DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
Vol. 12, Number 4, 1968
Printed in Republic of Korea

土炭 흄酸의 性狀 및 應用에 關한 硏究(I)

흄酸의 溶出 및 그 條件에 따른 흄酸性狀의 變異

漢陽大學校 工科大學

金 源 澤

(1968. 6. 22. 受理)

Studies on the Characteristics of Humic Acid and its Utilizations (I)

Preparation Conditions of Humic Acids from Peat and their Effects on the Characteristics of Humic Acid

by

WON TAIK KIM

Technical College, Hanyang University, Seoul

(Received June 22, 1968)

ABSTRACT

On the extraction of humic acid from peat, the optimum conditions were studied and the effects of them on the characteristics of humic acid were also examined by means of infrared spectroscopy.

1. Pretreatment of peat with diluted 6—8% HCl solution for 5 hrs. prior to extraction with alcohol-benzol azeotropic mixture have resulted the better yield of humic acid. The water soluble Na-humates were obtained by the subsequent extraction with one hundred times quantity of caustic soda solution for 1hr. at 90°C. Thus the pure humic acids have been yielded approximately 40% (by wt.) from the raw peat.
2. In characteristics of humic acid, the chemical structure, mainly the contents of such functional groups as -COOH, -OH (phenol type), $-CH_2CO-$, $-CH_2\cdot O\cdot CH_2-$ and aromatic rings were varied according to the concentration of alkaline solution, temperature and time when the humic acids were extracted with alkali.

緖 論

흄酸을 炭類로부터 溶出하는데 關해서는 많은 硏究[(1)~(4),(6)]가 있다. 이들을 要約하면 除去가 困難한 無機不純物이 混入되지 않도록 稀酸으로 處理한다음 有機溶劑로 resin과 wax分을 溶出 除去하는 等의 前處理를 하고 適當한 藥品으로 흄酸을 溶出하는 것이 가장 効果的인 方法으로 되어 있다.

前處理工程中 resin과 wax分 除去를 爲한 有機溶劑로서는 benzene, alcohol等이 主로 利用되고 있어서 別로 問題가 안되나 酸處理에 關해서는 至今까지의 發表에 있어서 未及한 點이 있다. 卽 稀酸處理에서 主로

提案되고 있는 것은 稀鹽化水素酸處理인데 그 濃度는 2%, 5% 或은 1~10% 濃度의 것을 數日間 室溫下에서 或은 短時間 沸騰處理하는 方法等이 報告되고 있으나 酸의 濃度等에 關한 最適條件이 具體的으로 發表된 것은 없다.

흄酸 溶出用試藥으로서는 NaOH, KOH, 알칼리炭酸鹽, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot Na$, NaF, hexamethylene tetramine, Na-salicylate, Na-oxalate, Na-phosphate 等의 水溶液, 암모니아水, 피리딘等 많은 藥品이 利用될 수 있는데 著者의 實驗結果로서는 NaOH, KOH 以外의 것은 溶出能이 낮았다.

흄酸은 알칼리水溶液中에서 變化를 잘 하며 따라서 알칼리의 濃度가 짙다든가 溫度가 높을때는 容易하게 分解된다고 해서 짙은 알칼리를 高溫에서 長時間 使用하는것을 避하도록 말하고 있으나 具體的인 變化內容에 關해서는 亦是 言及된 것이 없다.

本實驗에서는 흄酸을 最高收率로 얻기 爲한 土炭의 鹽化水素酸 및 溶劑에 依한 前處理 最適條件을 究明하고 水酸化나트륨水溶液에 依한 溶出條件의 差異가 (알칼리濃度, 溶出時間, 溫度 및 壓力) 흄酸의 性狀變異에 미치는 影響을 IR-spectroscopy 에 依해서 定性的으로 檢討했다.

또한 흄酸은 oligomer 라고 불수 있는 着色된 膠質性物質로서 沈澱, 分離, 洗滌, 乾燥等의 操作이 困難하고 時間이 많이 걸려서 迅速正確한 定量을 한다는것이 難題인데 至今까지 提案된 1) 重量法, 2) 遠心分離法, 3)比色法, 4) 過망간酸칼륨水溶液에 依한 酸化滴定法, 5) 中和滴定法, 6) 炭酸칼슘等 中性鹽分解物定量法 等을 比較해 보았든바 遠心分離法이 가장 簡便하고 短時間의 操作으로 比較的 正確한 結果를 얻을수 있었다는 것을 알고 本實驗에 있어서 이方法을 利用했다.

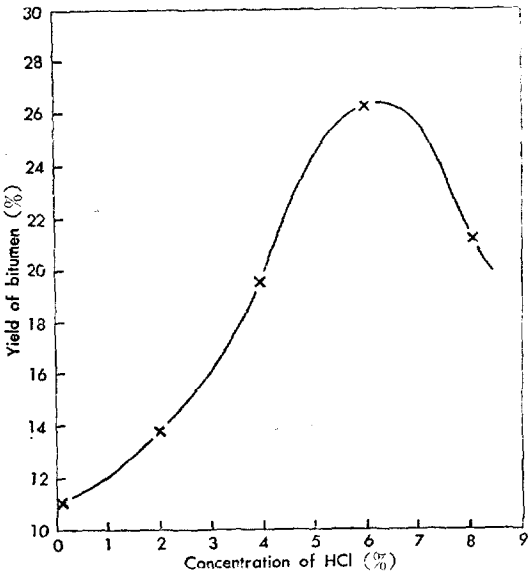

Figure 1. Effect of acid concentration on the extraction of bitumen from peat

實 驗

1. 試 料

本實驗에서 使用한 모든 試料는 全北益山郡黃登面產의 氣乾土炭(水分含量 約 7.03%)을 粉碎한것을 100 mesh screen 으로 걸른 것이다.

2. 實驗方法

1) 稀鹽化水素酸 및 溶劑抽出에 依한 前處理

試料 30g 當 2~8% 稀鹽化水素酸 各 300ml 를 添加, 5時間씩 끓이고 이것을 酸性을 나타내지 않을때까지 水洗乾燥한 後 다음의 resin 및 wax 分抽出을 했다.

Resin 및 wax 分抽出은 alcohol-benzene 共沸混合物을 溶劑로해서 Soxhlet extractor 를 使用, 溶劑가 無色이 될때까지 抽出했다.

2) 흄酸溶出

上記前處理를 끝내고 乾燥시킨 檢體 3g 을 精秤하고 1~5% NaOH 水溶液 300ml 를 添加, 30~90°C 에서 0.5~4 時間 攪拌下에(25 r. p. m.) 溶出했다. 加壓實驗에서는 檢體 3g 을 精秤한다음 NaOH 水溶液을 300 ml 넣고 加熱, 約 40 分 걸려 95psi(155°C)에 이른後 30 分間 維持한다음 自然放置해서 常壓으로 내렸다.

3) 흄酸의 精製

알칼리溶出로 얻은 水溶液에다 5% 鹽化水素酸을 少量씩 沈澱物이 안생길때까지 添加한 다음 遊離된 흄酸

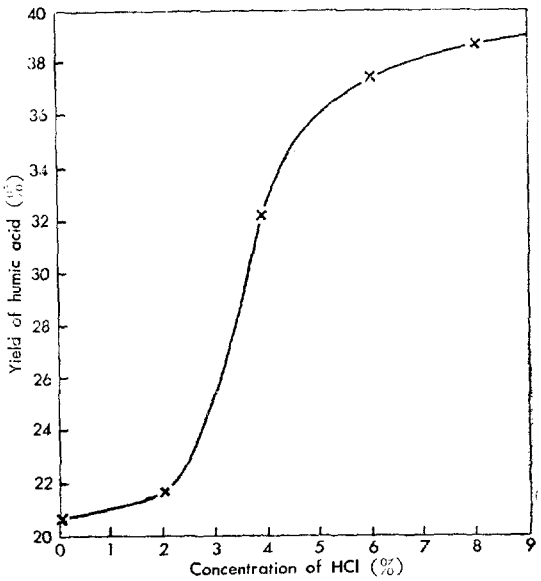

Figure 2. Effect of acid concentration on the yield of humic acid from peat

을 放置 沈澱시켜서 上澄液을 傾斜해 버리고 흄酸이 解膠를 일으키게 될때까지 數次 蒸溜水를 써서 傾斜法으로 씻는다. 다음에 解膠狀 흄酸을 cellophane 紙袋內에 넣고 잘 封한 것을 蒸溜水를 넣은 水槽中에 懸垂시키고 隨時로 攪拌하면서 4時間 間隙으로 蒸溜水를 갈아준다. 이 操作으로 염화이온이 檢出안될 때까지 透析을 反復한다.

4) 흄酸의 定量法

上記와같이 해서 얻은 cellophane 紙袋內의 흄酸懸濁液을 500m*l* 容 메스플라스크에 옮겨서 全體容積을 蒸溜水로 500m*l* 가 되도록 했다. 다음에 이것을 20m*l* 씩 눈금을 넣은 沈澱用遠心分離管에 옮겨 5,000 rpm 으로 20 分間 돌리고 沈澱된 흄酸의 容積으로부터 V=0.0233 W+0.03(樋口 氏가 提案한 實驗式, V; 흄酸의 容積 c.c., W; 흄酸의 重量 g)에 依해서 換算했다. (Centrifuge 는 horizontal type 로서 水平時의 rotor center 로부터 mess-tube bottom 까지의 距離는 14cm 이었다)

5) IR spectrum 의 測定

試料 3.0mg 을 KBr 0.3g 와같이 粉碎하고 直徑 13 mm 두께 1mm 의 tablet 로 加壓成型한 것에 對해서 測定했다. 本實驗에서 標準用 KBr tablet 는 使用하지 안했다.

結果 및 考察

1. 稀鹽化水素 및 溶劑 前處理効果

非鹽化水素酸處理 및 2~8% 鹽化水素酸處理後의 alcohol-benzene 共沸混合物에 依한 resin 및 wax 分 抽出量은 Fig. 1 과 같으며 非鹽化水素處理 및 2~8% 鹽化水素酸處理한 各檢體를 alcohol-benzene 共沸混合物에 依해서 resin 및 wax 分 抽出除去를 한 다음 흄酸을 溶出 定量의 結果는 Fig. 2 와 같다.

本實驗結果를 考察해볼때 至今까지의 報文하고는 달리 最適酸濃度가 있다는 것을 알 수 있다. 卽 粉末土炭의 10 倍量의 6~8% 鹽化水素酸에 依한 5時間 加熱處理時 最高收率의 흄酸을 얻을수 있었다.

2. 흄酸의 溶出條件(알칼리濃度, 溫度, 時間 및 壓力)

上記實驗結果 前處理用 鹽化水素酸의 最適濃度는 6~8% 이므로 試料를 6% 鹽化水素酸處理와 alcohol-benzene 共沸混合物에 依한 抽出을 한後 水洗乾燥한것을 흄酸溶出用 試料로 했다. 水酸化나트륨水溶液濃度(1~5%), 溶出溫度(30~90°C), 溶出時間(0.5~4 時間)에 따른 흄酸의 收率은 Table 1 과 같다.

Autoclave 를 利用한 加壓下의 溶出實驗은 試料土炭의 約 100 倍量의 1% 水酸化나트륨水溶液을 넣고 實施할때 約 53.4% 의 收率로 흄酸을 얻었다.

本實驗結果를 考察해 볼때 흄酸의 收率이 알칼리의 濃度나 溶出時間보다는 溶出溫度의 影響을 가장 많이 받는다는 것을 알수 있다. 1% 水酸化나트륨水溶液을 粉末土炭量의 100 倍量을 써서 0.5~1 時間 90°C 에서 加熱溶出할때 最高溶出量 約 40% 를 내고 있다. 溶出溫度가 높을때는(90°C) 溶出時間이 길수록 收率이 減少되고 있는데 이는 흄酸이 알칼리性水溶液에서 加水分

Table 1. Yield of humic acid

Alkali(%)	Temp. (°C)	Time(hr) 0.5	1	2	3	4
1% NaOH aq.	30	8.3(%)	9.0(%)	10.4(%)	11.5(%)	12.7(%)
	50	13.0	13.8	18.4	20.3	20.8
	70	22.4	23.7	22.0	23.0	23.5
	90	30.5	39.2	37.0	35.2	34.8
2% NaOH aq.	30	8.8	9.7	10.8	12.7	13.5
	50	17.5	18.0	21.3	24.7	24.8
	70	24.2	25.2	29.0	30.5	32.8
	90	28.2	36.1	35.0	34.9	34.9
3% NaOH aq.	30	10.0	10.6	12.4	13.0	13.8
	50	18.2	20.1	23.1	25.0	25.3
	70	24.8	27.6	30.8	30.7	32.2
	90	28.1	35.5	35.6	34.6	34.2
4% NaOH aq.	30	11.8	12.5	12.7	13.4	13.5
	50	18.4	19.8	24.6	25.7	25.6
	70	24.3	27.3	30.5	30.7	32.0
	90	31.0	35.5	35.4	34.8	34.4
5% NaOH aq.	30	11.9	12.7	13.0	13.6	13.8
	50	19.0	19.8	24.7	26.0	26.2
	70	24.1	28.1	30.8	31.7	33.0
	90	31.2	35.6	35.4	34.6	34.5

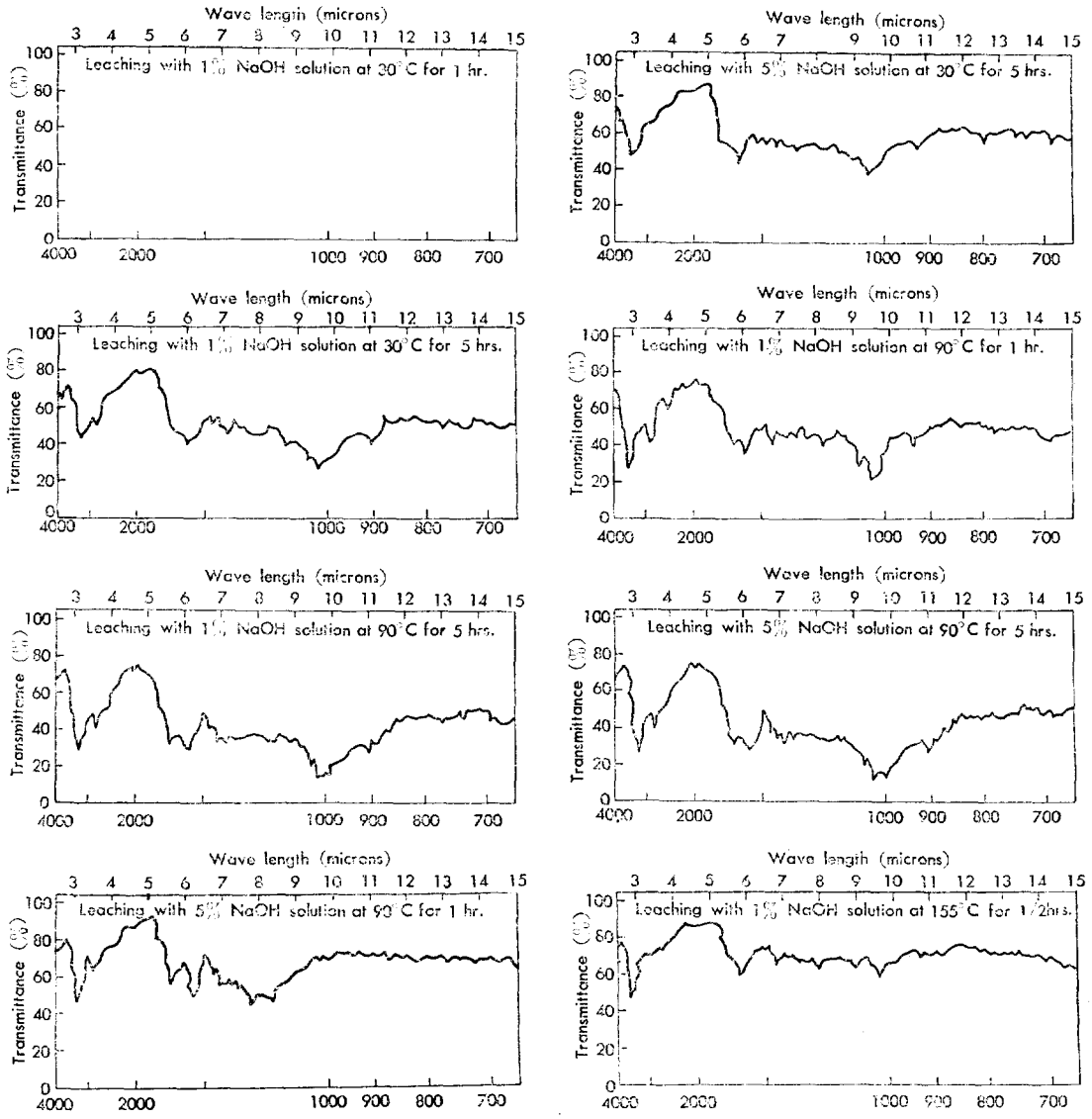

Figure 3. Infrared spectra of humic acids prepared by leaching with aqueous sodium hydroxide solution under the various conditions (Autoclaving at 95 psi)

解를 일으켜서 可溶性 低分子質을 一部 잃게 되는 까닭이 아닌가 생각된다.

加壓下에서는 高收率이 되지만 다음項에서 言及하는 바와같이 常壓下의 알칼리溶出로 얻은 흙酸과 比較해서 그 化學的性狀에 큰 變化가 일어나고 있다.

3. 흙酸의 溶出에 있어서의 性狀의 變異

흙酸의 構造自體가 確實하게 밝혀지지 못한 實情에 旣知 또는 未知의 多數의 各種 作用基가 各其 여러 形態로 若干씩 變化하는것을 알아낸다는 것은 現在로는 極難之事로 생각된다.

記載된 各條件下에서 溶出된 흙酸의 IR spectrogram은 Fig. 3과 같다.

文獻上 至今까지 確認發表된 作用基들 및 著者가 다음 報文에서 報告한 示性式에 依據 各 作用基를 主로 한 定性的인 變異를 推定해보면 大略 다음과 같다.

卽 Fig. 3의 IR spectrogram에 依해서 溶出用 알칼리의 濃度, 溶出時間 및 그 溫度에 따라서 흙酸의 性狀이 若干씩 變한다는 것을 알수 있는데 이와같은 變異는 主로 3.5μ(2,900cm^{-1}) 6.29μ(1,615cm^{-1}) 6.7μ(1,501

cm^{-1}) 6.9μ(1,450cm^{-1}) 7.39μ(1,360cm^{-1}) 8.57μ(1,150cm^{-1}) 및 9.65μ(1,031cm^{-1})等에서 볼 수 있다. 特히 Fig. 3은 加壓下에서 얻은 흄酸을 試料로 한것인바 常壓下에서 얻은 試料것보다 比較的 簡單한 spectrogram으로 主要 key band는 2.95μ, 3.5μ, 6.29μ 및 9.65μ으로 볼수 있다. 이것은 加壓下에서는 各種 側鎖 및 結合作用基가 破壞되는데 起因하지 않나 생각된다. 이들을 要約할때 —COOH, —CH_2CO—, >C=O, —$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—O—C—, —OH 및 芳香族環 等에서 部分的인 減少가 일어났음을 보여주는 것으로 推定된다.

總 括

以上의 實驗結果를 綜合하면 土炭으로부터의 흄酸의 溶出 最適條件 및 그 性狀에 미치는 影響은 다음과 같다.

1) 最適溶出條件

氣乾土炭을 粉末化하고(約 100mesh) 土炭의 約 10倍量의 6~8% 稀鹽化水素酸을 添加해서 5時間 豫備沸騰 加熱處理하고 alcohol-benzene 共沸混合物을 溶劑로 해서 resin 및 wax分을 充分히 抽出 除去한 다음 約 100倍量의 1% 水酸化나트륨 水溶液으로 90°C에서 1時間 攪拌 加熱 溶出시킬때 最高收率 約 40%를 얻게 된다. 加壓下에서 溶出할때는 더욱 良好한 收率로 얻을 수 있지만 常壓下에서 얻은 흄酸과는 化學的性狀이 差異가 있다.

2) 溶出條件에 따른 흄酸의 化學的 性狀變異

溶出用알칼리의 濃度, 溶出時間 및 그 溫度에 따라서 얻어지는 흄酸의 性狀이 若干씩 變한다. 作用基中 —COOH, CH_3—, >C=O, —CH_2CO—, —$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—O—C—, —OH 및 芳香族環 等에 主로 變化가 일어날 可能性이 있는 것으로 推定되며 特히 加壓下에서 溶出할때 이傾向이 커지는 것으로 보인다.

引 用 文 獻

(1) 樋口耕三；日本燃料協誌, **27**, 53, 278(1948).

(2) 樋口耕三, 澁谷 裕; *ibid*, **33**, 366, 374(1954).

(3) K. V. Ryashentsev *et al*; *C. A.*, **65-4**, 103836 (1966).

(4) 大飼豊春, 澁谷 裕；日本燃料協誌, **38**, 296, 385 (1959).

(5) 金源澤：全北大學校論文集, **6**, 279 (1964).

(6) C. L, Arnold, A. Lowy, and R. Thissen; *Fuel*, **19**, 107 (1935).