

## 미셀을 이용한 *tert*-butyl phenol 제거의 한외여과에 대한 sodium salicylate의 영향

오민호 · 홍정진 · 양승만<sup>†</sup>

한국과학기술원 화학공학과  
(1998년 2월 26일 접수, 1998년 7월 2일 채택)

### Effects of Sodium Salicylate on the Removal of *tert*-Butyl Phenol Using Micellar-Enhanced Ultrafiltration

Min-Ho Oh, Jeong-Jin Hong and Seung-Man Yang<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,  
373-1, Kusong-dong, Yuseong-gu, Taejeon 305-701, Korea  
(Received 26 February 1998; accepted 2 July 1998)

#### 요 약

수용액내에 계면활성제 미셀(micelle)을 형성시킴으로써 TBP와 같은 저분자량 유기용질을 효과적으로 제거할 수 있는 한외여과의 실험적 연구를 수행하였다. 회분식 한외여과장치를 사용하여 양이온 계면활성제(cetyltrimethylammonium bromide: CTAB) 용액에 첨가제로 sodium salicylate(NaSal)을 넣어 보유액(retentate)의 농도와 분리막의 기공 크기, 첨가제의 양에 따른 TBP의 제거율을 살펴보았다. 계면활성제의 임계 미셀 농도 이상에서 미셀을 형성하여 유기용질들을 미셀 안으로 가용화시킨 후, 한외여과막을 이용하여 여과하였을 때 미셀은 분리막에 의해 차단되고 투과된 용액에는 미셀 형성에 참여하지 못한 극히 미량의 계면활성제와 유기용질만 존재하였다. 여과가 진행되면서 보유액(retentate)의 계면활성제 농도가 고농도에 이르면 분리막 근처에 켈층을 형성할 뿐만 아니라 첨가제에 의해 점도가 상승하기 때문에 플럭스는 현저하게 감소하였다. 첨가제인 NaSal의 농도가 높아질수록 점도가 급격하게 증가하여 플럭스가 매우 빠르게 감소하였다. 일정한 계면활성제의 농도에 대하여 투과액(permeate)에서의 TBP의 농도가 증가하고 플럭스가 매우 급격하게 감소하게 되는 첨가제 NaSal의 임계농도가 존재함을 확인하였다. 그러나, 임계농도이하의 첨가제가 들어간 경우에는 TBP의 제거율을 98%이상으로 유지할 수 있었는데, 이는 구형의 계면활성제 미셀이 망상구조(networked structure)형태로 미셀이 구조전이를 하였기 때문이다.

**Abstract**—Micellar-enhanced ultrafiltration was performed to remove an organic compound of low molecular weight such as *tert*-butyl phenol(TBP) from aqueous solution. The surfactant used here was cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium salicylate(NaSal) was added to enhance the rejection efficiency. By using batch type ultrafiltration cell, the effects of the additive NaSal concentration in the retentate were investigated on the rejection efficiencies of TBP in terms of the molecular weight cut-offs of the membrane and molar ratios of NaSal, CTAB and TBP. When CTAB was added to the solution at concentrations well above its critical micelle concentration, the surfactant formed micelles and TBP molecules were dissolved into the micelle. And then, the micellar solution was forced to pass through an ultrafiltration membrane of which pore size was smaller than the micelle size. In ultrafiltration process, the micelle which contained TBP was rejected by the membrane. Thus, very little amounts of CTAB and TBP were contained in the permeate. As the filtration of the micellar solution proceeded, not only the solution viscosity was rapidly increased but the gel layer of highly concentrated CTAB was formed on the membrane surface. Consequently, the flux was reduced considerably. The results showed that, for a given molar ratio of NaSal to CTAB, there existed a critical concentration of NaSal, above which the flux was declined rapidly and the solution exhibited a remarkable viscoelasticity. However, below the critical concentration of NaSal, the rejection efficiencies of TBP were maintained above 98% due to the transition of micellar structure from spherical to worm-like networked micelle.

**Key words:** Micellar Enhanced Ultrafiltration(MEUF), Rejection Efficiency, Micelle, Surfactant Solution, Cetyltrimethylammonium Bromide, Sodium Salicylate

<sup>†</sup>E-mail: smyang@cais.kaist.ac.kr

## 1. 서 론

미셀을 이용한 한외여과법(micellar-enhanced ultrafiltration: MEUF)은 저분자량의 유기화합물이나 금속이온에 대한 계면활성제의 분자 집합체인 미셀의 가용화 능력과 한외여과막의 분리능력을 결합한 분리공정이다. 대표적인 환경오염물질로 알려진 페놀, 크레졸, *tert*-butyl phenol 등의 저분자 유기 화합물은 수용액내에 저농도로 존재할 뿐만 아니라 기존의 분리공정인 증류(distillation)나 추출(extraction) 등은 상변화(phase change)를 이용하기 때문에 에너지 비용이 증가하여 경제적인 분리가 어렵다. 일반적으로 한외여과막을 이용하여 제거할 수 있는 가장 작은 유기분자의 분자량 크기는 대략 300 정도인데, 한외여과막의 차단분자량(molecular weight cut-off: MWCO)보다 작아 분리효율이 높지 않다[1]. 미셀 형성을 이용한 한외여과법에서는 유기화합물이 포함되어 있는 수용액에 계면활성제를 첨가하게 되는데, 이때 계면활성제가 임계 미셀 농도(critical micelle concentration: CMC)이상으로 존재하게 되면 미셀을 형성하게 되고, 수용액 내에 존재하고 있던 유기화합물의 거의 대부분이 미셀 내부로 용해되어 들어간다. 이때 하나의 미셀은 50-150개 정도의 계면활성제 분자들로 구성된다. 이렇게 유기화합물이 미셀내로 가용화(solubilization)되어 유기화합물의 유효크기가 증가되어 한외여과막으로도 저분자량의 유기화합물을 분리할 수 있게 된다[2-6]. 미셀을 이용한 한외여과법은 음이온 계면활성제를 사용할 경우 미셀과 중금속 이온간의 정전기적 인력을 이용하여 중금속 이온을 미셀 표면에 결합(binding)시킴으로써 중금속 이온도 분리할 수 있다[7].

한외여과법을 사용한 경우 분리막을 투과하여 나온 용액을 투과액(permeate)이라 하는데, 투과액에는 평형상태에서 용해되지 않은 단량체(monomer)상태의 극소량의 유기화합물이 존재하게 된다. 반면, 분리막을 투과하지 않은 용액은 보유액(retentate)이라 하고, 여기에는 대부분의 유기화합물과 계면활성제를 포함한 미셀이 존재하게 된다.

그 동안 미셀을 이용한 한외여과법은 페놀류, 알코올류 등의 저분자량 유기화합물과 구리, 아연, 칼슘 이온 등의 금속이온 분리에 적용되었다[3-8, 10-14]. 최근에는 계면활성제뿐만 아니라 polystyrene sulfonate나 poly(dimethyldiallylammonium chloride)와 같은 고분자 전해질을 이용하여 칼슘, 마그네슘 이온과 같은 금속이온을 제거하는 "고분자 전해질을 이용한 한외여과법"에 대한 연구가 진행되고 있다[13, 15-16]. 미셀을 이용한 한외여과법은 저분자량 유기화합물에 대해 99%이상의 높은 분리효율을 보이지만 계면활성제의 농도가 증가하게 되면 분리막 표면에 젤층이 형성되어 플럭스의 감소 및 분리효율의 저하가 일어나는 농도분극현상이 나타난다[2, 3, 5]. 또한 투과액에서의 계면활성제와 유기화합물의 농도가 급격히 증가하는 누출(leakage)현상이 보이는 단점이 있다. 이렇게 되면 미셀의 분리효율이 감소하게 되고 새어 나온 계면활성제에 의한 이차 오염을 야기할 수 있다. 따라서 계면활성제 용액에 염(salt)이나 전해질(electrolyte)을 첨가해서 누출되는 계면활성제의 양을 줄이려는 연구와 계면활성제의 누출에 의한 이차 오염을 방지하기 위해 화학적으로 합성된 계면활성제 대신 생분해성이 높은 lecithin, spiculisporic acid와 같은 생물계면활성제(biosurfactant)를 이용한 연구가 보고되고 있다[14].

본 연구에서는 이러한 계면활성제와 유기화합물의 누출에 의한 오염을 방지하기 위해서 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium bromide(CTAB) 용액에 첨가제로서 sodium salicylate(NaSal)를 넣어 미셀의 미세구조 변화가 분리대상 유기화합물인 TBP의 분리효율과 플럭스에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 첨가제인 NaSal은 Fig. 1과 같이 구형 미셀들을 서로 엮어줌으로써 구형의 미셀을 고분자 사슬처럼 엮어주어 망상구조(networked structure)를 형성하게 되고 고농도 영역에서는 점탄성의 거동을 보이게 된다[17, 20]. 본 연구에서

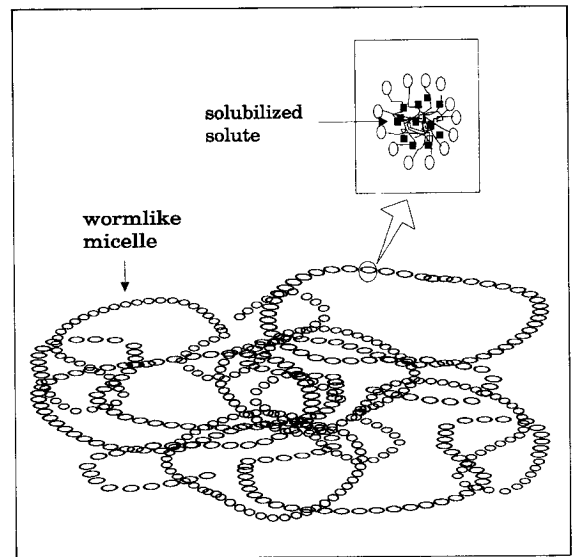


Fig. 1. A schematic representation of the wormlike networked micelle.

는 NaSal에 의한 미셀의 미세구조변화가 한외여과에서의 플럭스와 분리효율에 미치는 영향과 한외여과막의 차단분자량, 계면활성제의 농도에 따른 영향을 체계적으로 고찰하였다.

## 2. 실험

본 연구에서는 계면활성제로 cetyltrimethylammonium bromide(CTAB: Sigma), 분리대상 물질로 저분자량 유기화합물인 *tert*-butylphenol (TBP: Aldrich), 첨가제로는 sodium salicylate(NaSal: Aldrich)를 사용했다. 한외여과는 400 ml 용량의 회분식 한외여과장치(Amicon)와 유효면적 41.8 cm<sup>2</sup>이고 차단분자량(molecular weight cut-off: MWCO)이 3,000과 10,000인 두 종류의 한외여과막(Amicon)을 사용하여 수행하였다. 투과액의 TBP 농도는 HPLC(Waters)와 UV검출기를 사용하여 275 nm에서 측정하였다. HPLC 이동상으로는 acetonitrile: water의 농도비가 7:3인 혼합액을 사용하였다. 용액의 점도는 Rheometric사의 ARES를 사용하여 측정하였다. ARES는 직경이 50 mm이고 cone각이 0.05 rad인 cone-and-plate 모드에서 간격을 0.05 mm로 유지하여 정상상태에서 측정하였으며, 전단변형률 속도의 범위는 0.1-1,000 s<sup>-1</sup>이었다.

한외여과를 수행하기 전에 용액을 제조하여 미셀 형성 및 미셀 가용화 평형상태를 확인하기 위하여 24시간 이상 방치하였다. 한외여과는 회분식 한외여과기에 압력차이(transmembrane pressure:  $\Delta P$ )를 405.2 kPa로 유지하였고, 처음 30 ml는 배출한 이후에 시료를 채취하였다. 초기 용액의 부피를 300 ml로 유지하였으며 한외여과를 시작하여 200 ml가 투과되어 나오면 한외여과를 중지하였다.

## 3. 결과 및 고찰

한외여과법은 일반적으로 1,000 kPa이하의 비교적 저압에서 행해지는 분리공정으로 상변화가 수반되지 않아 에너지의 소비가 적고 플럭스가 크며 모듈화가 용이하기 때문에 콜로이드 및 거대분자의 분리에 폭넓게 이용되고 있다. 그러나 막분리 공정은 분리막 표면에서의 젤층이 형성되는 농도 분극현상으로 인해 플럭스가 감소하고 분리효율이 저하되는 문제점이 지적되고 있어 이를 최소화할 수 있어야 한다. 미셀을 이용한 한외여과법에서는 일반적으로 분리막 표

면에서 계면활성제의 농도가 높아지고 미셀의 이동도(mobility)가 낮아져서 젤층이 형성된다. 계면활성제는 분리막의 표면 성질에 따라 계면활성제의 친수기와외의 정전기적 인력이나 계면활성제의 소수성기(hydrophobic group)에 의해 단분자 형태로 막표면이나 기공에 흡착된 계면활성제의 농도가 증가하게 되면 고농도의 미셀을 형성하여 젤층을 형성한다. 이러한 젤층은 막 자체의 수력학적 저항외에 추가적인 저항층으로 작용하게 되어 플럭스의 감소를 유발하게 된다.

계면활성제나 고분자 전해질을 이용하여 저분자량 유기화합물을 분리하는 막 분리 공정에서는 미셀과, 또는 망상구조의 미셀 사슬들이 젤층 형성에 미치는 영향, 플럭스 및 분리효율과의 상관관계를 알아야 한다. 따라서 본 연구에서는 차단분자량이 3,000과 10,000인 한외여과막을 이용하여 첨가된 NaSal의 농도에 따른 플럭스와 분리효율 변화 등에 대해 연구하였다.

### 3-1. 플럭스에 대한 NaSal의 영향

본 연구에서 첨가제로 이용한 NaSal은 계면활성제와의 농도 비에 따라 매우 독특한 유변학적 특성을 보인다[17-20]. 계면활성제 용액에 소량의 NaSal을 첨가하여도 용액의 점도를 상승시키고, 계면활성제에 대한 농도 비가 0.5 이상이 되면 비뉴턴성인 점탄성 거동을 보인다. 이는 NaSal의 벤젠링 부분이 미셀의 친수기 사이를 엮어서 미셀과 미셀간의 연결 고리 역할을 하여 구형이나 막대형의 미셀의 구조가 마치 고분자 사슬과 같은 망상구조로 전이하기 때문이다. NaSal에 의한 미셀의 미세 구조 변화에 대한 연구는 유변학적 측면에서 동적광산란이나 광유변학적 기법을 이용하여 활발히 진행되고 있다[18-19].

Fig. 2에는 TBP와 CTAB의 농도를 각각  $5 \times 10^{-3}$  M과  $5 \times 10^{-2}$  M로 고정하고 NaSal의 농도를 증가시키면서 투과액의 부피에 따른 플럭스의 변화를 나타내었다. 첨가되는 NaSal의 농도가 증가함에 따라 플럭스가 전체적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 그림에서 보면 NaSal을 전혀 첨가하지 않고 한외여과를 진행하였을 경우에도 초기 용액 부피의 70 %정도의 양이 투과된 이후에는 플럭스가 처음의 약

Table 1. Changes in viscosity before and after the ultrafiltration at 20 °C

TBP:CTAB:NaSal ( $10^{-3}$ M)	Viscosity of feed solution( $10^{-3}$ Pa s)	Viscosity of retentate solution( $10^{-3}$ Pa s)
2.5:25:2.5	4.1	7.8
5:50:5	7.2	37.3
10:100:10	35.1	2330.4

30 %정도로 감소함을 알 수 있다. NaSal가 첨가되면 미셀의 미세구조가 구형에서 망상구조로 바뀌어 보유액에서의 점도가 급격히 상승하게 되고 플럭스가 감소한다. 첨가제를 넣은 경우 한외여과 전후의 점도 변화를 Table 1에 나타내었다. 계면활성제 CTAB와 NaSal의 농도가  $2.5 \times 10^{-2}$  M,  $2.5 \times 10^{-3}$  M로 낮은 경우에는 여과를 한 후에도 점도의 변화가 작게 나타나는 반면에 각각의 농도가  $5 \times 10^{-2}$  M,  $5 \times 10^{-3}$  M인 경우에는 한외여과의 초기용액에서도 점탄성의 거동을 보일 정도로 비뉴턴성 거동이 두드러지게 나타난다. 이는 NaSal에 의하여 미셀이 고분자 사슬과 같이 물리적인 그물구조로 엉켜있기 때문이다. 점탄성 거동은 육안으로 관찰할 수도 있는데, 용액을 교반시키다가 멈추었을 때 용액 내부의 기포들이 다시 역방향으로 되돌아가는 것으로도 확인할 수 있었다. 하지만 분리효율에서 보면 NaSal의 농도가 증가함에 따라 투과되는 TBP의 양이 감소하고 분리효율이 증가하는 것으로 나타났다. NaSal에 의해서 뿐만 아니라 보유액 내의 CTAB의 농도가 증가해도 미셀의 구조가 전이될 수 있으며, 용액의 점도가 상승한다. Fig. 3은 MWCO 3,000인 분리막을 이용하여 TBP와 CTAB의 농도 비를 1:10으로 유지하면서 TBP와 CTAB의 농도를 동시에 증가시킨 경우에 플럭스 변화를 나타냈다. NaSal가 첨가되지 않은 경우 CTAB의 초기 농도가  $5 \times 10^{-2}$  M인 용액은 여과가 진행되는 동안 플럭스의 감소가 작게 나타나는 반면 0.1 M의 경우는 플럭스의 급격한 감소를 보이고 있다. 또한 CTAB에 대해 NaSal를 1:10의 비율로 첨가한 경우 NaSal가  $2.5 \times 10^{-3}$  M의 경우에는 플럭스의 변화가 작게 나타나는 반면에  $5 \times 10^{-3}$  M 이상의 NaSal

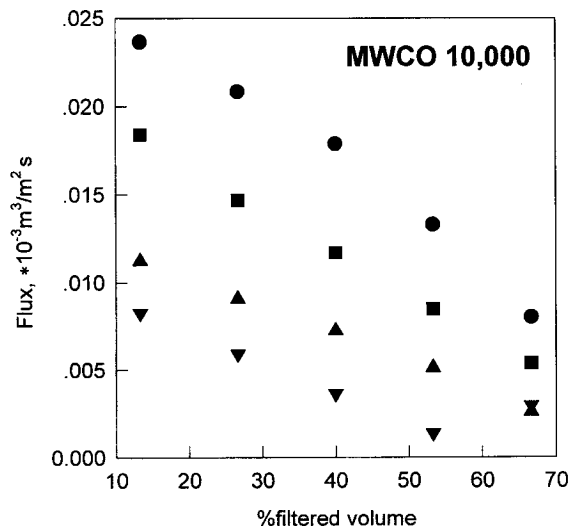


Fig. 2. Permeation flux as a function of the permeated volume fraction for various NaSal concentrations.

●; in the absence of NaSal, ■; [NaSal]= $2.5 \times 10^{-3}$  M, ▲; [NaSal]= $5 \times 10^{-3}$  M, ▼; [NaSal]= $1 \times 10^{-2}$  M.

The original feed concentrations of TBP and CTAB are  $5 \times 10^{-3}$  M and  $5 \times 10^{-2}$  M, respectively.

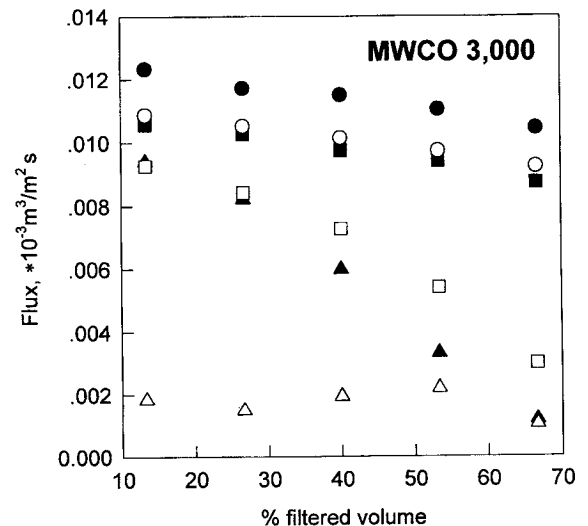


Fig. 3. Change in flux as a function of the permeated volume fraction for various compositions of TBP, CTAB and NaSal.

●: [2.5:25:0], ■: [5:50:0], ▲: [10:100:0], ○: [2.5:25:2.5], □: [5:50:5], △: [10:100:10] in which the composition of the ternary system is represented by the molar ratio of [TBP:CTAB:NaSal].

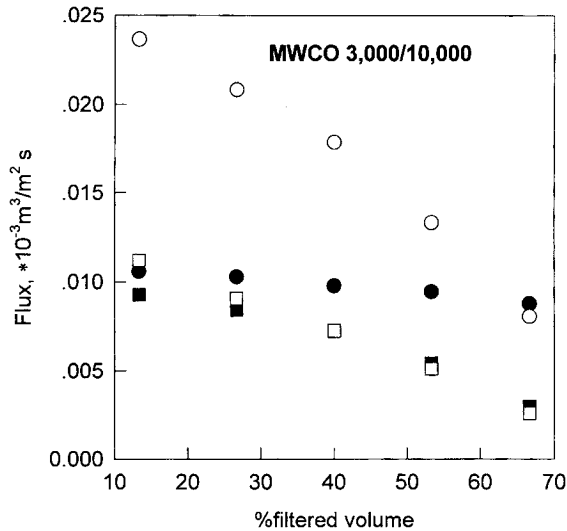


Fig. 4. Change in flux as a function of the permeated volume fraction. The filled symbols are for MWCO 3,000 and the open ones for MWCO 10,000.

The molar ratios of the ternary system [TBP:CTAB:NaSal] are as follows; ●: [5:50:0], ■: [5:50:5], ○: [5:50:0], □: [5:50:5].

가 첨가되면 여과가 진행됨에 따라 플럭스의 변화가 크게 나타난다. 그러나  $1 \times 10^{-2} M$  이상으로 NaSal가 첨가되면 여과가 시작되는 초기 플럭스가  $0.002778 l/m^2 s$  이하로 낮아져 이미 미셀의 미세구조조정이 이루어졌음을 알 수 있다.

Fig. 4는 MWCO 3,000과 10,000인 한외여과막에 대해 플럭스 변화를 비교하였다. NaSal가 첨가되지 않은 경우 차단분자량이 10,000인 분리막의 여과 초기 플럭스는 3,000인 분리막의 2배 이상 높게 나타나지만 여과가 진행되는 동안 차단분자량이 10,000인 경우 플럭스의 변화가 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 또한 초기 용액 부피의 70% 정도가 투과되었을 때는 차단분자량과는 상관없이 플럭스가 거의 일치함을 알 수 있다. 차단분자량이 10,000인 한외여과막은 차단분자량이 3,000인 경우보다 기공의 크기가 크기 때문에 계면활성제의 흡착량이 많고 기공의 크기와 비슷한 크기의 미셀에 의해 기공이 막히기 때문에 plugging이 일어날 수 있어 플럭스의 감소가 비교적 크게 나타난 것으로 여겨진다. NaSal를 CTAB 농도에 대해 1:10으로 첨가한 경우에는 분리막의 기공 크기에 상관없이 거의 유사한 플럭스를 나타내 이미 미셀의 구조변화가 일어났다고 판단된다.

본 연구에서 사용한 것과 같은 회분식 한외여과장치의 경우 막의 미셀에 대한 차단율이 높기 때문에 Fig. 5와 같은 젤층이 형성된다. 보유액내의 CTAB와 TBP의 농도가 높아지면 분리막 표면 근처에서 수력학적 경계층(boundary layer)이 형성되고, 이 영역에서의 계면활성제와 저분자량의 유기화합물의 농도는 벌크(bulk) 농도보다 더 높게 나타난다. 따라서 보유액내의 계면활성제의 농도가 증가할수록 경계층과 젤층에 의한 저항이 증가되어 플럭스가 감소하게 된다. 차단분자량이 커지면 분리막의 기공이 크므로 플럭스에 대한 막 자체의 저항은 작아지지만 보유액의 농도 증가에 따른 경계층이 주는 저항이 상대적으로 커지기 때문에 플럭스가 감소하는 것이다. 젤층이 형성되면 분리막 근처의 농도가 젤층의 농도와 같게 되어 플럭스는 다음과 같이 나타난다.

$$J_w = -K \ln \left( \frac{C_g}{C_b} \right) \quad (1)$$

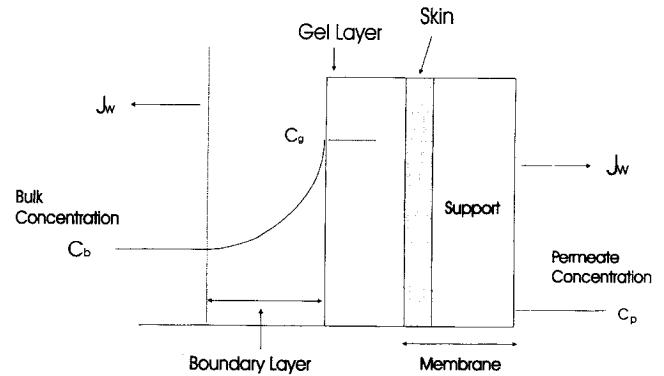


Fig. 5. A schematic representation of the boundary layer and concentration polarization.

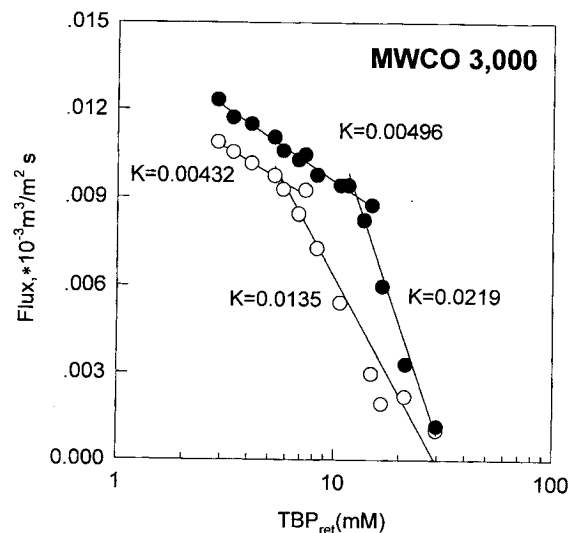


Fig. 6. Flux as a function of the TBP concentration of retentate,  $[TBP]_r$ , in log scale. Molar ratio of TBP to CTAB is kept at 0.1 in the feed solution.

●: in the absence of NaSal, ○: molar ratio of NaSal to CTAB=0.1.

여기서,  $K$ 는 물질전달계수,  $C_b$ 는 벌크 용액의 농도 및  $C_g$ 는 젤층의 농도를 각각 나타낸다. 식 (1)에 의하면 분리막 근처에서의 용질의 농도는 이론적으로 젤층의 농도까지 증가할 수 있고 벌크 농도가 젤층의 농도에 이르면 플럭스는 0이 된다. 이때의 보유액 농도를 젤농도라고 한다. 플럭스와  $\ln C_b$ 의 관계를 그래프로 나타내면 그 기울기로부터 물질전달계수  $K$ 값을 구할 수 있다. Fig. 6은 차단분자량 3,000의 한외여과막에 대해 NaSal를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 대해 보유액의 TBP농도변화에 따른 플럭스 변화를 나타내었다. NaSal를 첨가한 경우 플럭스가 감소하지만 젤점에 이르는 TBP 농도는  $2 \times 10^{-2} M$ 로 첨가제를 넣지 않은 경우와 같게 나타남을 알 수 있다. 분리막 표면에서의 농도가 높아지고 젤이 형성되기 시작하면 플럭스가 감소하기 때문에 물질전달계수  $K$ 가 작게 나타난다. 미셀을 이용한 한외여과법은 분리하고자 하는 유기화합물인 TBP의 농도가  $2 \times 10^{-2} M$ 이하인 경우에 가능함을 알 수 있다.

### 3-2. TBP 제거율에 NaSal의 영향

회분식 여과장치에서는 여과가 진행될수록 보유액의 농도가 증가하게 되고 Fig. 7과 8에서 보는 바와 같이 TBP에 대한 제거율이 증

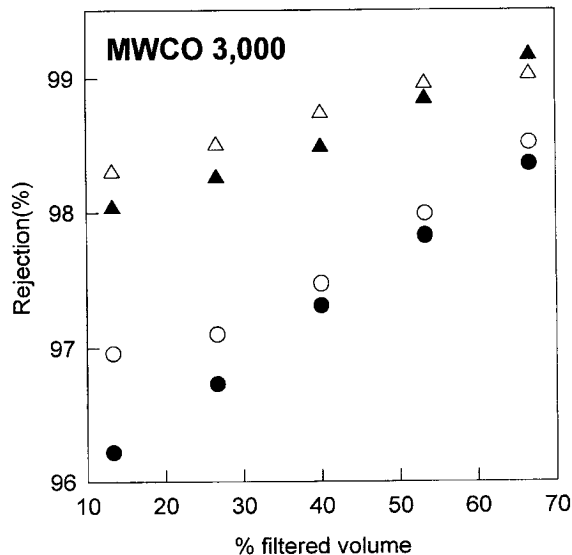


Fig. 7. Rejection of TBP as a function of the permeated volume fraction through the MWCO 3,000 membrane.

The concentrations of the ternary system [TBP:CTAB:NaSal] in molar ratio are represented as follows; ●: [2.5:25:0], ○: [2.5:25:2.5], ▲: [5:50:0], △: [5:50:5].

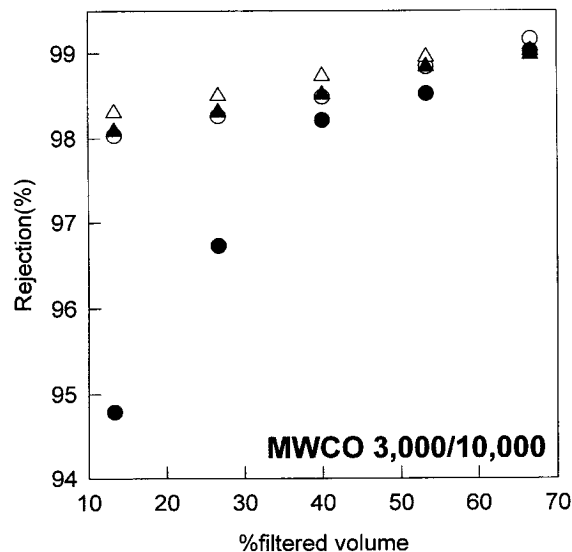


Fig. 8. Rejection of TBP as a function of the permeated volume fraction. The open symbols are for MWCO 3,000 and the filled symbols for MWCO 10,000.

The compositions of [TBP:CTAB:NaSal] in molar ratio are as follows; ○, ●: [2.5:50:0], △, ▲: [5:50:5].

가하는 것으로 나타났다. TBP 제거율은 식 (2)에 의해 계산하였다.

$$\text{제거율} = 100 \times \left( 1 - \frac{\text{TBP}_{\text{per}}}{\text{TBP}_{\text{ret}}} \right) \quad (2)$$

이는 보유액내의 계면활성제 농도가 증가하면서 막표면에 젤층이 형성되고 이것이 미셀에 가용화되지 않은 TBP에 대해 추가적으로 존재하는 분리막 역할을 하는 소위 "presieving" 효과가 나타난 것으로 해석된다. Fig. 7에서 보면 계면활성제 CTAB 농도에 대해 NaSal을 10:1로 첨가한 경우에는 첨가하지 않은 경우보다 TBP의 제거율

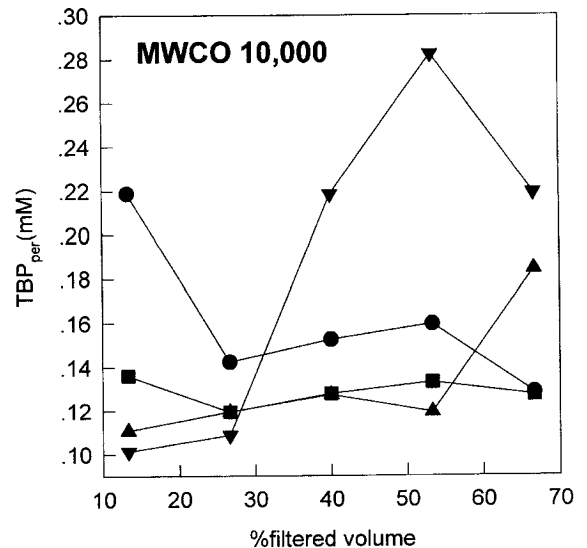


Fig. 9. TBP concentration in the permeate as a function of the permeated volume fraction for various NaSal concentrations.

●: in the absence of NaSal, ■: [NaSal]= $2.5 \times 10^{-3}$  M, ▲: [NaSal]= $5 \times 10^{-3}$  M, ▼: [NaSal]= $1 \times 10^{-2}$  M. The original feed concentrations of TBP and CTAB are  $5 \times 10^{-3}$  M and  $5 \times 10^{-2}$  M, respectively.

이 높게 나타남을 알 수 있다. 하지만 Fig. 3에서 확인한 플렉스의 급격한 감소를 감안하면 제거율과 플렉스를 함께 고려해서 CTAB와 NaSal의 최적 농도 비를 결정해야 할 것으로 생각된다. 한외여과를 이용함에 있어 첨가제가 없는 경우는 보유액의 계면활성제의 농도에 따라 플렉스의 감소가 있게 되고 사용 범위가 결정되지만 NaSal이 있는 경우는 제거율, 플렉스와 더불어 점도의 변화도 함께 고려되어야 한다.

Fig. 8은 차단분자량이 다른 분리막에 대한 제거율 변화를 나타내었다. 차단분자량이 3,000인 분리막의 경우는 첨가제가 들어가지 않은 경우나 들어간 경우 모두 초기에 98% 이상의 제거율을 보이고 있다. 하지만 차단분자량이 10,000인 경우를 보면 첨가제가 없는 경우는 초기의 제거율이 95% 이하로 나타났다. 즉, 차단분자량이 작을수록 초기의 TBP 제거율이 좋게 나타남을 알 수 있다. 하지만 여과가 진행되는 동안 젤층에 의한 presieving 효과가 발생함에 따라 막의 기공 크기와 상관없이 99% 이상의 분리 효과를 보인다. 반면에 차단분자량이 10,000인 경우 NaSal을 첨가하게 되면 여과 초기부터 98%의 높은 TBP 제거율을 나타냄으로써 첨가제가 없는 경우에 비해 3% 이상의 제거효율을 나타내고 있다.

Fig. 9는 TBP와 CTAB의 농도를 각각  $5 \times 10^{-3}$  M과  $5 \times 10^{-2}$  M로 고정하고 NaSal의 농도를 변화시켰을 때 투과액에서의 TBP의 농도 변화를 나타낸 것이다. NaSal을 첨가하지 않은 경우는 여과가 진행되는 동안 투과되는 TBP의 농도가 감소함을 알 수 있다. 첨가제가 들어간 경우를 보면 NaSal의 양이 증가함에 따라 투과액내의 TBP의 농도가 감소하지만 NaSal이  $1 \times 10^{-2}$  M이 첨가되면 투과되는 TBP의 농도가 증가하여 오히려 제거율이 감소함을 알 수 있다. Fig. 10은 차단분자량이 3,000과 10,000인 막에 대한 투과액내의 TBP의 농도를 나타낸 것이다. NaSal이 첨가된 경우는 제거율에서 보았듯이 막의 크기에 상관없이 거의 유사한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서는 보유액내의 TBP의 농도가 증가하더라도 투과액에서는  $2 \times 10^{-4}$  M 이하로 낮게 유지되어 누출현상에 의해 제거율이 급격히 감소하는 것은 관찰되지 않았다.

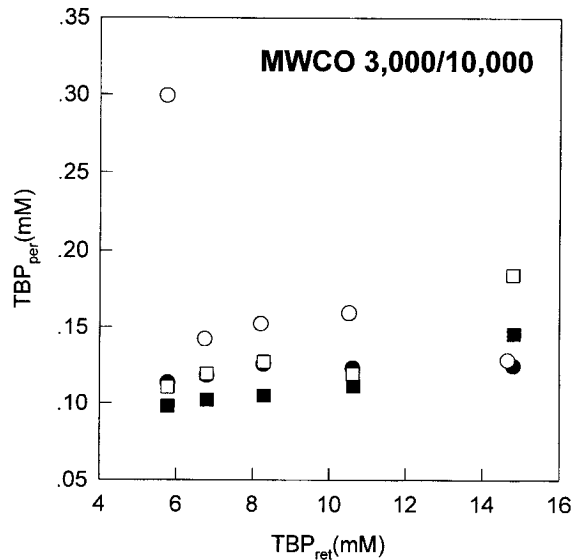


Fig. 10. TBP concentration in the permeate as a function of the TBP concentration in the retentate. The filled symbols are for MWCO 3,000 and the open symbols for MWCO 10,000. The compositions of [TBP:CTAB:NaSal] in molar ratio are as follows; ●, ○: [5:50:0], ■, □: [5:50:5].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 미셀을 이용한 한외여과법을 이용하여 수용액내에 저농도로 존재하는 저분자량의 유기화합물을 제거하는데 있어 첨가제로써 미셀간의 가교역할(anchoring)을 하는 NaSal를 넣어 그 영향을 살폈다. 양이온 계면활성제인 CTAB용액에 첨가제를 넣었을 때의 미셀의 미세구조 변화를 일으켜 분리막의 차단분자량 3,000과 10,000에 대하여 98% 이상의 TBP 제거율을 얻을 수 있었다. 이렇게 분리효율이 증가한 반면에 NaSal가 첨가된 경우에는 플럭스 변화가 크게 나타났다. 미셀을 이용한 한외여과법에서는 유기화합물에 대한 높은 제거율을 보이지만 농도가 증가하게 되면 분리막 표면에서의 젤층 형성과 농도 분극 현상으로 인해 플럭스가 감소하게 된다. 따라서 한외여과법을 이용하는 경우에는 분리하고자 하는 저분자량의 유기화합물에 대한 제거율과 플럭스를 동시에 만족시킬 수 있는 최적의 조건을 찾아야 한다. 본 연구에서는 계면활성제  $5 \times 10^{-2}$  M에 NaSal를  $5 \times 10^{-3}$  M 첨가한 경우에 유기화합물에 대한 제거율이 가장 우수하게 나타났다. 하지만 플럭스의 변화를 보면 이것이 최적의 조건이라 할 수 없다. 따라서 계면활성제의 입계미셀농도 이하부터 본 연구에서 다룬 농도보다 낮은 범위에서 NaSal의 영향을 조사할 필요가 있다.

#### 감 사

본 연구는 과학기술처의 연구비 지원에 의한 '21세기 Green Korea를 위한 원천 기술 개발'의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Porter, M. C.: "Handbook of Separation Techniques for Chemical

Engineers", McGraw-Hill, New York(1979).  
 2. Tounissou, P., Hebrant, M., Rodehuser, L. and Tondre, C.: *J. Colloid Interface Sci.*, **183**, 484(1996).  
 3. Scamehorn, J. F. and Harwell, J. H.: "Surfactant-Based Separation Processes", Dekker, New York(1989).  
 4. Uchiyama, H., Christian, S. D., Tucker, E. E. and Scamehorn, J. F.: *J. Colloid Interface Sci.*, **163**, 493(1994).  
 5. Dunn JR., R. O. and Scamehorn, J. F.: *Sep. Sci. and Tech.*, **22**, 763(1987).  
 6. Hong, J.-J., Yang, S.-M. and Lee, C. H.: *J. Chem. Eng. Japan*, **27**, 314(1994).  
 7. Yang, H. S., Han, K. H., Kang, D. W., Song, M. J. and Kim, Y. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 482(1996).  
 8. Christian, S. D.: "Solubilization in Surfactant Aggregates", Dekker, New York(1995).  
 9. Tadros, T. F.: "Surfactants in Agrochemicals", Dekker, New York (1995).  
 10. Dunn JR., R. O. and Scamehorn, J. F.: *Sep. Sci. and Tech.*, **20**, 257 (1985).  
 11. Kandori, K. and Schechter, R. S.: *Sep. Sci. and Tech.*, **25**, 83 (1990).  
 12. Gibbs, L. L., Scamehorn, J. F. and Christian, S. D.: *J. Membrane Sci.*, **30**, 67(1987).  
 13. Lee, B. H., Christian, S. D., Tucker, E. E. and Scamehorn, J. F.: *Langmuir*, **7**, 1332(1991).  
 14. Hong, J.-J., Yang, S.-M., Lee, C. H., Choi, Y. K. and Kajiuchi, T.: *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 63(1998).  
 15. Uchiyama, H., Christian, S. D., Tucker, E. E. and Scamehorn, J. F.: *J. Colloid Interface Sci.*, **163**, 493(1994).  
 16. Guo, W., Uchiyama, H., Tucker, E. E., Christian, S. D. and Scamehorn, J. F.: *Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **123-124**, 695(1997).  
 17. Rao, U. R. K., Manohar, C., Valaulikar, B. S. and Iyer, R. M.: *J. Phys. Chem.*, **91**, 3286(1987).  
 18. Lin, Z., Cai, J. J., Scriven, L. E. and Davis, H. T.: *J. Phys. Chem.*, **98**, 5984(1994).  
 19. Kim, W.-J., Yang, S.-M. and Kim, M. S.: *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 108(1997).  
 20. Clausen, T. M., Vinson, P. K., Minter, J. R., Davis, H. T., Talmon, Y. and Miller, W. G.: *J. Phys. Chem.*, **96**, 474(1992).  
 21. Mahmoudk, F. Z., Higazy, W. S., Christian, S. D., Tucker, E. E. and Taha, A. A.: *J. Colloid Interface Sci.*, **131**, 96(1989).  
 22. Bhavé, R. R.: "Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications", Van Nostrand Reinhold, New York(1991).  
 23. Rubingh, D. N. and Holland, P. M.: "Cationic Surfactants", Dekker, New York(1991).  
 24. Ohlendorf, D., Interthal, W. and Hoffmann, H.: *Rheol Acta*, **25**, 468(1986).