

피트휴민(peat-Humin)과 중금속 흡착반응 연구

이창훈, 신현상, 임동민, 강기훈*

서울산업대학교 환경공학과, *대림산업(주)
(e-mail : 7604hoon@hanmail.net)

<요약문>

본 연구는 중금속으로 오염된 폐수처리에 있어 친환경적 유기흡착제로서 휴믹물질의 활용성을 평가하기 위한 기초 연구로서 이탄(peat moss)으로부터 Humin을 분리한 후, 중금속 이온(Cd(II), Cu(II))과의 흡착특성을 조사하였다. 이탄으로부터 추출한 peat-Humin의 함량은 94%이상을 나타냈으며, 분자의 작용기 특성은 일반 토양 휴믹물질(soil humic substance)과 유사하였다. peat-Humin과 중금속 이온(Cd(II), Cu(II))과의 흡착 반응은 5분내에 빠른 흡착평형을 보였으며, pH 5-6에서 가장 높은 중금속 제거율을 보였다. pH 3의 산성조건에서도 50%정도의 제거율을 보였다. pH 5에서의 등온흡착 실험결과를 Freundlich 등온식에 적용하여 해석한 결과, 각의 중금속에 대한 peat-Humin의 흡착상수(Kf)는 Cd(II)이 8.07 그리고 Cu(II)가 4.56으로 나타났다.

Key word : peat-Humin, Heavy metal, adsorption

1. 서론

휴믹물질은 동·식물의 부패 잔여물들이 휴믹화(humification)라 불리는 생화학적 과정을 통하여 생성되는 자연산 고분자물질로서 호소의 퇴적층, 이탄지(peat land), 퇴비(composit pit) 등에서 높은 함량으로 존재하기 때문에 활용가치가 높다. 휴믹물질은 유기성 하수 슬러지, 축산폐수 등에도 다량 존재하는 것으로 알려져 있다¹⁾. 휴믹물질은 분자내 주요 성분으로 리그닌, 단백질, 셀룰로오스 등을 포함하고 있으며, -COOH, -OH, -NH₂, -SH 등의 다양한 작용기를 가진 다전해질성(polyelectrolyte) 물질이다. 따라서, 휴믹물질은 높은 산화상태($\geq 2+$)의 중금속이온들과 매우 강한 착화합물(complexes)을 형성하며, 수중에 존재하는 미량의 중금속 제거에 효과를 발휘할 수 있다²⁾.

휴민(Humin)은 휴믹물질 중에서도 산성과 알칼리성의 모든 pH 조건에서 불용성을 띠는 물질로서 휴믹물질의 가장 높은 함량분포를 차지할 뿐 아니라, 분자량이 크고 안정화된 물질이어서 친환경적 유기흡착제로서의 활용가능성이 특히 높다³⁾. 따라서, 휴믹물질 중 Humin 성분의 순수 분리를 통한 물질 특성규명 및 중금속 이온과의 흡착특성 규명에 대한 연구는 친환경적 유기흡착제로서 Humin의 활용성을 제시하는 데 중요한 의미를 가진다.

본 연구에서는 유기물 집적층인 이탄(peat moss)으로부터 peat-Humin을 순수 분리한 후, 유기물 함량과 적외선분광법(IR)을 통해 peat-Humin의 분자 작용기 특성을 규명하였고, Cd(II), Cu(II)의 단일 중금

속이온을 대상으로 반응시간, pH, 농도 등의 수용액 조건 하에서 peat-Humin과 각 중금속 이온과의 흡착반응 특성을 규명하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 피트휴민(peat-Humin)의 추출 및 IR 특성

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(2.0 mm) 분리하여 실험에 사용하였다. Peat moss로부터 peat-Humin을 포함한 휴믹산(HA)과 풀빅산(FA) 및 Lipids 성분의 추출·분리는 국제 휴믹학회(IHSS)의 표준절차에 따라 산·염기 침전법을 사용하여 수행하였다⁴⁾. Peat moss와 peat-Humin의 분자의 작용기 특성 조사를 위한 적외선 분광분석은 KBr FT-IR-620분광기 [Bomen (MB154)]를 사용하여 분석하였다.

2.2. peat-Humin의 중금속 흡착실험

peat-Humin은 흡착실험에 앞서, 흡착자리를 H⁺형태로 바꿔주기 위해 0.1 N HCl에서 24시간 방치한 후, 증류수 세척과정을 거쳤다. 세척된 peat-Humin은 동결건조를 통해 분말 상태로 얻었으며, 체 분리를 통해 32-mesh에서 250-mesh의 일정한 입경 분포(0.063 mm~0.5 mm)를 가진 peat-Humin을 흡착실험에 사용하였다.

건조된 플라스크(100 mL)에 50 ppm으로 제조된 각각의 단일 중금속 용액 50 mL을 넣고 여기에 peat-Humin 일정량을 가하여 반응시간, pH, 변화에 따른 흡착제거율의 영향 및 중금속 농도 변화를 통한 등온 흡착실험을 수행하였다. 용액의 pH는 0.1 N NaOH와 0.1 N HCl을 사용하여 조절하였다. 모든 흡착실험은 항온조(20℃)에서 일정한 속도로 교반하면서 이루어 졌다. 반응을 마친 반응용액은 0.45 μm Syringe filter를 이용하여 여과하였으며, 여액(filtrate)에 존재하는 중금속이온의 농도(Cu²⁺, Cd²⁺)는 원자흡수분광기(220/FS, Varian)를 사용하여 측정하였다. 모든 흡착실험은 3회 반복하였으며, 얻어진 결과는 평균하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Peat-Humin의 함량 분포 및 작용기 특성

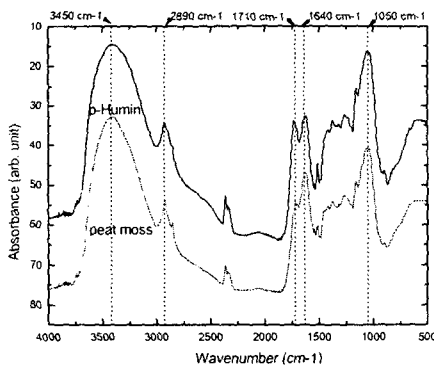


Fig. 1. FT-IR spectra of peat moss and p-Humin

Peat moss로부터 추출·분리한 peat-Humin, peat-HA 및 peat-FA 등의 추출량 및 상대분포함량(%)을 보면, Peat moss내 유기물 총량(11.85 g)을 기준으로 각각 ~76%, ~18%, ~3%로 나타났다. 이러한 결과는 Peat moss내 유기물의 대부분은 peat-Humin이 차지하고 있음을 보여 주는 것으로서 peat moss 중 불용성 유기물 부분인 peat-Humin 흡착제의 다량 확보가 가능함을 알 수 있었다. peat-Humin 자체의 유기물 함량도 ~94%(LOI)로 높게 나타났다.

Fig. 1은 Peat moss, peat-Humin의 IR 스펙트럼을 나타낸

것이다. 그 결과, 모든 스펙트럼에서 휴믹물질의 전형적인 특성 흡수 띠에 해당하는 hydroxyl(-OH) band($3,450\text{ cm}^{-1}$), polymethylenic(-CH₂) band ($2,890\text{ cm}^{-1}$), carboxyl(-COOH) band ($1,710\text{ cm}^{-1}$), aromatic(C=C) band 및 carboxylate(-COO) band ($1,640\text{ cm}^{-1}$), C-O band($1,250\text{ cm}^{-1}$) 등이 관찰되었다. 따라서 Peat moss와 peat-Humin 분자의 작용기 기본 특성은 기존의 토양 휴믹물질과 유사함을 알 수 있었다.

3.2. peat-Humin의 중금속 흡착실험 결과

3.2.1. 반응시간에 대한 영향

peat-Humin과 Cu(II), Cd(II)의 단일 중금속 용액을 대상으로 반응시간 변화(0 ~ 120분)에 따른 흡착 특성을 조사하였고, 얻어진 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 각 중금속은 5분내에 모두 peat-Humin에 흡착됨을 알 수 있다. 제거효율은 Cd(II)(75%)가 Cu(II)(65%)보다 높게 나타났다. 유사이차 반응 속도식을 적용하여 해석한 peat-Humin의 단위 g 당 각 중금속의 흡착량(mg)은 Cd(II) 9.7 mg/g, Cu(II) 8.9 mg/g 이었다.

3.2.2. pH의 영향

peat-Humin의 중금속 흡착에 있어 pH의 영향을 조사하기 위하여 pH(2, 3, 4, 5, 6)가 조절된 Cd(II), Cu(II)의 단일 중금속 용액(50 ppm)에 peat-Humin 0.2g을 첨가한 후, 반응시켜 얻어진 결과를 Fig. 3에 나타내었다. pH 2인 산성조건에서는 제거 효율이 ~ 20% 낮았으나 pH가 증가하면서 제거 효율이 증가하여 pH 5, 6에서 Cd(II)와 Cu(II)가 각각 80%와 70%이상의 제거효율을 나타내었다. 특히, pH 3의 산성조건에서 50% 이상의 제거 효율을 나타내고 있는데, 이는 산성 폐수의 중금속 제거를 위한 흡착제로서의 peat-Humin의 활용가능성을 나타낸다.

3.3.3. peat-Humin의 등온흡착

peat-Humin과 Cu(II), Cd(II)의 단일 중금속 용액을 대상으로 등온(at 25°C) 흡착 실험을 수행하였고, 얻어진 결과를 Freundlich 등온흡착 식에 적용하여 해석하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 0.977~0.992의 상관계수(r^2)를 가진 직선형의 Freundlich plot을 얻을 수 있었으며, 절편 값으로부터 반응상수, K_f 값을 구하였다. 그 결과, 각 중금속에 대한 peat-Humin의 흡착상수(K_f)는 Cd(II)이 8.07 그리고 Cu(II)이 4.56으로서, 흡착세기는 Cd > Cu의 순으로 나타났다. 즉, Cd가 Cu에 비하여 높은 흡착에너지를 가지며, 상대적으로 월등히 많은 중금속을 흡착할 수 있음을 의미한다.

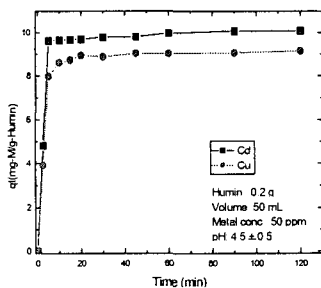


Fig. 2 Dependence of reaction time for Cu, Cd adsorption on peat-Humin

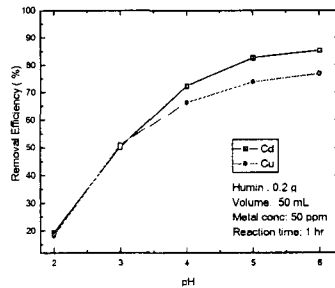


Fig. 3 pH dependence for Cu, Cd adsorption on peat-Humin

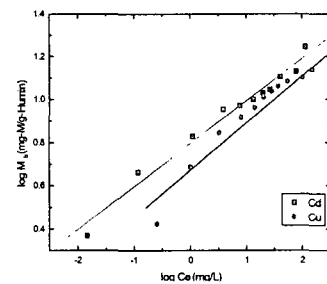


Fig. 4 Freundlich plots for Cu, Cd adsorption on peat-Humin

4. 결 론

본 연구결과, 이탄으로부터 불용성 유기물 성분인 peat-Humin 흡착제의 다량 확보가 가능함을 알 수 있었고, 수중의 중금속 제거시 peat-Humin이 양호한 흡착능을 가짐을 알 수 있었다. peat-Humin 분자의 작용기 특성은 기존의 토양 휴믹물질과 유사하였다.

사 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Sposito G., Schaumberg G. D., Perkins T. G. and Hoitzciaw M., "Investigation of fulvic acid extracted from sewage sludge using carbon-13 and proton NMR spectroscopy", Environ. Sci. Technol., 12(8), 931-934 (1978)
- 2) Leland M. Yates III and Wandruszka R. V., "Decontamination of polluted water by treatment with a crude humic acid blend", Environ. Sci. Technol., 33, 2076-2080 (1999)
- 3) Hatcher P. G., Breger I. A., Maciel G. E. and Szeverenyi N. M., "Geochemistry of Humin", Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization (G. R. Aiken, D. M. Mcknight, R. L. Wershaw and P. MacCarthy, eds.), Ch. 7, pp. 275-302, John Wiley and Sons, USA (1985).
- 4) MacCarthy, P., "A proposal to establish a reference collection of humic materials from inter-laboratory comparisons", Geoderma, 16, 179-181 (1995).