



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0112576

(43) 공개일자 2015년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B09C 1/02 (2006.01) B09C 1/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0037050
(22) 출원일자 2014년03월28일
심사청구일자 2014년03월28일

(71) 출원인
전북대학교산학협력단
전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567 (덕진동1가)
(72) 발명자
백기태
전라북도 전주시 덕진구 안덕원로 251, 102동 103호 (인후동1가, 한신희플러스)
유중찬
대구광역시 북구 복현로 114-18, 102동 302호 (북현동, 동서성화아파트)
박상민
대구광역시 동구 율하동로26길 60, 201호 (서호동, 서호빌라)
(74) 대리인
황이남

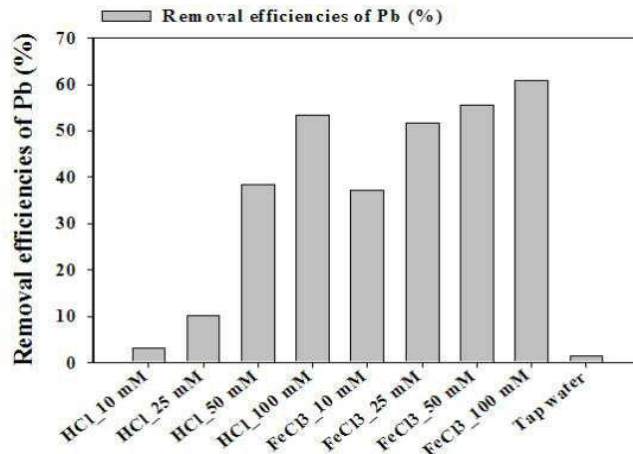
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 3가철을 이용한 중금속으로 오염된 토양의 효과적이고 친환경적인 세척방법

(57) 요약

본 발명은 3가철을 이용한 중금속으로 오염된 토양의 세척방법에 관한 것이다. 종래에 중금속으로 오염된 토양을 무기산으로 세척하면 토양광물의 용해 및 처리토의 산성화를 초래하는 문제점이 있었다. 본 발명은 이를 보완하기 위하여 토양에 덜 유해하고, 비교적 안전한 3가철을 이용하여 납, 구리, 카드뮴, 아연 등의 중금속으로 오염된 토양의 효과적이고 친환경적인 세척방법을 제공하고자 한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013-000550006

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 토양지하수오염방지기술개발

연구과제명 중금속 존재형태와 광물학적 특성에 근거한 환경친화적 세척 프로토콜 개발

기여율 1/1

주관기관 전북대학교 산학협력단

연구기간 2013.04.01 ~ 2016.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

3가철을 이용한 중금속으로 오염된 토양의 세척방법

청구항 2

제 1항에 있어서, 중금속은 Pb,Cu, Zn 및 Cd 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 3가철을 이용한 중금속으로 오염된 토양의 세척방법

청구항 3

제 1항에 있어서, 3가철은 FeCl₃, Fe(OH)₃, Fe₂(SO₄)₃ 및 Fe(NO₃)₃ 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 3가철을 이용한 중금속으로 오염된 토양의 세척방법

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3가철을 이용한 중금속으로 오염된 토양의 효과적이고 친환경적인 세척방법에 관한 것이다. 종래에 중금속을 포함한 중금속으로 오염된 토양을 무기산으로 세척하는 방법은 토양광물의 용해 및 처리토의 산성화를 초래하는 문제점이 있다. 본 발명은 이러한 문제점을 보완하기 위하여 토양에 덜 유해하고, 비교적 안전한 3가철을 이용하여 납 등의 중금속으로 오염된 토양의 세척방법을 제공하고자 한다.

배경 기술

[0002] 토양오염(land pollution)의 원인은 토양에 유기물, 무기염류, 중금속 등이 필요이상으로 축적되는 현상으로 유기물이나 무기염류는 토양중의 식물이나 미생물에 의하여 분해되지만, 중금속은 장기간 잔류하고 농작물을 오염시키며 그 농작물을 식료로 섭취한 가축과 인체 내에 잔류 또는 축적되어 심각한 질병을 유발한다. 또한 중금속이 주변의 연못이나 강으로 오염되어 식수로 사용할 수 없게 되므로 토양오염의 주체는 토양 중에 잔류하는 중금속이다.

[0003] 현재 납을 포함한 중금속으로 오염된 토양을 정화하기 위한 방법으로 많은 원위치 처리(In-situ) 및 굴착 후 처리(ex-situ)가 적용되고 있다. 미국에서는 원위치 고형화/안정화 처리가 가장 많이 사용(G. Dermont et al., Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage., 12(3), 2008)되어지고 있지만, 국내에서는 토양오염 공정시험기준에서 중금속의 분석을 전함량 추출인 왕수추출을 기반으로 하고 있기 때문에 고형화/안정화 처리보다는 토양세척공정이 가장 많이 사용되어지고 있다.

[0004] 토양세척기술은 물리적선별과 화학적추출로 구성되어 있으며, 짧은 시간에 높은 오염물질의 제거효율을 얻을 수 있음과 동시에 토양의 부피를 줄일 수 있다는 장점이 있다 (G. Dermont et al., J. Hazard. Mater., 152, 1-31, 2008). 하지만, 중금속 및 토양의 특성을 고려하지 않은 획일적인 고농도의 산세척으로 인한 폐수처리비용 및 토양을 구성하는 주요원소 혹은 토양광물의 용해로 인한 토양질 훼손에 따른 공정 후 처리토를 재사용하는 것이 어렵다는 단점이 있다.

[0005] 비소, 크롬, 셀레늄과 같이 산소와 결합하여 음이온을 띠는 중금속을 제외한 납, 구리, 아연 등의 2가 양이온 중금속의 경우 염산(HCl), 황산(H₂SO₄)과 같은 무기산을 사용하여 중금속을 추출할 경우에, 토양과 결합하고 있는 중금속들이 수소이온(H⁺)과 이온교환을 통해 토양의 산성화가 유발된다.

[0006] 이러한 문제점을 해결하기 위해 EDTA와 같은 중금속과의 결합력이 매우 뛰어난 킬레이트제를 사용하여 토양의 산성화를 방지함과 동시에 토양세척 효율을 증대하고자 하는 연구들이 현재까지도 많이 진행되어지고 있다 (Lei et al., Commun. Soil. Sci. Plant. Anal., 39(13-14), 1963-1978, 2008). 하지만, 킬레이트제는 중금속의 존재형태에 따라 추출정도가 현저히 차이가 나고 (Alvarez et al., Geoderma, 132, 450-463, 2006), 토양세척공

정에서 나온 처리토에 킬레이트제가 잔류하여 처리토의 재이용에 문제를 야기한다. 또한, 철(Fe)이 많이 함유되어 있는 토양의 경우 Fe-EDTA의 결합력이 중금속-EDTA의 결합력보다 매우 높기 때문에 많은 양의 세척제가 필요하며, 그 비용 또한 문제가 되고 있기 때문에 세척제를 재활용하는 방안에 대한 연구도 현재 국외에서 진행 중에 있다 (Voglar and Lestan, Chemosphere, 91, 76-82, 2013).

[0007]

본 발명과 관련된 선행기술의 요지는 다음과 같다.

[0008]

한국공개특허 제10-2006-0003168호(비소 및 납으로 오염된 토양의 복원방법)는 비소 및 납으로 오염된 토양에 철 이온이 함유된 산성 용액을 투입하는 단계; 인산염을 투입하여 상기 단계에 의하여 고정화되지 않은 잔류 비소 및 납을 각각 불용성의 금속인산염인 납인산염 및 비소인산염으로 고정화하는 단계; 및 CaO를 투입하여 상기 단계로 처리된 토양의 pH를 중성으로 중화시키는 단계를 포함한다.

[0009]

한국공개특허 제10-2006-0078779호(중금속 오염 토양의 세척 방법)는 세척 용액으로 0.2~1M 농도의 NaOH 또는 0.2~1M 농도의 HCl 또는 0.01~1M 농도의 구연산을 사용하여 중금속 오염 토양을 세척하는 단계를 1회 이상 세척하고, 플러이 형성되는 토양에 중금속이 응집 또는 흡착하도록 세척 유출수의 pH를 4~13이 되도록 한다. 즉, 비오염된 토양에 납을 인위적으로 오염시킨 토양을 실험대상으로 하고, 납을 제거하기 위해 구연산의 농도와 진탕비를 조절하여 최적의 조건을 찾는 토양세척실험의 결과, 50 mM에 진탕비 1:5을 적용할 때와 100 mM에 진탕비 1:4을 적용할 때 가장 좋은 납의 추출효율을 보이고 있다. 그러나 인위적으로 납을 오염시킨 토양을 사용하여 단순히 납의 제거효율만을 고려한 실험으로서 실제 토양에 적용실험을 하지 않았기 때문에 산업상이용가능성을 평가할 수 없는 문제점이 있고, 또한 세척제가 무기산, 강염기 및 유기산을 사용하여 제2의 환경오염을 초래할 수 있는 문제점이 있다. 그러나 본 발명은 Fe(III)을 사용하여 비소로 오염된 토양을 정화하는 기술이 중점적으로 양자는 기술적구성에 있어서 차이가 있다.

[0010]

한국공개특허 제10-2011-0071339호(납 오염 토양 안정화 또는 수처리용 조성물)는 800℃ 내지 1500℃에서 1 내지 4시간 동안 소성시켜 얻은 1 내지 400 메시의 입자 크기의 패류 껍질 분말 및 가축똥 분말로서 납 오염 토양 안정화 또는 수처리용 조성물에 관한 것이다.

[0011]

한국특허공개 10201200647807 A는 토양세척공정에 있어 토양으로부터 중금속의 제거효율이 떨어지는 단점을 보완하기 위해 다단형 토양세척 장치에 대한 내용이다. 이 발명은 장치를 개발하기 위한 목적으로 단순히 토양세척공정에서 중금속의 제거효율에 대한 단점을 보완하기 위함으로, 처리토의 훼손 등에 대한 면을 고려하지 않은 장치로 문제점이 발생할 수 있다.

[0012]

이상과 같은 종래기술은 본발명과는 기술적구성이 다른 것 들이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013]

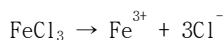
세계적으로 사격장, 휴·폐광산 및 금속의 제련활동 등으로 인한 납 오염토양이 점점 증가하고 있는 추세로서 심각한 사회적 문제로 대두되고 있다. 종래의 납, 비소, 구리, 아연 등 2가 양이온의 중금속으로 오염된 토양을 염산(HCl)이나 황산(H₂SO₄)과 같은 무기산 또는 강알칼리성 용액을 사용하여 중금속을 세척 및 추출할 경우에 토양과 결합하고 있는 중금속들이 수소이온(H⁺)과 이온교환으로 토양이 산성화 또는 염기성화되는 문제점이 있다. 본 발명은 납을 포함한 중금속으로 오염된 토양을 정화하기위해 국내에서 가장 많이 사용되고 있는 토양세척방법 중에서 획일적인 산세척으로 인한 토양광물의 용해 및 처리토의 산성화가 큰 단점으로 지적되고 있다.

과제의 해결 수단

[0014]

본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 고농도 무기산 보다 취급이 용이하고 친환경적인 3가철을 이용하여 오염된 토양을 세척하는 방법을 제공하고 자 한다. 3가철은 Fe(OH)₃ 침전과 함께 식물성장에 긍정적인 효과(Makino et al., Chemosphere, 70, 1035-1043, 2008)가 있다.

[0015]



[0016]



[0017]

본 발명은 비교적 무기산보다 다루기 쉽고 안전한 3가철을 이용한 토양세척공법을 중금속으로 오염된 토양의 정

화에 활용하므로 선행기술에 비하여 신규성 및 진보성을 구비하고 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 무기산 보다 취급이 용이하고 친환경적인 3가철을 이용하여 오염 토양을 세척할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 세척제의 농도에 따른 납의 제거효율을 비교한 것이다.
 도 2는 3가철이온과 납이온의 이온교환 차이를 나타낸 것이다.
 도 3은 염산과 염화철의 토양 중의 Si와 Al의 추출 정도를 나타낸 것이다.
 도 4는 염산과 염화철의 토양 중의 Cu,Zn,Cd의 추출 정도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 3가철이 물과 반응하여 $Fe(OH)_3$ 와 H^+ 을 만들며, 이때 발생한 H^+ 는 토양 내 존재하고 있는 양이온 중금속과 이온교환을 통해 토양으로부터 중금속이 추출될 수 있도록 한다. $Fe(OH)_3$ 는 침전과 함께 식물성장에 유익하게 작용하는 효과가 있다.

[0021] <실시예 1>

[0022] 본 발명에서 제안하는 방법을 실제 납으로 오염된 사격장 토양에 적용하기 전에 고농도의 납을 일반적인 토양에 많이 포함되어 있는 카올린 (kaolin, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$)에 인위적으로 오염시켜 아이디어를 검증하고자 하였다. 본 발명에서 제안한 3가 철과 염산(HCl), 황산(H_2SO_4)와 같은 강한 무기산과 비교연구를 진행하였다. 납 인공오염토양은 500g 의 Kaolin에 질산(HNO_3)으로 pH를 3 ± 0.1 로 맞추어 약 10,000 mg/L의 $Pb(NO_3)_2$ 용액을 섞어 24시간 동안 100 rpm의 속도에서 교반하였다. 교반 후 kaolin과 매우 약하게 결합하여 납의 추출효율에 영향을 미칠 수 있는 부분을 최소화하기 위해 1L의 증류수로 24시간동안 100 rpm의 속도에서 세척해 주었다. 혼합된 슬러리는 진공여과 이후 75°C에서 건조하여 토양세척을 위한 시료로 사용하였다. 토양세척실험은 30분의 세척시간, 10g : 30mL의 고액비로 고정하였고, 세척제의 종류, 세척제의 농도, 추출에 직접적인 영향을 미치는 세척제의 pH의 영향을 알아보기 위해 다음 표 1과 같은 세척실험을 진행하였다.

표 1

세척제별 pH 영향 및 H^+ 의 발생량

실험 번호	세척제	농도	시간	고액비	초기 pH	이론적 H^+ 의 발생량
1	HCl	50 mM	30 분	10g : 30mL	1.57	50 mM
2	H_2SO_4	55 mM			1.46	100 mM
3	$FeCl_3$	50 mM			1.89	150 mM
4	HCl	150 mM			1.15	150 mM
5	H_2SO_4	75 mM			1.30	150 mM
6	$FeCl_3$	17 mM			2.15	50 mM
7	HCl	50 mM			1.78	-
8	$FeCl_3$	-				-

[0023]

[0024] 초기 납의 농도는 약 6478.8 mg/kg이었고, 증류수로 세척 후 약 3102.1 mg/kg까지 감소하였다. 또한, 초기에 약 80%의 이상의 납이 이온교환태로 존재하였으나, 증류수로 세척 후 이온교환태는 약 30%까지 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 실험결과, 납의 추출효율은 주로 pH에 영향을 가장 많이 받았으며, 이온교환태와 결합하고 있는 납이 대부분 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 황산을 사용하였을 때 납은 산성범위의 pH에서

PbSO₄(anglesite) 광물로 침전을 형성하게 되어 추출효율이 매우 낮아져 적절한 세척제로 사용할 수 없다는 것을 확인할 수 있었다. 반면에, 염산 혹은 염화철(III)을 사용한 실험군에서 높은 납의 추출효율을 얻을 수 있었으며, 염화철(III)의 경우 염산에 비해 비교적 낮은 농도에서도 높은 농도의 염산과 비슷한 납의 추출효율을 얻을 수 있었다. 또한, 염화철(III)을 사용한 실험군에서, 납의 추출효율은 pH에 큰 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이전에 카드뮴(Cd)으로 오염된 토양을 정화하기 위해 다양한 염화물을 사용한 연구에서 (Makino et al., Environ. Pollut., 144, 2-10, 2006), 카드뮴의 주된 추출기작은 염소이온(Cl⁻)과의 결합을 통해 카드뮴-염소이온의 복합체 형성이라고 밝혔다. 하지만, 양이온 중금속-염소이온 복합체의 안정화상수(Stability constant, Ksp)는 매우 낮다. 50 mM의 FeCl₃을 사용한 3번 실험에서, 초기에 용액 중 철(III)의 농도(①), 용액 pH에 따른 Fe(OH)₃의 이론적 발생량 (②), 토양세척 후 용액 중 철(III)의 농도 (③), 실제와 이론적으로 발생한 철(III)의 농도 차이((①-②)-③=④)와 세척 후 용액 중 납의 농도(⑤) 사이의 관계에 대해 정리한 결과, ④ : ⑤ = 1 : 1.02 로, 철과 납은 거의 1:1 비율로 이온교환을 한다는 것을 확인하였다. 따라서, 납의 주된 제거기작은 중금속-염소이온의 복합체 형성뿐만 아니라 철(III)과 납의 이온교환에 따른다고 볼 수 있다.

[0025] <실시예 2> : 실제 납으로 오염된 토양을 대상으로 세척제의 농도에 따른 세척실험에서 납의 제거효율 평가

[0026] 실시예 1에서 납 인공오염 카울린으로부터 납을 추출함에 염화철(III)의 효용성이 확인되어, 실제 납으로 오염된 사격장 토양을 대상으로 적용가능성을 평가하였다. 초기 납의 농도는 약 5700 mg/kg이었고, 3지역 토양오염우려기준인 700 mg/kg을 초과하였다. 75 μm이하의 토양 중 약 60%의 납은 이온교환태로 존재하였고, 약 30%는 철-망간 산화물형태로 존재하였다. 또한, XRD(X-ray Diffraction)을 이용해 토양광물을 분석한 결과, Quartz, Muscovite, Anglesite이 주된 광물로 확인되었다. 먼저 세척제는 염산과 염화철(III)로 결정하고, 세척제의 농도에 따른 납의 제거효율을 비교하였다.

표 2

세척제 농도별 납 제거효율 비교

실험번호	세척제	농도	시간	고액비	초기 pH
1	HCl	10 mM	60 분	5g : 15mL	2.19
2		25 mM			1.92
3		50 mM			1.54
4		100 mM			1.24
5	FeCl ₃	10 mM			2.38
6		25 mM			2.07
7		50 mM			1.90
8		100 mM			1.68
9	Tap water	-			6.73

[0027]

[0028] 실험결과 염산은 50 mM 이하에서는 납의 제거효율이 현저히 떨어졌으며, 10 mM의 염화철(III)을 사용했을 때와 비슷한 납의 제거효율을 얻을 수 있었다. 또한, 100 mM의 염산을 사용했을 때와 25 mM의 염화철(III)을 사용했을 때도 마찬가지로 비슷한 납의 제거효율을 얻을 수 있었다. 100 mM 염산의 초기 pH는 약 1.24로, 매우 강산인 조건이었으며, 25 mM의 염화철(III)은 약 2.07로 염산과 비교해서 조금 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0029] <실시예 3> : 기타 중금속 (카드뮴, 구리, 아연)으로 오염된 토양을 대상으로 제거효율 평가

[0030] 납을 제외한 다른 중금속에 대한 염화철(III)의 적용가능성을 평가하기 위하여 폐기물 매립에 의해 카드뮴, 구리, 아연 등의 중금속으로 오염된 토양을 대상으로 별도의 토양세척실험을 추가로 진행하였다. 초기 토양 내 카드뮴, 구리, 아연의 농도는 각각 4.2, 368.6, 335.4 mg/kg이었다. 토양세척실험은 일정한 고액비 및 시간에서의 세척제의 농도에 따라 진행되었으며, 세척실험 후 세척제의 종류에 따른 중금속의 제거효율을 평가하였다.

표 3

기타 중금속의 제거효율

실험번호	세척제	농도	시간	고액비	초기 pH
1	HCl	10 mM	30 분	3g : 15mL	2.19
2		25 mM			1.81
3		50 mM			1.55
4		100 mM			1.34
5	FeCl ₃	10 mM			2.50
6		25 mM			2.25
7		50 mM			2.06
8		100 mM			1.86
9	Tap water	-			

[0031]

[0032] 염산과 염화철(III)을 사용하고 수소이온(H⁺)의 농도에 따른 추출된 중금속을 비교하였을 때, 그 차이는 철(III)이온과 중금속이온의 이온교환에 의한 차이라고 볼 수 있다. 따라서, 상기의 예비실험과 마찬가지로, 염화철(III)을 이용한 중금속의 주된 제거기작은 pH보다는 철(III)과 중금속의 이온교환이라고 볼 수 있다.

[0033] 추가적으로, 세척제에 의해 토양 내 주요원소(Si, Al)의 추출된 양을 비교하였다. 염산의 경우, 50 mM 이상의 농도에서 비교적 많은 양의 Si와 Al이 추출되는 것을 경향을 보였으며, 반면에 염화철(III)의 경우, 용액농도의 증가와 추출되는 Si와 Al은 비교적 선형의 관계를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

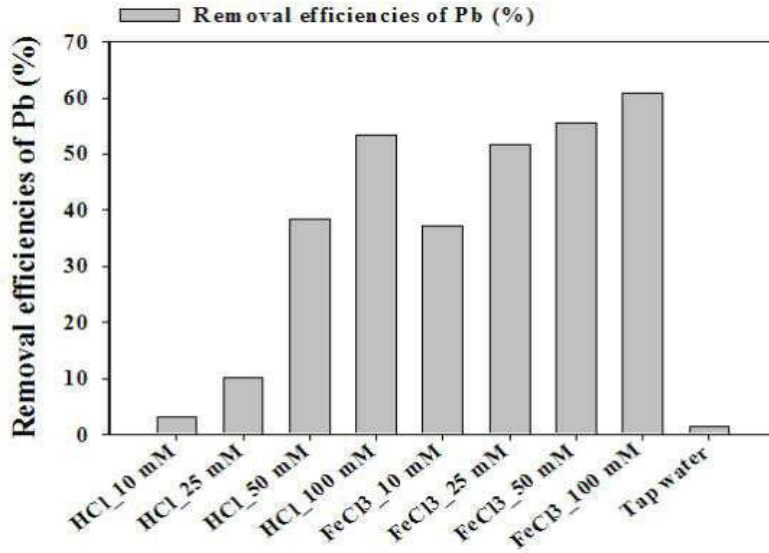
[0034] 이상의 실시예는 납으로 오염된 토양을 세척방법으로 처리하기 위해서는 황산은 적절한 세척제가 될 수 없으며, HCl 보다는 FeCl₃가 보다 많은 중금속을 토양에서 제거할 수 있다. 또한 HCl보다는 FeCl₃가 토양을 구성하는 광물질의 용해를 줄여 토양질의 저하를 줄일 수 있음을 보여준다.

산업상 이용가능성

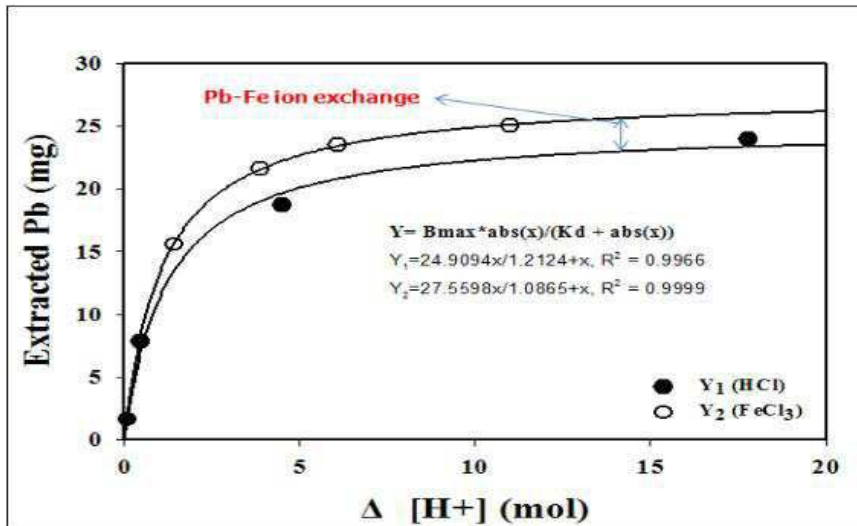
[0035] 본 발명은 토양오염을 해결하기 위하여 취급이 용이하고 친환경적인 3가철을 이용하여 오염된 토양을 세척하므로 산업상 이용가능성이 있다.

도면

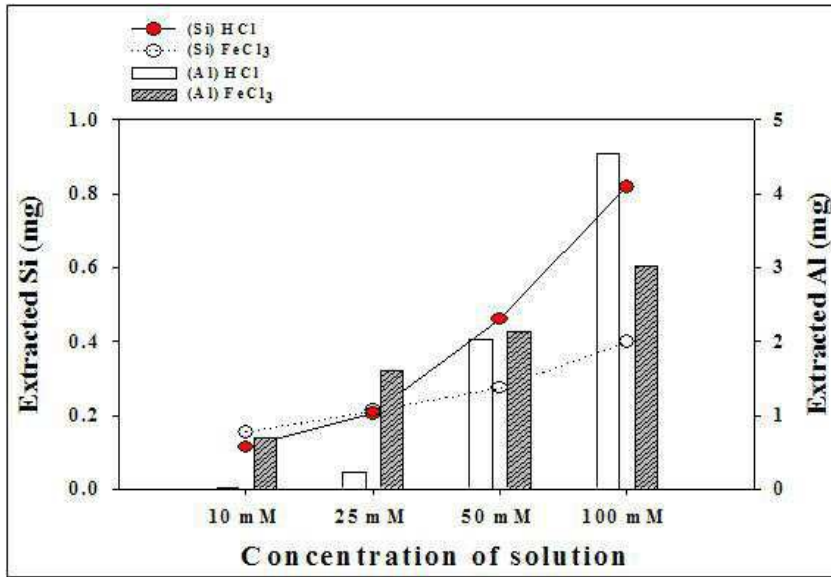
도면1



도면2



도면3



도면4

