

계면활성제의 분리막에 대한 투과거동

Permeation Behavior of Surfactant through Membrane

안 순 철* 이 광 래** 김 기 창**
Ahn, Soon-Cheol Lee, Kwang-Rae Kim, Ki-Chang

ABSTRACT

The molecular weights of surfactant SDS(M.W. 288) and SLS(M.W. 420) are smaller than the molecular weight cut-off of cellulose acetate membrane used in this study. However, 20% of SDS and 67% of SLS were rejected by cellulose acetate membrane. The higher rejection rate of SLS than that of SDS is due to the longer hydrophobic chain and greater molecular weight. There was no resistance to permeation rate by membrane fouling. Most of permeation resistance was due to the concentration polarization. Permeation rate was declined with operating time and with increase in concentration of surfactant due to concentration polarization.

키워드 : 계면활성제, 배제율, 농도분극, 투과저항

Keywords : Surfactant, Rejection Rate, Concentration Polarization, Permeation Resistance

1. 서 론

계면활성제는 섬유, 의약품, 화장품, 식품, 조선, 토목, 건축, 광업, 가정용 세제 등 인간생활에 폭넓게 이용되고 있다. 계면활성제의 사용범위가 넓어짐에 따라 계면활성제 자체의 오염성 때문에 분리대상 물질이나 재사용을 위한 회수물질로 간주되고 있다.

특정물질의 분리·회수를 위한 분리막 기술은 공정이 간단하고 상변화를 수반하지 않으므로 에너지 소모가 작은 장점들을 가지고 있어 폐수처리, 수처리, 대기오염 방지 등에 이용되고 있다[1,2]. 본 연구에서는 비교적 소수기가 짧아서 저온에서도 잘 녹고, 세정성이 양호하여 세제, 유화제, 섬유제품의 침투제로 널리 이용되고 있는 음이온 계면활성제 SDS와 SLS용액의 한외여과에 대한 투과실험을 수행하였다. 분리막을 이용하여 계면활성제를 제거 또는 농축하기 위해서는 비다공성 막에 의한 역삼투압법(reverse osmosis)을 사용할 수 있다. 그러나, 역삼투압법은 투과량을 증가시키기 위하여 높은 압력이 필요하므로 동력비가 많이 소요되는 단점이 있다. 미세 다공

성 분리막을 사용하는 한외여과법은 낮은 압력에서도 투과량이 많으므로 작은 동력소비로도 많은 투과량을 얻을 수 있는 장점이 있으나, 분자량이 작은 물질은 분리되지 않는다. 따라서, 높은 투과량과 낮은 운전압력이라는 장점을 가진 한외여과법을 이용하여 분자크기가 작은 물질을 분리하기 위한 연구가 진행되고 있다. 한외여과법에 의한 물질분리는 막세공과 분리대상 물질과의 크기 차에 의한 체(sieve)효과로서, 한외여과막의 분리성능은 "막에 의해 90% 이상의 배제율을 나타내는 용질의 최소 분자량"으로 정의되는 분획분자량(molecular weight cut off, MWCO)으로 나타낸다. 한외여과법은 300~300,000 달톤 크기의 분자량을 갖는 분자를 분리하는 데 주로 사용된다[3]. 분자크기가 작은 금속이온들은 한외여과막을 통과하기 때문에 한외여과법으로 분리하기 위해서는 금속이온과 결합하는 제3의 물질을 첨가하여 한외여과막의 분획분자량(MWCO)보다 큰 분자로 만든 후 분리·농축시킬 수 있다. 분자크기가 작은 물질을 한외여과막으로 분리하기 위하여 분자량이 큰 물질이나 에멀전을 한외여과공정에 첨가하여 분리·농축하려는 시도는 Michaels에 의하여 제안되었으며[4], Chirstian등은 계면활성제 마이셀의 정전기적 인력을 이용하여 반대이온인 CrO_4^{2-} 를 99%까지 제거하였다[5]. 계면활성제가 일정 농도 이상에서는

* 강원대학교 대학원 화학공학과 석사과정

** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

높은 전하를 갖는 회합체인 마이셀을 형성하는 특성 때문에 분자크기가 작은 금속이온과 결합하여 분자량을 크게 하는 제3의 물질로 이용되고 있다[6~10].

한외여과법은 분자량이 큰 분자의 분리·농축에 이용된다. 분자량이 큰 분자들은 확산속도가 작기 때문에 분리막에 의해 배제된 용질이 막표면에 쌓이게 된다. 그러므로, 막 표면에서의 용질의 농도는 공급용액 농도보다 항상 크다. 이러한 현상을 농도분극(concentration polarization) 현상이라고 하며, 농도분극은 용질의 분자량, 형상, 용질의 확산계수, 점도 등의 용액의 특성과 막저항, 세공크기, 세공크기 분포 등의 막의 특성에 영향을 받는다. 또한, 운전조건인 막 투과 압력차, 순환유속, 유입용액의 농도 뿐만 아니라 한외여과막 모듈의 형태 등에 의해서도 농도분극의 정도가 달라진다[11~13].

막투과 압력차가 작을 경우, 압력차에 비례하여 막을 통한 용매의 막투과량은 증가한다. 그러나, 배제된 용질에 의한 농도분극 현상이 길어지면 비가역 침지 현상인 오염(fouling)으로 전개되어 막투과 압력차가 더 증가하여도 막투과량이 증가하지 않는 한계 막투과율에 도달하게 된다. 용질흡착, 농도분극, 막오염 등에 의한 저항 때문에 막투과율이 감소하게 되며, 이러한 저항모델을 이용하여 공정변수들이 막투과율에 미치는 영향을 예측할 수 있다[14].

도이다. 막을 투과하는 부피 플럭스(volumetric flux)는 막 투과의 추진력인 압력차에 비례하고, 막에 미치는 투과저항에 반비례하는 Darcy의 법칙으로 표현된다.

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu R_{tot}} \quad (3)$$

한외여과 공정에서 분리하고자 하는 물질은 분자량이 크기 때문에 확산속도가 작아서 막표면에 쌓이게 되어 막표면의 농도는 공급용액의 농도보다 항상 크게 되는 농도분극 현상이 나타난다. 이러한 농도분극 현상으로 인하여 막표면에 투과저항(R_p)이 생기게 된다. 배제된 용질은 시간이 경과함에 따라 막과의 상호작용에 의하여 비가역적 침지현상인 오염(fouling)현상이 생기게 된다. 이러한 막오염(fouling)현상에 의하여 투과저항(R_f)이 생기게 된다. 따라서 막을 통한 물질의 투과에 미치는 전체 저항(R_{tot})은 $R_m + R_p + R_f$ 로 나타낼 수 있으며, (3)식은 다음과 같이 표현된다.

$$J_v = \frac{\Delta P}{(R_m + R_p + R_f) \mu} \quad (4)$$

여기서, R_m 은 막 자체의 고유저항이며 순수한 물의 투과실험을 통하여 얻어질 수 있다.

2. 이론적 배경

2.1. 한외여과의 투과플럭스 및 투과저항

다공성 막(porous membrane)인 한외여과막을 통한 투과량(J_v)은 식(1)에 나타낸바와 같이 분리막의 구동력인 압력차(ΔP)에 비례한다.

$$J_v = L_p \Delta P \quad (1)$$

여기서, J_v 는 부피 플럭스(volumetric flux)이고 L_p 는 특정막에 대한 순수한 물의 투과도 나타낸다. 순수한 물의 투과도(L_p)와 막의 고유저항(R_m)은 다음과 같은 관계가 있다.

$$L_p = \frac{1}{\mu R_m} \quad (2)$$

여기서, μ 는 용매의 점도이다. 용매인 순수한 물에 대한 막의 고유저항(R_m)이므로 μ 는 순수한 물의 점

2.2. Peclet Number(P_e)

정상상태에서 막을 통한 용질 투과량(J_s)는 농도 경계층을 통한 용질의 이동량과 같으므로 물질수지식은 다음과 같다.

$$J_s = C_p J_v \quad (5)$$

$$= C J_v - D \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (6)$$

경계조건 ; $C=C_b$ at $x=0$
 $C=C_m$ at $x=\delta$

위의 경계조건에서 C_b 는 벌크용액에서의 용질농도이고, C_m 은 막표면에서의 용질농도이다. C_m 은 실험적으로 구할 수 있는 것이 아니기 때문에, 농도분극 모델에 의한 농도분극식을 이용하여 계산된다.

$$J_v = k \ln \left[\frac{(C_m - C_p)}{(C_b - C_p)} \right] \quad (7)$$

위 식에서 막투과 부피플럭스(J_v), 벌크상에서의 용질농도(C_b)와 막을 투과한 용질농도(C_p)는 실험을 통해 구해지는 측정값이다. 식 (7)에서는 실험을 통해 구한 측정값으로부터 비선형회귀법(non linear regression)에 의하여 나머지 두 개의 변수인 막표면에서의 용질농도(C_m)와 물질전달 계수(k)를 구할 수가 있다. 여기서, k 는 농도 경계층에서의 물질전달 계수로서, 확산계수 D 와 농도경계층의 두께 δ 와의 비(D/δ)이다. 계산된 막표면에서의 용질농도(C_m)을 사용하여 한외여과 공정에서 농도분극의 정도를 나타내는 척도인 농도분극율(I)을 구할 수가 있으며, 이는 막표면에서의 용질농도(C_m)와 벌크상의 용질농도(C_b)의 비($I=C_m/C_b$)로 정의된다. 또한, J_v/k 는 Peclet number(이하 P_e)로 정의한다. 경계층 내에서 대류에 의한 막표면 방향으로의 물질이동과 확산에 의한 벌크용액 방향으로의 물질이동간의 비이다. 일반적으로 P_e 가 1보다 큰 경우는 경계층내에 대류(convection flow)에 의한 물질이동이 우세한 경우다. 즉, 벌크상에서 막표면 방향으로의 물질이동인 J_c 가 두드러지게 되어 막표면에 농도가 쌓이는 현상이 발생하여 농도분극에 의한 투과저항은 증가한다. P_e 가 1보다 작을 경우는 경계층내의 막표면에서 벌크상으로의 확산(diffusion flow)이동인 J_d 가 우세하여 막표면에서 농도를 감소시키는 작용으로 농도분극에 의한 막을 통한 투과저항은 감소하는 것을 의미한다[15].

롤로즈 아세테이트(cellulose acetate) 재질의 평판형 (Amicon, Co.)막을 사용하였으며, 유효 막면적은 13.2cm^2 이었다.

계면활성제 SDS는 UV-visible spectrum에 고유 peak가 없고, 금속이온과 복합체(complex)를 형성하고 있기 때문에 HPLC로도 분석하기 어려우므로, 음이온 계면활성제 SDS와 SLS는 총유기탄소분석기 (Total Organic Carbon Analyzer, Phonix8000, Dohrmann)를 사용하여 분석하였다.

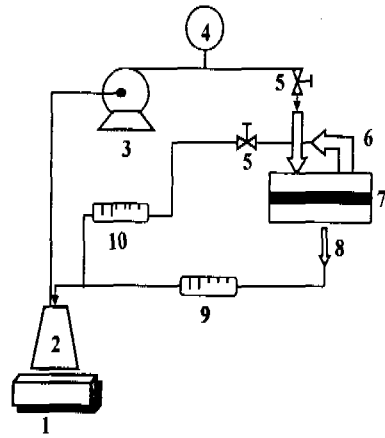


Fig. 1. Flow diagram of experimental apparatus 1. Magnetic stirrer 2. Feed solution 3. Metering Pump 4. pressure gauge 5. Need valve 6. Reject stream 7. UF membrane 8. Permeate stream 9. Permeate Sample 10. Reject Sample

2.3. 배제율(Rejection rate)

금속 이온과 계면활성제에 대한 용질 배제율은 다 음식으로 나타낸다.

$$R(\%) = \left[1 - \frac{C_p}{C_f} \right] \times 100 \quad (8)$$

식 (8)에서 C_p 는 임의의 시간에 투과한 금속이온과 계면활성제의 농도이고, C_f 는 유입액의 금속이온과 계면활성제의 농도이다.

3. 실험

음이온 계면활성제 SDS와 SLS(Miwon Co., Ltd) 용액은 4mM, 8mM, 16mM, 24mM로 이온교환수를 사용하여 제조하였다. 모든 실험에 사용한 용매인 물은 이온교환수를 사용하였다. 본 연구에 사용된 한외여과막은 분획분자량(MWCO)이 1,000인 개질된 셀

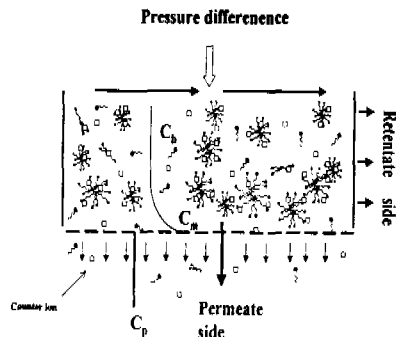


Fig. 2. Conceptual diagram for UF process

4. 결과 및 고찰

4.1. 계면활성제 농도에 따른 투과플럭스 변화

음이온 계면활성제 SDS와 SLS농도를 4mM, 8mM, 16mM, 24mM로 변화시키면서 시간 변화에 따른 투과플럭스의 결과를 Fig. 3, 4에 나타내었다. SDS용액의 농도가 4mM에서 24mM로 증가되었을 경우, 시간이 지남에 따라 초기 플럭스에 비해 각각 6.4%, 6.5%, 10.2%, 12.5%까지 감소하였다. SLS의 경우는 4mM에서 24mM로 변화시켰을 경우, 시간에 따라 각각 3.6%, 12.6%, 28.6%, 51.5%까지 감소하였다. 이와 같이 계면활성제의 농도가 증가할수록 투과량이 감소하였으며, SLS의 경우가 SDS의 경우보다 투과량의 감소가 훨씬 크게 나타났다. 또한, 계면활성제 농도가 비교적 높은 경우(16mM, 24mM)에는 투과량이 갑자기 감소하는 현상이 나타났다. 이것은 계면활성제가 막표면에서 배제되어 계면활성제 농도가 증가하게 됨으로서, 계면활성제가 회합체(마이셀)를 형성하게 되는 농도에 이르게 된 것으로 판단된다. 막표면에서 회합체가 형성되는 것이 막투과량이 현저하게 감소하게 되는 원인으로 생각된다.

SLS(M.W.=288)는 SDS(M.W.=420) 보다 분자량이 더 크므로 막에 의한 배제율이 더 커서 물의 투과를 방해하여 투과도를 감소시키는 요인과 SLS는 SDS보다 소수기가 더 크므로 친수성인 셀룰로즈 아세테이트 막과의 친화력이 작아서 막으로부터 배제되는 반면에 물이 친수성인 막표면으로 이동되므로 투과량을 증가시키는 요인이 공존하고 있다. 본 실험 결과에 의하면, SLS 용액의 경우가 SDS 용액보다 투과량 감소가 더 크므로, 투과도를 증가시킬 것으로 예상되는 두 번째 요인보다 투과도를 감소시키는 첫 번째 요인이 더 압도적으로 작용하고 있음을 알 수 있다.

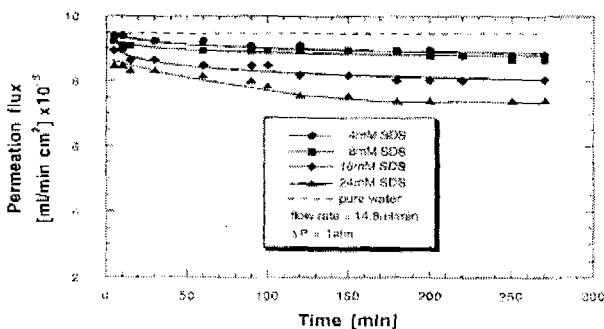


Fig. 3. Permeation flux with operating time at various feed concentration of surfactant SDS

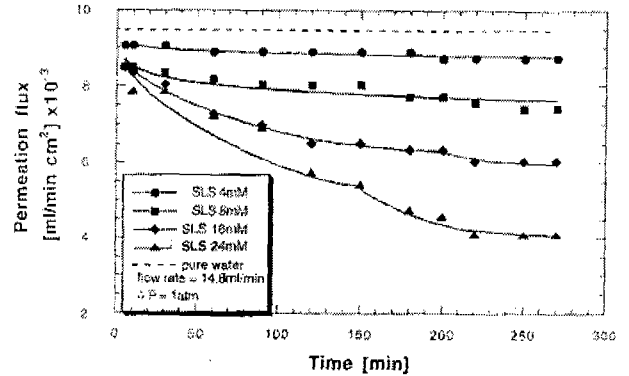


Fig. 4. Permeation flux with operating time at various feed concentration of surfactant SLS

4.2. 계면활성제 농도에 따른 투과저항 변화

계면활성제의 농도가 증가할수록 투과량이 감소하는 것은 투과저항이 증가하기 때문이다. 이는 막에 의하여 배제된 계면활성제가 막표면에 쌓이게 되는 농도분극 현상과 용질과 막과의 상호작용에 의한 막의 기공의 막힘(blocking)이나 케이크 층의 형성에 의한 막의 오염(fouling)으로 인하여 막의 투과저항이 증가하게 되고, 투과량은 감소하게 된다[16].

막의 오염(fouling)현상에 의한 투과저항을 측정하기 위하여 실험에 사용한 막을 물로 세척한 후 순수한 물의 투과도를 측정하였으나, 실험에 사용하기 전의 투과도와 동일하였다. 이것은 용질(계면활성제)에 의한 막의 오염(fouling)이 발생하지 않았음을 의미한다. 따라서, 본 실험의 영역에서는 막의 오염(fouling)현상에 의한 투과저항은 없는 것으로 판단된다.

계면활성제는 분자량이 크기 때문에 확산계수가 낮을 뿐아니라 다양한 형태의 회합체들이 형성하므로 막에 의하여 배제되고 배제된 거대분자들이 막표면에서 농도분극 현상을 일으키게 되어 투과량이 감소하게 된다. 식 (4)에 의하여 투과저항을 구하면, 예상한 바와 같이 계면활성제 SDS와 SLS의 농도가 증가할수록 막의 투과저항이 증가하였다(Fig. 5,6).

SLS는 SDS보다 소수기가 더 크므로 친수성인 셀룰로즈 아세테이트 막과의 친화력이 작아서 막으로부터 배제되는 반면에 물이 친수성인 막표면으로 이동되므로 물에 대한 투과저항이 SDS보다 작을 것으로 예상하였다. 그러나, SDS의 농도가 4mM에서 24mM로 증가하였을 경우는 초기의 투과저항에 비해 각각 7.5%, 7.7%, 12.6%, 15%의 증가를 나타낸 반면에, SLS의 경우는 4.2%, 15.5%, 42%로 증가하였다.

SLS의 24mM에서는 초기투과저항에 100%이상의 증가를 보였다. 이는 소수기의 길이가 긴 SLS가 막과의 낮은 친화도에 의하여 투과율의 저항을 감소시키는 영향보다는 SLS의 긴 소수기가 물분자와의 반발력을 줄이기 위하여 안쪽으로는 소수기가 모이고 바깥쪽으로는 친수기가 배향하는 회합체를 형성하는 경향이 더 커서 투과저항이 SDS보다 더 높게 나타나는 것으로 판단된다[3]. 또한, SLS의 분자량이 SDS보다는 큰 것도 투과저항을 크게 하는 요인으로 사료된다.

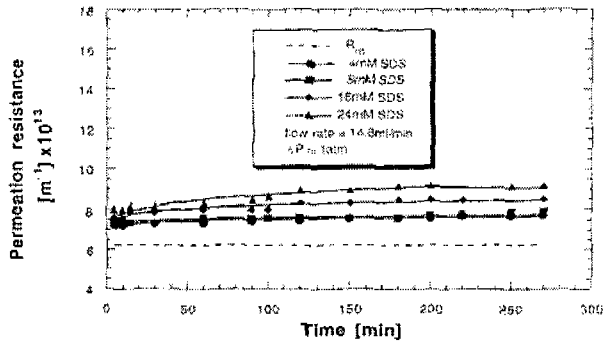


Fig. 5. Permeation resistance(R_{tot}) with operating time at various feed concentration of surfactant SDS

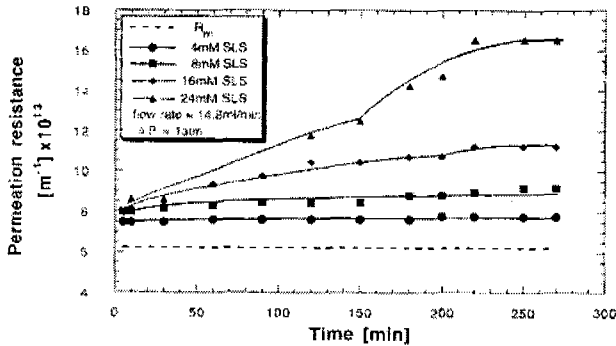


Fig. 6. Permeation resistance(R_{tot}) with operating time at various feed concentration of surfactant SLS

각각 48%, 66%, 66%를 나타냈다(Fig. 7). 막에 의한 SLS의 배제율이 SDS보다 높게 나타난 것은 SDS와 SLS의 구조상의 차이로서 소수기가 더 긴 계면활성제 SLS가 물과의 반발을 줄이기 위해 안쪽으로는 소수기가 모이고 바깥쪽으로는 친수기가 배향하는 회합체를 형성하는 경향이 SDS보다 크기 때문인 것으로 판단된다. 또한, SLS의 분자량이 SDS보다 큰 것도 배제율이 높게 나타나는 원인 중의 하나로 사료된다.

계면활성제 SDS와 SLS의 농도가 비교적 낮은 1mM, 2mM, 4mM 농도에서는 투과부의 농도가 공급액의 농도보다 높게 나타났다. 본 실험의 계면활성제 농도가 비교적 낮은 영역(1mM, 2mM, 4mM)에서는 용질인 계면활성제 분자들이 용매인 물보다 잘 투과되는 것을 의미한다. 이는 매우 흥미로운 현상으로 좀 더 구체적인 연구가 요구된다.

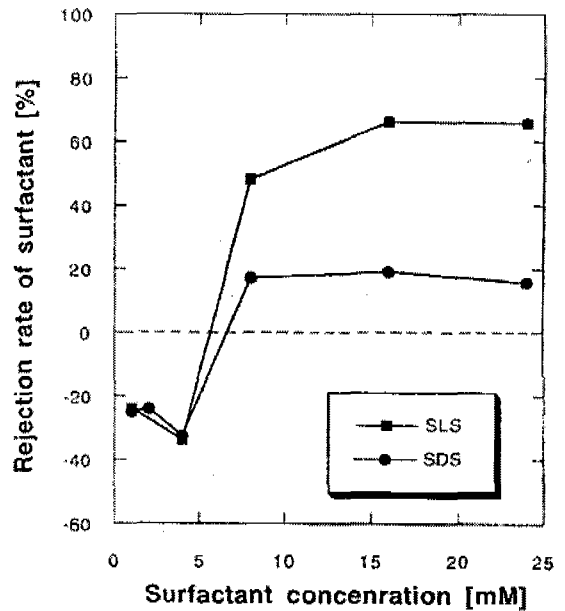


Fig. 7. Rejection rate of surfactants(SDS, SLS) at various feed concentration of surfactant after running 200min

4.3. 계면활성제 농도에 따른 계면활성제의 배제율
음이온 계면활성제 SDS와 SLS의 농도를 각각 1mM, 2mM, 4mM, 8mM, 16mM, 24mM로 변화시키면서, 시간에 따라 막을 통과한 투과부에서의 계면활성제의 농도와 막에 의해 배제된 배제부에서의 계면활성제 농도를 측정하였다.

음이온 계면활성제 SDS와 SLS농도가 비교적 높은 8mM, 16mM, 24mM 영역에서, SDS의 배제율은 각각 17%, 19%, 17%로 나타났으며, SLS의 경우에는

5. 결론

계면활성제 SDS와 SLS의 분자량은 288과 420으로 막이 지니고 있는 분획분자량(MWCO 1,000)보다 작음에도 불구하고 각각 20%와 67%가 막에 의해 배

제되었다. 또한 SLS의 소수기가 긴 구조와 분자량이 큰 것으로 인해 SDS보다 배제율은 높게 나타났다. 계면활성제 농도가 비교적 낮은 용액(1mM, 2mM, 4mM)에서는 막을 투과한 계면활성제 농도가 공급액의 계면활성제 농도보다 높게 나타났으며, 이는 낮은 계면활성제 농도에서는 용매인 물분자보다 용질인 계면활성제 분자들이 막을 통한 투과가 잘 이루어짐을 의미한다.

본 실험의 영역에서는 막의 오염(fouling)에 의한 투과저항은 나타나지 않았으며, 거대분자들이 막표면에 쌓이는 농도분극현상으로 투과량은 시간의 경과와 공급액의 계면활성제 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 특히, SLS의 24mM 용액에서는 270분이 지난 후에 농도분극현상의 심화로 초기 투과량에 비해 약 50%로 감소하였다.

사용기호

- J_v : permeation flux
- L_p : pure permeability
- P : pressure
- R_m : resistance of membrane itself
- R_p : resistance by concentration polarization
- R_f : resistance by fouling
- J_c : convection flow in the boundary layer
- J_d : diffusion flow in the boundary layer
- C : solute concentration
- C_m : solute concentration at the membrane surface
- C_p : solute concentration in the permeate side
- I : concentration polarization index
- Pe : Peclet number
- k : mass transfer coefficient
- D : Diffusivity coefficient

그리스 문자

- μ : viscosity of solvent
- δ : thickness of boundary layer

하첨자

- b : bulk solution
- f : feed solution
- w : pure water

참고문헌

- [1] J.F.Scamehorn and J.H.Harmell (Eds.), : *Surfactant-Based Separation Process*, Dekker, New York, 1989.
- [2] J.F.Scamehorn and J.H.Harmell, *Surfactants in Chemical/process Engineering* (D.T.Wasan, D.O. Skah, and M.E. Gim, Eds.), Dekker, New York, 1988.
- [3] H.K.Lonsdale, *J. of Mem. Sci.*, 10, 81, 1982.
- [4] Michaels, A.S. : *Progress in Separation and Purification*, Wiley-Interscience New York, 1968.
- [5] S.D.Christian, S.N.Bhat, E.E. Tucker and J.F. Scamehorn, D.A. El-Sayed, "Micellar-Enhanced Ultrafiltration of Chromate Anion from Aqueous Streams", *J. of AIChE.*, 34, 2,1988.
- [6] J.F.Scamehorn and S.S.Younis. "Removal of Divalent Metal Cations and Their Mixtures from Aqueous Streams Using Micellar-Enhanced Ultrafiltration", *Sep. Sci. and Tech.*, 29, 9, 1994.
- [7] R.O.Dunn, J.F.Scamehorn, and S.D.Christian, *Colloid Surf.*, 35, 49, 1989.
- [8] K. Kandori and R.S.Schechter, "Selection of Surfactants for Micellar Enhanced Ultrafiltration", *Sep. Sci. and Tech.*, 25, 1&2, 1990.
- [9] S.Ahmadi, L.K.Tseng, and B. Batchelor, S.S. Koseoglu, "Micellar-Enhanced Ultrafiltration of Heavy Metals Using Lecithin", *Sep. Sci. and Tech.*, 29, 18, 1994.
- [10] Y.-C.Huang, and B.Batchelor S.S.Koseoglu, "Crossflow Surfactant-Based Ultrafiltration of Heavy Metals from Waste Streams", *Sep. Sci. and Tech.*, 29, 15, 1994.
- [11] H.B.Winzer, and G.Belfort, *J. of Mem. Sci.*, 27, 181, 1986.
- [12]. S.Bruin, A.Kikkert, J.A.G. Weldring and J. Hiddink, *Desalination*, 35, 223, 1980.
- [13] G.Belfort, *J. of Mem. Sci.*, 40, 1, 1989.
- [14] J.G.Wijmans, S.N.Nakao, J.W.A. Van Den Berg, F.R.Troelstra and C.A.Smolders, "Hydrodynamic Resistance of Concentration Polarization Boundary Layers in Ultrafiltration" *J. of Mem. Sci.*, 22, 117, 1985.

- [15] S. Bhattacharya and S.T. Hwang, "Concentration polarization, separation factor, and Peclet number in membrane processes", *J. of Mem. Sci.*, 132, 73, 1997.
- [16] J.H.Markels, S.Lynn, C.J.Radk, "Cross-Flow Ultrafiltration of Micellar Surfactant Solutions", *J. of AIChE.*, 41, 9, 1995.