

Comparison of different surfactant system for simultaneous removal of nitrate and phosphate using micellar-enhanced ultrafiltration

김보경 · 백기태 · 김호정 · 이율리아 · 양지원*

* 대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 생명화학공학과 환경복원연구소 (jwyang@kaist.ac.kr)

<요약문>

Three kinds of surfactant systems - cationic surfactant (system 1), combination of two cationic surfactants (system 2), and combination of two cationic surfactant and non-ionic surfactant (system 3) - for the simultaneous removal of nitrate and phosphate by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) were investigated. The highest removal efficiencies of nitrate and phosphate were observed in system 2, which were 90 % of nitrate and 72 % of phosphate. The COD of permeate in system 3 was the lowest, because the added non-ionic surfactant made critical micelle concentration (CMC) lower than that of other surfactant systems. In all systems, the flux decline was similar.

key word : Micellar-enhanced ultrafiltration(MEUF), mixed surfactant, nitrate, phosphate, ultrafiltration

1. 서론

질산성 질소와 인산은 식물과 미생물 생장의 필수영양성분인 질소와 인의 산화물 형태이다. 이들은 비료나 생활하수, 축산폐수 등으로부터 유출되어 하천, 호소 등의 지표수 및 지하수를 오염시킨다. 질산성 질소의 과잉섭취는 호흡곤란을 일으키거나 발암성 물질을 만드는 것으로 알려져 있고, 특히 영아에게 청색증 (blue baby syndrome)을 일으킨다. 인산 자체는 음용수 내에서 무해하지만, 인산을 포함한 지하수가 호소나 강으로 유입되었을 경우 조류의 과대증식을 초래하여 부영양화를 일으키게 된다.¹⁾

미셀 한외여과 (Micellar-enhanced ultrafiltration, MEUF)는 계면활성제를 이용하여 원수 내의 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 소수성 결합으로 미셀 내 친유성 부분에 용해되면 이 미셀은 오염물들과 함께 한외여과의 세공에 의해 여과된다.^{1,2,3)}

미셀 한외여과공정에서 계면활성제는 공정의 효율 및 경제성을 결정하는 중요한 요소이다. 계면활성제의 사용량을 저감하고, 미셀을 형성하지 못하고 막을 통과한 계면활성제에 의한 2차 오염을 줄이기 위한 방안으로 혼합 계면활성제를 이용한 MEUF 공정에 관한 연구가 발표되어 왔다.⁴⁾ 본 연구에서는

혼합 계면활성제를 통해 질산성 질소와 인산을 동시 제거하였다. 단일 양이온성 계면활성제 및 두 가지 양이온 계면활성제의 혼합형태, 그리고 양이온성 계면활성제와 비이온성 계면활성제의 혼합 형태가 각각 이용되었을 때, 각각의 오염물의 제거효율 및 처리수 내의 COD, flux의 저감을 측정하여 MEUF에서 혼합 계면활성제의 적용 가능성을 평가해보았다.

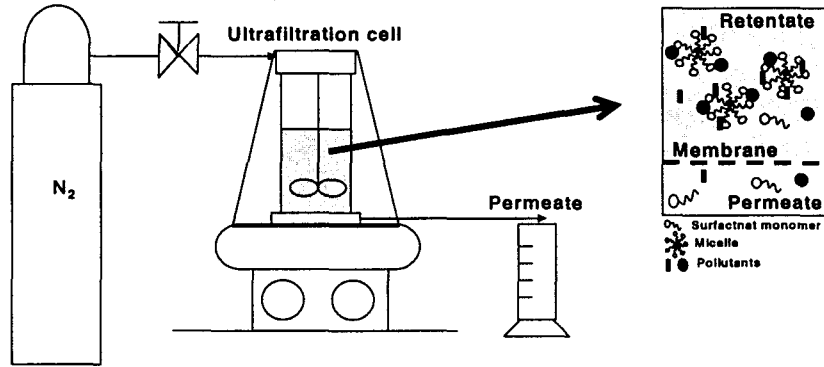


Fig. 1. Schematic diagram of MEUF.

2. 본 론

2.1. 실험 재료 및 방법

연구에 사용된 질산성 질소와 인산은 sodium nitrate (NaNO₃)와 sodium phosphate (Na₃PO₄)로 Sigma-Aldrich(USA)에서 구입하였다. 양이온성 계면활성제는 L-PAN50과 ST-A50을, 비이온성 계면활성제는 ENA-LE10을 사용하였으며 모든 계면활성제는 동남합성(주) (Korea)에서 제공받아 사용하였다. 한외여과 장치는 400 ml의 dead-end filtration형태로 모델은 Amicon 8400 (USA)이다. 막은 MWCO가 3,000 (YM3)의 regenerated cellulose 재질의 막 (Millipore, USA)을 사용하였으며, 막의 유효면적은 0.0045 m²였다.

첨가되는 계면활성제의 종류에 따라 세 가지의 system이 구성되어 실험이 진행되었다. 각각의 시스템은 모두 총 계면활성제/총 오염물의 몰 비가 약 7이었다. System 1은 양이온성 계면활성제인 L-PAN50, system 2는 두 가지 형태의 양이온성 계면활성제의 혼합인 ST-A50이 사용되었다. 그리고 system 3은 ST-A50과 비이온성 계면활성제 ENA-LE10이 각각 2:3의 비율로 혼합되어 사용되었다.

각각의 system에서 계면활성제는 질산성 질소와 인산이 포함된 인공폐수에 첨가되어 약 12시간 동안 25°C에서 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. 일정 시간마다 채취된 처리수는 Ion chromatography (IC, Metrohm 732, Netherland)를 이용하여 질산성 질소와 인산의 농도를, COD kit (Humas HS-COD-M, Korea)을 이용하여 처리수 내의 COD를 분석하였다.

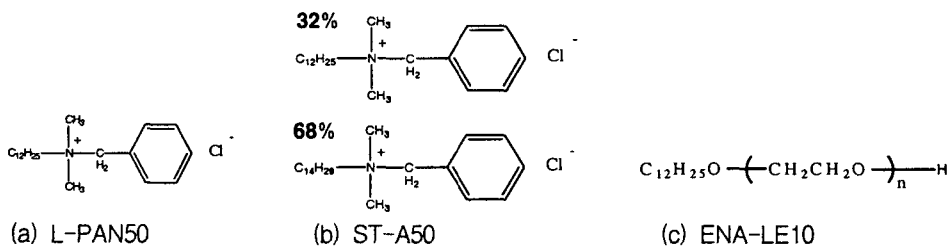


Fig. 2. Structural formulas of surfactants

2.2. 질산성 질소와 인산의 제거

각각의 시스템에서 T-N 150 ppm의 질산성 질소와 T-P 20 ppm의 인산을 제거하는 MEUF 실험을 진행하였다. 질산성 질소와 인산의 제거율은 각각 Fig. 3의 (a), (b)에 나타내었다.

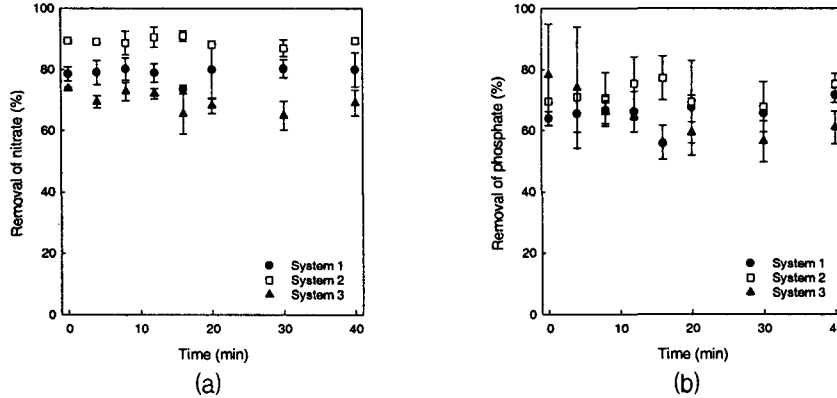


Fig. 3. Removal efficiencies of (a) nitrate and (b) phosphate

질산성 질소의 경우, 두 가지 양이온성 계면활성제의 혼합형태인 ST-A50을 사용한 system 2에서 약 90 %로 가장 높은 제거율을 나타내었고, 단일 양이온성 계면활성제인 L-PAN50을 사용한 system 1에서 80 %, ST-A50과 비이온성 계면활성제의 혼합의 경우 약 70 %의 제거율을 나타내었다. 인산의 제거율은 평균적으로 system 2가 72 %, system 1과 system 2가 각각 64 %, 66 % 이었다. 양이온성과 비이온성의 혼합 계면활성제 분자들로 이루어진 미셀의 경우 오염물과의 결합인력이 다소 약화되는 것으로 보인다.

2.3. 처리수 내의 COD

처리수 내의 COD 농도를 Fig. 4에 나타내었다. 복합 양이온 계면활성제를 사용할 경우 (system 2)의 처리수는, 단일계면활성제를 사용한 경우 (system 1)의 약 50 %의 COD 값을 나타내었다. 또한 비이온성 계면활성제가 혼합된 경우 (system 3)에는 이들보다 낮은 약 2,000 ppm이하의 낮은 COD값을 나타내었다.

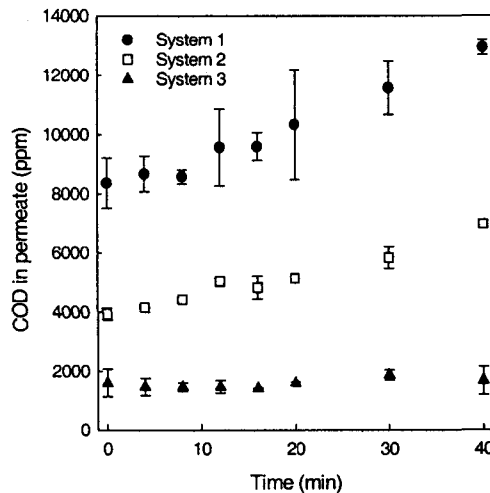


Fig. 4. COD in permeate

일반적으로 비이온성 계면활성제는 이온성 계면활성제보다 낮은 임계미셀농도 (CMC)를 가지고 있어, 이온성 계면활성제와 혼합한 경우 양이온성 계면활성제의 CMC를 낮추는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 본 연구에서도 비이온성 계면활성제 ENA-LE10이 ST-A50과 혼합한 경우, ST-A50보다 더 낮은 CMC를 가지게 되어 막을 유출하는 계면활성제 양을 감소시켜 처리수내 COD 수치를 낮춰 주는 것을 알 수 있다.

2.4. Flux와 상대 flux

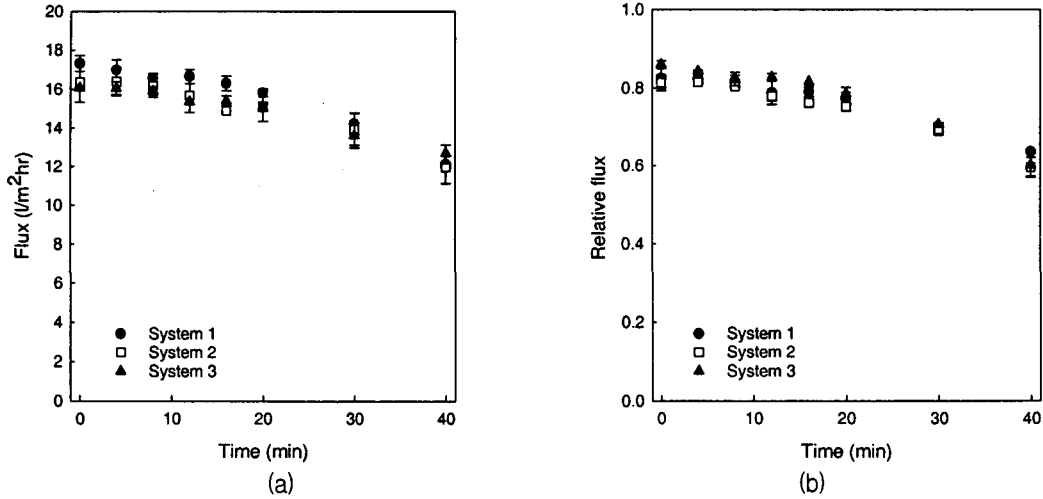


Fig. 5. (a) Flux and (b) Relative flux

Fig. 5에서 볼 수 있듯, 계면활성제의 혼합에 의한 상대 flux (용액 여과 flux/증류수 여과 flux)는 system에 따라 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있다.

3. 결론

본 연구에서는 단일계면활성제(system 1), 두 가지 양이온성 계면활성제의 혼합(system 2), 두 가지 양이온성 계면활성제와 비이온성 계면활성제의 혼합(system 3)인 각각의 경우에 질산성 질소와 인산을 동시에 제거하는 MEUF 공정의 성능을 평가해 보았다. System 2에서 오염물의 제거율은 질산성 질소 약 90 %, 인산 약 72 %로 가장 높았으며, 처리수의 COD는 비이온성 계면활성제가 혼합된 system 3에서 가장 낮았다. 이는 비이온성 계면활성제 ENA-LE10이 CMC를 효과적으로 낮추어 주기 때문이다. 또한 상대 flux의 저하는 첨가된 총 계면활성제의 물 수에 의해 결정되고, 계면활성제의 혼합 비율에는 거의 영향을 받지 않았다.

4. 사 사

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

5. 참고문헌

- (1) K. Baek, B.-K. Kim, J.-W. Yang, *Desalination*, **156**, pp. 137-144 (2003)
- (2) K. Baek, H.-H. Lee, J.-W. Yang, *Desalination*, **158**, pp.157-166 (2003)
- (3) K. Baek, B.-K. Kim, H.-J. Cho, J.-W. Yang, *Journal of Hazardous Materials*, **99**(3), pp. 303-311 (2003)
- (4) Mohamed Aoudia, Nora Allal, Ahcene Djennet, Leila Toumi, *Journal of Membrane Science*, **217**(1-2), pp. 181-192 (2003)