

피트휴민(peat-Humin)을 이용한 연속흐름에서의 중금속 제거 연구

이창훈, 신현상, 권순용, 강기훈*

서울산업대학교 환경공학과, *대림산업(주) (7604hoon@hanmail.net)

<요약문>

본 연구는 친환경적 유기흡착제로서 휴믹물질의 활용성을 평가하기 위한 기초 연구로서 Peat moss에서 추출된 불용성 휴믹성분인 피트휴민(p-Humin)을 충전한 컬럼을 이용하여 카드뮴과 구리이온에 대한 파과곡선을 얻었고, 각 금속이온에 대한 제거능을 비교해 보았다. 카드뮴의 경우, 파과시간은 7.5 hr, 77 BV로 나타났으며, 구리의 경우, 7.3 hr, 76 BV으로 나타났다. Thomas model로부터 구한 최대 흡착량은 구리가 44.66 mg/g로 카드뮴의 41.61 mg/g보다 높게 나타났다. 0.05 N HNO₃를 이용한 탈질실험 결과, 각 중금속에 대한 회수율은 95% 이상으로 높았다.

key word : peat-Humin, Heavy metal, adsorption, Breakthrough curve

1. 서론

수질오염을 비롯한 환경오염은 사회적인 큰 관심의 대상으로서 날로 그 중요성이 증대되고 있는 실정이다. 이러한 오염원 중 공단이나 광산에서 배출되는 중금속은 지하수나 하천으로 유입되어 수중 플랑크톤 또는 조류 등에 의하여 흡착되어 축적되고 먹이 사슬을 통해 동물이나 사람의 체내에 축적되며 인체에 영향을 미친다. 이러한 중금속은 농축되는 특성을 지니므로 유출수에 존재하는 미량의 중금속도 충분히 제거되어야 한다.

수중 중금속 물질의 제거 방법으로는 침전여과, 이온교환법, 산화-환원과 전해석출 등의 전기화학법, 한외여과와 전기 투석 등의 막 분리법 등이 알려져 있으나, 낮은 농도로 존재하는 중금속 물질의 제거에 있어서는 흡착(adsorption)을 이용하는 방법이 비용과 편리성 면에서 효과적인 것으로 알려져 있다. 수 처리에 사용되는 흡착제에는 여러 가지가 있으며 최근 자연에서 얻어지는 조류(algae), 셀룰로오스, 리그닌, 이탄(peat) 및 휴믹물질(humin substances) 등의 자연산 유기물의 활용에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 특히, 휴믹물질(HS)중 휴민(humin) 성분은 -COOH, -OH, -NH₂, -SH 등의 다양한 작용기를 가진 다전해질성(polyelectrolyte) 물질이며, 모든 pH 영역에서 매우 안정한 물질이다. 앞서 본 연구실에서는 피트모스(peat moss)시료로부터 휴민성분의 추출 및 물질 특성 규명에 대한 연구를 수행하였고¹⁾, 회분식 실험을 통해 피트휴민과 중금속 이온과의 흡착 특성을 밝힌바 있다.

본 연구에서는 앞선 결과를 토대로 피트휴민을 충전한 컬럼을 통해 얻어진 중금속 흡착 결과를 Thomas model을 사용하여 피트휴민에 대한 중금속 이온의 최대 흡착량과 Thomas 속도상수를 구하여 중금속 흡착특성에 대한 중요 기초 자료를 확보하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 실험재료

본 실험에 사용된 이탄 시료는 캐나다 산 Sphagnum peat moss로서 ACADIAN PEAT MOSS Ltd.에서 구입하여 사용하였다. Peat moss 시료는 건조와 분쇄과정을 거친 후, 16-mesh 체($< 1.0 \text{ mm}$) 분리하여 실험에 사용하였다. Peat moss로부터 피트휴민의 추출·분리는 국제 휴믹학회(IHSS)의 표준절차에 따라 산·염기 침전법을 사용하여 수행하였다. 피트휴민은 흡착실험에 앞서, 흡착자리를 H^+ 형태로 바꿔 주기 위해 0.1 N HCl 에서 24시간 방치한 후, 잔류 HCl 의 제거는 증류수 세척액에 AgNO_3 를 첨가하여 회백색의 AgCl(s) 침전물이 형성되지 않을때까지 충분히 수행하였다. 세척된 피트휴민은 동결건조를 통해 분말 상태로 얻었으며, 체 분리를 통해 32-mesh에서 250-mesh의 일정한 입경 분포($0.063 \text{ mm} \sim 0.5 \text{ mm}$)를 가진 피트휴민 시료를 준비하였다.

2.2 컬럼실험

중금속 흡착실험을 위한 컬럼 장치는 내경 1.5 cm , 길이 20 cm 의 Flex 컬럼에 컬럼의 막힘과 피트휴민의 떠오름을 방지 하기위해 $1\sim 2 \text{ mm}$ 의 입경을 가진 모래 3 g 을 각각 컬럼의 상층과 하부에 채우고 그 중간에 피트휴민 3 g 을 충전 하였다. 흡착실험에 사용되는 중금속 모 용액은 앞선 회분식 실험의 결과를 토대로 $\text{Cd(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu(NO}_3)_2$ 을 3차 증류수에 용해시켜 1000 ppm 을 제조 한 후, 증류수로 희석하여 약 50 ppm 의 Cd(II) 와 Cu(II) 를 각각 조제하였다. 각 중금속 용액은 HCl 또는 NaOH 용액을 사용하여 $\text{pH } 5.0(\pm 0.2)$ 로 조절한 후, 연동식 펌프(peristaltic pump: EW-07520-50, Masterflex)를 이용하여 $2.7\sim 2.8 \text{ ml/min}$ 의 유속으로 충전 컬럼에 공급하였다. 탈착실험은 중금속 이온으로 포화된 컬럼에 0.05 N HNO_3 을 3.0 ml/min 의 유속으로 컬럼에 공급하여 수행 하였다. 채취된 반응 용액은 $0.45 \mu\text{m}$ Syringe filter(cellulose acetate)를 이용하여 여과하였으며, 여액에 존재하는 중금속이온의 농도는 원자 흡수분광기(220/FS, Varian)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중금속의 흡착

피트휴민 충전 컬럼을 이용하여 BV(bed volume)대비 파과시간(breakthrough time)을 측정하는 파과실험은 고정층 이온교환 컬럼의 오염물질 제거 능력을 평가하기 위해 자주 이용된다. 통상적으로 파과시간은 제거 효율이 $\text{Ce/Co} = 0.05$ 되는 지점까지 걸리는 시간을 의미하고, BV는 처리수의 체적을 충전물의 체적으로 나눈 값으로 정의 된다. 피트휴민에 흡착된 Cd와 Cu의 파과곡선(breakthrough curves)을 Fig. 1에 나타내었다. Cd(44.57 ppm)의 경우 유출수의 농도가 70 BV 까지 0으로 나타났으며 그 후로 증가하기 시작하여 50 %의 제거율은 116 BV에서 나타났다. 파과시간은 7.5 hr, 77 BV로 나타났다. Cu(50.47 ppm)의 경우 유출수의 농도가 46 BV 까지 0으로 나타났으며 그 후로 증가하기 시작하여 50 %의 제거율은 108 BV에서 나타났다. 파과시간은 7.3 hr, 76 BV이었다. 모든 중금속에 대한 파과곡선에서 pH의 변화는 유출수의 농도가 0인 반응 초기에 $1\sim 2$ 정도 낮아지다가 유출수의 농도가 증가 하면서 초기의 pH로 서서히 증가하였다. 이는 피트휴민 분자의 반응자리에 M^{+2} 이온이 결합되면서 H^+ 이온이 방출되는 양이온 교환반응에 의해 pH가 낮아졌다가 반응 자리의 포화로 다시 pH가 증가 한 것이다.

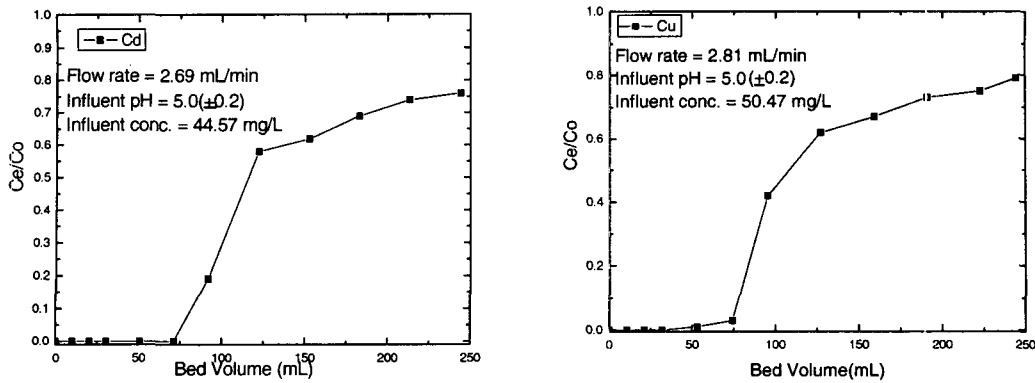


Fig. 1 Breakthrough curves for adsorption of Cd and Cu on p-Humin

피트휴민에 대한 각 중금속의 흡착속도 상수와 최대 흡착량을 구하기 위하여 다음과 같이 컬럼 효율을 평가하는데 있어 가장 일반적으로 사용되는 Thomas(1948)식을 적용하여 해석하였고, 그 결과는 Table. 1에 나타내었다²⁾.

Table. 1 Thomas model equations for adsorption of Cd and Cu on p-Humin

Heavy metal	Linear equation	r ²	k(mL/min mg)	qo(mg/g)
Cd	$\log\left(\frac{C_o}{C_e} - 1\right) = 7.749 - 2.76 \times 10^{-3} V$	0.82	0.167	41.61
Cu	$\log\left(\frac{C_o}{C_e} - 1\right) = 5.912 - 2.22 \times 10^{-3} V$	0.88	0.124	44.66

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k}{Q}(qoM - C_oV)\right)} \quad (1)$$

여기서, Ce는 유출수의 농도(mg/l)이며, Co는 유입수의 농도(mg/l), k는 Thomas 속도 상수(ml/min mg), qo는 흡착제 단위 질량 당 흡착된 최대 흡착질의 양(mg/g), M은 흡착제의 양(g), V는 처리수량(ml), Q는 유속(ml/min)이다. 피트휴민으로 충전된 컬럼에 대한 각 중금속 흡착은 0.82~0.88의 상관계수(r²)를 가진 직선형의 Thomas plot을 얻을 수 있었다. 이를 근거로 얻어진 피트휴민 단위 그램 당 최대 중금속 흡착량(qo, mg/g)은 Cu가 44.66 mg/g로 Cd의 41.61 mg/g보다 높게 나타났다. Thomas 속도 상수(k, ml/min mg)는 Cd가 0.167로 Cu가 0.124로 나타났다.

3.2. 중금속의 탈착

중금속으로 포화된 피트휴민 충전 컬럼으로부터 회수 실험은 0.05 N HNO₃를 이용하여 수행하였으며, 회수곡선(regeneration curve)을 Fig. 2에 나타내었다. 유출수의 농도가 1 mg/l 이하의 농도로 떨어지는데 Cu가 35 BV로 Cd의 16 BV보다 더 많은 탈리액을 필요로 했다. 흡착 실험에서 구한 Thomas 속도 상수 결과와의 비교시 Cd가 Cu에 비해 빠른 흡착과 탈착을 나타내었다. 각각의 중금속에 대한 회수율은 95% 이상 나타났으며, 이는 피트휴민 충전 컬럼의 재활용 가능성을 나타낸다.

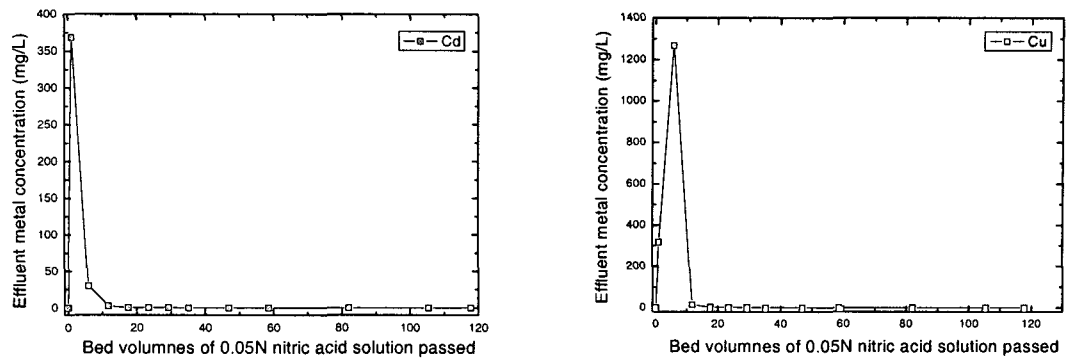


Fig. 2 Regeneration curves for Cd and Cu loaded columns using 0.05 N HNO₃ solution

4. 결론

본 연구결과 피트휴민은 중금속 이온(Cd, Cu)에 대하여 양호한 흡착능과 탈착능을 가짐을 알 수 있었다. 이는 피트휴민의 친환경적 유기흡착제로서의 활용 가능성을 나타낸다.

5. 참고문헌

1. Lee C. H., Shin, H. S. and Kang K. H., "Spectroscopic and chemical characterization of Peat mss and its different humic fractions (Humin, Humic acid, Fulvic acid)", *J. KoSSGE.*, Summitted (2004. 6)
2. Guangyu Yan, T. Viraraghavan., "Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass", *Bioresource Technology*, 78, 234-249 (2001)