

정의덕, 윤장희<sup>1</sup>, 강신원, 허광선<sup>1</sup>, 백우현<sup>2</sup>기초과학지원연구소 부산분소, <sup>1</sup>경남정보대 공업화학과,<sup>2</sup>경상대학교 화학과

## 1. 서론

폐기물 처리, 폐수 처리, 정수 처리 과정에서 발생하는 중금속으로 오염된 토양 및 폐기물에서 중금속을 제거하는 것은 무엇보다 중요하고 정책적 차원에서 적절한 대책이 필요하다. 이와 같이 중금속으로 오염된 토양 중금속을 제거 복원하는 연구가 매우 시급하다. 미국의 경우 폐기물 처리지역에서 발생하는 오염원별 오염 물질의 배출기준 농도를 제한하고 있는 폐기물법(Solid Waste Disposal Act), 자원개발보전법(Resource Conservation and Recovery Act)이 있으며, '86년 SARA (Superfund Amendments and Reauthorization Act)가 시행된 뒤 Superfund법이 제정되어 과거 부적절하게 처리된 유해 폐기물 매립지와 유기 용제류 누출사고로 인한 토양 및 지하수 처리에 막대한 노력을 하고 있다. 국내의 경우 '95년부터 토양환경보전법을 제정하여 '96년부터 시행하고 있으나 아직 국내 토양 오염 처리 대책 및 정화 기술의 확보가 미흡하여 이에 대한 체계적인 연구가 필요하다. 본 연구에서는 오염 토양을 정화하는 기초 연구로 유기산을 이용하여 금속류와 안정한 복합체를 형성하고, 금속의 용해도와 특이성에 영향을 주게되어 금속류를 유동화하여 추출하는 방법을 사용하였다. 본 실험에서는 생 분해도가 좋고 토양 및 자연계에 잔류가 적은 착물형성시약인 tartaric acid(TA) 및 oxalic acid (OA)를 세척제로 사용하여 오염 토양에서 몇가지 중금속 성분을 제거시켜 오염토양의 복원을 위한 가능성을 검토하고자 세척제의 pH 및 반응 시간의 변화, 세척제의 농도 및 혼합비, EDTA (Ethylenediamine tetraacetic acid)와의 비교 및 중금속 회수를 위한 특성을 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 Cd, Cr은 10mM로, Cu, Pb는 100mM 용액 1 l에 토양 200 g을 섞어서 24시간동안 흡착시키고 증류수로 세척한 토양을 105℃에서 24시간 동안 충분히 건조하였다. 세척제로 사용된 TA 및 OA(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  $\text{Na}_2\text{S}$  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 각 중금속 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 Cd, Cr, Cu 및 Pb는 각각 26.99, 12.32, 30.93 및 176.80ppm이었다. 50mM 농도의 TA와 IDA 세척제 25mL와 오염 토양 5g을 반응 시간을 1시간, 2시간, 5시간으로 변화시키면서 각각 실험하였다. TA로 처리한 경우 용액 속의 농도는 2시간의 경우 가장 우수한 특성을 나타내었다. OA의 경우 Cd, Cr, Cu 및 Pb는 각각 10.31, 12.51, 34.14 및 13.69ppm이었으며, TA의 경우 Cd, Cr, Cu 및 Pb는 각각 15.50, 5.36, 23.76 및 107.50ppm을 나타내었다. OA는 Cu와 Cr에 우수한 특성을 나타내었고, TA는 Cu와 Pb에 우수한 세척 효과를 나타내었다.

#### 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 2시간 동안 진탕 후 상등액의 농도를 측정한 결과 TA의 혼합비에 무관하게 세척제의 농도가 증가함에 따라 세척 효율은 크게 증가하는 특성을 나타내었다.

한편 OA를 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 OA 용액 25mL 사용하여 2시간 동안 세척 후 용액의 농도를 측정하였다. TA의 경우 pH를 조절하지 않은 원액(pH 2.06)에서 추출력이 가장 높은 것으로 나타났다. pH 3, 4.5와 6에서는 착물 형성 즉 세척 효과가 약간 떨어지는 현상이 나타났다. 강산성에서 금속 이온의 추출이 더 쉽게 됨을 알 수 있다. OA의 경우도 비슷한 특성을 나타내었다.

### 3.4 세척제 추출 조건에 따른 특성

오염토양 5g에 대해 세척제와의 혼합비를 1:5로, 원액을 사용하여 50mM TA, OA 및 EDTA 용액을 사용하여 3회 연속 사용하여 추출했을 경우의 결과 크롬을 제외한 나머지 금속들의 경우 2,3회 연속 추출시 현저하게 줄어들었으며, 비교 실험한 0.1N-HCl과 EDTA에서도 비슷한 결과를 나타내었다.

### 3.5 중금속 회수

금속-리간드간의 결합으로 토양으로부터 용출된 용액에서 금속 회수 및 리간드 즉 세척제의 재사용을 위해  $\text{Na}_2\text{S}$  및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용한 실험 결과 TA와 OA 모두에서 Cr을 제외한 금속들의 회수는 아주 우수한 결과를 얻었다.

### 참고문헌

- Griffiths, R. A., 1995, Soil washing technology and practice, *J. Haz. Mat.*, 40, 175-189.
- 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.
- Small, M., A. B. Nunn, B. Forslund and D. Dally, 1995, Source attribution of elevated residential soil lead near a battery recycling site, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 883-895.
- 환경부, 1997, 오염토양/지하수 정화기술 개발, 제 1단계 2차년도 연차보고서.
- 서승원, 이용호, 강순기, 공성호, 1998, Citric acid를 이용한 오염토양내 중금속의 제거에 관한 연구, 대한환경공학회 '98 추계학술대회논문초록집, 685-686.
- 환경처, 1994, 토양측정망운영지침, p.134.