

Removal Characteristics of cobalt by Complexation with Humic Substances

양지원, 김호정, 백기태, 김보경
대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 생명화학공학과 환경복원연구실
himhi@kaist.ac.kr

요약문

It is well known that the membrane separation process combined with surfactant micelle (micellar-enhanced ultrafiltration) or polyelectrolyte (polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration) can remove heavy metals effectively. However, the environmental hazard of surfactant or polyelectrolyte remained in effluent is a serious disadvantage of these methods. In this study, humic substances (HS) were used as complexing agents for metal removal instead of synthetic chemicals. The HS are a sort of natural organic matters which are biodegradable and abundant in natural environment. And the functional groups such as carboxyl groups and phenols in HS can bind with the cationic radionuclides and form complexes. Therefore separation process using them will be more environmental-friendly. The effects of concentration of HS and pH on the removal of cobalt were investigated. The ultrafiltration process was applied to the separation of the cobalt - HS complexes from the aqueous stream. At the concentration of > 3 g/L of HS and pH of 6, over 95 % of cobalt was removed by regenerated cellulose membrane of molecular weight cut-off (MWCO) 3,000. As the concentration of HS increased, the removal of cobalt also was improved because of increase in binding sites (functional groups). The cobalt removal increased from 72.5 % to 97.5 % when pH increased from 4 to 8 at the concentration of 3 g/L HS because of increase in HS solubility and cobalt hydroxide precipitation. In the presence of NaCl, the removal efficiency of cobalt decreased.

Key word : Cobalt, humic acid, complexation and ultrafiltration

1. 서론

계면활성제와 한외여과를 이용한 분리 기술인 미셀 한외여과 (MEUF, micellar-enhanced ultrafiltration)나 전하를 띤 고분자를 이용한 PEUF (Polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration)를 이용하면 수용액 중에 소량으로 존재하는 중금속을 효과적으로 제거할 수 있다[1,2]. 그러나 이때 사용되는 이온성 계면활성제나 고분자전해질은 유출수로 빠져나와 2차오염을 일으킬 수 있기 때문에 lecithin이나 chlosterol의 유도체 등 생분해성 물질을 이용해 중금속을 제거하는 연구가 수행되었다[3,4]. 본 연구에서는 화학적으로 합성된 이온성 계면활성제나 고분자전해질 대신에 휴믹 산을 이용하여 수용액 중의 Co^{2+} 를 제거하는 연구를 수행하였다. 휴믹 산은 토양의 유기 성분으로 carboxyl 기와 phenol 기를 비롯하여 다양한 작용기들이 있기 때문에 중금속과 착물 형성이 가능하다. 그동안 토양에 존재하는 휴믹 산과 중금속의 상호작용에 대한 연구가 많이 이루어졌으나 이를 수용액 중의 중금속 제거에 응용한 연구는 Mynin과

Terpugov[5] 뿐이다. 휴믹 산과 한외여과를 이용하여 중금속을 제거할 때 휴믹 산의 농도와 pH의 영향 그리고 전해질의 영향을 살펴보았다.

2. 본론

2.1 실험 재료 및 방법

Co^{2+} 의 nitrate 염 형태인 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 를 Sigma Aldrich Chemical (USA)에서 구입하여 중금속 수용액을 제조하였다. 휴믹 산은 Sigma Aldrich Chemical (USA)의 technical grade 제품을 구입하여 정제없이 사용하였으며, 중금속 수용액의 pH는 1 N HNO_3 와 1 N NaOH 를 사용하여 조정하였다. Co 수용액의 농도는 약 0.5 mM 이었으며 휴믹 산의 농도는 0 - 3 g/L였다. 한외여과 장치로는 dead-end 여과 장치인 Milipore (USA)의 Solvent-Resistant Stirred Cell을 사용하였다. 한외여과막은 Milipore (USA)의 직경 76 mm Ultracell Amicon YM03과 YM10을 사용하였으며 차단분자량은 각각 3,000 Da와 10,000 Da이다. 한외여과는 2 bar의 압력으로 retentate를 계속 교반시키면서 진행하였으며 처음 100 mL의 retentate의 부피가 50 mL로 감소할 때까지 진행하였다 (Volume Reduction, $\text{VR} = V_{\text{feed}}/V_{\text{retentate}} = 2$). 유출수의 중금속 농도는 원자흡광기 (PERKIN ELMER 3300, USA)를 이용하여 측정하였으며 유출수의 화학적산소요구량(COD)은 COD kit (HAWK, USA)를 이용하여 측정하였다.

2.2 상대 flux

한외여과막 YM03과 YM10에서 휴믹 산의 농도와 pH에 따른 상대 flux (증류수의 flux에 대한 실험 용액의 flux 비율)를 Fig. 1에 도시하였다. 휴믹 산의 농도가 증가함에 따라 상대 flux는 감소하였으며 차단분자량이 큰 YM10에서 상대 flux의 감소가 심했다. 용질의 농도가 증가함에 따라 막의 막힘 현상이나 농도 분극 현상이 심해지기 때문에 휴믹 산 농도가 증가함에 따라 flux는 감소하며, 차단분자량이 큰 막일수록 높은 flux에 의해 막을 통과하지 못하고 막 주변에 쌓이는 용질의 분자수가 늘어나기 때문에 차단분자량이 작은 막보다 상대 flux의 감소가 심하다. 그러나 상대 flux가 감소하더라도 YM10의 실제 flux는 YM03의 flux 보다 2배 가량 크기 때문에 실제 공정에서는 YM10 한외여과막이 flux 측면에서 유리한 것으로 판단된다. YM03에서는 pH에 따른 상대 flux의 차이를 거의 볼 수 없었으나 YM10에서는 휴믹 산의 농도가 3 g/L일 때 상대 flux가 pH 4에서는 0.42인 것에 비해 pH 8에서는 0.61로 차이를 보였다.

2.3 Co 제거율

한외여과막 YM03과 YM10에서 휴믹 산의 농도와 pH에 따른 Co 제거율을 Fig. 2에 도시하였다. 휴믹 산의 농도가 증가할 수록 수용액 중의 중금속과 착물을 형성할 수 있는 작용기의 수도 증가하기 때문에 Co 제거율은 상승한다. pH 6에서 휴믹 산의 농도가 5 g/L 이상에서 YM03에서는 95 % 이상의, YM10에서는 90 % 이상의 Co 제거율을 나타내었다. 상대 flux와는 달리 Co의 제거율은 pH에 따른 큰 차이를 보였다. YM03에서 휴믹산의 농도가 1 g/L 일때 pH가 4, 6, 8로 증가함에 따라 Co의 제거율도 63.0 %, 92.0 %, 94.1 %로 증가하였다. 그 이유는 낮은 pH에서는 휴믹 산의 작용기에 붙어있는 H^+ 이온이 쉽게 해리 되지 않기 때문이다. 또한 pH 8에서는 중금속이 수산화물을 형성하여 막 표면에 침전되므로 제거율이 상승하는 효과를 가져온다. 세라믹 막과 휴믹 산을 이용하여 Co를 제거한 Mynin과 Terpugov의 논문에서 Co의 선택도가 87 - 99.1 %인 것과 비교할 때 본 연구 결과에서도 비슷한 제거율을 나타내었다.

2.4 COD

휴믹 산이 유출수 중에 높은 농도로 존재할 경우 유출수의 COD와 탁도를 높여 부가적

인 처리 공정이 필요하므로 유출수의 중금속 농도 뿐 아니라 중금속 제거에 사용된 휴믹 산의 농도 또한 중요하다. 휴믹 산의 농도와 pH에 따른 유출수의 COD를 Fig. 3에 나타내었다. 휴믹 산의 농도가 증가할수록 그리고 한외여과 막의 차단분자량이 클수록 빠져나오는 휴믹 산의 농도가 증가하기 때문에 유출수의 COD는 증가한다. 휴믹 산의 농도가 클 때 pH에 따른 유출수의 COD의 차이가 뚜렷했다. YM03에서 휴믹 산이 3 g/L일 때 pH 4에서의 유출수 COD는 133 ppm 인 것에 비해 pH 8에서 유출수 COD는 71 ppm로 감소하였다.

2.5 주변 이온의 영향

용액에 존재하는 다른 이온의 영향을 알아보기 위해 pH 6에서 Co 수용액에 NaCl을 1 g/L (= 0.017 M)을 첨가하여 한외여과실험을 수행하였다. Fig. 1~3에서 보듯 NaCl이 존재할 때 상대 flux는 큰 차이를 보이지 않았지만 유출수의 COD는 증가하였으며 Co의 제거율은 감소하였다. Co의 제거율이 감소하는 이유는 Spark 등[6]의 논문을 통해 설명이 가능하다. Spark 등에 따르면 휴믹 분자는 단단하게 감겨있는 구형 콜로이드로 용액 속에서 이 구형의 분자 덩어리가 퍼지면서 용해된다. 그러나 용액의 이온 세기가 클 때에는 휴믹 분자가 퍼지지 못하고 계속 구형 콜로이드로 남아있기 때문에 구형 표면의 작용기들만 중금속과 착물을 형성할 수 있다. 그러므로 NaCl이 존재할 때 휴믹 산의 용해도는 낮아지며 Co의 제거율이 감소한다.

3. 결론

충분한 양의 휴믹 산이 들어갔을 때 pH 6에서 용액에 존재하는 Co는 차단분자량이 3,000 Da인 YM03에서는 95 % 이상, 차단분자량이 10,000 Da인 YM10에서는 90 % 이상 제거되었다. 용액의 pH가 증가함에 따라 휴믹 산의 carboxyl 기를 비롯한 작용기에서 H⁺의 해리가 잘 이루어지고 금속수산화물의 침전도 발생하기 때문에 제거율이 상승한다. 용액에 NaCl이 같이 존재할 때 이온 세기의 증가로 인해 휴믹 산의 용해도가 줄어들기 때문에 제거율은 감소하였다. 휴믹 산은 자연계에서 유래한 물질임을 고려할 때 본 공정은 관련 유사 공정에 비해 2차 오염의 측면과 착물 형성제의 가격 측면에서 경쟁력을 가진 것으로 판단된다.

4. 참고문헌

1. J.F. Scamehorn, S.D. Christian, D.A. El-sayed and H. Uchiyama, *Sep. Sci. Technol.*, 29, 809-830 (1994)
2. K.E. Geckeler and K. Volchek, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 725-734 (1996)
3. S. Ahmadi, L.K. Tseng, B. Batchelor and S.S. Koseoglu, *Sep. Sci. Technol.*, 29, 2435-2450 (1994)
4. Y.C. Huang, B. Batchelor and S.S. Koseoglu, *Sep. Sci. Technol.*, 29, 1979-1998 (1994)
5. V.N. Mynin and G.V. Terpugov, *Desalination*, 199, 361-362 (1998)
6. K.M. Spark, J.D. Wells and B.B. Johnson, *Aust. J. Soil. Res.*, 89-101 (1997)

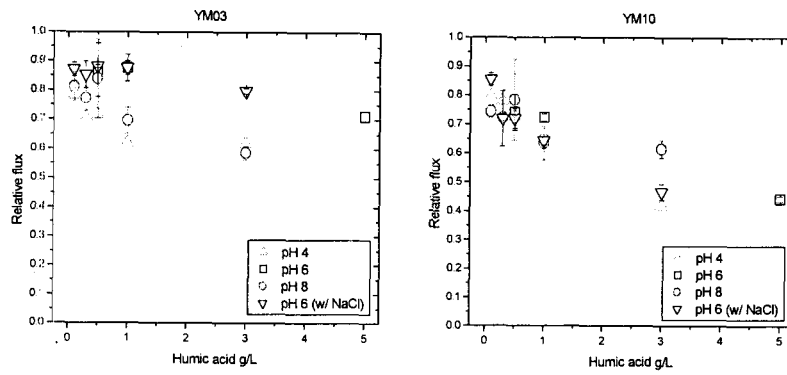


Fig. 1. Relative flux; a) YM03 and b) YM10

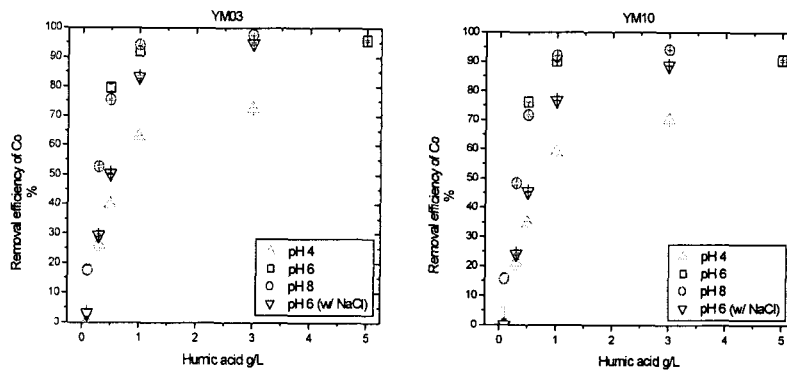


Fig. 2. Removal efficiency of Co; a) YM03 and b) YM10

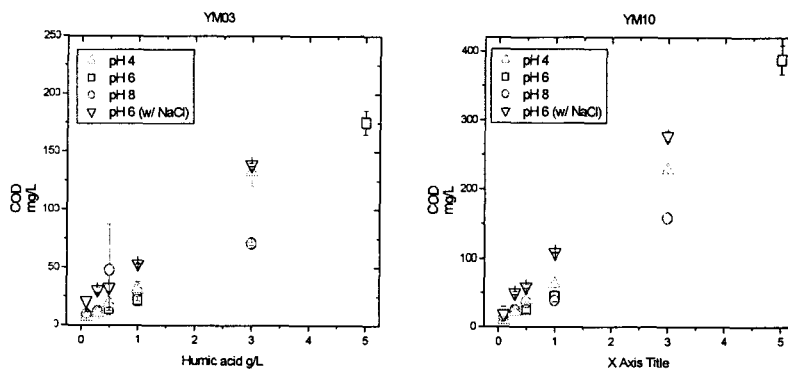


Fig. 3. Chemical Oxygen Demand of permeate; a) YM03 and b) YM10