한국지하수토양환경학회 추계학술발표회
2002년 9월 13일~14일 부 산 대 학 교

Remediation Groundwater contaminated with chromate using Micellar-enhanced ultrafiltration(MEUF)

양지원, 백기태, 김보경
한국과학기술원 생명화학공학과 환경복원공학연구실
jwyang@kaist.ac.kr

요 약 문

Micellar-enhanced ultrafiltration was investigated to remediate groundwater contaminated with chromate using a cationic surfactant, cetylpyridinium chloride (CPC). Removal of chromate was expressed as a function of molar ratio of CPC to chromate. With 10 molar ratio of CPC, removal efficiency of chromate was reached to over 99%. The rejection of CPC was 90% at 1 molar ratio, gradually increased as the molar ratio increased.

key word : groundwater, MEUF, chromate, CPC

1.서론

지표수가 여러 경로를 통해 오염되고 물부족이 심화되면서 지하수에 대한 관심이 고조되어 왔다. 그러나 지하수도 PAH, TCE, PCE, pesticides, 중금속, nitrate등 여러 가지 다양한 유기/무기 오염물에 의해 오염되어 왔다. 이들 오염물들 가운데 chromate는 다른 중금속과는 달리 음이온 형태로 존재하는 산화중금속이다. Chromate는 주로 매립지나 공단지역 지하수에서 자주 발견된다.

Chromate는 자연계에서 Cr(III)와 Cr(VI)의 2가지 산화상태를 가진다. Cr(III)는 생명체에 필수 금속이으로 carbohydrate metabolism에 중요한 역할을 한다. 반면 Cr(VI)은 용해도와 이동성이 크고 독성이 강하기 때문에 지하수의 주요 오염원으로 인류의 건강에 위협하고 있다 [1].

Cr(VI)로 오염된 지하수의 정화를 위해 분리막을 이용한 정화 방법이 활발히 연구되고 있다. 막을 이용한 정화의 경우 Cr(VI)는 chromate 이온형태로 존재하기 때문에 nanofiltration이나 역삼투 방식을 사용해야 제거할수 있다. 하지만 nanofiltration이나 역삼투 방식은 운전비가 비싼 단점이 있다. 따라서 chromate를 ultrafiltration/microfiltraiton으로 제거할수 있다면 경제성을 확보할수 있다.

Micellar-ehnaced ultrafiltration (MEUF)는 다양한 이온성 물질을 수용액에서 분리하는 신기술로 최근에 각광받고 있다 [2, 3]. 그림 1의 B에 도식적으로 나타낸 것과 같이 이온성 계면활성제 micelle은 이온성 오염물질과 이온결합으로 micelle-ion 복합체를 형성하게 되고 이 복합체는 한외여과막의 공극보다 크기 때문에 투과되지 못하게 된다.

이에 본 연구에서는 양이온성 계면활성제인 cetypyridinum chloride를 이용하여 음이온성 오염물인 chromate로 오염된 지하수의 정화에 MEUF 공정을 이용한 정화의 가능성을 확인하였다. 계면활성제의 양, 분리막의 pore size와 같은 공정 변수가 MEUF의 공정성능에 미치는 영향을 확인하였다.

2.실험 및 방법

Chemicals

본 연구에 사용된 cetylpyridinium chloride (CPC), sodium chromate는 Sigma-Aldrich (St. Louis, USA) 에서 구입하여 사용하였다. MEUF를 위해서는 그림 1의 A에 도식된 것과 같은 dead-end filtration 형태의 batch-stirred cell (Amicon 8400, USA)를 사용하였다. 실험에 사용된 막은 regenerated cellulose acetate 재질의 공극 크기가 molecular weight cutoff (MWCO) 3,000과 10,000의 유효막면적 0.00454 m^2의 막을 사용하였다. 100 ml의 시료를 cell에 넣은후 3분간은 안정화를 위해 filtration을 하였고, 3분후 일정간격으로 permeate를 취하여 chromate와 계면활성제의 농도를 분석하였다. Chromate와 CPC의 농도는 UV/VIS spectrophotometer (HP8452, USA)를 사용하여 파장 372 nm, 258 nm에서 분석하였다.

Chromate, CPC, ODA의 removal efficiency 와 rejection은 다음의 식을 이용하여 계산되었다.

$$Removal\ Efficiency(\%) = \frac{C_{feed} - C_{permeate}}{C_{feed}} \times 100 \qquad \text{식 1.}$$

3.결과 및 토의

Removal of chromate

아래 그림 2에 CPC를 이용한 chromate 제거의 결과를 나타내었다. CPC와 chromate의 몰비에 직접적으로 비례하여 제거율은 증가하였다. 10배의 CPC를 가지고 chroamte의 99%까지 제거할수 있었다. 막의 pore size가 감소할수록 제거율은 증가하는 다소 증가하였다.

Rejection of CPC

MEUF 공정에서 오염물인 Chromate의 제거율과 함께 고려해야 할 것이 첨가된 계면활성제의 rejection이다. 일반적으로 계면활성제를 많이 사용하면 오염물의 제거율은 증가하지만, flux가 감소하고 계면활성제에 의한 2차 오염이 발생할수 있다. 따라서 계면활성제의 rejection은 오염물의 removal과 함께 반드기 고려되어야 한다. 아래 그림 3에 본 MEUF 공정에서 첨가된 계면활성제인 CPC의 rejection을 나타내었다. 모두 90% 이상의 rejection을 보였고, 유입수에 첨가된 계면활성제의 양이 증가할수록 rejection은 증가하였다. 계면활성제의 rejection은 분리막의 pore 크기에 별다른 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 이는 CPC micelle이 10,000 dalton보다 충분히 크기

때문에 CMC 이상의 농도에서 micelle을 형성한 CPC는 모두 rejection 되기 때문으로 사료된다. 많은 연구자들은 계면활성제의 rejection에 관해서만 관심을 가져왔다. 하지만, 계면활성제의 rejection과 함께 처리수 즉 permeate에서의 계면활성제의 농도도 고려되어야 한다. 왜냐하면 동일한 rejection이라 하더라도 유입수에 첨가된 계면활성제의 농도가 높으면 처리수에서의 계면활성제의 농도가 높아지게 되며, 2차오염은 유출수에 포함된 계면활성제에 의해 이루어지기 때문이다. 아래 그림 3의 오른편에 처리수에서 계면활성제의 농도를 유입수에서 첨가된 계면활성제와의 비를 통해 나타내었다. 시간이 지남에 따라 처리수의 계면활성제 농도가 지속적으로 증가하는 것은 농축에 의한 오염물 및 계면활성제 농도의 상승에 기인한 것이다. 처리수에서 계면활성제의 농도는 pore size가 작을수록, 유입수에 첨가된 계면활성제의 농도가 적을수록 줄어 들었다. 실험에 사용된 계면활성제 농도에서는 0.5 mM 미만의 CPC가 처리수에 함류된 것으로 나타났다. 이러한 처리수의 CPC는 micelle을 형성하지 못한 CPC 단량체로 추정되며, CPC의 CMC가 0.9mM 이기 때문에 처리수에서 CPC는 최대 0.9 mM까지 존재할수 있다. 따라서 MEUF 공정을 이용하여 chromate를 제거하기 위해서는 계면활성제에 의한 2차 오염의 가능성이 적고, CMC가 CPC보다 적은 양이온성 계면활성제의 사용이 필요한 것으로 사료된다.

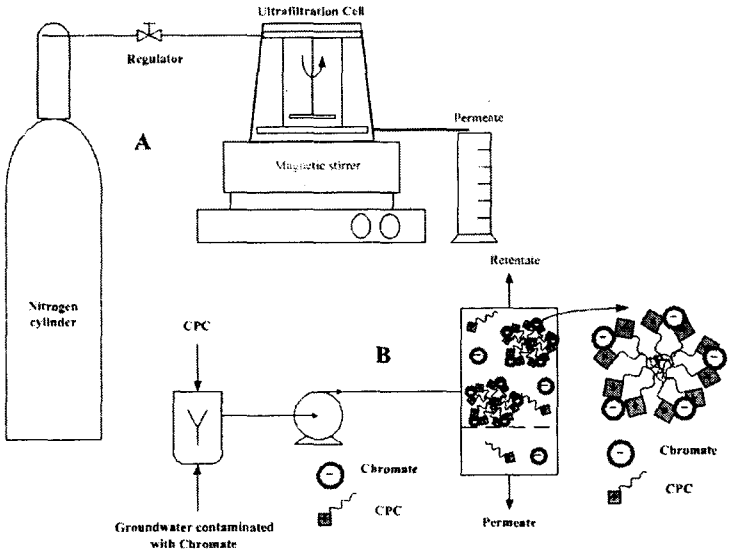

Figure 1

A. Schematic digaram of experimenatal apparatus

B. Conceptual configuration of MEUF for chromate using CPC

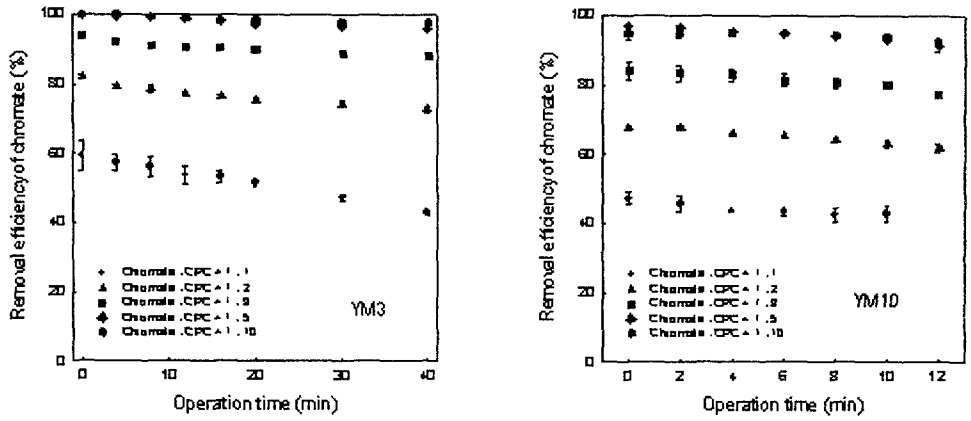

Figure 2. Removal of Chromate

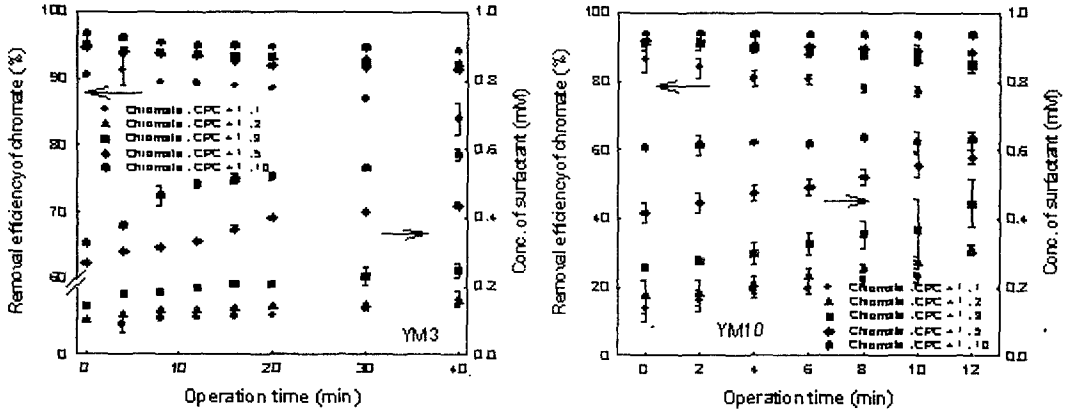

Figure 3. Rejection of surfactant

4. 사사

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

5. 참고문헌

1. Loyaux-Lawniczak, S., Lecomte, P., Ehrhardt, J.-J. Behavior of Haxavalent Chromium in a Polluted Groundwater : Redox Processes and immobilization in Soils. Environ. Sci. Technol. 35 1350-1357 (2001).

2. Gzara, L. and Dhahbi, M. Removal of chromate anions by micellar-enhanced ultrafiltration using cationic surfactants. *Desalination* 137 241-250 (2001).

3. Kandori, K. and Schechter, R.S. Selection of Surfactants for MEUF. *Sep. Sci. Technol.* 25 83-108 (1990).