

# Release of Cu from SDS micellar solution using complexing agents

김호정, 백기태\*, 김보경, 이울리아, 양지원

대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 생명화학공학과 환경복원연구실,

\*포항산업과학연구원 환경연구팀 (e-mail : jiwyang@kaist.ac.kr)

## <요약문>

Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) is a surfactant-based separation process and it can remove heavy metal ions from aqueous stream effectively. However, it is necessary to recover and reuse surfactants for economic feasibility because surfactant is expensive. Foam fractionation was investigated for both anionic and cationic surfactant recovery. Chelating agent such as ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) was studied for the separation of heavy metals from surfactant solution. Anionic surfactants bound with heavy metals can be recovered by lowering pH (acidification). In this study, citric acid and imminodiacetic acid (IDA) were applied to release copper from sodium dodecyl sulfate (SDS) micellar solution and compared with EDTA. Precipitation of copper by ferricyanide and sodium sulfide were also investigated. As a result, ca. 100 % of copper was released from SDS micellar solution by 5 mM of EDTA and citric acid. And 3.3 mM of ferricyanide formed precipitate with 82.7 % of copper. 5 mM of IDA and sodium sulfide released or formed precipitate 82.5 % and 58.9 % of copper, respectively. Citric acid is harmless to environments and ferricyanide precipitates with Cu easily. Therefore, it is considered that citric acid and ferricyanide have competitiveness over a famous chelating agent, EDTA, for the separation of Cu from SDS solution.

**Key word** : Surfactant recovery, copper, SDS, complexing agent

## 1. 서론

계면활성제와 한외여과를 이용한 분리 기술인 미셀 한외여과(MEUF, micellar-enhanced ultrafiltration)를 이용하면 수용액 중에 소량으로 존재하는 중금속을 효과적으로 제거할 수 있다[1]. 그러나 계면활성제의 가격이 비싸기 때문에 공정의 경제성을 위해서는 계면활성제의 회수 및 재활용이 필수적이다. 계면활성제를 회수하기 위해 Scamehorn group에서는 foam fractionation을 이용하였으며 [3], Reiller 등은 pH를 낮추거나 EDTA와 같은 착물형성제를 주입하여 계면활성제 미셀에서 중금속을 분리하였다 [4]. 그러나 foam fractionation 공정에서 높은 계면활성제 회수율을 얻기 위해서는 단(stage)의 수가 3개

이상 필요하였으며 EDTA는 인체에는 무해하나 수중 생물에 영향을 주는 것으로 보고되었다. pH를 낮추는 방법은 간단하지만, pH를 낮추기 위해 주입되는 적지 않은 양의 산 때문에 용액의 이온 세기가 증가하는 문제가 있다. 이런 문제를 해결하기 위해 본 연구에서는 주변 환경에 위해가 거의 없는 citric acid를 EDTA 대신 이용하였다. 또한 착물형성제를 고정화하여 사용하는 공정을 고려하여 imminodiacetic acid (IDA)를 사용하였으며, 침전을 이용한 분리방법으로 ferricyanide를 이용하였다. 각각의 착물형성제 또는 화합물이 중금속과 SDS 미셀 혼합용액에서 중금속과 계면활성제 미셀을 분리하는 성능을 알아보았다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험 재료 및 방법

$\text{Cu}^{2+}$ 의 nitrate 염 형태인  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 와 음이온성 계면활성제 sodium dodecyl sulfate (SDS)를 Aldrich Chemical(USA)에서 구입하여 사용하였다. 착물형성제로는 Etylenediaminetetraacetic acid (EDTA)를 Junsei Chemical (JAP)에서 구입하였으며 citric acid, imminodiacetic acid (IDA), potassium ferricyanide, sodium sulfide를 Sigma Aldrich Chemimcal (USA)에서 구입하여 사용하였다. 중금속의 침전에 의한 영향을 제거하기 위해 계면활성제와 중금속 혼합물의 pH는 1N  $\text{HNO}_3$ 와 1 N NaOH를 사용하여 pH 4.5 (ferricyanide와 sodium sulfide 경우에는 pH 3)로 조정하였다. Cu의 초기 농도는 5 mM이었으며 SDS의 초기 농도는 50 mM이었다. Ferricyanide와 sodium sulfate를 이용한 경우 원심분리기 (HANIL SUPRA 22K, KOR)를 이용하여 ferricyanide 침전물을 분리하였으며, 그 이외의 경우는 Amicon (USA)의 dead-end cell을 이용하였다. 한외여과막은 Milipore (USA)의 직경 76 mm Ultracell Amicon YM10을 사용하였다. 한외여과막의 재질은 regenerated cellulose acetate였으며 차단분자량은 10,000 Da이었다. 한외여과는 2 bar의 압력으로 retentate를 계속 교반시키면서 진행하였으며 처음 100 mL의 retentate의 부피가 50 mL로 감소하면 여과를 종료하였다 (Volume Reduction,  $\text{VR} = V_{\text{feed}} / V_{\text{retentate}} = 2$ ). 유출수의 중금속 농도는 원자흡광기 (PERKIN ELMER 3300, USA)를 이용하여 측정하였으며 유출수의 화학적산소요구량(COD)은 COD kit (HUMAS, KOR)를 이용하여 측정하였다.

### 2.2 한외여과를 이용한 분리

5 mM의 IDA, citric acid, EDTA를 각각 Cu와 SDS 미셀 혼합용액에 주입한 뒤 한외여과하였다. 유출수를 분석하여 분리 효율과 유출수의 COD를 Fig. 1에 나타내었다. Fig 1(a)에서 보듯, 착물형성제를 주입하지 않았을 경우에는 대부분의 Cu가 SDS 미셀과 결합하여 한외여과막을 빠져나오지 못했다. 그러나 IDA를 넣었을 경우 여과액의 Cu 농도는 초기 농도의 82.5 %이었다. Citric acid를 넣어주었을 경우와 EDTA를 넣어주었을 경우에는 유출수의 Cu 농도가 초기 농도의 100 %에 가까웠다. 한외여과를 거쳐 나오는 유출수의 COD 값을 측정하여 retentate에 남아있는 계면활성제의 농도를 간접적으로 추측할 수 있었다. 미셀 한외여과에서 미셀은 한외여과막을 통과하지 못하고 단분자나 dimer, trimer 같은 분자량이 작은 계면활성제 집합체들만이 막을 통과하기 때문에 유출수의 계면활성제 농도는 SDS의 임계미셀농도(CMC)인 약 8.25 mM 근처이다. 측정결과 모든 경우 유출수의 COD는 3,200 - 3,700 ppm 사이였다. 착물형성제를 주입하였을 때 유출수의 COD가 주입하지 않았을 때의 COD와 비슷한 값을 보였다는 것은, 빠져나오는 계면활성제 SDS의 농도는 CMC 근처이며 대부분의 SDS 미셀은 retentate에 남아있음을 의미한다.

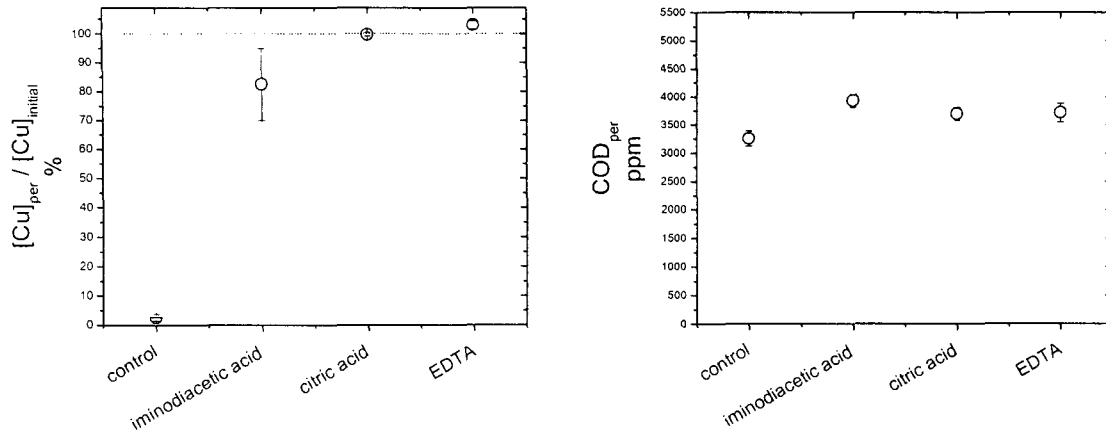


Fig 1. Release of Cu from SDS micellar solution (a) and COD of permeate (b). Initial concentration of Cu and SDS was 5 mM and 50 mM, respectively. And initial concentration of added agents was 5 mM.

### 2.3 침전을 이용한 분리

이번엔 침전을 통해 Cu와 계면활성제를 분리하는 실험을 수행하였다. Ferricyanide는 Cu와 착물을 형성하여 침전하며, sodium sulfide 역시 Cu와 sulfide 침전을 일으키므로 이 경우에는 원심분리를 한 뒤 상등액의 중금속 농도와 COD를 측정하였다 (Fig. 2). 5 mM의 Sodium sulfide를 넣어준 경우 10,000 rpm에서 두 시간 동안 원심분리 했을 때 58.9 %의 Cu가 침전되었다. 3.3 mM의 Ferricyanide를 넣은 경우에는 6,000 rpm에서 30분 동안 원심분리를 했을 경우에 82.7 %의 Cu가 침전되었다. 이번에도 상등액의 계면활성제 농도를 COD 값을 통해 간접적으로 추측하였다. 상등액의 COD는 52,000 - 56,000 ppm 사이였다. 이는 50 mM의 SDS만 들어있는 용액의 COD는 약 28,000 ppm와 정확히 일치하지는 않는다. 그러나 SDS 용액의 농도가 높기 때문에 COD를 측정하기 위해 여러 단계 희석을 거쳤으며 Cu와 ferricyanide의 COD 영향은 100 ppm 미만이었음을 고려한다면 대부분의 SDS는 상등액에 남아있는 것으로 사료된다.

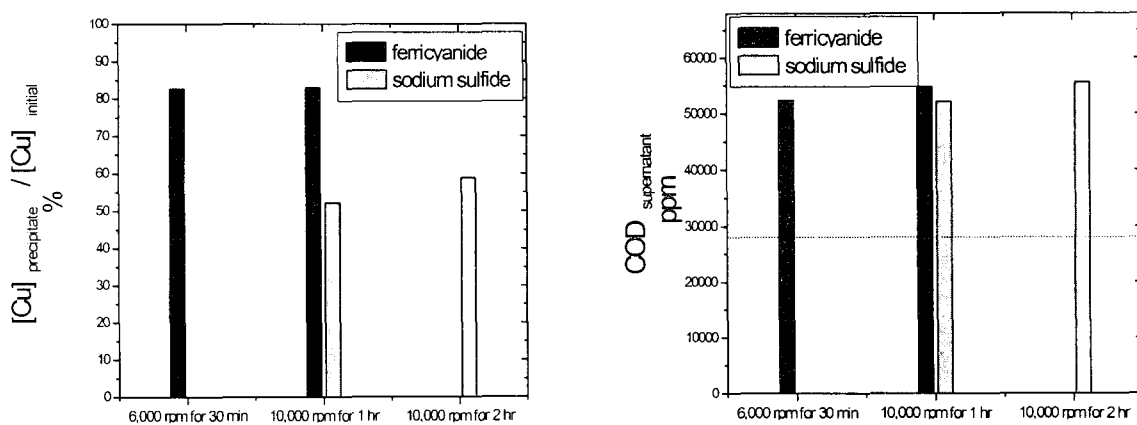


Fig 2. Precipitation of Cu from SDS micellar solution (a) and COD of supernatant (b). Initial concentration of Cu and SDS was 5 mM and 50 mM, respectively. And initial concentration of ferricyanide and sodium sulfide was 3.3 mM and 5 mM, respectively.

## 2.4 토의

이미 Reiller [4]는 EDTA가 음이온성 계면활성제에서 다가 양이온을 효율적으로 분리해냄을 보였다. 이 논문에서 5 mM과 50 mM의 EDTA를 사용했을 때 여과액의 Cu 농도는 초기 농도의 각각 92 %, 98 %였다. 같은 실험조건에서 수행된 본 실험에서는 5 mM의 EDTA를 넣었을 때 유출수의 Cu 농도는 초기 농도의 100 %로 더 좋은 분리 효율을 얻었다. Citric acid를 넣어준 경우 유출수의 Cu 농도가 초기 농도의 99.8 %이었으며 IDA를 넣어준 경우에는 유출수의 Cu 농도가 초기 농도의 82.5 %였다. 이와 같은 분리 효율의 차이는 각각의 화합물이 Cu와 결합하는 세기의 차이로 보인다. Sodium sulfide는 비교적 높은 효율을 보이지 못했지만 ferricyanide는 3.3 mM만 투입했음에도 82.7 %의 Cu가 침전되었다. Citric acid는 환경에 거의 무해하다는 점과 ferricyanide는 금속과 착물을 형성하여 쉽게 침전된다는 점을 고려 하면 이 두 화합물은 중금속과 계면활성제 혼합용액에서 중금속과 계면활성제를 분리하는 데 효율적으로 이용될 것으로 사료된다.

## 3. 결론

Cu와 SDS의 혼합용액에서 Cu를 분리하는 효율은 EDTA와 citric acid가 각각 100 %, 99.8 %였다. 또한 ferricyanide도 침전을 통해 82.7 %의 Cu를 분리할 수 있었다. 유출수의 COD를 분석한 결과 대부분의 SDS는 한외여과 후 retentate에 또는 원심분리 후 상등액에 존재함을 간접적으로 알 수 있었다. Citric acid는 환경에 거의 무해하며 ferricyanide 여러 중금속과 쉽게 침전을 일으키는 장점을 가지고 있으므로 주로 사용되는 착물형성제인 EDTA와 경쟁력을 가지고 있는 것으로 사료된다.

## 사 사

본 연구는 국가지정연구실사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다 (M1-0203-00-0001).

## 참고문헌

1. K. Baek, B.K. Kim, H.J. Cho, and J.W. Yang, *J. Hazard. Mater.*, 99, 303-311 (2003).
2. S. Boonyasuwat, S. Chavadei, P. Malakul and J.F. Scamehorn, *Chem. Eng. J.*, 93, 241-252 (2003).
3. B.R. Fillipi, J.F. Scamehorn, S.D. Christian, and R.W. Taylor, *J. Membrane Sci.*, 145, 27-44 (1998).
4. P. Reiller, D. Lemordant, A. Hafiane, C. Moulin, and C. Beaucaire, *J. Colloid Interfac. Sci.*, 177, 519-527 (1996).