

金屬-Ligand 錯鹽形成에 의한 重金屬 除去 方法에 관한 研究 : 時間의 影響

梁在義 · 辛龍建 · 金鼎濟

Application of Principle in Metal-Ligand Complexation to Remove Heavy Metals : Time Effects

Jae-E. Yang, Yong-Keon Shin, and Jeong-Je Kim

Abstract

Objective of this research was to assess the influence of reaction time on the heavy metal-organic ligand complexation by employing kinetic models. Aqueous solutions of humic (HA) or fulvic acid (FA) were reacted with metal solutions with 1:1 ratio to form complexes. Efficiency of organic ligand on metal removal was determined by separating the precipitates from solution using 0.45 μm filter paper. Complexation between Cu or Pb and HA or FA followed the first- or multiple first order kinetics, largely depending on metal concentration and kind of organic ligand. Amounts of precipitates were increased proportionally with reaction time but reached to quasiequilibrium where rate of precipitate formation was not varied with time. Copper-ligand complexation was, irrespective of ligand, fitted to the single first order kinetics at Cu concentrations lower than 300 μM , but this was fitted to the multiple first order kinetics at Cu concentrations higher than 300 μM . As increasing Cu concentrations, the precipitates formed more readily, judging from the increased rate constants (κ). In the multiple first order kinetics, κ was decreased as reaction steps proceeded. Most of Cu-ligand precipitates were formed within 15 min. FA precipitated Cu more rapidly than HA did. κ for Pb-HA complexation was decreased but that for Pb-FA reaction was increased, as increasing Pb concentration. Most of Pb-organic ligand complexation occurred within 30 min. Afterwards, κ values were relatively small and not affected much by time. Pb was precipitated by humic acid more readily than Cu when metal concentrations were 200~300 μM . However, when metal concentrations were in the ranges of 400~500 μM , a reversed tendency was observed.

* 강원대학교 농과대학 농화학과

Department of Agricultural Chemistry, Kangweon National University, Chuncheon 200-701, Korea.

이 논문은 1992년도 교육부지원 학술진흥재단의 자유공모 (지방대학육성)과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

序 論

다양한 汚染源으로부터 토양으로 유입된 중금속은 점토광물이나 유기물에 의해 강하게 吸着되어 장기간 殘留하게 되고, 이런 형태의 중금속은 토양으로부터의 제거가 거의 불가능한 실정이다. 또한 吸着된 重金屬 및 토양용액의 중금속은 화학적, 생물학적 반응을 통해 생물체에 독성을 보여주는 등 토양의 정상적인 기능을 低下시키므로, 중금속에 의한 토양오염은 심각한 문제로 간주되고 있다.^{1,2)} 따라서 중금속이 토양으로 유입되기 전에 이를 오염원으로부터 제거할 수 있는 방법의 개발이 절실히 필요한 실정이다.³⁾

腐植물질과 같은 土壤有機物은 구조적, 화학적 특성으로 인해 陰하전을 띠고, 다양한 종류의 作用基를 함유하여 반응성이 매우 크기 때문에, 이들은 리간드(Ligand)로써 작용하여 陽이온과 安定된 錯鹽(複合體)을 형성 한다.^{4,5,6,7,8)} 이와같이 리간드는 土壤汚染源인 중금속을 不活性化시킬 뿐 아니라 토양용액중의 生物有效性 중금속의 농도를 저하시키기 때문에 토양환경에서의 중금속의 行動 및 毒性을 결정하는데도 매우 중요한 인자로서 작용하리라 기대된다.

腐植酸이나 humic acid는 토양이나 수계환경에 존재하는 대표적인 有機物으로써,^{5,9)} 이들 유기 리간드가 수용액중의 중금속과 복합체를 형성했을 경우, 복합체는 沈澱되거나 또는 水溶性 colloid상태로 존재하게 된다.^{5,6,10)} 이들 유기물은 구조적으로 巨大分子이므로 수용액중의 중금속과 복합체를 형성했을 경우 대부분은 침전될 것으로 추측된다. 이러한 유기리간드와 중금속의 착염형성반응을 이용하여 침전물을 효과적으로 분리하면 산업폐수와 같이 중금속을 함유한 수용액으로부터 중금속을 제거할 수 있으리라 기대된다. 그러나, 이들 유기리간드를 이용한 중금속의 제거방법에 관한 연구는 매우 저조한 실정이다.

본 연구는 주변환경으로부터 쉽게 얻을 수 있는 腐植酸과 humic acid를 추출하여, 이들 유기리간드가 중금속과 錯鹽을 형성하는 원리를 응용하여 수용액으로부터 중금속을 제거하는 방법의 개발에 관한 연구이다. 그 前報에서는 리간드의 종류 및 농도효과를 고찰해 보았

고,¹¹⁾ 본 논문에서는 유기리간드-중금속 침전반응의 원리를 구명하는 일환으로 反應時間의 효과를 살펴보았다.

材料 및 方法

1. 供試材料

중금속은 납(Pb)과 구리(Cu)를 선정하고, 이들의 특급 精산염을 사용하여 수용액 중 농도를 오염된 수준으로 다양하게 조절했다. 腐植酸과 humic acid는 Inbar 等⁹⁾의 방법에 따라 腐熟된 퇴비로부터 抽出, 精製하여 사용하였고, UV와 IR spectra 등을 통해 조사한 이들의 화학적 특성은 Inbar 等⁹⁾이 보고한 것과 유사했다. 이들 有機리간드의 화학적 조성은 梁等¹¹⁾이 보고한 것과 동일했다.

2. 實驗方法

水溶液 중 Cu와 Pb의 농도는 각기 400, 600, 800, 1000 μ M로, 腐植酸과 humic acid는 48mg(C)/L의 농도로 반응용액을 만들었다. 중금속용액은 각 농도별로 리간드 용액과 1:1의 比率로 要因組合 반응시켰다. 이때 용액의 최종농도는 중금속의 경우 200, 300, 400, 500 μ M, 리간드의 경우 24 mg(C)/L였다. 이들 혼합용액을 恒溫水槽 진탕기를 이용하여, 25 $^{\circ}$ C 에서 0~120분간 진탕반응시켰다. 이때 반응액의 pH는 중금속 자체의 침전을 방지하기 위해 溶解度積常數를 이용하여, Cu와 有機리간드의 경우 6.0으로, Pb와 有機리간드의 경우는 4.5로 조절하였다. 실험은 3반복으로 수행하였다. 반응이 끝나면 즉시 진공펌프를 사용하여 반응액을 0.45 μ m 여과지로 여과하여 침전물과 수용액을 분리하였다. 여액중의 중금속 함량은 原子吸收分光光度計(AAS)로 측정하였다. 반응시킨 중금속의 농도와 濾液중 중금속의 농도간의 차이를 침전된 중금속의 量으로 간주하여, 각각의 沈澱形成量을 계산하였다. 침전형성량에 미치는 시간의 영향은, Parabolic diffusion, Elovich, Power function, First-order, Exponential 등의 Kinetic Models 을 도입하여,¹²⁾ 분석치(data)에 대한 이들 Model의 적합성은 回歸常數(r)의 有意性和 낮은 標準誤差(standard error)를

기준으로 하여 평가했다.

결과 및 고찰

중금속(Cu 또는 Pb)과 유기리간드(부식산 또는 홀브산) 사이의 침전형성 반응은 본 연구에서 도입한 Models 中 first-order 또는 Multiple first-order kinetic model에 가장 有意性(p<0.05)있게 설명될 수 있었다. 이 model은 반응 후 용액중에 남아있는 중금속의 몰농도([Me])에 대한 百分率의 自然代數(ln)와 반응시간(t)과의 관계식(식 1)으로 부터 구했다.

$$\frac{\Delta [Me]}{\Delta t} = \kappa \times [Me]$$

$$\ln (\text{Remaining molar \% of Me}) = \kappa \times t \dots\dots(1)$$

여기서, [Me] = 중금속 (Cu 또는 Pb)의 몰농도

t = 반응시간(min)

κ = 반응상수(rate constant; min^{-1})

중금속-有機리간드 사이의 침전가능한 복합체 형성 반응이 First-order kinetics를 따른다는 것은 이 반응이 최초의 反應基質濃度에 크게 의존하고, 시간이 경과할수록 침전형성량이 基質濃度에 正比例하여 증가함을 알해주고 있다.¹³⁾ 또한 반응이 Multiple first-order ki-

netics를 따른다는 것은 침전형성이 반응시간에 영향을 받아 초기에 복합체형성이 빨리 일어나고, 시간이 경과할수록 그 양이 단계적으로 서서히 증가하거나, 擬似平衡에 도달하고 있음을 시사해 주고 있다. 그러나 Pb-홀브산의 경우는 반응초기(예 60분이내)에는 First-order kinetics에 따랐으나, 반응시간이 길어질수록 (예 120 분) 침전형성량이 다소 감소하는 경향을 보여주어, 사용한 Model식의 回歸常數는 유의성이 없는 것으로 나타났다. <그림 1, 2> 이를 중금속별, 리간드별로 살펴보면 다음과 같다.

1. Cu와 有機리간드의 沈澱形成 反應에

미치는 時間의 影響

<그림 1>은 Cu와 부식산 (Humic acid: HA) 또는 홀브산(Fulvic acid: FA) 사이의 침전형성반응에 대한 First-order kinetics의 反應曲線(rate curve)을 Cu의 농도별로 圖示한 것이고, <표 1>은 이들 반응의 反應常數를 Cu의 농도별, 반응단계별로 나타낸 것이다.

Cu-HA간의 침전형성반응은 Cu의 농도가 200~300 μM 에서, Cu-FA 간의 침전형성반응은 Cu의 농도가 200 μM 일때 single first-order kinetics를 따랐으나, 중금속의 농도가 300~500 μM 로 증가될수록 반응은 ligand에 관계없이 여러단계로 구분되는 multiple first-order kinetics를 따랐다. 일정한 시간이 경과된 후에는 침전형성의 변화가 거의 없는 擬似平衡狀態에 도달하였는데,

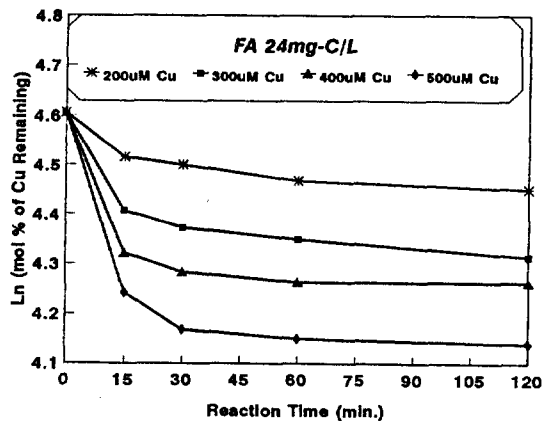
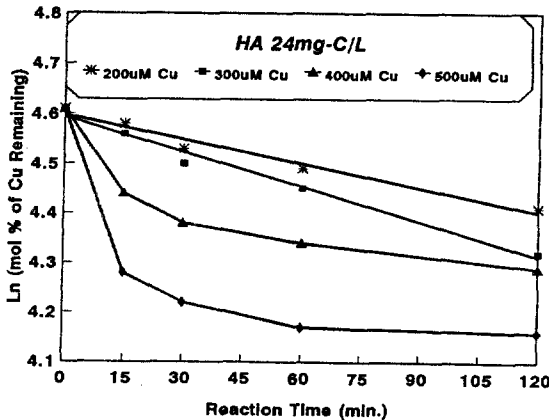


Figure 1. Rate curves for the Cu-humic (HA) or fulvic acid (FA) complex-forming reactions at various concentrations of Cu treatment.

이는 Cu의 농도 의존성을 보여 주었다. 평형에 도달하는데 소요된 시간은 구리의 농도가 높을수록, 그리고 리간드가 홀브산일때 짧았다.

Cu의 낮은 농도에서 First order kinetics를 따른 것은 본 실험 조건하에서 침전형성반응이 평형에 도달할 수 없었기 때문으로 판단된다. 반응농도가 400, 500 μM 일 때는 15분만에 1단계반응이 종결되었어도, 평형에 도달하기 위해서는 30분과 60분이 각각 소요되었으나, 반응농도가 200 μM 과 300 μM 일때는 1단계 반응이 종결되는 데도 120분이나 소요되었다는 결과가 이러한 추측을 뒷받침해 주고 있다. Cu의 각 처리농도별로 비교할때, 1단계반응의 반응상수는 Cu의 반응농도가 200에서 500 μM 로 증가될때 매우 유의성있게 증가되어, Cu의 처리농도가 높아질수록 침전형성 속도가 큰 폭으로 증가하는 것으로 나타났다. 같은 농도의 Cu처리와 1단계 반응의 반응상수를 리간드별로 비교할때 홀브산의 반응상수가 부식산의 반응상수보다 커서, Cu와 홀브산과의

錯鹽形成이 더 빨리 일어남을 알 수 있었다. Cu와 홀브산사이의 침전반응이 빠르게 일어나는 1단계에서 소요된 시간이 모두 15분이내로 동일하였다.

Cu의 반응농도가 높은 경우, 即 Multiple first order kinetics의 반응상수는 반응단계가 높아질수록 큰 폭으로 감소하여, 침전형성반응이 처음에는 빠르게 일어나지만, 시간이 지남에 따라 점점 느리게 일어나고 있음을 알 수 있었다. Yang 과 Huang ¹⁴⁾에 의한 보고에 의하면 중금속이 分子量이 작은 有機리간드, 즉 아미노산 등과의 반응에서도 Multiple first order kinetics 를 따랐고 반응이 매우 빨리 일어난다고 했다.

2. Pb와 有機리간드의 沈澱形成 反應에 미치는 時間의 影響

<그림 2>는 Pb와 腐植酸 또는 홀브酸과의 침전형성에 대한 first order kinetics 反應曲線을 Pb의 농도별로 나타낸 것이고 <표 2>는 이의 반응상수를 보여주고 있다.

Table 1. Rate constants of the first- or multiple first-order kinetics for Cu-HA and Cu-FA precipitating complex formation reactions.

Ligand	Conc. of Cu(μM)	Reaction Step	Reaction Time (min.)	Rate Constant, κ (min^{-1} ; $\times 10^{-3}$)	
HA	200	I	0 - 120	1.59	
		I	0 - 120	2.30	
		I	0 - 15	10.73	
	500	II	15 - 30	4.40	
		III	30 - 120	0.98	
		I	0 - 15	21.73	
		II	15 - 30	4.30	
		III	30 - 60	1.57	
		IV	60 - 120	0.10	
		0.10			
	FA	200	I	0 - 15	5.93
			II	15 - 120	0.64
300		I	0 - 15	13.20	
		II	15 - 120	0.80	
400		I	0 - 15	18.87	
		II	15 - 60	1.22	
		III	60 - 120	0.10	
500		I	0 - 15	24.20	
		II	15 - 30	4.87	
		III	30 - 120	0.30	

HA = Humic Acid; FA = Fulvic Acid.

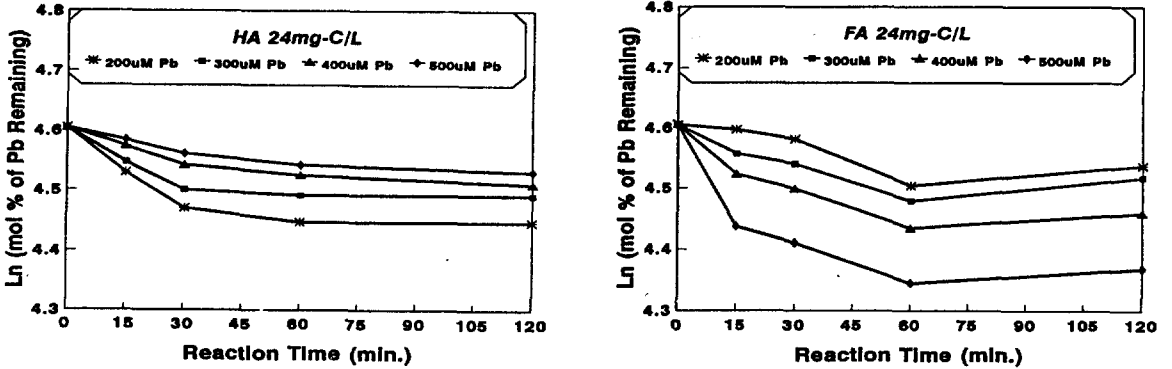


Figure 2. Rate curves for the Pb-humic (HA) or fulvic acid (FA) complex-forming reactions at various concentrations of Pb treatment.

Pb와 부식산의 錯鹽形成反應은 일반적으로 First order kinetics를 따라서 반응시간이 증가함에 따라 沈澱形成率이 증가되었고, Cu 보다는 비교적 빠른 시간내에 平衡에 도달하였다. 한편 Pb-FA간의 반응은, 약 1시간까지는 First order kinetics를 따라서 시간이 길어짐에 따라 침전형성이 증가하다가 약 2시간 이후부터는 침전형성이 다소 감소하여 본 실험조건내에서는 平衡에 도달하지 못하였다. 이는 Pb과 腐蝕산간의 반응에서 생성된 침전물이 Pb과 부식산간의 반응에서 형성된 침전물보다

불안정하기 때문으로 생각된다.

〈표 2〉와 〈그림 2〉에서 볼 수 있듯이, Cu의 경우와는 달리 〈그림 1, 표 1〉, Pb-HA의 錯鹽形成反應은 Pb의 반응농도가 증가할수록 반응상수가 감소하여, 침전형성이 느리게 일어남을 말해주고 있다. 이는 일정농도의 부식산(예, 24mgC/L)과 반응할 수 있는 Pb의 최대농도는 대체로 일정하기 때문에 반응농도가 증가해도 침전을 형성하는 절대량이 변하지 않아 침전형성은 감소하지만, 腐蝕산은 Pb로 飽和되기 전까지 반응농도가 증

Table 2. Rate constants of the first- or multiple first-order kinetics for Pb-HA and Pb-FA precipitating complex formation reactions.

Ligand	Conc. of Pb (µM)	Reaction Step	Reaction Time (min.)	Rate Constant, κ (min ⁻¹ ; × 10 ⁻³)
HA	200	I	0 - 30	4.50
		II	30 - 120	0.23
	300	I	0 - 30	3.50
		II	30 - 120	0.10
	400	I	0 - 30	2.10
		II	30 - 120	0.34
	500	I	0 - 30	1.50
		II	30 - 120	0.31
FA	200	I	0 - 60	2.76
	300	I	0 - 60	2.76
	400	I	0 - 60	3.40
	500	I	0 - 60	4.90

HA = Humic acid; FA = Fulvic acid.

가할수록 더 높은 비율로 침전을 형성하는 특성이 있기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 Pb-FA반응은 Pb의 농도가 증가할수록 침전형성율이 증가함을 알 수 있어서, 중금속과 리간드의 침전형성에 미치는 시간의 영향은 중금속의 종류 및 농도, 리간드의 종류 및 농도에 따라 달라지는 反應特異性을 보여주었다.

Pb과 부식산간의 침전반응은 침전형성이 빠른 1단계와, 반응이 거의 종결되어 반응시간의 영향을 거의 받지 않는 느린 반응의 2단계로 구분 할 수 있었으며, Pb농도에 따른 반응단계별 소요시간의 차이는 거의 없었다. Pb의 반응농도에 관계없이 반응 1단계에 소요되는 시간은 30분으로 동일하였으며, 반응 2단계의 반응상수값도 비슷하여, 반응단계는 Pb의 반응농도와 무관한 것으로 나타났다.

반응하는 유기리간드가 부식산일때, 1단계 반응에서의 반응상수를 비교해보면, 중금속의 농도가 200~300 μ M 인 경우 Pb의 반응상수가 Cu의 반응상수보다 컸으나, 반면에 중금속의 반응농도가 400~500 μ M인 경우는 Cu의 반응 상수가 Pb의 반응상수보다 커서 침전형성속도가 중금속의 농도에 따라 변화됨을 알 수 있었다.

要 約

본 研究에서는 腐熟된 堆肥로부터 抽出한 腐植酸 및 羧基酸溶液과 重金屬 溶液을 反應시켜 複合體를 形成, 沈澱시키고, 沈澱物을 濾過法에 의해 분리하여 重金屬의 除去效率를 측정하였으며, 이때 時間이 沈澱形成에 미치는 影響을 kinetics model을 도입하여 조사하였다. 重金屬 (Cu 또는 Pb)과 有機리간드[(Humic acid: HA) 또는 (Fulvic acid:FA)] 사이의 沈澱形成 反應은 single first- 또는 Multiple first order kinetics를 따랐는데, 이는 重金屬의 濃도와 리간드의 種類에 크게 依存하였다. 따라서 重金屬-有機리간드 沈澱反應은 重金屬의 反應 濃도에 의존하고, 反應時間에 正比例하여 沈澱形成率이 增加한 후 沈澱形成率의 변화가 거의 없는 擬似 平衡 狀態에 도달하였다. Cu와 有機리간드의 침전형성 반응은, 리간드의 종류에 관계없이, Cu의 농도가 300 μ M 보다 낮을때는 single first order kinetics를, 농도가 300 μ M

보다 높을때는 Multiple first-order Kinetics를 따랐다. Cu의 농도가 증가될수록 反應常數(κ)는 有意性있게 증가되어 沈澱形成 速度가 빨랐다. 沈澱形成이 Multiple first order kinetics일 경우, 반응단계가 진행될수록 κ 값이 작아졌고, 대부분의 침전형성은 1단계인 15분 이내에서 일어났으며, 시간이 경과할수록 서서히 진행되어 平衡에 도달하였다. Cu의 농도가 같을때 1단계반응에서의 羧基酸의 κ 는 腐植酸의 κ 보다 커서 羧基酸이 부식산보다 Cu를 더 빨리 침전시켰다. Pb의 농도가 증가할수록 Pb-HA의 침전형성반응에서는 κ 값이 작아졌으나, 반면에 Pb-FA의 반응에서는 κ 값이 증가되었다. Pb-有機리간드의 沈澱形成은 30분 이내(1단계)에 이뤄졌으며, 이후의 κ 값은 매우 작아 反應時間에 크게 영향을 받지 않았다. 有機리간드가 腐植酸이고, 重金屬의 濃도가 200~300 μ M 일때 Pb의 κ 값은 Cu의 κ 값보다 커서 Pb이 Cu보다 빨리 침전되었으나, 重金屬의 濃도가 400~500 μ M 일때는 Cu의 κ 값은 Pb의 κ 값보다 컸다.

參考文獻

1. Yang, J. E. and Skogley, E. O. (1989) : Influence of copper or cadmium on soil K availability properties, Soil Sci. Soc. Am. J., 53: 1019~1023.
2. 徐胤洙 (1985) : 土壤 및 農産物 汚染, 한국환경농학회지, 4:126~138.
3. Benjamin, M. M., Hayes, K. F. and Leckie, J. O. (1982) : Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and coprecipitation, J. WPCF, 54: 1472~1481.
4. Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L. and MacCarthy, P. (1985) : Humic Substances in Soil, Sediment, and Water, John Wiley and Sons, New York.
5. Stevenson F. J. (1982) : Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, John Wiley and Sons, p. 1~373.
6. Stevenson, F. J. and Chen, Y. (1991) : Stability constants of Copper (II)-Humate complexes determi-

- ned by modified potentiometric titration, Soil Sci. Soc. Am. J., 55: 1586~1591.
7. Schnitzer, M. and Kunal Ghosh (1982) : Characteristic of water-soluble fulvic acid-copper and fulvic acid-iron complexes, Soil Sci., 134 : 354~363.
 8. Grosser, M. L. and Allen, H. E. (1977) : Determination of complexation capacity of soluble ligands by ion exchange equilibrium, Soil Sci., 123: 176~181.
 9. Inbar, Y., Chen, Y. and Hadar, Y. (1990) : Humic substances formed during the compositing of organic matter, Soil Sci. Soc. Am. J. 54: 1316~1323.
 10. Stevenson, F. J. (1977) : Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method, Soil Sci., 123: 10~17.
 11. 양재의, 신용건, 김정제, 박 정 (1992) : 금속-리간드 착염형성에 의한 중금속 제거 방법에 관한 연구 : 유기리간드의 종류와 농도영향, 한국환경농학회지, 11: 243~252.
 12. Yang, J. E. and Skogley, E.O. (1992) : Diffusion kinetics of multinutrient accumulation by mixed-bed ion exchange resin, Soil. Sci. Soc. Am. J., 56: 408~414.
 13. Sparks, D. L. (1991) : Rates of soil chemical processes, SSSA Special Pub. No. 27, Soil Sci. Soc. Am., Inc., Madison, WI, USA.
 14. Yang, J. E. and Huang, P.M. (1989) : Adsorption of Hg(II) onto noncrystalline Al hydroxide as influenced by selected organic ligands. Agronomy Abstracts, p. 239.