

Membrane 공정을 이용한 폐수로부터 중금속의 제거 및 기기분석

박 경 애 · 이 승 범 · 김 형 진 · 홍 인 권
단국대학교 공과대학 화학공학과

Removal of a Heavy Metal from Wastewater using Membrane Process and Instrumental Analysis

Kyung Ai Park, Seung Bum Lee, Hyung Jin Kim, and In Kwon Hong
Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

ABSTRACT

Membrane process has been applied widely to petroleum chemistry, fine chemistry, polymer, electronics, food, bioprocessing, and wastewater treatment process. Membrane process has advantage that there's no phase change through separation, energy consumption is smaller than other separation processes. And equipment investment and operation cost are inexpensive too.

We prepared the silicone rubber membrane and then separated the heavy metal ion from wastewater. Silicone rubber membrane was prepared using a supercritical fluid process and heavy metal ions were separated from the chromium nitrate, ferric sulfate, cupric sulfate, nickel sulfate aqueous solution. The pressure difference between top and bottom of separation apparatus was preserved by vacuum pump, and the removal amount of heavy metal at each separation step were analyzed by instrumental analysis, AAS. The surface and pore of silicone rubber membrane was investigated using SEM, and the capability of wastewater treatment using a silicone rubber membrane was proposed as calculated removal rate of heavy metal after comparing removal amount of heavy metal to amount of heavy metal in mother solution by AAS analysis.

I. 서 론

현대 산업사회가 발전하면 할수록 산업폐수, 생활폐수 등으로 물이 오염되고 있다. 공장에서 배출되는 산업폐수는 그 성상에 따라 유기성과 무기성 오염물질로 구분되어지고 또한 이들은 독성의 유무에 따라 구분되

어질 수 있다.

이 중 가장 심각한 문제는 무기성 오염물질로 독성이 있는 폐수로서 주로 구리, 납, 크롬, 비소, 카드뮴, 수은 등의 중금속을 함유하고 있다. 이들 중금속은 분해가 되지 않고 생물체내에 축적되기 때문에 먹이사슬에 의해 인체에 축적되어 여러가지 중독증세를 유발하게 된다.

폐수중에 중금속을 처리하는 방법에는 수산화물, 황화물, 탄산염으로 침전시켜 처리하는 침전법, 이온교환수지를 이용하는 이온교환법, zeolite에 의한 흡착법, 부상분리법(Xanthate 부상법), 환원법, membrane 공정등이 있다.¹

본 연구에서는 silicone rubber membrane을 제조하여 폐수중에서 중금속을 분리할 수 있는 가능성에 대하여 고찰하였다. 최근에 membrane을 이용한 분리공정이 석유화학, 정밀화학, 고분자, 전자, 식품, 생물공업 및 폐수처리공정등 여러분야에서 매우 중요한 공정으로 응용되고 있다. 이 새로운 분리공정은 선택적 투과성을 갖는 고분자 membrane을 사용하는데, membrane을 이용한 분리공정의 발달은 우수한 분리 성능을 갖는 membrane을 개발하는데서 비롯된다.

Membrane공정은 일반적으로 막의 구조나 용도에 따라 정밀여과(microfiltration, MF), 환외여과(ultrafiltration, UF), 역삼투(reverse osmosis, RO), 투석(dialysis, DL) 및 기체분리(gas separation, GS)등으로 나눌 수 있다. MF, UF, RO는 압력을 분리기력으로 하고, DL이나 GS는 농도구배에 의한 확산속도차에 따라 분리되며 이들의 대표적인 특징들은 Table 1에 요약된 바와 같다.² Membrane공정의 특징은 분리에 따른 상변화가 없기 때문에 종래의 분리법에 비하여 에너지 소비가 적으며, scale-up에 따르는 문제가 없고, 설비투자와 운전비용이 적게 든다는 것이다. 이들은 기체, 액체 및 고체혼합물을 분리, 회수, 농축 및 정제하는 등 그 응용범위가 매우 넓다. 또한 용수 및 폐수처리 과정에서는 생활용수 또는 공업용수 생산을 위해 해수, 지표수, 지하수등을 정화하는 clean-up technology 또는 청정기술(cleaner production)의 개념이 도입된 방법으로 전체공정을 원료로부터 최종처분에 이르기까지 총체적으로 기획하여 폐수배출량의 최소화를 목표로 전 공정중에 분리단계로 이용되고 있다.

본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 이용하여 실리콘 고무내 탄산칼슘을 용해, 추출시켜 silicone rubber membrane을 제조하였다. 이때 용해된 탄산

Table 1. Types of membrane process

| Process | Driving force | Mechanism | Application |
|-----------------|------------------------|--------------------|---|
| Microfiltration | Pressure (0.1~1 bar) | Sieve mechanism | Sterile filtration, Clarification |
| Ultrafiltration | Pressure (0.5~5 bar) | Sieve mechanism | Polymer solution separation, Ultra-pure water |
| Reverse osmosis | Pressure (20~100 bar) | Solution-diffusion | Desalination, Solute separation |
| Dialysis | Concentration gradient | Diffusion | Desalination, Polymer solution separation |
| Gas permeation | Concentration gradient | Solution-diffusion | Gas mixture separation |

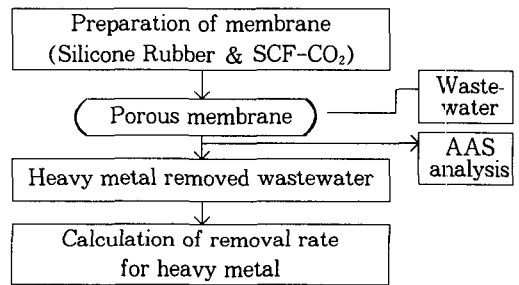


Fig. 1. Schematic process for the removal of heavy metal from wastewater

칼슘이 차지하고 있던 자리는 기공(pore)으로 형성되고 초임계유체의 조작변수인 온도, 압력과 실리콘 고무내 함침된 탄산칼슘의 입자크기분포에 따라 다양한 모형과 크기를 갖는 기공분포가 형성된다. 이러한 다양한 형태와 크기의 기공을 갖는 membrane을 이용하여 폐수내의 중금속을 제거하였으며, 분리된 중금속의 농도를 AAS(atomic absorption spectrophotometer)를 이용하여 측정·정량하고, membrane의 분리단계별로 중금속의 제거율을 제시하였다.

II. 실험

1. Silicone rubber membrane의 제조

탄산칼슘의 추출을 위한 실험장치는 용매 흐름형

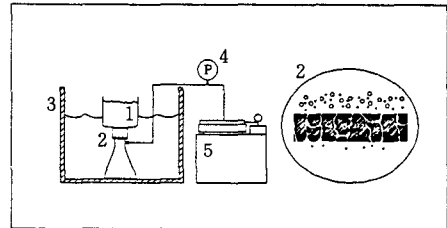
(solvent one-through type)으로 설계되었다. Hydro-Pac사의 기체펌프를 사용하여 이산화탄소를 가압한 후 용매 저장조로 공급한다. 용매 저장조는 추출조 내부의 일정한 압력 유지를 위하여 설치하였고, 추출조는 본 실험을 위하여 직접 제작하였다. 추출조는 고압(500 bar)에 충분히 견딜 수 있게 설계되었으며, 부피는 약 250 ml로 설계되었다. 전방압력조절기(forward pressure regulator; Tescom 26-1021-24)로 원하는 압력을 조절하여 용매 저장조의 초임계 이산화탄소를 추출조에 공급하였으며 추출조의 온도유지를 위해 항온조를 이용하였다.

추출조 내부의 온도는 열전대(cromel-alumel thermocouple)를 설치하여 측정하였으며, 마이크로미터 링밸브, 유량계(Sierra side-trak)와 유속조절기(Sierra 902C-PS)를 연결하여 연속적으로 추출조에 초임계 이산화탄소를 흘려주며 그 양을 조절하였다. 실험중 실리콘 고무시편의 비틀림을 방지하기 위하여 aluminum guard를 제작하여 추출조 내부에 시편을 고정시켰다.

용매 저장조, 추출조 그리고 관내의 공기를 제거하기 위하여 이산화탄소를 충분히 흘려보냈다. 기체펌프를 작동시켜 이산화탄소를 용매 저장조에 350 bar까지 가압한다. 탄산칼슘을 최대로 추출하는 최적조건으로 241 bar로 추출조의 압력을 유지시키고 온도는 308.15 K로 유지시켰다.³ 30분후부터 마이크로미터링 밸브를 조절하여 조금씩 추출조의 초임계 이산화탄소를 흘려주며 유속조절기로 그 양을 100 ml/min으로 유지시켰다. 제조된 membrane의 기공의 분포와 표면과 단면의 구조는 SEM을 이용하여 관측하였다.

2. 폐수로부터 중금속의 제거

chromium nitrate, ferric sulfate, cupric sulfate, nickel sulfate용액을 제조하여 Fig. 2와 같은 실험 장치의 분리탑 아래위가 압력차를 갖도록 하고 자유낙하 방식으로 폐수를 흘려 중금속을 제거하였다. 한가지 폐수에 대해 한번 여과한 후 membrane을 교체하면서



- 1. Wastewater
- 2. Membrane
- 3. Water bath
- 4. Pressure gauge
- 5. Vacuum pump

Fig. 2. Separation apparatus for heavy metal removal from waste water by silicone rubber membrane.

걸른 중금속 폐수를 단계별로 6회에 걸쳐 걸렀다. 이때 상단부와 하단부의 압력차를 400 mmHg로 유지하기 위해 진공펌프를 사용하였으며, 온도는 항온조를 이용하여 308.15 K로 일정하게 유지시켰다. 실험에 이용된 silicone rubber membrane은 직경이 67 mm, 두께가 0.5 mm인 것을 사용하였다.

3. 기기분석

실리콘 고무의 탄산칼슘 추출전후의 기공구조를 살펴보기 위해 주사전자현미경(Model: JEOL J-T2000)을 이용하였으며, 원자흡광광도계(Model: Z-8100, HITACHI, Japan)를 이용하여 시료중의 중금속의 농도를 정량하였다. 본 연구에서 각 중금속에 대한 AAS 분석조건은 Table 2와 같다.

또한 제조된 silicone rubber membrane의 표면과 단면의 기공구조를 각각 SEM분석에 의해 비교, 관찰하였으며 AAS 중금속 분석 calibration curve중에서

Table 2. Instrumental analysis condition of each heavy metal

| Instrumental condition | Lamp current (mA) | Wave length (nm) | Slit (nm) | Flame (l/min) (C ₂ H ₂ /Air) |
|------------------------|-------------------|------------------|-----------|--|
| Heavy metal sample | | | | |
| Fe | 15.0 | 248.3 | 0.2 | 1.5/15.0 |
| Cu | 7.5 | 324.8 | 1.3 | 1.7/15.0 |
| Cr | 7.5 | 359.3 | 1.3 | 2.3/15.0 |
| Ni | 10.0 | 232.0 | 0.2 | 1.7/15.0 |

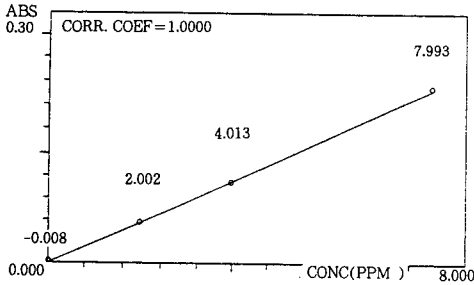


Fig. 3. Calibration curve of Cu for AAS analysis.

구리에 대한 calibration curve를 Fig. 3에 예시하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Membrane의 구조와 공극특성

초임계유체에 의해 탄산칼슘이 추출됨에 따라 silicone rubber 시편에 기공이 나타나 membrane이 형성되는데 기공 형상 및 기공 분포를 주사전자현미경을 이용하여 관측하였다. 실리콘 고무의 조직내의 탄산칼슘이 용해되어 추출된 자리가 기공으로 생성되는데 기공의 형상은 타원의 형태로 관찰되었다. 이것은 탄산칼슘의 입자 형태가 완전한 구형이 아닌 3방 결정계 또는 4방 결정계로 존재하기 때문이라고 볼 수 있다. 기공분포는 각 시편마다 대부분 균일하게 분포하고 있다. 이것은 액체 용매로 추출했을 때 표면 부근부터 기공이 생기는 것과 비교하여 초임계유체로 추출하였을 때 높은 확산성으로 인해 기공분포가 시편 전체에 걸쳐 균일하게 분포되기 때문이다. 고무류의 팽윤현상은 용해도 파라미터에 의해 영향을 받는 것으로 Fig. 4와 같이 나타나고 있다. Fig. 4에서 보이는 바와 같이 각 용매별 특성인 용해도 파라미터에 따라 팽윤용매를 선택할 수 있는데 초임계 이산화탄소의 용해도 파라미터가 6~8인 점을 고려할때 실리콘 고무의 팽윤 및 membrane 제조에 초임계 이산화탄소가 매우 성능이 우수한 용매로 평가되고, 실리콘 고무가 다른 고분자 탄성체와 비교하여 내한/내열성이 222.15 K

에서 583.15 K까지인 점을 고려할 때 실제 저온공정이나 고온의 폐수등이 방류되는 처리공정등에 유용하게 적용될 수 있을 것이다. Fig. 5는 silicone rubber membrane 표면에 대한 주사전자현미경 사진으로 기공이 거의 균일하게 분포하고 있음을 볼 수 있으며 고무 첨가제의 양이나 입자크기 조절에 의해 membrane의 공극 크기나 구조 및 분포를 조절할 수 있는 것으로 판단된다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 silicone rubber membrane의 단면구조에서는 터널형태의 기공구조를 관측할 수 있는데 터널의 직경이 일정하지 않게 공극구조를 갖는 촉매형태의 구조를 보이

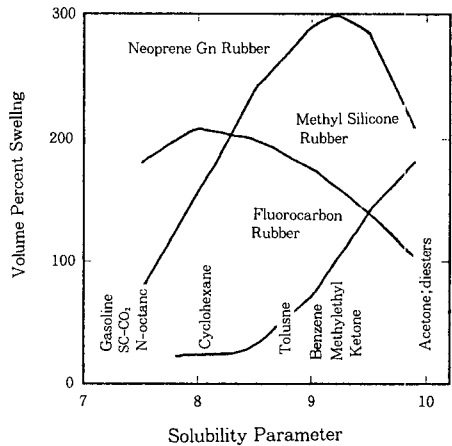


Fig. 4. Variation of volume swell with solubility parameter

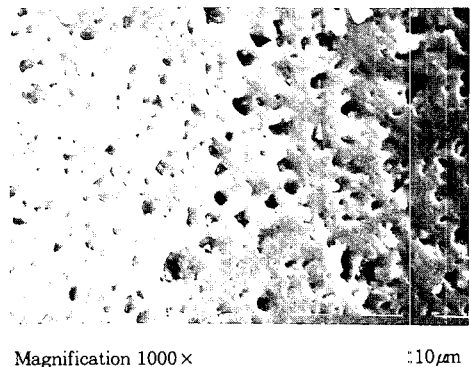
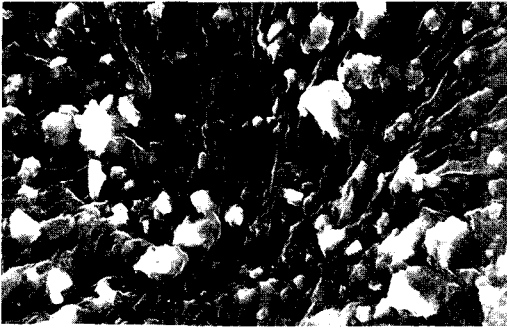


Fig. 5. SEM micrograph of silicone rubber membrane surface.



Magnification 2000× :20μm
 Fig. 6. SEM micrograph of cross sectional surface of silicone rubber membrane.

는 것을 알 수 있다.

2. AAS분석에 의한 중금속 회수율

본 연구에서 분리된 각 원소의 농도를 원자흡광광도법을 이용하여 측정된 결과는 Table 3과 같다. Table 3에 나타난 결과를 여과 횟수에 따라 각 농도를 도시한 결과 Fig. 7과 같이 여과 횟수가 증가함에 따라 각 중금속의 농도가 감소함을 알 수 있으며, 크롬이 다른 중금속에 비해 급격한 감소를 보이는 이유는 수화된 이온의 반경이 상대적으로 크기 때문인 것으로 사료된다. Membrane단계별로 중금속이 제거된 폐수의 중금속 제거율을 다음식으로 정의하여 계산하였다. C는 각 분리단계별 폐수중 중금속의 농도를 나타낸다.

$$\text{Removal rate}(\%) = \frac{C_{\text{mother wastewater}} - C_{\text{after filtration}}}{C_{\text{mother wastewater}}} \times 100\%$$

일반적 경향으로 membrane의 단계가 많을수록 중금속의 절대량이 적어지기 때문에 제거율은 높게 나타날 것으로 생각되지만 실험결과에서는 일정한 경향의 제거율을 나타내지는 않았다.

분리기구로 사용된 silicone rubber membrane의 터널구조에 의해 일부의 중금속은 여과되고, 일부는 기공내의 표면에 흡착되는 것으로 판단된다. 또한 중

Table 3. Concentration of each heavy metal for AAS analysis after filtration

| (unit : ppm) | | | | |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Heavy metal | Fe | Cu | Cr | Ni |
| Order of filtration | | | | |
| Original solution | 86.15 | 94.08 | 79.68 | 91.36 |
| 1st filtration | 65.10(24.4) | 66.95(28.8) | 43.81(45.0) | 60.26(34.0) |
| 2nd filtration | 44.94(47.8) | 45.55(51.6) | 32.62(59.1) | 42.30(53.7) |
| 3rd filtration | 36.16(58.0) | 35.97(61.8) | 26.15(67.2) | 35.32(61.3) |
| 4th filtration | 27.21(68.4) | 24.56(73.9) | 16.43(79.4) | 29.24(68.0) |
| 5th filtration | 21.21(75.4) | 18.52(80.3) | 15.10(81.0) | 21.84(76.1) |
| 6th filtration | 15.02(82.6) | 11.85(87.4) | 10.25(87.1) | 16.83(81.6) |

* () represents the removal rate

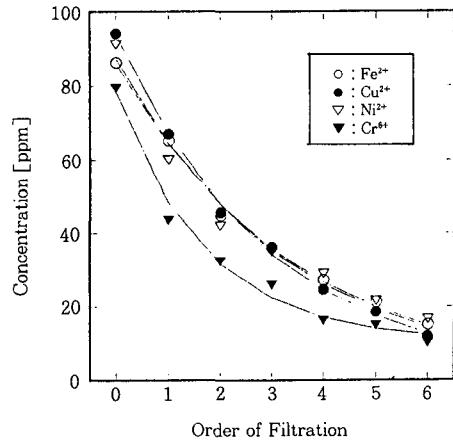


Fig. 7. Variations of concentration as a function of order of filtration, each component respectively.

금속 이온들이 물리적 여과 메카니즘외에도 실리콘 고무구조가 -SiO-의 기능기를 포함하기 때문에 규소와 금속이온들이 금속규화물(metal silicide)을 형성하여 silicone rubber membrane에서 다량의 금속이온들은 규소성분과 화학적 결합을 하여 분리효과가 매우 높은 것으로 판단된다. 하지만 폐수를 분리한 membrane은 기능이 일정량의 금속성분만을 분리할 수 있어 규소와 금속이온들간의 전기적 특성에 의한 환원/재생 메카니즘이 개발되든지, 저가의 silicone rubber membrane의 제조공정을 개발해야 할 것으로 사료된다.

IV. 결 론

다량의 탄산칼슘이 균일하게 분포된 실리콘 고무 지지체를 초임계 이산화탄소 용매를 이용하여 membrane을 제조하고 중금속 폐수의 분리결과를 AAS로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Silicone rubber membrane 기공은 표면에서는 타원형태의 입구를 갖고 구조내부에서는 직경 크기를 달리하는 터널형태를 갖는다.

2. Silicone rubber membrane의 기공구조 내부에서 중금속이온들이 일부는 여과메카니즘으로, 일부는 기공터널 내벽에 흡착 메카니즘으로 분리되는 것으로 사료된다.

3. 중금속 제거율을 비교해 볼 때 membrane의 기공구조를 통해 중금속 이온들이 일부는 통과하는 것으로 나타나 향후 membrane의 기공크기 조절에 의해 분리 단계를 줄이고 정밀한 중금속 분리를 할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. John, W. Moore and Elizabeth, A. Moore, *Environmental chemistry*, Academic press, 1976
2. R. Rautenbach, *Membrane processes*, John Wiley & Sons, 1989
3. 이승범, 김형진, 홍인권, 고무학회지 vol. 30, No. 3 185 (1995)
4. Stanley E. Manahan, *Fundamentals of environmental chemistry*, Lewis publishers, 1993
5. W. Wesley Eckenfelder, Jr., *Industrial water pollution control*, McGraw-Hill, 2nd. ed., 1989
6. Southgate, B. A., *Treatment and disposal of industrial waste waters*, His Majesty's stationery office, 1948
7. Patterson, J. W., *Industrial wastewater treatment technology*, Butterworth publishers, 1985
8. McHugh, M. A. and Krukoni, V. J., *Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice*, Butterworth-Heinemann, 1986
9. F. V. Bright, *Supercritical Fluid Technology*, American Chemical Society, Washington, 1992
10. Maurice Morton, *Rubber technology*, VNB, N.Y., 1987