

Peat-Humin 충전 칼럼을 이용한 수용액 중의 중금속 제거

신현상[†] · 이창훈* · 이요상* · 강기훈**

서울산업대학교 환경공학과 · *한국수자원공사 수자원연구원 · **(주)대림산업 기술연구소

(2005년 2월 21일 접수, 2005년 5월 20일 채택)

Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by a Column Packed with Peat-Humin

Hyun-Snag Shin[†] · Chang-Hoon Lee* · Yo-Snag Lee* · Ki-Hoon Kang**

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology

*Korea Institute of water and Environment, Korea Water Resource Corporation

**Technology Research Institute, Daelim Industrial Cp., Ltd.

ABSTRACT : Peat humin(*p*-Humin) extracted from Canadian *Sphagnum* peat moss was packed in a column and removal of heavy metal ions such as Cd, Cu and Pb from aqueous solution under flow conditions was studied. The metal ions were removed not only from single-element solutions but also from a multi-metal solution. Column kinetics for metal removal were described by the Thomas model. For single-component metal solutions, the maximum adsorption capacities of the *p*-Humin for Pb, Cu and Cd were 138.8, 44.66 and 41.61 mg/g, respectively. The results of multi-component competitive adsorption showed that adsorption affinity was in the order of Pb >> Cu > Cd. The adsorbed metal ions were easily desorbed from the *p*-Humin with 0.05 N HNO₃ solution. It is apparent that 95% of the heavy metal ions were recovered from the saturated column. This investigation provides possibility to clean up heavy-metal contaminated waste waters by using the natural biomass, *p*-Humin as an environmentally friendly and cost-effective new biosorbents.

Key Words : Humin, Adsorption, Cd, Cu, Pb, Thomas Model, Column Experiment

요약 : 본 연구에서는 피트모스(Canadian *Sphagnum* peat moss)로부터 추출한 피트-휴민 (*p*-Humin)입자를 충전한 칼럼의 연속흐름 조건하에서의 중금속 이온(Cd, Cu, Pb)의 흡착 및 탈착효율을 조사하였다. *p*-Humin 충전 칼럼은 단일 성분 및 혼합 중금속 용액 모두에서 높은 중금속 제거효율을 보였으며, 실험 결과는 Thomas 모델식을 적용하여 *p*-Humin의 중금속 흡착특성에 대한 기초 자료를 산출하였다. 단일 성분 중금속 용액을 대상으로 한 실험 결과, *p*-Humin 단위 그래당 Cd, Cu 및 Pb의 최대 흡착량(q_0)은 각각 138.8, 44.66 및 41.61 mg/g으로 나타났다. 혼합 중금속 용액을 대상으로 각 중금속 이온의 경쟁흡착 반응실험 결과, *p*-Humin에 대한 중금속 이온의 친화력 세기는 Pb >> Cu > Cd이었다. 흡착된 금속이온은 0.05 N HNO₃ 용액을 사용하여 쉽게 탈착시켜 회수할 수 있었으며, 회수율은 약 95% 이상을 나타냈다. 본 연구를 통해 *p*-Humin은 친환경적이고 경제적인 생흡착체로서 폐수 중 중금속 이온의 제거에 활용 가능함을 확인하였다.

주제어 : 휴민, 흡착, Cd, Cu, Pb, Thomas 모델, 칼럼실험

1. 서론

중금속에 의한 수질오염은 수 생태계에 대한 직접적인 피해 이외에도 자연 순환과정에 의해 토양과 농작물의 생육에 영향을 미치며 먹이사슬을 통해 동물이나 인체에 중금속이 축적되어 장기적인 피해를 유발한다. 대표적인 중금속으로는 각종 산업폐수에 포함되어 있는 수은(Hg), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 크롬(Cr), 비소(As), 구리(Cu), 아연(Zn) 등이 있으며, 주로 인위적인 오염에 의한 것이다. 이러한 중금속은 농축되는 특성이 있으므로 수중에 미량이 존재하더라도 충분히 제거해야 한다.¹⁾

수중 중금속 물질의 제거 방법으로는 침전, 산화-환원,

전해석출 등의 화학적인 방법과 이온교환, 막분리, 활성탄 흡착 등의 물리적 방법 등이 적용되고 있다. 그러나 이들 방법은 흔히 높은 처리비용과 처리가 난해한 2차 부산물을 발생시키는 단점이 있다.²⁾ 화학적 침전법의 경우 침전에 의한 슬러지의 발생 및 슬러지로부터의 중금속 회수가 어려우며, 이온교환과 막분리법 등은 중금속의 농도가 낮은 폐수의 처리 시 비용 면에서 효율적이지 않을 수 있다. 한편, 자연에서 얻어지는 생체물질(biomass)을 활용한 흡착(adsorption)은 이러한 문제점을 보완하면서 낮은 농도로 존재하는 중금속의 처리 시 비용과 편리성 면에서 효과적인 것으로 알려진다.³⁾ 특히, 비활성 생체물질(dead biomass)을 이용한 생흡착은 처리과정 동안 영양분의 추가투입이나 미생물에 대한 중금속의 독성 등을 고려해야 하는 활성 생체물질(living biomass)에 비하여 활용이 용이하다.⁴⁾ 이러한 생흡착제(biosorbents)의 개발을 위한 비활성 생체물질은 저

[†] Corresponding author
E-mail: hyuns@snut.ac.kr
Tel: 02-970-6625

Fax: 02-971-5776

비용으로 자연에서 다양한 경로를 통해 확보할 수 있으며, 환경적으로도 무해하다.^{4,5)}

자연에서 얻어지는 휴믹물질(humic substances, HS)은 이러한 생흡착제의 개발에 유용한 생체물질로 활용될 수 있다. HS는 동·식물의 부패 잔여물들이 휴믹화(humification)라 불리는 생화학적 과정을 통하여 생성되는 자연산 고분자 물질로서 호소의 퇴적층, 이탄지(peat land), 퇴비(composit pit) 뿐 만 아니라 유기성 하수 슬러지, 축산폐수 등에서도 높은 함량으로 존재하므로 활용가치가 높다.⁶⁾ HS는 분자 내 주요 성분으로 리그닌, 단백질, 셀룰로오스 등을 포함하며, -COOH, alcoholic-OH, phenolic-OH, -NH₂, -SH 등의 다양한 작용기를 가진 다전해질성(polyelectrolyte) 물질이다. 따라서 HS는 높은 산화상태($\geq 2+$)의 중금속이온들과 매우 강한 킬레이트 착화합물(chelate complexes)을 형성하기 때문에 수중에 존재하는 미량의 중금속 제거에 효과를 발휘할 수 있다.⁷⁾ 이러한 HS는 수용액에서의 pH에 따른 용해도에 따라 휴믹산(humic acid, HA), 풀빅산(fulvic acid, FA) 그리고 휴민(humin)으로 분류된다.⁶⁾ 이중 휴민 성분은 산성과 알칼리성의 모든 pH 조건에서 불용성을 띠는 물질로서, HS 중에서 가장 높은 함량을 차지할 뿐 아니라 미생물에 저항성이 강한 안정화된 물질이어서 흡착제로의 활용가능성이 높다. 휴민의 흡착능과 관련하여 Almendros와 Sanz⁸⁾는 휴민의 입자표면은 다공성으로서 높은 비표면적을 나타내며, 공극과 내부 표면이 모두가 흡착에 효과적으로 활용될 수 있음을 제시한 바 있다.⁸⁾

본 저자들은 앞서 높은 휴믹화 과정을 거친 고위이탄인 피트모스(peat moss)로부터 각 성분별 휴믹물질을 분리 추출하여 물질 특성을 규명하였고,⁹⁾ 휴민 성분을 대상으로 회분식 실험을 통해 pH, 반응시간, 중금속/휴민 농도비등의 반응 조건변화에 따른 중금속 이온과의 흡착 특성을 밝힌 바 있다.¹⁰⁾ 그 결과 휴민은 피트모스 전체 유기물 함량의 76%를 차지하고, 카복실기(-COOH)가 주요 금속이온 결합작용기로 작용하며 Pb(II)에 대한 최대 흡착량이 52.6 mg/g으로 상업용 분말 활성탄이나 Bentonite 등에 비해 약 2배 이상의 양호한 흡착능을 가짐을 확인한 바 있다. 이러한 회분식 연구결과를 토대로 본 연구에서는 수처리용 흡착제로서의 보다 실질적인 적용성을 평가하고자 연속흐름 조건하에서의 *p*-Humin의 중금속 흡착특성을 조사하였다. 회분식 처리는 일반적으로 많은 양의 폐수를 처리하는데 한계가 있는 반면, 고정층 칼럼을 사용한 연속식 처리 방식은 흡착질과 피흡착질 사이의 농도구배를 최대한 이용할 수 있으므로 흡착과 탈착의 순환에 효과적이며 흡착제의 흡착능력을 최대한 활용할 수 있어 보다 많은 양의 폐수를 처리하는데 효과적이다.¹¹⁾

본 연구에서는 피트 휴민이 충전된 고정층 칼럼을 사용한 연속흐름 하에서의 중금속 이온(Cd, Cu, Pb)의 흡착 및 탈착실험을 수행하였고, 각 중금속 이온의 파과특성(break-through) 및 모델식의 적용을 통한 *p*-Humin 분자의 중금속 흡착능을 평가하였다. 또한, 삼성분계 혼합 중금속 용액을 대상으로 한 파과실험을 통해 중금속 간의 경쟁흡착 특성

을 조사하였으며, 흡착 중금속에 대한 탈착실험을 통하여 탈착 특성과 회수율 등을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 피트모스-휴민(*p*-Humin)시료

피트모스 시료는 ACADIAN PEAT MOSS Ltd.에서 구입한 캐나다 산 Sphagnum peat moss를 사용하였다. 피트모스로부터 *p*-Humin의 분리는 국제휴믹학회(IHSS)의 표준 절차서에 준하여 용매추출과 알칼리 추출방법을 적용하여 Lipid와 용존 HS 성분(*p*-HA, *p*-FA)을 제거한 후, 0.1 M HF/HCl 용액에서 24시간 동안 교반하여 잔류 무기물 성분을 제거하였다.¹²⁾ 그 결과, 피트모스의 총 유기물 함량은 95.7% (wt/wt)이었으며 *p*-Humin, 76%, *p*-HA, 18%, *p*-FA, 3% 및 Lipid 추출물 2.8%로서 대부분은 *p*-Humin이 차지하고 있어, 피트모스로부터 불용성의 *p*-Humin 흡착제의 다량확보가 가능함을 알 수 있었다. 특히, pH 2 이상의 수용액에서 용해성을 띠어 피트모스 자체를 액상 흡착제로 활용할 경우, 제거효율을 저하시킬 수 있는 용존 HS 성분(HA와 FA)이 21%를 차지하고 있었다. *p*-Humin의 추출·분리 과정 및 중요 물질특성(원소성분비, 작용기, 분자구조 등) 규명 결과는 앞선 논문에 자세히 설명되어 있다.⁹⁾

분리·정제한 *p*-Humin은 칼럼의 충전물로 사용하기에 앞서 0.1 N HCl 용액에서 24시간 정지시켜 분자내 흡착자리를 H⁺ 형태로 바꿔주었다. 잔류 HCl은 증류수 세척액에 AgNO₃를 첨가하여 회백색의 AgCl(s) 침전물이 형성되지 않을 때까지 충분히 세척하여 제거하였다. 세척된 *p*-Humin은 동결건조를 통해 분말상태로 얻었으며, 이 중 체 분리를 통해 32-mesh에서 250-mesh 사이의 일정한 입경 분포(0.5~0.063 mm)를 가진 입자를 흡착실험에 사용하였다.

2.2. 칼럼실험을 위한 중금속 용액의 제조

중금속 이온(Pb, Cu, Cd) 시료용액은 Aldrich Co.로부터 구입한 Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂ · 4H₂O, Cu(NO₃)₂ 형태의 시약을 사용하여 제조하였다. 단일 중금속 흡착실험에 사용된 중금속 시료 용액은 미리 조제한 1,000 ppm의 모 용액을 증류수로 희석하여 제조하였으며, AAS 분석을 통해 결정된 최종 농도는 각각 Cd이 44.57 ppm, Cu가 50.47 ppm 및 Pb이 181.2 ppm이었다. 실험에 사용한 중금속 시료 용액의 농도가 다른 이유는 앞선 회분식 실험 결과 Pb이 Cd와 Cu에 비하여 *p*-Humin과 2~3배 높은 친화력을 가지는 바, 유입수 농도 대비 유출수 농도의 비(C_e/C_0)를 유사하게 조정함으로써 중금속 간의 비교를 용이하게 하기 위함이다. 삼성분계 혼합 중금속 용액의 경우, 중금속 간의 경쟁 흡착 특성 평가를 위하여 각 중금속을 5 mM의 동일한 농도로 혼합하여 모 용액을 제조한 후, 증류수로 10배 희석하여 최종 0.5 mM의 농도로 준비하였다. 용액의 pH는 앞선 회분식 실험 결과를 토대로 최적의 중금속 제거율을 보인 pH 5.0 (± 0.2)로 조절하였다. 실험에 사용한 모든 시약은

분석 급을 정제없이 사용하였으며, 증류수는 탈 이온수(비 저항 = 14 MΩ.cm)를 사용하였다.

2.3. 실험방법 및 장치

중금속 흡착실험을 위한 칼럼은 내경 1.5 cm, 길이 20 cm의 Flex 칼럼을 사용하였으며, p-Humin은 3 g을 충전하였다. 이 때 칼럼의 막힘과 p-Humin의 떠오름을 방지하기 위해 p-Humin 고정층을 중심으로 상층과 하층부에 각각 1~2 mm의 입경을 가진 정제된 모래 3 g씩을 채웠다. p-Humin 충전층의 부피는 15.9 mL이었으며, 본 칼럼의 1 bed volume (BV)에 해당한다. 준비된 중금속 용액시료는 연동식 펌프(peristaltic pump: EW-07520-50, Masterflex)를 이용하여 2.7~2.8 mL/min의 일정한 유속으로 p-Humin 충전 칼럼에 공급하였다. 칼럼을 통과한 유출수는 일정 시간간격으로 채취한 후, 0.45 μm Syringe filter (cellulose acetate)를 이용하여 여과하였으며 여액에 존재하는 중금속 이온의 농도를 원자 흡수분광기(220/FS, Varian)를 사용하여 분석하였다. 모든 파과실험은 모델식의 적용을 통한 해석의 정확성을 기하기 위하여 유입수 대비 유출수의 중금속 농도비(C_e/C_o)가 0.8 이상인 지점까지 실시하였다. 탈착실험은 흡착에 의해 중금속 이온으로 포화된 단일 및 혼합 중금속 용액 실험 칼럼을 대상으로 각각 0.05 N HNO₃을 3.0 mL/min의 유속으로 칼럼에 공급하여 수행 하였다. 유출수내 중금속 농도는 일정시간 별로 채취하여 분석하였다. 모든 흡착 및 탈착실험은 3회 반복하였으며, 구한 결과를 평균하여 나타내었다.

2.4. Thomas Model

p-Humin 충전 칼럼을 사용한 연속흐름 실험을 통해 얻은 결과는 Thomas에 의해 제안된 동역학 모델(Thomas model)을 사용하여 해석하였다.¹³⁾ Thomas model은 생흡착(bio-sorption) 칼럼을 통한 연속흐름에서의 중금속 흡착 제거특성 평가에 널리 적용되고 있으며¹³⁻¹⁷⁾ 이온교환 칼럼의 설계에도 사용되고 있다.¹⁸⁾ 흔히 사용되는 Thomas 식은 원래의 모델 식을 선형화하여 표시한 것으로 다음과 같이 표현되며, 칼럼 실험을 통해 얻은 유출수의 농도-시간 단면도로부터 흡착제의 최대 흡착용량과 흡착속도상수를 산출할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_e} - 1\right) = \frac{kq_o M}{Q} - \frac{k C_o V}{Q} \quad (1)$$

여기서, C_e 는 유출수의 농도(mg/L)이며, C_o 는 유입수의 농도(mg/L), k 는 Thomas 속도 상수(mL/min · mg), q_o 는 흡착제 단위 질량 당 흡착된 최대 흡착질의 량(mg/g), M 은 흡착제의 량(g), V 는 처리수량(mL), Q 는 유속(mL/min)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단일 중금속의 흡착

연속흐름에서 p-Humin 충전 칼럼의 중금속 제거능력 평

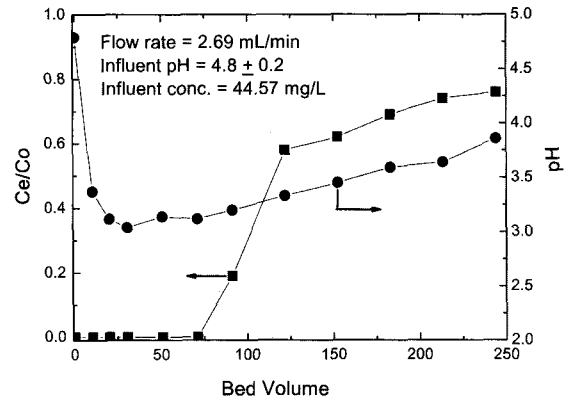


Fig. 1. Breakthrough curve for Cd adsorption on p-Humin.

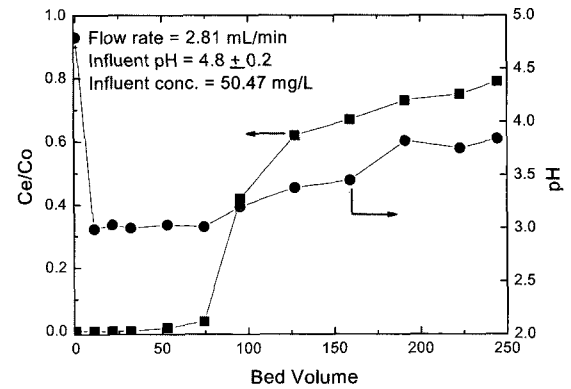


Fig. 2. Breakthrough curve for Cu adsorption on p-Humin.

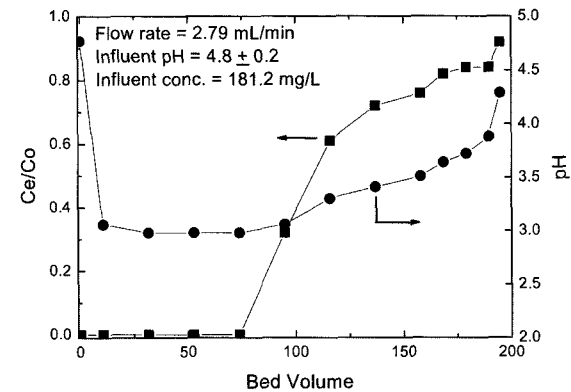


Fig. 3. Breakthrough curve for Pb adsorption on p-Humin.

가를 위하여 Cd, Cu 및 Pb의 중금속 용액을 대상으로 파과실험을 실시하였다. 그 결과로 얻어진 각 중금속 이온의 파과곡선(breakthrough curves)과 유출수의 pH 변화를 각각 Fig. 1~3에 제시하였다. 파과곡선은 유출수의 중금속 농도를 유입수의 BV(bed volume)에 대하여 도시하였다. 여기서 BV는 처리수의 체적을 충전물의 체적으로 나눈 값으로서 본 실험조건에서의 1 BV는 15.9 mL에 해당한다.

Cd($C_o = 44.6$ ppm)의 경우, 유출수의 농도(C_e)는 70 BV까지 0으로 나타났으며, 그 후로 빠르게 증가하다가 125 BV 이후 완만하게 증가하는 양상을 보였다(Fig. 1). 또한, p-Humin 칼럼은 Cd에 대하여 116 BV에 이르기까지 50%

의 제거율($C_e/C_0 = 0.5$)을 유지하였다. Cd의 경우 파괴점에 도달되는 시간(즉, 파괴시간)은 7.5시간이었으며 이 지점까지의 *p*-Humin에 대한 흡착량은 16.67 mg/g이었다. 여기서의 파괴점(breakthrough point)은 제거율(%)이 $C_e/C_0 = 0.05$ 가 되는 지점을 의미한다. Cu($C_0 = 50.5$ ppm)의 경우, 유출수의 농도가 60 BV까지 0으로 나타났으며 그 후로 증가하기 시작하여 108 BV까지 50%의 제거율을 유지하였다(Fig. 2). Cu에 대한 *p*-Humin 충전 칼럼의 파괴시간은 7.3시간으로 17.33 mg/g의 흡착량에 해당하였다. 또한, Pb($C_0 = 181.2$ ppm)의 경우에는 유출수의 농도가 73 BV까지 0으로 나타났으며, 50%의 제거율은 107 BV까지 지속되었다(Fig. 3). Pb 용액의 파괴시간은 7.4시간으로 흡착량은 73.33 mg/g이었으며, Cd와 Cu에 비하여 약 4배 이상 높은 흡착용량을 나타내었다. 이는 앞서 발표한 논문¹⁰⁾의 회분식 실험결과와도 일치하는 것으로서, Pb가 Cd와 Cu에 비하여 *p*-Humin과의 흡착친화도가 높음을 나타낸다.

한편, Fig. 1~3의 모든 파괴곡선은 파괴점을 지나면서 초기에는 빠르게 상승하다가 약 50%의 제거율을 보이는 시점($C_e/C_0 = 0.5$)을 지나면서 소모점($C_e/C_0 = 0.95$)에 이를 때까지 완만하게 증가하는 현상이 관찰되었다. 이는 *p*-Humin의 많은 표면 흡착자리가 이미 포화되었음에도 불구하고 유입되는 중금속 이온이 *p*-Humin 내부의 비활성화된 구역으로 지속적으로 확산되면서 조금씩 유출수로부터 제거되고 있음을 의미한다. 연속흐름 과정에서 유출수의 pH의 변화는 모든 중금속 흡착에 대해 흡착초기에 빠르게 낮아지다가(pH 5 → 2) 파괴시간을 지나면서 초기 pH로 서서히 증가하는 양상을 보였다. 이는 *p*-Humin 분자의 반응자리에 M(II)이온이 결합되면서 H^+ 가 방출되는 양이온 교환반응에 의해 pH가 낮아졌다가 반응 자리가 포화되면서 다시 pH가 증가한 것으로 판단된다.¹⁰⁾

연속흐름에서의 *p*-Humin에 대한 각 중금속의 흡착효율을 보다 정량적으로 비교·해석하기 위하여 파괴곡선의 흡착 실험 결과를 Thomas model에 적용하여 해석하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

각 중금속 이온에 대하여 얻은 직선형의 Thomas plot은 0.82~0.89의 결정계수(r^2)를 보였고, 이로부터 최대 흡착량(q_0 , mg/g)과 속도상수(k , mL/min · mg)를 산출하였다. *p*-Humin 단위 그래프 당 최대 중금속 흡착량(q_0 , mg/g)은 Pb(138.8) >> Cu(44.7) > Cd(41.6)로서 Pb가 Cu와 Cd에 비하여 상대적으로 매우 높게 나타났다. 이는 앞서 수행된 *p*-Humin의 회분식 등은 흡착실험에서의 Langmuir 최대 흡착용량(q_{max})

Table 1. Model equations and parameters obtained by linear regression with the Thomas model for adsorption of Cd, Cu and Pb on *p*-Humin

| Heavy metal | Linear equation | determination coefficient, r^2 | k (mL/mg · min.) | q_0 (mg/g) |
|-------------|----------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------|--------------|
| Cd | $\log(C_e/C_0 - 1) = 7.75 - 2.76 \times 10^{-3} V$ | 0.82 | 0.17 | 41.6 |
| Cu | $\log(C_e/C_0 - 1) = 5.91 - 2.22 \times 10^{-3} V$ | 0.88 | 0.12 | 44.7 |
| Pb | $\log(C_e/C_0 - 1) = 8.51 - 3.72 \times 10^{-3} V$ | 0.89 | 0.06 | 138.8 |

을 비교한 결과와도 일치한다.¹⁰⁾ 또한, 연속흐름 조건하에서 얻어진 *p*-Humin의 최대 중금속 흡착량(mg/g)은 회분식 실험 결과에서 보다 Pb의 경우 2.6배, Cd와 Cu는 약 3.1배 정도 높은 값을 보였다. 이는 연속흐름방식에서는 용액 내 용질과 흡착된 용질의 농도 구배를 극대화함으로써 흡착제의 흡착능력을 최대한 활용할 수 있기 때문이며,¹¹⁾ *p*-Humin의 경우 회분식에 비해 연속흐름 방식에서 약 2.8배 정도의 높은 중금속 제거효율을 얻을 수 있음을 제시한다. 본 연구를 통하여 도출된 피트-휴민의 중금속 흡착능 결과를 문헌에 제시된 타 생흡착제의 칼럼 실험결과와 비교하여 Table 2에 제시하였다. *p*-Humin은 타 흡착제와 비교하여 양호한 흡착능을 가짐을 알 수 있었다. Pb의 경우, 중금속 제거를 위한 생흡착제로서 널리 연구되는 Fungal biomass (*A. niger*, *R. nigricans*)와의 비교시 첨가물질(matrix)의 양을 고려하더라도 *p*-Humin이 약 4-5배 더 높은 흡착능을 가짐을 알 수 있으며, 간단한 산 처리 과정만을 거친 피트(peat) 물질 자체에 비하여도 Cd와 Cu의 흡착능이 약 2배 정도 높음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 앞서 회분식 실험을 통해 얻어진 최대 흡착량(q_{max})의 비교결과와도 유사한 경향으로서 중금속 제거를 위한 생흡착제로서의 *p*-Humin의 효용성을 나타낸다.¹⁰⁾

한편, Thomas 속도상수(k , mL/min · mg)의 경우, 흡착량은 달리 Cd와 Cu가 각각 0.17와 0.12로서 Pb(0.06)에 비하여 높게 나타났다. 이러한 결과는 Thomas model에 의한 흡착 결과의 일반적인 해석결과와 일치되는 것으로 흡착량과 속도상수는 반비례의 관계를 가짐을 알 수 있다. Zümriye와 Ferda²⁵⁾는 연속흐름 하에서 활성 슬러지에 의한 폐놀의 생흡착 실험을 통해 유속이 증가할수록 속도상수가 증가하고 최대 흡착량은 감소하며, 주입 농도가 증가할수록 최대 흡착량이 증가하고 속도상수는 감소하는 관계를 입증한 바 있다.²⁵⁾ 따라서 *p*-Humin에 대한 최대 흡착량과 속도상수의 관계도 이러한 문헌의 결과와 잘 부합됨을 알 수 있다.

Table 2. Comparison of metal adsorption capacities of *p*-Humin with other natural biomass obtained from a fixed-bed column experiment

| Adsorbent | Adsorbent capacity (mg/g) | | | Reference |
|------------------------------------|---------------------------|------|-------|------------|
| | Cd | Cu | Pb | |
| <i>p</i> -Humin | 41.6 | 44.7 | 138.8 | This study |
| Peat | 23.0 | 21.3 | - | 19 > |
| <i>A. niger</i> ^a | 3.6 | 2.9 | 10.1 | 16 > |
| <i>R. nigricans</i> ^a | - | - | 13.0 | 20 > |
| <i>C. echinulate</i> ^b | - | 20 | 45 | 21 > |
| <i>A. nodosum</i> ^c | 30 | - | - | 22 > |
| <i>U. reticulata</i> ^c | - | 55.7 | - | 23 > |
| <i>S. Filipendula</i> ^d | - | 38.2 | - | 24 > |

^aderived from immobilized fungal biomass and the metal adsorption capacity is in terms of biomass, where the matrix contains approximately two-third biomass

^{b-d}derived from fungal species isolated polluted watercourse, from a marine alga and from a raw seaweed, respectively

3.2. 혼합 중금속의 흡착

실제 처리 수에는 여러 종류의 중금속 이온이 혼합되어 있을 수 있으며 금속이온 간의 경쟁흡착으로 인해 단일 중금속이온 흡착에서와는 다른 흡착 특성을 보일 수 있다. 유입 농도 차에 의한 영향을 배제하면서 중금속이온의 경쟁 흡착 반응 특성을 조사하기 위하여 각각 0.5 mM의 Cd, Cu, Pb를 포함하는 혼합용액(pH 5.0)을 제조하여 파과실험을 수행하였다. 0.5 mM은 Cd, Cu, Pb에 대하여 각각 56, 32, 103.5 ppm에 해당한다.

Fig. 4는 혼합 용액에 대하여 얻어진 각 중금속 이온의 파과곡선을 나타낸 것이다. 각 중금속 이온에 대한 파과점 ($C_e/C_o = 0.05$)은 Cd(12 BV) < Cu(21 BV) << Pb(112 BV)의 순으로 나타났다. 파과점까지의 Cd, Cu, Pb의 흡착량 (mg/g)은 각각 3.56, 3.61, 61.44 이었다. 이상의 결과를 단일 중금속 용액에서의 흡착량(mg/g) 결과와 비교하였을 때, Cu와 Cd의 경우 단일 중금속 용액실험에서와 비교해 각각 17.33 → 3.61 mg/g, 16.10 → 3.56 mg/g으로 흡착량이 크게 낮아진 반면, *p*-Humin과 강한 친화력을 보이는 Pb의 경우 73.33 mg/g에서 61.44 mg/g으로 상대적으로 낮은 감소 폭을 보였다. 이러한 결과는 *p*-Humin에 대하여 높은 친화력을 가진 Pb와의 경쟁반응으로 인해 Cu와 Cd가 흡착자리와 안정한 결합을 이루지 못하였기 때문으로 사료된다. 이러한 경쟁반응 특성은 Fig. 4에 도시된 각 중금속의 파과곡선 형태에 대한 비교를 통해 더욱 명확히 설명할 수 있다.

Cd의 경우, 파과점(12 BV) 이후 유출수 농도가 급상승하여 약 30 BV를 지나면서부터는 유출수 농도가 초기 유입농도를 초과($C_e/C_o > 1.0$)하는 영역이 관찰되었으며, 40 BV를 기점으로 재흡착이 일어나면서 160 BV 이후 평형상태에 도달되는 것을 볼 수 있다. 반면, Pb에서는 단일 중금속 용액에서와 유사한 형태의 파과곡선을 보이며 약 300 BV까지 흡착이 지속되었다. Cu의 경우에는, Cd에서와 같은 유입농도의 초과 영역이 나타나지는 않았으나, 파과점 이후 유출수 농도가 빠르게 상승하고 약 85 BV 이후부터는 흡·탈착이 일어나지 않는 평형상태에 도달하였다. 이

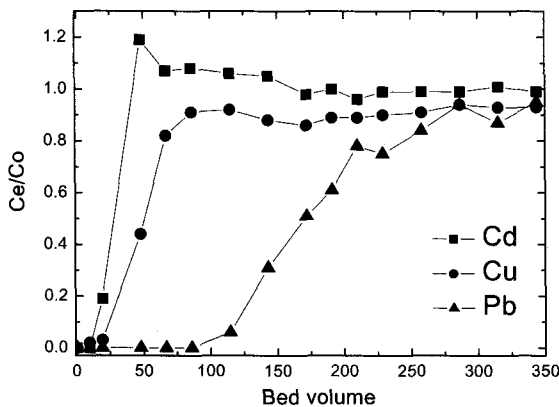


Fig. 4. Breakthrough curves for Cd, Cu and Pb adsorption by *p*-Humin from a multi-metals containing 0.1 mM of each metal (flow rate = 2.55 mL/min and pH = 4.8).

중 Pb와의 경쟁반응으로 인해 치환되어 나타나는 현상으로 사료되며 Cu는 Cd에 비해 상대적으로 그 영향이 적다.

이상의 경쟁반응 실험결과도 Thomas model에 적용하여 해석하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Cd 파과곡선의 경우 경쟁치환 반응 영역 ($C_e/C_o > 1.0$)의 영향으로 Thomas 모델식의 적용이 불가능하였다. Cu와 Pb의 경우, Thomas 모델에 의한 해석 결과 *p*-Humin 단위 그래프 당 최대 중금속 흡착량(q_o , mg/g)은 각각 20.8(Cu)과 106.1(Pb)로 나타났으며, 단일 중금속용액에서의 최대 흡착량 값과 비교했을 때 Cu가 2.2배로 Pb(1.3배)에 비하여 감소 폭이 크게 나타났다. Pb에서의 흡착량 감소는 Cu, Cd와의 경쟁반응에 의한 영향이 외에도 단일 중금속과 혼합 중금속 용액에 대하여 사용한 유입농도의 차(181.6 vs 103.5 ppm)에 의한 영향이 있을 것으로 사료된다. Volesky와 Prasetyo¹¹⁾는 유입 농도별 생흡착체(e.g., marine algae)를 대상으로 한 흡착 실험을 통해 동일 조건에서 유입 농도가 높을수록 피흡착질 표면과 용액 층 사이의 흡착질 농도 구배효과의 상승으로 인해 흡착량이 다소 증가하는 경향이 있음을 보고한 바 있다.

결과적으로 중금속에 대한 *p*-Humin 흡착제의 흡착능은 Pb >> Cu > Cd의 순으로 요약될 수 있으며, 그 이유는 배위화학(coordination chemistry)에서의 Hard-Soft, Acid-Base 개념 (Irving-Williams series: Hard acid는 Hard base와 Soft acid는 Soft base와 높은 착화합 친화도를 가짐)에 의한 상대적 친화력 차이로 설명할 수 있다.²⁶⁾ 앞선 연구 결과 *p*-Humin 분자의 주요 결합자리로 밝혀진 카르복실기(-COOH)는 Hard base로 분류되며 Hard acid에 가까운 Pb^{2+} 및 Cu^{2+} 반응성이 Soft acid인 Cd^{2+} 에 비하여 높은 친화력을 가지기 때문이다. 이러한 사실은 벤조산(Φ -COOH)과 각 중금속이온과의 안정도 상수(log K at 25°C, 이온강도 = 0.1 M) 값의 비교를 통하여도 확인할 수 있다 (e.g., log K = 2.0(Pb), 1.6(Cu), Cd(1.4)).²⁷⁾

3.3. 단일 · 혼합 중금속 이온의 탈착

흡착실험이 종료된 후 *p*-Humin이 충전된 칼럼으로부터 흡착 중금속이온의 회수율을 평가하기 위하여 탈리액으로 0.05 N HNO₃를 사용한 탈착실험을 수행하였다. Fig. 5와 Fig. 6은 각각 단일 중금속 용액 및 혼합 중금속 용액에 대한 실험 결과를 탈리액 BV에 대한 유출수의 중금속 농도 관계로 표시하여 도시한 것이다.

Table 3. Model equations and parameters obtained by linear regression with the Thomas model for adsorption of mixed metal ions on *p*-Humin

| Heavy metal | Linear equation | determination coefficient, r^2 | k (mL/mg · min.) | q_o (mg/g) |
|-----------------|----------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------|--------------|
| Cd ^a | - | - | - | - |
| Cu | $\log(C_e/C_o - 1) = 2.11 - 1.08 \times 10^{-3} V$ | 0.54 | 0.09 | 20.8 |
| Pb | $\log(C_e/C_o - 1) = 7.41 - 2.03 \times 10^{-3} V$ | 0.90 | 0.06 | 106.1 |

^amodel parameters estimated do not statistically significant

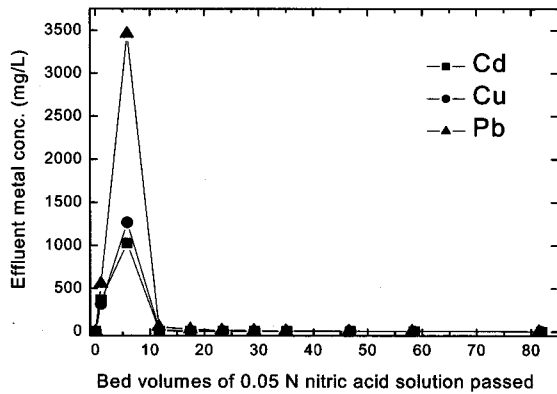


Fig. 5. Elution curves for single metal Cd, Cu and Pb loaded columns using 0.05 N HNO₃ solution.

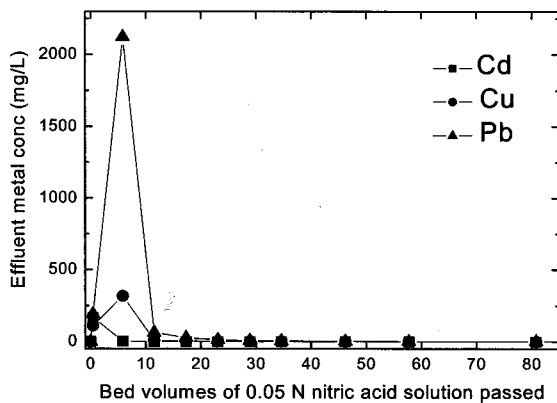


Fig. 6. Elution curves for multi-metal Cd-Cu-Pb loaded column using 0.05 N HNO₃ solution.

그림에서 볼 수 있듯이, 단일 및 혼합 중금속 용액 모두에서 흡착 중금속이온이 *p*-Humin으로부터 쉽게 탈착되며, 흡착 중금속 이온에 대한 H⁺ 이온의 강한 교환 능력으로 인해 초기 5 BV에서 가장 높은 탈착을 나타냈다. 단일 중금속 용액의 경우 약 15 BV 이후 유출수의 중금속 이온의 농도가 2~30 ppm 이하로 떨어지며, 1 ppm 이하로 낮추는 데에는 Pb가 65 BV로 Cu(35 BV)와 Cd(16 BV)보다 더 많은 탈리액이 소모되었다. 이는 Pb가 Cu와 Cd보다 *p*-Humin과의 친화력이 커서 낮은 농도에서 더 천천히 탈착되었기 때문이다. 각 중금속 이온에 대한 회수율 평가 결과, 총 유입농도의 95% 이상이 회수되었으며, 이는 *p*-Humin 충전 칼럼의 재사용 가능성을 나타낸다. 혼합 중금속 용액의 경우에서도 단일 중금속 용액에서의 탈착과 유사한 경향을 나타냈으며, 유출수의 중금속 농도를 1 ppm 이하로 떨어뜨리는데 소요된 탈리액은 Cd에서 10 BV으로서 Cu(32 BV)와 Pb(75 BV)보다 빠른 탈착을 보였다. 한편, 0.05 N HNO₃ 탈리액에 의한 *p*-Humin 입자의 변형가능성을 확인하기 위하여 탈리액의 UV 스펙트럼(300~800 nm)을 분석한 결과, *p*-Humin 입자의 산 마모로 인해 발생할 수 있는 용출될 수 있는 휴믹 분자의 특성 피크를 관찰할 수 없었다. 이로부터 0.05 N HNO₃ 탈리액이 *p*-Humin 입자의 물리적 특성에 영향을 주지 않음을 확인하였다.

4. 결론

연속흐름 조건하에서 단일 및 혼합 중금속 용액을 대상으로 *p*-Humin 충전 칼럼의 파과특성 및 회수율을 평가한 결과, 폐수 중 중금속 이온의 흡착 제거를 위한 수 처리제로서 *p*-Humin의 활용 가능성을 밝힐 수 있었다. 또한, *p*-Humin의 중금속 흡착능과 경쟁흡착 반응 특성 및 재생효율 등의 실제 활용에 필요한 기초 자료를 확보하였다. 주요 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) Cd(*C*₀ = 44.6 ppm), Cu(*C*₀ = 50.5 ppm), Pb(*C*₀ = 181.2 ppm)의 단일 중금속 용액을 대상으로 수행한 파과실험 결과, 각 중금속 이온에 대한 파과점(*C*_e/*C*₀ = 0.05)은 각각 70, 60, 73 BV이며, 파과점까지의 흡착량(mg/g)은 각각 16.67, 17.33, 73.33이었다. 파과실험 결과는 연속흐름에서 생흡착제의 중금속 흡착특성 평가에 널리 적용되는 Thomas 모델에 부합되었으며, 모델 식의 적용을 통해 도출한 *p*-Humin의 최대 중금속 흡착량 (*q*₀, mg/g)은 Pb(138.8) >> Cu(44.66) > Cd(41.61)의 순이었다. 이러한 중금속 흡착량은 기존 문헌에 연구된 타 생흡착제에 비하여 매우 높은 수치로서 *p*-Humin의 중금속 흡착능이 상대적으로 우수함을 확인하였다.

2) 동일한 농도(*C*₀ = 0.5 mM)로 혼합한 중금속(Cd-Cu-Pb) 용액에 대하여 얻은 파과곡선의 특징 및 각 중금속 이온의 흡착량 결과를 단일 중금속 용액에서의 결과와 비교함으로써 경쟁흡착 반응 특성을 규명하였다. 혼합 용액의 각 중금속 이온에 대한 파과점에서의 흡착량(mg/g)은 각각 Pb-61.44, Cd-3.61, Cu-3.56로서, Pb에 비해 Cu와 Cd에서 경쟁반응으로 인한 흡착량 감소 효과가 약 4배 정도 크게 나타났다. 결과적으로 *p*-Humin에 대한 중금속의 흡착 친화력은 Pb >> Cu > Cd의 순이며, 이는 *p*-Humin 분자 내 주요 결합자리인 카르복실기(-COOH)와의 반응에 의한 결과임을 알 수 있다.

3) 탈리액으로 0.05 M HNO₃를 사용한 흡착 중금속 이온의 탈착실험 결과, 단일 및 혼합 중금속 용액 모두 초기 5 BV에서 가장 높은 탈착율을 보였으며, 약 16 BV의 탈리액 통과로 흡착된 중금속의 95% 이상을 회수할 수 있었다. 유출수의 중금속 농도가 1 ppm 이하로 떨어지는 시점을 기준으로 탈리 순서는 Cd → Cu → Pb로서 친화력이 높을수록 느리게 탈리됨을 확인하였다.

사사

본 연구는 한국학술진흥재단의 연구지원(과제번호 KRF-2003-003-D00203)으로 이루어진바, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Thornton, I., Applied Environmental Geochemistry, Academic Press Inc.(London) LTD., pp. 435~459(1983).

2. Casey, T. J., Unit Treatment Processes in Water and Wastewater Engineering, John Wiley and Sons Ltd., England, pp. 113~124(1997).
3. Volesky, B., "Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century," *Hydrometallurgy*, **59**, 203~216(2001).
4. Spiniti, M., Zhuang, H., and Trujillo, E. M., "Evaluation of immobilized biomass beads for removing heavy metals from wastewaters," *Water Environ. Res.*, **67**, 943~954(1995).
5. Ho, Y. S., Adsorption of Heavy Metals from Waste Streams by Natural Materials, Ph.D Thesis, The University of Birmingham, UK(1995).
6. Aiken, G. R., MaKnight, D. M., and Wershaw, R. L. (eds.), Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization, John Wiley and Sons, USA, pp. 1~12(1985).
7. Stevenson, F. J., Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, John Wiley & Sons, New York, pp. 264~284(1982).
8. Almendros, G. and Sanz, J., "Structural study on the soil humin fraction-boron trifluoride-methanol transesterification of soil humic preparations," *Soil Biol. Biochem.*, **23**, 1147~1154(1991).
9. Lee, C. H., Shin, H. S., and Kang K. H., "Spectroscopic and chemical characterization of peat moss and its different humic fractions (Humin, Humic acid, Fulvic acid)," *J. KOSSGE*, **9**(4), 42~51(2004).
10. Lee, C. H. and Shin, H. S., "Adsorption study of humin from peat moss with Cd(II), Cu(II) and Pb(II) in aqueous solution," *J. KSSE*, **26**(10), 1079~1085(2004).
11. Volesky, B. and Prasetyo, I., "Cadmium removal in a biosorption column," *Biotechnol. Bioeng.*, **43**, 1010~1015(1994).
12. MacCarthy, P., "A proposal to establish a reference collection of humic materials from inter-laboratory comparisons," *Geoderma*, **16**, 179~181(1995).
13. Thomas, H. G., "Chromatography: a problem in kinetics," *Acad. Sci.*, **49**, 161~182(1948).
14. Kapoor, A. and Viraraghavan, T., "Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode," *Water Res.*, **32**, 1968~1977(1998).
15. Guangyu, Y. and Viraraghavan, T., "Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass," *Bioresour. Technol.*, **78**, 243~249(2001).
16. Rao, J. R. and Viraraghavan, T., "Biosorption of phenol from a aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass," *Bioresour. Technol.*, **85**, 165~171(2002).
17. Johnson, P. D., Watson, M. A., Brown, J., "Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater," *Waste Manage.*, **22**, 471~480(2002).
18. Raynolds, T. D. and Richards, P. A., "Unit operations and processes in environmental engineering," 2nd edition, PWS, Boston, USA(1996).
19. Ko, D. C. K., Forter, J. F., and McKay, G., "Fixed bed studies for the sorption of metal ions onto peat," *Trans IChemE, Part B*, **81**, 73~87(2003).
20. Holan, Z. R. and Volesky, B., "Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **53**, 133~146(1995).
21. Sayed, M. and Morsey, E., "Cunninghamella echinulate a new biosorbent of metal ions from polluted water in Egypt," *Mycologia*, **96**(6), 1183~1189(2004).
22. Volesky, B. and Prasetyo, I., "Cadmium removal in a biosorption column," *Biotechnol. Bioeng.*, **43**(11), 1010~1015(2004).
23. Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., "Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in packed column," *Chemosphere, in press*(2005. 01).
24. Volesky, B., Weber, J., Park, J. M., "Continuous-flow metal biosorption in a regenerable Sargassum column," *Water. Res.*, **37**, 297~306(2003).
25. Zümriye, A. and Ferda G., "Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves," *Process Biochem.*, **39**, 599~613(2004).
26. Huheey, J. E., Inorganic Chemistry, 3rd.: Principals of Structure and Reactivity, Harper International Si Edition, pp. 312~320(1983).
27. Martell, A. E. and Smith R. M, Critical Stability Constants, Vol. 3: Other Organic Ligands, Plenum Press, New York, USA, pp. 16(1989).