 리간드 즉 세척제의 재사용을 위해 Na_2S 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용한 실험 결과 TA를 사용한 여액에서 납의 분리 회수에 소요되는 Na_2S 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 7g/L 정도로 비슷한 결과를 나타내었다. IDA를 사용한 여액에서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 4g/L, Na_2S 는 5g/L로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 납 회수에 조금 더 효율적이었다. 한편, 세척액의 재사용 가능성을 파악하기 위하여 토양으로부터 납을 추출한 100mL 세척액에 10g의 Na_2S 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하여 금속을 회수하고 pH를 3으로 조정한 세척액을 오염 토양에 대해 2회 및 3회 추출한 실험 결과, TA 세척액에서 Na_2S 를 사용한 금속 회수시 3회 추출시의 효율이 78.8%로 줄었지만, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용했을 때는 95.1%로 첫 번째 세척시와 거의 비슷한 결과를 얻었다. 또한 IDA 세척액에서는 세 번째 추출시 첫 번째 세척시와 비교했을 때 89.2와 96.6%의 우수한 세척 결과를 나타내었다.

참고문헌

- Pagilla, K. R. and L. W. Canter, 1998, Laboratory studies on remediation of chromium contaminated soils, J. Envir. Engrg, March, 243-248.
- Spears D. R. and J. B. Vincent, 1997, Copper binding and release by immobilized transferrin: a new approach to heavy metal removal and recovery, Biotechnol. Bioeng., 53, 1-9.
- Steele, M. C. and J. Pichtel, 1998, Ex-situ remediation of a metal contaminated superfund soil using selective extractants, J. Envir. Engrg, July, 639-645.
- 이동호, 최형섭, 김균, 김영희, 허종수, 이근선, 전상수, 1998, Citric acid 세척법에 의한 중금속 오염 토양의 정화, 대한환경공학회 '98 추계학술대회논문초록집, pp. 679-680.