

Peat에 의한 重金屬 Cd, Cu, Zn의 吸着

韓 康 完 · 崔 賢 玉

Adsorption of Heavy Metals Cd, Cu and Zn on Peat

Kang-Wan Han, Hyun-Ok Choi

Abstract

Heavy metal adsorption on peat was studied to examine the utilization of abundant natural resources as pollution control.

The smaller the peat particle size, the more the heavy metals studied were adsorbed. Adsorption of heavy metals on peat was greater in single metal solutions than in mixed solutions, and the order of adsorption amount on peat was $Cu > Cd > Zn$. The most effective pH range of the adsorption of Cd, Zn, and Cu was between 4 and 6. With increasing the concentration of heavy metals the amount of adsorption on peat was increased, but the adsorption ratio was decreased.

The adsorption of heavy metals on peat was fitted to the Freundlich isotherm and peat was appeared to be an effective adsorbent of the heavy metals. The treatment of polyethyleneimine(PEI) on the peat surface effectively increased adsorption capacity of the heavy metals. Because of its higher energy content, the heavy metal adsorbed peat could be utilized as a energy source. After burning the peat, the reduced peat volume could be save the expenses for waste disposal.

序 論

美國의 Battelle연구소에서는 環境汚染物質의 持續性과 汚染範圍, 人間 및 環境資源에 미치는 複合的인 影響이라는 세가지 因子를 考慮하여 環境公害

指數(Environmental stress index)를 作成하였는데 現在指數는 殘留農藥, 重金屬, 탄산가스, 아황산가스의 順으로 殘留農藥이 높은 危險도를 나타냈고, 未來指數는 指數가 一般的으로 높아지면서 優先順位도 重金屬, 固體廢棄物, 放射性物質, 懸燻物質 順이었다.¹⁾

重金屬은 非鐵金屬工業, 金屬表面處理工業, 化學工業 등 重化學工業의 工場에서 排出되는 廢水에 多量 함유되어 있다. 廢水處理中 高度處理에 속하는 吸着 및 이온交換法은 水質을 원래의 水質로 還元시키는 再生의 形態를 包含하나 費用의 過多로 인하여 國內에서는 實用化率이 낮은 水處理工程의 하나이다.²⁾ 最近에는 石炭이나 木炭에 산 또는 알카리를 처리하여 炭化物 表面에 官能基를 導入하므로써 金屬이온에 대한 吸着量을 增大시키는 方法이 研究되고 있다. 本實驗은 廢水中에 包含되어 있는 人體에 有害한 重金屬이온을 除去할 吸着劑로서 peat의 使用可能性을 알아 보려고 했으며 peat의 吸着力을 높이기 위해 兩이온성을 갖는 水溶性 폴리머인 Polyethyleneimine(PEI)를 처리하여 重金屬이온에 대한 選擇性を 부여하고자 實驗하였다. 또한 重金屬을 吸着한 peat의 처리를 위하여 乾燥 후 發熱量을 測定하여 燃料源으로서의 可能性을 檢討하였다.

材料 및 方法

1. 實驗材料

1) Peat

전라북도 김제군 용지면 예촌리에서 採取한 peat를 1주간 風乾後 0.5~1.1mm 체를 通過할수 있도록 分쇄한 후 잘 混合하여 使用하였다. Peat의 物理化學的 性質의 分析은 土壤化學分析法³⁾에 따랐으며 分析한 結果는 표 1과 같다.

作用基 分析은 Page등의 方法⁴⁾에 따랐다. 즉 總酸度는 100mg peat에 0.2N-Ba(OH)₂을 加하고, flask 內部를 N₂로 가득 채운후 24시간 室溫에서 진탕시킨다음 CO₂를 除去한 蒸溜水로 洗滌하여 濾過하고 0.5N-HCl 標準溶液을 使用하여 濾過液의 pH를 8.4로 調節한 다음 總酸度를 計算하였다. COOH基는 100mg peat에 1N-Ca(OAC)₂ 100ml와 CO₂을 除去한 蒸溜水를 加하여 24시간 室溫에서 진탕후 0.1N-NaOH 標準溶液으로 濾過液의 pH를 9.8로 調節하였다. 總 OH基는 peat에 pyridine과 acetic anhydride 混合液을 가하여 2시간 동안 逆流시켜 peat를 acetylate化 시킨다음 6N-H₂SO₄를 加하여 蒸溜시킨 후 蒸溜液을 받아서 0.1N-NaOH 標準溶液으로 測定하였다. Phenolic OH基는 總酸度

Table 1. Some physico-chemical properties of the peat used.

Moisture (%)	7.8
pH(1 : 5)	5.5
Ash (%)	37.0
Organic matter (%)	50.7
Organic Carbon (%)	35.0
Total Nitrogen(%)	1.7
Total Sulfur(%)	0.18
Cation exchange capacity (me/100g)	89.6
Exchangeable cation (me/100g)	
Ca	10.4
Mg	6.2
K	0.4
Na	0.94
Total Zn(ppm)	0.45
Total Cd(ppm)	0.14
Total Cu(ppm)	0.31

Table 2. Functional groups in the peat employed.

Group	m.e./g peat
Total acidity	8.05
CO ₂ H group	0.27
Total OH group	0.47
Phenolic OH group	7.77
Total C=O group	0.10

(meq/g of peat) - CO₂H基(meq/g of peat)으로 計算하였다. 總 C=O基는 50mg peat에 methanol-2-propanol과 hydroxylamine hydrochloride을 첨가하고 표준 HClO₄용액을 사용하여 酸化 還元 電位差法으로 測定하여 計算하였으며 그 결과는 표 2와 같다.

2) 重金屬이온 溶液調製

重金屬이온 溶液은 분석용 일급 시약인 cadmium nitrate, zinc nitrate, cupric nitrate을 이용하여 1000ppm으로 調整한 후 필요한 濃度로 稀釋하여 使用하였다.

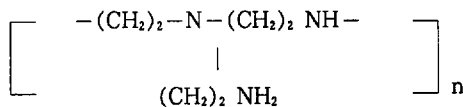
2. 實驗 方法

1) 重金屬 元素의 吸着

重金屬이온의 吸着量을 알아보기 위해 직경 0.5 ~ 1.1mm peat에 100pp Zn²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺溶液 25ml을 각각 添加하여 1分間에 120回 왕복하는 왕복진탕기로 진탕시킨후 동양여지 No.5B로 濾過한 濾液中の Zn²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺의 濃度を Atomic Absorption Spectrophotometer(PYE UNICAM SP9)로 測定하였다. 이때 添加 濃도와 濾過液中の 濃도와의 차이를 吸着에 의한 것으로 看做하여 吸着量으로 計算하였다.

2) Peat-PEI(Polyethylenimine) 제조

PEI(Polyethylenimine)는 兩이온성을 가진 水溶性 폴리머로서 peat의 作用기인 -COOH基, 總 OH基, phenolic OH基, 總 C=O基에 吸着시켜 金屬이온의 選擇的 吸着劑로 이용⁵⁾되고 있다. Peat PEI를 만들기 위하여 PEI 1% 수용액을 만들어 peat 100g에 1% PEI 수용액 200ml을 加하고 water bath(60°C)에서 1時間 半 동안 放置한후 glass filter로 濾過하였다. 그리고 peat부분을 1N Acetic acid와 methanol로 洗滌하여 室溫에서 乾燥시켰다. PEI의 吸着與否를 窒素定量으로 확인하였다. PEI의 구조는 아래와 같다.



3) Peat의 發熱量 測定

Peat의 發熱量은 韓國工業規格 石炭類의 發熱量 測定方法으로 恒容 Bomb열량계(KS E 3707)를 使用하였다.

結果 및 考察

1. 重金屬元素의 吸着

1) 진탕시간

重金屬 이온의 吸着量은 진탕시간이 經過할수록 增加하는 傾向이었다⁶⁾. 또한 吸着平衡에 이르는 時間도 짧아지는 傾向을 보였으며 진탕시작 40分 前

後에 Zn, Cd, Cu 모두 吸着平衡에 도달하였다.(표 3). 本 實驗에서는 吸着 平衡時間을 60分으로 設定하였다.

Table 3. Effect of shaking time on adsorption amount

Metal	Adsorption amount(mg/g)					
	5	15	30	45	60	180(Min.)
Zn	1.72	1.96	2.12	2.15	2.17	2.23
Cd	1.92	2.26	2.26	2.30	2.45	2.40
Cu	1.62	1.75	2.19	2.24	2.31	2.35

2) Peat量

Peat量이 많을 수록 重金屬의 吸着量은 增加하는 傾向이었다. 이는 peat量의 增加로 表面積이 增加되었기 ため으로 생각되나 일정량 이상에서는 더 이상 吸着量은 增加하지 않았는데, 이러한 傾向은 金과 白⁷⁾이 bark에 의한 重金屬 吸着實驗에서 보고한 바와 같이 本 실험에서도 還元性 水酸基에 의한 phenolic基의 重疊 ため으로 思料된다.

3) Peat粒子的 크기

重金屬의 吸着量은 粒子가 작을수록 增加하는 傾向이 있으며(그림 1) 이러한 현상은 표 4에서 보는 바와 같이 peat의 粒子가 작을수록 peat의 양이 은 置換容量과 表面積이 커지기 ため으로 重金屬이 peat의 物理化學的으로 反應할 기회가 增加하는데 기인한다고 累料되며 Shuman의 結果⁸⁾와도 일치한다. Peat의 粒子 크기별 양이온치환용량을 표 4에 표시하였다.

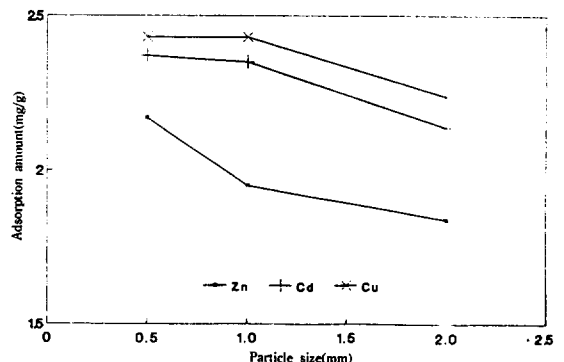


Fig. 1. Effect of particle size on adsorption of heavy metal solution by peat.

Table 4. The CEC differences on the peat particle size.

Particle size	CEC(mg/100g)
Peat < 0.5mm	102
Peat 0.5-1.1mm	89.6
Peat 2-4mm	80.1
Peat-PEI 2-4mm	90.2

4) 온도

Cd는 10℃에서 84%의 흡착량을 나타냈으나 온도를 40℃로 상승시켰을 때는 92%의 흡착효과를 나타냈다. Zn, Cu 모두 온도가 높을수록 흡착량이 증가하는 경향을 나타냈는데 이는 peat에 의한重金屬 吸着은 온도가 상승할수록 흡착량이 減少되는 物理的吸着이 아닌 化學的吸着이기 때문으로 思料된다.

5) pH

金屬이온은 알카리성에서는 水酸貨物 및 metal-organic complex를 형성 沈澱이 生成되기 때문에 重金屬이온 溶液은 0.5N-HCl를 使用하여 pH를 1~7로 調節하여 吸着量을 조사한 결과 吸着平衡 pH는 pH가 낮을수록 초기 pH보다 약간 높게 나왔는데, 이는 양이온 교환체로서 溶液중의 金屬이온 이외의 수소이온도 동시에 吸着交換되기 때문이며 낮은 pH에서 수소이온이 더 優先的으로 交換된다고 생각된다. 즉 peat는 pH 4이상에서는 吸着量이 많으나 pH 1~2에서는 吸着量이 급격히 低下된다. 이는 Davis 등⁹⁾의 보고에서 強酸性에서는 重金屬 溶液중에 H⁺이 포화상태를 이루고 있어 Phenolic基의 水酸基에서 H⁺이 수용액속으로 이탈되지 않

기 때문에 重金屬 吸着反應이 거의 일어나지 않으며, 中性狀態에서는 水酸基이 H⁺이 수용액속으로 放出되어 peat가 重金屬 이온들과 最大吸着容量을 나타낸것과 일치한다.(그림 2)

6) 重金屬이온 混合溶液에서 ion의 競爭

混合溶液內에서 peat에 의한 重金屬 競爭性은 Cu²⁺>Zn²⁺>Cd²⁺>順으로 Cu²⁺ 및 Zn²⁺의 吸着을 阻害하며, 또 Cu²⁺와 Zn²⁺은 Cd²⁺ 吸着을 阻害한다고 한 Kuo¹⁰⁾ 등의 結果와 一致하였으나 peat-PEI에 의한 重金屬 競爭性은 Cu²⁺>Cd²⁺>Zn²⁺順으로 Zeolite을 使用하여 Zn²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺의 吸着除去를 調査한 趙 등¹¹⁾의 報告와 비슷한 結果를 보여 주고 있다. 混合溶液 濃도가 增加할수록 peat-PEI에 의한 吸着量은 Zn²⁺, Cu²⁺의 吸着量보다 더 많은 量의 Cd²⁺이 吸着되었다.

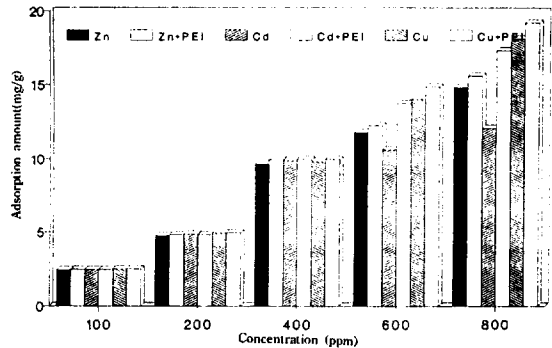


Fig. 3. Competitive adsorption of heavy metals by peat and peat-PEI in mixed metal solution.

7) 重金屬이온 濃度

이상의 結果에서 吸着量에 미치는 吸着條件을 알았으므로 peat와 Peat-PEI의 添加量을 一定하게

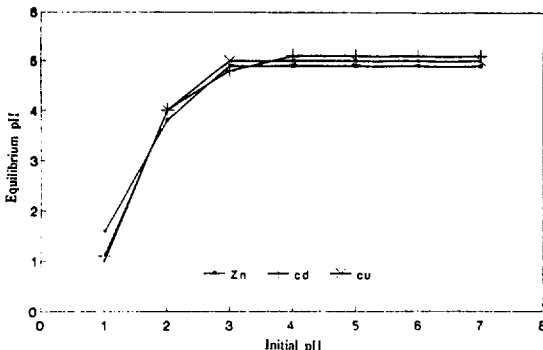


Fig. 2. Effect of equilibrium pH on heavy metal adsorption by peat.

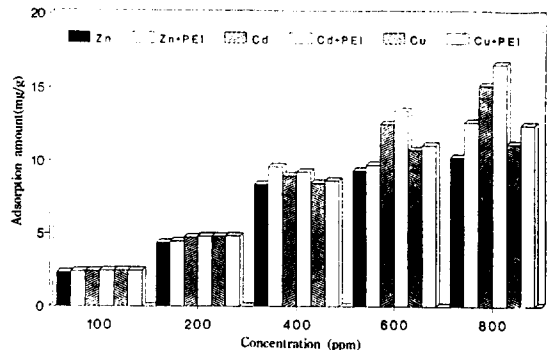


Fig. 4. Effect of heavy metal concentration on the adsorption amount by peat and peat-PEI.

하고 溶液中의 重金屬이온 濃度를 100~1000ppm으로 變化시켜 吸着量을 求한 結果는 그림 4에 標示하였다. 吸着量은 同一濃度에서 peat와 peat-PEI 모두 $Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ 순이며 이러한 結果는 理論의 吸着量의 差이 때문으로 사료되며 Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 의 1g당 理論의 吸着量은 50mg, 51mg, 101mg이다.

Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} 의 濃度가 增加할수록 吸着量은 增加하는 반면에 最初의 溶液에 添加한 濃度와 吸着된 量과의 比인 吸着率은 減少하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향은 Sabadell과 Krack의 報告¹²⁾와도 비슷한 경향을 나타내고 있다.

8) 吸着等溫曲線

Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} 50ppm~400ppm 溶液 25ml에 peat와 peat-PEI을 각각 1g씩 添加하여 平衡濃度와 吸着量과의 關係를 歸納의 實驗式인 Freundlich 식¹³⁾에 적용시켜본 결과 一般의으로 吸着等溫曲線의 Freundlich 常數 1/n이 0.1~0.5일 경우 重金屬의 吸着은 效果의이며 2以上일 경우에는 吸着이 어려운데 표 5에서 Peat-PEI 1/n값이 0.45~0.80, Peat 1/n값이 0.49~0.96이므로 peat는 重金屬을 效果의으로 吸着하는 物質이라 判斷된다.

Table 5. Linear regressin analysis of the amount of heavy metals adsorption by Freundlich equation.

Metal	Regression Equation	r
Peat-PEI	Zn $Y=0.801X+0.283^*$	0.9983**
	Cd $Y=0.542X+0.721$	0.9968**
	Cu $Y=0.455X+1.220$	0.9698**
Peat	Zn $Y=0.870X+0.061$	0.9978**
	Cd $Y=0.962X+0.103$	0.9981**
	Cu $Y=0.496X+1.045$	0.9968**

* : $Y; \log x/m, X; \log C$
 ** : significant at 1% level

2. Peat의 發熱量 測定

韓國工業規格 石炭類의 發熱量 測定法으로 測定하였다. Peat發熱量은 4403cal/g이었는데 이는 忠南地域의 低質炭인 대천탄경우 2500cal/g, 江原道 태백탄전 함태탄경우 5400cal/g¹⁴⁾, 리기다소나무경

우 4500cal/g, 상수리나무경우 4450cal/g¹⁵⁾와 發熱量을 비교할때 燃料源으로 使用이 가능하다. 즉 peat에 重金屬을 吸着시킨후 乾燥하여 燃料源으로 使用한다면 에너지를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 重金屬 吸着後 廢棄 處理時 부피를 줄일 수 있어서 매우 有用한 處理方法이라 생각된다.

摘 要

埋藏量이 풍부한 peat를 重金屬 吸着劑로서의 利用 可能性을 確認하기 위한 實驗을 행한 結果 다음과 같았다.

Peat의 粒子가 적을수록 重金屬 吸着이 效果의이었으며 同一 濃度溶液에서 重金屬 吸着量은 $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ 순 이었다. Peat는 pH 4~5사이에서 重金屬의 最大吸着이 일어났다. 重金屬 濃度가 增加할수록 重金屬의 吸着量의 增加되었으나 吸着率은 減少되었다. Peat에 의한 重金屬 이온흡착은 Freundlich 吸着等溫式에 잘 適用되므로 效果의인 吸着劑로 생각되며 peat에 PEI(polyethylenimine)를 處理하면 重金屬의 吸着量이 增加하여 效果的이었다. 重金屬 吸着後 peat의 處理方法은 熱量이 풍부하여 燃料源으로 使用後 容量을 줄일 수 있어서 經濟的인 處理方法으로 생각된다.

參考文獻

1. Lee, S. R.(1988) : New Challenges in Environmental Toxicology, Korea J. Environ. Agric., 7 (1) : 65~73.
2. 박방우, 장준영(1980) : 環境管理(水質分野), 省安堂, 서울, p. 257.
3. 농촌진흥청(1978) : 토양화학 분석법.
4. Page A. L., B. H. Miller, and D. R. Keeney (1982) : Methods of soil analysis, part 2. chemical and microbiological properties(2nd ed) American Society of Agronomy.
5. Mitsuhiro Morita, Mitsuo Higuchi, and Isao Sakata(1987) : Binding of heavy metal ions by chemically modified woods, J. Appl. Poly. Sci., 34 : 1013~1023.
6. 김경식, 백기현(1986) : 樹皮에 의한 重金屬 吸着效果, 韓國環境農學會誌, 5(1) : 55~60.

7. 최정(1982) : 土壤개량제인 Zeolite에 의한 磷의 吸着, 韓國 農化學會誌, 25(2) : 99~104.
8. Shuman, L. M.(1977) : Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH, *Soil Sci, Soc. Am. J.*, 41 : 703~710.
9. Kumar P., and S. S. Dara(1982) : Utilization of agriculture wastes for decontamination industrial domestic wastewaters from toxic metals, *Agric. Wastes.* 4 : 213~223.
10. Kuo, S., and A. S. Baker.(1980) : Sorption of Cu, Zn, and Cd by some acid soils, *Soil Sci, Soc. Am. J.*, 44 : 969.
11. 趙統來, 李芝英(1983) : 제오라이트 鑛物을 이용한 廢水中의 重金屬除去에 관한 研究, Res. Rep. *Env. Sci. Tech.* Chungnam Univ. Korea., 1(1) : 57~65.
12. Sabadell J. E., and R. J. Krack(1975) : Adsorption of heavy metal from waste water and sludge on forest residuals and forest produce wastes, *Proc. 2nd. National Conf. Complete Water Reuse*, Chicago, May, 4-8 : 234~240.
13. Gorden M. B. (1973) : *Adsorption on solids, physical chemistry* 3rd., McGraw-Hill Book Co., p. 716~717.
14. 박균영, 박영철(1987) : 열천칭을 이용한 국내 무연탄의 고유연소 반응에 관한 실험연구, 과학기술원 연구논문집, 6 : 4710~4719.
15. 李華珩, 李元用, 洪承和(1989) : 木材의 物理 및 力學, 鄉文社, p.118~121.