

## Simultaneous removal of nitrate and phosphate by micellar-enhanced ultrafiltration(MEUF) using PENTANOX 4X

양지원, 김보경, 백기태, 김호정

대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 생명화학공학과 환경복원연구실  
eos978@kaist.ac.kr

### 요 약 문

The feasibility of PENTANOX 4X for the simultaneous removal of nitrate and phosphate was investigated using micellar-enhanced ultrafiltration. Because PENTANOX 4X has cationic property at low pH, anionic contaminants can be bound to PENTANOX 4X micelle by electrostatic interaction. At pH 3, 90% of nitrate and 72% of phosphate were removed by 27 mM of PENTANOX 4X, which were equivalent to 20 mM of CPC. PENTANOX 4X of > 80 % was rejected by ultrafiltration membrane and did not make any counter-ion such as chloride for CPC which might cause second-pollution.

**key word** : Micellar-enhanced ultrafiltration(MEUF), PENTANOX 4X, amine oxide, nitrate, phosphate, ultrafiltration

### 1. 서론

산업의 발달로 물의 수요가 급증하는 반면 지표수의 부족과 오염은 심화되어 지하수 수 자원에 대한 중요성은 날로 커져가고 있다. 현재 국내의 지하수 개발 가능량은 약 132.6 km<sup>3</sup>로 추정되나, 실제 이용률은 지역별로 경기도 24%를 제외하고는 수 %에 지나지 않아 그 개발 가능성이 크다고 할 수 있다.<sup>1)</sup> 그러나 무분별한 개발과 관리소홀로 인한 지하수의 오염이 곳곳에서 이루어지고 있기 때문에 그 복원이 시급한 실정이다. 2001년 환경청에서 발표한 자료에 따르면 전국 공단, 농촌, 도시지역 등 1,510지점 중 48곳의 지하수에서 음용수의 수질기준치를 초과한 양의 질산성 질소가 검출되었으며, 무려 4배를 초과하는 곳도 있었다.<sup>2)</sup>

지하수 오염물 중 질산성 질소와 인산은 식물과 미생물 생장의 필수영양성분인 질소와 인의 산화물형태이다. 이들은 비료나 생활하수, 축산폐수 등으로부터 유출되어 토양을 거쳐 지하수로 스며들어 지하수를 오염시킨다. 질산성 질소는 유아에게 청색증을 일으키고, 발암물질을 생성한다고 알려져 있으며, 인산은 인체에는 무해하나, 호수 등에서 조류의 성장을 촉진시켜 부영양화를 유발할 수 있다.<sup>3)</sup>

최근 고분자막의 개발로 인해 지하수 정화에 막 여과공정을 적용하는 연구가 활발하다.<sup>4)</sup> 미셀한 외여과(Micellar-enhanced ultrafiltration, MEUF)는 계면활성제를 이용하여 지하수 내 이온성 및 미세유기오염물질을 한외여과수준에서 제거할 수 있는 기술이다. 임계미셀농도 이상의 계면활성제 분자들은 회합체, 미셀을 형성하게 되는데, 이 때 회합체의 표면은 계면활성제의 종류에 따라 양/음의 전하를 갖는다. 미셀과 반대전하를 가진 이온성 오염물질이 정전기적 인력으로 미셀에 흡착하거나, 유기성 오염물질이 hydrophobic interaction으로 미셀 내 친유성부분에 용해되면 이 미셀은 오염물들과 함께 한외여과의 세공에 의해 여과된다. Fig. 1은 미셀한외여과의 모식도이다.<sup>5,6)</sup>

미셀한외여과공정에서 계면활성제는 공정의 효율 및 경제성을 결정하는 중요한 요소이다. 특히 미셀을 형성하지 못하고 막을 통과한 계면활성제 분자들과 오염물을 흡착할 때 가수분해 되는 이온성 계면활성제의 counter-ion은 유출수에 존재하여 이차 오염을 일으킬 수 있다. PENTANOX 4X는 양친성 계면활성제로서 낮은 pH에서 양이온성을 띄어 질산성 질소와 인산을 효과적으로 제거할 수 있다. 또한 Amine oxide계열로써 MEUF공정 중 어떠한 counter-ion도 생성하지 않고 오염물을 제거할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 PENTANOX 4X의 성질을 연구하고, 이를 MEUF공정에 이용하여 질산성 질소와 인산을 동시에 제거하였다. 오염물의 제거효율 및 계면활성제의 회수율, 유출수 내의 COD를 측정하여 PENTANOX 4X의 MEUF에서의 적용 가능성을 평가해보았다.

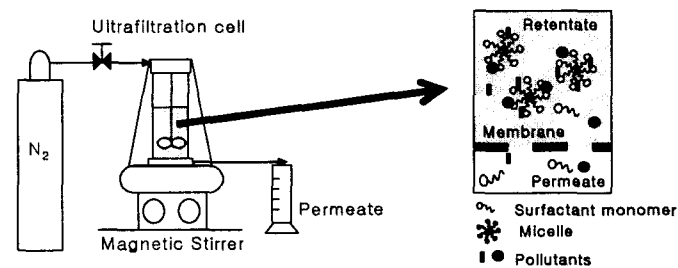


Fig. 1. Schematic diagram of MEUF.

## 2. 본론

### 2.1. 실험 재료 및 방법

연구에 사용된 질산성 질소와 인산은 sodium nitrate( $\text{NaNO}_3$ )와 sodium phosphate( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )로 각각 Sigma-Aldrich(St. Louis, USA)에서 구입하였다. 계면활성제는 PENTANOX 4X(Trigon Chemie GmbH, Germany)를 사용하였고, 이는 Myristyl dimethyl amine oxide의 상품명이다. 비교를 위해 대표적 양이온성 계면활성제인 Cetylpyridinium chloride(CPC)를 이용한 실험도 함께 이루어졌다. CPC는 Sigma-Aldrich(St. Louis, USA)에서 구입하여 사용되었다. 한외여과 장치는 400 ml의 dead-end filtration형태로 모델은 Amicon 8400(USA)이다. 막은 MWCO가 3000(YM3)의 regenerated cellulose 재질의 막(Millipore, USA)을 사용하였으며, 막의 유효면적은  $0.0045 \text{ m}^2$ 였다.

오염물과 계면활성제가 첨가된 인공지하수는 pH 3으로 조절하여 12시간 동안  $25^\circ\text{C}$ 에서 충분히 교반하여 미셀과 오염물의 흡착이 평형상태를 이루도록 하였다. 한외여과는 2 bar의 압력에서 진행되었으며, 여과 중 막의 오염을 최소화하기 위해 160 r.p.m의 속도로 교반해 주었다. 일정시간 마다 채취된 유출액은 Ion chromatography (IC, Metrohm 732, Netherland)를 이용하여 질산성 질소와 인산의 농도를, COD kit(Humas HS-COD-M, KOREA)을 이용하여 PENTANOX 4X의 농도를 분석하였다. CPC의 농도는 UV/Vis spectrophotometer(HP 8452A, USA)를 이용 258nm의 파장에서 측정하였다. 계면활성제의 CMC 결정을 위한 표면장력 측정은 surface tensiometer(Fisher scientific, USA)을 이용하였다.

### 2.2. PENTANOX 4X의 특성

PENTANOX 4X는 C14의 Alkyl기가 붙은 amine oxide계열의 양친성 계면활성제이다. pH가 낮아지면 무극성의 PENTANOX 4X는 양이온성을 띄게 된다. 약 24시간동안 vacuum chamber에서 건조 후 PENTANOX 4X의 active content는 24.35%였으며, 농도에 따른 표면장력

으로 얻은 CMC는 0.94mM(Fig. 2)이었다.

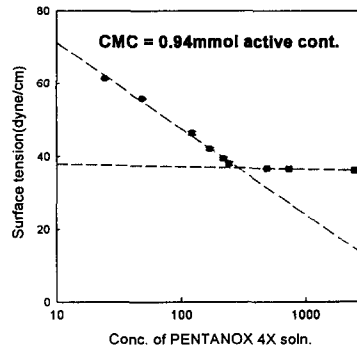


Fig. 2. Decision of CMC : Surface tension values for various conc. of PENTANOX 4X.

pH 3에서 PENTANOX 4X의 이온화도를 측정하기 위해 용액을 1N의 HCl로 적정하였다. 2500 ppm의 계면활성제 용액 500 ml의 pH가 7에서 3으로 변하기 위해 필요한 HCl의 양을 측정하여 총 계면활성제분자의 72.8%가 pH 3에서 이온화 되는 것을 알 수 있었다.

### 2.3. PENTANOX 4X를 이용한 Nitrate, Phosphate제거

PENTANOX 4X를 이용하여 총 질소 50 ppm의 질산성 질소와 총 인 20 ppm의 인산을 제거하는 MEUF실험을 진행하였다. 질산성 질소와 인산의 제거율을 Fig. 3은 에 나타내었다.

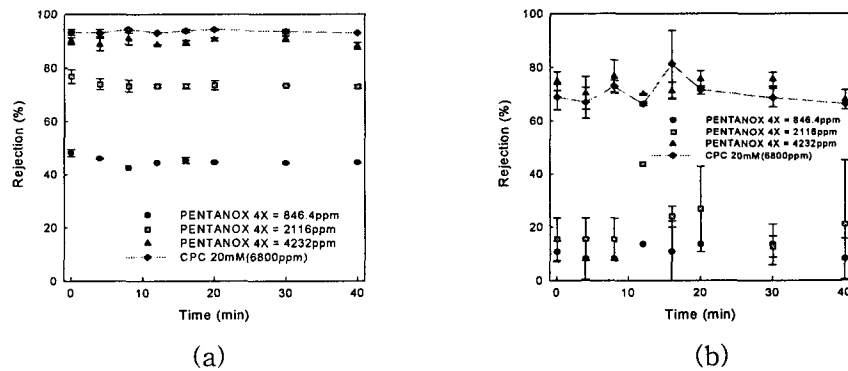


Fig. 3. Removal efficiencies of (a) nitrate and (b) phosphate

제거율은 계면활성제의 양이 증가할수록 증가되는 경향을 보였다. PENTANOX 4X의 active content기준으로 27 mM이 첨가되었을 때, 질산성 질소와 인산은 각각 90%, 72%의 제거율을 보였으며, 이는 그래프 상에 점선으로 표시된 CPC 20 mM첨가시의 제거율과 비슷한 값이다.

오염물의 제거율과 함께 유출수내의 계면활성제의 농도도 중요한 고려사항이다. 계면활성제의 회수는 경제적인 측면에서도 중요할 뿐 아니라, 유출수내의 계면활성제는 COD증가 등의 2차 오염을 일으킬 수 있기 때문이다. Fig. 4 는 막에 의해 여과되는 계면활성제의 회수율과 유출수의 COD이다.

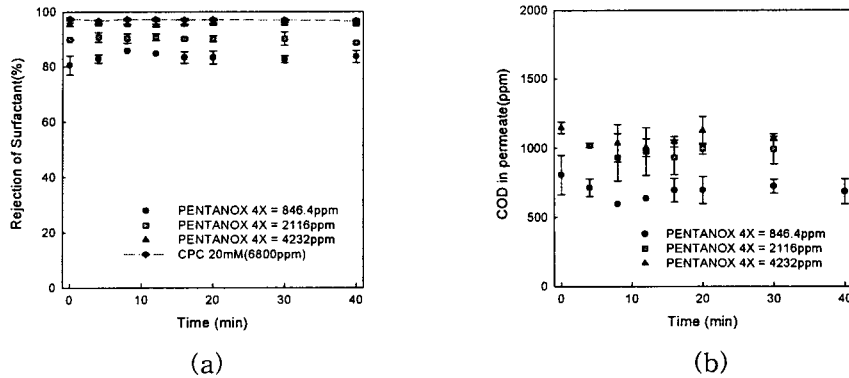


Fig. 4. (a) Rejection of Surfactant (b) COD in permeate

4232ppm의 PENTANOX 4X는 MEUF 공정에서 97%의 높은 회수율로 제거된다. 그리고 이 3%의 유출된 계면활성제는 1000ppm 정도의 COD를 유발시킴을 알 수 있다. 또한 amine oxide계열의 PENTANOX 4X는 염 형태로 존재하는 여타 이온성 계면활성제와 달리 공정 중에 counter ion의 형성에 의한 2차 오염을 유발하지 않는 장점이 있다.

### 3. 결론

본 연구에서 PENTANOX 4X는 낮은 pH조건에서 MEUF공정에 적용되어 질산성 질소와 인산을 흡착, 제거하였다. 대표적인 양이온계면활제인 CPC와 비교하여, PENTANOX 4X가 27 mM첨가된 경우 20 mM의 CPC와 비슷한 수준의 질산성 질소 및 인산의 제거율(각각 90%, 72%)을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 특히 PENTANOX 4X는 오염물이 흡착되는 과정에서 다른 양이온성 계면활성제와 달리 counter-ion을 가지고 있지 않아 유출수의 수질을 향상시킬 수 있어 MEUF공정에 적용가능하다고 판단된다.

### 4. 사사

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발사업단의 연구지원(과제번호 4-1-1)에 의해 수행되었습니다.

### 5. 참고문헌

- (1) 한국수자원공사 조사기획처, "수자원편람", 서울, pp. 170-176 (1998)
- (2) 환경부 보도 자료, "공단 등 오염우려지역 지하수의 6.8%가 기준 초과 지하수보전 및 복원을 위한 종합대책 추진", 2002년 7월
- (3) David H.F. Liu, Bela G. Liptak, Lewis publishers, USA, pp. 52-62 (2000)
- (4) 김규진, 대한환경공학회지, 17(5), pp. 313-420 (1995)
- (5) K. Baek, B.-K. Kim, J.-W. Yang, Desalination, 156, pp. 137-144 (2003)
- (6) K. Baek, B.-K. Kim, H.-J. Cho, J.-W. Yang, Journal of Hazardous Materials, In Press (2003)