

미셀형성을 이용한 한외여과막에서의 코발트(Co), 마그네슘(Mg) 이온 제거

양현수[†] · 한광희 · 강덕원* · 송명재* · 김영호

충남대학교 공업화학과

*한국전력기술연구원

(1995년 9월 19일 접수, 1996년 2월 21일 채택)

Removal of Co & Mg Ions Using Micellar Enhanced Ultrafiltration

Hyun S. Yang[†], Kwang H. Han, Duck W. Kang*, Myung J. Song* and Young Ho Kim

Dept. of Industrial Chemistry, Graduate School, Chungnam National University, Korea

*KEPRI

(Received 19 September 1995; accepted 21 February 1996)

요 약

음이온계면활성제는 임계미셀농도 이상에서 소수성 효과에 의해 미셀이 형성되고, 미셀표면의 정전기적인 인력에 의해 양이온 금속이온과 흡착하거나 결합하여 거대분자를 형성하였다. 그리고 이 수용성 흐름을 미셀이나 흡착된 금속 양이온의 투과를 막기에 기공이 충분히 작은 한외여과막에 통과시켰다. 본 연구에서는 막투과압력차는 금속제거에 비교적 작은 영향을 미치는 반면 계면활성제와 금속의 비(S/M)는 상당한 영향을 미쳤다. 또한 음이온계면활성제 SDS는 Mg이온보다 Co이온에 대하여 친화력이 큼을 알 수 있었으며 Co이온의 제거율은 95%로 관찰되었다.

Abstract—The anionic surfactant formed highly charged aggregates called micelles above the CMC, and formed macromolecules by which the metal cations adsorbed or binded. The aqueous stream was then passed through an ultrafiltration membrane with pores small enough to block the passage of the micelles and adsorbed metal cations. In this study, experimental results showed that transmembrane pressure had a relatively small effect on metal removal whereas the level of surfactant-to-metal ratio(S/M) had a substantial effect. The SDS in this study showed higher affinity of Co ion than that of Mg ion. The rejection coefficient of Co was observed as 95%.

Key words: Micellar, Ultrafiltration, Ion Removal

1. 서 론

산업폐수는 종종 회석용액내에 많은 유독성 물질을 함유하고 있다. 산업폐수를 처리하는 분리공정 중에서 역삼투막(RO)과 한외여과(UF)와 같은 막분리 기술은 분리공정이 간단하고 상변화가 없이 폐수용량을 크게 감소시킬 수 있고 에너지 소모가 작은 장점을 가지고 있어 그 적용이 확산되고 있다.

거대분자나 에멀전을 한외여과공정에 첨가하여 처리하려는 시도는 Michaels[1]에 의해 처음으로 제안되었다. Strathman은 금속이온이 거대분자 킬레이트제와 선택적으로 결합되고 에멀전된 이온 교환물질이 한외여과막 공정에서 제거될 수 있음을 소개하였다. 이때 Cd, Zn, Ag, Cu, Hg에 대한 제거율이 98% 이상인 것으로 보고하였다. Chasfer와 Deratiani는 수용성인 거대분자로 중금속이온을 제거하는 방법으로서 Complexation-Ultrafiltration 공정을 제시하였다. 중금속과 결합하는 것으로 알려진 고분자들을 폐수속에 첨가하고 한외여과시켰다. 이때 수은과 구리에 대해서는 제거율이 96% 이상인 것으로 관찰되었다. Christian과 Scamehorn은 MEUF(Micellar Enhanced Ultrafiltration)에 의해 중금속을 처리하는 공정을 제시하였다. 이

공정에서 양이온 금속을 함유하고 있는 폐수내에 음이온 계면활성제를 첨가하였으며 구리와 크롬에 대한 제거율이 99% 이상인 것으로 관찰되었다[2].

계면활성제의 미셀 흡착성을 이용한 한외여과 막분리는 높은 막투과속도(flux)와 계면활성제의 높은 선택성이 결합된 것인데, Sodium Dodecyl Sulfate(SDS)와 같은 음이온 계면활성제를 이용하여 폐수로부터 중금속 이온과 독성의 유기물질을 분리하는데에 적용할 수 있다[3].

일반적으로 한외여과는 비교적 큰 기공크기(MWCO)를 갖는 분리막으로 분자량 300에서 300,000 사이 범위의 거대분자를 용액으로부터 분리할 수 있다[4]. 그러나 중금속들은 분자량이 작아 한외여과를 적용하는데에 어려움이 있지만, 거대분자인 계면활성제의 미셀에 흡착시켜 용액으로부터 제거가 가능하다. 임계미셀농도(CMC) 이상에서의 농도에서 60-200개의 계면활성제 분자들이 거대분자나 미셀을 형성하면서 서로 응집된다. 그러므로 음으로 하전된 미셀과 결합된 금속 양이온은 2,000에서 10,000 범위의 분자량을 가지는데 역삼투막(RO)보다 작은 압력에서도 큰 막투과속도를 가진 한외여과막에 의해 선택적으로 제거될 수 있다. 이때에 생성된 투과액은 매

우 작은 농도의 금속이온과 계면활성제 단량체가 포함되어 있어 재사용될 수 있다. 원 용액에서 1/10에서 1/100로 감용된 배재액(retentate)이 다양한 화학적, 물리적 방법에 의해 다시 처리될 수 있다[5].

계면활성제를 이용한 한외여과 막분리 특성은 계면활성제와 금속의 형태, 계면활성제와 금속이온의 몰비(S/M), 계면활성제와 오염물질에 대한 결합특성, 조작압력 등에 기본적으로 의존한다[6]. 계면활성제의 흡착성을 이용한 한외여과 막분리에 의해 폐수로부터 금속 양이온의 선택적 제거가 적절한 S/M과 적절한 분리막을 사용함으로써 또한 이루어질 수 있다.

본 연구의 목적은 계면활성제의 흡착성을 이용한 중공사 한외여과 막분리 시스템의 성능에 미치는 금속의 형태, S/M 몰비 등의 효과를 결정하는데 있다.

2. 이 론

2-1. 계면활성제의 흡착성

계면활성제 분자는 소수기와 친수기를 가지고 있다. 친수기 때문에 물과의 친화성이 좋아 물에 잘 녹지만, 소수기는 물과 친화성이 없으므로 물로부터 도피하려 한다. 이때문에 계면활성제의 분자는 물표면으로 이동하고, 소수기는 공기층을 향하고, 친수기는 수중으로 담그도록 하면서 늘어서려고 한다. 계면활성제의 농도를 증가시켜가면 흡착량이 증가되어가므로 표면은 이윽고 활성제분자로 만원이 되어 버릴 것이다. 좀더 농도를 증가시키면 이미 표면으로의 흡착은 될 수 없음으로 용액내부에서 석출하려고 한다. 임계미셀농도(CMC)라고 불리는 특징값 이상의 농도일 때에 계면활성제는 미셀이라고 하는 집합체를 형성한다. 이때 소수성기끼리 안쪽에 모여서 친수기를 물쪽으로 향하게 한다. 친수성의 음이온 머리부분들이 수용성용액으로 표면으로 밀집해 있는 동안, 미셀이 core에서 함께 내부로 향하는 소수성 꼬리 부분들과 함께 형성될 것이다[6]. 이 미셀 표면은 높은 전하밀도(charge density)를 가지고 높은 절대 전기포텐셜(electrical potential)을 가진다[7]. 그러므로 다가(multivaluc) 금속 양이온들이 정전기적으로 미셀표면에 흡착하거나 결합한다. 이온성 계면활성제로 구성된 미셀은 높게 전하를 띤다. 정전기력 때문에 이 미셀과 용액상에서의 반대이온이 서로 접근한다. 이 반대이온들이 표면과잉으로 존재한다. 흡착이 표면과잉으로 되기 때문에, 이 반대이온들은 미셀과 용액 계면에서 흡착하는 것으로 간주될 수 있다. 흡착된 이 반대이온들이 미셀의 Stern layer 내에서 결합하든지 미셀 주위에 있는 전기 이중층(electrical double layer)에 과잉으로 존재한다. 반대이온가가 높을수록 미셀에 흡착하려는 성질이 더 강하다[8]. 이온성 계면활성제와 다가 반대이온을 함유하고 있는 미셀 용액의 한외여과 경우에, 미셀이 제거될 때마다 전기적으로 중성을 이루어야함으로 흡착된 반대이온들이 제거되어야 한다[8,9].

미셀을 완전히 제거할 만큼의 작은 기공을 갖는 한외여과막을 통하여 유체가 연속적으로 투여된다. 결과적으로 막을 통과한 투과액의 다가 금속이온과 계면활성제의 농도가 낮게 된다. 분리막을 통과하지 못한 배재액(retentate)이 다가 금속이온과 계면활성제를 높은 농도로 갖을 것이며, 초기 공급액보다 감용률(volume reduction)이 크다.

2-2. 한외여과막의 막투과속도

한외여과막 공정에 있어서 가장 중요한 성능 지표는 막투과속도(permeability)와 제거율(rejection coefficient)이다. 제거율은 분리막의 기공크기 분포도에 의해 주로 조절되고 조압변수들에 의해서도 조절된다. 다른 한편 막투과속도는 막투과압력차(transmembrane

pressure difference), 흐름속도, 온도 그리고 공급농도 등의 조압변수들에 의해 주로 조절된다[10].

한외여과 막모듈 설계 중의 하나가 중공사막 모듈(hollow fiber membrane module)인데, tube-and-shell의 배열로 다발로 봉합되고 얇은 고분자막의 원통형에 형성되는 모듈이다. 이 배열의 장점은 투자비와 운전비의 저가, 흐름조절과 세정의 용이성, 단위체적당 높은 비표면적 등이다.

한외여과의 주요 분리대상은 거대분자이다. 이 거대분자들은 확산속도가 작기 때문에 막분리 공정에서 분리막에 의해 제거된 용질이 막표면에 쌓인다. 막표면위에 있는 용질의 농도는 공급용액 농도보다 항상 크다. 이것이 소위 농도분극현상이다. 농도분극(concentration polarization)의 정도는 용질의 분자량, 형상, 용액의 확산계수, 그리고 점도 등의 용액의 특성과 막저항, 세공크기, 분포 등에 의해 영향을 받는 막의 특성, 조작조건인 막투과압력차, 순환유속, 도입용액의 농도 등에 의해 영향을 받는다. 그리고 한외여과막 모듈의 형태 등에 의해서도 농도분극의 정도가 달라진다.

작은 막투과압력차에서, 막을 통한 용매의 막투과속도는 적용된 압력차에 상응하는 것으로 관찰된다. 압력차가 더 클 때에 막투과속도는 선상의 막투과속도-압력 차 거동으로부터 벗어나는 결과가 일어난다. 결국 막투과압력차가 더 증가하여도 막투과속도에 영향을 주지 않는 영역인 한계 막투과속도에 도달하게 된다.

일련의 저항모델에 있어서, 막오염, 용질흡착, 그리고 농도분극에 의한 저항 때문에 막투과속도가 감소한다. 이 방법은 막투과속도와 조압변수들과의 관계를 용이하게 기술하고 있다[11].

금속이온의 제거율, R(%)은 다음과 같은 식 (12)를 사용하여 계산한다.

$$R(\%) = [1 - C_p / C_f] \times 100$$

여기에서 C_p 는 임의시간에서의 투과액에서 이온의 농도이고 C_f 는 공급용액에서의 이온의 농도이다. 그리고 R(%)은 임의시간에서의 제거율이다.

3. 실험

3-1. 실험재료

본 연구에서 사용된 계면활성제는 Sodium Dodecyl Sulfate(SDS)로서 first grade를 사용하였다. 시약은 분석용 시약급으로 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 사용되었다. 모든 실험에서 사용된 용매인 물은 3가 증류수였다.

3-2. 실험장치

본 연구에서 사용된 중공사 한외여과막 분리공정 시스템을 Fig. 1에 도시하였다. 일정한 온도를 유지하기 위해 공급탱크를 이중관(dual jacket)으로 제작하였고 항온조에 연결시켰다. 공급용액의 일정한 농도를 유지하기 위해 기계적으로 회전시켰다. 한외여과막내의 용액공급은 공급펌프(peristaltic pump, Cole-parmer Instrument Co.)를 사용하였고, 압력계는 중공사막 모듈에 물리적으로 가능한 한 근접하게 부착시켰으며, 한외여과막 공정의 구동력(driving force)이 압력차인데 이를 위해 압력조절밸브를 사용하였다. 모든 배관은 부식에 의한 오염을 방지하고자 sus배관으로 연결시켰다. 펌프류, 압력계, 유량계 등 모든 부품들을 sus재질로 사용하였다.

본 연구에 사용된 한외여과막은 상용화된 막으로 Amicon회사 제품으로 분획분자량(MWCO)이 3,000인 것으로 재질이 polysulfone이며 분리막의 모듈은 중공사막 모듈(HIP3-20)이었다. 유효막면적은 0.6 m^2 이고 중공사막의 내경은 0.5 mm이었다. 카트리지의 직경은

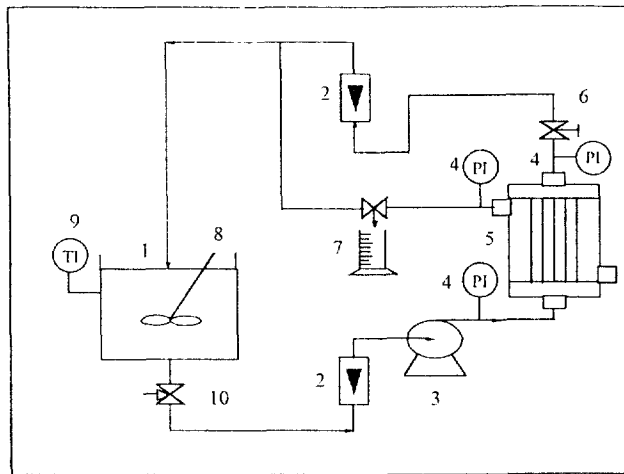


Fig. 1. Schematic flowsheet of ultrafiltration hollow fiber membrane apparatus.

- | | |
|---------------------------------|--------------------------|
| 1. Feed tank | 6. Pressure regulator |
| 2. Rota meter | 7. Sampling |
| 3. Peristaltic pump | 8. Mechanical stirrer |
| 4. Pressure indicator | 9. Temperature indicator |
| 5. Hollow fiber membrane module | 10. Drain |

2.3 cm이고 길이는 20.3 cm이었다. 입구 최대압력은 25 psi(1.8 kg/cm²)이고 최대 운전조건은 50°C이다.

3-3. 실험방법

3-3-1. 실험조건

추진력인 막투과압력차(transmembrane pressure difference)는 0.5, 0.8, 1.0과 1.2 bar로 4개로 한정하여 낮은 단계부터 변화시켰으며 용액속의 금속염들의 농도는 1, 3과 5 mM이었다. 도입액의 순환유속은 3.2207×10^{-2} m/sec로 일정하게 유지시켰으며 모든 실험은 25°C의 일정온도에서 수행하였다.

3-3-2. 순수 막투과속도

순수한 물을 용액 저장조에 넣고 중공사막을 막투과압력차 1.0 bar에서 약 24시간 동안 압밀화시킨 후 안정된 막투과량 상태를 확인한 후 막투과압력차 변화에 따른 순수 막투과속도를 측정하였다.

3-3-3. 용액의 막투과속도, 제거율

농도를 알고 있는 금속이 포함되어 있는 용액 저장조에 음이온계면활성제, SDS를 첨가하면서 압력차변화에 따른(낮은 압력차부터 수행) 막투과속도 및 막투과액(permeate)의 금속 제거율을 보기 위해 투과액 중의 농도를 측정하였다.

3-3-4. S/M 몰비 영향

S/M 몰비 변화가 막투과속도와 제거율에 미치는 영향을 살펴보기 위해 일정한 농도의 금속염에 계면활성제를 몰수로 계산하여 계속해서 첨가하였다.

3-3-5. 금속 제거율의 선택도

동일한 운전조건하에서 Co, Mg 금속염을 혼합비 1:1, 1:3, 3:1로 달리하여 음이온계면활성제인 SDS 흡착성의 크기와 금속 제거율의 선택성을 알아보았다.

3-3-6. 시료채취

정상상태의 실험값을 얻기 위해 막투과액 및 공급액 농도는 실험 시작 후 약 30분 이상이 경과된 뒤에 측정하였다. 막투과압력차를 변화시키거나 계면활성제와 금속염의 몰비(S/M)를 변화시켜 실험조건을 달리한 후 안정상태로 되었을 때 약 10분이 경과된 후에 분석을 위해 시료를 채취하였다. 실험도중 도입용액의 농도를 일정하게

유지시키기 위해 배출액(retentate)을 용액 저장조로 순환시켰으며, 막투과액도 농도측정에 사용될 시료량을 제외하고는 모두 용액 저장조에 다시 넣어주었다.

3-3-7. 분석

도입용액 및 투과액 중의 음이온 계면활성제는 TLC-FID(Iatron Co., Ltd. Japan)로 분석하였고 금속이온은 ICP로 분석하였다.

TLC-FID의 분석조건은 다음과 같았다.

Stationary phase : Chromarod-SIII(Silica gel-coated rod)

Mobile phase : CHCl₃ : 45 ml, MeOH : 20 ml, Formic acid : 1 ml

Gas flow : H₂ : 160 ml/min, air : 2 l/min

Scanning speed : 25 sec/scan

Chart speed : 100 mm/min

Calculation Equation

$$y=a/x+b$$

$$r=0.9911$$

$$a=2.63252 \times 10^{-2}$$

$$b=1.727 \times 10^{-5}$$

ICP(Inductivity Coupled Plasma) 분석방법은 다음과 같다.

측정대상 원소의 고유흡광과장에서 표준용액을 이용하여 ICP를 검정한 후 시료용액에 함유된 측정대상원소의 peak를 측정하여 농도로 환산하였다. 물 중의 측정대상 양이온농도가 0.01 ppm 이상이 면 농축하여 측정이 가능하며, 1 ppm 이상의 경우는 직접 측정할 수 있었다. 표준용액은 Co, Mg 1000 ppm짜리 표준용액을 이용하여 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 ppm 용액을 만들었다. 표준용액을 차례로 주사시켜 검정곡선을 얻은 후 바탕용액에 대한 시료용액의 방출감도를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 순수 막투과속도

본 연구에서 사용된 중공사 한외여과막 모듈에 의해서 얻은 전형적인 순수 투과유속은 다음과 같다. 한외여과막의 분리특성인 분획분자량(MWCO) 3,000인 분리막을 가지고 막투과압력차를 변화시켜 가면서 중공사 한외여과막의 순수 막투과속도를 측정하였다. 이때의 순환유속은 3.2207×10^{-2} m/sec이었다. 순수 막투과속도는 막투과 압력차가 증가하면서 직선적으로 증가하였으며, 이 순수 막투과속도에서부터 순수한 막의 저항을 구할 수 있었다. 이 값은 분리막의 초기 특성이 변화하지 않는 이상 고정된 값이었다. 이 값이 결정되는 요인에는 분리막의 기공크기, 두께, 재질, 구조 등의 분리막 자체의 특성에 의해서 결정되었다. 이 분리막의 경우, 순환유속이 3.2207×10^{-2} m/sec, 온도가 25°C이고, 막투과압력차가 1.2 bar일 때, 순수 막투과속도는 12×10^{-6} m/sec이었다.

4-2. 막투과속도에 미치는 인자

Fig. 2와 3은 금속염을 1.0 mM씩을 공급용액 저장탱크에 넣고 음이온계면활성제, SDS를 첨가하면서 막투과압력차를 변화시켰을 때의 막투과속도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 막투과압력차가 클수록 막투과속도가 상대적으로 크게 나타나는 것을 알 수 있었다. 음이온 계면활성제인 SDS를 첨가하여 계면활성제와 금속염간의 몰비인 S/M을 변화시켜가면서 막투과압력차를 변화시켰을 때 막투과속도를 관찰하였다. 초기에 계면활성제를 투여하였을 때의 막투과속도는 컷으나 급격히 감소하다가 약간 증가하는 것을 발견할 수 있었다. 이는 계면활성제와 분리막 표면간의 계면작용으로 막투과속도를 증가시킬 수 있었기 때문이다. 또한 계면활성제의 농도가 증가하면 음이온 계면활성제의 미셀의 모양이 타원형에서로부

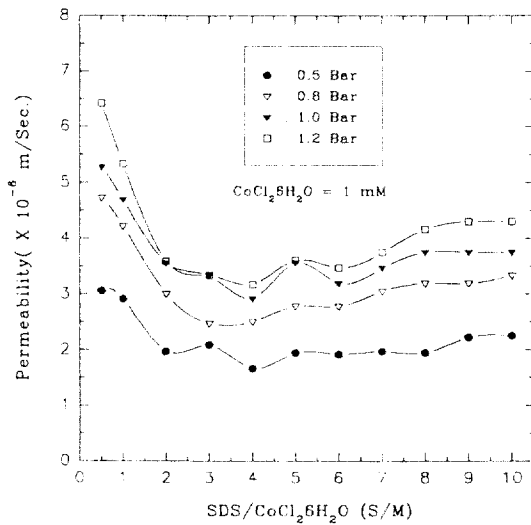


Fig. 2. Effect of transmembrane pressure difference of SDS/CoCl₂·6H₂O with various S/M ratio at the concentration of 1 mM.

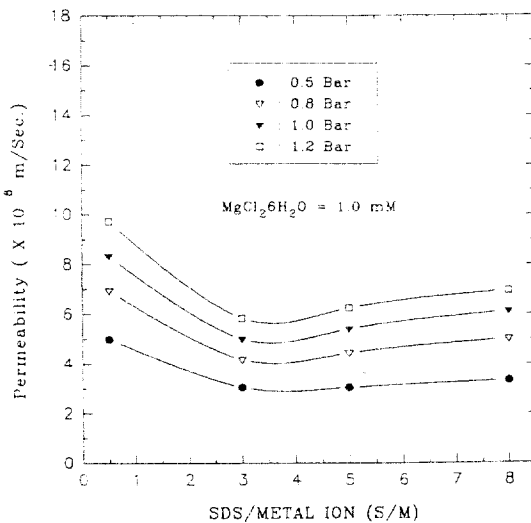


Fig. 3. Effect of transmembrane pressure difference of SDS/MgCl₂·6H₂O with various S/M ratio at the concentration of 1 mM.

터 막대모양으로 변하여 Co, Mg이온의 결합특성 변화 및 한외여과막과의 상호작용에 의해서 SDS와 용매인 물의 막투과가 증가하였기 때문이었다.

Table 1에서는 분리막 전후의 음이온계면활성제, SDS의 농도를 측정한 것이다. 금속염의 농도가 3 mM일 때에 S/M비가 증가하면서 공급용액과 투과액에서의 계면활성제 농도를 측정하였다. 공급액의 계면활성제가 증가할수록 투과액의 농도도 증가하였다. 또한 계면활성제의 농도가 임계미셀농도에 이르지 못하였을 때에, 즉 S/M비가 0.5일 때에 계면활성제는 미셀을 형성하지 않았고 거의 다 분리막을 통과하였다. S/M비가 3.0 이상일 때에는 미셀을 형성하였고 분리막에 의해 배제되었다. 공급용액의 농도가 커도 투과액의 농도는 미소하게 증가할 뿐이었다. 공급액의 계면활성제 농도가 크고 미셀이 형성되었을 때에 미셀의 모양이 타원형에서 막대모양으로 변하였고 막투과도가 증가한 것으로 알 수 있었다.

4.3. 금속 제거율

Table 1. Concentration of SDS in the feed and permeate with S/M ratio at metal concentration, A: Co, B: Mg

S/M	Feed(mM)	Permeate, A(mM)	Permeate, B(mM)
0.5	1.5	1.4	1.42
3.0	9.0	3.48	3.49
5.0	1.5	3.71	3.72
8.0	2.4	6.67	6.69

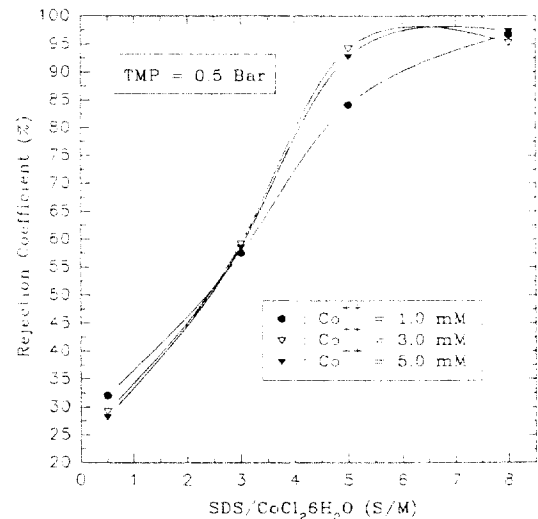


Fig. 4. Effect of S/M ratio on the rejection coefficient of Co⁺⁺ ion under transmembrane pressure difference of 0.5 bar.

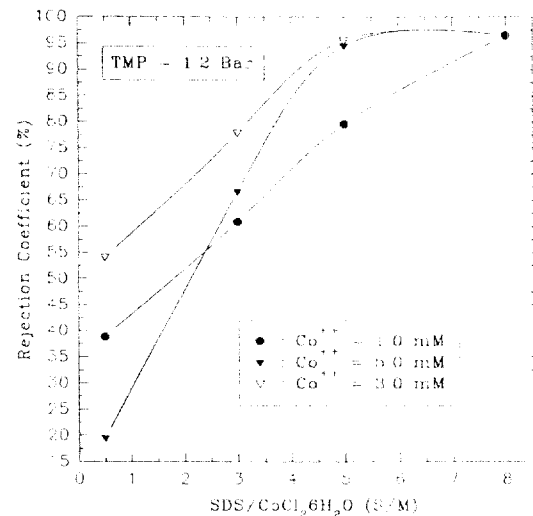


Fig. 5. Effect of S/M ratio on the rejection coefficient of Co⁺⁺ ion under TMP of 1.2 bar.

4-3-1. Co 금속 제거율

Fig. 4와 5에서는, 실험조건인 최저 압력차와 최대 압력차에서 Co 금속염이 1.0 mM, 3.0 mM과 5.0 mM일 때 S/M 물비를 증가시키면서 제거율(rejection coefficient)을 관찰한 것이다. S/M 물비가 증가함에 따라 제거율이 증가하였는데 특히 S/M물비가 5일 때 90% 이상을 나타내었고 S/M 물비가 8일 때에는 95% 이상 관찰할 수 있었다. Co 금속염이 1 mM일 때보다 3 mM, 5 mM일 때 제거율이 좋았다. 이는 S/M물비가 5 이상일 때 음이온 계면활성제인 SDS의 농도

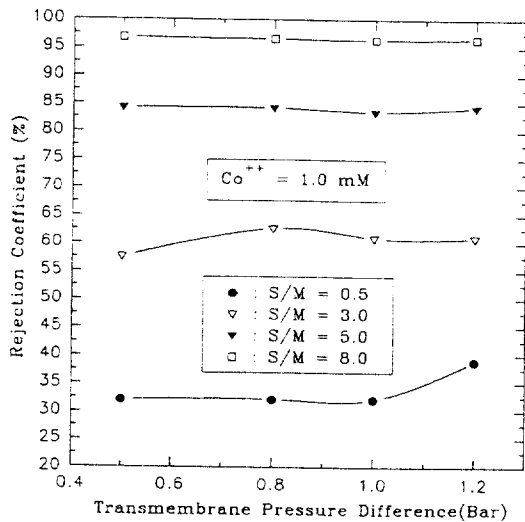


Fig. 6. Effect of transmembrane pressure difference on the rejection coefficient with various S/M ratio at the Co^{2+} ion concentration of 1.0 mM.

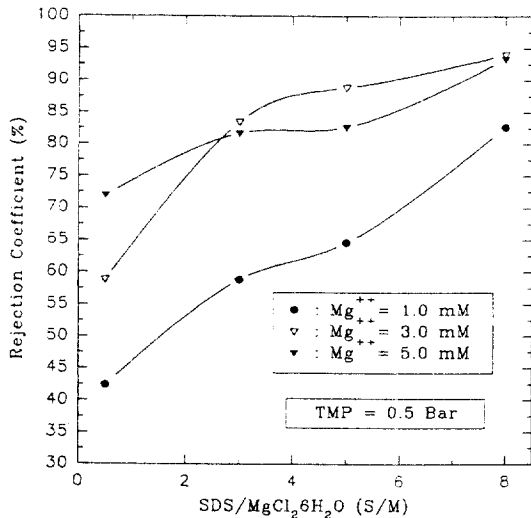


Fig. 7. Effect of S/M ratio on the rejection coefficient of Mg^{2+} ion under TMP of 0.5 bar.

가 임계미셀농도에 이르고 미셀이 형성되어 Co^{2+} 이온과 결합되어 거대분자로서 막표면에서 제거되었기 때문이었다. 계면활성제의 농도가 임계미셀농도에 이르면 미셀이 형성되고, 이 미셀의 전하밀도는 급격하게 증가한다. 음이온 계면활성제의 미셀은 음으로 하전을 띠고 양이온의 금속이온을 정전기적인 힘에 의해 끌어 당겨 결합하였다. 이때에 분자의 크기가 커진 계면활성제가 적당한 기공크기의 한 외여과막에 의해 제거되었다. 미셀이 형성되지 않아 단량체로 존재하거나 이온으로 존재하는 것은 막을 투과하였다.

연구에 사용된 음이온 계면활성제 중의 하나인 SDS의 임계미셀 농도는 온도 25°C에서 8.27 mM이었다. Fig. 4, 5에서 보면, 코발트 금속염이 1.0 mM일 때에 S/M 물비가 8.0일 때에는 음이온 계면활성제 SDS의 농도가 임계미셀농도에 도달하여 제거율이 95% 이상 되었다. 코발트 금속염의 농도가 3, 5 mM인 경우에는 S/M 물비가 3.0만 되어도 음이온 계면활성제, SDS의 임계미셀농도인 8.27 mM에 충분히 도달함을 볼 수 있으나 코발트 이온의 제거율이 낮았다. 이

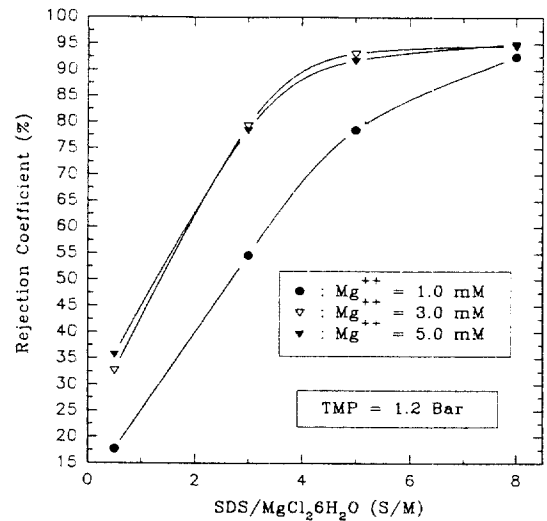


Fig. 8. Effect of S/M ratio on the rejection coefficient of Mg^{2+} ion under TMP of 1.2 bar.

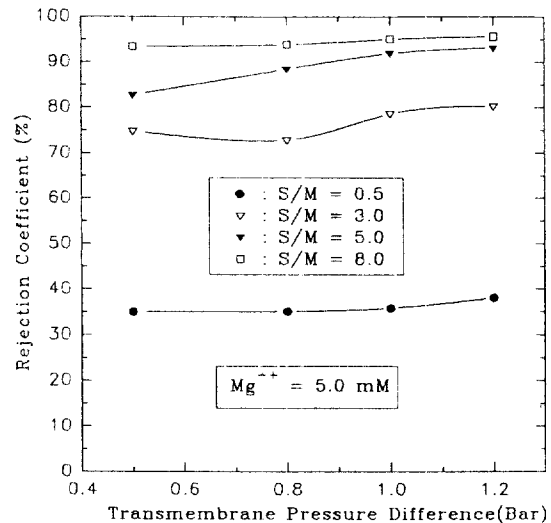


Fig. 9. Effect of transmembrane pressure difference on the rejection coefficient with various S/M ratio at the Mg^{2+} ion concentration of 5.0 mM.

는 계면활성제의 농도가 임계미셀농도에 이르렀다 하더라도 코발트 금속이온과 결합할 수 있는 계면활성제의 분자수가 적었기 때문이다. 그림에서 보는 바와 같이 코발트 금속이온의 제거율을 높이기 위해서는 코발트 금속염의 농도보다 약 5배 정도 이상의 계면활성제의 농도가 필요함을 볼 수 있었다. 그러므로 음이온 계면활성제 SDS인 경우, S/M 물비수가 5이상에서 90% 이상 코발트 금속 양이온의 제거율을 관찰할 수 있었다.

또한 코발트 금속염이 5.0 mM보다 3.0 mM에서 코발트 이온의 제거율이 약간 더 높았다. S/M 물비가 증가하면 그에 따라 계면활성제의 농도도 증가하는데, 금속염이 5.0 mM일 때에는 그 계면활성제의 농도도 크다. 이때에 용질인 계면활성제와 분리막 사이의 계면작용으로 막투과에 대하여 저항으로 작용하였고, 코발트 금속이온과 결합하는 계면활성제의 분자수가 적어 결합하지 못하고 일부가 분리막을 통과하였기 때문이었다.

다음에는 제거율에 미치는 인자로서 막투과압력차를 조사하여 보

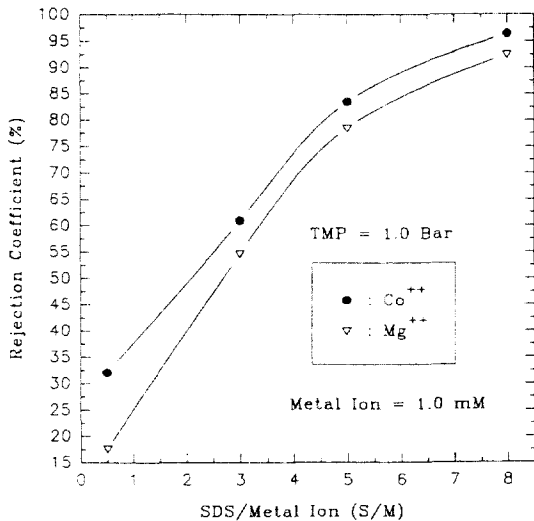


Fig. 10. Effect of SDS/Metal ion ratio on the rejection coefficient on the concentration of 1.0 mM metal ion at TMP of 1.0 bar.

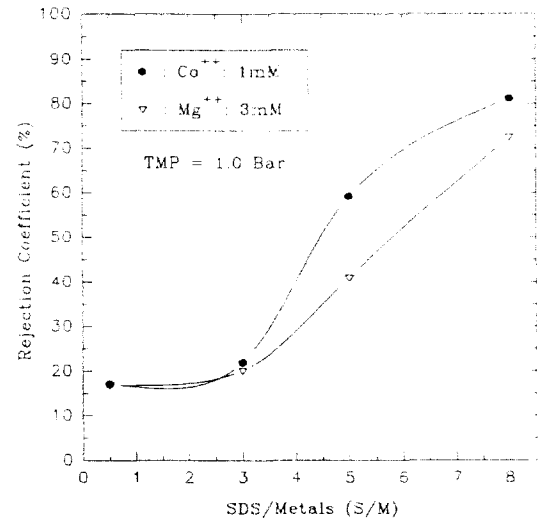


Fig. 12. Rejection coefficient of mixed metals with S/M ratio at TMP of 1.0 bar.

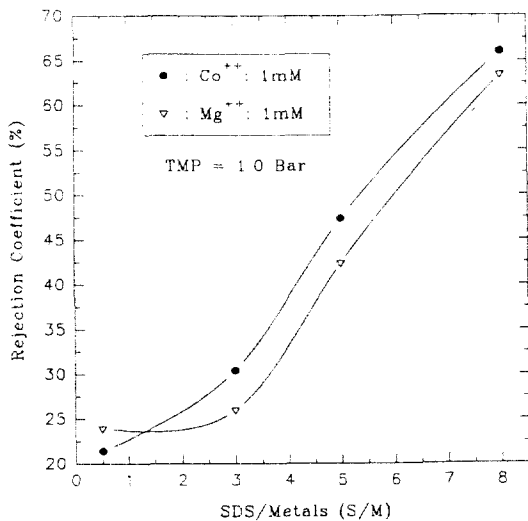


Fig. 11. Rejection coefficient of mixed metals with S/M ratio at TMP of 1.0 bar.

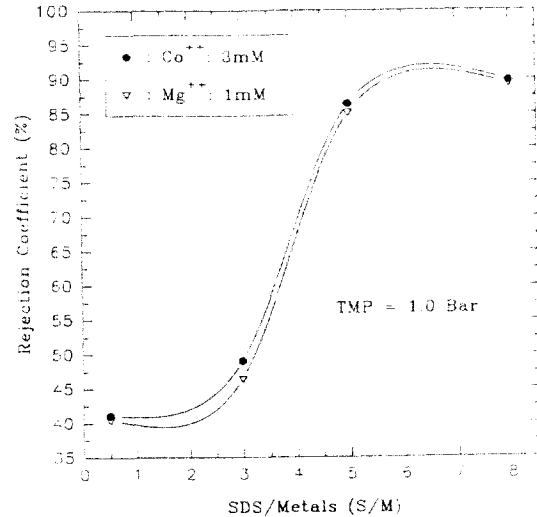


Fig. 13. Rejection coefficient of mixed metals with S/M ratio at TMP of 1.0 bar.

았다. Fig. 6에서 보는 바와 같이, 제거율이 막투과압력에 의해서는 별다른 차이가 없었다. 각각의 Co 금속의 농도에 대해 S/M 물비가 증가함에 따라 제거율이 뚜렷하게 차이가 나는 것을 알 수 있었다. Co 금속의 농도가 1.0 mM일 때, S/M 물비가 0.5에서는 32%이었고 S/M 물비 3.0, 5.0과 8.0일 때의 제거율(rejection coefficient)은 각각 60%, 84% 그리고 95%로 나타났다.

그러나 막투과압력차가 증가함에 따라 제거율이 미세하게 증가함을 관찰할 수 있었는데, 이는 막투과압력차가 증가하면서 용질인 계면활성제가 분리막 표면에 빨리 도달하고, 분리막 표면에 쌓인 계면활성제 미셀 및 용질층이 코발트 이온들을 흡착하거나 분리막을 통과하지 못하게 저항으로 작용하였기 때문이다. 특히 낮은 S/M 물비에서는 막투과압력차가 증가하면서 제거율의 변화가 있는 것은 농도분극현상이 심각하지 않은 시점에서 막투과압력차가 상승함에 따라 용매 투과성이 좋았고 이와 함께 투과액이 희석되었다. S/M 물비가 큰 지점에서 제거율의 변화가 미세하였는 바, 이는 농도분극현상과 미셀형성이 이루어져 용질과 그때 결합된 이온이 분리막을 통과

하지 못하고 제거되었기 때문이다.

4-3-2. Mg 금속 제거율

Fig. 7과 8에서 보는 바와 같이 Co 금속의 제거율과 비슷한 경향의 실험결과를 얻을 수 있었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 Mg 금속염의 농도가 3.0 mM, 5.0 mM인 곳에서의 제거율이 거의 일치하였다. 이는 Mg 이온의 분리막에 의한 분리에서, 음이온 계면활성제가 임계 미셀농도 이상에서 미셀을 형성하고 전하를 띠어 양이온인 Mg 이온과 흡착 및 결합에 의해 거대분자로 형성되고 분리막에 의해 제거되었다. 또한 S/M 물비가 증가하면서 계면활성제의 농도가 증가하고 용질의 확산농도가 작아 분리막 표면에 농도분극현상이 일어났다. 그리고 계면활성제의 미셀 혹은 단량체들이 분리막 표면에 흡착되거나 막의 기공에 흡착하여 용매의 투수에도 저항으로 나타났다. 분리막 투과에는 농도분극, 분리막표면, 분리막의 기공안에서의 막힘에 의해 저항으로 나타났다. 이 현상들에 의해 분자크기가 작은 이온이 분리막에 의해 제거되었다. Fig. 3에서 보면 S/M 물비가 증가함에 따라 용매의 막투과속도가 감소하는 것을 알 수 있다.

Co금속의 경우와 마찬가지로, Mg금속의 제거율에 미치는 인자로 막투과압력차(transmembrane pressure difference)를 달리하여 보았다. 제거율에는 막투과압력차가 크게 영향을 미치지 않은 것을 Fig. 9에서 보여주고 있다. 막투과압력차에 따르는 제거율이 안정적인 것을 알 수 있었다. Mg금속염의 농도가 5.0 mM일 때에, S/M 몰비 0.5에서는 제거율이 35%를 보였고 S/M 몰비 5.0과 8.0인 곳에서는 각각 90%, 94%의 제거율을 보였다.

4-3-3. Co, Mg금속 제거율 비교

Fig. 10에서는 일정한 막투과압력차(TMP)인 1.0 bar에서 금속염의 농도를 1.0 mM으로 하였을 때의 제거율을 나타내었다. 동일한 운전 조건하에서 Mg금속의 제거율보다 Co금속의 제거율이 큰 것을 알 수 있었다. 음이온계면활성제인 Sodium Dodecyl Sulfate(SDS)와 금속간의 결합에 차이가 있었다. Fig. 10에서는 S/M 몰비가 5일지라도 두 금속의 제거율이 85%에도 미치지 못하는 이유는 본 연구에 사용된 음이온계면활성제, SDS의 임계미셀농도(CMC), 8.3 mM에 도달하지 못하였기 때문이었다.

다음에는 두 금속염의 혼합물에서의 제거율을 관찰하였다. 막투과압력차를 1.0 bar로 일정하게 고정시키고 Co금속염과 Mg금속염의 물혼합비를 1:1, 1:3과 3:1로 각각 달리하여 S/M 몰비 변화에 따르는 제거율을 관찰하였다. Fig. 11, 12과 13에서 보는 바와 같이 Co금속염과 Mg금속염의 물혼합비인 1:1인 곳에서의 제거율은 65%를 넘지 못하였고 1:3인 실험에서는 80%, 3:1인 실험에서는 90%의 제거율을 보여주었다. 이는 각각의 금속이온의 제거율보다 낮은 제거율을 보여주는 결과였다. 혼합하지 않았을 때의 금속의 제거율을 보인 Fig. 10과 마찬가지로 혼합물에서도 Co 금속의 제거율이 Mg금속의 제거율보다 높았다. 이는 음이온계면활성제인 SDS에 대해 Co금속의 흡착성이 Mg금속의 흡착성보다 큰 것으로 사료된다.

이상에서 보는 바와 같이 제거율이 계면활성제와 금속의 몰비(S/M), 금속의 형태, 결합력에 의해 영향을 받았다. 본 연구에서는 막투과압력차는 막투과속도에 영향을 주었고 분리막에 의한 금속에 대한 제거율에는 크게 영향을 미치지 않은 것으로 사료되었다.

5. 결 론

본 연구에서 음이온계면활성제 중의 하나인 Sodium Dodecyl Sul-

fate(SDS)를 가지고 임계미셀농도(CMC)에서의 미셀 흡착성을 이용하여 모의폐액 중의 금속이온을 제거하는 실험을 수행하였다.

금속의 제거율이 계면활성제와 금속의 형태, 계면활성제와 금속의 몰비(S/M), 계면활성제와 금속과의 결합특성, 운전압력 등에 의해 영향을 받았다.

음이온계면활성제인 SDS에 대해 Co금속의 흡착성이 Mg금속의 흡착성보다 커서 제거율이 Co금속이온의 제거율이 더 높았다. 계면활성제와 금속염의 몰비 S/M비가 5인 곳에서의 제거율이 90%를 보였고 S/M비가 8인 곳에서의 제거율이 95% 이상인 것을 보였다. 금속의 제거율에 미치는 인자 중에서 막투과압력차의 영향이 작았다.

참고문헌

1. Michaels, A. S.: "Progress in Separation and Purification", Wiley-Interscience New York(1968).
2. Ahmadi, S., Tseng, L. K., Batchelor, B. and Koseoglu, S. S.: *Sep. Sci. and Tech.*, **29**(18), 2435(1994).
3. Scamehorn, J. F., Christian, S. D., El-sayed, D. A. and Uchiyama, H.: *Sep. Sci. and Tech.*, **29**(7), 809(1994).
4. Lonsdale, H. K.: *J. Membr. Sci.*, **10**, 81(1982).
5. Huang, Y. C., Batchelor, B. and Koseoglu, S. S.: *Sep. Sci. and Tech.*, **29**(15), 1979(1994).
6. Rosen, M. J.: "Surfactant and Interfacial Phenomena", Wiley, New York(1978).
7. Rathman J. F. and Scamehorn, J. F.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 5807(1984).
8. Scamehorn, J. F., Ellington, R. T. and Christian, S. D.: *AIChE Symposium Series*, 250(1986).
9. Christian, S. D., Bhat, S. N., Tucker, E. E., Scamehorn, J. F. and El-Sayed, D. A.: *AIChE J.*, **34**(2), 189(1988).
10. Chiang, B. H. and Cheryan, M.: *J. Food Sci.*, **51**(2), 80(1986).
11. Yen, H. M. and Cheng, T. W.: *Sep. Sci. and Tech.*, **28**(6), 1341(1993).
12. Mulder, M.: "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands(1991).