

## 水浸木材遺物 保存處理 廢水로부터 EDTA回收†

†梁碩眞 · 宋周永 · 金鍾和

昌原大學校 工科大學 化工시스템工學科

### Recovery of EDTA from Waste Fluid of Archeological Waterlogged Wood Conservation Treatment†

†Seok-Jin Yang, Ju-Yeong Song and Jong-Hwa Kim

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, South Korea

#### 요 약

Fe-EDTA를 함유한 수침목재유물 보존처리 폐수로부터 EDTA를 회수하고 재활용하기 위해 산 조절 침전 석출 기법을 이용하였다. EDTA는 분화재보존처리 분야에서 수침목재의 흑화현상을 제거하는데 사용되어왔다. 수침목재유물은 오랜 기간 땅속에서 매장되어 토양의 Fe가 목재 내부의 타닌과 결합하여 흑색을 띄게 되며, 목재의 흑색을 제거하기 위해 고농도의 EDTA용액을 사용한다. 목재의 흑색은 Fe-EDTA착물이 형성되어 제거되며, EDTA는 pH 2.68이하에서 Fe와 분리되어 침전된다. 침전획득물과 실제 EDTA를 적외선분광분석기 (FT-IR)와 전계방사형 주사전자현미경(Fe-SEM)를 이용하여 비교 분석하였다. 분석결과 pH조작 후의 침전획득물은 나트륨착체나 Fe-EDTA 형태의 착물형성이 아닌 순수한 EDTA로 확인되었다. 본 연구에서는 Fe-EDTA를 함유한 폐수에 HCl을 첨가하여 Fe<sup>3+</sup>를 분리해 내고 강산성에서 EDTA가 석출되는 원리를 이용하여 EDTA의 재활용이 가능하다.

**주제어** : EDTA 재활용, Fe 제거, 수침목재, 흑화현상, 보존처리,

#### Abstract

pH control-precipitation method is used for recovery of EDTA from waste fluid of archeological waterlogged wood conservation treatment. EDTA has been used for eliminating of blacken effect in archeological waterlogged wood which was buried in the ground for long period of time. The black substance is generated by Fe<sup>3+</sup> in the soil reacted with tannin in the archeological waterlogged wood. In order to remove the black substance in archeological waterlogged wood, EDTA was used. The black substance is eliminated from wood as Fe-EDTA complex are formed, and EDTA is separated and precipitated from Fe-EDTA complexes at pH 2.68 or less. The result of analysis of the precipitated products and the commercial EDTA by FT-IR and FE-SEM showed that precipitated product by pH adjusted was not a type of Fe-EDTA complex, but pure EDTA. In this study, Fe<sup>3+</sup> from waste fluid of EDTA can be separated by HCl added. EDTA can be recycled by using the method of precipitation of EDTA in a strong acid.

**Key Words** : EDTA recovery, Fe extraction, Archeological waterlogged wood, Conservation treatment, Blacken effect

#### 1. 서 론

중금속은 흡착, 침전 및 다른 물리화학적인 작용을

통해 토양에 축적되기 때문에 특별한 문제를 야기 시키며, 적은 양이라도 유기체에 심각한 부작용을 일으킬 수 있다.<sup>1)</sup> 그에 대한 대책으로 토양 세척은 현장에서 토양 정화를 위한 가장 적절한 방법이다. 토양세척에는 구연산, NTA(nitrilo triacetic acid) 및 EDTA가 가장 주목 받는 물질이다. 그중 EDTA는 책, 금속도금, 약제, 식품

† 2011년 8월 8일 접수, 2011년 9월 23일 1차수정

2011년 10월 12일 수리

† E-mail: jaco4202@daum.net

업, 사진 등의 여러 산업에서 사용되고 있으며 중금속으로 오염된 장비 및 반응기 세척, 토양 복원 등에 많이 사용되고 있다. 그러나 EDTA를 사용하는 것에는 몇 가지 문제가 있다. EDTA는 알칼리 토금속류인 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 철 등의 다양한 금속과 함께 강한 복합체를 형성한다. 이 복합체는 토양의 물리적 성질과 구조에 악영향을 미치게 된다.<sup>2)</sup> 또한 중금속을 함유한 EDTA 폐수가 적절한 방법으로 처리 되지 못하거나 누출될 경우 중성 pH의 토양층에 일반적으로 잘 흡착되는 중금속이온들과 달리 Metal-EDTA 오염물질들은 오염지 토양속의 금속화합물이나 금속 수산화물과 같은 흡착 매체에 의해 제거되지 못하고 토양과 고상으로 존재하며, 하천수 및 지하수 흐름에 따라 이동하여 지하수, 하천 및 토양층에 중금속 오염을 유발시키는 것으로 보고되었다.<sup>1)</sup>

Metal-EDTA 착물들은 광범위한 pH범위에서 안정하게 존재한다. 따라서 중금속 제거에 일반적으로 사용되는 hydroxides, sulfide 등을 이용한 침전법의 적용은 용이하지가 않고 또한 생분해능이 적어서 Metal-EDTA 폐기물이 생성되면 최종처리를 하기 전에 이 착물들을 분해시키는 특별한 처리법이 요구되고 있다.<sup>3)</sup> 때문에 Metal-EDTA 용액은 지금껏 수증전기 방전이나 연속 회분식 반응 장치 등 다양한 방법으로 폐수를 처리하는 기술에 집중해 왔다.<sup>3-4)</sup>

한편, EDTA는 문화재보존에 있어서도 유용하게 사용된다. 특히 수침목재의 흑화현상을 제거하는데 사용되어왔다.<sup>5)</sup> 매장문화재중 수침목재의 경우 오랜기간 땅속에서 매장되어 토양속의 중금속에 영향을 받으며 그 중금속중 Fe는 목재 내부의 타닌과 결합하여 타닌산제 1철로 존재하였다가 발굴 출토 되면서 공기 중 산소와 반응하여 타닌산 제2철이 되어 흑색을 띄게 되며 이를 제거하기 위해 고농도의 EDTA용액을 사용한다.<sup>6)</sup> 이러한 목재내부의 금속을 EDTA를 통해 제거하는 기술은 토양에서 중금속을 추출 제거하는 원리와 같은 것으로 볼 수 있다.<sup>7-9)</sup> 처리 후 EDTA 용액은 지금까지 폐기되어 왔다. EDTA를 제거하기 위한 기술로써 오존, 자외선, 과산화수소, 광촉매, 전기방전플라즈마, 펜톤반응 등을 언급한 선행연구들 대부분 EDTA 농도가 10~500 mg/l 범위의 저농도에 수행 하였다.<sup>4)</sup> 그에 비해 수침목재유물 흑화현상 제거에 사용되는 EDTA의 경우 3000~4000 mg/L 정도의 고농도를 사용하게 된다. 선행 연구에서는 EDTA 용액을 이용하여 토양속 중금속을 제거하고 EDTA용액으로 재활용한 예가 있다.<sup>1-2)</sup> 본 연

구는 EDTA용액을 이용하여 목재의 흑화현상을 제거한 후 발생하는 폐 EDTA 용액으로부터 HCl을 첨가하여 Fe-EDTA에서 Fe<sup>3+</sup>를 분리해 내고 강산성에서 EDTA가 석출되는 원리를 이용하여 EDTA의 침전물을 획득하여 재활용하는데 있다.

## 2. 실험

### 2.1. 이온 교환에 의한 Fe<sup>3+</sup> 제거

FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (JUNSEI, Osaka, Japan) 을 이용하여 Fe<sup>3+</sup> 의 농도를 50 ppm 으로 조절한 수용액을 시료용액으로 하였다. 준비된 시료에 EDTA-4Na (Samchun pure chemicals Co., LTD.) 6g (3.15 × 10<sup>-3</sup> M)을 넣고 교반하여 Fe-EDTA 착물을 형성하고 반응 후 HCl 9.7 N 용액을 각각 1~4 ml를 가하여 pH를 조정하였으며, pH 측정은 pH meter(Orion us/4-star)를 사용하였다. 이후 강산성 이온교환제인 DIAION SK116 (Ion Exchange Resin: Mitsubishi Chemical corporation)을 사용하여 Fe-EDTA 착물을 형성하지 못한 Fe<sup>3+</sup>를 이온교환반응으로 제거하였다. DIAION SK116의 Fe<sup>3+</sup> 제거효과를 알아보기 위해 Fe<sup>3+</sup> 50 ppm 200 ml 용액에 각각 1g, 2g, 5g을 가하여 이온교환반응 후 잔량의 농도를 확인하였다. Fe-EDTA 착물형성에 pH가 미치는 영향을 확인하기 위해 유도결합플라즈마 방출분광기 (ICP-AES: Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer Liberty RL)를 이용하여 Fe 농도를 확인하였다.

### 2.2. 침전에 의한 EDTA 회수

분리실험으로는 pH 조절에 의한 침전석출법을 실시하였는데, 이론적인 용해도적의 데이터를 근거로 침전석출법을 시도하였으며, 용액 중의 EDTA를 회수하기 위한 침전석출 방법은 단순한 조작이지만 가장 전통적인 방법이다. 특히, pH조작 후의 침전획득은 나트륨착체의 형성과 Fe-EDTA 형태의 착물형성이 우려되었다. HCl을 첨가하여 용액의 분위기를 강산성으로 만들어 EDTA와 Fe를 분리하고 침전물을 획득하였다. 침전획득물의 성분과 성상을 알아보고 시판중인 EDTA(Samchun pure chemical co., LTD.)와 비교하기 위해 적외선분광분석기 (FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectrophotometer with Imaging System FT/IR-6300) 을 이용하여 분석하였으며, 침전획득물의 조성과 함량을 확인하기 위해 전계방사형 주사전자현미경(Fe-SEM: Field Emission

Scanning Electron Microscope MIRA II LMH)를 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 이온 교환에 의한 Fe<sup>3+</sup> 제거

DIAION SK116 과 Fe<sup>3+</sup>의 이온교환 정도는 DIAION SK116 1g, 2g, 5g을 Fe<sup>3+</sup> 50 ppm과 혼합하여 반응 후 이온교환이 이루어지지 않은 Fe<sup>3+</sup>양을 확인하였다. DIAION SK116 1g을 사용한 경우 이온교환 되지 못한 free Fe<sup>3+</sup>는 1.74 ppm로 확인되었고 2g, 5g을 사용한 경우는 free Fe<sup>3+</sup>는 없는 것으로 확인되었다. 따라서 EDTA-Fe 착물형성 반응후 DIAION SK116 2g을 사용한다면 free Fe<sup>3+</sup>를 완전히 제거할 수 있음을 확인하였다.

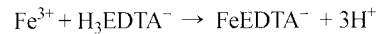
#### 3.2. pH에 따른 Fe-EDTA complex 형성

Fe<sup>3+</sup>의 농도를 50 ppm으로 조절한 수용액시료에 EDTA-4Na 3.15 × 10<sup>-3</sup>M을 넣고 교반하여 Fe-EDTA 착물을 형성하였다. 초기 EDTA-4Na 용액은 pH 10 정도의 알칼리 상태이므로 Fe-EDTA 착물형성 반응 후 HCl 1N용액의 첨가량을 각각 1~4 ml로 점점 증가시켜 EDTA용액의 pH를 변화시켰다. 이후 DIAION SK116 2g을 첨가하여 free Fe<sup>3+</sup>를 제거한 이후 각각의 농도를 분석하였다.

다양한 pH의 분위기에서 Fe-EDTA 착물형성 정도를 알아보았다. Free Fe<sup>3+</sup>를 제거하기 위해 이온교환수지 2g 씩을 첨가하여 Free Fe<sup>3+</sup>를 제거하였다. 이후 용액

을 ICP로 분석하였다. 분석결과 Table 1에서 보는 바와 같이 Fe-EDTA 착물의 형성이 pH 3.06에서 잘 형성된 것을 알 수 있었다. HCl을 지속적으로 첨가한 결과 pH 2.68 부근에서 EDTA가 석출되는 것을 확인하였으며, pH가 2 이하로 내려갈 경우 EDTA-Fe 착물형성 정도가 떨어지는 것으로 나타났으며, pH 3부근에서 최대의 EDTA-Fe를 형성하는 것으로 확인되었다. 이것은 기존의 연구결과<sup>6)</sup>와 유사한 결과를 나타내었다.

EDTA의 pH에 따른 이온종의 형태 및 농도를 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다.<sup>16)</sup> 이로부터 EDTA의 주화합종은 산성영역에서 H<sub>2</sub>EDTA<sup>2-</sup> 및 H<sub>3</sub>EDTA<sup>-</sup>이고 염기성 영역에서는 HEDTA<sup>3-</sup>와 H<sub>2</sub>EDTA<sup>2-</sup>임을 알 수 있다. 산성 영역에서 Fe<sup>3+</sup>이온과의 착물 형성에 영향을 미치는 주 화합종은 H<sub>3</sub>EDTA<sup>-</sup>으로 판단되며,



의 반응이 일어난다고 볼 수 있다.

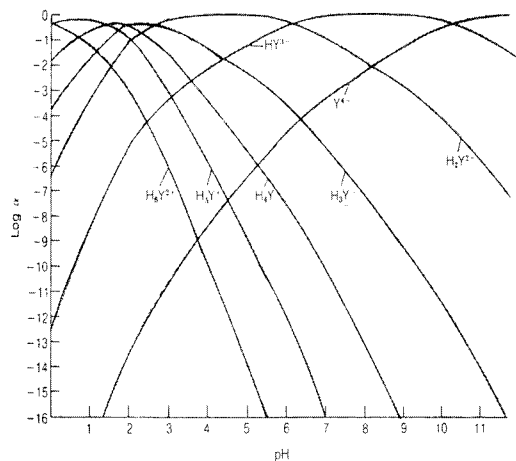
#### 3.3. 침전석출에 의한 EDTA 회수

시료에 HCl을 첨가하여 교반하면서 석출시켰다. 이후 Filter paper를 이용하여 용액과 석출회득물을 분리하고 석출된 물질을 증류수로 세척하여 Dry oven에서 80°C 24시간 건조하였다. 이후 FE-SEM으로 성상과 성분을 분석하였으며 시판중인 제품 중 Na이 없는 순수한 EDTA와 비교 분석하였다.

Fig. 2~5의 SEM과 EDX의 분석에서 알 수 있듯이 재석출된 물질과 유사한 상태를 나타내었으며 EDX결

**Table 1.** Concentration of Fe-EDTA as a function of pH (unit : ppm)

sample	pH	concentration of Fe eliminated by ion exchange resin	concentration of Fe-EDTA
1	8.26	8.64	41.36
2	6.47	8.92	41.08
3	5.69	9.02	40.98
4	3.86	9.04	40.96
5	3.43	7.92	42.08
6	3.06	7.14	42.86
7	1.99	7.82	42.18
8	0.99	10.07	39.93



**Fig. 1.** The ratio composition graph of EDTA.

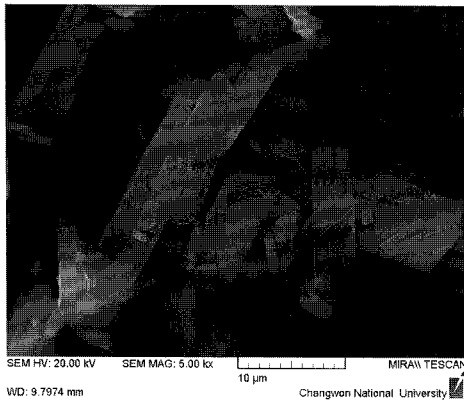


Fig. 2. Image of commercial EDTA by SEM.

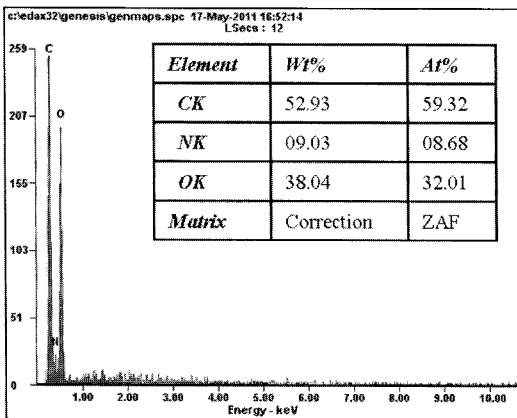


Fig. 3. EDX results of commercial EDTA.

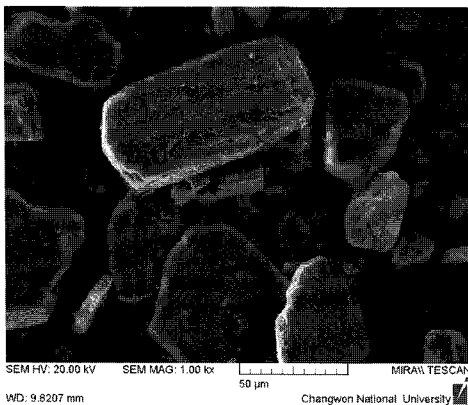


Fig. 4. Image of recrystallized EDTA by SEM.

과에는 EDTA를 구성하는 C, N, O이외의 원소는 없었으며, Fe와의 착체를 형성하지 않은 상태로 석출 되었으며, Na염의 형태가 아닌 순수한 EDTA형태로 석출되었다.

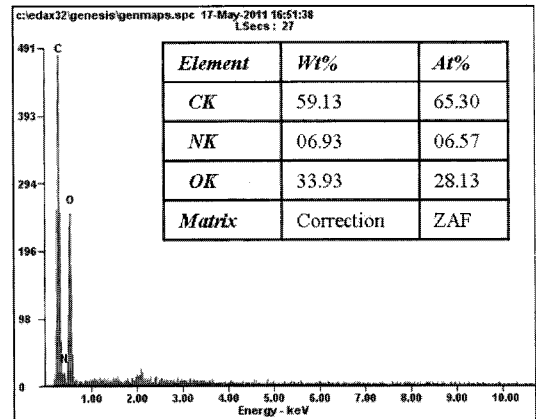


Fig. 5. EDX results of recrystallized EDTA.

이 재결정된 물질이 EDTA의 킬레이트제로서 역할이 가능한지 알아보기 위해 IR 분석을 실시하여 상용제품과 비교 분석하였다.

Fig. 6~7의 IR 결과를 살펴보면, 3400 cm<sup>-1</sup>에서 OH stretch 가 확인되고 1730~1700 cm<sup>-1</sup>에서 C=O stretch 가 있는 것으로 COOH가 존재함을 알 수 있고, 1460~1380 cm<sup>-1</sup>에서 C-N stretch가 확인되었다. 석출된 물질은 EDTA와 93.74%로 동일함을 나타내었고, 시판중인 EDTA의 경우도 96.3%로 동일함을 나타내었다. 이것으로 볼 때 재석출된 EDTA는 Na 착염 형태도 아니고, Fe 착체를 형성하지 않은 순수한 EDTA로 석출된 것을 알 수 있었다.

지금까지의 결과로, 재석출된 물질은 EDTA로 확인 되었으며, 재석출된 물질을 1N NaOH 용액에 용해하여 HCl로 pH 조정 후 EDTA용액으로서 사용가능한지 확인한 결과 Fe-EDTA 착물형성 및 재석출에서 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 pH를 control 하는 방법으로 EDTA를 회수할 수 있는 것으로 확인되었다.

### 3.4. 고찰

EDTA는 거의 모든 금속과 강한결합력을 갖기 때문에 그 점을 이용하여 많은 분야에서 사용되며 문화재 분야에서도 사용되고 있다. 특히 목재유물 보존처리분야에서 다량 사용되고 있다. 그러나 사용된 EDTA-Fe용액은 폐기되며 재활용되지 못하고 있는 실정이다. 본 연구로 EDTA는 간단한 pH 조작을 통해서 목재내부의 중금속을 제거하여 목재의 색을 되돌릴 수 있으며, pH 3 부근에서 EDTA-Fe 착물이 가장 강력하게 형성되므로 목재의 흑화현상을 제거하는데 pH를 3으로 조정하는

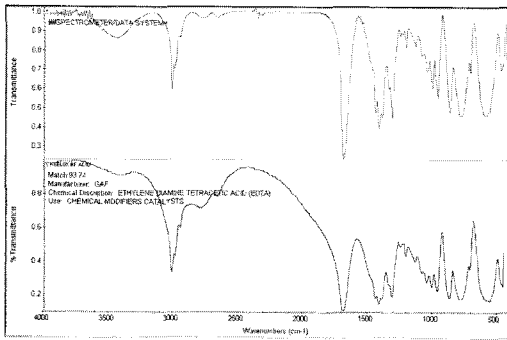


Fig. 6. IR spectrum data of recrystallized EDTA.

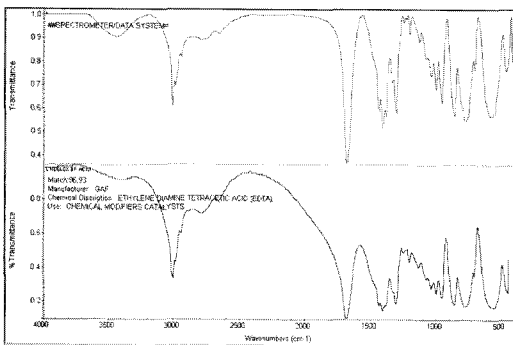


Fig. 7. IR spectrum data of commercial EDTA.

것이 바람직하며, EDTA-Fe 폐용액에 HCl을 첨가하여 용액의 pH를 조정하여 EDTA를 침전시켜 획득할 수 있었다. 이것은 손쉬운 방법으로 환경적으로나 경제적으로 상당히 도움이 될 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 수침목재유물 보존처리시 발생하는 EDTA 폐액을 pH 조절에 의한 침전 석출법으로 EDTA를 재활용하는 방법을 검토하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1.  $Fe^{3+}$  50 ppm 용액에 Diaion SK116을 사용하여  $Fe^{3+}$ 와의 이온교환반응정도를 알아본 결과 1g을 사용한 경우 48.26 ppm이 이온교환된 것으로 확인되었으며 2g, 4g의 경우는 50 ppm과 완벽히 이온교환된 것으로 확인 되었다. 따라서 Fe-EDTA 착물 형성후 free  $Fe^{3+}$ 를 제거하는데 2g을 사용하는 것이 바람직하였다.

2. pH에 따른 Fe-EDTA 착물 형성에 있어서는 pH 3 부근에서 가장 강력한 착물이 형성되었으며, pH 7~ 9,

pH 4~6 순으로 나타났다. 또한 pH 2 이하에서는 EDTA가 석출되기 시작하면서 Fe-EDTA 착물 형성이 어려운 것으로 나타났다. 따라서 수침목재유물에서  $Fe^{3+}$ 를 제거하여 흑화현상을 되돌리는 것은 pH 3 부근에서 수행하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

3. EDTA 용액은 강산성에서 석출되는 것을 확인하였으며, EDX분석결과 석출된 물질은 Na염의 형태나 Fe 착물형태가 아닌 순수한 EDTA의 조성을 나타내었다. 또한 IR분석 결과 EDTA의 관능기가 확인되었으며, 시 판중인 EDTA와 비교 한 결과 같은 물질인 것으로 확인되었다.

4. EDTA는 강산성에서 석출되며, 이것은 순수한 EDTA로 확인되었다. 석출된 EDTA는 1N NaOH에 용해 가능하였고, HCl을 첨가하여 pH를 조절한다면 재활용 가능할 것으로 판단된다.

#### 감사의 말

본 연구는 창원대학교 연구비(2008~2010년도)에 의하여 진행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Jin-Jung Oh, 2001: *Recycling of chelating agent extraction of heavy metals contaminated in soil*, Environmental Science, **10**(S-3), pp.139-148.
2. Q.R. Zeng, S. Sauve, H.E. Allen, W.H. Hendershot, 2005: *Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils*, Environmental Pollution, **133**, pp. 225 - 231.
3. 김형욱 등, 2008: 연속회분식 반응 장치에서 Ferrate를 이용한 Cu(II)-EDTA 함유 폐수 처리연구, 대한환경공학회지, **30**(7), pp.729-724.
4. 조진오, 목영선, 강덕원, 2007: 수중 전기방전을 이용한 에틸렌디아민테트라아세트산 폐액의 처리, 대한환경공학회지, **29**(5), pp. 546-570.
5. 안복준, 양식진, 2005: 합인 성산산성 출토 목재유물 보존 처리에 관한 연구, 제 21회 학술대회 발표 논문집, pp.114~130, 한국 문화재보존과학회, 서울역사박물관, 3월 25 일, 2005, 예원사, 서울.
6. 양식진, 2007: 수침목재의 흑화 원인과 제거방법에 관하여, 문화재, **40**, pp. 414-430.
7. 김철성, 1999: EDTA를 사용한 납 오염 토양에서의 효율적인 납 추출, 한국토양환경 학회지, **4**(1), pp. 3-11.
8. 이효상 등, 2002: 동전기 기술과 세척제 EDTA를 이용한 모래 토양으로부터 구리 및 아연의 제거, 한국지반환경공

- 학회 논문 집, 3(1), pp. 37-45.
9. 원희준, 1998: EDTA 농도, pH 및 온도가 코발트 오염 토양의 제염효과에 미치는 영향, *Applied Chemistry*, 2, pp.845-848.
  10. Hai-Feng Jin, Denise E.O. santiago, Jong-Min Park, and Ki-Say Lee, 2008: *Enhancement of Nitric Oxide Solubility Using Fe(II)EDTA and Its Removal by Green Algae Scenedesmus Sp.*, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 13, pp. 48-52.
  11. Ryo Sasai, Hisashi Kubo, Masahiro Kamiya, and Hideaki Itoh, 2008: *Development of an Eco-Friendly Material Recycling Process for Spent Lead Glass Using a Mechanochemical Process and Na2EDTA Reagent*, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, pp. 4159 - 4164.
  12. G.M. Ritcey and A.W.Ashbrook, 1979: *Solvent Extraction Part I&II*, Elsevier Sci. Pub. Co ., Amsterdam, Netherlands .
  13. Francesca Gambardella, Ineke J. Ganzeveld, Jos G. M. Winkelman, and Erik J. Heeres, 2005: *Kinetics of the Reaction of FeII(EDTA) with Oxygen in Aqueous Solutions*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44(22), pp. 8190-8198.
  14. 장영훈, 2003: 셀룰라아제에 의한 지류문 화재 보존에 있어서 금속이온 효과, *공업화학*, 14(2), pp.219-223.
  15. Susan Tandy, Karin Bossart, Roland Mueller, Jens Ritschel, Lukas Hauser, Rainer Schulin, and Bernd Nowack, 2004: *Extraction of Heavy Metals from Soils Using Biodegradable Chelating Agents*, *Environ. Sci. Technol.* 38, pp. 937-944.
  16. C. Harris, 1989: EDTA적정, *정량분석화학( I )*, second edition, 이동선 역, pp.304, 대웅, 서울.

金 種 和

- 현재 창원대학교 화공시스템공학과 교수
- 당 학회 제10권 2호 참조



宋 周 永

- Wayne State University
- 현재 창원대학교 화공시스템공학과 교수



梁 碩 眞

- 창원대학교 화공시스템공학과 박사과정
- 현재 국립가야문화재연구소 전문연구원