

미셀을 이용한 한외여과에서 카드뮴(Cd), 납(Pb) 이온의 제거에 대한 교반시간의 영향

김 승 건* · 이 호 원** · 강 영 주*

Effect of Mixing Time on the Removal of Cd and Pb in Micellar Enhanced Ultrafiltration

Seung-Gun Kim*, Ho-Won Lee** and Yeung-Joo Kang*

ABSTRACT

The objective of this paper is to investigate the effect of mixing time on removal of Cd and Pb in micellar enhanced ultrafiltration with DCA(deoxycholic acid). Permeate flux, rejection ratio of DCA, and removal efficiency of Cd and Pb were gradually increased with increase of mixing times, they had almost reached equilibrium after 1hr of mixing. The rejection ratios of DCA in Cd and Pb solution were 91.6% and 93.8%, respectively. The removal efficiencies of Cd and Pb were 99.7% and 99.9%, respectively.

Key Words : micellar enhanced ultrafiltration(MEUF), DCA, Cd, Pb

1. 서 론

제련 및 도금 공장에서 발생하는 폐수에 함유된 카드뮴은 우리 몸 속에 축적이 되면 각종 기관에 영향을 미쳐 다양한 증상을 일으킨다. 특히 골격이나 뼈에 큰 영향을 주어서 골연화증이나 골다공증 등이 유발된다. 1968년 일본 도마야현에서는 카드뮴으로 오염된 강물을 식수 또는 농업용수로 사용하여 야기된 이타이이타이병은 카드뮴을 비롯한 중금속에 의한 환

경오염을 사회적으로 많은 관심을 가지게 하였다. 폐인트 안료, 도자기 유약, 포장지 등 산업 전반에 걸쳐 폭 넓게 사용되고 있는 납은 주로 뇌와 신경계통에 지장을 초래하여, 정신이상, 신체마비, 빈혈 및 구토와 같은 증상을 일으킨다.

중금속을 함유한 폐수의 처리법으로는 이온교환법, 응집 및 침전법, 화학적 처리, 활성탄흡착법 등이 사용되어 왔다. 최근에 새로운 기술로 부각되고 있는 분리막 기술은 공정이 간단하고 상변화를 하지 않으며 에너지 소모가 적은 장점이 있어 중금속을 비롯한 각종 폐수의 처리에 사용이 시도되고 있다[1].

역삼투(reverse osmosis, RO)는 이온 및 저분자 용질의 분리가 가능한 막분리 방법으로서 투과 선택도가 매우 좋으나 용존염 삼투압 이상의 고압(50~100kg/cm²)이 필요하다. 이에 반해 한외여과(ultrafiltration, UF)

* 제주대학교 식품공학과, 첨단기술연구소
Department of Food Science & Engineering, Research Institute of Advanced Technology, Cheju Nat'l Univ.

** 제주대학교 청정화학공학과, 첨단기술연구소
Department of Chemical Engineering & Clean Technology, Research Institute of Advanced Technology, Cheju Nat'l Univ.

는 macromolecule이나 콜로이드 입자를 분리할 때 주로 사용되며 저압에서도 높은 투과속도를 얻을 수 있는 장점이 있다[2].

친수성기와 소수성기를 갖고 있는 계면활성제는 임계미셀농도(critical micell concentration, CMC)라 불리는 농도이상에서 Fig. 1과 같이 미셀이라고 하는 집합체를 형성한다. 이 때 소수성기들은 안쪽에 모이고, 친수성기는 수용성 용액으로 향하게 된다[3,4]. 미셀을 이용한 한외여과법(micellar enhanced ultrafiltration, MEUF)은 폐수 중에 용해되어 있는 저분자의 유기화합물이나 금속이온을 제거하기 위하여 계면활성제(surfactant)의 분자 집합체인 미셀의 가용화 능력과 한외여과막의 분리능력을 결합한 것[5,6]으로서 저분자 유기화합물이나 중금속이온이 미셀 표면에 결합되어 분자 크기가 증대되고, 이러한 큰 분자는 한외여

과막에 의해 분리된다. 따라서 MEUF는 RO가 갖고 있는 높은 선택도와 UF가 갖고 있는 빠른 투과유속의 장점을 가질 수 있다.

MEUF가 갖고 있는 높은 선택도와 빠른 투과유속의 장점을 이용하여 중금속 또는 저분자 유기화합물 제거에 관한 연구가 점차 증가하고 있다. 박 등[6]은 o-cresol을 제거하기 위하여 sodium dodecyl sulfate (SDS) 미셀을 이용하였으며, 양 등[3]은 음이온 계면활성제(SDS)와 금속의 비가 코발트(Co), 마그네슘(Mg)의 제거에 미치는 영향을 조사하였고, SDS와의 친화력이 Mg보다는 Co가 크다는 결과를 제시하였다. 이 등[7]은 CPC(cetylpyridinium chloride)를 사용하여 시안이 함유된 폐수를 처리하였다.

본 연구에서는 음이온 계면활성제인 deoxycholic acid(DCA)의 미셀을 이용한 Cd 및 Pb의 한외여과

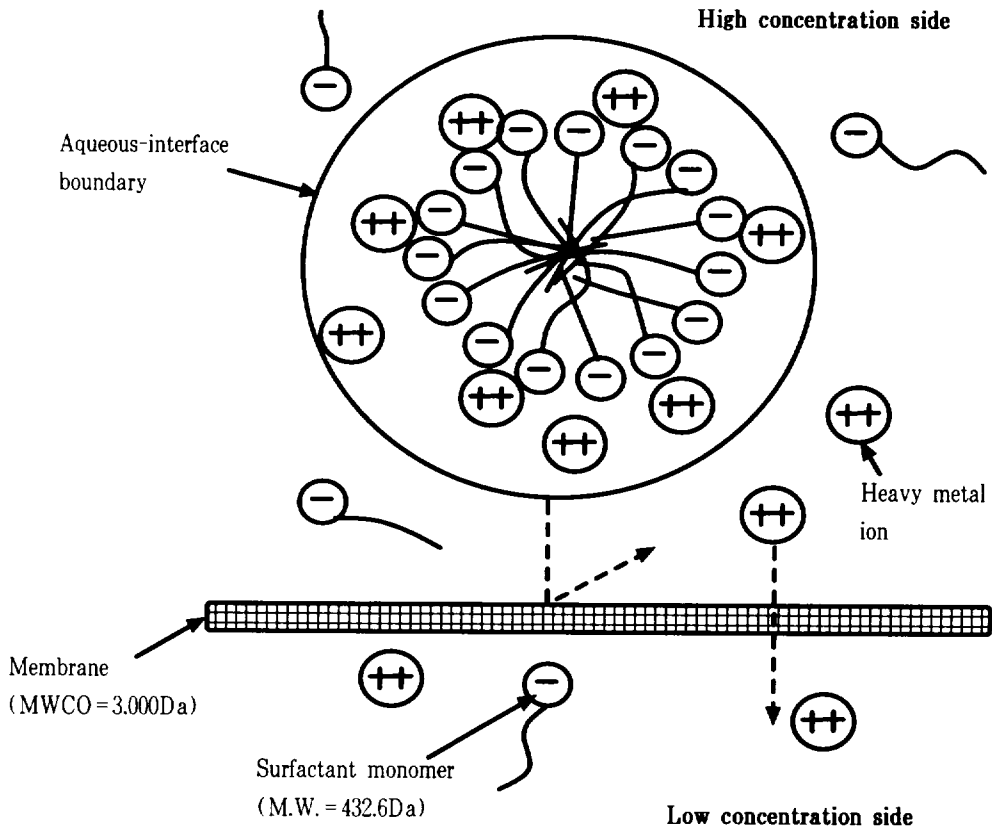


Fig. 1. Separation of multivalent ions by micellar enhanced ultrafiltration(MEUF).

에서 교반시간에 따른 투과속도, 중금속의 제거율 및 DCA의 배제율을 관찰함으로써 평형에 도달하는 시간을 규명하고자 하였다.

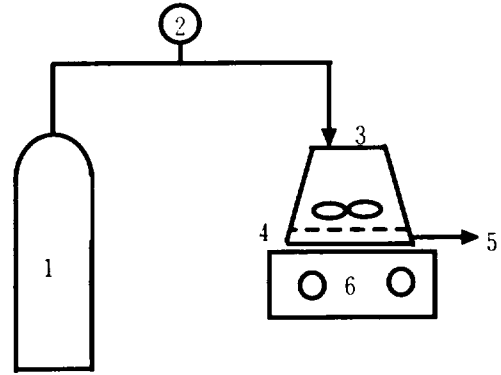
II. 실험

본 연구에서 사용된 deoxycholic acid(DCA)의 분자량은 432.6Da으로서 시그마사의 특급시약을 사용하였고, Cd 및 Pb 이온은 각각 $CdCl_2$ (분자량 : 183.3Da, Sigma), $Pb(NO_3)_2$ (분자량 : 331.21Da, Junsei Chemical Co.)로서 특급시약을 사용하였다. 모든 실험에 사용된 물은 3차 증류수를 사용하였다.

Fig. 2는 본 연구에 사용된 교반 한외여과장치(stirred ultrafiltration cell, Millipore)로서 셀의 용량은 400mL, 유효막면적이 $48.1cm^2$ 이다. 본 연구에서 사용한 막은 cellulose 재질의 한외여과막(YM3, Amicon)으로서 분획분자량(molecular weight cut-off, MWCO)은 3,000Da이다. 한외여과의 구동력은 고압의 N_2 기체를 이용하여 압력을 $2kg/cm^2$ 로 일정하게 하였고, 온도는 cell 전체를 항온수조에 넣어 $30^\circ C$ 로 일정하게 유지하였다.

실험의 진행은 먼저 6mM의 DCA 용액 100mL과 2mM의 Cd(또는 Pb) 용액 100mL를 혼합하고, 각 혼합용액을 1, 5, 10, 30, 60, 120분 동안 각각 교반후에 한외여과를 수행하였다. 처음 유출된 투과수의 20mL는 버리고, 다음에 유출되는 10mL를 채취하여 분석하였고, 투과플럭스는 이 10mL를 채취하는 시간을 측정하여 평균 투과플럭스로 나타내었다. 한외여과를 실시한 후에는 막을 0.1M NaOH 수용액으로 30분간 세척하고 다시 증류수로 세척하였다. 막세정 후에 순수플럭스를 다시 측정하고, 이를 초기 순수플럭스와 비교하여 초기 플럭스에 대한 여과 후의 순수플럭스의 비가 80%이하가 되지 않은 경우에만 막을 재이용하였다. 투과액의 pH는 pH미터(pH meter, Orion, U.S.A)로 측정하였고, DCA의 농도는 유기탄소분석기(Total Organic Analyzer, TOC-500, Shimadzu, Japan)를 사용하여 분석하였다. 원액과 투과액의 중금속의 농도는 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectrometer, AA6701 /6601, Shimadzu, Japan)를 사

용하여 분석하였다.



- 1. N_2 gas bomb
- 2. Pressure gauge
- 3. Stirred cell
- 4. Membrane
- 5. Permeate
- 6. Magnetic stirrer

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

III. 결과 및 고찰

3.1. 투과플럭스

계면활성제와 중금속의 혼합용액을 한외여과한 후에 막세정을 실시하고 순수 투과플럭스를 측정하여 막의 재사용 여부를 결정하였다. Fig. 3에는 한외여과를 하기 전의 순수 투과플럭스(J_0)와 한외여과 후의 순수 투과플럭스(J)의 비의 변화를 막의 사용 횟수에 따라 나타내었다. 사용 횟수의 증가에 따라 순수 투과플럭스는 감소하는 경향을 나타내고는 있으나, 그 감소 정도는 매우 작았으며, 6회 후의 J/J_0 은 Cd

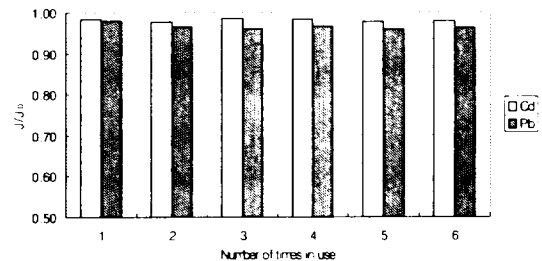


Fig. 3. Pure water flux ratio(J/J_0) for the number of times in use.

용액과 Pb용액의 경우 각각 0.98 및 0.96으로서 본 연구에서 정한 막 재사용의 기준치(0.8 이상)보다 매우 큰 값을 나타내었다.

Fig. 4에는 각 혼합용액을 교반시간별로 교반하고 이 용액을 교반셀에서 한외여과를 할 때의 투과플럭스를 측정하여 나타내었다. Cd용액과 Pb용액이 모두 교반시간이 증가함에 따라 투과속도가 증가하고, 60분 이후에는 투과유속이 거의 일정해지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 미셀의 형성과 형성된 미셀과 증금속 이온간의 결합은 초기에 빠르게 진행되나, 진행 속도가 점차 감소되며, 60분 이후에는 거의 평형 상태에 도달하기 때문인 것으로 판단된다.

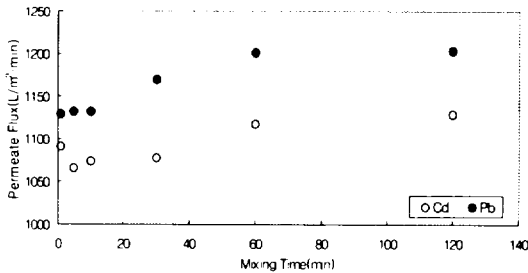


Fig. 4. Permeate flux of solution for various mixing time.

III. 2 DCA의 배제율과 Cd, Pb의 제거율

각 교반시간에 따른 혼합용액의 DCA의 배제율과 증금속(Cd, Pb)에 대한 제거율을 측정하여 이를 Fig. 5 및 Fig. 6에 각각 나타내었다. 이 때, DCA의 배제율과 증금속의 제거율은 모두 다음 식에 의해 계산하였다.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) \times 100$$

여기서, C_p 는 투과액의 농도, C_0 는 원료의 농도이다.

본 연구에서 사용한 한외여과막의 MWCO는 3,000Da 이고, DCA의 분자량은 432.6Da로서 DCA의 대부분이 막을 투과하여야 하나, Cd용액의 경우에는 89.3 ~ 91.6%, Pb용액의 경우에는 92.4 ~ 93.8%로 높게 나타났다. 이러한 이유는 본 연구에서 사용한 DCA

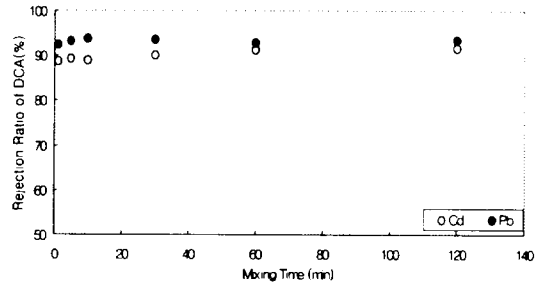


Fig. 5. Rejection ratio of DCA for various mixing time.

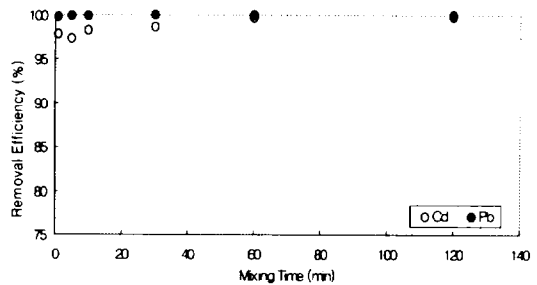


Fig. 6. Removal efficiency of Cd, Pb for various mixing time.

의 농도는 6mM로서 Huang[4]이 제시한 DCA의 임계미셀농도 4.8 ~ 6mM보다 높다. 따라서 DCA는 본 실험조건에서 미셀을 형성하고, 형성된 미셀은 다시 증금속 이온들과 결합하여 거대분자를 형성함에 따라 배제율이 높게 나타나는 것으로 판단된다.

또한 교반시간 증가에 따라 DCA의 배제율은 큰 변화는 없었으나, 서서히 증가되어 60분 이후에는 거의 일정해지는 것으로 나타났다. 그 이유는 앞에서 설명한 바와 같이 미셀의 형성, 미셀과 증금속간의 결합은 급격히 초기에 진행되나, 점차 진행속도가 감소되어, 약 60분 경과 후에 평형에 도달되기 때문으로 판단된다. 즉, 교반시간이 짧은 경우에는 투과 가능한 미결합된 DCA 단량체가 많고, 교반시간이 긴 경우에는 미결합된 DCA 단량체가 상대적으로 적어져서 생기는 결과로 판단된다.

이러한 결과는 Fig. 6에 나타난 교반시간에 따른 Cd와 Pb의 제거율에 대한 결과에서도 알 수 있다. 교반시간이 1분이었을 때의 Cd와 Pb의 제거율은 각각 97.9% 및 99.8%이었으며, 교반시간이 1시간 이상

의 경우에는 Cd와 Pb의 제거율은 각각 99.7%와 99.9%로 유지되었다. 또한 같은 조건에서 Pb이온의 제거율이 Cd이온보다 약간 높게 나타났는데 이러한 결과는 DCA와 Pb이온의 친화력이 Cd이온보다 높기 때문이며, 이러한 결과는 Huang 등의 결과와 유사하였다[8].

IV. 결론

음이온 계면활성제인 deoxycholic acid(DCA)의 미셀을 이용한 한외여과에서 Cd와 Pb의 제거에 대한 교반시간의 영향을 살펴보았다. 교반시간의 증가에 따라 투과플럭스, DCA의 배제율, Cd와 Pb의 제거율은 모두 매우 서서히 증가하는 경향을 나타내었으며, 1시간 교반 후에는 거의 정상상태에 도달하였다. 정상상태에서 Cd 및 Pb 용액에 대한 DCA의 배제율은 각각 91.6% 및 93.8%이었고, Cd 및 Pb의 제거율은 각각 99.7% 및 99.9%이었다.

참고문헌

1) 안순철, 이광래, 1999, 계면활성제/금속이온 혼합 용액의 한외여과막에 의한 카드뮴, 구리 및 아연

이온의 제거, 대한환경공학회지, Vol.21, No.7, pp.1381-1391

2) 한국막학회, 1996, 막분리: 기초, 자유아카데미

3) 양현수, 한광희, 강덕원, 송명재, 김영호, 1996, 미셀형성을 이용한 한외여과막에서의 코발트(Co), 마그네슘(Mg) 이온 제거, 화학공학, Vol.34, No.4, pp.482-488

4) Y. C. Huang, 1994, Surfactant-based ultrafiltration of heavy metal ions from aqueous streams

5) 오민호, 홍정진, 양승만, 1998, 미셀을 이용한 *tert*-butyl phenol 제거의 한외여과에 대한 sodium salicylate의 영향, 화학공학, Vol.36, No.4, pp.588-593

6) S. J. Park, H. H. Yoon, S. K. Song, 1997, Solubilization and micellar-enhanced ultrafiltration of *o*-cresol by sodium dodecyl sulfate micelles, Korea J. of Chem. Eng., Vol.14, No.4, pp.233-240

7) 이근우, 조순행, 1994, 미셀을 이용한 한외여과막 공정에 의한 시안함유 중금속폐수의 처리, 대한환경공학회지, Vol.16, No.3, pp.391-403

8) Y. C. Huang, B. Batchelor, S. S. Koseoglu, 1994, Crossflow surfactant-based ultrafiltration of heavy metals from wastewater streams, Sep. Sci. Tech., Vol.29, No.15, pp.1979-1998