

## 중금속[Cu(II), Zn(II)]의 분리 및 농축을 위한 역삼투 판틀형 모듈의 적용

이광현<sup>†</sup> · 강병철 · 이종백 · 김종팔

동의대학교 공과대학 화학공학과

### Application of Reverse Osmosis Plate and Frame Type for Separation and Concentration Heavy Metal[Cu(II), Zn(II)]

Kwang-Hyun Lee<sup>†</sup> · Byung-Chul Kang · Jong-Baek Lee · Jong-Pal Kim

Department of Chemical Engineering, Dongeui University

(Received 8 October 2003, Accepted 14 April 2004)

**Abstract** : This study was focused on experiment for the separation and concentration process of Cu(II), Zn(II) solution with the variation of applied pressure and concentration using reverse osmosis plate and frame modules. Rejection coefficient and degree of concentration for Cu(II) component using single and multi-stage reverse osmosis process were showed 96.3 ~ 97.8%, 0.044 ~ 0.191(in single-stage), 96.3 ~ 98.4%, 0.400 ~ 2.264(in multi-stage) within the range of experimental condition, respectively. Those of Zn(II) were 93.3 ~ 97.1%, 0.019 ~ 0.395(in single-stage), 96.3 ~ 98.2%, 0.365 ~ 1.454(in multi-stage), respectively. Degree of concentration of multi-stage were higher than those of single-stage. Heavy metal[Cu(II), Zn(II)] separation was very efficient in using reverse osmosis plate and frame type modules. Separation efficiency for a mixed solution Cu(II) and Zn(II) was higher than those of each one of Cu(II) and Zn(II).

**keywords** : Reverse osmosis plate and frame type module, Separation, Concentration, Cu(II), Zn(II)

## 1. 서 론

산업현장에서 방류되는 폐수 중에는 환경 및 생체에 유해한 금속이온들을 포함하고 있는 경우가 많다. 중금속 이온은 다른 화학종과는 달리 생체 내에 지속적으로 축적되며, 단백질 분자와 강하게 결합하는 성질을 가지고 있어서 생물체내 질병을 유발시킨다(안 등, 1999). 도금공장에는 공정 특성상 유기용매, 산·알칼리 용액과 중금속 이온들이 존재하는 유독한 폐수가 배출되어 인체 및 생태계에 매우 유해하므로 폐수처리에 대한 엄격한 규제가 요구된다. 이러한 도금공장 폐수중의 중금속 물질은 도금 종류 및 공정에 따라 다양하게 시안, 6가 및 3가 크롬, 구리, 아연, 카드뮴등 매우 유독한 성분들로 존재해 있다. 따라서 이들 중 중금속의 제거는 필수적이며, 이를 위한 효율적인 폐수 처리 공정개발이 요구되고 있다.

국내의 중금속등 유해물질 부하는 연간 1,456ton/년(12종 물질 발생총량)으로 구리, 납, 시안, 6가 크롬, 폐놀류가 12종 물질 중 가장 많은 것으로 나타났다(류 등, 1996). 이러한 유독성 금속이온들을 함유한 기존의 폐수처리법으로는 이온교환법, 응집 및 침전법, 화학적 처리 및 활성탄 흡착법 등이 있다. 역삼투법에 의한 처리는 역삼투막의 특징으로 인해 고농도 무기염류를 분해·제거할 수 있을 뿐만 아

니라 중금속, 다이옥신류, 난분해성 물질도 동시에 제거할 수 있는 기술로서 주목받고 있다(Ushikoshi, 2000). 중금속 함유폐수의 처리를 위한 모듈의 개발이나 막분리 공정을 이용한 집합공정 및 이온교환에 의한 다양한 분리공정에 대한 연구가 진행되어져 왔다(강, 1996;민, 1997;박, 1998;강, 1999;한, 1996;윤, 1999;현, 2000;이, 2001;장, 1981). 또한 도금공정의 세척수에 함유된 니켈염을 회수하기 위하여 RO막이 사용되고 있음이 여러 연구자에 의하여 보고되고 있다(박, 1998;강, 1999). McNulty등은 듀폰사의 중공사막을 사용하여 95%의 회수율로 운전될 때 유입수중의 니켈은 92%가 제거되는 결과를 얻었다. Robinson은 니켈도금 공정에 RO를 사용하여 니켈을 회수할 경우 상당한 비용절감 효과가 있다고 보고하였다(한, 1996).

니켈 도금 공정 이외에도 크롬과 시인화물을 포함하는 금속 도금 폐수 처리 및 회수, 금 도금 세척 폐수의 유기물 회수 등을 위하여도 RO시스템이 사용되고 있다. Kosarek은 전기도금 폐수중의 무기화합물에 대한 RO막의 제거율을 조사하여 보고하였는데, 카드뮴, 크롬, 납, 니켈, 은 그리고 시안이온 등의 제거율은 90%이상이었다(안, 1999;박, 1998;한, 1996).

비가역 열역학의 선형현상학적 관계식인 Kedem-Katchalsky 모델(Katchalsky et al., 1965)에서 총부피 투과 플럭스  $J_v$ 는 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi) \quad (1)$$

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
khlee@deu.ac.kr

용질 배제율 R은

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_{sw}} \quad (2)$$

$C_p$  : 투과용액의 농도

$C_{sw}$  : 막표면 농도

농축도(degree of concentration)란 용액의 농축 공정에서 농축하고자 하는 용액의 농축된 정도를 나타내는 용어로서

$$DC = \frac{C_r - C_f}{C_f} \quad (3)$$

$C_r$  : 배제액의 농도

$C_f$  : 공급액의 농도

본 연구는 도금 공정 및 표면처리공정 등의 중금속 폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 역삼투 공정에 관한 실험으로서 중금속 폐수 중의 Cu(II)와 Zn(II) 성분을 택하고, 이러한 중금속 성분의 제거 또는 회수를 위해 역삼투 판틀형 단일단 및 다단 공정을 이용하였다. 역삼투 판틀형 단일단 및 다단 공정을 이용하여 Cu(II), Zn(II)의 단일 성분 및 혼합성분에 대한 투과실험을 행하여 막분리 공정에서의 기본적인 물질전달 현상을 이해하고, Cu(II), Zn(II)의 분리효과를 관찰한다. 공급액 농도, 투과유량, 압력구배, 삼투압차 및 농축단수 등의 인자들을 이용하여 역삼투 판틀형 단일단 및 다단공정에서의 Cu(II), Zn(II)의 분리 및 농축 특성을 파악함으로써 막분리 공정의 응용에 필요한 자료로 제공하고자 한다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험 장치

실험에서 사용된 역삼투 판틀형 모듈은 직접 설계, 제작된 것으로서 가장 큰 특징은 막 지지대인 porous plate를 중심으로 상·하로 2장의 막을 놓을 수 있게 되어 한 단으로서 2단의 효과를 얻을 수 있도록 설계된 점이다. 한 단의 유효 막 면적은 555.43cm<sup>2</sup>이며 porous plate로는 막 투과액의 흐름이 가능한 다공성의 연마석을 사용하였다(Fig. 1). 실험계는 Fig. 2에 나타내었으며 저온 순환식 항온조를 사용하여 용액 저장조의 온도를 일정하게 유지하였다. 다단 역삼투 판틀형 모듈은 4개의 단으로 구성되었다.

용질인 Cu(II), Zn(II)를 함유한 용액은 역삼투장치 내에서 막의 상부측으로 유입하였고 투과액은 막의 하부측으로 유출되었다. 장치내의 Cu(II), Zn(II)용액의 흐름은 평

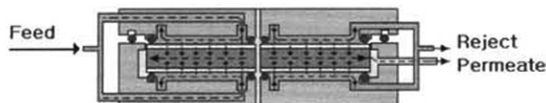
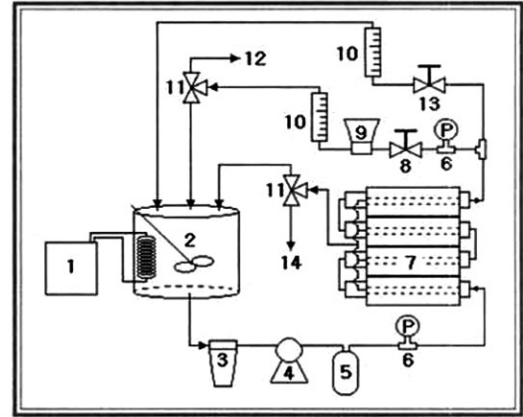


Fig. 1. Change of flow direction in reverse osmosis single system.



Legend :

- 1. Refrigerated bath circulator
- 2. Feed tank
- 3. Prefilter
- 4. High pressure pump
- 5. Dampner
- 6. Pressure gauge
- 7. Test cell
- 8. Needle valve
- 9. Back pressure regulator
- 10. Flow meter
- 11. 3-way valve
- 12,14. Sampling device
- 13. Pressure relief valve

Fig. 2. Schematic flow diagram of reverse osmosis experimental system.

판막의 접선방향으로 흐르게 되며, 유로 내에 feed spacer를 설치함으로써 Cu(II), Zn(II)용액이 완전 혼합이 되도록 하였고, 농축액 및 투과액은 다시 용액저장조로 순환시켜 용액의 농도가 항상 일정하게 유지되도록 하였다.

막은 역삼투 복합막(support layer: polysulfone, active layer: polyamide)을 사용하였다. 순정화학(주)의 CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O(순도 99.5%)와 편산화학(주)의 ZnSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O(순도 99.5%)를 사용하여 Cu(II), Zn(II)성분들의 농도로서 각각 100 mg/L로 한 후 80, 60, 40 mg/L로 희석시켜 사용하였다.

각 중금속 성분의 농도 분석은 전도도 측정기(450C, istek, Korea)를 사용하여 농도(ppm)-전도도(μS/cm)의 검량선을 작성한 후 전도도를 측정함으로써 농도로 환산하여 공급액의 목적 농도를 일정하게 유지하고 실험 중 각 단의 이상 유무를 판별하였다. 전도도 측정기로서 1차적으로 분석한 각 시료에 대하여 원자흡광 분석장치(AA-6500, Shimadzu Co., Japan)로 중금속 성분의 농도를 측정하여 시료의 정확한 농도로 하였다.

### 2.2. 실험방법

공급액인 각 중금속 성분의 용액을 이용한 분리특성 실험은 Table 1과 같은 조건하에서 행하였으며, 다음과 같은 실험방법으로 행하였다. 공급용액은 초순수로 100 mg/L의 대상 중금속 용액을 만들어 용액 저장조에 채우고 수중펌프로 용액을 균일하게 혼합한다. 공급용액 저장조를 순환식 항온조와 연결하여 온도를 25±1°C로 일정하게 유지한다. 고압펌프에 의해 모듈내로 용액을 공급하며 일정한 공급유량과 압력을 조절하기 위해 후위 압력조절기로 조절한다. 정상상태에 도달한 후 배제액 및 투과액을 시료 채취장소에서 채취하여 분석하며 원자 흡광 분석장치로 2차 분석을

하여 실제 측정농도로 하였다. 단일단의 실험과 동일한 조건하에서 정상상태에 도달한 후 각 단의 투과액의 유량과 농도를 측정하고 이 4개 단의 투과액 모두를 동시에 채취하여 다단의 투과액으로 취하여 배제액과 함께 유량과 농도를 측정하였다. 혼합 성분의 실험방법 및 절차는 위 단일 성분의 실험방법과 동일하고, 두 성분을 혼합한 공급용액중의 Cu(II), Zn(II)성분들의 농도를 각각 100mg/L로 고정하여 일정온도에서 압력에 따른 분리특성을 고찰하였다.

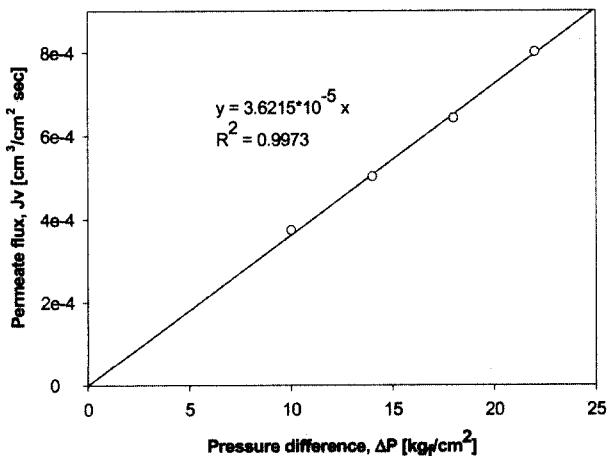
**Table 1.** Experimental condition in reverse osmosis membrane module with heavy metal solutions

Item	Reverse osmosis
Pressure [kg/cm <sup>2</sup> ]	10, 14, 18, 22
Temperature [°C]	25(±1°C)
Feed Flowrate [ml/min]	148
Concentration [mg/L]	40, 60, 80, 100

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 순수 투과 플럭스

25±1°C의 일정온도 하에서 조작압력에 따른 순수 투과 플럭스를 초순수를 사용하여 측정하였으며, 압력과 투과량의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 본 실험에 사용한 역삼투 막의 경우 순수투과시 압력증가에 따라 투과플럭스가 선형적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 식 (1)에서 순수인 경우 Δπ = 0이므로  $J_v = L_p \Delta P$ 가 된다.  $L_p$ 는 막간 압력과 투과플럭스의 관계를 도식화하였을 때 나타나는 직선의 기울기로서 막의 투과현상을 특징짓는 매개변수이다. 역삼투 막의 순수 투과계수( $L_p$ )는  $L_p = 3.6215 \times 10^{-5} (\text{cm}^3/\text{sec} \cdot \text{kg})$ 임을 알 수 있었다.



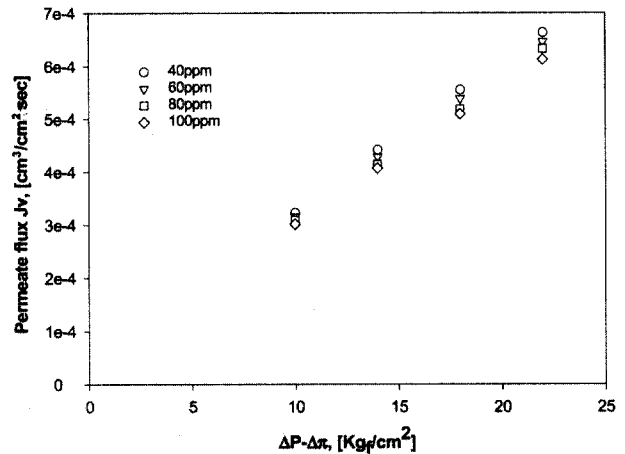
**Fig. 3.** Permeate flux versus pressure differences for pure-water of single test cell.

#### 3.2. 농도 및 압력변화에 따른 투과 플럭스 및 용질 배제율 변화

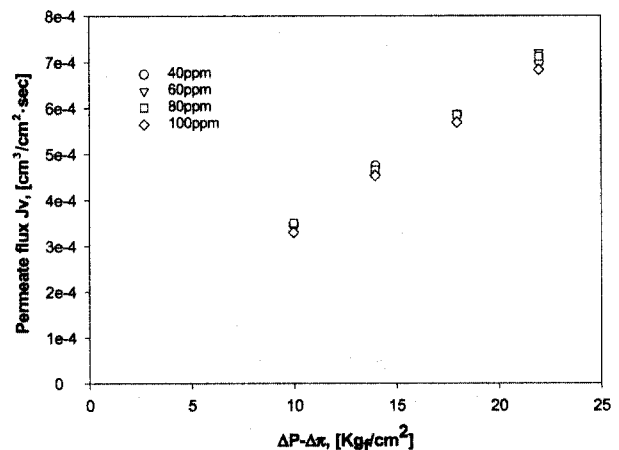
공급용액인 Cu(II), Zn(II)를 각각 함유하고 있는 용액을 Table 1과 같은 조건하에서 단일단 및 다단 모듈의 투과플럭스를 측정하여 Zn(II)에 대해 Fig. 4, 5, 6에 나타내었다. Zn(II) 함유용액에서 저농도인 40 mg/L의 투과플럭스가 고농도인 100 mg/L의 투과플럭스보다 높은 값을 나타내고 있으며, 적용압력에 따라 투과플럭스는 선형비례함을 알 수 있었다. Cu(II)도 같은 경향을 보임을 알 수 있었다.

같은 조작압력 조건에서 적용되는 유효압력차(ΔP-Δπ)가 저농도 측에서 더 크게 작용하는 이유는 농도와 비례관계가 있는 삼투압(Δπ)이 농도가 증가함에 따라 증가하기 때문이다.

Cu(II)의 각 농도별 적용압력변화에 따른 용질배제율 R 값은 단일단에서 96.3~97.8%, 다단에서 96.3~98.4%범위 내의 값을 보이고 Zn(II)의 경우 단일단에서 93.3~97.1%, 다단에서 96.3~98.2%범위내의 값을 보임을 알 수 있었다.



**Fig. 4.** Permeate flux versus pressure differences for each feed concentration of single test cell in Zn(II) solution.



**Fig. 5.** Permeate flux versus pressure differences for each feed concentration of multi test cell in Zn(II) solution.

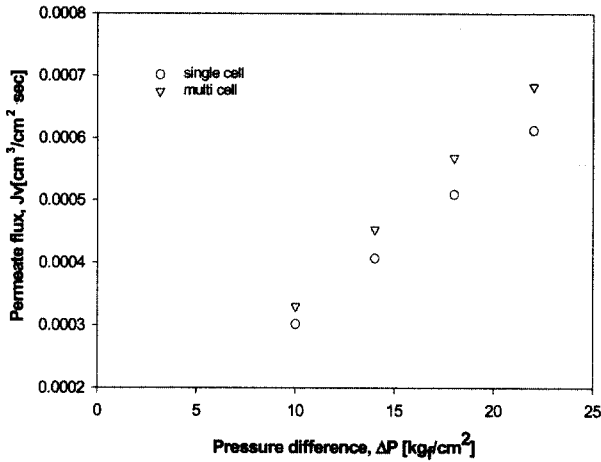


Fig. 6. Permeate flux versus pressure differences for Zn (II) 100ppm feed solution in single and multi test cell.

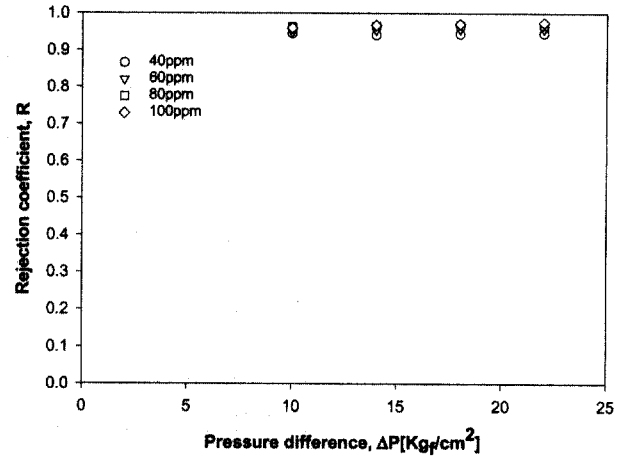


Fig. 9. Rejection coefficient versus pressure differences for each feed concentration of single test cell in Zn(II) solution.

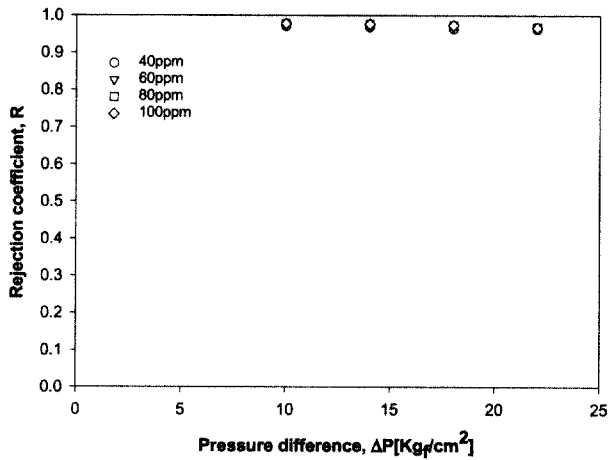


Fig. 7. Rejection coefficient versus pressure differences for each feed concentration of single test cell in Cu(II) solution.

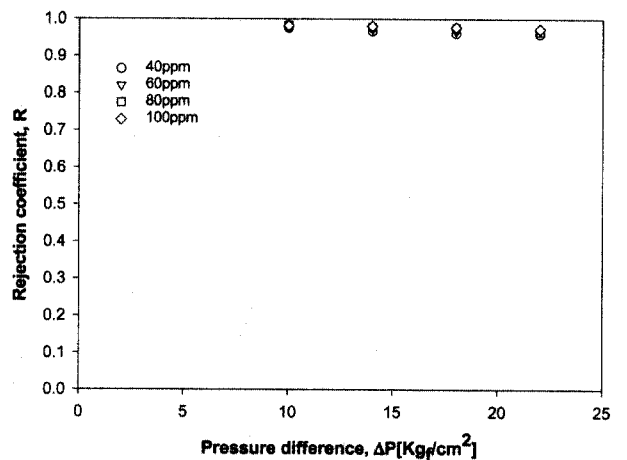


Fig. 10. Rejection coefficient versus pressure differences for each feed concentration of multi test cell in Zn(II) solution.

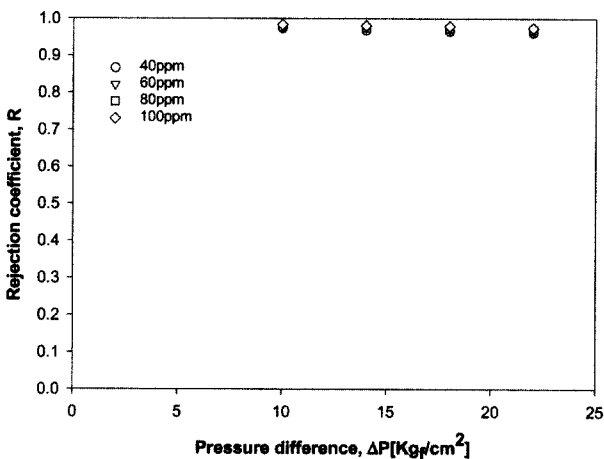


Fig. 8. Rejection coefficient versus pressure differences for each feed concentration of multi test cell in Cu(II) solution.

이러한 결과로부터 역삼투 판틀형 단일단 및 다단을 이용한 Cu(II)의 분리(Fig. 7~Fig. 8), Zn(II)의 분리(Fig. 9~

Fig. 10)시 높은 효율성을 확인할 수 있었다.

### 3.3. 농도 및 압력변화에 따른 농축도 변화

용질 배제율과 마찬가지로 실험범위내의 농도 하에서 공급용액의 농도가 감소하고 조작압력이 커질수록 농축도는 증가하는 경향을 나타내고 있다. 조작압력변화에 따른 Cu(II)의 농축도는 단일단에서 0.044~0.191, 다단의 경우 0.400~2.264의 범위내의 값을 보이고(Fig. 11~Fig. 12), Zn(II)의 농축도는 단일단에서 0.019~0.395, 다단의 경우 0.365~1.454의 범위내의 값을 보임을 알 수 있었다(Fig. 13~Fig. 14). 이로부터 실험범위 내에서 중급속의 농축에 있어 다단공정이 단일단 공정에 비해 효과적임을 알 수 있었다. 배제액 농도인  $C_r$ 은 다단의 경우 단을 거칠 때마다 점점 커지게 되고 공급액 농도인  $C_f$ 는 동일하므로 농축도는 다단공정이 단일단 공정에 비해 증가하게 됨을 알 수 있다.

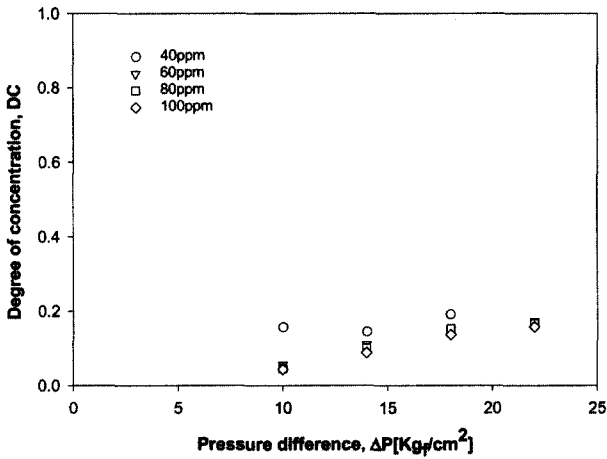


Fig. 11. DC versus pressure differences for each feed concentration of single test cell in Cu(II) solution.

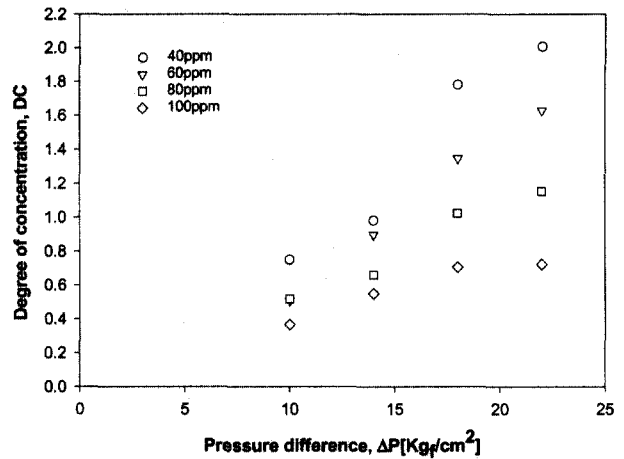


Fig. 14. DC versus pressure differences for each feed concentration of multi test cell in Zn(II) solution.

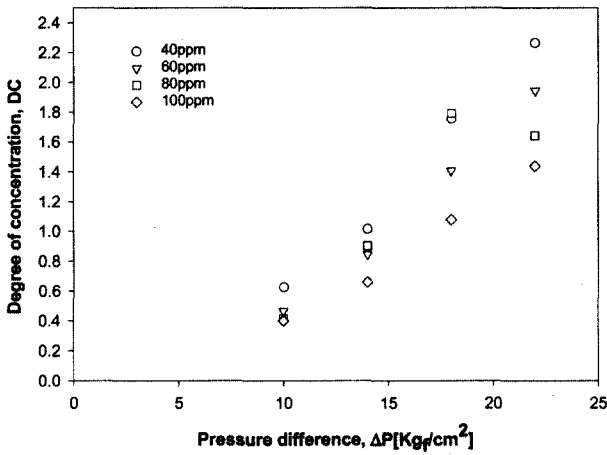


Fig. 12. DC versus pressure differences for each feed concentration of multi test cell in Cu(II) solution.

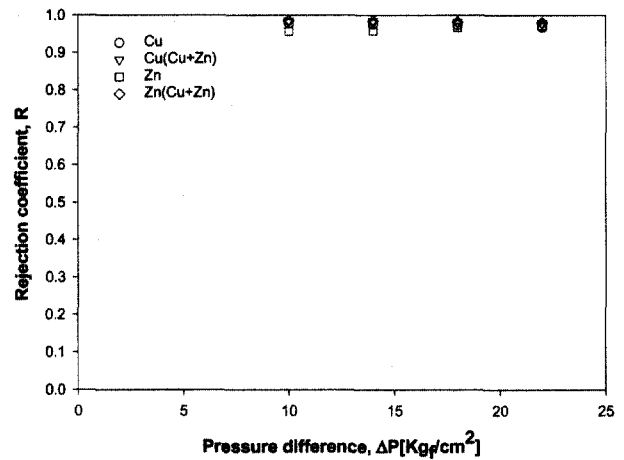


Fig. 15. Rejection coefficient versus pressure differences for Cu(II), Zn(II) and [Cu(II)+Zn(II)] 100ppm feed solution in single test cell.

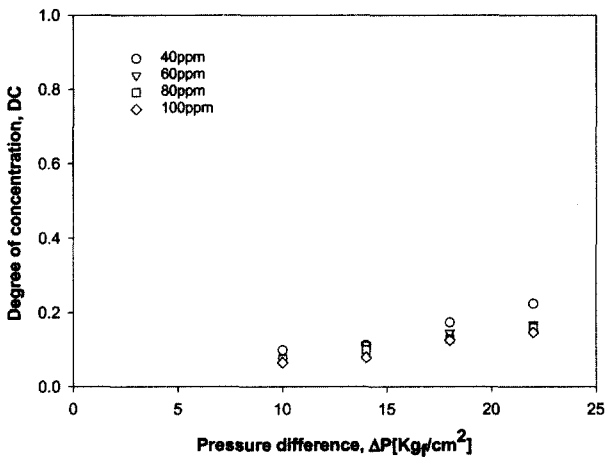


Fig. 13. DC versus pressure differences for each feed concentration of single test cell in Zn(II) solution.

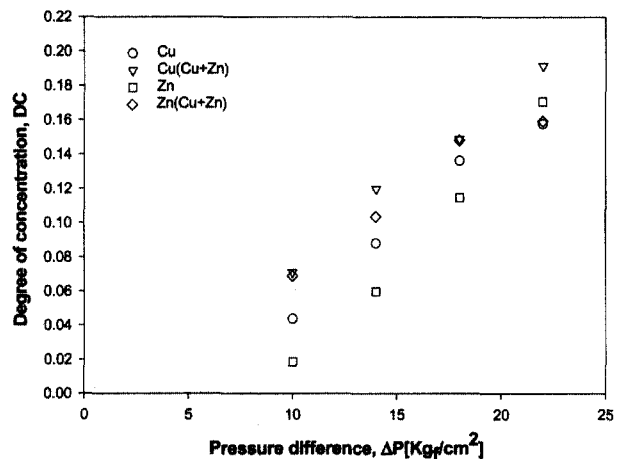


Fig. 16. The DC value of RO versus pressure differences for Cu(II), Zn(II) and [Cu(II)+Zn(II)] 100ppm feed solution in single test cell.

3.4. 단일 성분과 혼합성분의 비교

Cu(II), Zn(II)의 단일 성분과 혼합 성분에 대한 용질배제율과 농축도를 단일단에서 측정한 결과를 Fig. 15와 Fig. 16에 나타내었다. 용질배제율과 농축도는 Cu(II), Zn(II)이

온이 단독으로 존재하는 경우보다 혼합되어 존재하는 경우가 더 높은 값을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 Cu(II), Zn

(II)이온이 단독으로 존재하는 경우에는 개별 특성만을 나타내지만 혼합되어 존재하는 경우 두 이온 간의 상호작용에 의한 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 역삼투 판틀형 단일단 및 다단 공정을 이용하여 Cu(II), Zn(II)용액을 대상으로 농도 및 압력변화에 따른 용질배제율과 농축도 및 투과 플럭스를 구하였으며 이들로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 일정 온도 하에서 적용 압력과 투과플럭스가 선형비례함을 확인할 수 있었고 적용압력에 따른 순수투과계수( $L_p$ )가  $L_p=3.6215 \times 10^{-5} (\text{cm}^3/\text{sec} \cdot \text{kg})$ 임을 알 수 있었다.
- 2) Cu(II)의 각 농도별 적용압력변화에 따른 용질배제율 R 값은 단일단에서 96.3~97.8%, 다단에서 96.3~98.4% 범위내의 값을 보이고 Zn(II)의 경우 단일단에서 93.3~97.1%, 다단에서 96.3~98.2% 범위내의 값을 보임을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 역삼투 판틀형 단일단 및 다단을 이용한 Cu(II), Zn(II)의 분리시 높은 효율성을 확인할 수 있었다.
- 3) 조작압력변화에 따른 Cu(II)의 농축도는 단일단에서 0.044~0.191, 다단의 경우 0.400~2.264의 범위내의 값을 보이고, Zn(II)의 농축도는 단일단에서 0.019~0.395, 다단의 경우 0.365~1.454의 범위내의 값을 보임을 알 수 있었다. 이로부터 실험범위 내에서 증금속의 농축에 있어 다단공정이 단일단 공정에 비해 효과적임을 알 수 있었다.

#### 사 사

본 논문은 동의대학교 대학자체 학술연구비(과제번호: 2004AA171)에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. 안순철, 이광래, 계면활성제/금속이온 혼합 용액의 한외여과 막에 의한 카드뮴, 구리 및 아연이온의 제거, *대한환경공학회지*, **21**(7), pp. 1381-1391 (1999).
2. 류재근, 정동일, *Using of Water Resources in Korea*, 국립환경연구원, pp. 65-93 (1996).
3. Ushikoshi Kenichi, 역삼투법에 의한 침출수 처리, *첨단환경기술*, **4**, p. 25 (2000).
4. 강신경, 전인수, 이철, 역삼투 장치를 이용한 제철폐수 재이용 Pilot Scale Test, *대한환경공학회초록집*, pp. 534-537 (1996).
5. 민병현, 조은성, 최진원, 길인영, 역삼투막을 이용한 도금폐수의 재활용에 관한 연구, *대한환경공학회초록집*, pp. 352-354 (1997).
6. 박문수, 김선일, 평판형 역삼투막 모듈에 의한 도금폐수처리, *Applied Chemistry*, **2**(2), pp. 813-816 (1998).
7. 강신경, 전희동, 박영규, 역삼투 시스템을 이용한 산업폐수 재이용기술의 실용화 연구, *대한 환경공학회지*, **21**(9), p. 1689 (1999).
8. 한국 막학회, *막분리 응용*, 자유아카데미, pp. 273 (1996).
9. 윤성훈, 김형수, 침적형 막분리 공정에서 플럭스에 따른 막오염 속도, *대한환경공학회지*, **21**(9), p. 1707 (1999).
10. 현재혁, 김민철, 김수정, 도금폐수중의 유해 물질제거를 위한 제철폐기물의 재활용기술, *환경관리인회보*, **170**, p. 64 (2000).
11. 이광현, 역삼투 판틀형 다단모듈을 이용한 NaCl 분리 및 농축 특성, *한국물환경학회지*, **17**(3), pp. 339-346 (2001).
12. 장호남, 막분리공정, *화학공학*, **19**(6), p. 439 (1981).
13. Kesting, R.E., *Synthetic Polymeric Membrane 2nd ed.*, John Wiley and Sons (1985).
14. Meares, P., *Membrane Separation Processes*, Elsevier Scientific Publishing Company (1976).
15. Katchalsky, A. and Curran, P., *Nonequilibrium Thermodynamic in Biophysics*, Harvard Univ. Press (1965).