

Na₂S를 이용한 EDTA 토양세척수로부터의 중금속 분리

오상화¹ · 신원식^{2*}

¹축산환경관리원

²경북대학교 환경공학과

Separation of Heavy Metals from Metal-EDTA in Spent Soil Washing Solution by using Na₂S

Sanghwa Oh¹ · Won Sik Shin^{2*}

¹Institute of Livestock Environmental Management

²Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

ABSTRACT

Soil washing with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) is highly effective in the remediation of soils contaminated with heavy metals. The EDTA recycling process is a requisite for reducing the operating cost. The applicability of Na₂S addition on the precipitation of heavy metals from the spent soil washing solution and thereby recycling of EDTA was investigated. Addition of Na₂S into the single metal-EDTA and the mixed metal-EDTA solutions ([Na₂S]/[metal-EDTA] ratio = 30, reaction time = 30 min and pH = 7~9) was highly effective in the separation of Cu and Pb from metal-EDTA complexes, but not for Ni. The Zn removal efficiency varied with pH and slightly increased upto 40% as the reaction time increased from 0 to 240 min which was longer than those for Cu and Pb. Ca(OH)₂ was subsequently added to induce further precipitation of Zn and Ni and to reduce the Na₂S dose. At the [Na₂S]/[metal-EDTA] ratio of 10, the removal efficiencies of all heavy metals excluding Ni were above 98% with the dose of Ca(OH)₂ at 0.002, 0.006 and 0.008 g into 100 mL of Cu-, Pb- and Zn-EDTA solutions, respectively. However, Ca(OH)₂ addition was not effective for Ni-EDTA solution. A further research is needed to improve metal removal efficiency and subsequent EDTA recycling for the real application in field-contaminated soils.

Key words : Soil washing, EDTA, Recycling, Heavy metals, Na₂S

1. 서 론

중금속은 생체 축적성과 지속성으로 인하여 인체 및 생태계에 독성을 가지므로 중금속 오염 토양 처리에 대한 최적 기술을 개발하는데 많은 노력을 기울여왔다(Di Palma et al., 2005). 토양내 중금속 처리에는 pH, 토양 종류, 입자크기, 양이온교환능 등 다양한 요인들을 고려하여야 한다. 토양내 중금속 처리 방법은 크게 in-situ와 ex-situ 기술로 구분되는데, in-situ 기술로는 토양세정법(soil flushing), 동전기법(electrokinetic separation) 등이 있으며, ex-situ 기술로는 토양세척법(soil washing)과 고정화/안정화법(solidification/stabilization)이 대표적이다

(Dermont et al., 2008; Mulligan et al., 2001). 그 중 토양세척은 국내에서 사용되는 대표적인 중금속 오염토양 정화기술이다.

토양세척에는 산/염기를 포함한 다양한 용출제가 사용되었는데, 경제적인 이유와 높은 세척 효율로 인하여 염산이 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 염산으로 세척된 토양은 구조가 파괴되고 황폐화되므로, 최근에는 친환경성과 효율성을 강조한 녹색정화개념이 도입되면서, 강산 일변도의 세척과정으로부터 점차 탈피하고 있다. EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid), NTA(nitrilotriacetic acid), citric acid, oxalic acid 등과 같은 유기산은 강산을 대신할 수 있는 강력한 킬레이트 세척제로 크게 주목받아 왔

*Corresponding author : wshin@knu.ac.kr

Received : 2015. 10. 5 Reviewed : 2015. 12. 3 Accepted : 2015. 12. 23

Discussion until : 2016. 2. 29

다(Dermont et al., 2008; Zeng et al., 2005). 이 중에서 EDTA와 같은 킬레이트 세척제는 다른 유기성 세척제에 비하여 중금속 추출효율이 우수할 뿐만 아니라, 형성된 중금속-EDTA 화합물들은 열역학적으로 안정하므로 토양세척제로써 최적의 조건을 가지고 있다(Lim et al., 2005). 또한, 세척 후에도 토양의 물리화학적 특성에 거의 영향을 주지 않아 세척제로써 최적조건을 가진 것으로 평가되나, EDTA는 고가이며 세척 후 토양내 잔류시 생태독성이 보고되어 있다(Andrade et al., 2007). 따라서 in-situ 공정인 soil flushing 공정에는 적용하기 어렵다. 그러나, 토양세척(soil washing)의 경우 사용된 EDTA를 회수하는 공정이 추가된다면 현장에 적용될 수 있다(Lestan et al., 2008; Lim et al., 2005; Pocięcha and Lestan, 2012a,b).

중금속-EDTA 착물은 매우 높은 안정도 상수(stability constant)를 가지고 있으므로, 다양한 중금속들과 강한 결합을 가질 수 있으며 높은 중금속 세척효율을 기대할 수 있다. 그러나, 처리 대상 중금속 이외에도 토양내 Al, Ca, Fe, Mg 등 다양한 중금속과 결합할 수 있어 EDTA의 사용량이 많아진다. 또한 세척수내 중금속-EDTA 착물로부터 EDTA 재이용을 위한 중금속 회수과정이 용이하지 않으므로, 이를 경제적이고 효과적으로 분리하기 위한 공정들이 지속적으로 연구되어져 왔다(Gyliene et al., 2004; Lim et al., 2005; Lim and Kim, 2013; Lo and Zhang, 2005; Di Palma et al., 2005; Pocięcha and Lestan, 2010, 2012a, 2012b; Pocięcha et al., 2011, Voglar and Lestan, 2010; Zeng et al., 2005). 특히 많은 연구자들은 중금속-EDTA 착물로부터 중금속을 회수하고 EDTA를 재이용하기 위하여 전기화학적 방법(electrochemical method)을 주로 이용하였는데, Voglar and Lestan(2010)은 구리 오염토양을 EDTA로 세척한 후 전기화학적 분리를 통하여 약 90% 이상의 EDTA 회수율을 얻었다. 한편 Zeng et al.(2005)은 Na₂S를 주입하여 황화중금속(metal sulfide)으로 침전시키고 EDTA를 회수하는 간단한 프로세스를 제시한 바 있다. 국내에서는 현재까지 중금속-EDTA 착물로부터 중금속을 회수하기 위한 연구가 거의 이루어지지 않았는데 이는 EDTA를 이용한 토양세척 자체가 고가의 운영비를 요구하기 때문이었다. 최근 들어 친환경적 토양세척 기술이 주목을 받고 있으며, 아울러 EDTA, citric acid와 같은 킬레이트제가 많은 관심을 받고 있다. 따라서 이들을 이용하여 경제성을 갖춘 기술을 완성하기 위해서는 킬레이트제의 재활용이 필수적이다.

따라서, 본 연구에서는 중금속-EDTA 토양 세척수로부터

중금속을 침전 분리하고 EDTA를 회수하기 위한 기초 연구를 수행하였다. Cu, Pb, Zn, Ni의 4종의 중금속을 대상으로 EDTA와의 착물형성과 Na₂S를 주입한 경우에 대하여 모델해석을 수행하였으며, 이를 토대로 각각의 단일 중금속-EDTA(Metal-EDTA)과 복합 중금속-EDTA(Σ Metal-EDTA) 조건에서의 Na₂S 주입에 따른 중금속 침전 효과를 분석하였다. 또한, Na₂S 주입에 의한 중금속 침전을 최대화하기 위한 pH, 반응시간 등 최적 운전조건을 도출하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용한 EDTA로는 ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dihydrate(Na₂-EDTA, 98%, Daejung Co.)를 사용하였으며 disodium sulfide(Na₂S, 98%)는 Duksan Co.으로부터 구매하였다. 또한, 중금속-EDTA 용액을 제조하기 위하여, Pb(NO₃)₂ (Yakuri, >99%), Zn(NO₃)₂ (Duksan Co., >99%), Cu(NO₃)₂ (Duksan Co., >99%), Ni(NO₃)₂ (Yakuri, >98%)를 각각 구매하여 사용하였다.

2.2. 인공 폐수 제조

인공 폐수는 모두 4가지의 중금속-EDTA(Pb-, Zn-, Cu- and Ni-EDTA)를 제조하여 사용하였으며, Pb-, Zn-, Cu-, Ni-EDTA 용액은 Lo and Zhang(2005)이 제시한 방법에 따라 중금속과 EDTA의 몰비를 1:1(Zn-, Cu- and Ni-EDTA) 또는 1:2(Pb-EDTA)로 하여 제조하였다. Pb-EDTA 용액은 0.025 M EDTA 용액 21.6 mL와 1.6 g/L의 Pb(NO₃)₂ 용액 56.0 mL를 혼합한 후 초순수로 1,000 mL로 희석하여 준비하였으며, Zn-EDTA, Cu-EDTA, Ni-EDTA도 각각 2.9 g/L의 Zn(NO₃)₂ 용액 30 mL, 6.04 g/L Cu(NO₃)₂ 용액 20 mL, 7.26 g/L Ni(NO₃)₂ 용액 20 mL와 0.025 M EDTA 용액을 각각 18.4, 20.0, 20.0 mL 주입하여 교반한 후 1,000 mL로 희석하여 준비하였다. 모든 용액의 pH는 NaOH를 이용하여 pH 7로 조정하였으며, 추후 실험목적에 따라 HNO₃와 NaOH를 이용하여 pH를 조정하여 사용하였다.

2.3. 단일 중금속-EDTA 폐수로부터 중금속 침전 실험

중금속-EDTA stock solution을 이용하여 약 0.5~0.6 mM의 용액을 제조하였다. Na₂S의 주입시 중금속 침전에 대한 pH 영향을 조사하기 위하여 각 중금속 용액의 pH

는 3에서 10까지 준비하였다. 실험방법을 간단히 요약하면 아래와 같다.

125 mL 유리 삼각플라스크에 중금속-EDTA 용액 50 mL를 넣고, 자석 교반기로 60 rpm의 속도로 교반하면서 0.05 M Na₂S를 천천히 정량펌프를 사용하여 주입하면서 metal sulfide의 침전유무를 확인하였다. 중금속-EDTA와 Na₂S의 주입 비율은 Pb의 경우, 9~28 mol/mol(Na₂S/Pb-EDTA) 범위이었으며, Ni은 11~32 mol/mol(Na₂S/Ni-EDTA), Cu는 11~34 mol/mol(Na₂S/Cu-EDTA), Zn은 12~35 mol/mol(Na₂S/Zn-EDTA) 범위였다. 주입 완료후 약 30분간 교반을 추가적으로 지속시킨 후 30분간 침전시켰다. 침전

후 상등수와 원시료를 25 mm 직경의 cellulose nitrate membrane filter(공극=0.45 μm)로 여과한 다음, ICP-OES (Optima 2100DV, Perkin-Elmer Co., USA)를 이용하여 중금속 농도를 측정하였다. Na₂S 주입 전/후 시료내 중금속 농도 차이를 이용하여 Na₂S 주입량대비 중금속 제거 효율과의 관계를 비교하고 이를 토대로 최적 반응조건을 도출하였다.

2.4. 복합 중금속-EDTA 폐수로부터 중금속 침전 실험

토양 세척수에는 일반적으로 여러 중금속이 복합적으로 존재하게 되며, EDTA 세척의 경우 복합 중금속-EDTA가

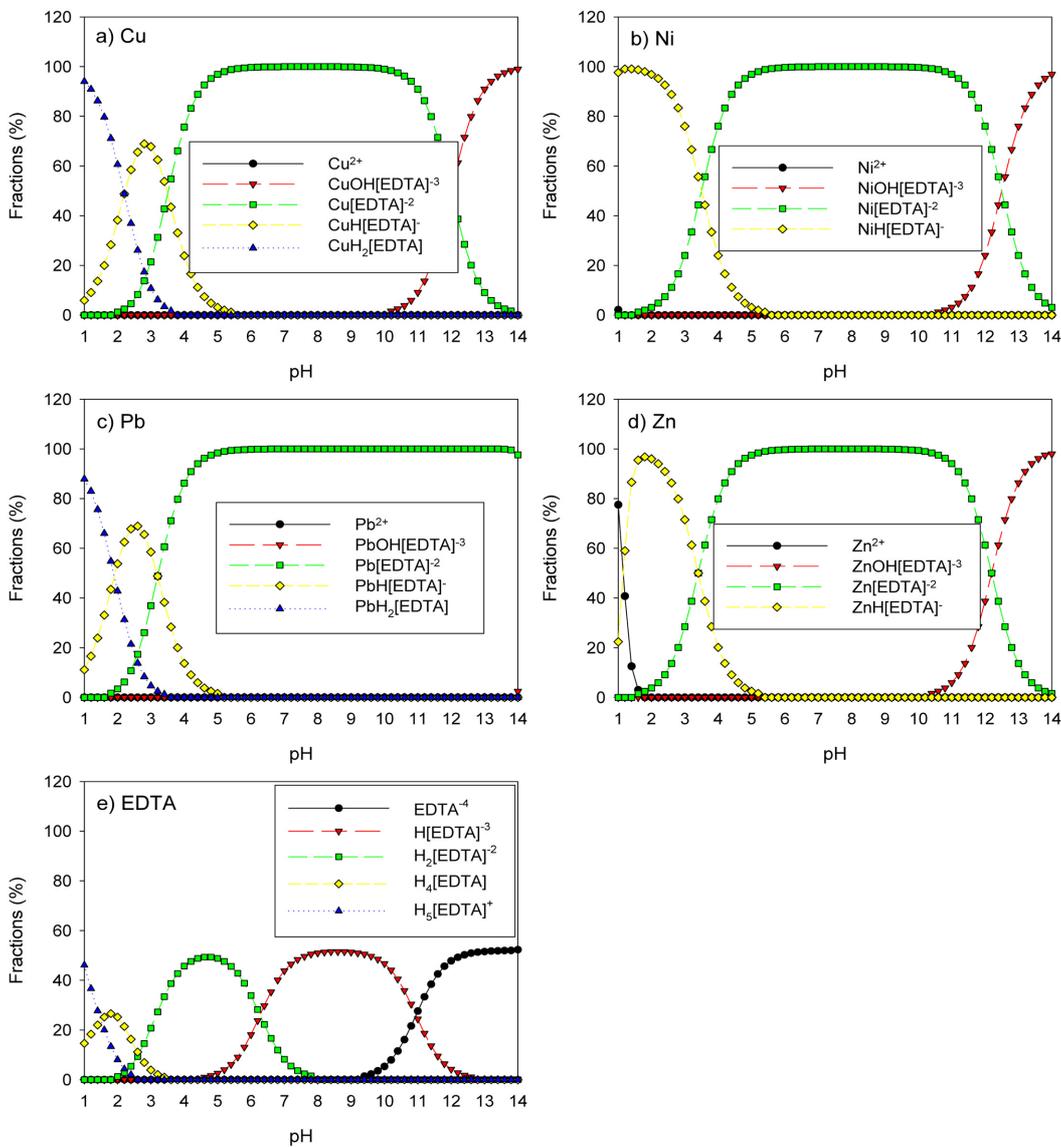


Fig. 1. The distribution of metal-EDTA complex and EDTA species as a function of pH predicted by Mineql+ version 4.5: a) Cu, b) Ni, c) Pb, d) Zn and e) EDTA.

세척수내 존재하게 된다. 이러한 조건을 고려하여 본 연구에서도 4가지 중금속-EDTA가 모두 함유된 혼합폐수를 제조하였다. Na₂S의 주입방법은 단일 중금속-EDTA 폐수를 이용한 실험과 동일하게 수행하였으나 Na₂S 용액의 농도가 0.1 M이 되도록 주입하였다. Na₂S 주입량 대비 각 중금속 처리효율 및 복합 중금속 처리효율을 분석하였으며, 이를 단일 중금속-EDTA에 대한 실험 결과와 비교하였다.

또한 복합 중금속-EDTA 조건에서 제거효율이 낮은 일부 중금속의 침전효율을 개선하기 위하여 [Na₂S]/Σ[metal-EDTA] 비 10의 조건에서 Na₂S을 주입한 후 Ca(OH)₂를 추가로 주입하였다. Ca(OH)₂ 주입은 Ca(OH)₂의 용해도를 고려하여 분말형태로 주입하였는데, 100 mL의 metal-EDTA 용액에 대하여 0.002에서 0.1 g을 주입한 후, 용액내 중금속 농도 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Metal-EDTA 형성 및 Na₂S 주입시 반응기작 예측 모델링

본 연구에서는 Cu, Pb, Zn, Ni 등을 함유한 토양에

EDTA로 토양세척할 경우를 가정하여 세척수의 pH에 따른 각 중금속과 EDTA의 존재형태를 MINEQL+4.5를 이용하여 모의하였다. 모든 중금속 농도는 0.003 M로 두었으며, EDTA 농도는 0.01 M로 하였다.

Fig. 1은 pH 변화에 따른 EDTA 존재시 각 중금속(Cu(Fig. 1a), Ni(Fig. 1b), Pb(Fig. 1c), Zn(Fig. 1d))과 EDTA(Fig. 1e)의 존재형태별 분포를 나타낸 것이다. Fig. 1a-1d에 나타낸 바와 같이 pH 전범위에서 중금속들은 EDTA와 결합하여 중금속-EDTA 이온상태로 존재하는 것으로 모의되었다.

Cu의 경우(Fig. 1a), pH 2 이하에서 CuH₂EDTA로 존재하고 pH 2 이상에서 CuHEDTA⁻로 존재한다. 또한 pH 4-10의 범위에서는 CuEDTA²⁻, pH 10 이상에서는 CuOHEDTA³⁻로 각각 존재하는 것으로 나타났다. 따라서 pH 전범위에서 Cu는 EDTA와 결합하여 이온형태로 존재하는 것을 예측할 수 있었다. Ni의 경우(Fig. 1b), pH 3.5 이하에서 Ni²⁺로 존재하다가 pH 3.5 이상에서 NiEDTA²⁻ 결합이 나타나며 pH 5 이상에서 대부분의 Ni이 NiEDTA²⁻ 형태로 존재하는 것으로 나타났으므로 토양세척시 pH 5 이상이 요구되는 것으로 모의되었다.

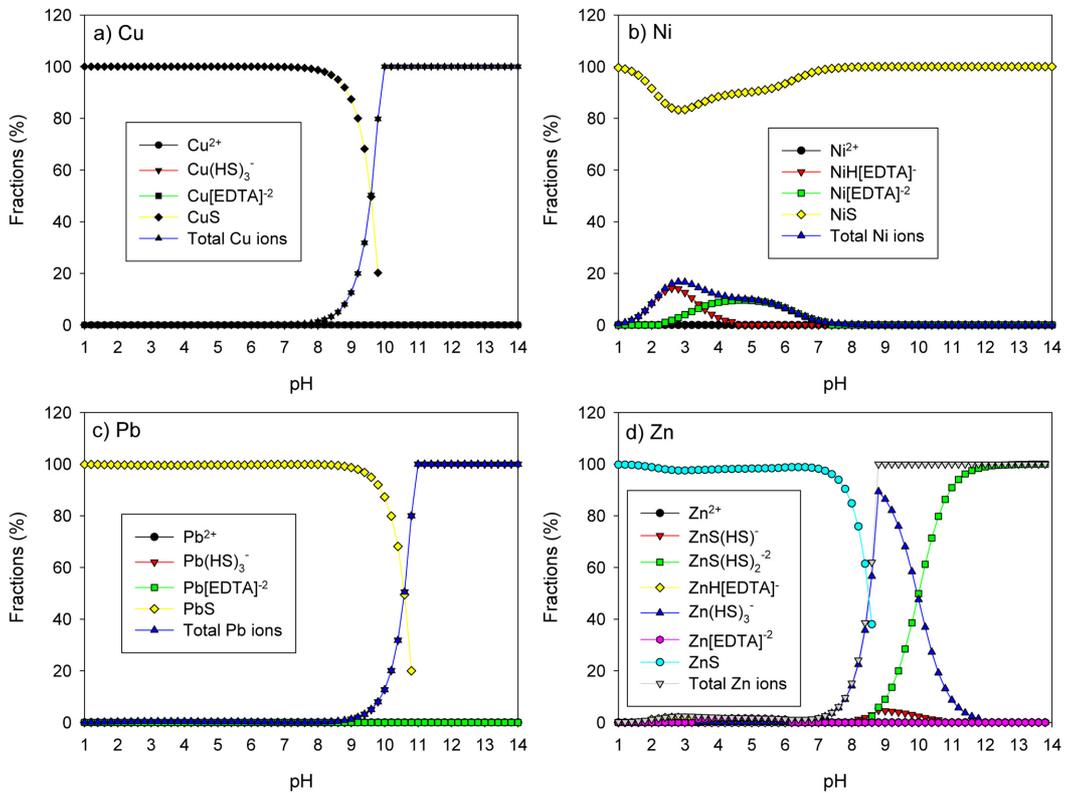


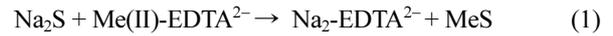
Fig. 2. The distribution of metal species after Na₂S injection as a function of pH predicted by Mineql+ version 4.5: a) Cu, b) Ni, c) Pb and d) Zn.

Pb(Fig. 1c)는 pH 2이하에서 Pb²⁺로 존재하였으며, pH 2~3.5까지는 PbHEDTA가 우세하였고, pH 4 이상에서는 PbEDTA²⁻ 형태로 존재하는 것으로 나타났다. Zn(Fig. 1d)도 다른 중금속과 마찬가지로 pH 1.5 이하에서는 Zn²⁺이 우세, pH 1.5~3.5에서는 ZnHEDTA가 우세, pH 약 5~10에서는 ZnEDTA²⁻로 존재하는 것으로 모의되었다.

Fig. 2는 복합 중금속, 즉, Cu-, Ni-, Pb-, Zn-EDTA로 혼합된 세척수에 Na₂S를 주입하는 경우 각 중금속에 대한 pH별 모의 결과를 나타낸 것이다. 각 metal-EDTA의 초기농도는 1 mM로 하였으며, Na₂S는 10 mM로 하였다. Fig. 2a에 나타난 바와 같이 Cu-EDTA의 경우 pH가 8 이하에서는 CuS로 침전이 이루어지는 것으로 나타났다. Ni-EDTA의 경우(Fig. 2b), 대부분 NiS를 형성하나 pH 3~7의 범위에서 일부 NiH[EDTA]나 Ni[EDTA]⁻²의 형성이 모의되었다. Fig. 2c에는 Pb-EDTA에 Na₂S를 주입할 경우 모델링 결과를 나타내었는데, Pb-EDTA도 Cu-EDTA의 경우와 유사하게 pH가 약 9 이하에서 대부분 PbS로 침전되는 것으로 나타났으며 9 이상에서는 Pb(HS)₃가 우세하게 나타났다. Zn-EDTA의 경우(Fig. 2d) pH 7 이하에서 침전(ZnS)을 형성하는 것으로 모의되었으나 7 이상에서는 ZnS(HS)⁻, ZnS(HS)₂⁻², Zn(HS)₃⁻³와 같이 음이온 상태로 존재하는 것으로 나타났다.

3.2. 단일 중금속-EDTA 용액에 대한 Na₂S 주입 결과

Na₂S를 첨가하여 중금속-EDTA 착물로 부터 중금속을 분리하여 침전시킬 경우, EDTA는 다시 회수하여 재활용할 수 있다(식 1 참조). Fig. 3에는 각 중금속-EDTA 폐수에 Na₂S를 주입하여 중금속 침전 유도시 pH의 영향을 나타내었다.



Cu-EDTA(Fig. 3a)와 Pb-EDTA(Fig. 3c)의 경우 전체적으로 중금속 제거효율이 높게 나타났으며, 특히, pH 7~9에서 대부분의 중금속을 침전시켜 제거할 수 있는 것으로 나타났다. Ni-EDTA(Fig. 3b)은 pH와 관계없이 침전물 형성이 거의 되지 않아 Ni 제거효율이 30%미만이였다. Zn-EDTA(Fig. 3d)은 pH에 따라 변화가 심하였다. pH가 3~6에서는 Zn 제거효율이 저조하였는데, 특히 pH 6에서 약 5% 미만으로 가장 저조하였다. 이후 pH가 점점 증가할수록 Zn 회수율이 상승하여 pH 8과 10에서 약 70%로 나타났다. 최고 중금속 제거효율은 Cu ≃ Pb (100%) > Zn(72%) > Ni(28%) 순으로 나타났다.

Fig. 4는 pH 7을 기준으로 Na₂S 주입량에 따른 중금속 제거효율을 비교한 것이다. 인공폐수내 중금속-EDTA 몰(mol) 대비 주입된 Na₂S의 몰비(mol)는 중금속 초기

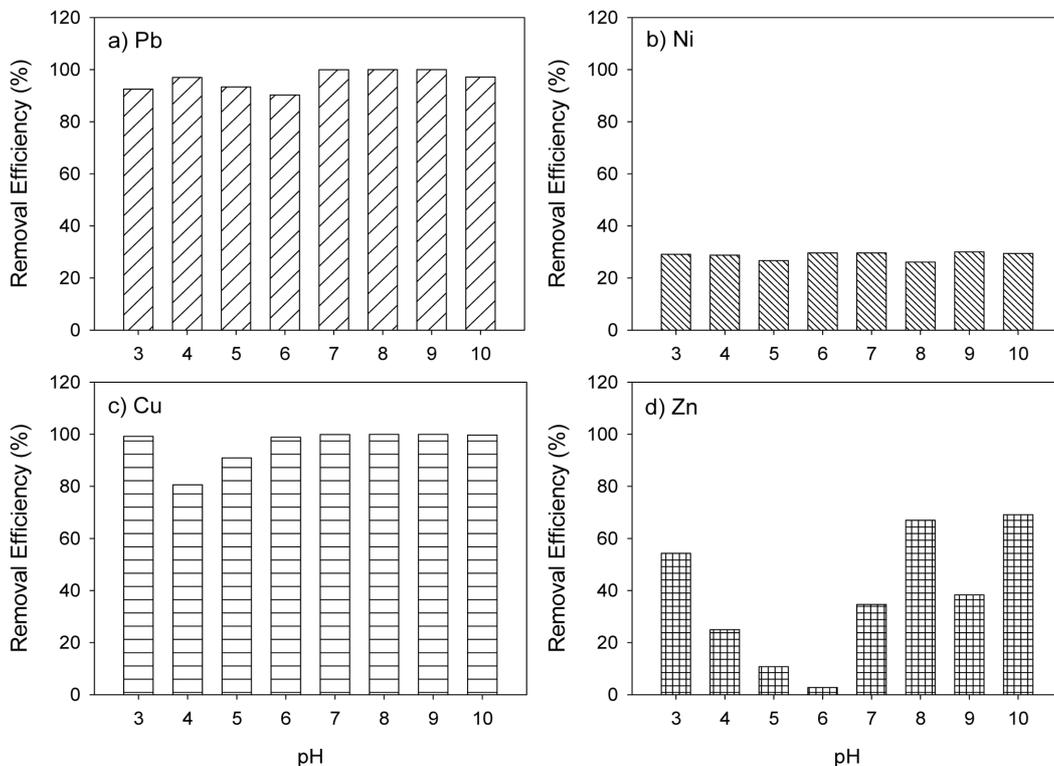


Fig. 3. Effect of pH on metal-sulfide precipitation.

농도에 따라 달랐는데, $\text{Na}_2\text{S}/\text{Pb}$, $\text{Na}_2\text{S}/\text{Ni}$, $\text{Na}_2\text{S}/\text{Cu}$, $\text{Na}_2\text{S}/\text{Zn}$ 의 비율은 각각 9~28, 11~32, 11~34, 12~35로 거의 유사하게 조정하였다. Cu의 경우 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Cu}$ 비율이 11에서 대부분 제거되었고, Pb와 Zn은 주입량에 따라 제거효율도 증가하는 경향을 나타내었으며 최대 제거효율은 32의 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Pb}$ 에서 Pb는 100%, Zn는 35의 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Zn}$ 에서

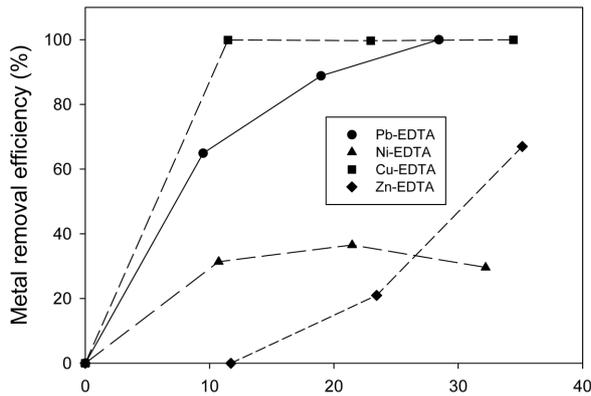


Fig. 4. Effect of Na_2S dose on the heavy metal removal efficiency at pH 7.

72%를 나타내었다. 반면 Ni은 Na_2S 주입량을 변화시켜도 큰 변화가 없었다.

3.3. 복합 중금속-EDTA 용액에 대한 Na_2S 주입 결과

3.3.1. pH 및 반응시간

Fig. 5에는 인공 폐수내에 복합 중금속-EDTA가 동시에 존재하는 경우에 대하여 각 pH별 반응시간에 따른 제거효율을 나타내었는데, 이 때 Na_2S 주입량은 단일 중금속-EDTA 실험결과를 토대로 하여 중금속-EDTA 몰농도의 총합의 약 30배로 하였다.

복합 중금속-EDTA 용액에 Na_2S 를 주입한 결과, pH 변화에 따른 중금속 제거효율은 단일 중금속-EDTA 용액에 대한 실험결과와 유사하게 나타났다. 수중 중금속 이온은 pH가 높아짐에 따라 수산화이온(OH^-)과 결합하여 침전물을 형성하지만, EDTA의 경우 넓은 pH에서 안정한 결합을 형성하므로 pH 증가에 따른 OH^- 농도가 증가하여도 중금속 제거효율 증가는 나타나지 않았다. Cu-EDTA(Fig. 5a)는 모든 pH 영역(3~10)에서 30분 이내의

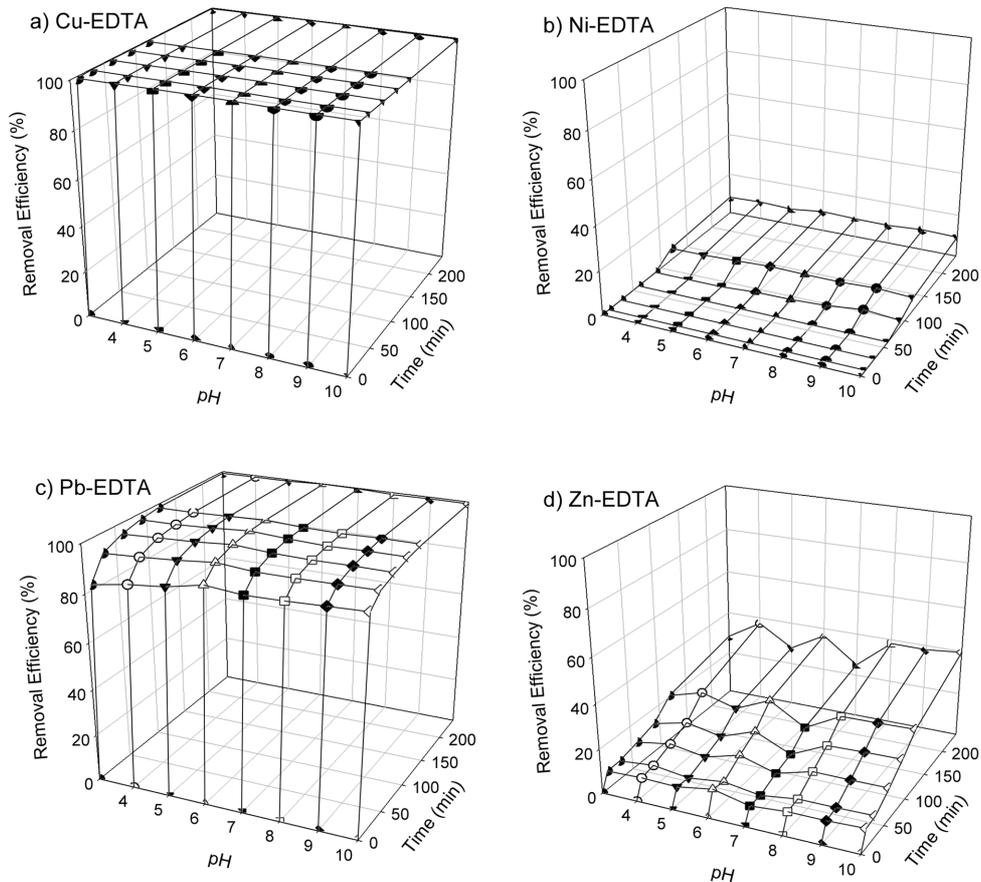


Fig. 5. Removal of heavy metals from $\Sigma[\text{metal-EDTA}]$ complexes at different pHs ($[\text{Na}_2\text{S}]/\Sigma[\text{metal-EDTA}] = 30$).

짧은 반응시간으로도 대부분 제거되었으며, Pb-EDTA(Fig. 5c)의 경우 30분 이내의 짧은 반응시간에서 낮은 pH 영역(3~6)에서는 제거효율이 약간 낮았으나, 2시간으로 충분히 반응시키는 경우 대부분 제거되었다. Ni-EDTA(Fig. 5b)의 경우에는 pH와 관계없이 매우 낮은 처리효율을 나타내었으며, 반응시간을 240분까지 증가시키는 경우 처리효율이 일부 증가하였다. Zn-EDTA의 경우에도 최고 40%의 낮은 효율을 나타내었으나, 시간에 따라 서서히 효율이 증가하는 경향을 보였다.

3.3.2. Na₂S 주입량

Fig. 6에는 복합 중금속-EDTA 조건에서 Na₂S 주입량에 따른 중금속 제거효율을 나타내었다([Na₂S]/Σ[metal-EDTA] = 10~30). Ni-EDTA를 제외한 모든 중금속-EDTA의 경우 [Na₂S]/Σ[metal-EDTA] 비가 증가할수록 제거효율도 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 상대적으로 낮은 [Na₂S]/Σ[metal-EDTA] = 10에서는 약 90~120보다 반응시간이 길어질 경우 중금속 제거효율이 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 이는 생성된 metal-sulfide 침전물에서 시간이 길어짐에 따라 sulfide가 다시 산화됨으로써 중금속이 재용출되는 부분이 발생하였기 때문으로 사료된다. Cu-EDTA(Fig. 6a)는 [Na₂S]/Σ[metal-EDTA] 비가 20 이상일 때 대부분 제거되었으며, Pb-EDTA(Fig. 6c)도

[Na₂S]/Σ[metal-EDTA] 비가 증가됨에 따라 제거효율도 증가하였으며, [Na₂S]/Σ[metal-EDTA] 비 30의 조건에서 약 120분 동안 반응시킬 경우 대부분 제거될 수 있는 것으로 나타났다. Zn-EDTA(Fig. 6d)도 [Na₂S]/Σ[metal-EDTA] 비가 증가함에 따라 제거효율도 증가하였지만 [Na₂S]/Σ[metal-EDTA] 비가 20과 30에서 모두 유사한 제거효율을 나타내어 [Na₂S]/Σ[metal-EDTA] 비 20 이상의 Na₂S의 주입하여도 50% 이하의 제거효율을 나타내어 별도의 추가공정이 필요할 것으로 판단되었다. 한편 Ni-EDTA(Fig. 6b)의 경우 주입량과 반응시간에 따른 뚜렷한 제거효율의 증가경향을 나타내지 않았다.

3.3.3. Ca(OH)₂ 추가 주입에 따른 Metal-EDTA 처리효율 강화

Ni-EDTA와 Zn-EDTA는 Na₂S 주입조건이 [Na₂S]/Σ[metal-EDTA] 비가 30일 때 최대 240분까지 반응시간을 증가시켜도 제거효율이 각각 20%와 50%이하로 저조하게 나타났다. 따라서 Ni과 Zn의 제거효율을 개선하고 Na₂S 주입량을 줄이기 위하여 [Na₂S]/Σ[metal-EDTA] 비 10의 조건에서 Na₂S을 주입한 후 Ca(OH)₂를 추가로 주입하였다(Zeng et al., 2005). Ca(OH)₂ 주입은 분말상태로 하였으며, 100 mL의 [Na₂S]-[metal-EDTA] 용액에 대하여 0.002-0.1 g(20~2000 mg/L)으로 주입하였다.

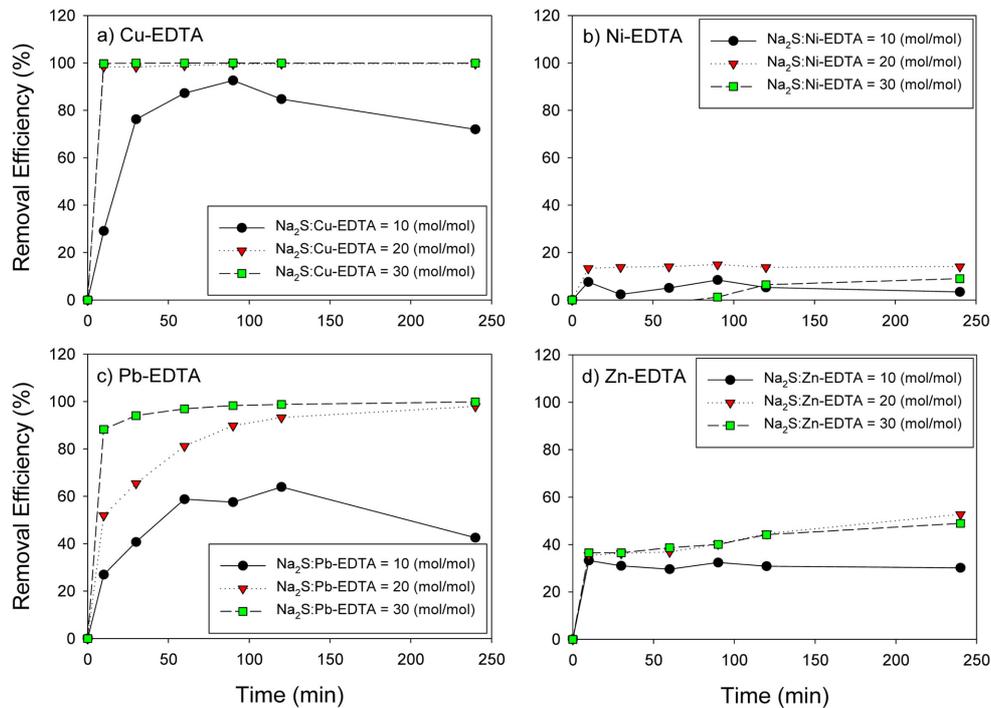


Fig. 6. Effect Na₂S dose on the removal efficiency of heavy metals from Σ[metal-EDTA] complexes (pH = 7).

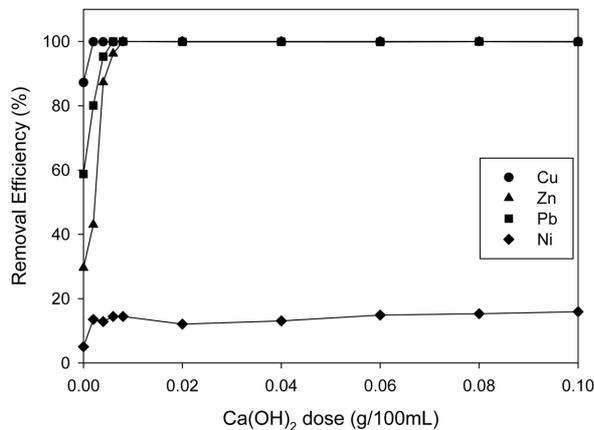


Fig. 7. Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition on the removal efficiency of heavy metals using Na_2S (reaction time = 60 min).

Fig. 7에는 Na_2S 주입후 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 주입량에 따른 각 중금속의 제거효율을 나타내었다. 초기조건은 $[\text{Na}_2\text{S}]/\Sigma[\text{metal-EDTA}] = 10$, 반응시간 60분을 기준으로 하였다. Cu의 경우 초기조건에서 약 85%의 높은 제거효율을 나타내었으며, 0.002 g의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 주입량으로도 100%의 제거효율을 나타내었다. Pb는 60%의 효율에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 주입량이 0.002 g 단위로 소량 증가함에 따라 빠르게 제거되어 졌으며, 0.006 g의 주입에서 100% 제거효율을 나타내었다. Zn은 초기 약 30%의 제거효율로부터 0.008 g의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 주입부터 대부분 제거되는 것으로 나타났다. Zeng et al.(2005)에 따르면 중금속-EDTA에 Na_2S 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 동시에 처리한 경우 중금속 제거효율이 증가한다고 하였는데, 이는 중금속이 탈착된 EDTA에 Ca가 결합하면서 Ca-EDTA를 형성하여 탈착된 중금속이 다시 EDTA와 결합하는 현상을 차단함으로써 중금속-황화합물(metal-sulfide) 및 중금속 수산화물(metal hydroxide)의 침전효율이 증가하였기 때문으로 설명하고 있으며, 본 연구에서도 동일한 현상에 의한 것으로 사료된다. 한편, Ni의 경우 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 주입량을 0.1 g까지 증가시켜도 제거효율이 20% 미만으로 나타났다.

4. 결 론

EDTA는 뛰어난 킬레이트 세척제로 다양한 중금속과의 강력한 결합으로 인하여 높은 세척효율성을 가지고 있다. 본 연구에서는 Na_2S 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 주입을 통하여 단순하고 쉽게 중금속-EDTA 착물로부터 중금속을 회수하고 EDTA를 재활용하기 위하여 여러 조건에서의 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 단일 중금속-EDTA 세척폐수에 대한 Na_2S 주입 실험에서 Na_2S 의 주입($[\text{Na}_2\text{S}]/[\text{metal-EDTA}] \approx 30$)은 Cu-EDTA와 Pb-EDTA로부터 Cu와 Pb의 침전에 의한 제거가 가능하며, pH는 7~9에서는 거의 100% 제거가 이루어졌다. Zn-EDTA는 pH에 따라 처리효율의 변화가 심했으며, 처리효율이 최고 65~70%로 나타나 EDTA의 회수를 위해서는 추가처리가 요구되었다. Ni-EDTA의 경우에는 Na_2S 주입의 효과가 미미한 것으로 나타났다.

2) 실 토양 세척수의 경우 중금속-EDTA가 존재하므로 인공적으로 제조한 복합 중금속 세척폐수를 대상으로 Na_2S 주입하여, 반응시간별로 중금속 처리효율을 조사하였다. Cu-EDTA의 경우 pH에 관계없이 30분 이내의 짧은 반응시간으로도 대부분 처리되었으며, Pb-EDTA의 경우 반응시간을 120분으로 할 경우 대부분 처리되었다. 그 외의 Zn-EDTA와 Ni-EDTA는 처리시간이 길어짐에 따라 처리효율이 서서히 증가하였으나 전체적으로 처리효율이 각각 40% 미만, 15% 미만으로 나타나 추가공정이 요구됨을 알 수 있었다.

3) Na_2S 의 사용만으로는 모든 중금속의 제거가 어려우므로 추가적으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 주입하여 처리효율을 개선하고자 하였다. $[\text{Na}_2\text{S}]/\Sigma[\text{metal-EDTA}] = 10$ 을 기준으로 하여 100 mL 용액당 0.002~0.1 g까지 주입하였다. 그 결과 Cu, Pb, Zn은 적은 투여량(0.008 g 이내)으로 대부분 처리할 수 있었으나, Ni의 경우 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 0.1 g까지 투여하였지만 처리효율이 증가되지 않았으며 15%를 유지하였다.

사 사

본 연구는 환경부의 토양·지하수 오염방지기술개발사업인 GAIA(Geo-Advanced Innovative Action) Project (2012000550004)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Andrade, M.D., Prasher, S.O., and Hendershot, W.H., 2007, Optimizing the molarity of a EDTA washing solution for saturated-soil remediation of trace metal contaminated soils, *Environ. Pollut.*, **147**, 781-790.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Lafleche, M., 2008, Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 1-31.
- Di Palma, L., Ferrantelli, P., and Medici, F., 2005, Heavy metals extraction from contaminated soil: Recovery of the flushing

solution, *J. Environ. Manage.*, **77**, 205-211.

Gyliene, O., Aikaite, J., and Nivinskiene, O., 2004, Recycling of Ni(II)-citrate complexes using precipitation in alkaline solutions, *J. Hazard. Mater.*, **B109**, 105-111.

Lestan, D., Luo, C., and Li, X., 2008, The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review, *Environ. Pollut.*, **153**, 3-13.

Lim, T.T., Chui, P.C., and Goh, K.H., 2005, Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil, *Chemosphere*, **58**, 1031-1040.

Lim, M. and Kim, M.J., 2013, Reuse of washing effluent containing oxalic acid by a combined precipitation-acidification processes, *Chemosphere*, **90**, 1526-1532.

Lo, I.M.C. and Zhang W., 2005, Study on optimal conditions for recovery of EDTA from soil washing effluents, *J. Environ. Eng.*, **131**(11), 1507-1513.

Mulligan, C.N., Yong, R.N., and Gibbs, B.F., 2001, An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged

sediments, *J. Hazard. Mater.*, **85**, 145-163.

Pociecha, M. and Lestan, D., 2010, Electrochemical EDTA recycling with sacrificial Al anode for remediation of Pb contaminated soil, *Environ. Pollut.*, **158**, 2710-2715.

Pociecha, M., Kastelec, D., and Lestan, D., 2011, Electrochemical EDTA recycling after soil washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil, *J. Hazard. Mater.*, **192**, 714-721.

Pociecha, M. and Lestan, D., 2012a, Novel EDTA and process water recycling method after soil washing of multi-metal contaminated soil, *J. Hazard. Mater.*, **201-202**, 273-279.

Pociecha, M. and Lestan, D., 2012b, Washing of metal contaminated soil with EDTA and process water recycling, *J. Hazard. Mater.*, **235-236**, 384-387.

Voglar, D. and Lestan, D., 2010, Electrochemical separation and reuse of EDTA after extraction of Cu contaminated soil, *J. Hazard. Mater.*, **180**, 152-157.

Zeng, Q.R., Sauve, S., Allen, H.E., and Hendershot, W.H., 2005, Recycling EDTA-solutions used to remediate metal-polluted soils, *Environ. Pollut.*, **133**, 225-231.