HWAHAK KONGHAK Vol. 38, No. 1, February, 2000, pp. 20-25
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

한외 여과법을 이용한 *tert*-butyl phenol 제거에 대한 CPC/NaSal 미셀의 영향

오민호 · 김원종 · 양승만†

한국과학기술원 화학공학과
(1999년 3월 12일 접수, 1999년 9월 9일 채택)

Effects of CPC/NaSal Wormlike Micelle on the Removal of *tert*-Butyl Phenol Using Micellar-Enhanced Ultrafiltration

Min-Ho Oh, Won-Jong Kim and Seung-Man Yang†

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon 305-701, Korea
(Received 12 March 1999; accepted 9 September 1999)

요 약

수용액 내에서 wormlike 미셀(micelle)을 형성시키는 양이온 계면활성제 cetylpyridinium chloride(CPC)와 첨가제 sodium salicylate(NaSal)을 투입하여 UF 막 표면에 겔층을 형성시킴으로써 TBP와 같은 저분자량 유기 화합물을 효과적으로 제거할 수 있는 미셀을 이용한 한외 여과의 실험적 연구를 수행하였다. 회분식 한외 여과 장치를 사용하여 보유액(retentate)의 농도, 첨가제의 농도 및 계면활성제와 첨가제의 몰농도비 등에 따른 TBP의 제거율을 살펴보았다. 임계 미셀 농도 이상에서 CPC 등의 계면활성제는 TBP 등의 유기 용질들을 미셀 안으로 가용화 시키며, 한외 여과막을 이용하여 이러한 용액을 여과하였을 경우 미셀은 분리막에 의해 차단되고 투과된 용액에는 미셀 형성에 참여하지 못한 극히 미량의 계면활성제와 유기 화합물만 존재함을 확인하였다. 여과가 진행되면서 보유액의 CPC 및 첨가제 NaSal의 농도가 증가하면 분리막 근처에 겔층을 형성할 뿐만 아니라 점도가 급격히 상승하기 때문에 플럭스가 매우 빠르게 감소하는 경향을 나타내게 되며, 이러한 효과를 감소시키기 위하여 차단분자량이 20,000인 막을 선택하여 플럭스의 감소를 보정하고, TBP의 제거율은 유지하면서 CPC의 제거율을 보다 향상시켰다. NaSal와 CPC의 비가 0.1인 경우 플럭스는 NaSal가 투입되지 않은 용액과 유사한 값을 나타내었으며, TBP 및 CPC의 제거 효율이 99% 이상을 나타냄을 알 수 있었다.

Abstract – In this study, we investigated the effects of gel-layer by wormlike micelle on the removal efficiency of *tert*-butyl phenol(TBP) from aqueous stream using cationic surfactant cetylpyridinium chloride(CPC) with an additive sodium salicylate (NaSal). When the surfactant was added to the solution at the concentration far above its critical micelle concentration, the surfactant molecules formed micelles, into which organic compounds were dissolved. And then, the micellar solution was forced to pass through an ultrafiltration membrane of which the average pore size was smaller than that of the micelle. To prevent the surfactant and organic compounds from leaking through the membrane, the molecular cut-off(MWCO) 20,000 was selected. The membrane with MWCO of 20,000 gave a very satisfactory removal flux. The added NaSal reduced the concentration of CPC in the permeate and provided the additional resistance on the surface of membrane. Indeed, in the presence of NaSal, CPC micelles containing TBP were rejected more effectively. When the molar ratio of NaSal to CPC was 0.1, the flux showed no appreciable change, compared to that with no NaSal. The rejection efficiency of CPC was maintained above 99%.

Key words: Micellar-Enhanced Ultrafiltration, Rejection Efficiency, Wormlike Micelle, Cetylpyridinium Chloride, Sodium Salicylate

1. 서 론

대기 중이나 수용액 내에 존재하는 휘발성 유기 화합물은 지구 온난화와 성층권 오존층 파괴 등을 일으키며 악취물질로서 환경 및 건강에 직접적인 영향을 주는 유해물질로 알려져 있다. 이러한 수용액 내의 휘발성 유기 화합물의 제거에 대한 필요성은 산업공정에서 쉽게 접할 수 있는 문제들로서 다양한 방법들이 보고되고 있다. 고정층 흡착 반응기(fixed-bed adsorption)는 가장 널리 사용되고 있는 유기 화합물 제거방법 중의 하나지만 선택도(selectivity)나 에너지 효율 등의 성능면에서 새롭게 연구되고 있는 분야에 비하여 개선의 여지가 많은 공정이다. 널리 상용화된 증류나 추출 등의 분리 공정의 경우 상변화를 수반하기 때문에 에너지 소비량이 많다는 단점이 있다. 이러한 낮은 에너지 소비 공정의 필요성에 의해 제시된 공정 중의 하나가 압력차를 이용한 막분해법이다. 막분해법은 아직까지는 유기물질의 선택적 분리가 어렵다는 면에서 많은 연구가 필요하지만, 수용액상의 마이크로 크기의 미생물 분리 및 폐수 처리, 부유된 입자 제

†E-mail: smyang@kaist.ac.kr

거, 화장품 제조 등의 분리공정 등 많은 응용분야에서 이용되고 있다. 이 중 미셀을 이용한 한외 여과법(micellar-enhanced ultrafiltration : MEUF)은 일반적으로 1,000 kPa 이하의 비교적 낮은 압력에서 행해지는 공정으로 저분자량의 유기 화합물이나 금속 이온에 대하여 미셀의 가용화 능력과 한외 여과막의 분리 능력을 결합한 분리공정이다. 대표적인 환경오염 물질로 알려진 페놀, 크레졸, *tert*-butyl phenol 등의 저분자 유기 화합물은 수용액 내에 저농도로 존재할 뿐만 아니라 유기분자의 분자량 크기가 대략 300정도로 한외 여과막의 차단 분자량보다 작아 일반적인 한외 여과를 수행할 경우 분리 효율이 높지 않다[1]. 미셀 형성을 이용한 한외 여과법에서는 이러한 유기 화합물이 포함되어 있는 수용액에 임계 미셀 농도 이상의 계면활성제를 첨가하여, 형성된 미셀 내로 수용액 내에 존재하는 유기 화합물의 대부분을 가용화 시키게 되며, 이렇게 가용화(solubilization)된 유기화합물을 함유한 미셀은 유효크기가 증가되어 한외 여과막으로 이러한 저분자량의 유기 화합물을 분리할 수 있게 된다[2-6].

미셀을 이용한 한외 여과법은 사용하는 계면활성제의 종류에 따라 그 용도도 크게 구분되어 사용된다. 음이온 계면활성제를 사용할 경우 미셀과 중금속 이온간의 정전기적 인력을 이용하여 중금속 이온을 미셀 표면에 결합시킴으로써 중금속 이온의 분리에 주로 이용하고 있다[7]. 반면 비이온성 계면활성제의 경우 사용되는 소수성 알킬 그룹의 길이를 조절하여 분리막의 종류를 선정할 수 있는 장점이 있으며, 양이온 계면활성제에 대한 분리 효율 연구는 계면활성제 및 유기 화합물 유출에 의한 2차 오염을 방지하기 위한 연구가 보고되고 있다[8-9]. 최근에는 한외 여과법을 계면활성제 뿐만 아니라 고분자 전해질을 이용하여 칼슘, 마그네슘 이온과 같은 금속이온 분리 등에 이용한 연구가 보고되고 있다[4, 10]. 양이온 계면활성제와 첨가제 NaSal에 의해서 형성되는 wormlike 미셀은 그 조성비에 따라 고분자 희박용액의 물성으로부터 균일한 간격의 망상구조(network structure)를 형성하는 등 최근에 많은 연구 결과가 보고되고 있다. 특히 농도가 증가함에 따라 급격한 점도 증가와 더불어 점탄성 거동이 나타나며 이러한 물성은 분리 효율이나 다른 응용적인 분야에 많은 영향을 미치게 된다[11-14].

미셀을 이용한 한외 여과법은 저분자량 유기 화합물에 대해 99% 이상의 높은 분리 효율을 보이지만 계면활성제의 농도가 증가하게 되면 분리막 표면에 겔층이 형성되어 플럭스의 감소 및 분리 효율의 저하가 일어나는 농도 분극현상이 나타난다. 또한 투과액에서의 계면활성제와 유기 화합물의 농도가 급격히 증가하는 누출현상이 보이는 단점이 있다. 이러한 이차 오염을 줄이기 위해서 염이나 전해질을 첨가하여 누출되는 양을 줄이려는 연구와 생분해성이 높은 생물 계면활성제를 이용하여 분리하는 연구결과 등이 보고되고 있다[6-9].

본 연구에서는 미셀을 이용한 한외 여과법에서 문제점으로 지적되고 있는 계면활성제와 유기화합물의 누출에 의한 이차 오염을 감소시키는 방법을 조사하고, 임계 미셀 농도 이상의 CPC 용액에 첨가제 NaSal를 투입하여 미셀의 구조 전이에 따른 유기물의 분리 효율과 플럭스의 변화 그리고 회분식 한외여과 장치에서의 교반 속도에 영향을 미치게 되는 용액의 유변학적 물성에 관한 연구를 수행하였다. 또한 공정 전후의 농도 변화에 따른 유변학적 물성 변화를 측정하여 여과공정의 결과와 비교하여 분석하였다.

2. 실 험

본 연구에서는 계면활성제로 cetylpyridinium chloride(CPC: Aldrich), 분리대상 물질로 저분자량 유기 화합물인 *tert*-butyl phenol(TBP: Aldrich), 첨가제로는 sodium salicylate(NaSal: Aldrich)를 사용하였다. 한외 여과는 400 ml 용량의 회분식 한외 여과장치(Amicon)와 유효면적이 41.8 cm^2이고 차단분자량(molecular cut-off: MWCO)이 20,000인 한외 여과막을 사용하여 수행하였다. 투과액의 TBP 농도 및 CPC 농도는 UV 검출기를 사용하여 275 nm에서 측정하였고, 용액의 점도는 Rheometrics 사의 ARES를 사용하여 측정하였다. ARES는 직경이 50 mm이고, cone의 각이 0.05 rad인 cone-and-plate 흐름셀을 이용하여 정상상태에서 측정하였으며, 전단 변형률 속도의 범위는 0.1-1,000 s^{-1} 이었다.

용액을 제조하여 한외 여과를 수행하기 전 미셀 형성 및 가용화의 평형상태를 확인하기 위하여 24시간 이상 방치하였다. 한외 여과는 회분식 한외 여과기에 압력차이(transmembrane pressure: ΔP)를 405.2 kPa로 유지하였고, 처음 30 ml는 배출한 이후에 시료를 채취하였다. 초기 용액의 부피를 300 ml로 유지하였으며 한외 여과를 시작하여 200 ml가 투과되어 나오면 한외 여과를 중지하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 플럭스에 대한 NaSal의 영향

미셀을 이용한 한외 여과법에서는 투과액이 증가함에 따라 보유액 내의 계면활성제와 휘발성 유기물의 농도가 증가하고 플럭스가 감소하게 된다. 플럭스는 분리막의 기공 크기, 가해지는 압력, 그리고 계면활성제의 양에 크게 의존한다. 먼저 보고한 연구 결과에서 차단 분자량이 3,000과 10,000의 경우 기공의 크기가 너무 작아 여과막 표면에 형성되는 CTAB/NaSal wormlike 미셀의 차단층에 의해 플럭스가 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 플럭스는 차단 분자량이 10,000인 경우 첨가되는 계면활성제 및 첨가제의 농도에 크게 의존하는 경향을 보였으나, 차단 분자량이 3,000인 경우 농도에 무관하게 플럭스가 매우 낮은 값을 나타냄을 알 수 있었다[9]. 본 실험에서는 차단 분자량을 20,000으로 선정하여 미셀의 구조전이에 따른 플럭스의 감소를 보정하였다. Fig. 1에 CPC에 대한 NaSal의 농도비에 따른 플럭스의 변화를 보유액 내의 CPC의 농도의 함수로 나타내었다. 보유액 내의 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 플럭스는 현저하게 감소됨을 볼 수 있다. 첨가제가 투입되지 않은 경우 CPC의 농도가 약 200 mM 정도까지 플럭스의 계면활성제 농도에 대한 의존성이 크게 나타났다. 즉, 계면활성제의 농도가 낮을 때는 약 180(l/m^2 h)정도였으나 계면활

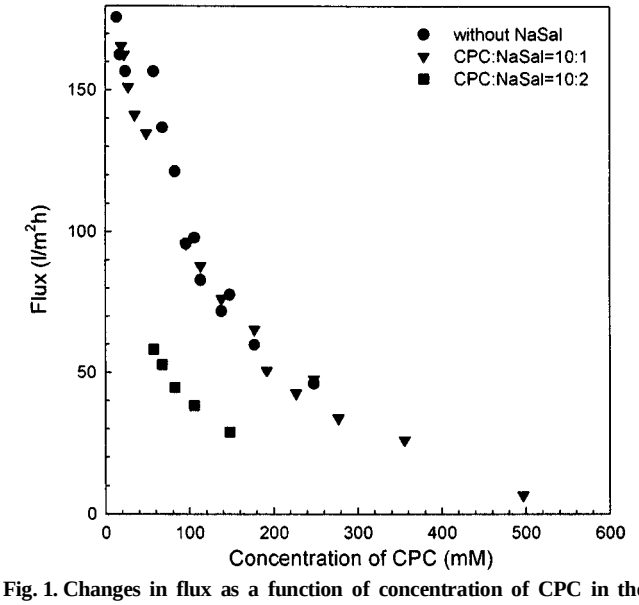

Fig. 1. Changes in flux as a function of concentration of CPC in the retentate.

성제의 농도가 200 mM이 되면 60(l/m^2 h)으로 감소했다. CPC의 농도가 200 mM 이상이 되면 플럭스의 감소폭이 작아짐을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 계면활성제인 CPC는 NaSal이 존재할 때 구조적 전이를 일으킨다고 보고되고 있다[14]. CPC에 대한 NaSal의 농도비를 10 : 1로 하여 한외여과를 했을 경우 첨가제가 없을 때와 유사한 크기의 플럭스를 나타내는 결과를 확인하였다. 그러나 농도비가 10 : 2가 되면 CPC의 농도가 200 mM보다 낮은 경우에도 플럭스가 작게 나타남을 알 수 있다. 이는 계면활성제에 대한 첨가제의 농도비가 증가함에 따라 구형의 미셀들이 망상구조를 가지게 되어 용액의 점도에 큰 변화를 보이기 때문이다. 이렇게 농도비에 따라 플럭스가 큰 차이를 보이는 것으로 보아 플럭스는 계면활성제의 농도 보다는 NaSal의 농도와 계면활성제에 대한 농도비에 크게 의존함을 알 수 있다. Fig. 2는 여과가 진행되는 동안 보유액 내에 있는 첨가제 NaSal의 양과 CPC의 양을 UV 검출기로 측정하여, 이들의 양에 따른 플럭스의 변화를 나타내었다. CPC의 농도를 30 mM로 고정시키고 NaSal의 농도를 증가했을 때의 플럭스를 보유액 내의 CPC와 NaSal의 농도로 나타낸 것이다. Fig. 1에서와 마찬가지로 농도비가 0.1과 0.2가 되면 첨가제가 없을 때보다 플럭스가 각각 1/2과 1/4정도로 감소하였다. 또한, 보유액 내의 NaSal의 농도에 따른 플럭스의 변화를 보더라도 CPC의 농도에 따른 플럭스와 같은 경향을 보이고 있다. 계면활성제와 첨가제의 농도가 증가함에 따라 플럭스가 낮게 나타나는 것은 분리막 근처에서 농도 분극 현상이 심화되기 때문이다. 분리막 표면에서의 농도 분극 현상에 의해 겔층이 형성되면 플럭스가 감소하고 분리 효율은 저하된다. 분리막의 표면 성질에 따라 정전기적 인력 등에 의해 단분자 형태로 막표면이나 기공에 흡착된 계면활성제의 농도가 증가하면 겔층이 형성되게 된다. 이러한 겔층은 막 자체의 수력학적인 저항 외에 부가적인 저항층으로 작용하게 되어 플럭스를 감소시키게 된다. 즉 분리막의 기공이 충분히 크고 계면활성제와 첨가제의 농도가 낮아 막 자체의 저항이 작은 경우 플럭스는 크게 나타나지만 분리막 근처에 수력학적 경계층이 형성되면 기공의 크기와는 거의 무관한 플럭스 크기를 나타내게 된다. 특히 본 연구에 사용한 CPC나 CTAB(cetrytrimethylammonium bromide)와 같은 양이온 계면활성제 용액에 NaSal을 첨가하면 구형의 미셀들이 마치 고분자 사슬처럼 연결되어 망상구조를 이루게 되며 용액의 점도가 급격히 상승한다. 분리막 근처에 형성된 농도 분극은 또 하나의 분리막 역할을 담당하게 되어 플럭스에 가장 큰 영향을 주게 된다. 이러한 NaSal 및 몰농도비의 영향을 Fig. 2(a)와 (b)에 제시하였다.

본 연구에서 사용한 것과 같은 회분식 한외 여과장치의 경우 막에 의한 미셀의 차단율이 높기 때문에 분리막 근처에서 겔층이 형성된다. 보유액 내의 CPC와 NaSal의 농도가 높아지면 수력학적 경계층이 형성되고, 이 영역에서의 계면활성제와 저분자량 유기 화합물의 농도는 벌크 농도보다 높게 나타난다. 따라서 보유액 내의 계면활성제의 농도가 증가할수록 경계층과 겔층에 의한 저항이 증가되어 플럭스가 감소하게 된다. 미셀보다 차단 분자량이 커서 분리막의 기공이 커지면 플럭스에 대한 막 자체의 저항은 작아지지만 보유액의 농도 증가에 따른 경계층이 주는 저항이 상대적으로 커지기 때문에 플럭스가 감소하는 것이다.

3-2. 제거율에 대한 NaSal의 영향

한외 여과가 진행되는 동안 보유액에서의 계면활성제의 농도는 증가하며, Fig. 3에 제시한 바와 같이 TBP 및 CPC의 제거율은 급격하게 증가하게 된다. Fig. 3은 첨가제인 NaSal가 투입되지 않은 경우로서 CPC의 농도가 낮은 경우에는 90% 미만의 TBP 제거율을 보이고 있다. 반면 보유액 내의 CPC 농도가 50 mM 이상으로 증가하게 되면 98% 이상의 높은 제거율을 보이게 된다. 이는 첨가된 CPC의 양

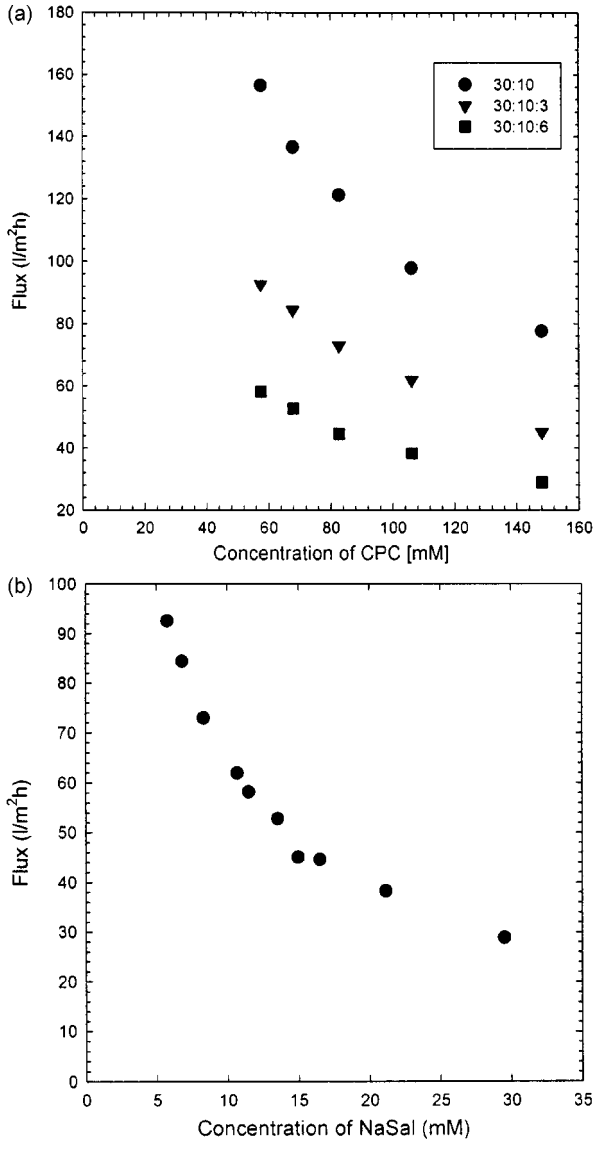

Fig. 2. Flux changes as a function of concentration of CPC(a) and NaSal(b) in the retentate.

이 수용액 내의 TBP를 모두 가용화 할 정도로 충분치 못하기 때문에 여과 공정 초기에 가용화 되지 못한 TBP가 투과되기 때문이다. 또한 미셀을 형성하지 않고 단량체나 이량체로 존재하는 CPC 분자들도 분리 초기에 분리막을 통하여 투과하여 나오게 되며, 이러한 분자의 투과로 이차 오염이 야기되게 된다. 따라서 이러한 이차 오염을 줄이고 평형상태에서 보다 많은 계면활성제 분자들이 미셀에 참여할 수 있는 첨가제 또는 이러한 계면활성제의 투과량을 감소시키기 위한 연구가 필요하다.

Fig. 4는 CPC와 TBP의 양을 일정하게 고정시키고 첨가제 NaSal의 양을 변화시키면서 제거율의 변화를 살펴보았다. TBP의 제거율을 보면 NaSal이 없는 경우 98% 이상의 제거율을 보임에 비해 농도비가 0.2인 경우 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 미셀의 구조전이에 따른 다량의 미셀이 사슬구조를 형성하고, 점도가 상승하여 분리막 표면에 형성된 겔층에 있던 TBP 분자들이 투과되는 결과를 가져오기 때문이다. 반면 CPC의 제거율은 첨가제가 없는 경우 98-99%를 보이는 반면, 몰비가 0.1인 경우 99.2-99.5% 이상의 높은 제거율을 나타내고 있다. 몰비가 더욱 증가하면 제거율은 다시 감소하는 경향을 보

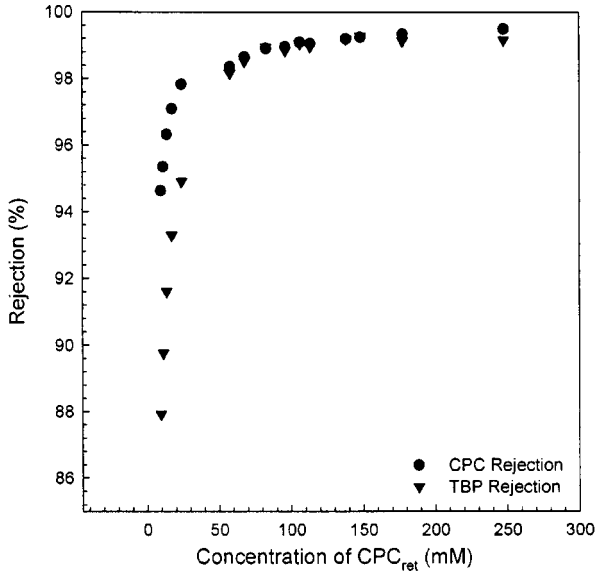

Fig. 3. Rejection of CPC and TBP as a function of the concentration of CPC in the retentate in the absence of NaSal.

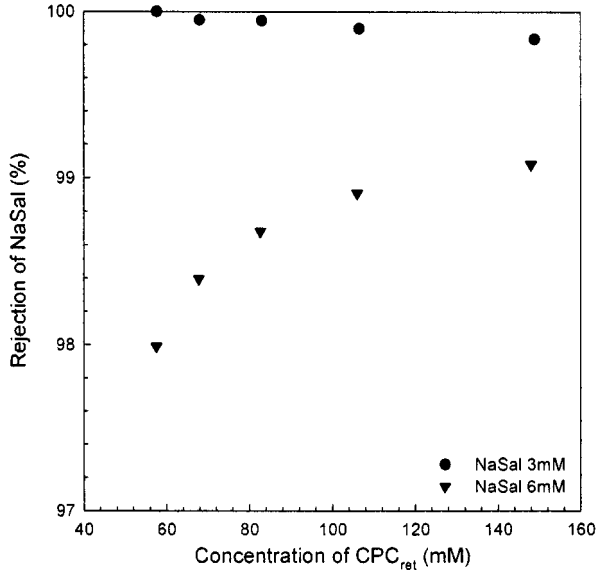

Fig. 5. Rejection of NaSal as a function of CPC concentration in the retentate. Initial concentration of CPC and TBP were 30 mM and 10 mM respectively.

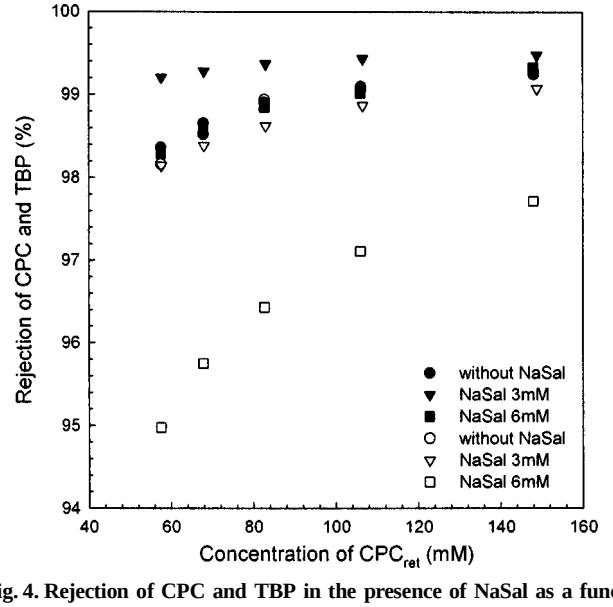

Fig. 4. Rejection of CPC and TBP in the presence of NaSal as a function of the concentration of CPC in the retentate. The filled and open symbols were for CPC and TBP. The initial concentration of CPC and TBP were 30 mM and 10 mM respectively.

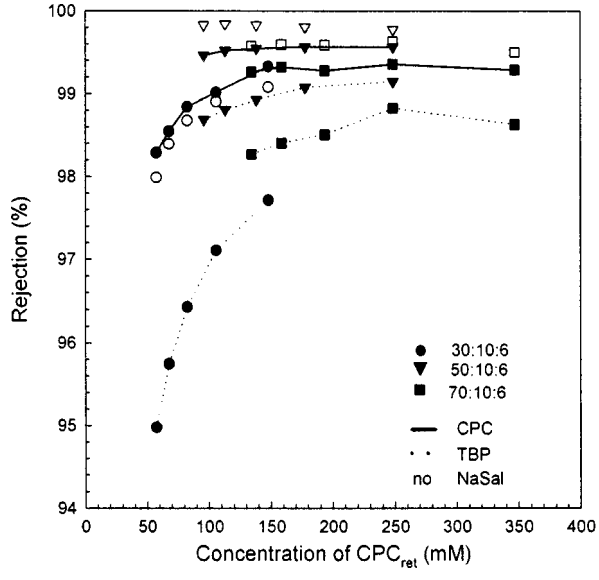

Fig. 6. Rejection of CPC, TBP and NaSal with the CPC concentration in the retentate. The initial concentration was distinguished by symbol.

임을 알 수 있다. 이러한 결과는 몰비가 0.1인 경우 압력차 등의 실험조건에서 가장 효과적인 미셀의 구조전이 및 겔층을 형성함을 알 수 있으며, CPC 및 TBP의 제거율을 향상시킴에 있어 투입되는 NaSal의 임계값이 존재함을 알 수 있다. 몰비 0.1에서 플럭스도 첨가제가 투입되지 않은 경우와 비교하여 큰 차이를 나타내지 않았다. Fig. 5에 미세구조 전이에 참여하지 않은 미셀의 양을 CPC의 농도에 따라 나타내었다. Fig. 4에서 제시한 것처럼 NaSal의 제거율도 몰농도비가 0.1인 경우 높게 나타남을 알 수 있으며, 이는 몰비가 0.1에서 CPC 및 NaSal가 미셀의 형성에 가장 많이 참여함을 의미한다. 이는 Fig. 1의 플럭스의 결과와도 잘 일치한다고 할 수 있다. Fig. 6은 TBP와 NaSal의 양을 각각 10 mM과 6 mM로 고정시키고, 계면활성제의 양을 변화시켰을 경우의 각 물질들에 대한 제거율을 나타내었다. 이때 몰농도비는 각각 0.2, 0.12와 0.085이며, 앞의 그림에서 설명한 바와 같이 50 mM에서 모든 용질에 대하여 가장 우수한 제거율을 나타냄을 알 수 있다. TBP의 제거율을 살펴보면, CPC가 30 mM인 경우 상당히 낮은 결과를 보이고 있으며 이는 계면활성제의 농도가 낮아 TBP의 가용화 양이 상대적으로 적다는 점과 몰농도비가 높기 때문에 여과 과정이 진행될수록 용액의 점도 상승으로 인하여 농도 분극 현상이 일어나 겔층의 많은 TBP 분자들이 투과되는 결과가 나왔기 때문이다.

이러한 결과를 바탕으로 몰농도비를 0.1로 고정시키고 한외 여과를 수행하는 동안의 각 물질의 제거율을 Fig. 7에 제시하였다. CPC의 경우 농도가 낮은 영역에서 급격하게 상승하여 99.6% 이상의 제거율을 보이다 다시 제거율이 감소하는 경향을 나타내고 있으며 TBP 및

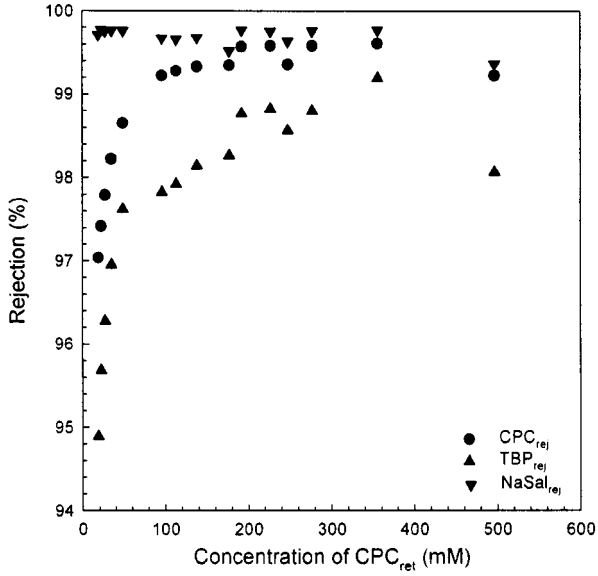

Fig. 7. Rejection of CPC, TBP and NaSal as a function of CPC concentration in the retentate. Molar ratio of [CPC : TBP : NaSal] was fixed at 1 : 0.1 : 0.1.

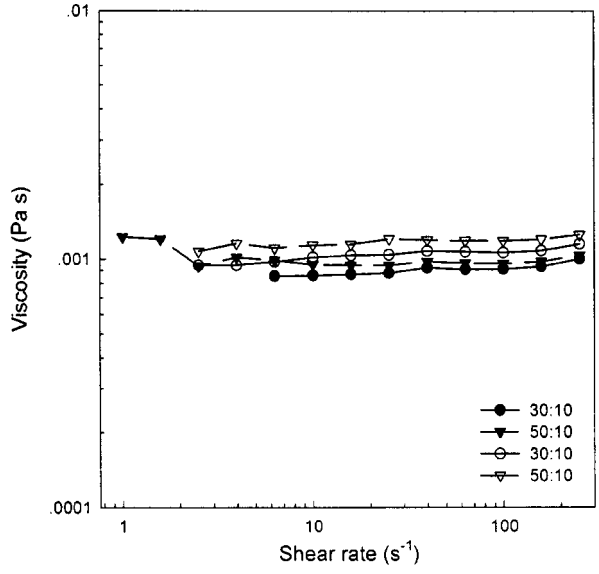

Fig. 8. Changes in viscosity before and after filtration in the absence of NaSal. Filled symbol denoted the viscosity before filtration and open symbol was that after filtration. Initial concentration of CPC and TBP suggested in figure captions.

NaSal의 경우도 유사한 거동을 보임을 알 수 있다. 이때 최고 제거율은 각각 99.6%, 99%, 99.8%를 나타내었다. 이와 같이 계면활성제의 농도가 매우 높아짐에 따라 제거율이 감소되는 경향을 나타내는 이유는 계면활성제의 농도가 300 mM 이상이 되면, 첨가제인 NaSal의 유무에 상관없이 미셀이 구조 전이를 하게 되며, 용액의 점도가 상승하며, 분리막 표면에 겔층을 형성하게 된다. 이러한 겔층은 플럭스를 분리막의 기공의 크기에 관계없이 일정한 값으로 수렴시키며 겔층의 계면활성제나 유기화합물의 농도가 벌크상보다 상대적으로 높기 때문에 분리막을 통해 투과되는 양이 증가하여 제거율이 감소하게 된다.

3-3. 여과공정 동안의 점도 변화

임계 미셀 농도 이상의 계면활성제는 일반적으로 구형의 미셀을 형성하게 된다. 하지만 계면활성제의 농도가 높아지게 되면 막대형이나 관형의 구조로 상전이가 발생하게 된다. 회분식 여과 장치를 이용하여 한외 여과를 하게 되면 보유액 내의 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 용액의 점도도 증가하게 되며 이러한 유변학적 물성의 변화는 앞에서 설명한 각 물질의 제거율 및 플럭스에 큰 영향을 미침을 예상할 수 있다. 첨가제 NaSal가 투입되지 않은 용액의 한외 여과 전과 후의 점도 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 여과를 하기 전의 점도는 계면활성제의 농도에 관계없이 상온에서의 물의 점도와 유사함을 알 수 있으며 모든 용액이 뉴톤성 거동을 보이고 있음을 알 수 있다. 이러한 거동은 양이온 계면활성제 용액의 미세구조 전이거동이 NaSal 등과 같은 첨가제가 투입되지 않은 경우 300 mM 이상이 되어야만 상전이를 일으켜 유변학적 물성에도 크게 영향을 미치기 때문이다. 하지만 초기 부피의 2/3정도가 투과된 후에는 보유액 내의 CPC의 농도는 처음에 비해 거의 3배 이상 증가하였고, 점도도 증가하였음을 알 수 있다.

Fig. 9에 CPC와 TBP의 농도를 각각 30 mM과 10 mM로 고정시키고 NaSal의 양을 변화하였을 경우의 점도 변화를 제시하였다. NaSal이 없는 경우와 3 mM이 첨가된 경우에는 한외 여과 전후에서 용액의 유변학적 물성에 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 그러나 NaSal가 6 mM이 투입된 경우 여과를 하기 전에도 높은 전단속도 영역에서 점도가 급격히 증가함을 볼 수 있다. 또한 여과가 끝난 후의 모든 전단

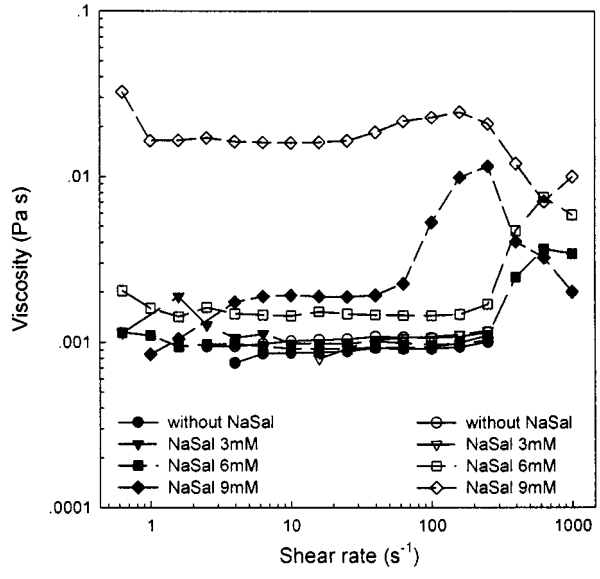

Fig. 9. Changes in viscosity before and after filtration in the presence of NaSal. Filled symbol denoted the viscosity before filtration and open symbol was that after filtration. Concentration of CPC and TBP was 30 mM and 10 mM respectively.

속도에서 수행전의 값보다 점도가 상승하였으며 특히 전단후화(shear thickening)의 폭이 더욱 증가하였음을 알 수 있다. NaSal이 9 mM 첨가되었을 경우 비뉴톤성 거동을 보이고 있으며 여과하기 전에도 급격하게 점도가 상승하는 거동을 나타냄을 알 수 있다. Fig. 9에서부터 알 수 있듯이 농도비가 0.1이하의 용액에서는 여과를 전후하여 점도의 차이가 크게 나타나고 있지 않음을 알 수 있으며, 이를 Fig. 6과 비교하여 해석해 보면 이러한 유변물성의 변화가 제거율에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 몰농도비가 0.2 이상이 되면 비뉴톤성 거동이 나타나게 되며 여과 전후에서 유변학적 물성의 변화가 크게 관찰되었다. 또한 전단후화가 일어나는 전단 속도는 농도비가 증가함에 따

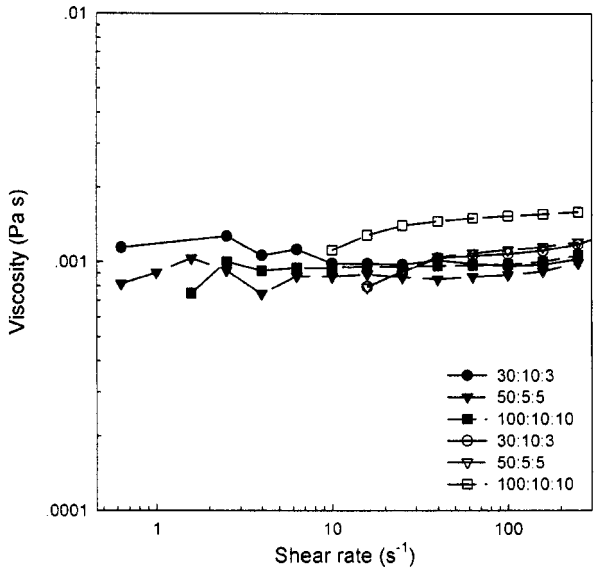

Fig. 10. Changes in viscosity before and after filtration. Molar ratio was fixed at 0.1 and initial concentration suggested in figure captions. Filled symbol denoted the viscosity before filtration and open symbol was that after filtration.

라 낮은 값으로 이동함을 알 수 있다. NaSal의 CPC에 대한 농도비가 0.3인 경우 점탄성의 물성을 나타내며 이때 점도가 급격히 증가하는 것은 전단응력에 의해 미셀의 미세구조가 변함을 의미한다. 9 mM이 첨가된 용액의 여과 공정 후의 점도 거동에서는 전단후화 거동이 약하게 나타남을 볼 수 있으며, 이는 여과 공정이 진행됨에 따라 농도가 증가하는 효과를 나타내기 때문에 wormlike 미셀의 구조가 엉킴(entangled) 구조를 형성하여 전단후화 거동을 차단시키기 때문이다. Fig. 10에 농도비를 0.1로 고정시키고 계면활성제의 농도를 증가시킴에 따라 측정한 전단 점도의 거동을 제시하였다. 계면활성제의 농도가 증가하더라도 여과공정의 전후로 해서 모든 전단 점도가 실험범위 내에서 일정한 값을 갖음을 확인하였다. 이는 몰농도비가 0.1인 경우 wormlike 미셀이 겔층을 형성함에 의한 추가적인 계면활성제 및 유기화합물의 투과를 감소시키는 결과를 확인하였다. 몰비가 0.1로 일정하고 CPC 농도를 증가시킴에 따라 TBP의 제거율은 높아지지만 CPC 제거율 또는 플럭스는 일정한 수준 이상을 유지하고 있어, 용액내의 TBP의 양에 따라 CPC의 농도를 조절하여 여과 공정을 수행하면 효과적인 제거율 및 플럭스 등을 얻을 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 양이온 계면활성제가 NaSal 등의 첨가제에 의하여 미세구조 전이가 일어남을 이용하여 한외 여과법을 이용한 휘발성 유기화합물의 제거율에 미치는 첨가제의 영향을 살펴보았다. 또한 계면활성제와 첨가제의 농도가 증가함에 따른 용액의 유변학적 물성을 살펴보고 회분식 형태의 한외 여과법에 미치는 영향을 조사하였다. 분리막을 투과하는 계면활성제와 유기 화합물의 양을 정량적으로 분석하여 제거율과 플럭스의 변화를 측정하였다.

(1) 계면활성제 CPC 용액에 첨가제 NaSal를 투입하여 수용액 내의 유기화합물을 제거할 경우 유기화합물의 제거율은 첨가제가 없을 경우와 비교하여 비슷하게 유지되지만, 계면활성제의 투과를 감소시키는 효과를 냄을 확인하였다.

(2) CPC와 NaSal의 몰농도비가 0.1보다 작을 경우 미셀 형성에 기여하지 못한 계면활성제가 여과 공정 초기에 투과됨에 의해 제거율이 감소하였고, 0.2 보다 큰 경우 여과 공정이 진행됨에 따라 용액의 점도가 크게 증가하여 제거율 및 플럭스가 크게 감소하는 거동을 나타내었다.

(3) 몰농도비를 0.1로 고정하고 계면활성제의 농도를 크게 증가시킨 경우에도 여과 공정 전후의 점도에는 큰 변화가 없었으나, 투과되어 나오는 TBP의 양은 높은 계면활성제 용액의 농도에서 대부분 미셀 내로 가용화됨으로써 급격하게 감소하였다.

(4) 여과공정 전후의 전단 점도의 변화를 측정함으로써 플럭스 및 제거율의 변화 요인을 유추할 수 있었으며 빠른 교반 속도에서 급격한 점도 상승에 의한 플럭스의 감소 및 계면활성제와 유기 화합물의 투과의 위험성이 발견되었다.

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. Kim, C. K., Kim, S. S., Kim, D. W., Lim, J. C. and Kim, J. J.: *J. Membrane Sci.*, **147**, 13(1998).
9. Oh, M.-H., Hong, J.-J. and Yang, S.-M.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 588(1998).
10. Guo, W., Uchiyama, H., Tucker, E. E., Christian, S. D. and Scamehorn, J. F.: *Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **123**, 695(1997).
11. Hong, S. K., Faibish, R. S. and Elimelech, M.: *J. Colloid Interface Sci.*, **196**, 267(1997).
12. Rao, U. R. K., Manohar, C., Valaulikar, B. S. and Iyer, R. M.: *J. Phys. Chem.*, **91**, 3286(1987).
13. Lin, Z., Cai, J. J., Scriven, L. E. and Davis, H. T.: *J. Phys. Chem.*, **98**, 5984(1994).
14. Kim, W.-J., Yang, S.-M. and Kim, M.: *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 108(1997).