

## 음이온 계면활성제 미셀형성을 이용한 중공사 한외여과막 시스템에서의 코발트(Co)이온 제거

양 현 수 · 한 광 희 · 최 광 순\*

충남대학교 대학원 공업화학과 · \*한국원자력연구소  
(1995년 9월 14일 접수, 1995년 12월 29일 채택)

### Removal of $\text{Co}^{++}$ Ion in the Hollow Fiber Ultrafiltration System using Anion Surfactant Micellar Enhancement

Hyun-Soo Yang, Kwang-Hee Han, and Kwang-Soon Choi\*

Dept. of Ind. Chem., Graduate School, Chungnam Nat'l Univ., Taejeon 305-764, Korea

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea

(Received September 14, 1995, Accepted December 29, 1995)

**요 약 :** 음이온 계면활성제의 미셀을 이용하여 한외여과막에서의 금속이온의 제거 기술은 분리공정이 간단하고 상변화가 필요없어 폐수로부터 중금속과 작은 분자량의 분자들을 제거할 수 있는 최근에 발전된 기술이다. 임계미셀농도 이상에서 계면활성제 분자들은 서로 모이고 거대분자 또는 미셀을 형성한다. 양이온의 코발트 이온과 음이온 계면활성제 미셀과의 정전기적인 결합으로 크기가 커진 거대분자가 한외여과막에서 제거되었다. 막투과압력차는 한외여과막에서의 금속의 제거율에 비교적 작은 영향을 끼치는 반면 음이온 계면활성제와 금속염간의 비(S/M)는 상당한 영향을 끼쳤다.

**Abstract:** Removal of metal ions on the ultrafiltration membrane with micellar-enhanced with anion surfactants is a recently developed technique which can remove heavy metals and small molecular weight ions from wastewater with simple separation process and without a phase change. Above a certain concentration, so called the critical micelle concentration, the surfactant molecules will attach to each other and form macromolecules or micelles. Macromolecules, binding cationic cobalt ions and anionic surfactants, were removed by ultrafiltration membrane. The transmembrane pressure difference had a relatively small effect on the rejection coefficient of metal ions on the ultrafiltration membrane whereas the level of anionic surfactant-to-metal ratio (S/M) had a substantial effect.

#### 1. 서 론

막분리 공정은 탈염수, 폐수처리, 가스분리, 석유, 식품, 음료공정을 포함한 다양한 산업에서 이용되어 왔다. 산업폐수는 종종 희석용액 내에 많은 유독성물질을 함유하고 있다. 산업폐수를 처리하는 분리공정으로 역삼투막과 한외여과와 같은 막분리 기술은 분

리공정이 간단하고 상변화가 없이 폐수용량을 크게 감소시킬 수 있고 에너지 소모가 작은 장점을 가지고 있어 적용이 확산되고 있다.

거대분자나 에멀전을 한외여과공정에 첨가하려는 시도는 Michaels[1]에 의해 처음으로 제안되었다. 첨가제가 중금속이온이나 이온의 집단에 선택적으로 결합하고, 제거되는 분자의 크기가 커진 이후로 경제성

있는 공정이 제시되어왔다.

계면활성제의 흡착성을 이용한 한외여과 막분리는 높은 막투과도와 계면활성제의 높은 선택성이 결합된 것인데, Sodium Dodecyl Sulfate(SDS)와 같은 음이온성 계면활성제를 이용하여 폐수로부터 불용성 금속 이온과 독성의 유기물질들을 분리하는 데에 적용할 수 있다[2].

일반적으로 한외여과는 비교적 큰 기공크기를 갖는 분리막으로 분자량 300에서 300,000 범위의 거대분자를 용액으로부터 분리할 수 있다[3]. 그러나 증속과 같은 작은 오염물질들은 분자량이 작아 한외여과를 적용하는 데에 어려움이 있지만, 큰 거대분자 계면활성제에 흡착시켜 용액으로부터 제거가 가능하다. 임계미셀농도(CMC) 이상에서의 농도에서 60~200개의 계면활성제 분자들이 거대분자나 미셀을 형성하면서 서로 응집된다. 그러므로 음으로 하전된 미셀과 결합된 금속 양이온은 2,000에서 10,000 범위의 분자량을 가지는데 역삼투막(RO)보다 작은 압력에서도 큰 막투과도를 가진 한외여과막에 의해 선택적으로 제거될 수 있다. 결과적으로 생성된 투과액은 매우 작은 농도의 금속이온과 계면활성제 단량체가 포함되어 있어 재사용될 수 있다. 원 용액에서 1/10에서 1/100로 감용된 배재액이 다양한 화학적 물리적 방법에 의해 다시 처리될 수 있어 경제적이다[4].

계면활성제를 이용한 한외여과 막분리 특성은 계면활성제와 증속속의 형태, 계면활성제와 증속속이온의 몰비(S/M), 계면활성제의 오염물질에 대한 결합 특성, 조작 압력 등에 기본적으로 의존한다. 계면활성제의 흡착성을 이용한 한외여과 막분리에 의해 폐수로부터 증속속 이온의 선택적 제거가 적절한 S/M과 적절한 분리막을 사용함으로써 또한 이루어질 수 있다.

본 연구의 목적은 증공사 한외여과막의 막투과도에 미치는 인자들의 영향과, 계면활성제의 흡착성을 이용한 증공사 한외여과 막분리 시스템의 성능에 미치는 S/M 몰비, 농도 등의 효과를 파악하는데 있다.

## 2. 이 론

### 2.1. 계면활성제의 흡착성

임계미셀농도(CMC)라고 불리는 특정값 이상의 농도일때에 계면활성제는 미셀이라고 하는 거대분자를 형성한다. 물에서 이 미셀들은 한쪽으로 함께 모인

소수성 집단과 표면을 면하고 있는 친수성기와 음이온 집단을 갖는 분자로 구성된다. 친수성의 음이온 머리 부분들이 수용성 용액으로 표면으로 밀집해 있는 동안, 미셀이 핵(Core)에서 함께 내부로 향하는 소수성 꼬리 부분들과 함께 형성된다[5]. 이 미셀표면은 높은 전하밀도를 가지고 높은 절대 전기포텐셜을 가진다[6]. 그러므로 다가 금속 양이온들이 정전기적으로 미셀표면에 흡착하거나 결합한다. 음이온 계면활성제로 구성된 미셀은 높게 전하를 띤다. 정전기적 인력 때문에 이 미셀과 용액상에서의 반대이온이 서로 접근한다. 이 반대이온들이 표면에 과잉으로 존재한다. 흡착된 이 반대이온들이 미셀의 Stern layer 내에서 결합하든지 미셀 주위에 있는 전기 이중층(Electrical Double Layer)에 과잉으로 존재한다. 반대이온가가 높을수록 미셀에 흡착하려는 성질이 더 강하다[7]. 이온성 계면활성제와 다가 반대이온을 함유하고 있는 미셀 용액의 한외여과 경우에, 미셀이 제거될 때마다 용액의 전기중성도를 이루기 위해 흡착된 반대이온들이 제거되어야 한다[7, 8].

미셀을 거의 완전히 제거할 만큼의 작은 기공을 갖는 한외여과막을 통하여 유체가 연속적으로 투여된다. 결과적으로 막을 통과한 투과액은 다가 금속이온과 계면활성제를 매우 낮은 농도로 갖게 된다. 분리막을 통과하지 못한 배재액이 다가 금속이온과 계면활성제를 높은 농도로 갖을 것이며, 초기 공급액보다 감용율이 크다.

### 2.2. 한외여과막의 막투과도와 제거율

한외여과 공정에 있어서 가장 중요한 성능 지표는 막투과도와 제거율(Rejection Coefficient)이다. 제거율은 분리막의 기공크기 분포도에 의해 주로 조절되고 다른 조업변수들에 의해서도 조절된다. 다른 한편 막투과도는 막투과압력차, 공급용액 속도, 온도 그리고 공급액의 농도 등의 조업변수들에 의해 조절된다[9].

한외여과 막모듈 설계중의 하나가 증공사막 모듈인데, Tube-and-shell의 배열로, 다발로 봉합되고 얇은 고분자막의 원통형에 만든 모듈이다. 이 배열의 장점은 투자비와 운전비의 저가, 흐름조절과 세정의 용이성, 단위체적당 높은 비표면적 등이다.

한외여과공정의 주요 분리대상은 거대분자이다. 이 거대분자들은 확산속도가 작기 때문에 막분리 공정에서 분리막에 의해 제거된 용질이 막표면에 쌓인다.

막표면 위에 있는 용질의 농도는 공급용액의 농도 보다 항상 크다. 이것이 소위 농도분극현상이다. 농도분극의 정도는 용질의 분자량, 형상, 용액의 확산계수, 그리고 점도 등의 용액의 특성과 막저항, 세공크기, 분포 등에 영향을 받는 막의 특성과, 조작조건인 압력차, 순환유속, 도입용액의 농도 등에 의해 영향을 받는다. 그리고 한외여과막 모듈의 형태 등에 의해서도 농도분극의 정도가 달라진다.

작은 막투과압력차에서, 막을 통한 용매의 막투과도는 그 압력차에 상응하는 것으로 관찰된다. 막투과압력차가 더 클 때에 막투과도는 선상의 막투과도-압력 거동으로부터 벗어나는 값으로 나타난다. 결국 한계 막투과도는 압력이 더 증가하여도 막투과도가 더 증가하지 않는 곳으로 도달한다.

중공사막에서 막투과도는 막오염, 용질흡착, 그리고 농도분극에 의한 저항 등에 의해 감소한다. 이 방법은 막투과도와 조업변수들과의 관계를 용이하게 기술하고 있다[10].

금속이온의 제거율, R(%)은 다음과 같은 식을 사용하여 계산한다[11].

$$R(\%) = [1 - C_p / C_f] \times 100$$

여기에서  $C_p$ 는 임의시간에서의 투과액에서 이온의 농도이고  $C_f$ 는 공급용액에서의 이온의 농도이다. 그리고 R(%)은 임의시간에서의 제거율이다.

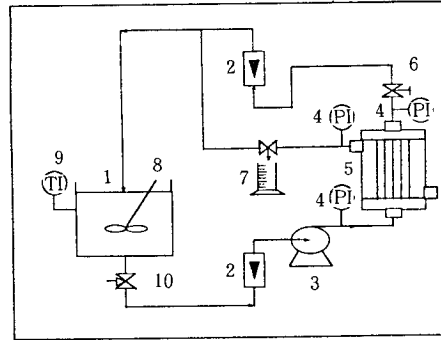
### 3. 실험

#### 3.1. 실험 재료

본 연구에서 사용된 음이온 계면활성제는 Sodium Dodecyl Sulfate(SDS)로서 First Grade를 사용하였다. 시약은 분석용 시약급으로  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 가 사용되었다. 모든 실험에서 사용된 물은 증류되고 탈이온된 물이었다.

#### 3.2. 실험 장치

본 연구에서 사용된 한외여과막 분리공정은 Fig. 1에 도시하였다. 일정한 온도를 유지하기 위해 공급탱크를 이중관으로 제작하였고 항온조에 연결시켰다. 공급용액의 일정한 농도를 유지하기 위해 기계적으로 회전시켰다. 한외여과막 내의 용액공급은 미량 소실 펌프(Peristaltic pump, Cole-Parmer Instrument Co.)를 사용하였고, 압력계는 중공사막 모듈에 물리



- |                                 |                          |
|---------------------------------|--------------------------|
| 1. Feed Tank                    | 6. Pressure Regulator    |
| 2. Rota Meter                   | 7. Sampling              |
| 3. Peristaltic Pump             | 8. Mechanical Stirrer    |
| 4. Pressure Indicator           | 9. Temperature Indicator |
| 5. Hollow Fiber Membrane Module | 10. Drain                |

Fig. 1. Schematic flowsheet of ultrafiltration hollow fiber membrane apparatus.

적으로 가능한 한 근접하게 부착시켰으며, 한외여과막 공정의 구동력이 압력차인데 이를 위해 압력조절 밸브를 사용하여 조절하였다. 모든 배관은 부식에 의한 오염을 방지하고자 Sus 배관으로 연결하였다. 밸브류, 압력계, 유량계 등 모든 부품들도 Sus 재질로 사용하였다.

본 연구에 사용된 한외여과막은 상용화된 막으로 Amicon사의 것으로 분획분자량이 3,000인 것으로 재질이 polysulfone이며, 분리막의 모듈은 중공사막 모듈(HIP3-20)이었다. 유효 막면적은  $0.6m^2$ 이고 중공사막 내경은  $0.5mm$ 이었다. 카트리지의 직경은  $2.3cm$ 이고 길이는  $20.3cm$ 이었다. 입구 최대압력은  $25psi$  ( $1.8kg/cm^2$ )이고 최대 온도 조건은  $50^\circ C$ 이다.

#### 3.3. 실험 방법

##### 3.3.1. 실험 조건

추진력인 압력차는 0.5, 0.8, 1.0 그리고 1.2 Bar로 4개로 한정하여 낮은 단계부터 변화시켰으며 용액속의 코발트(Co) 금속의 농도는 1, 3과  $5mM$ 이었다. 도입액의 순환유속은  $3.2207 \times 10^{-2} m/sec$ 로 일정하게 유지시켰으며 모든 실험은  $25^\circ C$ 의 일정온도에서 수행하였다.

### 3.3.2. 순수 막투과도

순수한 물을 용액 저장조에 넣고 증공사막을 압력차 1.0 Bar에서 약 24시간 동안 압밀화시킨 후 안정된 막투과량 상태를 확인한 후 막투과압력차 변화에 따른 순수 막투과도를 측정하였다.

### 3.3.3. 용액의 막투과도, 제거율

농도를 알고 있는 코발트 금속염이 포함되어 있는 용액 저장조에 음이온 계면활성제, SDS를 첨가하면서 막투과압력차 변화에 따르는(낮은 압력차부터 수행) 막투과도 및 코발트 금속이온의 제거율을 보기 위해 투과액중의 농도를 ICP로 측정하였다.

### 3.3.4. S/M 물비 영향

음이온 계면활성제인 SDS와 코발트 금속염의 물비인 S/M 물비 변화가 막투과도와 제거율에 미치는 영향을 살펴 보기 위해 일정한 농도의 코발트 금속염에 계면활성제, SDS를 첨가하면서 농도를 변화시켰다.

### 3.3.5. 시료채취

정상상태의 실험값을 얻기 위해 도입용액 및 투과액 농도는 실험 시작후 약 30분 이상이 경과된 후에 측정하였다. 실험도중 도입용액의 농도를 일정하게 유지시키기 위해 배출액을 용액 저장조로 재순환시켰으며, 막투과액도 농도측정에 사용될 시료량을 제외하고는 모두 용액 저장조에 다시 넣어주었다.

### 3.3.6. 분석

도입용액 및 투과액 중의 음이온 계면활성제는 HPLC로 분석하였고 코발트 금속이온은 ICP로 분석하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 순수 막투과도

본 연구에서 사용된 증공사막물에 의해서 얻은 전형적인 순수 투과도가 Fig. 2에 나타나있다. 한외여과막의 분리특성인 분획분자량(MWCO) 3,000인 분리막을 가지고 막투과압력차를 변화시켜가면서 증공사막 한외여과막의 순수한 물의 막투과도를 측정하였다. 이때의 순환유속은  $3.2207 \times 10^{-2} \text{m/sec}$ 이었다. 순수한 물의 막투과도는 막투과압력차가 증가하면서 직선적으로 증가하였으며, 이 순수한 물의 막투과도로부터

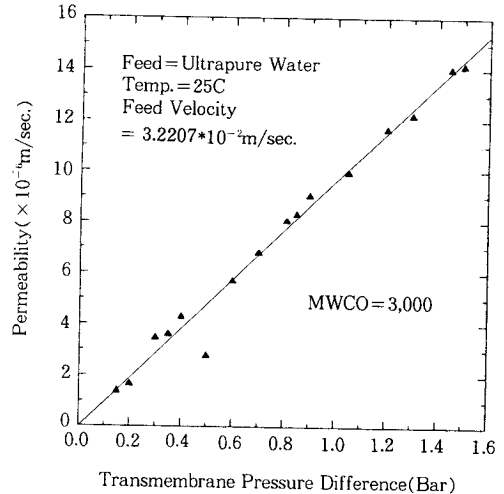


Fig. 2. Permeability of pure water as a function of TPD in the hollow fiber membrane with MWCO=3,000 at the feed velocity of  $3.2207 \times 10^{-2} \text{m/s}$ , at  $25^\circ\text{C}$ .

순수한 막의 저항을 구할 수 있었다. 이 값은 분리막의 초기 특성이 변화하지 않는 이상 고정된 값이다. 이 값이 결정되는 요인에는 분리막의 기공크기, 두께, 재질, 구조 등의 분리막 자체의 특성에 의해서 결정된다. 이 분리막의 경우, 순환유속이  $3.2207 \times 10^{-2} \text{m/sec}$ , 온도가  $25^\circ\text{C}$ 이고, 압력차가 1.2bar일 때, 순수 막투과도는  $12 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{m}^2/\text{sec}$ 이었다.

### 4.2. 순환유속의 영향

Fig. 3은 실험에 사용된 음이온 계면활성제, SDS를 공급탱크에 넣고 펌프의 순환유속을 달리하면서 막투과도를 측정하였다. 막투과압력차를 작은 것부터 수행하였을 때, 순환유속이 클수록 막투과도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 순환유속이 막투과도에 영향을 끼치는 것을 관찰할 수 있었다. 순환유속을 일정하게 유지시키고 막투과압력차를 증가시켰을 때에 막투과도가 상승하는 것을 관찰할 수 있었다. 이때 본 연구에 기준이 되는 순환유속을  $3.2207 \times 10^{-2} \text{m/sec}$ 로 정하였다.

### 4.3. 막투과도

Fig. 4, 5와 6에서 보는 바와 같이 금속염인  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 농도가 1mM, 3mM, 5mM일 때에, 음이온 계면활성제인 SDS를 첨가하여 계면활성제와 코발트

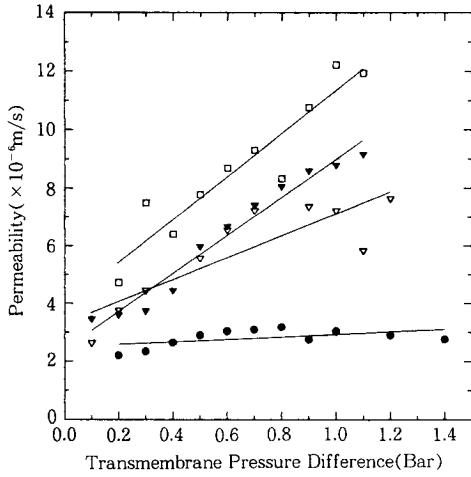


Fig. 3. Permeability as a function of transmembrane pressure difference of SDS in the hollow fiber membrane with MWCO=3,000 with respect of feed velocity, concentration of SDS, 50ml/l .

● :  $1.3814 \times 10^{-2} \text{m/s}$  ▼ :  $3.2207 \times 10^{-2} \text{m/s}$   
 ▽ :  $2.4340 \times 10^{-2} \text{m/s}$  □ :  $3.6733 \times 10^{-2} \text{m/s}$

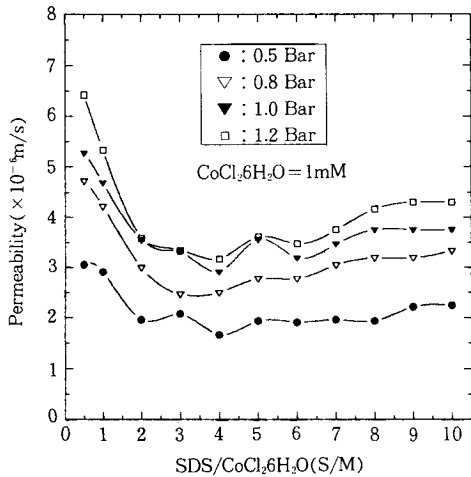


Fig. 4. Effect of transmembrane pressure difference on the permeability of SDS/CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O with various S/M ratio at the concentration of 1mM of metal.

금속염간의 몰비인 S/M을 변화시키면서 막투과압력을 변화시켰을 때에 막투과도를 관찰하였다. 막투과압력을 증가시킬수록 막투과도가 증가하는 것을

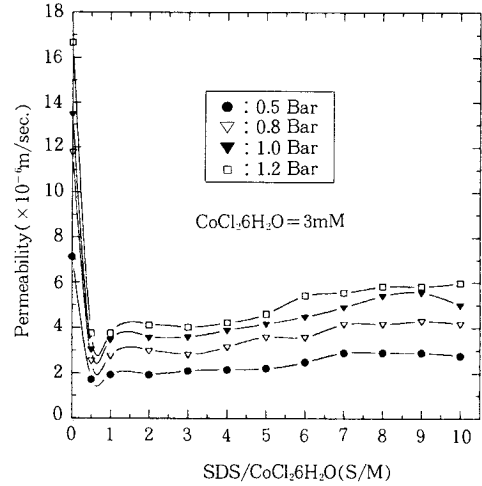


Fig. 5. Effect of transmembrane pressure on permeability of SDS/CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O with various S/M ratio at the concentration of 3mM of metal salt.

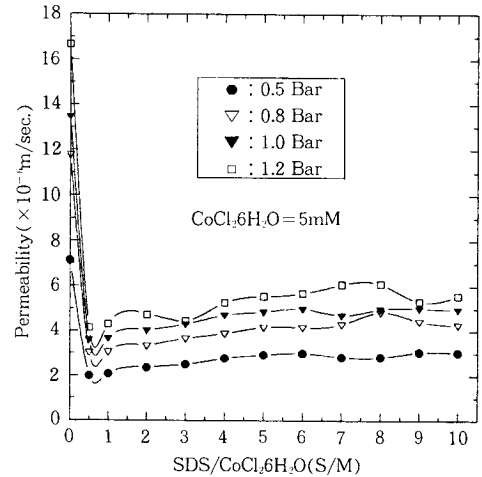


Fig. 6. Effect of transmembrane pressure on permeability of SDS/CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O with various S/M ratio at the metal salt of 5mM.

관찰할 수 있었다. 막투과도에 영향을 주는 인자 중의 하나가 막투과압력차임을 알 수 있었다.

계면활성제가 투여되지 않았을 때의 순수한 물의 막투과도는 컷었는데, 용질인 계면활성제를 투여하면서 S/M 몰비를 변화시켰을 때 막투과도는 급격히 감소하였다. 이는 용질인 계면활성제가 확산속도가 용매인 물보다 작고 분리막 표면에서 쌓이고 공급용

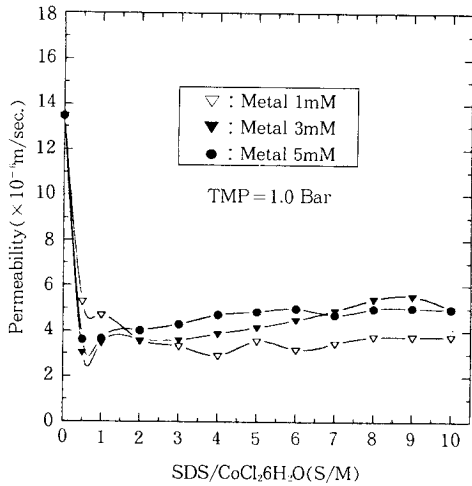


Fig. 7. Effect of concentration of metal ion on permeability of SDS/CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O with various S/M ratio under feed velocity  $3.2207 \times 10^{-2}$  m/sec.

액의 농도보다 커져 순수한 물의 투과에 저항으로 작용하였기 때문이다. 또한 계면활성제는 확산속도가 작기 때문에 분리막 표면에서 쌓이고 이것이 농도분극으로 나타났다. 이 농도분극도 분리막의 표면에서 용매의 투과도를 저하시켰다. 계면활성제가 한외여과막의 작은 기공안에 흡착되거나 분리막의 기공을 막아 용매의 분리막의 투과를 방해하였고, 분리막 자체와 분리막 표면에 쌓인 용질의 층도 또한 순수한 물의 투과를 방해하였다. 이는 계면활성제의 미셀과 단량체 등의 용질이 막표면과 기공 등에 쌓이거나 흡착하여 젤층을 형성하고, 이 젤층이 투과유속의 저항으로 작용하였기 때문이었다. 또한 막투과속도가 미세하게 증가하는 이유는 S/M 비가 증가하면서 즉, 계면활성제의 농도가 증가하면서 미셀의 모양이 구형에서 막대모양으로 변하면서 한외여과막 기공에서 투과도가 약간 증가하였기 때문이었다.

Fig. 7에서는 막투과압력차가 1.0 Bar일 때 용액속의 코발트 금속염이 1mM, 3mM, 5mM일 때의 S/M 물비 변화에 따르는 막투과도를 관찰한 것이다. 순수한 물에서의 막투과에서 계면활성제가 투여되고 조업하였을 때에 막투과도가 크게 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 S/M 물비가 증가하여도 막투과도는 거의 일정함을 관찰할 수 있었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 매우 희석된 농도에서 계면활성제의 양에

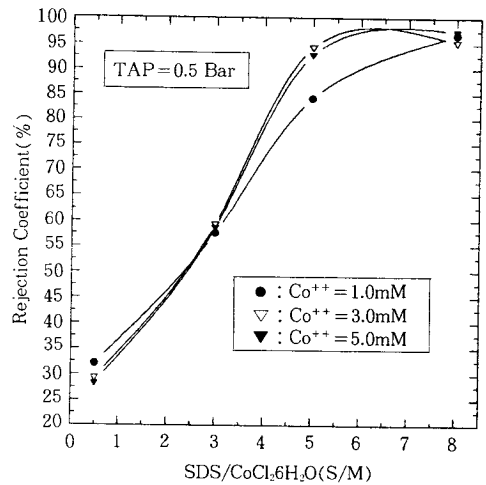


Fig. 8. Effect of S/M ratio on the rejection coefficient of Co<sup>++</sup> ion under transmembrane pressure difference of 0.5 Bar.

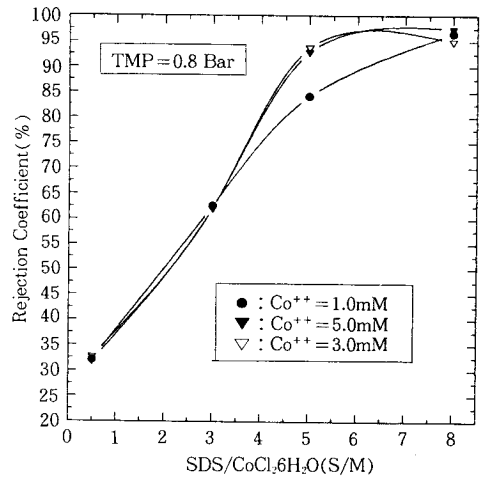


Fig. 9. Effect of S/M ratio on the rejection coefficient of Co<sup>++</sup> ion under TMP of 0.8 Bar.

따라 막투과도에 미세하게 영향을 주는 것을 관찰할 수 있었다.

#### 4. 4. 제거율

Fig. 8, 9, 10과 11에서는 일정한 막투과압력차에서 코발트 금속염이 1.0mM, 3.0mM, 5.0mM일 때에 S/M 물비를 증가시켜가면서 코발트 금속이온의 제거율 (Rejection Coefficient)을 관찰하였다. S/M 물비가 증가함에 따라 코발트 금속이온의 제거율이 증가하였

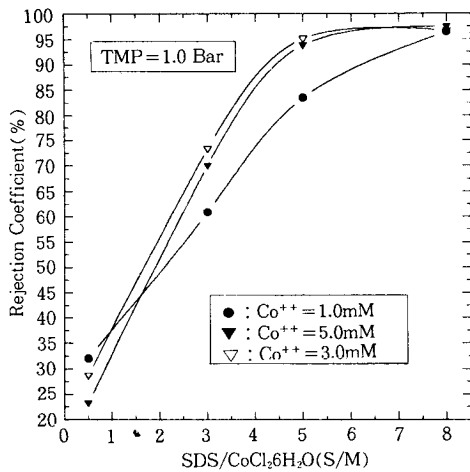


Fig. 10. Effect of S/M ratio on the rejection coefficient of  $Co^{++}$  ion under TMP of 1.0 Bar.

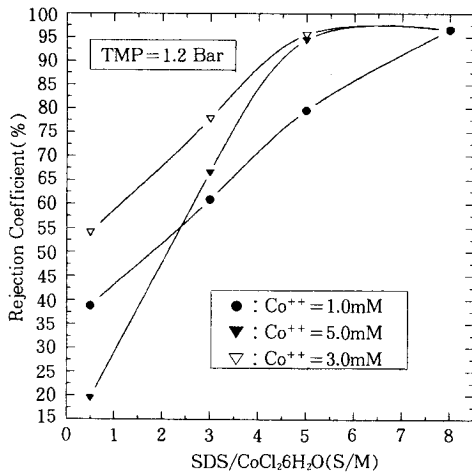


Fig. 11. Effect of S/M ratio on the rejection coefficient of  $Co^{++}$  ion under TMP of 1.2 Bar.

는데 특히 S/M몰비가 5 이상일 때 제거율이 93%를 나타내었고 S/M 몰비가 8일 때에는 95% 이상의 제거율을 관찰할 수 있었다.  $Co^{++}$  이온이 1mM일 때보다 3mM, 5mM일 때 제거율이 더 높았다. 이는 S/M 몰비가 3 이상일 때 SDS가 임계미셀농도에 이르고 미셀이 형성되어 거대분자를 형성하여 한외여과막에 의해 제거되었기 때문이다. 계면활성제의 농도가 임계미셀농도에 이르면 미셀이 형성되고, 이 미셀의 전하밀도는 급격하게 증가한다. 음이온 계면활성제의 미셀은 음으로 하전을 띠고 양이온을 정전기적인 힘

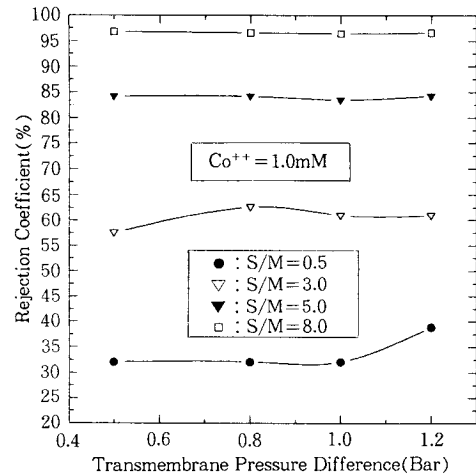


Fig. 12. Effect of transmembrane pressure difference on the rejection coefficient with various S/M ratio and the  $Co^{++}$  ion concentration 1.0mM.

에 의해 끌어 당겨 결합하였다. 이때에 분자의 크기가 커진 계면활성제가 적당한 기공크기의 한외여과막에 의해 제거되었다. 음으로 하전된 이 미셀에  $Co^{++}$  이온이 흡착되고 막표면에서 크기가 커진 미셀과 함께 코발트 이온이 제거되었기 때문이다. 미셀이 형성되지 않아 단량체로 존재하거나 이온으로 존재하는 것은 막을 투과하였다.

연구에 사용된 음이온 계면활성제 중의 하나인 SDS의 임계미셀농도는 온도 25°C에서 8.27mM이었다. Fig. 8, 9, 10과 11에서 보면, 코발트 금속염의 농도가 5mM일 때에 S/M 몰비가 2만 되어도 SDS의 임계미셀농도인 8.27mM에 도달하였음에도 불구하고 제거율이 작았다. 이는 SDS의 임계미셀농도에 도달하였을지라도 코발트 금속 이온과 모두 결합하는 데는 계면활성제의 농도가 충분하지 못했기 때문이었다.

또한 코발트 금속염이 5.0mM보다 3.0mM에서 코발트 이온의 제거율이 약간 더 높았다. S/M 몰비가 증가하면 그에 따라 계면활성제의 농도도 증가하는데, 금속염이 5.0mM일 때에는 그 계면활성제의 농도도 크다. 이때에 용질인 계면활성제와 분리막 사이의 계면작용으로 막투과에 대하여 저항으로 작용하였고, 코발트 금속이온과 결합하는 계면활성제의 분자수가 적어 결합하지 못하고 일부가 분리막을 통과하였기

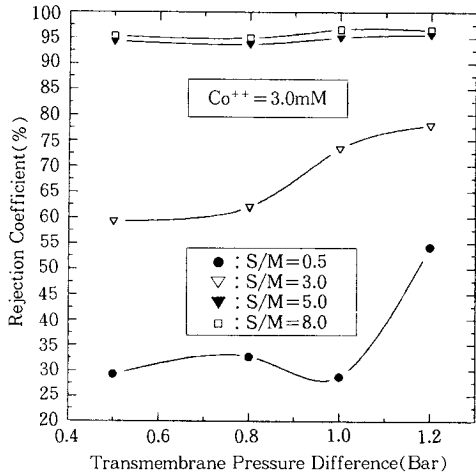


Fig. 13. Effect of transmembrane pressure difference on the rejection coefficient with various S/M ratio and the  $\text{Co}^{++}$  ion concentration 3.0mM.

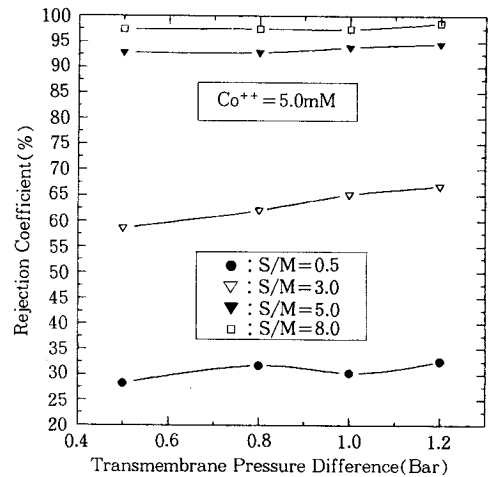


Fig. 14. Effect of transmembrane pressure difference on the rejection coefficient with various S/M ratio and the  $\text{Co}^{++}$  ion concentration 5.0mM.

때문이었다.

Fig. 12에서 보면 코발트 금속염이 1.0mM일 때에 S/M 물비가 8.0일 때에는 음이온 계면활성제 SDS의 농도가 임계미셀농도에 도달하여 제거율이 95% 이상되었다. 그러나, Fig. 13, 14에서 보면, 코발트 금속염의 농도가 3.0, 5.0mM일 때에 S/M 물비가 3.0만 되어도 음이온 계면활성제, SDS의 임계미셀농도인 8.27mM에 충분히 도달함을 볼 수 있으나 코발트 이온의 제거율이 약 60% 밖에 되지 못했다. 이는 계면활성제의 농도가 임계미셀농도에 이르렀다 하더라도 코발트 금속이온과 결합할 수 있는 계면활성제의 분자수가 적었기 때문이다. 그림에서 보는 바와 같이 코발트 금속이온의 제거율을 높이기 위해서는 코발트 금속염의 농도보다 약 5배 정도 이상의 계면활성제의 농도가 필요함을 볼 수 있었다. 그러므로 음이온 계면활성제 SDS인 경우, S/M 물비수가 5 이상에서 90% 이상 코발트 금속 양이온의 제거율을 관찰할 수 있었다.

다음에는 제거율에 미치는 인자로서 막투과압력차를 조사하여 보았다. Fig. 12, 13과 14에 보인 바와 같이 제거율이 막투과압력차에 의해서는 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 막투과압력차가 증가함에 따라 제거율이 미세하게 증가함을 관찰할 수 있었는데, 이는 막투과압력차가 증가하면서 용질인 계면활성제

가 분리막 표면에 빨리 도달하고, 분리막 표면에 쌓인 계면활성제 미셀 및 용질층이 코발트 이온들을 흡착하거나 분리막을 투과하지 못하게 저항으로 작용하였기 때문이다. 특히 낮은 S/M 물비에서는 막투과압력차가 증가하면서 제거율의 변화가 있는 것은 농도분극현상이 심각하지 않은 시점에서 막투과압력차가 상승함에 따라 용매 투과성이 좋았고 이와 함께 투과액이 희석되었다. S/M 물비가 큰 지점에서 제거율의 변화가 미세하였는 바, 이는 농도분극현상과 미셀형성이 이루어져 용질과 그때 결합된 이온이 분리막을 투과하지 못하고 제거되었기 때문이다.

각각의 코발트(Co) 금속농도에 대해 S/M 물비가 증가함에 따라 제거율이 뚜렷하게 차이가 나는 것을 알 수 있었다. 코발트(Co) 금속농도가 1.0mM일 때, S/M 물비가 0.5에서는 32%이었고 S/M 물비 3.0, 5.0 그리고 8.0일 때의 제거율(Rejection Coefficient)은 각각 60%, 84% 그리고 95%로 나타났다. 코발트(Co) 금속의 농도가 3.0mM, 5.0mM일 때에는 S/M 물비 5.0, 8.0일 때의 제거율(Rejection Coefficient)이 각각 93%에서 95% 이상인 것으로 나타났다. 이는 코발트(Co) 금속 농도가 1.0mM일 때보다 먼저 임계미셀농도(CMC)에 도달하거나 농도분극현상이 일어나 용질뿐만 아니라 이와 흡착 또는 결합된 코발트 금속이온이 분리막에 의해서 제거되었기 때문



이다.

이상에서 보는 바와 같이 제거율에는 음이온 계면활성제와 코발트 금속 양이온의 몰비(S/M), 농도분극 등에 의해 영향을 많이 받았다. 막투과압력차는 막투과도에 영향을 준 반면, 분리막에 의한 코발트 금속이온에 대한 제거율에는 크게 영향을 미치지 않은 것으로 사료되었다.

## 5. 결 론

본 연구에서 음이온 계면활성제 중의 하나인 Sodium Dodecyl Sulfate(SDS)를 가지고 임계미셀농도(CMC)에서의 흡착성을 이용하여 모의폐액에서 코발트 금속 양이온을 제거하는 실험을 수행하였다.

중공사 한외여과막의 초기 순수 막투과도를 구동력인 막투과압력차 변화에 따라 영향을 관찰하였고, 순환유속이 클수록 막투과도가 증가하는 것으로 보아 막투과도에 영향을 미치는 인자는 보통 막투과압력차, 농도, 순환유속 등인 것으로 알 수 있었다.

코발트 금속 양이온의 제거율이 음이온 계면활성제와 코발트 금속 양이온간의 몰비(S/M), 계면활성제와 코발트 금속과의 결합특성, 운전압력, 계면활성제의 농도분극 등에 의해 영향을 받았다. 음이온 계면활성제, SDS인 경우 S/M 몰비가 5인 곳에서의 제거율이 93%을 보였고 S/M비가 8인 곳에서의 제거율이 95% 이상인 것을 보였다.

계면활성제의 미셀을 이용한 한외여과막 공정에 의해 폐수로부터 코발트 금속양이온의 선택적 제거가 적절한 S/M비와 적절한 기공크기의 분리막에 의해 적용됨으로써 이루어질 수 있음을 보여주었다.

## 참고문헌

1. A. S. Michaels, "Progress in Separation and Purification", Wiley Interscience, New York (1968).
2. John F. Scamehorn, Sherril D. Christian, Dawlat A. El-sayed, and Hirota Uchiyama, *Separation Science and Technology*, **29**, 809-830 (1994).
3. H. K. Lonsdale, *J. Membr. Sci.*, **10**, 81-181 (1982).
4. Yi-Chu Huang, B. Batchelor, and S. S. Koseoglu, *Separation Science and Technology*, **29**, 1979-1998(1994).
5. M. J. Rosen, "Surfactant and Interfacial Phenomena", Wiley, New York(1978).
6. J. F. Rathman and J. F. Scamehorn, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5807(1984).
7. J. F. Scamehorn, R. T. Ellington, and S. D. Christian, *AIChE Symposium Series* 250(1986).
8. S. D. Christian, S. N. Bhat, E. E. Tucker, J. F. Scamehorn, and D. A. El-Sayed, *AIChE J.*, **34**, 189-194(1988).
9. B. H. Chiang and M. Cheryan, *J. Food Sci.*, **51** (1986).
10. H. M. Yen and T. W. Cheng, *Sep. Sci. and Tech.*, **28**, 1341-1355(1993).
11. Marcel Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands(1991).