

# Simultaneous removal of dissolved TCE and chromate using micellar-enhanced ultrafiltration

이율리아, 김호정, 백기태, 김보경, 양지원

한국과학기술원 생명화학공학과 (e-mail:jwyang@kaist.ac.kr)

## <요약문>

Micellar enhanced ultrafiltration(MEUF) is a surfactant-based separation technique which can remove dissolved organics or multivalent ions from water. In this study, trichloroethylene(TCE) and chromate were simultaneously removed using MEUF and cetyltrimethylammonium chloride (CPC) was used as a surfactant. The removal efficiency of chromate was 99% and that of TCE was more than 80%. The presence of TCE or chromate did not affect removal efficiency of each pollutants because the predominant mechanism of TCE and chromate are different.

**key word** : Micellar-enhanced ultrafiltration(MEUF), Simultaneous removal, TCE, Chromate, CPC

## 1. 서론

산업의 고도화와 함께 유기성 유해폐기물의 발생 및 유기성 용매류의 사용이 늘어남에 따라 이의 부적절한 관리 또는 누출 등에 의해 지하수 및 토양의 오염이 중대한 환경문제로 제기되고 있다. 대부분의 경우 오염된 지하수는 단일 오염물로 오염된 경우보다는 유·무기 오염물질이 동시에 존재하는 경우가 일반적이다. 미셀을 이용한 한외여과법(Micellar-enhanced ultrafiltration, MEUF)은 저분자량의 유기화합물이나 금속이온에 대한 계면활성제의 분자 집합체인 미셀의 가용화(solubilization) 능력과 한외여과막의 분리능력을 결합한 분리공정이다[1]. 처리수에 임계미셀농도(critical micelle concentration, CMC) 이상의 계면활성제를 첨가하여 20-100개 정도의 계면활성제 분자들이 모여 미셀을 형성하고 수용액 내에 존재하고 있던 유기오염물들은 미셀 내부로 가용화(solubilization)된다. 또한 이온성 계면활성제를 이용할 경우 미셀 표면이 전하를 띄어 이온성 물질이 정전기적 인력에 의해 미셀과 결합하고 이를 한외여과를 통해 분리할 수 있다.

유기화합물인 TCE는 섬유세척제, 금속 탈지제, 유기용제 등 여러 용도로 세탁업체 및 화학 산업계에 사용되고 있으며 점도가 낮고 물보다 밀도가 낮아 유출되면 쉽게 지표면 아래로 침투하여 지하수와 토양을 오염시킨다[2]. TCE는 휘발성과 독성이 강하여 엄격한 관리가 필요하다. 무기물인 6가 크롬 화합물은 크롬산( $H_2CrO_4$ ), 중크롬산( $H_2Cr_2O_7$ ) 등의 염류로서 강력한 산화제로 작용하므로, 금속의 세정장치 방식, 도금의 합성 등에 쓰이며 이들이 물에 용해되면 6가크롬이온을 생성하여 독성을 띤다. 6가크롬은 환원하여 3가크롬이 되며, 독성의 강도는 3가크롬이온보다 강하다. 급성 중독은 대부분 6가화합물에 의한 경우가 많아 처리가 필요한 물질이다.

본 연구에서는 MEUF를 이용하여 유기오염물인 TCE와 무기 오염물인 chromate을 동시제거 하는 실험을 수행함으로써 동시제거 가능성을 평가해보았다. 또한 TCE 혹은 chromate의 존재가 제거효율에 미치는 영향과 계면활성제의 회수율, 상대 flux등에 대한 영향도 살펴보았다.

## 2. 본 론

### 2.1. 실험 재료 및 방법

본 연구에서는 계면활성제로 cetyltrimethylammonium chloride(CPC, Sigma Chemical, USA), 분리대상 오염물질로 trichloroethylene(TCE, Aldrich Chemical, USA)와 chromate(sodium chromate, Aldrich Chemical, USA)를 이용하였다. 단독제거 실험은 증류수에 TCE를 넣은 뒤 밀봉하여 5시간 동안 교반 후 CPC를 첨가하여 다시 12시간 교반한 용액을 이용하여 여과실험을 수행하였고, chromate 단독제거 실험은 증류수에 chromate를 녹인 뒤 CPC를 첨가하여 12시간 교반한 용액을 이용하여 여과실험을 수행하였다. TCE, chromate 동시제거 실험의 경우, 증류수에 TCE를 넣은 뒤 밀봉하여 5시간 동안 교반 후 chromate와 CPC를 첨가하여 다시 12시간 교반한 용액을 이용하여 여과실험을 수행하였다. 여과는 cross-flow 형태의 TFF 장치 (Millipore, USA)를 이용하였으며 차단분자량이 5,000 Da이고 표면적이 50 cm<sup>2</sup>인 polyethersulfone(Millipore, USA) 재질의 막을 사용하였다. 한외여과의 운전은 TMP (transmembrane pressure) 1 bar에서 수행하였으며 상온에서 진행되었다. 여과액의 TCE 농도는 head-space 분석법[1]을 이용하여 GC(Hewlett Packard 6890, USA)로 분석하였으며 chromate와 CPC 농도는 UV/VIS Spectrophotometer(Hewlett Packard 8452A, USA)를 이용하여 258 nm, 372 nm의 파장에서 분석하였다 [1].

TCE와 chromate 제거효율(R)은 아래와 같은 식을 사용하여 계산하였다.

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

여기서  $C_p$ 는 여과액에서의 물질의 농도,  $C_i$ 는 각각의 물질의 초기 농도이다.

농축액에서의 CPC 농도는 아래와 같은 물질 수지식에 의해 계산되었다.

$$[CPC]_r = \frac{[CPC]_i V_{\text{tank}} + V_p([CPC]_f - [CPC]_p)}{V_{\text{tank}}}$$

여기서  $[CPC]_r$ 는 농축액에서의 CPC 농도,  $[CPC]_p$ 는 여과액에서의 CPC 농도,  $[CPC]_i$ 는 Feed Tank내에서의 CPC 초기 농도,  $[CPC]_f$ 는 feed되는 CPC 농도,  $V_{\text{tank}}$ 와  $V_p$ 는 각각 feedtank, permeate의 부피이다.

### 2.2 실험 결과

Chromate의 제거율은 단독으로 제거할 때와 TCE와 함께 제거할 때 모두 99 % 이상 제거되었다 (Fig. 1). MEUF 공정에서 유기물의 존재는 이온성 물질의 제거에 영향을 미치지 못하는데 이는 유·무기 오염물질의 주요 제거 기작의 차이 때문이다 [1,3]. chromate는 표면이 양전하를 띄는 CPC 미셀

과 정전기적으로 강하게 결합하기 때문에 용액 중의 TCE나 미셀 안으로 용해된 TCE는 chromate의 제거에 큰 영향을 주지 못하여 제거율의 차이가 거의 없는 것이다.

TCE의 제거율의 경우 단독 제거일 경우보다 chromate와 동시에 제거할 때 87 %에서 89 %로 약간 증가하였으나 (Fig. 2), 이는 실험오차 범위 내로 차이가 없다고 판단된다. TCE는 미셀의 내부로 용해되어 들어가면서 제거된다. 그러므로 이온성 물질의 존재는 유기물질의 제거율에 거의 영향을 미치지 못하는 것이 일반적인 현상이다 [1,3]. 본 실험에서도 이와 마찬가지로 TCE의 제거에서 단일 제거와 동시제거의 뚜렷한 차이는 찾아 볼 수 없었다.

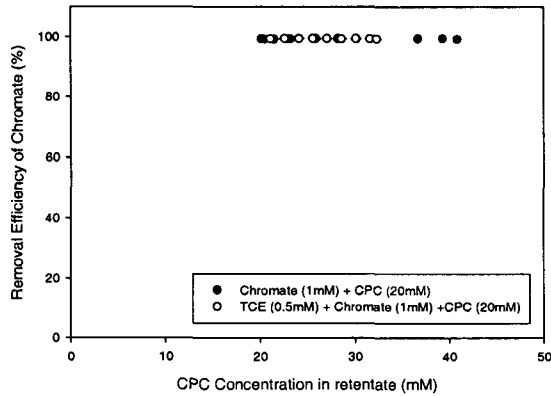


Fig. 1. The removal efficiency of Chromate as a function of the retentate CPC

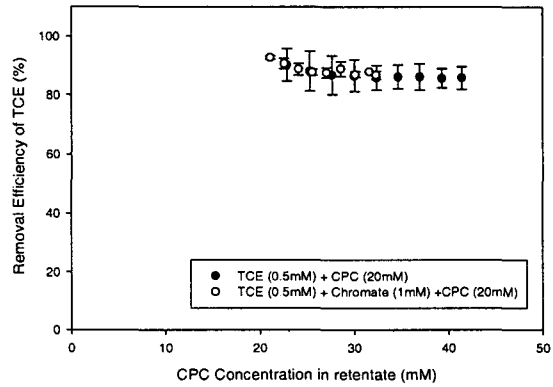


Fig. 2. The removal efficiency of TCE as a function of the retentate CPC concentration

농축액에서의 CPC 농도는 20 mM에서 약40 mM로 약간 농축되었다 (Fig. 3). 상대 플럭스는 TCE, chromate를 각각 제거하는 경우나 동시에 제거하는 경우나 모두 0.4로 비슷했다 (Fig. 4). 온도, 압력 등 기타 요인이 동일할 경우 플럭스는 retentate에 있는 용질의 농도에 의해 결정되므로[4] 단일 오염물의 제거에서나, 유/무기 오염물의 동시제거에서나 retentate의 CPC 농도는 Fig.3 와 같이 거의 동일하게 증가하므로 상대 플럭스 역시 거의 동일하게 감소한다. 계면활성제로 사용한 CPC의 제거 효율은 단독으로 제거할 경우나, TCE/chromate/TCE+chromate 동시제거 할 경우 모두 99% 이상 제거 되었다 (Fig. 5).

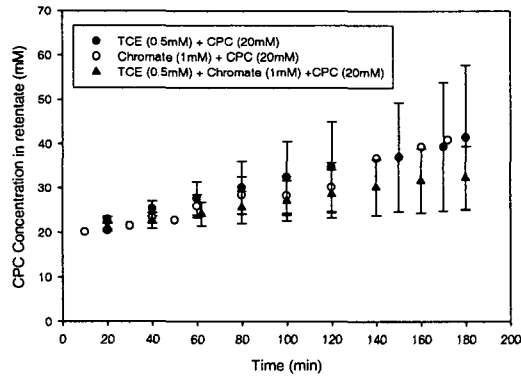


Fig. 3. The retentate concentration of CPC during ultrafiltration

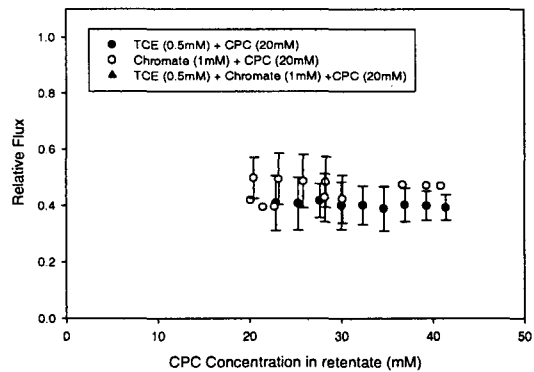


Fig. 4. The relative flux as a function of the retentate CPC concentration

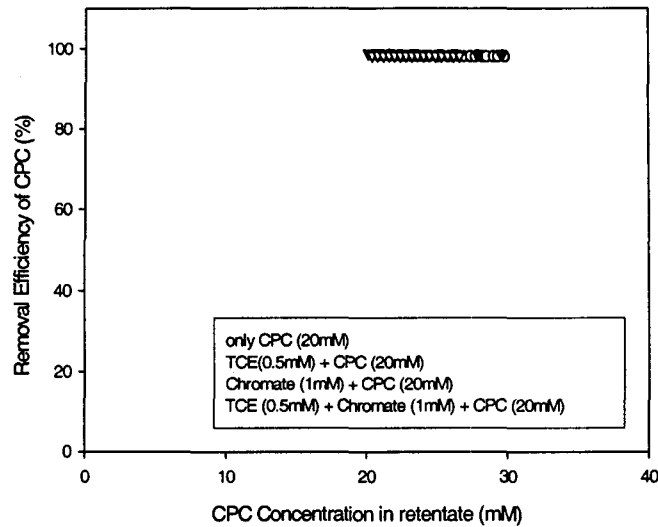


Fig. 5. The removal efficiency of CPC as a function of the retentate CPC concentration

### 3. 결론

본 연구에서 CPC를 계면활성제로 이용하여 MEUF 공정을 통해 TCE와 chromate를 동시에 제거하였다. 오염물질의 제거 효율은 chromate의 경우 단일제거나 동시제거 모두 99%이상 제거되었고 TCE는 단독 제거일 경우보다 chromate와 동시에 제거할 때 87 %에서 89 %로 약간 증가하였으나 거의 차이가 없었다. 이는 유·무기 오염물질의 주요 제거 기작의 차이 때문이라 할 수 있다. 계면활성제로 사용한 CPC는 단일제거나 동시제거 모두 99% 이상 회수되었다.

### 사 사

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실 (NRL) 사업에 의해 진행되었으며 이에 감사드립니다. (MI-0203-00-0001)

### 4. 참고문헌

- [1] Kitae Baek, Remediation of groundwater contaminated simultaneously with organic and inorganic pollutants by micellar-enhanced ultrafiltration, Ph.D. Dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 2003.
- [2] Hirota Uchiyama, Edwin E. Tucker, Sherril D. Christian, and John F. Scamehorn, Solubilization of Trichloroethylene by N-hexadecylpyridinium Chloride Micelles, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 6.
- [3] Robert O. Dunn Jr, John F. Scamehorn, and Sherril D. Christian, Simultaneous removal of dissolved organics and divalent metal cations from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration, *Colloids and Surfaces* **35** (1989) 1.
- [4] S.R. Jadnav, N. Verma, A. Sharma and P.K. Bhattacharya, Flux and retention analysis during micellar enhanced ultrafiltration for the removal of phenol and aniline, *Separ. Purifi. Technol.* **24** (2001).