

금속-Ligand 착염형성에 의한 重金屬 除去 方法에 관한 研究 : 유기 Ligand의 종류와 濃度 影響

양재의 · 신용건 · 김정제 · 박 정

Application of Principle in Metal-Ligand Complexation to Remove Heavy Metals: Kind and Concentration Effects of Organic Ligands

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

Abstract

This research was conducted to investigate the influence of kind and concentration of organic ligands such as humic (HA) or fulvic acid (FA) on the removal of Cu or Pb from the aqueous solution employing the principles in metal-ligand complexation. Increasing HA concentration enhanced the efficiency of Cu or Pb removal, but there existed upper critical concentrations capable of forming maximum HA-metal complex, which ranged 53-289 and 42-315mg/L for Cu and Pb, respectively. At these concentrations, efficiency of removal was 70 to 95 % for Pb, but 13 to 65 % for Cu. Amounts of Cu and Pb which complexed with 100mg HA were estimated to be 7.5 and 34.1mg, respectively. FA-metal complex forming reactions were fitted significantly to the empirical models of Freundlich for Cu and Langmuir for Pb. Fulvic acid precipitated nearly 100% of Pb in solution, but formed precipitates with Cu in only 13 to 29%. Comparing organic ligands, HA had a higher removal efficiency for Cu but FA had such for Pb. Metal-ligand complex formation was differed from kinds and concentrations of corresponding ligands and metals. Results demonstrated that this principle has a strong potential to be employed for treating heavy metals in aqueous solution.

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

강원대학교 농과대학 농화학과

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

序 論

理論的 考察

중금속은 일단 환경으로 유입되면 제거하기가 어렵기 때문에 환경에 유출되기 전에 오염원으로 부터 제거하는 것이 바람직하다. 현재 사용되는 중금속 폐수의 처리법은 中和法, 化學的 凝集法, 酸化還元 處理法 및 吸着法(1,2)등이 있으나, 처리효율과 비용면에서 많은 문제점을 안고 있다(2). 따라서 간편한 방법으로 높은 처리효율을 얻을 수 있는 처리기술의 개발이 절실히 필요한 실정이다.

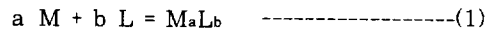
국내에서 이루어진 중금속에 관한 연구는 환경에 존재하는 중금속의 종류 및 농도 분석에 관한 것이 주이며(3), 중금속의 제거방법에 관한 연구는 매우 저조한 실정이다(1,4).

자연 환경중에는 다양한 종류의 유기물질이 존재하고, 이들 유기물질들은 지니고 있는 구조적, 화학적 특성 때문에 중금속과 같은 오염물질들과 다양한 반응 양상을 보여준다(5). 리간드가 금속과 複合體를 형성하는 능력은 리간드의 구조, 작용기, 화학적 형태 등에 크게 의존한다(6). 高分子量의 유기리간드들은 반응성이 크기 때문에 (7) 금속과 複合體를 형성할 수 있다. 이러한 특성을 이용하면 폐수등의 중금속을 함유한 용액에 유기리간드를 첨가하여 중금속을 沈澱시키거나 중금속의 生物有效도를 저하시킬 수 있으리라 기대된다. 이들 유기리간드 중에서도 토양과 물에서 흔히 발견할 수 있는 高分子量의 리간드(Ligand)인 腐植酸과 홀브酸은 COOH, Phenolic-OH등 다양한 작용기를 함유하고 있어 陽이온 吸着능력이 강하고, 중금속과 쉽게 錯鹽을 형성할 수 있는 특성이 있다(8,9,10,11).

이들 물질은 腐熟된 낙엽이나 퇴비로부터 다량으로 쉽게 추출할 수 있기 때문에, 중금속과 반응시켜 용액중의 중금속을 제거시킬 수 있는 가능성 탐색은 연구가치가 큰 것으로 판단된다.

본 연구에서는 유기리간드와 중금속과의 錯鹽형성 반응을 이용하여 용액으로부터 중금속을 제거시킬 수 있는 방법을 연구하기 위해, 중금속의 沈澱형성 반응에 영향을 미치는 요인들 中 우선 리간드의 종류와 농도의 영향을 알아 보았다.

腐植酸과 홀브酸은 정전기적 상호작용을 통하여 다가 陽이온들과 가용성 및 불용성 複合體를 형성할 수 있다(12). 수용성 腐植物質의 경우 산성작용기의 해리에 의한 반발력으로 인해 팽창된 구조를 하고 있지만, 금속 陽이온이 첨가되면 陰으로 하전된 腐植物質의 작용기가 中和되어 분자내의 반발력 감소로 분자가 수축하여 球形이 되면서 침전이 형성되는 것으로 여겨지고 있다(13,14). 이때 일어나는 금속 이온(M)과 유기리간드(L) 사이의 일반적인 반응과 반응의 전체적인 평형상수(K)는 다음과 같이 표현될 수 있다. (식 1과 2)



$$K = \frac{[M_aL_b]}{[M]^a [L]^b} \text{ -----(2)}$$

여기서, a : 복합체 분자당 결합된 금속이온의 몰 수
 b : 유기리간드 분자의 몰 수
 [] : 이온이나 분자의 몰 농도

식(2)에서 나타난 K는 결합안정도상수(Stability constant)로 부식물과 중금속의 반응에서 이 값은 매우 높기 때문에 複合體 형성이 용이한 것으로 알려지고 있다(10,11,12,13,15,16). 중금속용액에 유기리간드가 첨가되었을 경우 전체 중금속의 농도는 식(3)과 같이 나타낼 수 있다. 이때 리간드와 複合體를 형성한 금속은 沈澱을 형성하여 가라앉거나, 수용성 복합체의 콜로이드상태로 용액에 남게 되고, 이런

$$[M]_{total} = [M^{m}] + [M_aL_b]_0 + [M_aL_b]_i \text{ -----(3)}$$

여기서 [M^m] = free metal

[M_aL_b]₀ = 금속-유기리간드 복합체

[M_aL_b]_i = 금속-무기리간드 복합체

複合體를 용액과 분리하게 되면 중금속은 용액으로부터 제거될 수 있다. 중금속의 화학적인 형태변화의 연구에서 複合體 沈澱物과 용액을 분리하는 일반적인 방법은 0.45μm 여과지를 사용하는 것이지만,

0.45 μ m보다 크기가 작은 수용성의 複合體나 교질물들은 공극을 통과하기 때문에(17) 이 방법에 의한 중금속의 완전한 제거는 기술적 어려움이 따르게 된다. 본 실험에서 중금속의 분리효율이 금속에 따라 낮은 결과는 이런 문제에 기인된 듯하며, 이 분야에 많은 연구가 뒤따라야 할 것으로 생각된다. 또한 중금속과 유기리간드의 반응은 중금속의 생물독성(Tox)에도 영향을 미치며, 이 관계는 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다(18).

$$\text{Tox}(\text{observed}) = \alpha n\text{Tox}(M^{+m}) + (1-\alpha)\text{Tox}(MaLb) \quad \text{---(4)}$$

여기에서, α 는 유리상태 중금속의 물분율, $(1-\alpha)$ 는 복합체를 형성한 중금속의 물 분율을 나타낸다. 이 식은 중금속 화학종의 형태에 따라 독성이 달라짐을 말해주며, 유리금속이온이 복합체에 비해 높은 독성을 나타낸다고 알려져 있다(17, 18).

따라서 중금속에 부식물을 첨가하여 복합체 형성을 유도하면 중금속의 제거나 중금속에 의한 독성을 줄일 수 있을 것으로 기대된다. 한편, 부식산과 2가 양이온 복합체의 결합안정도는 pH와 중금속의 종류 및 이온강도등에 의해 영향을 받으며, 복합체내의 금속이온/부식물분자의 비율이 침전유무를 결정하는데 중요한 인자라고 하였다. 이러한 여러가지 사실에 의거해 볼때 부식물에 의한 중금속의 침전반응에 관한 연구를 위해서는 이온강도, 온도, pH, 부식물의 종류 및 농도, 금속이온 종류 및 농도등의 환경인자들의 영향을 우선적으로 고려하여야 한다고 본다.

Table 1. Concentrations of Cu, Pb, humic acid, and fulvic acid in the reacting solutions. Reactions of metals with organic ligands at each metal concentration were made in a complete factorial combination by mixing the two solutions according to the interval shown in the table.

Metal treatment conc.	Cu			Pb		
	Copper conc.	H. A. conc.	F. A. conc.	Lead conc.	H. A. conc.	F. A. conc.
μ M	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
200	12.71	0~105	0~72	41.44	0~63	0~72
400	25.42	0~210	0~126	82.88	0~168	0~120
600	38.13	0~263	0~144	124.32	0~231	0~168
800	50.48	0~315	0~162	165.76	0~273	0~216
1000	63.55	0~315	0~180	207.20	0~315	0~264
Ligand trt interval :		26.25	18		21	24

H. A. = Humic Acid; F. A. = Fulvic Acid

材料 및 方法

1. 供試 材料

공시 중금속은 납(Pb)과 구리(Cu)를 선정했으며 이들의 특급질산염을 사용하였다. 공시 유기리간드인 腐植酸과 フルボ酸은 Inbar等(19)의 방법에 따라 腐熟된 퇴비로부터 抽出精製하여 사용하였다.

有機리간드의 炭素含量을 Dichromate 酸化法(20)으로 定量한 결과 腐植酸鹽은 50%였고, フルボ酸은 농축하여 490 mgC/L로 조제했다. 이들의 UV, IR Spectra의 특성은 Inbar등(19)이 보고한 것과 거의 유사하였다.

2. 實驗 方法

위의 공시재료를 使用하여 중금속, 부식산, 또는 腐植산의 母液(Stock Solution)을 따로 조제하고 pH를 5.8로 조절하였다. 각 중금속과 유기리간드의 반응용액은 母液으로부터 희석하여 <표1>과 같이 만들었다. 수용성 유기리간드의 농도는 탄소함량을 기준으로 하여 조제했다. 각 중금속의 종류와 농도별로 유기리간드의 반응 농도를 달리한 것은 예비실험결과 금속에 따른 유기리간드와의 침전량을 고려한 것이며, 이는 농도와 비례하므로, 반응시킨 유기리간드 농도의 간격도 금속 및 유기리간드의 종류에 따라 달리했다. 반응 용액의 pH도 5.8로 조절하였는데, 이는 Pb 또는 Cu가 Hydroxide 化合物을 형성하여 침전하는것을 방지하기 위하여 용해도적 상수로 부터 산출한 값이다.

Table 2. Efficiency of humic acid in removal of Cu from solution by precipitation based on concentration of Cu being precipitated the maximum at [HA]max.

[Cu] reacted	[HA]max	[Cu]ppt	EFF	(Slope)b	r	(Slope)a	r
μ M	mg/L	μ M	%				
200	53	25	12.5	0.47	0.99**	-0.42	-0.99**
400	79	108	26.8	1.36	0.99**	-0.86	-0.99**
600	105	256	42.7	2.43	0.99**	-1.48	-0.99**
800	210	474	59.3	2.41	0.99**	-1.90	-0.99**
1000	289	653	65.2	2.36	0.99**	-0.92	-0.99**

[HA]max = Humic acid concentration precipitated Cu the maximum.
 [Cu]ppt = Concentrations of Cu as μ M precipitated with HA at [HA]max.
 EFF = Efficiency of HA to remove Cu from solution by complex formation.
 (Slope)b and (Slope)a = Slopes of curves before and after the peak, respectively, as shown in Figure 1.
 r = regression coefficients with ** significant at $p < 0.01$.

유기리간드용액 (pH 5.8)에 중금속용액(pH 5.8)을
 加한후 교반기로 완전 혼합한 다음 실온에서 7일간 방
 치하였다. 각 농도별 중금속용액과 유기리간드의 용액은
 완전요인조합(Complete factorial combination)으로
 혼합하여 3반복으로 수행하였다. 7일간 정치후 반응액
 을 진공펌프를 사용하여 0.45 μ m 濾過紙로 濾過했다.
 濾液中の 중금속 함량은 원자흡수분광광도계(AAS)
 로 측정했다. 반응시킨 중금속의 농도와 濾液中 중
 금속의 농도간의 차이를 복합체 침전물을 형성한
 중금속의量으로 간주하여, 유기리간드의 제거 효율성
 을 평가했다.

結果 및 考察

1. 부식산의 농도가 Cu의 침전형성량에 미치는 영향

부식산과 Pb를 반응시킨 용액에서는 쉽게 가시적
 침전을 관찰할 수 있었으나, Cu의 경우는 Pb보다
 늦게 나타났다. 7일간 정치한 후 반응액은 Cu의 경
 우 무색투명해진 반응액이 없었던 반면, Pb의 반응
 용액은 대부분이 무색투명하였다. 이것은 구리보다
 납이 부식산과 침전을 잘 형성하여 가라앉기 때문이
 고, 구리의 경우는 가용성복합체나 부식산이 용액중
 에 그대로 존재하고 있기 때문으로 사료된다.

<Figure1>은 부식산의 농도가 Cu의 침전형성량
 에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 부식산과의 침전
 을 형성하는 Cu의 양은 부식산의 농도가 증가함에
 따라 점진적으로 증가하여 최고점에 도달하였고, 그

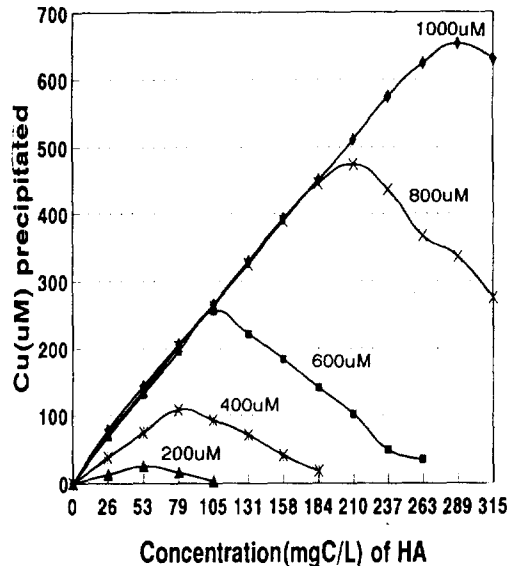


Figure 1. Concentrations of Cu precipitated with humic acid (HA) as a function of HA concentration at each level (μ M) of Cu treatment.

이상에서는 부식산의 농도에 따라 침전형성량은 오
 히려 감소하였다. 이러한 경향은 Cu농도에 전적으
 로 의존하여 높은 농도일수록 침전형성효율이 좋았
 다. <표 2>는 Cu와 최대 침전을 형성할 수 있는
 부식산의 농도, 그 때의 침전형성효율 및 최대 침전
 형성농도 전후의 침전형성량 변화율을 나타낸 것이
 다. 부식산과 Cu의 최대침전형성에 의한 Cu제거
 효율은 Cu의 농도가 높을수록 증가하여 Cu 200~
 1000 μ M 처리에서 13~65%의 효율을 보였다. 이

Table 3. Efficiency of humic acid in removal of Pb from solution by precipitation and coucentrations of Pb being precipitated the maximum at [HA]max.

[Pb] reacted	[HA]max	[Pb]ppt	EFF	(Slope)b	r	(Slope)a	r
μ M	mg/L	μ M	%				
200	42	140	70.0	3.33	0.99**	-6.67	NA
400	105	338	84.5	3.28	0.99**	-8.00	0.99*
600	189	551	91.8	3.31	0.99**	-10.62	0.99*
800	252	760	95.0	3.11	0.99**	-8.33	NA
1000	315	953	95.2	3.24	0.99**	NA	NA

[HA]max = Humic acid concentration precipitated Pb the maximum.

[Pb]ppt = Concentrations of Pb as μ M precipitated with HA at [HA]max.

EFF = Efficiency of HA to remove Pb from solution by complex formation.

(Slope)b and (Slope)a = Slopes of curves before and after the peak, respectively, as shown in Figure 2.

r = regression coefficients with ** significant at $p < 0.01$.

NA = Not Available.

는 반응액중의 구리와 부식산의 상대적인 비율이 높을수록 형성되는 침전물의 안정도가 높아짐을 시사해 준다. Stevenson(15)은 염다리를 통해 COOH기가 중화되고, 사슬구조가 성장하여 침전물이 형성된다고 하였는 바, 이로 판단해 볼때 Cu의 농도가 높을수록 침전물의 안정도가 증가하는 이유는 가교(Bridge)형성과 작용기의 중화가 더욱 치밀해져 정전기적인 결합을 통한 견고한 거대침전물의 형성이 용이해지기 때문으로 사료된다.

일정 Cu농도처리구에서 Cu를 최대로 침전시킬 수 있는 부식산의 농도 ([HA]max)는 Cu의 농도가 증가할수록 증가하였으며, 53~289mg/L 범위에 있었다. 최대로 침전을 형성할 수 있는 부식산의 농도 이전에는 부식산의 농도와 침전형성량 사이에 정(+)의 상관관계가 성립하였다 ($r=0.99^{**}$). 여기서 기울기((Slope)b)는 부식산이 용액중의 일정량의 Cu와 침전을 형성할 수 있는 비율을 나타내는 것으로, 이 값은 Cu의 농도가 높아질수록 증가하다가, Cu의 농도가 600 μ M 이상일때 부터는 일정한 값 (2.4)을 유지하였다. 이것은 용액중 Cu의 총농도에 따라 일정량의 부식산과 침전을 형성할 수 있는 Cu의 양이 달라짐을 의미한다. 농도별 기울기중 최대값은 1mg(C)/L의 부식산과 침전을 형성할 수 있는 Cu의 최대한계량으로, 본 실험조건하에서는 2.4 μ M (0.15 ppm)이었다.

부식산의 탄소함량은 50%였으므로, 100mg의 부식산은 7.5mg(11.8 μ mol)의 Cu를 침전형성반응을 통해 제거할 수 있었다. 이 값은 김(2)등이 밝힌

천연 및 합성 Zeolite의 Cu흡착량 (1~3mg/100mg)에 비해 2배 이상 높은 것으로, 단위 질량당 제거량 만을 본다면 부식산이 Zeolite에 비해 효과적이라고 판단된다. 부식산의 농도가 최대침전형성농도 이상일때는 Cu의 농도에 관계없이 부식산의 농도와 침전형성량 사이에 유의성있는 부(-)의 상관관계가 성립하였다 (Figure 1, 표2). 이 값은 최대침전형성농도 이후에 일정량의 부식산 첨가로 인해 침전물로 부터 유리되는 Cu의 양((Slope)a)을 의미하는 것으로, 용액중 중금속의 총농도에 의존하여 Cu의농도가 증가할수록 이 경향은 뚜렷했다. 이는 과량의 부식산이 존재하게 되면 침전물중에 있는 Cu와 용액중의 부식산간에 작용하는 인력에 의해 침전의 파괴가 일어나기 때문으로 사료된다.

2. 부식산의 농도가 Pb의 침전형성량에 미치는 영향

(Figure 2)와 (표3)은 부식산의 처리농도에 따른 Pb의 침전형성량의 변화를 나타낸 것이다. 부식산은 Pb와 복합체를 형성하고 침전되어 용액으로 부터 제거되었으며, Pb의 농도에 따라 70~95%의 제거효율을 보여주었다.

이 효율은 Pb의 농도가 증가할수록 증가했으며, Pb와 최대침전을 형성할 수 있는 부식산의 농도 ([HA]max)는 Cu의 경우와 비슷한 수준(42~315mg/L)이었다. Pb의 경우도 Cu와 마찬가지로 부식산의 농도가 증가함에 따라 침전형성량이 유의

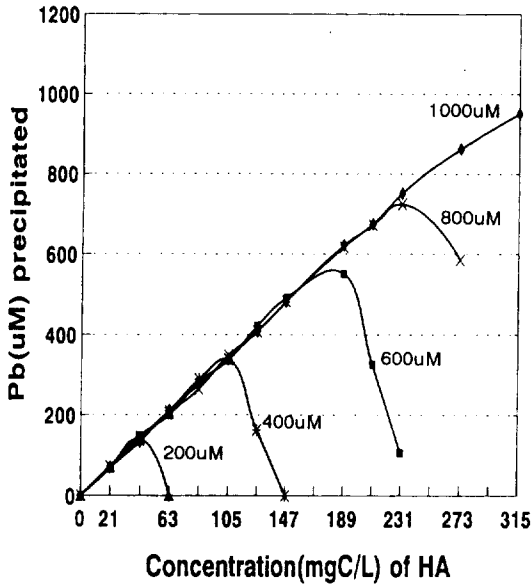


Figure 2. Concentrations of Pb precipitated with humic acid (HA) as a function of HA concentration at each level (μ M) of Pb treatment.

성있게 ($r=0.99^{**}$) 증가하다가 최대점에 도달하였으며, 그 이상의 농도에서는 감소하는 경향을 보여 주었다.

그러나, <표 3>에서 처럼 Cu의 경우와는 달리 부식산의 농도증가에 따른 침전형성 증가율((Slope) b)이 Pb의 농도에 상관없이 거의 일정하게 나타나고 있다 (3.1~3.3). 이것은 부식산과 침전을 형성할 수 있는 Pb의 양이 Pb의 처리농도에 의해 큰 영향을 받지 않음을 의미하는 것이다. 이로 판단해 볼때, 부식산과 Pb과의 침전형성반응은 양이온과 음이온간의 정전기적 인력에 의한 정량적인 반응이 주로 일어나고 있을 것으로 추측된다. Pb의 최대침전형성율은 모든 농도에서 Cu에 비해 높았으나, 최대침전농도([HA]max) 이후의 침전형성을 감소폭 ((Slope)a)은 Cu의 경우보다 심하게 나타나 과량의 부식산 첨가로 인해 침전물로 부터 유리되는 Pb의 양은 Cu보다 상대적으로 많음을 알 수 있었다.

1mg(C)/L의 수용성 부식산과 침전을 형성할 수 있는 Pb의 최대한계량을 나타내는 기울기는 본 실험조건하에서 3.3으로 Cu의 0.5~2.4값에 비해 높았다. 부식산의 탄소함량을 감안하면, 100mg의 부

식산으로 제거될 수 있는 Pb의 최대량은 34.1mg (16.5 μ mol) 정도로 추산되었다.

부식산과 중금속이온의 복합체형성반응에서 안정도상수는 Cu가 Pb보다 크다고 보고되었으나(10, 15), 본 실험결과 침전형성량은 납이 구리보다 많아, 침전형성량은 안정도상수와 일치하지 않았다. 이는 침전형성 반응이 중금속과 부식산의 복합체 형성능력 뿐만아니라 중금속의 종류, 원자량 차이, 반응조건의 차이등에 의해서도 크게 달라질 수 있음을 말해주고 있다.

3. 홀브산의 농도가 Cu의 침전형성량에 미치는 영향

Cu와 복합체를 형성하는 홀브산의 영향 <Figure 3>은 부식산(Figure 1)과 다른 경향을 보여주었다. <Figure 3>은 홀브산의 농도에 따른 Cu의 침전형성량 변화를 나타낸 것으로 홀브산의 농도가 증가함에 따라 침전형성량도 증가하였다. 침전형성량의 증가는 홀브산의 농도가 낮을때 빨리 이루어졌으나, 농도가 높아지면서 점진적으로 증가하여 포화곡선의 모양을 보여, 일반적인 흡착곡선과 비슷했다. 부식산과는 달리 과량의 홀브산이 가해져도 일단 복합체

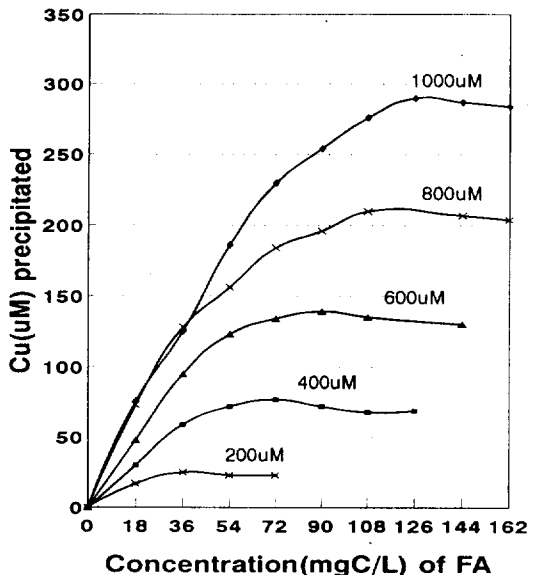


Figure 3. Concentrations of Cu precipitated with fulvic acid(FA) as a function of FA concentration at each level (μ M) of Cu treatment.

Table 4. Fulvic acid concentration which precipitated Cu the maximum and its efficiency in removal of Cu from solution. Coefficients and r from the Freundlich model are also shown.

[Cu] reacted	[FA]max	[Cu]ppt	EFF	r	1/n	K
μ M	mg/L	μ M	%			
200	36	25	12.5	0.997**	0.92	1.03
400	72	77	19.3	0.993**	1.10	1.05
600	90	139	23.2	0.989**	1.19	1.13
800	108	210	26.3	0.989**	1.25	1.19
1000	126	290	28.7	0.988**	1.22	1.30

[FA]max=Fulvic acid concentration precipitated Cu the maximum.
 [Cu]ppt=Concentrations of Cu as μ M precipitated with FA at (HA)max.
 EFF=Efficiency of FA in removal of Cu from Solution by complex formation.
 r=regression coefficients with ** significant at p<0.01.

를 형성한 Cu가 해리되지 않았는데, 이는 유기리간드 사이의 구조적 특성과 작용기의 반응성 차이에서 기인된 것으로 판단된다. 한편 Cu의 농도가 높을수록 침전량과 증가폭이 증가하여, Cu-홀브산 복합체가 강하게 형성됨을 추정할 수 있었다. 그러나 홀브산에 의한 Cu의 침전제거 효율은 13~29%에 불과하여 같은 조건에서의 부식산의 효율성보다 훨씬 낮았다 <표4>.

홀브산이 Cu와 복합체를 충분히 형성할 수 있으리라 기대되었지만 효율이 낮은 것은 홀브산의 분자량이 부식산보다 낮고 많은 작용기를 함유하여, 복합체를 형성하여도 수용성 복합체 또는 콜로이드 형태를 띠고, 그 크기가 0.45μ m 이하인 경우여과지의 공극을 통과했기 때문으로 사료된다.

<표4>는 홀브산의 농도와 침전을 형성한 Cu와의 관계를 Freundlich model을 적용하여 식 (5)로부터 얻은 결과이다. Cu의 각 처리농도에서, 침전형성량은 이 흡착model에 의해 유의성(r=0.99**)있게 설명되어 Cu와 홀브산간의 침전반응이 흡착반응의 형태로 일어나고 있음을 시사해 주고있다.

$$[Cu]_{ppt} = K \times [FA]^{1/n} \quad \text{----- (5)}$$

여기서 [Cu]ppt = 홀브산과 침전을 형성한 Cu의 농도 (μ M)

[FA] = 홀브산 농도

K, n = 계수

침전형성 에너지와 관련된 상수인 1/n 과 K
 Cu의 농도가 높아질수록 증가하여, 침전형성이

증가함을 알 수 있었다. Cu와 최대의 침전을 형성할 수 있는 홀브산의 농도([FA]max)는 36~126mg/L로 부식산의 농도보다 낮았다.

4. 홀브산의 농도가 Pb의 침전형성량에 미치는 영향

홀브산은 수용액으로 부터 복합체 형성반응을 통해 Pb를 거의 100% 제거할 수 있었다. <Figure 4>는 홀브산의 농도에 따른 Pb의 침전형성량의 변

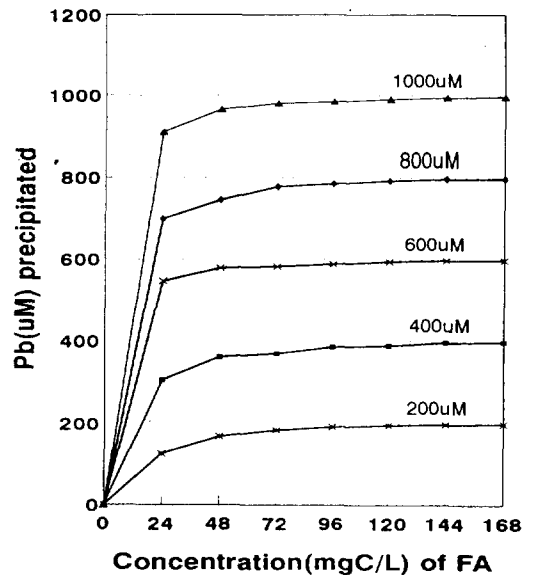


Figure 4. Concentrations of Pb precipitated with fulvic acid (FA) as a function of FA concentration at each level(μ M)of Pb treatment.

Table 5. The Langmuir model parameters for Pb-fulvic acid complex formation.

[Pb]reacted	[FA]95	r	K	[Pb]max	Pred [Pb]ppt
μ M	mg/L				
200	95.7	0.994**	0.053	1.14	227.4
400	82.4	0.995**	0.113	1.05	420.9
600	41.3	0.994**	0.379	1.01	606.6
800	54.0	0.995**	0.243	1.02	817.9
1000	42.3	0.997**	0.301	1.03	1024.6

LangmuirModel

$$\frac{1}{[Pb]} = \frac{1}{[Pb]_{max} \times K \times [FA]} + \frac{1}{[Pb]_{max}} \quad \text{-----(6)}$$

where, [Pb] = Concentration of Pb precipitated with FA per unit Pb treated concentrator
 [Pb]max = Maximum concentration of Pb precipitated with FA per unit Pb treated concentration
 [FA] = Fulvic acid concentration

[FA]95 = Fulvic acid concentration which can precipitate Pb greater than 95%.
 r = regression coefficients with **significant at p<0.01.
 K = Coefficient.
 Pred [Pb]ppt = Maximum concentration of Pb precipitated, predicted from the model

화를 나타낸 것으로 침전형성량은 홀브산의 농도가 낮을 때는 급격히 증가했으나, 홀브산의 농도가 높아지면서 증가폭이 둔화되다가 대부분의 Pb이 홀브산과 침전을 형성하여 포화된 상태를 보여주었다. <표5>는 <Figure 4>의 관계를 식(6)과 같은 흡착 방정식인 Langmuir model을 적용하여 얻은 결과이다. 이 model은 홀브산과 Pb의 침전반응을 매우 유의성있게 (r=0.99**) 설명해 주고 있다. 수용액 중 Pb을 95% 이상 제거할 수 있는 홀브산의 농도 ([FA]95)는 41~ 96 mg/L로서, 이 값은 Pb농도가 증가할수록 감소하여 낮은 농도의 홀브산으로도 Pb를 거의 제거할 수 있었다. 동일한 Pb농도에 대한 홀브산의 침전형성율은 부식산에 비하여 훨씬 높았다. 이와같이, 같은 금속에 대해 유기리간드간의 제거 효율상의 차이를 보이는 것은 이들 리간드의 구조적, 화학적 반응특성상의 차이점에 기인된 듯 하며, 반응하는 중금속의 특성까지도 밀접하게 관련되었다고 사료된다. 홀브산과 침전을 형성할 수 있는 Pb의 단위처리농도당 Pb의 최대농도([Pb]max) 비율은 그 값이 1 보다 크므로, 반응시킨 홀브산의 조건에서 최대로 침전될 수 있는 Pb의 농도(Pred [Pb]ppt)는 실제처리농도보다 높은 것으로 추정되어 <표5>, Pb의 제거에 이용될 수 있는 홀브산의

높은 효율성을 말해주고 있다.

要 約

금속-유기리간드 착염형성반응을 이용한 중금속 제거 방법을 연구하기 위하여, 리간드의 종류 및 농도가 침전형성량에 미치는 영향을 알아 보았다. 부식산의 처리농도 증가는 금속과의 복합체 형성을 통해 Cu, Pb의 제거효율을 높였으나, 부식산의 일정 농도에서 최대의 침전형성을 보였다. 최대의 침전을 형성할 수 있는 부식산의 농도는, Cu의 경우 53~289, Pb의 경우 42~315mgC/L로 비슷한 수준이었으나, 제거 효율은 금속을 200~1000μ M 처리시 Cu가 13~65%인데 반해, Pb은 70~95%로 높았다. 100mg의 부식산으로 제거할 수 있는 최대량은 Cu가 7.5mg(11.8μ mol)이었고, Pb은 34.1mg(16.5μ mol) 정도였다.

홀브산의 농도와 중금속과의 복합체형성의 관계는 Cu는 Freundlich model에, Pb는 Langmuir model에 유의성있게 부합되었다. 홀브산은 용액중의 Pb을 거의 100% 제거할 수 있었으나, Cu의 제

거효율은 13~29%에 불과했다.

중금속 제거효율을 비교해 볼때, 부식산, 홀브산 모두는 Cu보다는 Pb를 효율적으로 제거 하였다. 유기리간드의 종류를 비교해 볼때, Cu의 경우 부식산, Pb의 경우 홀브산에 의한 제거효율이 유의성있게 높았다.

실험결과를 통해, 중금속-리간드 복합체형성반응은 유기리간드의 종류, 농도, 중금속의 종류에 따라 다르며, 복합체 형성 후 분리방법등에 관한 연구 보완이 이뤄진다면, 유기리간드를 이용하여 수용액으로부터 중금속을 제거할 수 있는 가능성은 크다고 사료된다.

參考文獻

1. 金秀生, 金東玟(1986): 廢水處理, 綠苑出版社, 105-326p.
2. 金聖洙, 朴滿, 崔 烜(1991): 天然 Zeolite를 이용한 重金屬 흡착제의 개발, 한국환경농학회지, 10(1), 11-19p.
3. 柳順昊, 徐胤洙(1990): 우리나라 농업용수의 수질과 토양오염 실태, 환경오염과 농업에 관한 국제심포지움, 96-111p
4. 박윤창, 이미영(1990): 맥반석을 이용한 폐수처리 관련 연구, 한국환경과학 연구협의회, 1-34p.
5. Thurman, E.M.(1985): Organic geochemistry of natural waters, Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publ., Boston, MA, USA.
6. Huang, P.M.(1988): Ionic factors affecting aluminum transformations and the impact on soil and environmental science, Adv. Soil Sci. 8:1- 78.
7. Martell, A.E. and Smith, R.M.(1977): Critical stability constants. Vol. 3, Organic ligands, Plenum Press, New York.
8. MacCarthy, P., Clapp, C.E., Malcolm, R.L and Bloom, P.R(1990): Humic Substances in

- Soil and Crop Sciences:Selected Redings, ASA and SSSA, Madison, WI.
9. Kim, J.J. and Shin, O.H. (1987): A study on the characteristics of humic materials extracted from decomposing plant residues.1. Chemical properties of humic acids from plant residues characterized by IR spectra, J. Korean Soc. Soil Sci. Fert. 20:251-259.
10. Stevenson F.J.(1982): Humus Chemistry (Genesis, Composition, Reactions), John Wiley and Sons, 1-373.
11. Schnitzer, M. and Khan S.U.(1978): Soil Organic Matter, Elsevier Scientific Publishing Company, 1-64.
12. Stevenson, F.J. and Chen, Y.(1991): Stability constants of Copper (II)-Humate complexes determined by modified potentiometric titration, Soil Sci. Am. J. 55:1586-1591.
13. Ong, H.L., and Bisque, R.E.(1968): Coagulation of humic colloids by metal ions, Soil Sci. 106:220-224.
14. Khan, S.U. (1974): Adsorption of Bipyridylum herbicides by humic acid, J. Environ. Quality, 3:202-206.
15. 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.
16. Mortvedt, J.J., Giordano, P.M and Lindsay, W.L.(1972): Micronutrients in agriculture, SSSA Inc., Madison, WI, 79-114.
17. Salomons, W., and Forstner, U.(1984): Metals in hydrocycle, Springer -Verlag, New York, 5-62.
18. Ribo, J.M., Yang, J.E. and Huang, P.M. (1989): Luminescent bacteria toxicity assay in the study of mercury speciation, Hydrobiologia 189:155-162.
19. 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.

20. Page, A.L., Miller, R.M. and Keeney, D. R. (1982): Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbial properties. 2nd. ed. ASA and SSSA, Madison, WI.