

한외여과공정에서 양쪽성 고분자 나노파티클을 이용한 오염물 제거

노 상 일*** · 이 상 봉* · 조 계 민* · 이 영 무** · 심 진 기*[†]

*한국생산기술연구원 신재생에너지팀, **한양대학교 응용화학공학부
(2006년 2월 25일 접수, 2006년 3월 20일 채택)

Removal of Pollutants using Amphiphilic Polymer Nanoparticles in Micellar-Enhanced Ultrafiltration

Sang Il Noh***, Sang Bong Lee*, Kye Min Cho*, Young Moo Lee**, and Jin Kie Shim*[†]

*New & Renewable Energy Team, Korea Institute of Industrial Technology

**School of Chemical Engineering, Hanyang University

(Received February 25, 2006, Accepted March 20, 2006)

요 약: 생분해성 양쪽성 고분자를 이용하여 수용액에 존재하는 소수성 오염물질(페놀, 4-니트로페놀, 벤젠, 톨루엔) 및 중금속(Cs^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+})을 제거하였다. 친수성을 띤 단량체로써 분자량이 서로 다른(1,100 그리고 5,000) methoxy poly(ethylene glycol) (MPEG)를 이용해 합성하였다. 투과실험 결과 상대적으로 분자량이 작은 MPEG를 이용해 합성한 경우보다 분자량이 큰 MPEG를 사용하였을 때 더 높은 제거율을 나타내었다. 한외여과공정을 이용해 오염물 없이 생분해성 나노파티클을 투과한 결과 나노파티클 용액의 농도가 100 mg/L 이상인 경우 나노 파티클 제거율은 98% 이상이었다. 소수성을 나타내는 오염원 제거시 소수성이 큰 오염원일수록 더 높은 제거율을 보였다. 또한 금속이온의 경우는 3가, 2가, 1가 이온의 순서로 제거율이 높았다.

Abstract: Biodegradable amphiphilic polymer was synthesized for removing hydrophobic pollutants(phenol, 4-nitrophenol, benzene, and toluene) and metal ions (Cs^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+}). The methoxy poly(ethylene glycol)s with different molecular weights (1,100 and 5,000) were used as a hydrophilic segment. The rejection ratio improved in the relatively high molecular weight of MPEG. The rejection ratio of biodegradable nanoparticles without pollutants was over 98%. In removal of hydrophobic pollutants, the rejection ratio increased with the hydrophobic properties. The electron valence affects the rejection ratio of metal ions, indicating rejection ratio was ordered as $3^+ > 2^+ > 1^+$.

Keywords: poly(ethylene glycol), poly(ϵ -caprolactone), nanoparticle, micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF)

1. 서 론

최근 환경적 규제가 계속 엄격해짐에 따라 수용액 내에 존재하는 휘발성 유기 화합물뿐만 아니라 산업공정에서 배출되는 중금속 함유 폐수 처리에 관심이 모아지고 있다. 이러한 휘발성 유기 화합물은 지구 온난화와 성층권의 오존층 파괴 등을 일으키며 악취물질로서 환경 및 건강에 직접적인 영향을 주는 유해물질로 알려져 있다. 수용액내의 휘발성 유기 화합물의 제거에 대한 필요성은 산업공정

에서 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[1]. 또한, 금속 처리 시설(metal-finishing facility)에서 배출되는 중금속 폐수의 대부분은 중금속의 농도는 작으나 그로 인한 해는 매우 크다. 중금속 폐수의 처리법으로는 화학적 침전(chemical

[†]주저자(e-mail : jkshim@kitech.re.kr)

precipitation), 흡착, 이온효과, 페라이트법(ferrite process) 등이 사용되어 왔다. 그러나 이러한 방법들은 에너지의 소모 또는 처리 약품의 소모가 많거나 pH 조정 등이 필요하여 처리비용이 많이 들며, 2차 오염의 문제도 발생된다[2,3].

이러한 낮은 에너지 소비 공정의 필요성에 의해 제시된 공정 중의 하나가 압력차를 이용한 막분리법이다. 막분리법은 아직까지는 유기물질의 선택적 분리가 어렵다는 면에서 많은 연구가 필요하지만, 수용액상의 마이크로 크기의 미생물 분리 및 폐수 처리, 부유된 입자 제거, 화장품 제조 등의 분리공정 등 많은 응용분야에서 이용되고 있다[1].

한외여과 공정을 사용하여 폐수를 처리할 때, 폐수 중에 존재하는 중금속 이온을 포함한 저분자 물질의 대부분은 막에 의해 배제(rejection)되지 않고, 막의 세공을 통해 투과되는 문제점을 갖고 있다[4-6]. 이중 미셀을 이용한 한외 여과법(micellar-enhanced ultrafiltration: MEUF)은 수용액으로부터 오염물질을 제거하는데 효율적인 분리기술이다[7-9]. 이 방법은 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. 미셀 형성을 이용한 한외 여과법에서는 유기 화합물의 경우에는 이를 포함되어 있는 수용액에 임계 미셀 농도 이상의 계면활성제를 첨가하여 형성된 미셀 내로 수용액 내에 존재하는 유기화합물의 대부분을 가용화(solubilization) 시키게 되며, 이렇게 가용화된 유기화합물을 함유한 미셀은 유효크기가 증가된다[10-12]. 또한, 중금속 이온과 같은 저분자 물질은 분자 크기가 작아 한외여과막에 의해 배제되지 않으나, 중금속 이온과 같은 저분자 물질들이 미셀 내부 및 외부에 결합되면 분자 크기가 한외여과막의 세공(pore)보다 커지게 된다. 그럼으로써 유기 화합물 및 중금속 이온들은 한외여과 막에 의하여 배제될 수 있다. 따라서 MEUF는 한외여과가 갖고 있는 높은 투과플럭스(permeate flux)를 유지하면서도 높은 선택도를 얻을 수 있는 장점을 모두 갖게 된다[2].

본 연구에서 사용된 고분자 미셀은 친수성 methoxy poly(ethylene glycol) (MPEG)와 소수성 poly(ϵ -capro-

lactone) (PCL)를 합성한 것으로 양쪽성 성질을 나타내어 자기집합성 나노입자의 형성이 가능하다. 이때, PCL의 에스테르결합은 수용액상에서 분해성이 우수하며, 분자량 조절에 의한 입자크기 조절이 용이하다. 또한, 나노입자의 중심이 소수성이므로 수용액상 독성유기물질의 제거에 유용하게 활용될 수 있다. 특히, 기존의 계면활성제와는 달리 고분자의 낮은 임계미셀농도로 인해 낮은 농도에서도 미셀을 형성한다[13,14].

따라서, 생분해성 및 자기집합체를 형성하는 고분자를 합성하여 나노 입자를 제조하고 수용액상 중에 녹아있는 소수성 유기물질(페놀, 4-니트로페놀, 벤젠, 톨루엔)과 금속이온을 모델 독성오염물질로 하여 MEUF 공정의 운전압력과 나노 고분자입자의 농도에 따른 이들의 제거효율을 알아보았다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 양쪽성 공중합체의 합성

본 연구에서 사용된 공중합체는 MPEG (분자량: 1,100 and 5,000, Fluka)와 ϵ -caprolactone (분자량: 114.14, 99%, Aldrich)로부터 합성되었다. 높은 수율을 얻기 위하여 MPEG의 수분을 제거하는 정제 과정은 다음과 같다. 1) MPEG 50.23 g과 톨루엔 250 g을 둥근 플라스크에 넣고 70°C에서 2~3시간 동안 공비증류를 시킨 후 2) 용액이 식어서 굳기 전에 과량의 n-Hexane에 조금씩 부어 침적시킨다. 3) 진공펌프를 이용해 침적시킨 용액을 부어 흡입시킴으로 유기용매를 최대한 제거한 후 4) 진공오븐에 넣고 30~40°C에서 24시간 동안 건조시킴으로 정제된 MPEG를 얻을 수 있었다.

정제된 MPEG와 ϵ -caprolactone의 몰비를 1:100으로 하여 70~80°C에서 녹인 후 진공펌프를 이용해 초자내부를 탈기한다. 밀봉된 초자를 진공오븐에 넣고 185°C에서 48시간 동안 무촉매하에서 반응시켰다. 반응 후 서서히 식힌 플라스크에 dichloromethane을 넣고 교반하면서 녹였다. 미반응 MPEG를 제거하기 위하여 투석막(분획분자량 (MWCO): 12,000~14,000)에 넣고 3~5일 동안 투석을 시킨다. 투석된 용액을 5,000 rpm의 조건아래 2~3분 동안의 원심

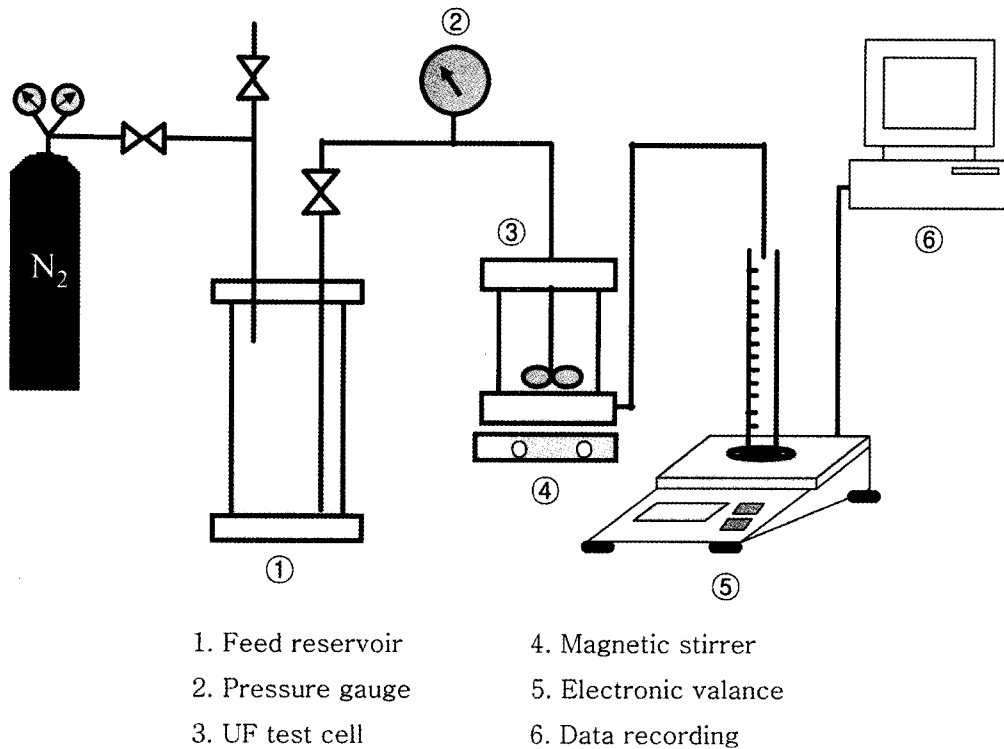


Fig. 1. Schematic diagram of a dead-end stirred filtration system.

분리 과정을 거쳐 PCL 단독중합체를 제거하였다. 원심분리 후의 상층액을 동결건조하여 분말 형태의 공중합체를 얻었다.

2.2. 나노입자의 형성 및 특성 분석

과우더 형태의 고분자를 아세톤에 녹인 후 수용액중에 분산시켜 자기 집합 성질을 이용해 나노입자 미셀을 형성시킬 수 있었다. 형성된 수용액 중 미셀은 유기탄소분석기(Total organic carbon analyzer, TOC, Pharma TOC)로 농도를 측정 후 표준용액으로 사용하였다. 이 때 입자의 크기 및 입자크기 분포는 제타전위측정기(zeta potential analyzer, Zeta plus, Brookhaven Instruments Corp.)로 측정하였다. 합성한 고분자들의 구조 및 수평균 분자량과 조성은 $^1\text{H-NMR}$ (Bruker AMX-500)를 사용해 조사하였다. 또한, 겔침투크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC, Waters Model 510 HPLC pump, Milford)를 이용하여 공중합체 고분자의 분자량 및 분포를 측정하였다.

2.3. MEUF 실험장치

Fig. 1은 Dead-end 교반여과시스템(stirred cell filtration system)의 모식도를 나타내고 있다. 50 mL 용량의 교반한외여과셀(막 직경: 44.5 mm, 유효막 면적: 13.4 cm², Model 8050, Amicon), 대용량의 실험을 위한 1000 mL 공급저수조(feed reservoir), 정확한 압력조절을 위한 압력계(pressure gauge), 시간당 투과유속 측정을 위한 컴퓨터에 연결되어 있는 전자저울로 구성되어 있다.

2.4. MEUF 실험 방법 및 조건

2.4.1. 분리막의 안정화

분리막(기공크기: 0.025 μm , 직경: 47 mm, mixed cellulose esters, Millipore)에 첨가된 glycerin과 sodium azide를 제거하기 위해 한 시간 동안 분리막을 증류수에 넣어둔다. 분리막을 Amicon 장치에 넣고 4 kgf/cm²의 압력하에 2시간 동안 증류수를 투과시킨다(Fig. 2).

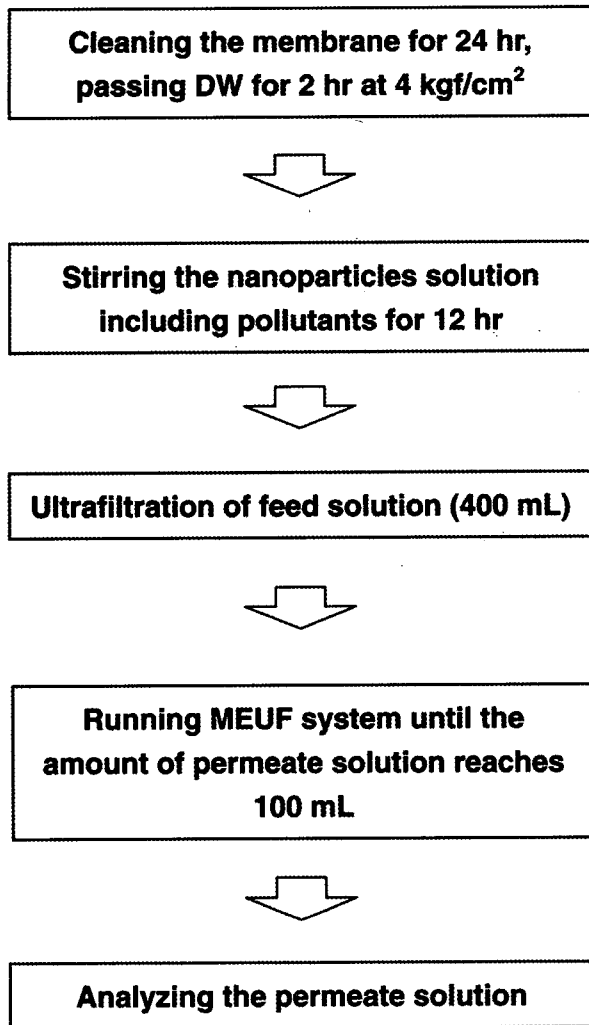


Fig. 2. Removal process of pollutants in MEUF system.

2.4.2. 한외여과

투과실험을 위해 Dead-end 여과시스템을 사용하였으며 공급용액의 농도와 오염물의 종류를 함수로 하여 제거효율에 미치는 영향을 조사하였다. 제거효율(R)은 아래와 같이 정의된다.

$$\text{제거효율}(R) = 1 - C_{\text{per}}/C_{\text{feed}}$$

여기서, C_{feed} : 공급되는 용액의 농도, C_{per} : 투과된 용액의 농도이다. 이때, 모든 실험조건은 일정한 압력(3 kgf/cm^2)에서 이루어졌다.

오염물질의 제거율을 조사하기 위하여, 일정농도의 오염물질(소수성 유기물질, 금속이온)을 포함한

용액(농도: 100 mg/L) 200 mL 와 나노 고분자입자만 존재하는 용액 200 mL 가 섞여 있는 용액을 저수조에 넣고 압력을 고정한 후 여과를 시작하였으며 투과한 용액의 양이 100 mL 가 될 때까지 계속된다.

한편, 고분자 자체의 제거율을 조사하기 위하여, 오염물 없이 나노 고분자입자(용액의 농도는 $10 \sim 1,000 \text{ mg/L}$)만 존재하는 용액 400 mL 를 저수조에 넣고 일정한 압력을 가한 후 여과를 행하였다. 투과한 용액의 양이 100 mL 가 될 때까지 투과시킨다.

2.4.3. 분석

수용액 내 고분자 미셀 농도는 TOC로 측정하고 초기의 투과된 용액 100 mL 속에 존재하는 독성유기물질의 농도는 자외선-가시광선분광광도계(UV-visible spectrophotometer, Cintra 10e, GBC Scientific Equipment Pty Ltd.)로 측정하며, 금속이온의 농도는 유도결합플라즈마분광기(Inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES, UltraMass 700, Varian Inc.)로 측정 후 제거효율을 계산한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공중합체 합성 및 구조

Fig. 3은 MPEG와 PCL로 구성된 양쪽성 공중합체의 합성 및 형성된 나노입자의 모식도를 나타내고 있다. 공중합체는 친수성인 MPEG와 소수성인 PCL로 구성되어 있으며, 수용액상에서 자기집합체를 형성할 수 있다.

3.2. 공중합체의 조성 및 분자량 측정

중합된 공중합체는 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy와 GPC 측정을 통해서 분석되었다. Fig. 4는 생성된 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy를 나타낸다. MPEG와 PCL의 수소기에 대한 피크가 같이 나타남을 통해 공중합이 원활이 이루어졌음을 알 수 있었다. 이때 MPEG와 ϵ -CL의 비율은 ϵ -CL에 있는 ϵ -methylene proton과 PEG 사슬의 methylene proton의 피크 강도로부터 얻었다. 3.65 ppm 과 4.13 ppm 에서의 피크가 위의 두 proton들을 나타낸다. 얻어진 계산 결과는 Table 1에 정리하였으며 이것은 GPC 분석에

Table 1. Compositions and Molecular Weight of Block Copolymers

Samples	^a Feed molar ratio	^b Molar composition	Composition weight (%)		Number-average molecular weight			Poly-dispersity
	CL/MPEG	CL/MPEG	^b MPEG:CL	^c MPEG:CL	^a Calc.	^d Expt.	^e Expt	
MPEG1	0	0	100:0	100:0	1,100	1,215	1,208	1.117
MPEG5	0	0	100:0	100:0	5,000	5,541	5,333	1.128
MEP1	100	23.8	30.9:69.1	34.3:65.7	12,514	3,928	3,524	1.363
MEP5	100	29.4	62.3:37.7	45.1:54.9	16,414	8,895	11,812	1.354

^a Calculated from MPEG (Mw=5,000, Fluka)

^b Estimated as the difference between the experimental total Mn of copolymer and MPEG copolymer in GPC experiments

^c Determined by ¹H-NMR spectroscopy (CDCl₃)

^d Measured by GPC analysis

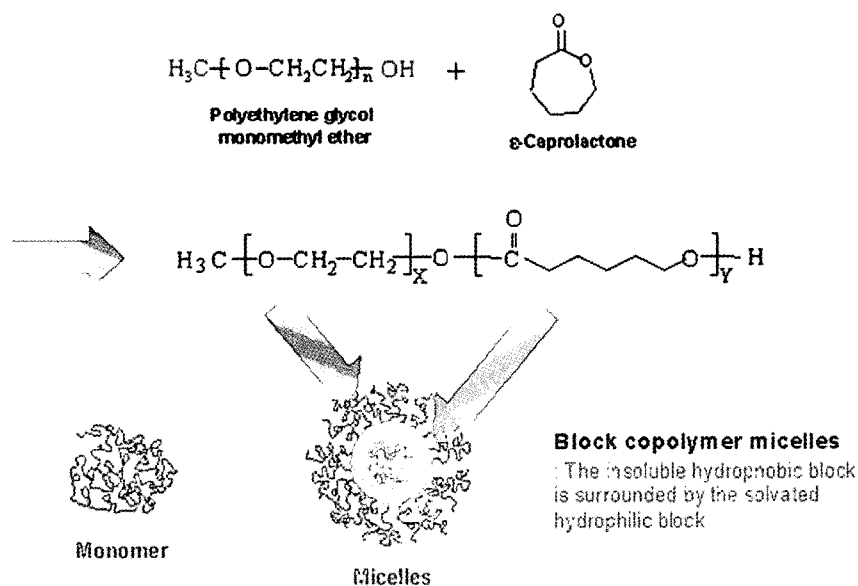


Fig. 3. Synthesis and scheme of amphiphilic nanopolymer particles.

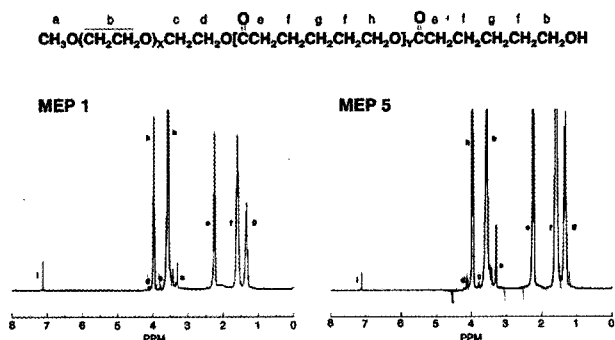


Fig. 4. ¹H-NMR spectrum of MPEG/PCL block copolymer.

분자량은 3,928이었고, 친수성인 MPEG와 소수성인 PCL의 사슬길이는 각각 1,215와 2,713이었다. MEP5의 경우에는, 전체 분자량은 8,895이었고, 친수성인 MPEG와 소수성인 PCL의 사슬길이는 각각 5,541과 3,354이었다.

3.3. 나노입자체의 크기 및 특성

Fig. 5(a)~(b)는 수용액 중에서 제조된 MEP1과 MEP5의 나노입자 크기를 나타내고 있다. MEP1의 경우 73 nm의 입자크기를 가지고 있으며, MEP5는 130 nm의 입자크기를 가지고 있는데, 이는 공중합체의 분자량의 증가와 함께 입자의 크기도 동반하여 증가하였다. 또한, 입자크기 분포의 경우에, MEP1과 MEP5 모두 단분산성의 입자크기 분포를 가지

의해 측정된 공중합체의 분자량과 같이 비교하여 나타내었다. MEP1의 경우, GPC로부터 얻어진 전체

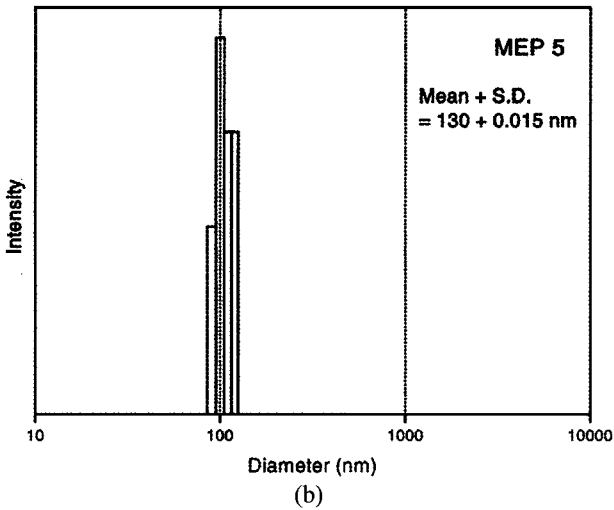
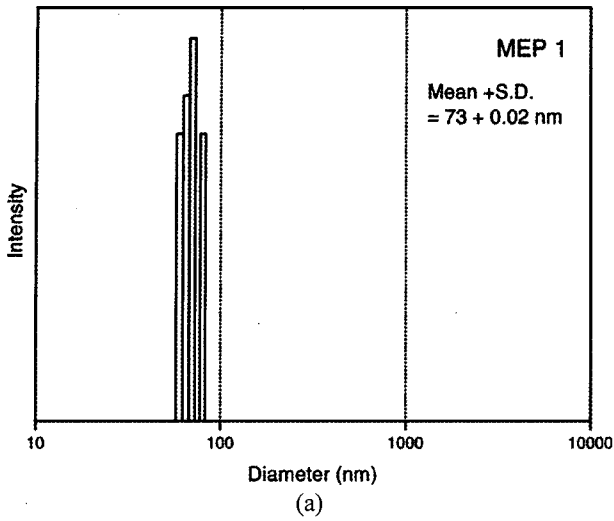


Fig. 5. Particle size and size distribution of (a) MEP1 and (b) MEP5.

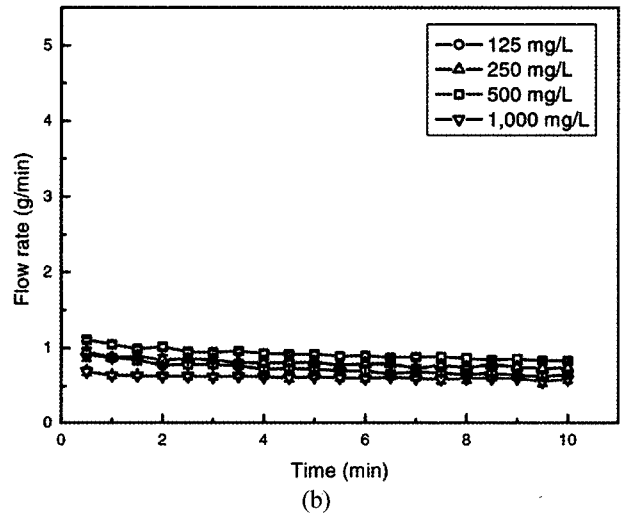
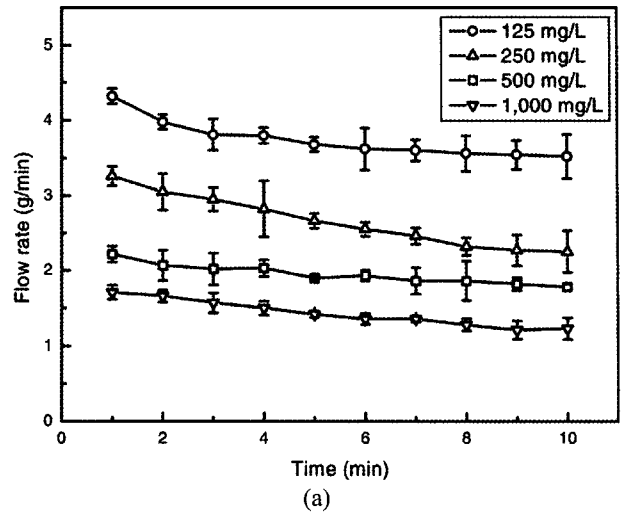


Fig. 6. Permeate flow rate of (a) MEP1 and (b) MEP5 without pollutants (Transmembrane pressure: 3 kgf/cm²).

고 있었다.

3.4. 유기물을 포함하지 않은 나노입자의 투과유속 및 제거율

Fig. 6(a)~(b)는 고분자 입자의 농도와 MPEG의 분자량에 변화에 따른 투과유속의 변화를 보여주고 있으며 Fig. 7은 다양한 나노파티클 농도에서의 제거율을 나타내고 있다. 수용액 중 같은 농도의 고분자 입자를 함유하고 있을 경우, MEP1은 MEP5보다 투과유속이 빨랐지만 MEP5의 제거효율(97.03~99.6%)보다 상대적으로 낮은 제거효율(84.23~87.58%)을 보였다. 이것은 MEP1의 분자량이 MEP5에 비해

상대적으로 적기 때문에 한외여과막을 보다 쉽게 투과할 수 있기 때문이다. 또한 MEP5의 입자크기가 더 크기 때문에 제거효율도 MEP1보다 더 우수하게 나타났다.

한편, 수용액 중 고분자 입자의 농도가 높을수록 MEP1과 MEP5 모두 투과유속은 늦어졌지만 제거효율에는 큰 변화가 없었다. 이것은 고농도의 입자일 경우 젤층이 빨리 형성되어 투과 유속은 느려지지만 제거효율은 이의 영향으로 큰 변화가 없음을 보여주고 있다.

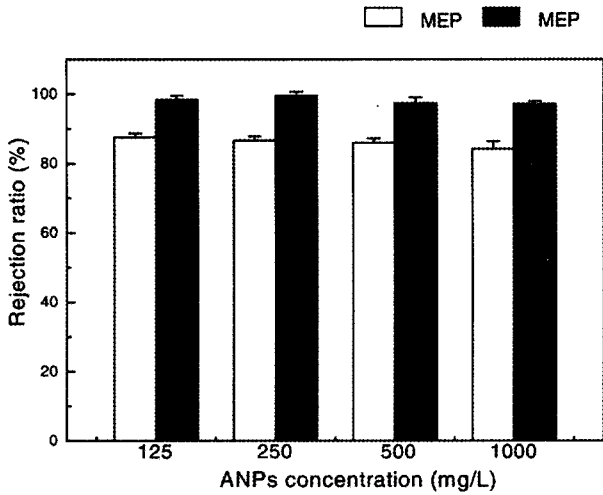


Fig. 7. Rejection ratio of MEP1 and MEP5 without pollutants (Transmembrane pressure: 3 kgf/cm²).

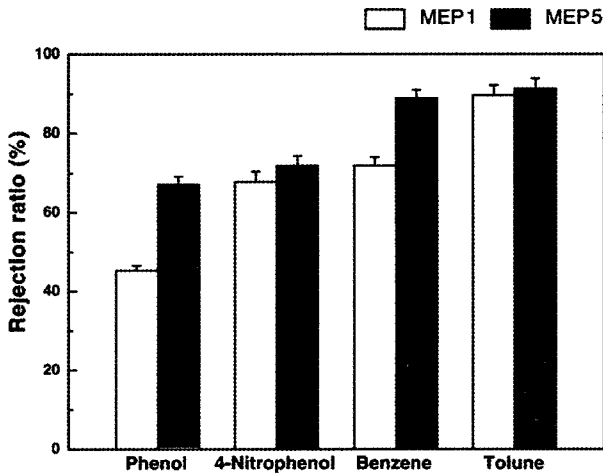


Fig. 8. Rejection ratio of organic pollutants with nanoparticles (Concentration of pollutants : 1,000 mg/L, concentration of nanoparticles : 1,000 mg/L, transmembrane pressure: 3 kgf/cm²).

3.5. 소수성 유기오염물질을 포함한 용액의 제거율

Fig. 8은 MEUF 시스템에서 일정한 농도(100 mg/L)의 독성 유기물질과 고분자입자를 포함한 수용액(100 mg/L)의 제거율을 나타냈었다. 독성 유기물질인 벤젠, 페놀, 톨루엔은 각각 67.82, 45.37 및 89.64%의 제거율을 나타내었으며, 이러한 결과는 각 소수성 유기물질의 물에 대한 용해도 결과와 일치함을 알 수 있었다. 페놀이 오염물질 중에서 가장 친수성이 강하고 톨루엔이 소수성이 가장 강한 결

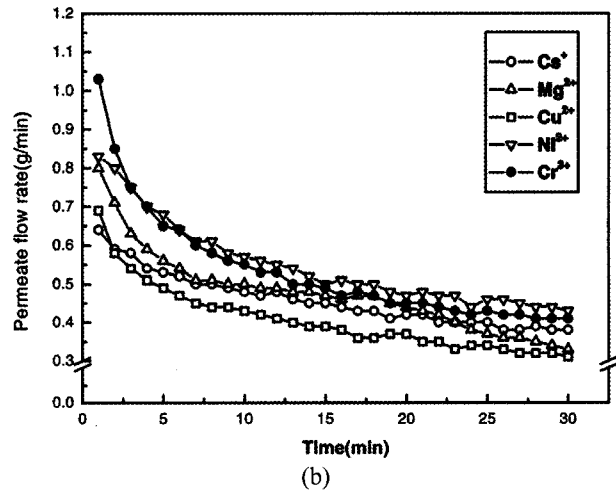
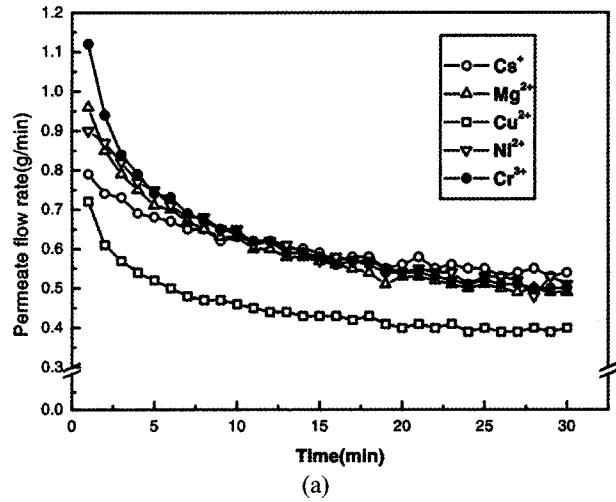


Fig. 9. Permeate flow rates in (a) MEP1 and (b) MEP5 containing various metal ions (Concentration of metal ions : 1,000 mg/L, concentration of nanoparticles : 1,000 mg/L, transmembrane pressure: 3 kgf/cm²).

과에 기인한다고 할 수 있을 것이다. 톨루엔의 경우에는 상온에서 460.70~732.12 mg/L의 물에 대한 용해도를 보였고 벤젠의 경우는 $1.56 \times 10^3 \sim 1.93 \times 10^3$ mg/L의 용해도를 보였다. 또한 4-니트로페놀의 물에 대한 용해도는 15×10^3 mg/L이며 페놀의 경우는 네 가지 오염물질 중 가장 높은 $67 \sim 85 \times 10^3$ mg/L의 용해도를 나타낸다. 위의 물에 대한 용해도는 각 소수성 유기물질의 소수성과 직접적인 관련이 있다. 즉, 물에 대한 용해도가 낮을수록 강한 소수성을 띄어 MEUF를 실시하기 전 소수성 유기물질이 양쪽성 나노입자의 중심에 자리잡고 있는 소수

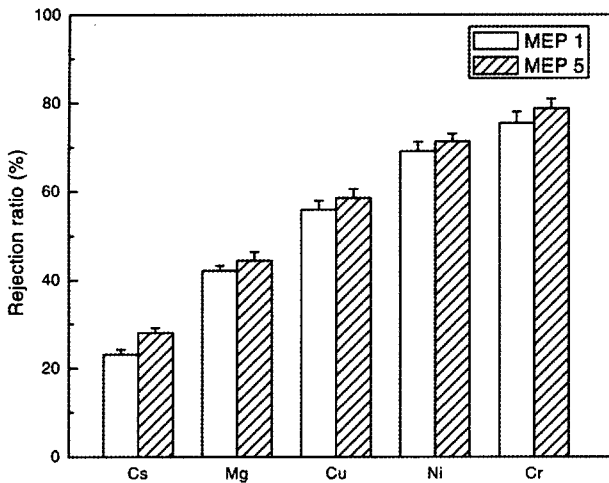


Fig. 10. Rejection ratio of metal ions with nanoparticles (Concentration of metal ions : 1,000 mg/L, concentration of nanoparticles : 1,000 mg/L, transmembrane pressure: 3 kgf/cm²).

성 부분으로의 침투가 더 많이 이루어짐을 알 수 있었다.

3.6. 금속이온을 포함한 용액의 제거율

Fig. 9(a)~(b)는 MEP1과 MEP5를 함유한 다양한 종류의 금속입자 용액에서의 투과유속을 나타내고 있다. 입자의 종류 및 금속이온의 종류에 따라 투과 유속은 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 10은 MEUF 시스템에서 금속물질과 고분자 입자를 포함한 수용액의 제거율을 나타냈었다. 중금속 이온과 같은 저분자 물질은 분자 크기가 작아 한외여과에 의해 배제되지 않으나, 중금속 이온과 같은 저분자 물질들이 미셀 내부 및 외부에 결합되면 분자 크기가 한외여과 막의 세공(pore)보다 커지게 되어 한외여과 막에 의하여 배제될 수 있다. 하지만 기존의 계면활성제를 이용해 중금속 이온을 제거할 경우 계면활성제가 생분해되는데 상당한 시간이 요구되며 이로 인한 오염이 유발될 수 있다. 따라서, 이러한 단점을 개선하고자 생분해성 나노입자를 이용해 중금속 중 1가 이온(Cs⁺), 2가 이온(Mg²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺) 그리고 3가 이온(Cr³⁺)을 대상으로 하여 제거 실험을 하였다. 금속이온의 경우는 3가, 2가, 1가 이온의 순서로 제거율이 높았다. MEP1과 MEP5를 비교한 결과 소수성 유기물질을 제거했을 때와 마찬

가지로 MEP5를 이용했을 경우 상대적으로 더 높은 중금속 이온 제거율을 보였다.

4. 결 론

이상의 연구를 통해 양쪽성 고분자입자의 합성 및 이를 이용한 독성유기 오염물질의 제거에 대해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

MPEG/PCL로 구성된 양쪽성 나노 고분자입자를 합성하였고, ¹H-NMR과 GPC를 통하여 조성과 분자량을 알 수 있었다. 또한, 합성된 공중합체의 입자크기는 분자량이 증가할수록 커졌으며, 그 입자 크기는 MEP1은 73 nm이고, MEP5는 130 nm이었다.

수용액 중 같은 농도의 고분자 입자를 함유하고 있을 경우, MEP1은 MEP5보다 투과유속이 빨랐지만 상대적으로 낮은 제거효율을 나타내었으며, 수용액 중 고분자 입자의 농도가 높을수록 MEP1과 MEP5 모두 투과유속은 늦어졌지만 제거효율에는 큰 변화가 없었다. 독성 유기물질과 고분자입자를 포함한 수용액(100 mg/L)의 제거율은 페놀, 4-니트로페놀, 벤젠, 그리고 톨루엔의 경우 각각 67.17%, 71.87%, 88.87%, 그리고 89.64%를 나타내어 소수성이 클수록 높은 제거율을 보였다. 중금속이온의 경우 3가, 2가, 1가 이온의 순서로 제거율이 높았으며, MEP5가 MEP1보다 더 효율적인 중금속 이온 제거를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. M. O. Oh, W. J. Kim, and S. M. Yang, "Effects of CPC/NaSal wormlike micelle on the removal of *tert*-butyl phenol using micellar-enhanced ultrafiltration", *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 20 (2000).
2. H. W. Lee and Y. S. Mok, "Micellar enhanced ultrafiltration of heavy metal ions using DCA", *J. KSEE*, **26**, 76 (2004).
3. F. Frenquellucci, "Hazardous waste reduction in the metal-finishing industry, Membrane technology: application to industrial wastewater treat-

- ment”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 123 (1995).
4. S. S. Kulkarni, E. W. Funk, and N. N. Li, “Ultrafiltration”, Membrane Handbook, Winston Ho and K. K. Sirkar, (Eds.), Chapman & Hall, New York, 391 (1992).
 5. W. Eykamp and J. Steen, “Ultrafiltration and reverse osmosis”, handbook of separation process technology, John Wiley & Sons, New York, 826 (1987).
 6. A. G. Fane, “Opportunities and challenges for environmental management with membranes”, Korea-Australia Joint Symposium, Seoul, 43 (1994).
 7. M. Syamal, D. Sirshendu, and P. K. Bhattacharya, “Phenol solubilization by cetyl pyridinium chloride micelles in micellar enhanced ultrafiltration”, *J. Memb. Sci.*, **130**, 99 (1997).
 8. K. Y. Chung, “Fouling characteristics in the microfiltration of mixed particle suspensions”, *Membrane Journal*, **11**, 161 (2001).
 9. K. Y. Chung, J. J. Kim, K. Kim, and A. G. Fane, “Microfiltration characteristics for emulsified oil in water”, *Membrane Journal*, **8**, 203 (1998).
 10. P. Tounissou, M. Herbrant, L. Rodehuser, and C. Tondre, “Ultrafiltration of micellar solutions in the presence of Electrolytes”, *J. Colloid Interface Sci.*, **183**, 484 (1996).
 11. J. F. Scamehorn and J. H. Harwell, “Surfactant-Based Separation Processes”, Dekker, New York (1989).
 12. H. Uchiyama, S. D. Christian, E. E. Tucker, and J. F. Scamehorn, “Solubilization and separation of *p*-*tert*-butylphenol using polyelectrolyte/surfactant complexes in colloid-enhanced ultrafiltration”, *J. Colloid Interface Sci.*, **163**, 493 (1994).
 13. I. G. Shin, S. Y. Kim, Y. M. Lee, C. S. Cho, and Y. K. Sung, “Methoxy poly(ethylene glycol)/ ϵ -caprolactone amphiphilic block copolymeric micelle containing indomethacin. I. Preparation and characterization”, *J. Controlled release*, **51**, 1 (1997).
 14. S. Y. Kim, I. G. Shin, Y. M. Lee, C. S. Cho, and Y. K. Sung, “Methoxy poly(ethylene glycol)/ ϵ -caprolactone amphiphilic block copolymeric micelle containing indomethacin. II. Micelle formation and drug release behaviours”, *J. Controlled release*, **51**, 13 (1997).