

계면활성제를 첨가한 미셀 형성 세라믹 분리막에 의한 칼슘이온 제거

박보름·박진용[†]

한림대학교 환경생명공학과
(2007년 12월 24일 접수, 2008년 3월 5일 채택)

Removal of Aqueous Calcium Ion by Micellar Enhanced Ceramic Membranes Adding Surfactant

Bo Reum Park and Jin Yong Park[†]

Department of Environmental Sciences & Biotechnology, Hallym University, Chuncheon, Kangwon 200-702, Korea
(Received December 24, 2007, Accepted March 5, 2008)

요약: 본 연구에서는 칼슘 이온 제거를 위해 칼슘용액에 임계미셀농도(CMC) 이상으로 음이온계면활성제인 sodium dodecyl sulfate (SDS)를 주입하여 미셀을 형성한 후, 미셀 표면에 칼슘 이온의 흡착 또는 결합으로 형성된 응집체들을 2종류의 세라믹 분리막으로 배제하였다. 그 결과, 99.98% 이상 칼슘 배제율을 보였다. 또한 본 실험범위에서 TMP가 증가할수록 막오염(R_f)은 증가하는 경향을 보였지만, 구동력의 증가로 인해 총여과부피(V_T) 및 무차원한 투과선속(J/J_0), 투과선속(J) 역시 증가하였다. 또한 세라믹 분리막에 대하여 주기적 질소 역세척을 실시할 경우, 질소 역세척 시간(BT) 및 여과 시간(FT), 즉 역세척 주기의 영향을 조사하였다. 그 결과, NCMT-6231 (평균기공 $0.07 \mu\text{m}$) 및 NCMT-7231 ($0.10 \mu\text{m}$) 분리막의 최적 BT는 각각 10초, 15초이었다. 또한, 최적 FT는 2종류 분리막 모두 5분으로, 빈번한 질소 역세척이 막오염을 효과적으로 감소시켰다. 한편 칼슘용액으로 실험하여 도출된 최적 운전조건을 두유 포장팩 세척수로 사용하고 있는 지하수에 적용한 결과, 2종류의 분리막 모두 칼슘을 99.98% 이상 제거할 수 있었다.

Abstract: Sodium dodecyl sulfate, which was anionic surfactant, at a concentration higher than its critical micellar concentration was added to calcium solution for forming micelles. Then aggregates were formed by adsorption or binding of calcium ions on the surface of micelles, and gathering between them, and then rejected by two kinds of ceramic membranes to remove calcium ions. As result, rejection rates of calcium were higher than 99.98%. And in our experimental range the higher TMP trended to increase the resistance of membrane fouling (R_f), total permeate volume (V_T), dimensionless permeate flux (J/J_0) and permeate flux (J) because TMP was driving force. And we investigated effects of N_2 -back-flushing time and filtration time, that was back-flushing period, during periodic N_2 -back-flushing on ceramic membranes. As result, optimal BTs for NCMT-6231 ($0.07 \mu\text{m}$ pore size) and NCMT-7231 membrane ($0.10 \mu\text{m}$) were 10 sec and 15 sec, respectively. Also, optimal FT was 5 min for both membranes, and the frequent N_2 -back-flushing could decrease membrane fouling effectively. Then, the optimal conditions resulting from our experiments for synthetic calcium solution were applied to groundwater using as washing process of soymilk package. As result, rejection rates of calcium were higher than 99.98%.

Keywords: micelle, ceramic membrane, groundwater, calcium, back-flushing

1. 서론

분리막 공정으로 수중의 다가 양이온을 제거하고자 할 때, 다가 양이온의 대부분은 MF 및 UF 분리막의 세

공보다 작은 분자량을 가지고 있기 때문에, 주로 NF 및 RO 공정이 사용된다. 하지만, NF 및 RO 공정은 높은 압력에서 운전되기 때문에 에너지 소모가 많고 처리 용량에도 한계가 있다. 따라서 NF 및 RO 공정에서 이러한 단점을 보완하기 위해 제안된 기술이 계면활성제를 이용한 미셀 한외여과(MEUF, Micellar-enhanced ultra-

[†]주저자(e-mail : jypark@hallym.ac.kr)

filtration) 공정이다[1].

MEUF 공정은, 임계미셀농도(Critical micelle concentration, CMC)보다 높은 농도의 음이온 계면활성제를 수중에 주입하면 미셀(micelles)을 형성한다. 이러한 미셀 표면은 높은 전하밀도(charge density)와 높은 절대 전기포텐셜(electrical potential)을 가진다. 따라서, 수중의 다가 양이온은 정전기적으로 미셀 표면에 흡착하거나 결합하여 거대분자를 형성한 후 미셀들이 다시 응집체(Aggregate)를 이루어, UF 공정에 의해 배제될 수 있다고 보고되었다[2]. 이와 같은 MEUF 공정은 1~5 bar 정도의 낮은 압력에서 이루어지므로 에너지 소비가 낮으며, RO 및 NF 공정 정도의 높은 제거율을 얻을 수 있다. 그리고 RO 및 NF보다 단위 면적당 투과량이 많기 때문에 처리 비용이 적게 든다[1].

한편, 분리막 공정의 여러 가지 장점에도 불구하고 아직까지 막오염 현상은 투과선속(Permeate flux, J)을 감소시켜 효율적인 분리막 활용에 큰 장애가 되고 있다. 막오염을 일으키는 주요 원인으로서는 막의 종류, 공급액의 성질, 운전조건 등을 들 수 있으며 이에 따른 투과유속의 감소원인으로 막의 압밀화 및 입자의 침전, 흡착, 석출, 폐쇄와 같은 기공막힘(Pore blocking)[3,4]과 케이크(Cake)층[5], 겔(Gel)층[6]과 같은 부착층으로 인한 오염, 농도분극[7] 현상 등으로 알려져 있다. 따라서 막오염을 제어하기 위하여 초음파 및 물 역세척, 역진동과 같은 기술들이 전 세계적으로 다양한 원수를 대상으로 연구되어 왔다[8-10]. 또한, 분리막 공정의 응용성은 분리막의 특성에 의하여 좌우될 수 있는데 현재 주로 사용되고 있는 유기질 막은 열적, 기계적, 화학 및 생물학적 안정성이 낮고 세척에 의한 재생성이 용이하지 않기 때문에 차후 이들을 대체하여 모든 조업조건 하에서 효율적으로 장기간 사용될 수 있는 세라믹 멤브레인의 개발이 요구되고 있는 실정이다[11]. 일반적으로 세라믹 분리막은 유기질 막에 비해 기계적 강도와 화학적 안정성이 우수하여 장시간 사용 가능하기 때문에, 비용 절감에 큰 효과가 있어 수처리 분야 적용에 꾸준히 연구되고 있다[12-14].

본 연구에서는 두유 포장팩 세척수로 사용하고 있는 지하수가 포장팩 세척 후 얼룩을 발생시키는 것을 해결하기 위하여, 지하수에 CMC로 음이온계면활성제인 Sodium dodecyl sulfate를 주입하였다. SDS를 주입하여 미셀이 형성된 후, 칼슘 이온과 미셀들이 결합된 비교적 큰 응집체(aggregate)를 2종류의 관형 세라믹 분리막

으로 배제하여 지하수의 얼룩 유발물질로 규명된 칼슘 이온을 제거하고자 하였다. 이러한 과정은, 먼저 칼슘 합성용액을 대상으로 SDS의 농도 및 막간압력차(Trans-membrane pressure, TMP) 변화가 막오염과 칼슘 배제율에 미치는 영향을 알아본 후, 최적의 SDS 농도와 TMP 조건을 조사하였다. 또한, 분리막에서 발생하는 막오염 현상을 최소화하기 위하여 질소 기체로 주기적 역세척을 수행하였다. 역세척 수행 시, 역세척 시간(Back-flushing time, BT) 및 여과 시간(Filtration time, FT)를 변화시켜 얻은 실험결과를 직렬여과저항식을 사용하여 해석한 후, 막오염에 의한 저항(Resistance of membrane fouling, R_f), 무차원한 투과선속(Dimensionless permeate flux, J/J_0), 투과선속(Permeate flux, J) 및 총여과부피(Total permeate volume, V_T) 측면에서 BT와 FT의 최적 운전조건을 도출하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 장치

2.1.1. 세라믹 분리막

본 연구에서 사용한 2종류의 분리막은 국내 나노기공소재(주)의 제품으로서 관형 세라믹 분리막이다. 이러한 세라믹 분리막의 특성으로는 유기질 막에 비해 기계적 강도와 화학적 안정성이 우수하여 장시간 사용이 가능하기 때문에, 식품 및 폐수처리 등 다양한 분야에 널리 응용되어 왔고 현재에도 활발히 연구되고 있다[12,15]. 본 연구에서 사용한 분리막의 제원은 Table 1에 제시하였다.

2.1.2. 대상 시료

2.1.2.1. 합성용액

분리막 공정에서 칼슘제거를 위하여 사용한 음이온 계면활성제는 Sodium dodecyl sulfate (SDS)로써, 물리적 특성을 Table 2에 나타내었다. 한편, 칼슘용액 제조는 염화칼슘($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Jusei, Japan)을 사용하여, 1.25 mM 농도로 준비하였다.

2.1.2.2. 지하수

두유 포장팩 세척수로 사용하고 있는 지하수(굴착깊이 100 m, 양수능력 $35 \text{ m}^3/\text{day}$)를 대상으로 실험하였다.

Table 1. Specification of Tubular Ceramic Membranes Used in this Study

Membranes	NCMT-6231	NCMT-7231
Pore size (μm)	0.07	0.10
Material	Zirconia on α -alumina support	α -alumina on α -alumina support
Outer diameter (mm)	10	8
Inner diameter (mm)	8	6
Length (mm)	250	250
Surface area (cm^2)	62.83	47.12
Company	Nano Pore Materials (Korea)	

2.1.3. 실험장치

Fig. 1과 같은 질소역세척이 가능한 분리막 성능 실험장치는 공급탱크가 스테인레스강 316으로 25 L의 용량을 가지며, 항온 순환기(CDRC8, Daihan Co.)와 연결하여 온도를 20°C로 일정하게 유지하였다. 펌프(Procon, Standex Co.)에 의해 공급탱크로부터 분리막 모듈 안으로 원수가 유입되고, 펌프 우회관을 설치하여 분리막에서의 유량과 압력을 조절할 수 있도록 하였다. 분리막에 유입되는 유량은 유량계(RMB-85D, Dwyer)로 측정하고, 입구와 출구부에 각각 6 bar까지 측정할 수 있는 압력계를 설치하여 막 내에서 압력차를 측정하였다. 본 여과장치는 위쪽 지지체를 조정이 가능하게 설

치하여, 막모듈의 크기가 다른 경우에도 쉽게 장착하여 실험할 수 있도록 하였다[14].

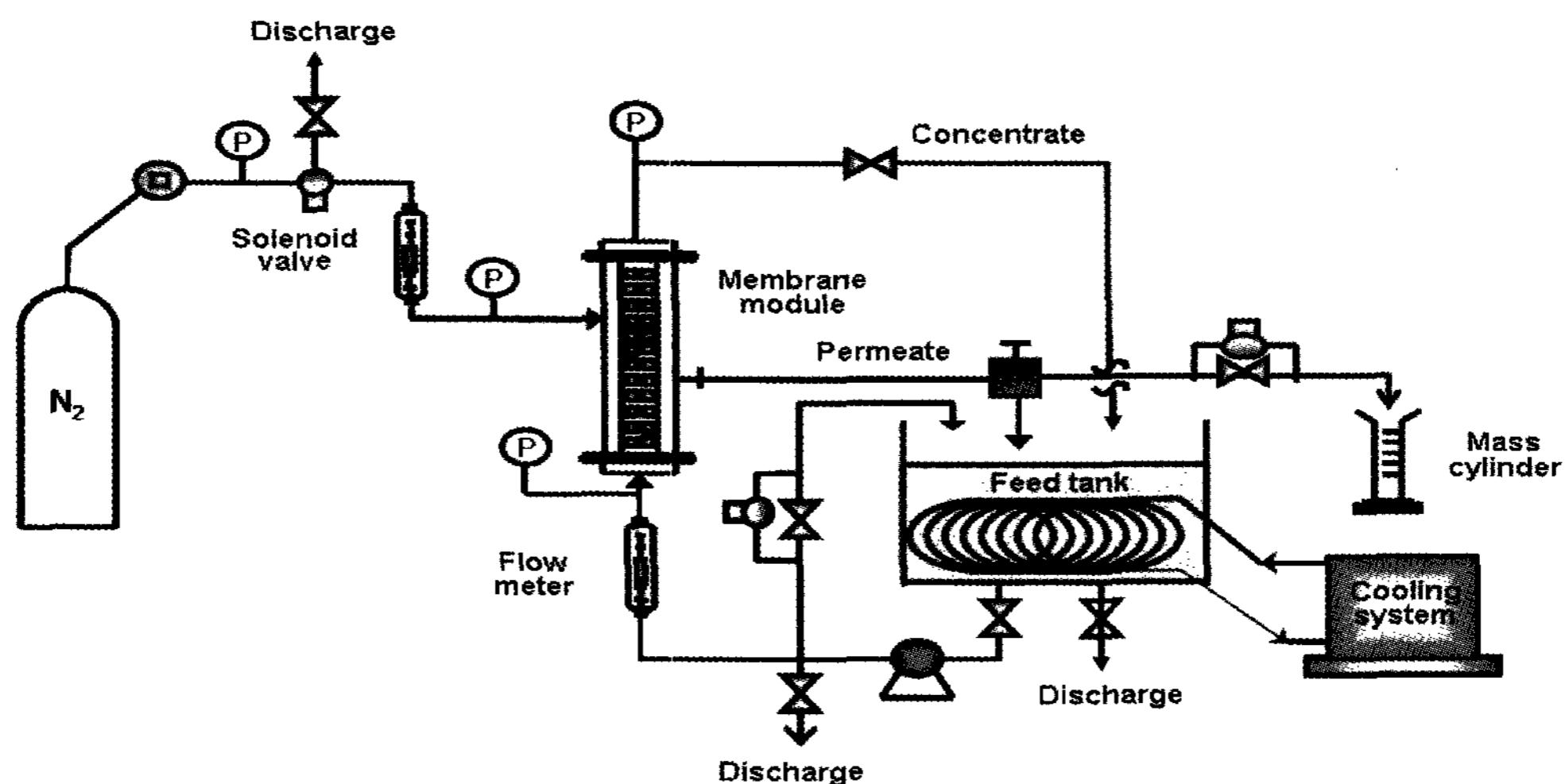
역세척 효과에 대한 실험을 위하여 투과액 배출구와 질소 투입구에 각각 솔레노이드 밸브(Solenoid valve : CKD, Japan)를 설치하였고, 막 투과압력에 관계없이 역세척 동안 막의 내부 압력을 일정하게 유지시키기 위하여 막의 우회관을 솔레노이드 밸브를 장착하였다. 이들 세 개의 솔레노이드 밸브는 모두 하나의 시간 제어계(Twin timer : Omron, Japan)에 연결 부착되어 밸브의 개·폐가 동시에 일어난다. 솔레노이드 밸브는 전원이 차단된 경우는 닫힘 상태이므로 투과액 배출구에 부착된 밸브에는 우회관을 설치하여 역세척을 하지 않을 때에는 투과액이 배출될 수 있도록 하였다. Fig. 1과 같이 역세척 시 투입되는 질소는 막 모듈의 상단부에 연결되어 있고 투과액 배출구는 막 모듈의 하단부에 설치하여 막투과가 일어나도록 하였다[14].

2.2. 운전 조건

25 L의 용량을 가지는 공급탱크에 준비된 칼슘용액 2.0 L를 채우고, SDS 농도 변화에 따른 칼슘 배제율을 알아보기 위하여 1.00, 2.00, 4.00, 8.00 및 10.00 mM 농도가 되도록 SDS를 주입하였다. SDS의 완전한 용해를 위해 교반기를 이용하여 30 min, 200 rpm으로 교반

Table 2. Characterization Data for Surfactants Employed

Surfactant	Type	Formula	MW (g/mol)	CMC (mM)	Supplier
SDS	Anionic	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	288.38	8.00 [2]	Sigma, solid

**Fig. 1.** Schematic diagram of the micellar enhanced ceramic membrane system with periodic N₂-back-flushing[14].

한 후, 막 모듈 안으로 용액을 이송하였다. 전자저울(Ohaus, GT series, USA)을 사용하여 무게를 측정하여 투과선속을 계산하였다. 또한, 모든 실험은 실온($20 \pm 1^\circ\text{C}$)에서 수행하였으며, 60 min 운전 후 분석을 위해 공급탱크와 투과수에서 시료를 채취하였다. 한편, 각각의 실험이 끝난 뒤에는 대상용액을 배수한 후, 30분 동안 증류수를 순환시키면서 분리막을 세척하였다. 그 다음 모듈에서 분리막을 탈착하여, 초기투과선속의 95% 이상으로 투과선속이 회복될 때까지 수산화나트륨 및 질산수용액으로 화학세정하고 다음 실험을 진행하였다. 한편, 화학 세정 이후에도 초기투과선속이 95% 이상 회복 불가능한 경우에는 550°C 에서 20분간 가열하여 분리막을 회복시켰다.

2.2.1. 막간압력차의 영향

본 실험에서는 준비된 1.25 mM의 칼슘 용액에 1.00, 2.00, 4.00, 8.00 및 10.00 mM의 SDS를 주입하여 각각의 TMP 조건에서 SDS 농도에 따른 칼슘 배제율(Rejection rate, %)을 알아보았다. 또한, SDS 주입 후, 분리막 공정 시 TMP 변화가 막오염(R_f) 및 무차원한 투과선속(J/J_0), 총여과부피(V_T), 칼슘 배제율에 미치는 영향을 알아보았다. TMP 변화 실험은 유량을 1.0 L/min로 일정하게 유지하면서, TMP를 0.6, 1.0, 1.4, 1.8 bar로 각각 변화시켜 가면서 실험하였다.

2.2.2. 역세척 시간의 영향

2종류의 세라믹 분리막 공정에서 막오염으로 인한 투과유속의 감소를 줄이기 위해 질소 기체로 역세척을 하면서, BT의 영향에 따른 최적운전 조건을 알아보았다. 실험은 준비된 1.25 mM의 칼슘 용액에 미셀을 형성시키기 위해 8.00 mM 농도가 되도록 SDS를 주입하였다. 또한 FT를 10분, TMP는 1.8 bar, 역세척 시 질소의 압력 2.0 bar으로 일정하게 유지하면서 BT 조건을 역세척 없을 때(NBF), 5초, 10초, 15초로 변화시키면서 전체 운전시간에 따른 R_f 및 J/J_0 , J , V_T 변화를 알아보았다.

2.2.3. 여과 시간의 영향

BT 변화 실험 결과로부터 2종류의 분리막에 대한 최적 BT 조건을 찾은 후, FT 영향을 알아보았다. 한편, 본 연구에서 언급되는 FT는 역세척 주기로서, 역세척이 수행되는 시간을 의미한다. FT 변화 실험은 FT 조건을

5분, 10분, 15분으로 각각 변화시키면서, 전체 운전시간에 따른 R_f 및 J/J_0 , J , V_T 측면에서 최적 FT 조건을 고찰하였다. 한편 TMP, 유량 및 역세척 압력은 BT 변화 실험조건과 동일하게 유지하였다.

2.3. 분석 방법

2.3.1. 얼룩 유발물질

두유 포장팩의 얼룩 유발물질의 성분을 알아보기 위하여, 포장팩 세척수로 사용하고 있는 지하수 500 mL를 1000 mL 비커에 검수하여 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 에서 6시간 건조 및 중탕시킨 후, 비커 바닥에 남은 증발잔류물을 Energy dispersive X-ray (EDX, S-4300, HITACHI, JPN) 및 X-ray diffraction (XRD, PANalytical, MPD, NLD)를 사용하여 성분을 조사하였다. 또한, 지하수 내에 존재하는 얼룩 유발물질의 농도는 Inductively Coupled Plasma (ICP, Leman PS-950, USA)를 사용하여 측정하였다.

2.3.2. 응집체의 입도분포와 크기

준비된 칼슘용액에 농도별로 SDS를 주입한 후, 형성된 응집체(aggregate)의 입도분포와 크기는 Laser Particle Size Analyzer (Mastersizer 2000, MALVERN, UK)로 측정하였다.

2.3.3. 수질 분석

공급수 및 처리수의 수질을 평가하기 위하여 칼슘 및 그 외 양이온은 ICP를 사용하여 측정하였고, 탁도는 Turbidimeter (2100N, HACH, USA)로, pH, 전기전도도 및 총용존고형물은 Multi-parameter Analyzer (C861, CONSORT, GER)를 사용하여 측정하였다.

2.3.4. SDS의 분석

음이온 계면활성제 SDS의 농도는 COD kit (HACK, USA)를 이용하여 측정하였다. COD kit에 시료를 2 mL 주입하여 2시간 동안 150°C 에서 가열한 후 상온까지 식힌 다음 DR/2010 Portable Datalogging Spectrophotometer (HACK, USA)를 이용하여 COD 농도를 측정하였다[8]. 한편, COD 실험을 통한 SDS 분석은 공급수에 계면활성제를 제외한 유기물은 거의 없으며, 용액에 존재하는 칼슘은 COD 값에 거의 영향을 미치지 않아서 SDS의 농도와 COD값이 서로 상관관계를 보였다. 따라서 SDS의 표준용액으로 COD를 측정하여 검량선

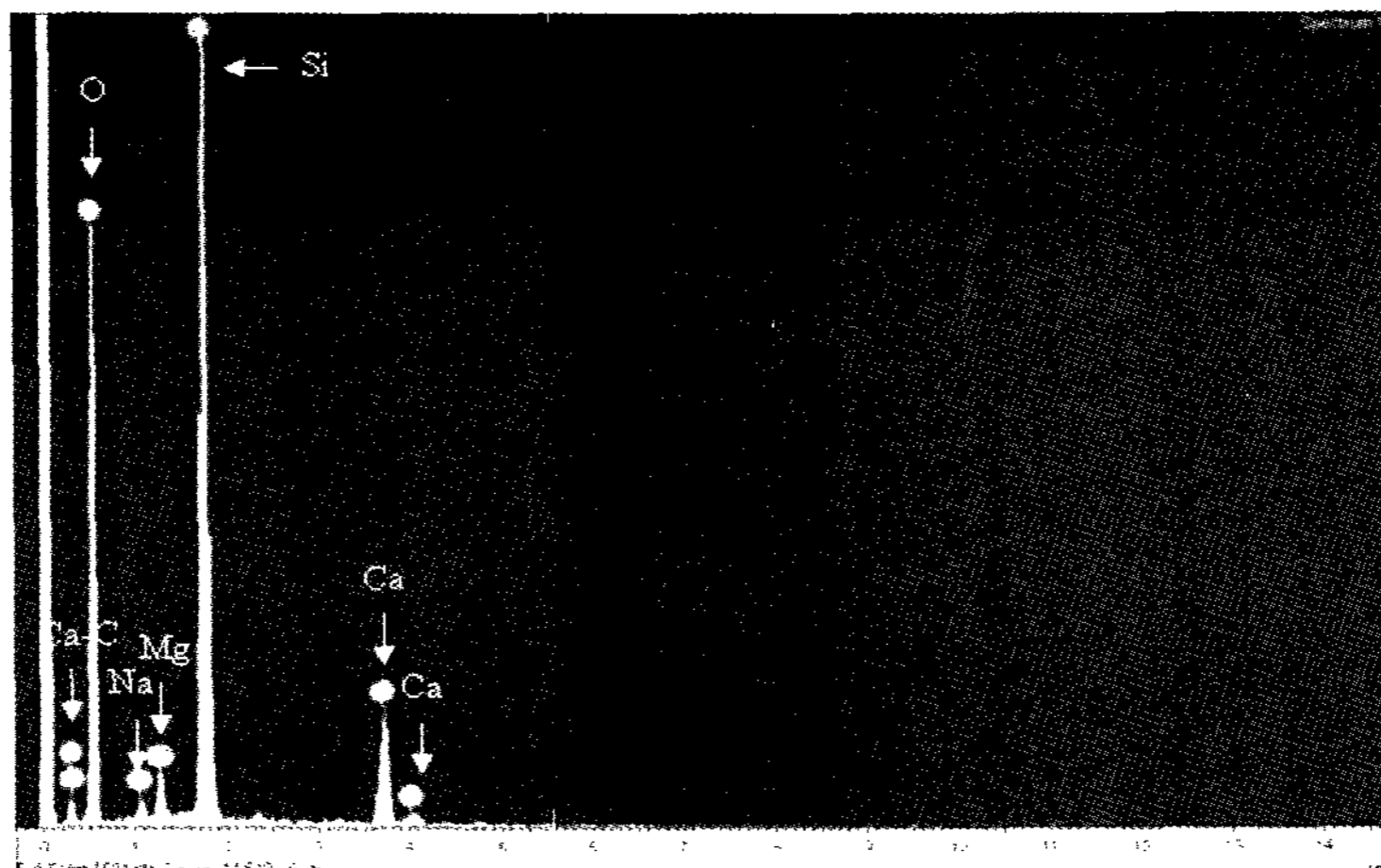


Fig 2. EDX analysis of spot materials caused on soybean milk package.

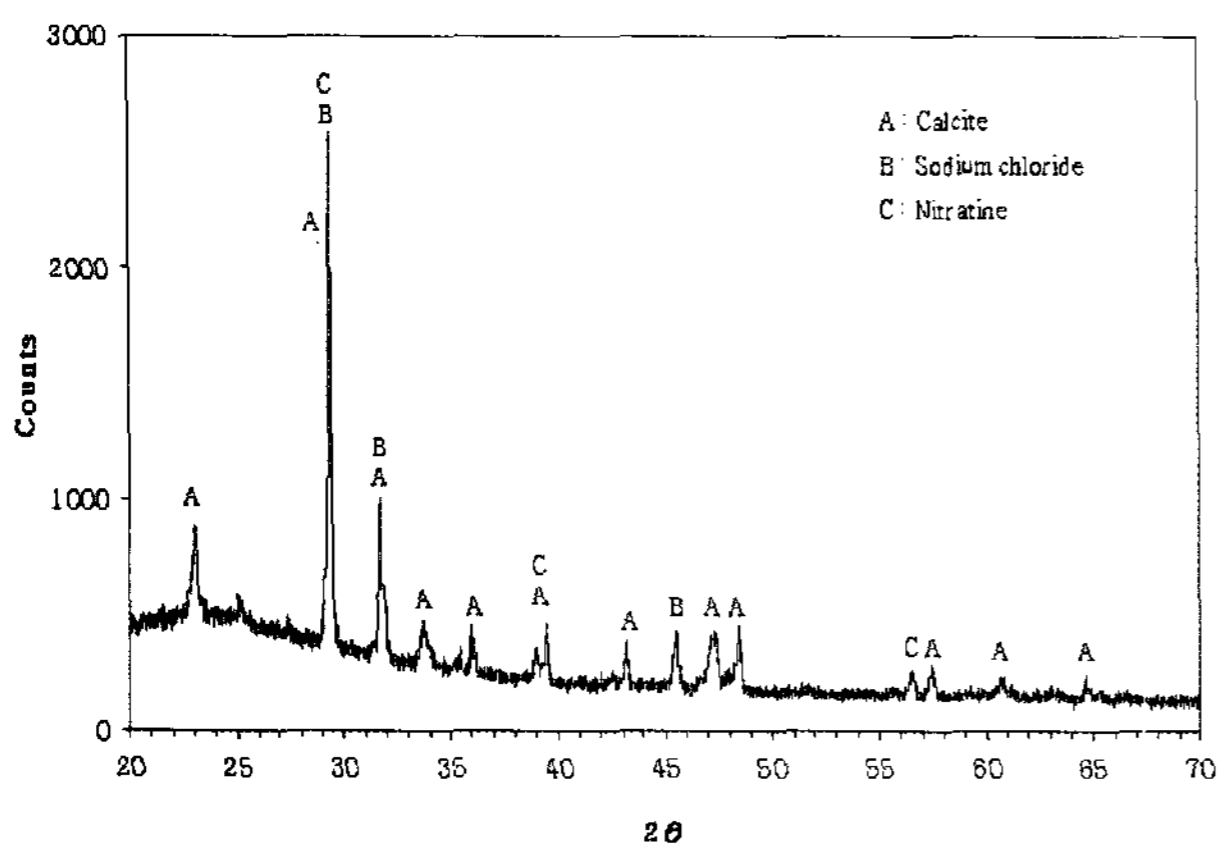


Fig. 3. XRD analysis of spot materials caused on soybean milk package.

을 구한 것이 식 (1)이다. 식 (1)을 이용하여 막분리 공정의 공급수와 처리수의 SDS 농도를 계산하였다.

$$SDS (mM) = \frac{COD (mg/L) - 2.5083}{621.51} \quad (1)$$

2.3.5. 임계미셀농도 측정

본 연구에서 사용한 SDS의 CMC 값을 문헌의 값[8]과 비교 확인하기 위해, 1.00, 2.00, 4.00, 8.00 및 10.00 mM 농도로 준비한 SDS 용액의 표면장력을 표면장력계(Surface tensionmat 21, Fisher, USA)로 측정하였다. 또한, 칼슘 이온의 존재 여부에 따라 SDS의 CMC 변화를 알아보기 위해, 1.25 mM의 칼슘용액에 SDS를 1.00 ~10.00 mM 농도로 주입한 용액의 표면장력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 얼룩 유발물질

두유 포장팩 얼룩 유발물질의 성분을 알아보기 위하여, 지하수의 증발잔류물을 EDX로 분석하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 Si, Ca, Mg, Na, O 및 C 성분이 관찰되었고, 특히 Si 성분이 주성분으로 나타났다. 또한, 각 성분의 정량적인 결과를 Table 3에 나타내었다. 그 결과, O 원소를 제외한 다른 성분들 중에서 Si 성분이 27.61%로 가장 많았고, Ca은 7.63%, C는 6.07% 순으로 조사되었다. 또한, 얼룩물질의 결정구조를 알아보기 위해 XRD로 분석하여 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과, 얼룩물질의 대부분은 Calcite (CaCO₃)의 결정상을 형성하고 있었으며, 그 밖에 Sodium chloride (NaCl), Nitratine (NaNO₃)의 결정상으로 존재하는 것을 알 수 있었다.

한편, 지하수의 증발잔류물을 XRD로 분석한 결과는 EDX의 분석결과와 조금 다른 결과였다. EDX로 분석한 결과 Si가 얼룩물질의 주성분으로 조사되었지만, XRD 분석에서는 Si 성분이 검출되지 않았다. 이는 EDX의 분석에서의 Si 성분 검출은 유리 재질의 비커 바닥에서 증발잔류물을 긁어 회수할 때, 유리성분이 같이 잔류물에 포함되어 검출된 것으로 추정되었다. 따라서 유리 재질의 비커 대신에 스테인레스 용기에 지하수 1000 mL를 검수하고, 동일한 실험방법(105~110°C, 6 시간 건조 및 중탕)으로 증발잔류물을 회수한 후, EDX 및 XRD 분석을 수행하였다. 그 결과 스테인레스 용기를 사용하여 회수한 증발잔류물 역시, 유리 재질의

Table 3. EDX Analysis of Spot Materials Caused on Soybean Milk Package

Element	C	O	Na	Mg	Si	Ca	Total
Weight (%)	6.07	56.21	0.92	1.56	27.61	7.63	100

Table 4. ICP Analysis of Groundwater Using Washing Water in a Soymilk Factory

Items	Water quality (mg/L)
Si	11.7
Ca	12.7

비커를 사용하였을 경우와 동일하게 Si가 EDX 분석에서 검출되었지만, XRD 분석에서는 검출되지 않았다. 이러한 결과로 볼 때, Si 성분은 흔히 토양에서 유발되는 것으로서, 비결정질의 고체[16]로 존재하여 XRD의 분석에서는 검출되지 않은 것으로 판단된다. 또한, 지하수를 ICP를 사용하여 Si와 Ca의 농도를 분석한 결과, Table 4에서 보는 바와 같이 Si의 농도는 11.7 mg/L, Ca의 농도는 12.7 mg/L로 Ca의 농도가 지하수에 다소 높은 농도로 존재하는 것으로 조사되었다. 따라서 EDX, XRD 및 ICP를 사용하여 지하수의 증발잔류물을 비교 분석한 결과, 본 연구에서의 두유 포장팩 얼룩물질의 주성분은 Ca으로 규명되었다.

3.2. SDS의 CMC 측정

본 연구에서 사용한 SDS의 CMC가 문헌의 값[2] 8.00 mM 인지를 확인하기 위해, 1.00, 2.00, 4.00, 8.00 및 10.00 mM 농도로 준비한 SDS 용액의 표면장력 측정결과(Only SDS)를 Fig. 4에 도시하였다. 그 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이, SDS의 농도가 증가함에 따라 표면장력은 감소하였고, 8.00 mM일 때 34.10 dyne/cm로 가장 낮았다. 그리고 SDS의 농도가 10.00 mM일 때, 표면장력은 34.25 dyne/cm로 8.00 mM보다 소폭 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과로 볼 때, 본 연구에서 사용한 SDS의 CMC는 문헌의 값 8.00 mM과 일치함을 알 수 있었다. 또한, 칼슘 이온의 존재여부에 따라 SDS의 CMC 변화를 알아보기 위해 1.25 mM의 칼슘용액에 SDS를 1.00~10.00 mM 농도로 주입한 후 표면장력의 변화(Ca+SDS)를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과, SDS의 농도가 8.00 mM일 때, 표면장력은 31.40 dyne/cm로 가장 낮았으며, SDS의 농도가 9.00 mM일 때, 표면장력은 31.45 dyne/cm로 8.00 mM보다 소폭

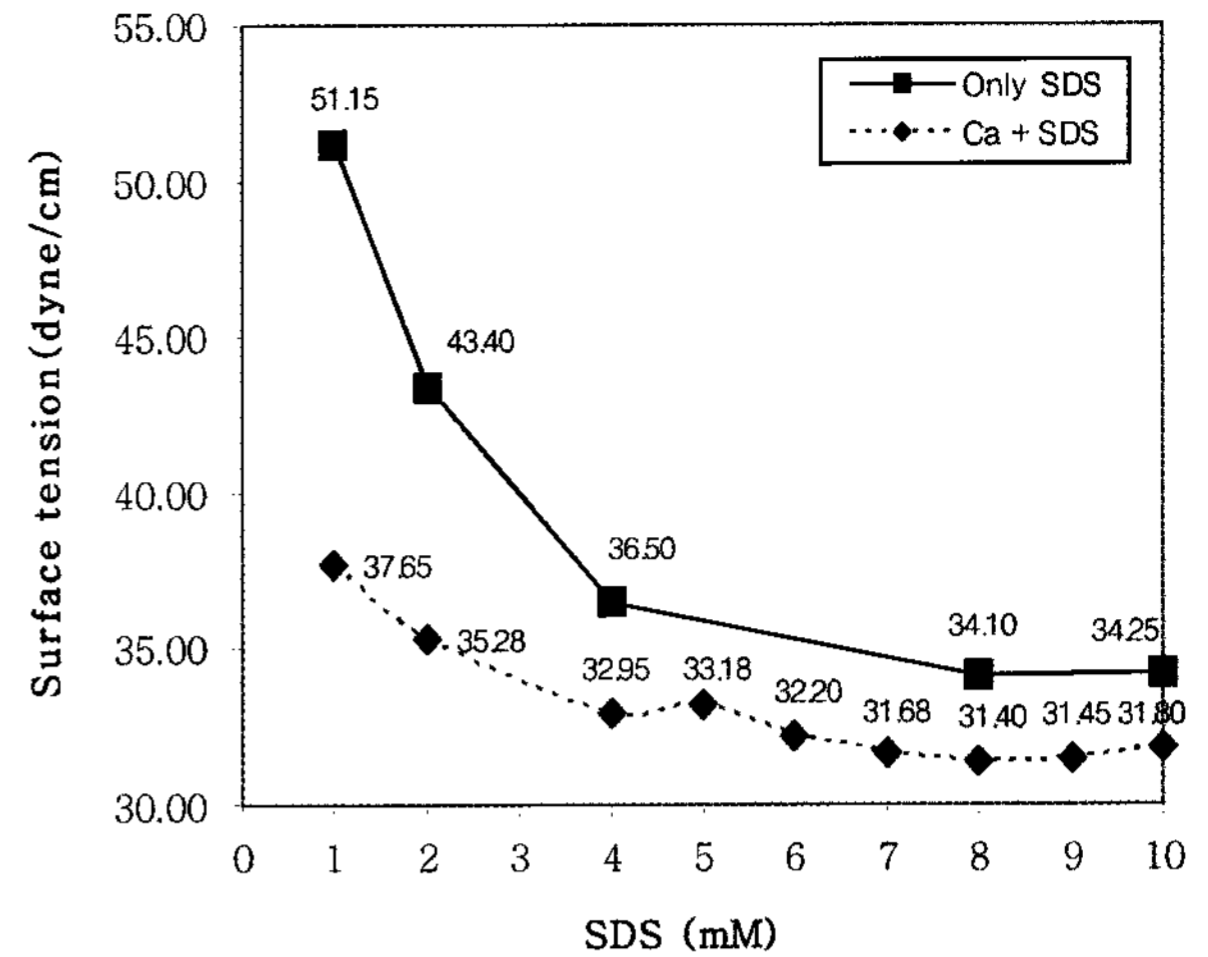


Fig. 4. Surface tension of SDS solution with and without calcium at 20°C.

증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과로 볼 때, 칼슘 이온이 존재하여도 SDS의 CMC는 칼슘 이온이 없을 때와 동일하게 8.00 mM인 것을 알 수 있었다. 따라서 본 실험조건에서, 칼슘 이온 존재할 때 칼슘 이온이 없을 때보다 표면장력은 감소하지만, 칼슘 이온의 존재 여부와 상관없이 SDS의 CMC는 일정한 것으로 판단된다.

3.3. 응집체의 입도분석 결과

음이온 계면활성제 SDS와 양이온의 칼슘 이온이 정전기적인 결합과 흡착으로 형성한 응집체(aggregate)의 입도분포와 크기를 알아보았다. 실험은 SDS 농도 변화에 따라 응집체의 변화 거동을 관찰하기 위하여 1.25 mM의 칼슘용액에 SDS를 1.00, 2.00, 4.00, 8.00 및 10.00 mM로 각각 주입하였다. 그 결과, Fig. 5에서 보는 바와 같이, SDS의 농도를 1.00, 2.00, 4.00, 8.00 및 10.00 mM로 주입하였을 때, 평균입자크기는 각각 7.78, 40.42, 88.15, 8.42 및 9.37 μm로 나타났다. 또한, 모든 조건에서 입도분포는 대체적으로 균일하였다. 한편, 응집체의 평균입자크기는 SDS의 농도가 4.00 mM까지 증가하다가, 8.00 mM 이상의 농도에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이는 미셀 형성 조건인 SDS의 농도가 8.00 mM 이상일 때, 양이온의 칼슘 이온이 음이온으로 하전된 미셀 표면에 결합 및 흡착됨으로써 미셀의 양이온 전하가 커져서 미셀 간의 반발력으로 미셀의 크기가 감소하는 것으로 판단된다[17]. 반면에 미셀 형성 조건 8.00 mM보다 낮은 SDS 농도에서도 상당히 큰 응집체를 형성하는 것을 볼 수 있었는데, 이러한 결

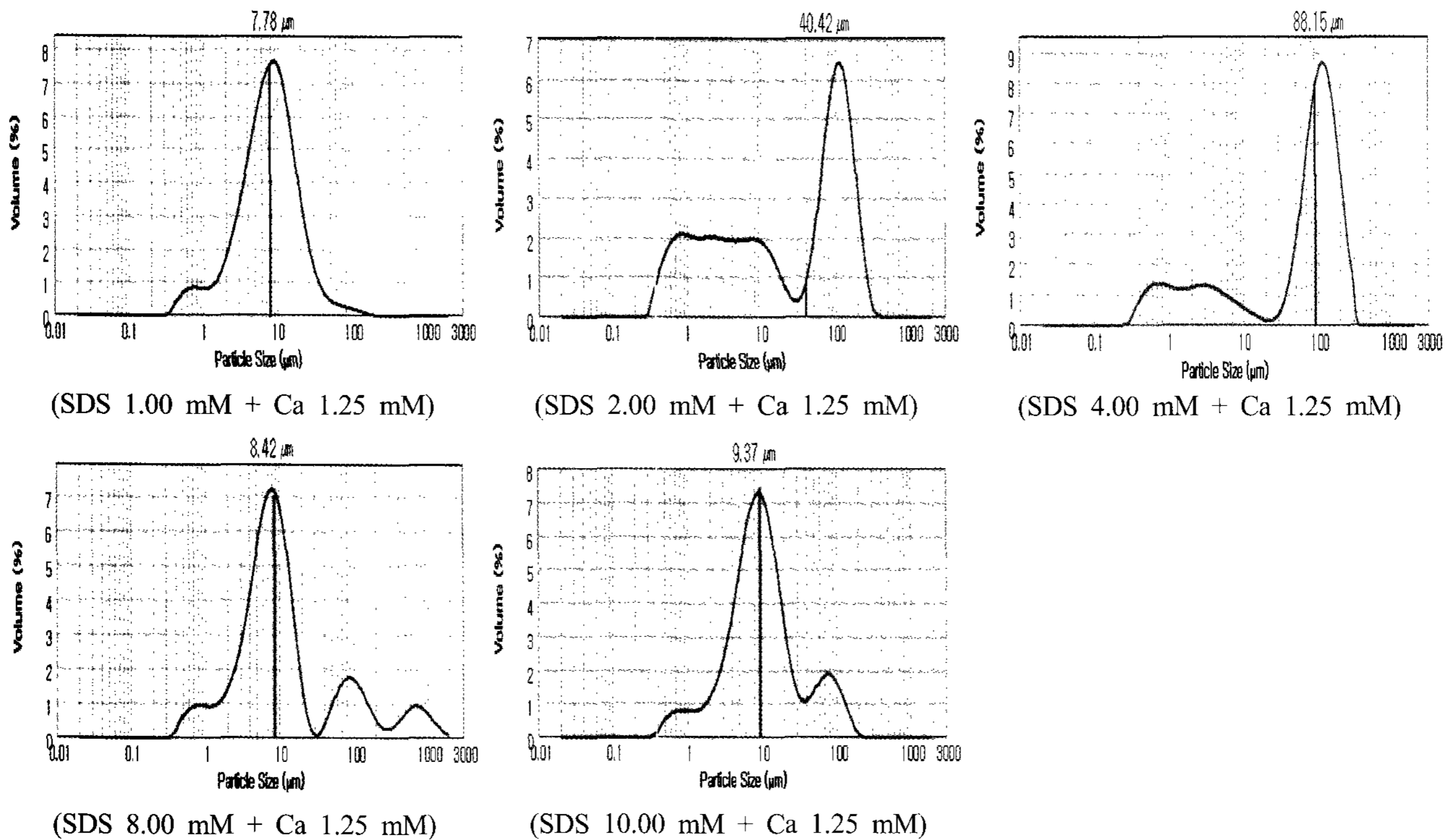


Fig. 5. Size distributions of calcium solution adding SDS.

과는 본 연구에서 사용된 SDS가 칼슘 이온과의 높은 친화도(affinity)[18]로 인하여, 칼슘 이온이 미셀을 형성하지 못한 단량체(monomer) 간에 가교(interparticle bridge) 역할을 하여 비교적 큰 응집체를 형성한 것으로 판단된다.

3.4. 운전조건의 영향

3.4.1. 막간압력차에 의한 영향

3.4.1.1. 칼슘 배제율

Fig. 6은 칼슘의 농도가 1.25 mM일 때, NCMT-6231 (평균기공 0.07 μm)과 NCMT-7231 (0.10 μm)의 세라믹 분리막에 대하여 각각의 TMP 조건에서 SDS의 농도 증가에 따른 칼슘 배제율을 나타낸 것이다. 그 결과 2종류의 분리막 모두, 본 실험의 모든 TMP 조건에서, SDS 농도가 증가함에 따라 칼슘 배제율은 증가하였다. 특히, SDS 농도가 8.00 mM일 때 99.88% 이상의 높은 제거율을 보였다. 이러한 결과는 SDS가 8.00 mM일 때, 음이온 계면활성제인 SDS의 농도가 임계미셀농도(CMC)에 이르고, 음으로 하전된 미셀 표면에 양이온의 칼슘 이온이 흡착 또는 결합하여 Fig. 5에 제시한 바와 같이 평균입자 크기 8.42 μm로, 응집체를 형성하는

것을 확인할 수 있었다. 따라서 형성된 응집체는 본 연구에서 사용한 2종류의 분리막 NCMT-6231과 NCMT-7231의 기공보다 충분히 크기 때문에, 분리막에 의해 대부분의 미셀 응집체가 배제되어 99.98% 이상의 높은 칼슘 배제율을 보인 것으로 판단된다. 한편, SDS 농도가 1.00 mM일 때, NCMT-6231 분리막에서의 칼슘 배제율은 30.70%이었고, SDS 농도가 2.00 및 4.00 mM일 때는 각각 56.40%, 87.48%로 나타났다. 또한, NCMT-7231 분리막에서의 칼슘 배제율은 SDS 농도가 1.00, 2.00 및 4.00 mM일 때 각각 31.76%, 52.84% 및 86.03%로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때, SDS의 농도가 CMC보다 낮은 농도(1.00, 2.00 및 4.00 mM)에서도 칼슘 배제율은 30.70%~87.48%로 상당량의 칼슘이 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 CMC보다 낮은 SDS의 농도에서도 분리막에 배제된 SDS가 분리막 표면에 축적되어 CMC에 도달할 수 있기 때문에 분리막 표면의 미셀에 의해 칼슘이 배제되는 것으로 판단된다. 한편, SDS의 농도가 8.00 mM보다 낮은 농도에서도 응집체를 형성하였음에도 불구하고 상대적으로 칼슘의 배제율이 낮은 이유는, 칼슘의 몰 수 당 정전기적으로 SDS와 결합할 수 있는 확률이 낮아지기 때문에 SDS와

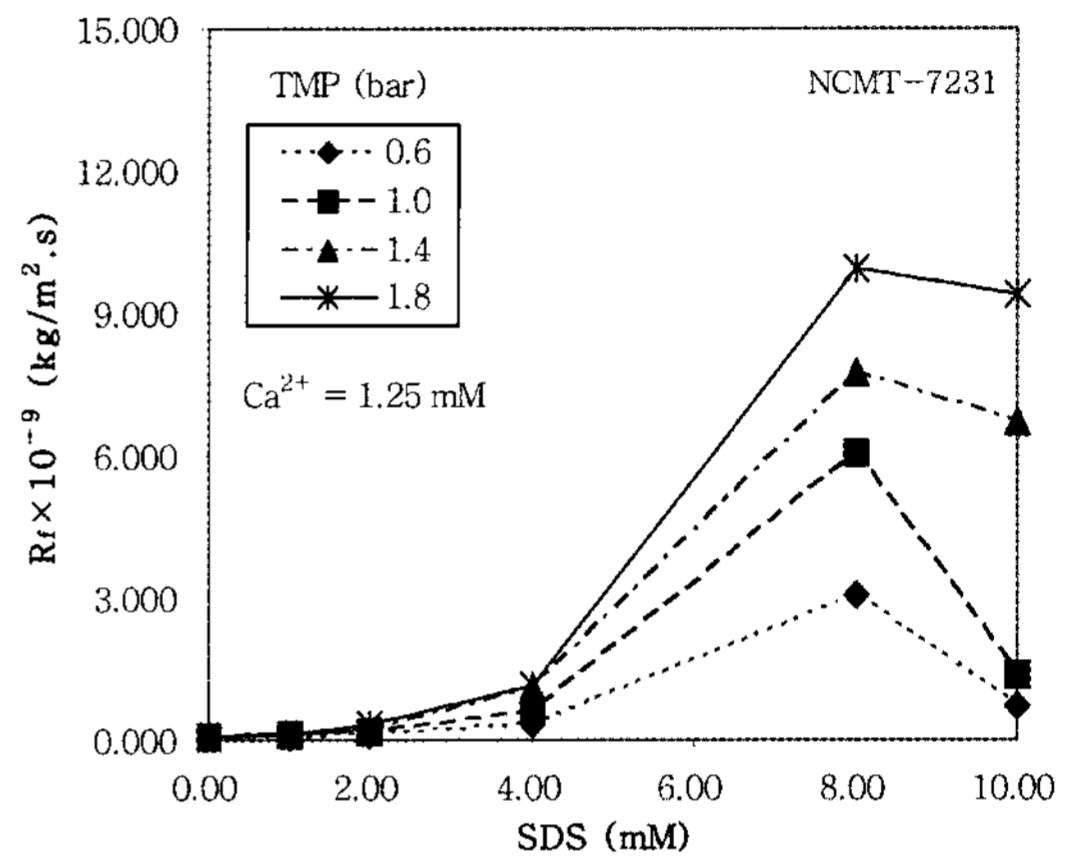
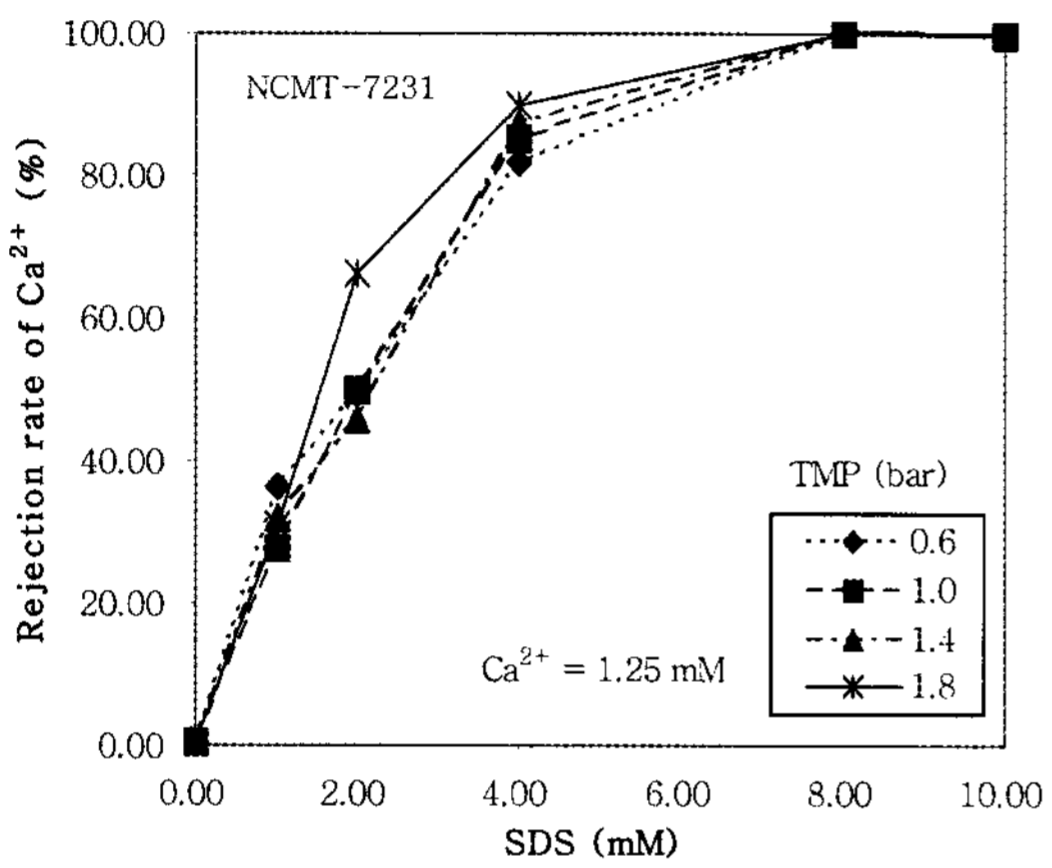
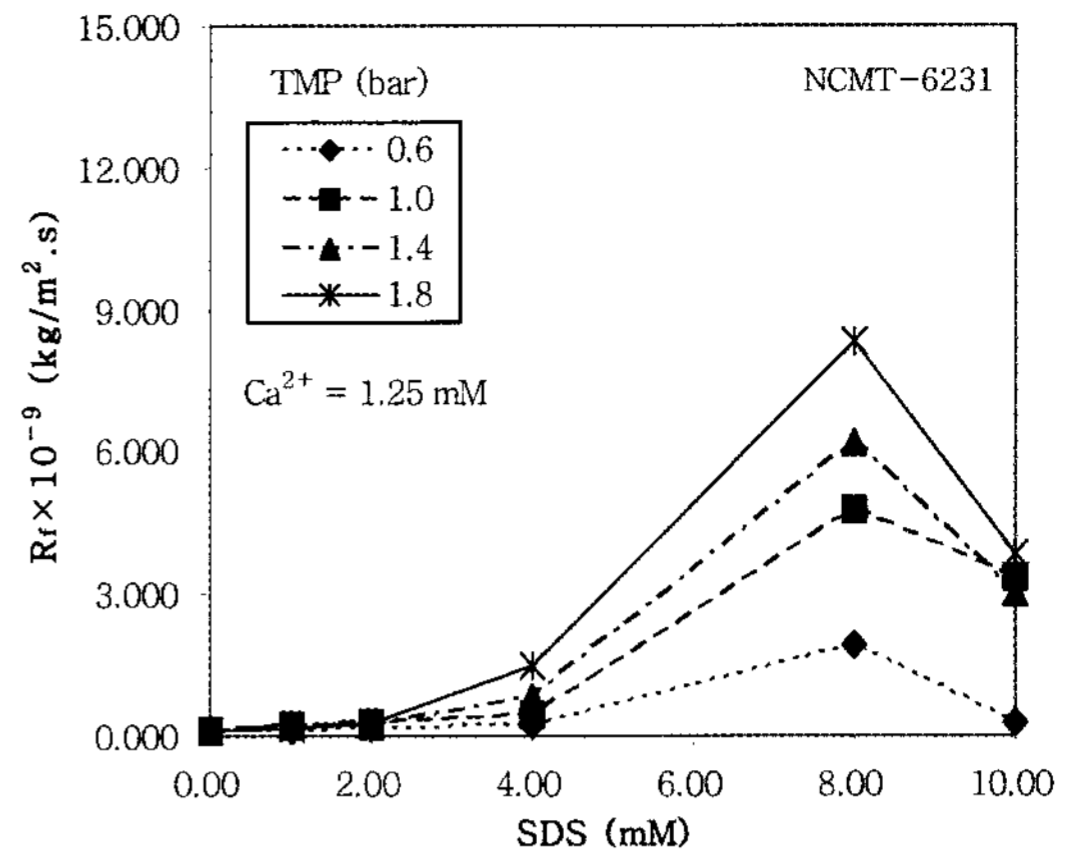
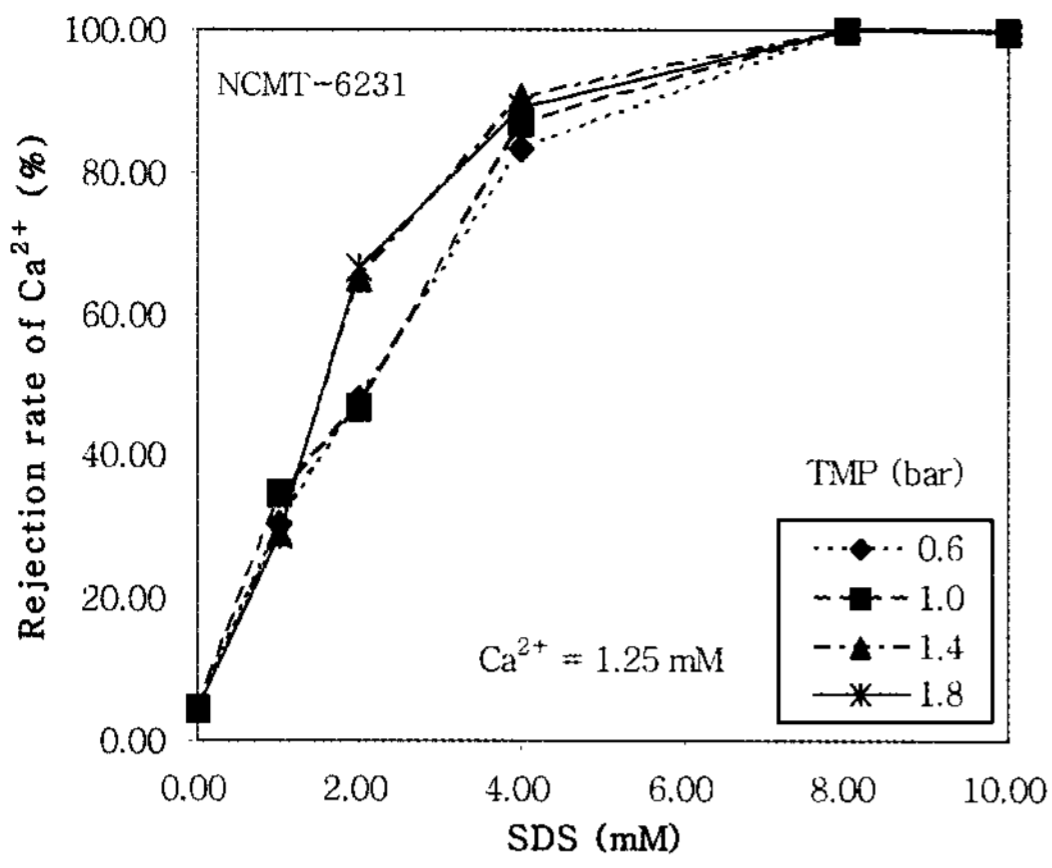


Fig. 6. Effect of SDS concentrations on the rejection rate of calcium ions with various TMP conditions.

Fig. 7. Effect of TMP on resistance of membrane fouling with various SDS concentrations.

결합하지 못한 칼슘들이 분리막을 통과한 것으로 판단된다.

한편, 2종류의 세라믹 분리막에 대하여 가장 높은 칼슘 배제율을 보인 SDS 8.00 mM 조건에서 SDS 농도를 측정하여 SDS 배제율을 계산한 결과, NCMT-6231 분리막에서는 41.55%, NCMT-7231 분리막은 44.62%에 불과했다. 이러한 결과로 볼 때, 본 연구에서 사용된 SDS는 화학 합성된 계면활성제로서, 생분해 되는 시간이 장시간 필요하므로 이로 인한 2차 오염이 유발될 수 있다. 이에 따라 Hong 등[19]은 화학 계면활성제 대신 생분해도가 높은 생계면활성제를 사용하는 방식을 보고하는 등, 다양한 방법[20,21]으로 2차 오염문제를 해결하기 위해 꾸준한 연구가 진행되고 있는 실정이다.

3.4.1.2. 분리막 공정의 여과인자 해석

1.25 mM의 칼슘 용액에 농도별로 SDS 주입 후, 세라믹 분리막으로 여과운전 시 SDS 농도 변화에 따른

TMP 변화가 여과인자 즉, 막오염에 의한 저항(R_f), 무차원한 투과선속(J/J_0) 및 투과선속(J)에 미치는 영향을 알아보았다. 이러한 여과인자들은 직렬 여과저항 모델식(Resistance-in series model)[22]을 이용하여 선행 연구 결과[14]의 방법으로 계산하였다.

Fig. 7은 TMP 변화가 R_f 에 미치는 영향을 SDS 농도에 따라 나타낸 것이다. 2종류의 분리막 모두 각각의 SDS 농도 변화 조건에서 TMP가 증가할수록 R_f 이 대부분 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 바와 같이, 분리막 공정의 운전변수 중 하나인 TMP를 증가시킬수록 공급수 내의 응집체가 분리막 표면으로 빠르게 확산되어, 분리막 표면에 쌓인 응질이 높은 압력으로 인해 압밀화되면서 농도분극 현상이 심화되어 R_f 이 증가된 것으로 판단된다. 또한, SDS의 농도가 8.00 mM일 때, 가장 높은 R_f 을 나타내었다. 이는 SDS 농도가 8.00 mM일 때, 형성된 미셀 표면에 칼슘 이온이 흡착 및 결합되어 비교적 큰 응집체가 형

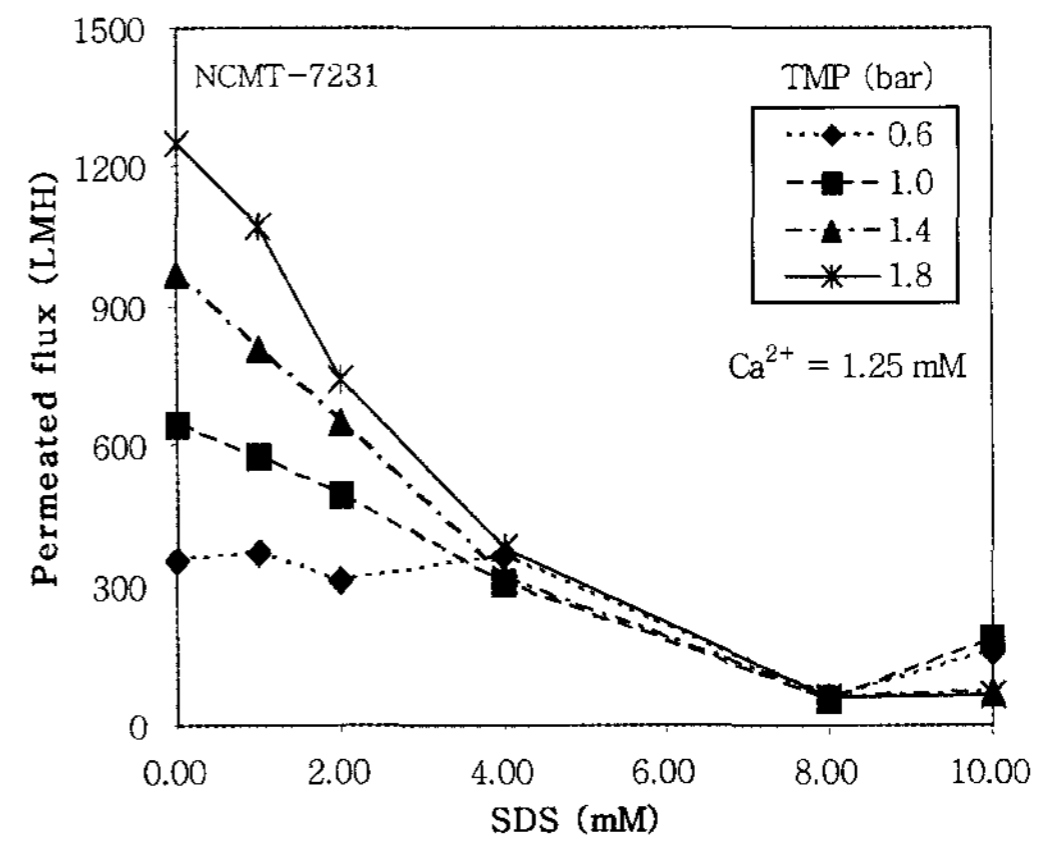
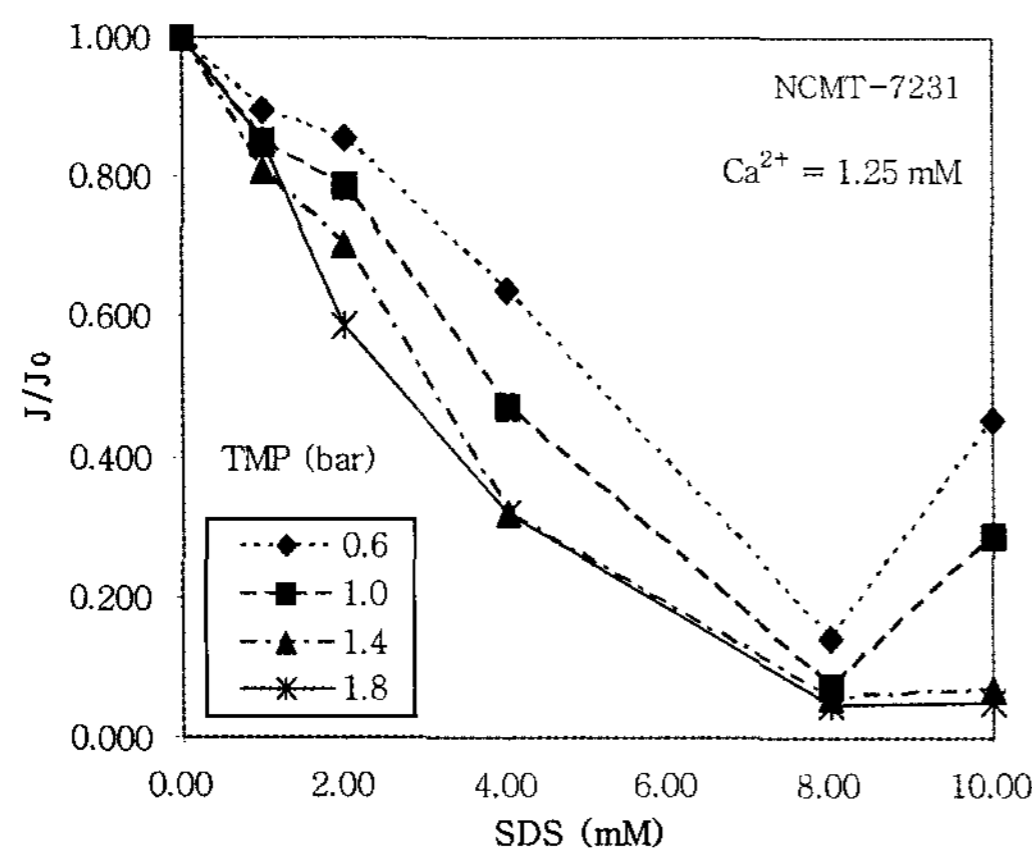
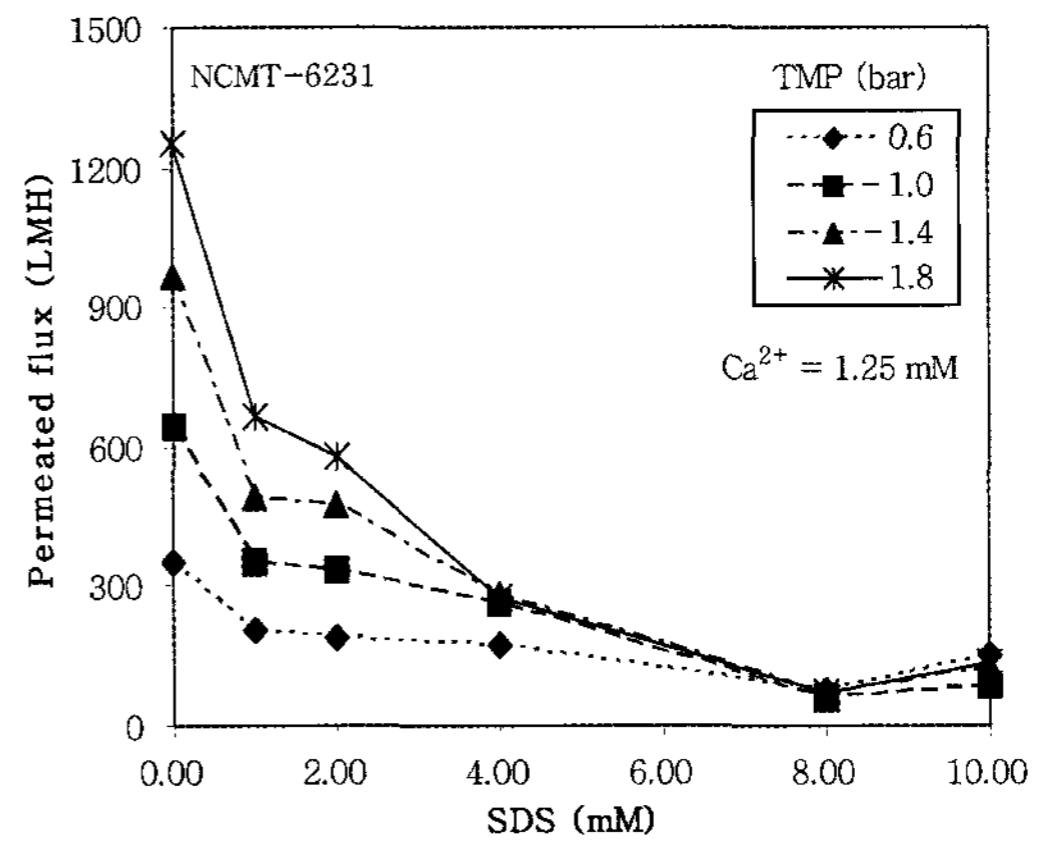
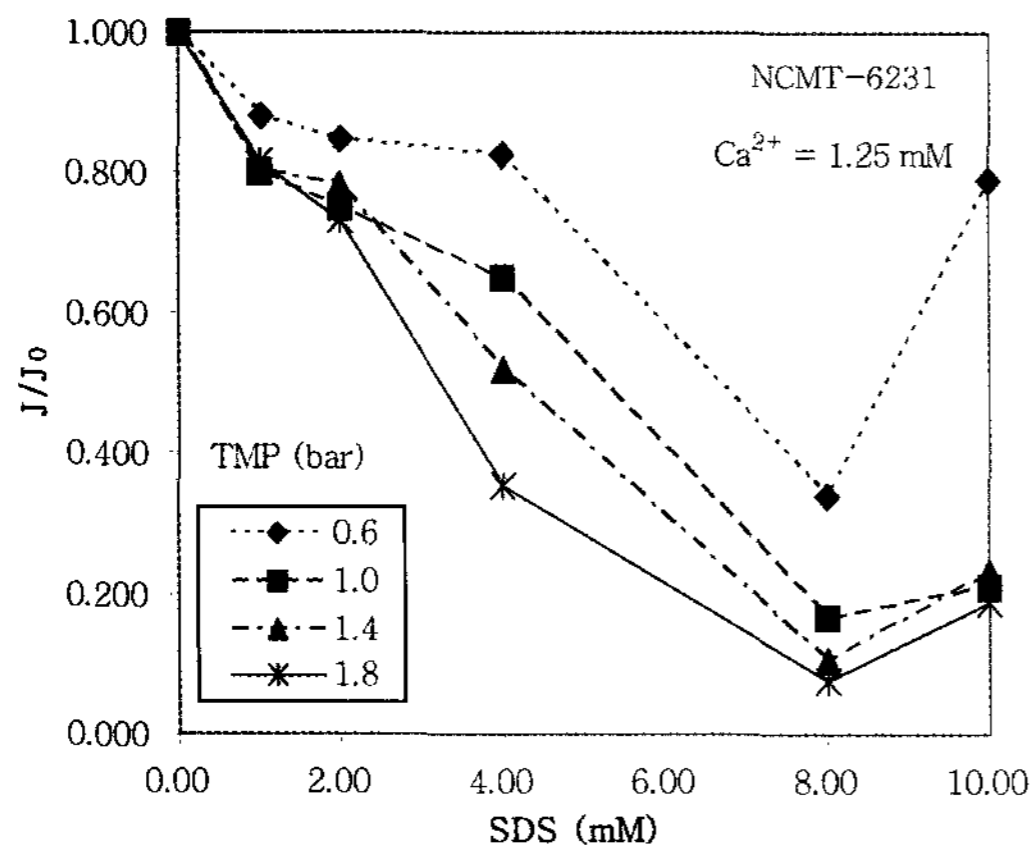


Fig. 8. Effect of TMP on dimensionless permeate flux with various SDS concentrations.

Fig. 9. Effect of TMP on permeate flux with various SDS concentrations.

성됨으로써 분리막 공정으로 운전 시, 분리막 표면에 배제되어 상대적으로 두꺼운 케이크층을 형성하여 높은 R_f 를 나타낸 것으로 판단된다. 한편, 2종류의 분리막 모두 SDS의 농도가 10.00 mM일 때는 8.00 mM보다 상대적으로 낮은 R_f 를 보였다. 이러한 결과는 양현수 등[23]이 미셀 형성을 이용한 한외여과막에서 Co와 Mg 이온을 대상으로 실험한 결과와 동일한 결과이다. 그들이 언급한 바와 같이, 계면활성제의 농도가 증가하면서 미셀의 모양이 타원형에서 막대모양으로 변하여[23], 미셀이 쉽게 분리막을 통과하여 케이크 형성이 활발하게 이루어지지 않아, 상대적으로 낮은 R_f 를 보인 것으로 판단된다.

Fig. 8은 2종류의 세라믹 분리막에 대하여 TMP 변화가 J/J_0 에 미치는 영향을 SDS 농도에 따라 나타낸 것이다. Fig. 8에서 보는 바와 같이, TMP가 낮을수록 J/J_0 이 높게 유지되는 반면에, 높은 TMP일수록 SDS 농도에 따른 J/J_0 이 급격히 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 이

는 TMP가 증가할수록 앞에서 언급한 바와 같이, 막오염이 급격하게 발생하여 초기투과선속에 대한 상대적인 투과선속 J/J_0 가 뚜렷하게 감소한 것을 알 수 있었다. 또한, SDS의 농도가 8.00 mM까지 증가할수록 J/J_0 는 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 SDS의 농도가 증가할수록 분리막에 의해 배제되는 응집체의 양이 상대적으로 많아지기 때문에, 이러한 많은 양의 응집체는 분리막 표면에 축적되어 농도분극 현상을 심화시켜 J/J_0 를 급격히 감소시키는 것으로 판단된다. 한편, SDS의 농도가 10.00 mM 일 때 8.00 mM보다 J/J_0 가 다소 증가하는 것을 볼 수 있었는데, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 공급액의 계면활성제 농도가 크고 미셀이 형성되었을 때에 미셀의 모양이 타원형에서 막대모양으로 변하여[23] 케이크 저항이 감소하게 되어 J/J_0 가 다소 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 9는 TMP 변화가 투과선속에 미치는 영향을 SDS 농도에 따라 나타낸 것이다. 그 결과, SDS의 농도

가 비교적 낮은 1.00 mM과 2.00 mM 조건에서는 TMP가 증가할수록 구동력의 증가로 인하여 투과선속이 증가하는 경향을 보였지만, SDS의 농도가 4.00 mM 이상에서는 TMP가 증가할수록 투과선속이 급격히 감소하면서, TMP 변화 조건에도 불구하고 투과선속이 거의 일정한 값을 유지하였다. 이러한 결과는, SDS의 농도가 4.00 mM 이상에서는 분리막에 배제되는 응집체의 양이 상대적으로 많아지면서, TMP 증가 시 높은 압력에 의해 압밀화 되면서 막오염 현상이 심화되어 투과선속이 급격히 감소한 것으로 판단된다.

한편, SDS의 농도에 따른 TMP 변화가 총여과부피(V_T), 100분 후 막오염의 저항($R_{f,100}$), 초기투과선속(J_0), 100분 후 투과선속(J_{100}) 및 막자체의 저항(R_m)에 대한 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 보는 바와 같이, 각각의 SDS 농도 변화 조건에서 TMP가 증가할수록 2종류의 분리막의 V_T 및 $R_{f,100}$, J_0 및 J_{100} 값은 대체적으로 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이, TMP가 높을수록 분리막 표면에 쌓인 응집체들이 높은 압력에 의해 압밀화 되면서 농도분극 현상이 심화되어 R_f 가 빠르게 진행되지만, 구동력의 증가로 인해 J_0 , J_{100} 및 V_T 값 역시 증가하는 것으로 판단된다. 다만, 두 분리막 모두 SDS의 농도가 8.00 mM과 10.00 mM 조건에서의 J_{100} 값은 조금 다른 결과를 보였다. 즉, 1.00, 2.00 및 4.00 mM 농도에서는 TMP가 증가하면서 J_{100} 값 역시 증가하였지만, 8.00 mM과 10.00 mM 농도에서는 TMP가 증가하면서 J_{100} 값이 대체적으로 일정한 경향을 보이지 않고 있다. 이 결과는 SDS의 농도가 8.00 mM 이상일 때, 미셀이 형성된 후 칼슘이온과 미셀들이 흡착 및 결합하여 비교적 큰 응집체를 형성한다. 이 조건에서 분리막 공정으로 운전 시 분리막 표면에 배제되어 상대적으로 두꺼운 케이크층을 생성하기 때문에, TMP가 증가할수록 급격하게 케이크가 형성되어 큰 $R_{f,100}$ 값을 보이고 대체적으로 J_{100} 값이 큰 변화가 없는 것으로 판단된다. 또한, 두 분리막 모두, SDS의 농도가 1.00 mM보다 높은 농도에서는 TMP가 증가할수록 $R_{f,100}$ 값이 증가하였지만, 1.00 mM 조건의 경우에는 TMP 변화에 대한 큰 영향이 없었다. 이러한 결과는, SDS의 농도가 상대적으로 낮기 때문에 계면활성제의 단량체와 칼슘 이온의 결합으로 형성된 응집체가 불완전하게 형성되면서, 분리막 표면에 충분한 케이크층을 형성하지 못하여 TMP 변화조건에 대한 큰 영향은 없는 것으로 판단된다.

한편, 직렬 여과저항 모델식[22]을 이용하여 순수 투과량으로 분리막 자체의 고유저항 R_m 값을 구할 수 있었다. 그 결과 Table 5에서 보는 바와 같이, NCMT-6231 분리막의 경우 평균 R_m 값은 $0.76 \times 10^9 \text{ kg/m}^2\text{s}$ 이었고, NCMT-7231 분리막의 경우 $0.49 \times 10^9 \text{ kg/m}^2\text{s}$ 로 구할 수 있었다. 이러한 R_m 값은 분리막의 초기 특성을 결정하는 중요한 인자가 되며, 분리막의 기공 크기, 두께, 재질, 구조 등의 분리막 자체의 특성에 의해서 결정된다. 따라서 순수 투과량을 측정하여 각 분리막의 R_m 값이 동일한 것을 확인한 후 분리막 여과실험을 진행하였다.

3.4.2. 역세척 시간의 영향

SDS의 CMC 농도인 8.00 mM 조건에서 막오염을 억제하기 위해 질소 역세척을 수행하였다. 이러한 실험 결과로부터, BT 변화가 R_f 에 미치는 영향을 운전시간에 따라 Fig. 10에 도시하였다. Fig. 10에서 보는 바와 같이, 2종류의 세라믹 분리막 모두 역세척 없을 때 (NBF), R_f 가 급속하게 증가하는 것을 이미 3.4.1.절에서 확인할 수 있었다. 이는 SDS가 임계미셀농도(CMC)에서 미셀 표면에 칼슘 이온이 결합 및 흡착되어 생긴 응집체가 분리막에 의해 배제되어 운전초기에 농도분극 현상과, 그 후 분리막 표면에 두꺼운 케이크층을 형성하여 R_f 가 지속적으로 증가되는 것으로 해석한 바 있다. 그러나 질소 역세척을 수행하여, BT의 조건을 5초, 10초, 15초로 변화시킨 결과, 100분 운전하는 동안 2종류의 분리막 모두 NBF보다 R_f 값이 뚜렷하게 감소하였다. 이러한 결과는 질소 역세척 수행으로 운전초기에 발생하는 농도분극 현상 및 그에 따른 막오염을 상당히 감소시킨 것으로 판단된다. 특히, NCMT-6231 분리막 경우에는 BT = 10초, NCMT-7231 분리막은 BT = 15초일 때 가장 낮은 R_f 를 유지할 수 있었다. 이러한 결과로부터 질소 역세척의 효과를 증명할 수 있었으며, 분리막의 기공 크기에 따라 최적 역세척 시간이 존재하는 것을 입증할 수 있었다.

Fig. 11은 2종류의 세라믹 분리막에 대하여 BT 변화가 J/J_0 에 미치는 영향을 운전시간에 따라 나타낸 것이다. 그 결과, 2종류의 분리막 모두 NBF보다 역세척 수행 시 J/J_0 가 높게 유지되는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 역세척 수행 시, 형성된 응집체가 분리막 표면에 쌓여 압밀화 되기 전에 탈착시킴으로써, 응집체가 분리막 표면에 쌓일 기회를 감소시켜 막오염이 상대적으로

Table 5. Effect of TMP on Filtration Factors with Various SDS Concentrations at Ca = 1.25 mM

Membranes	Experimental conditions		Filtration factors				
	SDS (mM)	TMP	$V_T \times 10^4$ (m ³)	$R_{f,100} \times 10^{-9}$ (kg/m ² · s)	$J_0 \times 10^5$ (m/s)	$J_{100} \times 10^5$ (m/s)	$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m ² · s)
NCMT 6231	1.00	0.6	21.79	0.21	6.47	5.26	0.79
		1.0	38.54	0.33	12.16	8.62	0.75
		1.4	52.44	0.29	16.92	12.51	0.76
		1.8	70.74	0.24	22.60	17.33	0.77
	2.00	0.6	20.32	0.27	6.27	4.86	0.74
		1.0	36.68	0.32	12.38	8.82	0.74
		1.4	51.80	0.30	16.79	12.24	0.81
		1.8	63.85	0.36	22.00	15.12	0.78
	4.00	0.6	18.79	0.27	5.84	4.60	0.80
		1.0	30.15	0.74	11.32	6.10	0.73
		1.4	33.70	1.44	15.10	5.85	0.80
		1.8	36.70	1.90	21.39	6.47	0.75
	8.00	0.6	10.56	3.56	6.00	1.29	0.78
		1.0	10.59	7.21	10.21	0.24	0.68
		1.4	14.60	9.31	18.81	1.37	0.73
		1.8	15.89	12.66	26.49	1.32	0.66
	10.00	0.6	16.67	0.63	5.38	3.41	0.79
		1.0	14.28	5.37	11.18	1.57	0.70
		1.4	21.06	4.86	15.24	2.38	0.76
		1.8	24.34	5.43	19.75	2.79	0.79
NCMT 7231	1.00	0.6	26.49	0.09	10.31	8.91	0.50
		1.0	46.55	0.11	18.76	15.62	0.50
		1.4	65.57	0.14	27.73	21.63	0.49
		1.8	86.21	0.11	35.01	28.73	0.50
	2.00	0.6	21.72	0.17	8.78	7.00	0.53
		1.0	39.76	0.22	17.31	12.53	0.52
		1.4	54.66	0.27	25.67	17.04	0.50
		1.8	64.34	0.39	35.11	19.67	0.50
	4.00	0.6	20.54	0.48	10.43	5.61	0.50
		1.0	28.98	0.82	17.92	7.17	0.50
		1.4	33.13	1.45	27.40	7.05	0.49
		1.8	39.64	1.45	33.18	8.90	0.50
	8.00	0.6	7.92	3.84	11.78	1.36	0.47
		1.0	8.34	7.14	20.60	1.29	0.47
		1.4	9.79	9.34	28.45	1.40	0.46
		1.8	10.33	12.41	37.02	1.37	0.48
	10.00	0.6	15.82	1.27	9.79	3.15	0.48
		1.0	21.60	2.25	17.90	3.51	0.49
		1.4	11.58	8.00	26.88	1.62	0.49
		1.8	13.11	13.16	34.73	1.29	0.50

로 덜 일어나 J/J_0 가 높게 유지되는 것으로 판단된다.

Fig. 12는 분리막에 대하여 BT 변화가 투과선속에 미치는 영향을 운전시간에 따라 나타낸 것이다. Fig. 10에서 보는 바와 같이, BT를 변화하였을 경우 NCMT-6231 분리막의 경우 BT = 10초, NCMT-7231 분리막은

BT = 15초일 때 가장 높은 투과선속을 유지하였다.

한편, V_T 및 $R_{f,100}$, J_0 , J_{100} , R_m 을 정리한 Table 6에서 보는 바와 같이, 가장 높은 J 값을 유지하는 BT의 조건에서 2종류의 분리막 모두 최소 $R_{f,100}$ 을 보였으며, 최대 V_T 를 나타내어 가장 많은 처리수를 얻을 수 있었다. 이

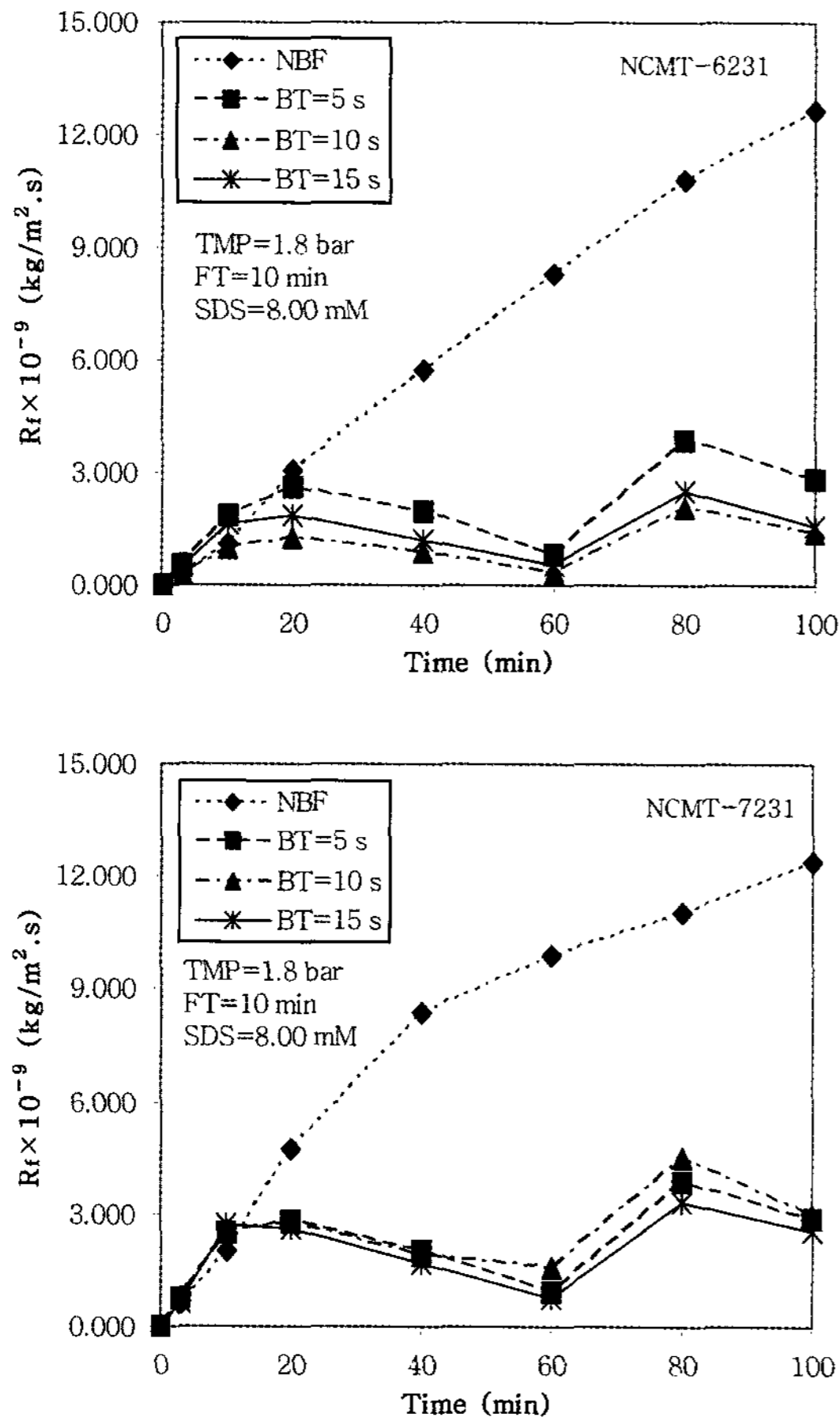


Fig. 10. Effect of N_2 -back-flushing time on resistance of membrane fouling for NCMT-6231 and NCMT-7231 membranes at SDS = 8.00 mM.

결과로 볼 때, NCMT-6231의 최적 역세척 시간은 10초이고, NCMT-7231 분리막에서는 15초임을 알 수 있었다. 그러나 NCMT-7231 분리막의 경우, BT = 15초의 V_T 값이 BT = 5초의 V_T 값과 거의 유사하게 나타나서, FT 변화 실험과 실제 지하수를 대상으로 한 실험에서 에너지 저감을 위해, BT = 5초를 최적 역세척 조건으로 선정하였다. 또한, 2종류의 분리막 모두 최적 BT의 조건에서 역세척을 수행하지 않았을 때(NBF)보다 운전 시간 100분일 때 투과선속 증가율은 NCMT-6231 분리막의 경우 83.49%, NCMT-7231 분리막에서는 76.38%로 높은 증가율을 보였다.

한편, 두 분리막 모두 J_0 값은 NBF일 때와 역세척을 수행한 모든 BT 조건에서 대체적으로 일정한 값을 보이고 있다. 이러한 결과는, 모든 BT 변화 실험에서 분리막 공정의 운전변수 중 하나인 구동력 TMP를 1.8 bar로 동일하게 운전하였기 때문에, 초기투과선속 J_0 는

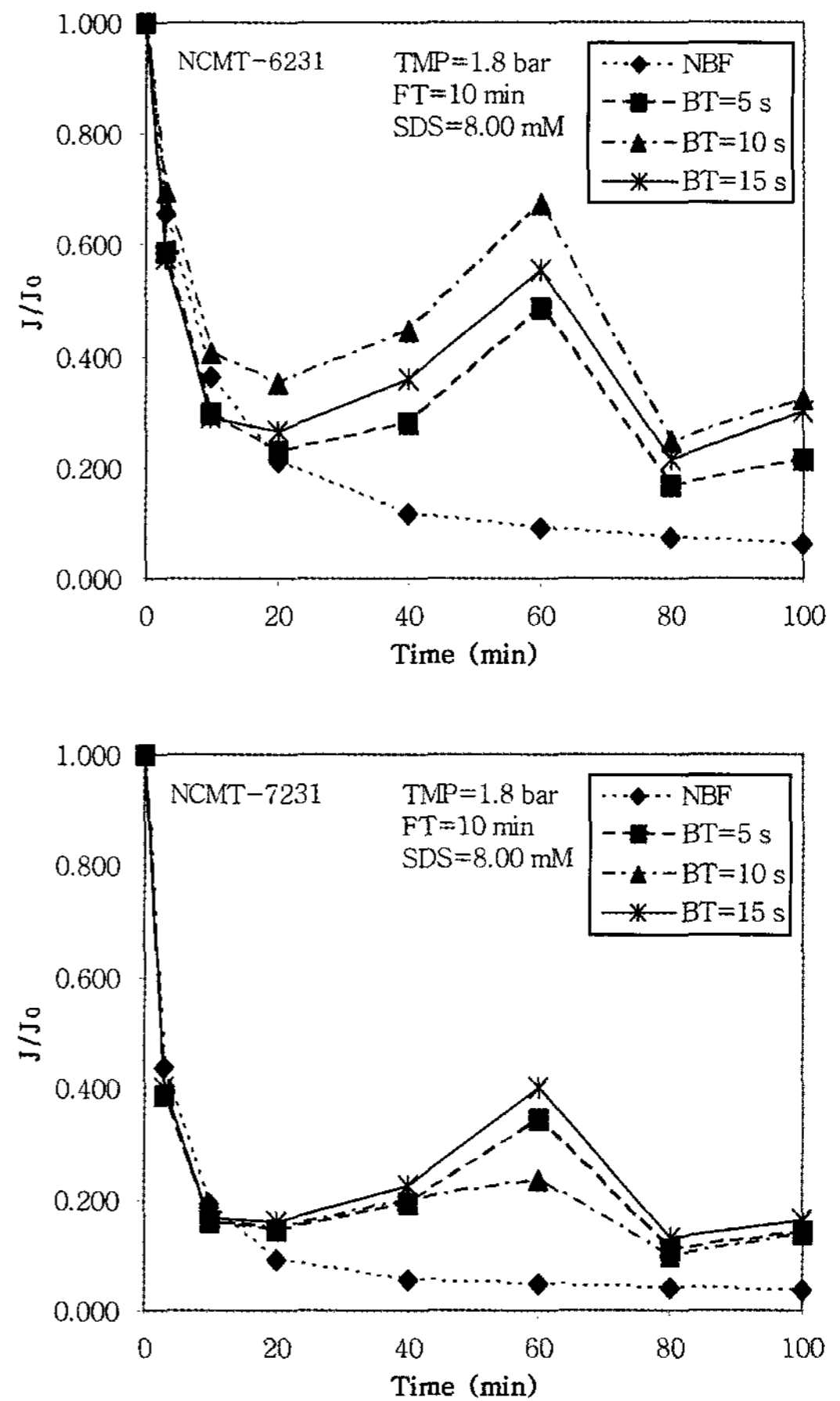


Fig. 11. Effect of N_2 -back-flushing time on dimensionless permeate flux for NCMT-6231 and NCMT-7231 membranes at SDS = 8.00 mM.

대체적으로 일정한 값을 보인 것으로 판단된다. 하지만, J_{100} 의 결과를 볼 때, NCMT-7231 분리막의 경우 BT 변화에도 불구하고 대체적으로 일정한 J_{100} 값을 보이고 있지만, NCMT-6231 분리막의 경우 J_{100} 값은 BT 변화에 따라 비교적 큰 차이를 볼 수 있다. 이러한 결과로 볼 때, 본 실험조건에서 기공 크기가 상대적으로 작은 NCMT-6231 ($0.07 \mu m$) 분리막에서 질소 역세척 시간(BT)이 막오염과 투과선속에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

3.4.3. 여과 시간의 영향

분리막 공정 시 가장 큰 문제점인 막오염과 농도분극으로 인한 투과유속의 감소를 줄이기 위해 질소를 이용하여 주기적으로 역세척을 수행하였다. 따라서 본 실험에서 여과 시간 즉, 역세척 주기에 의한 영향을 살펴보기 위하여, V_T 및 $R_{f,100}$, J_0 , J_{100} , R_m 측면에서 고찰하였

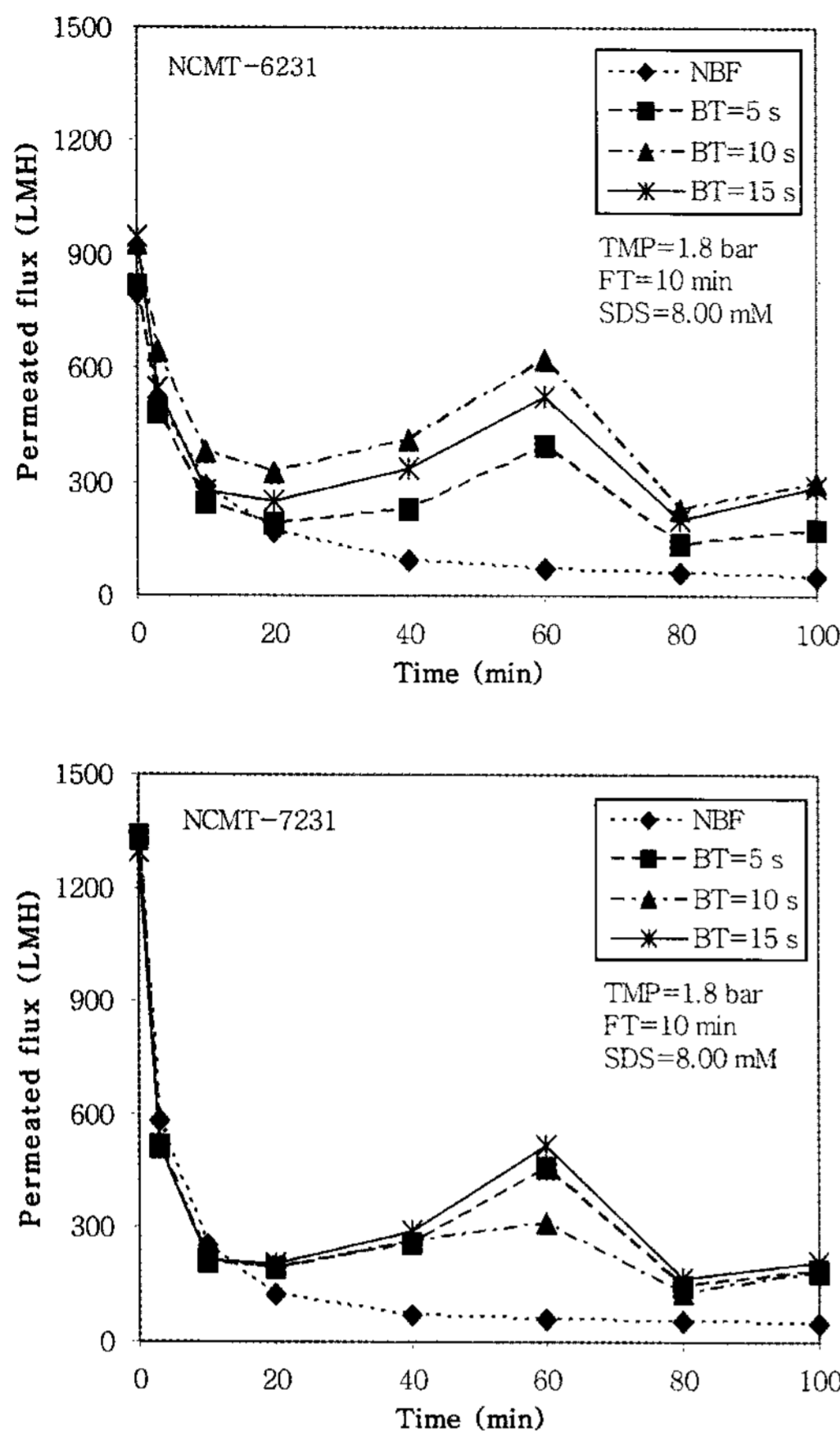


Fig. 12. Effect of N₂-back-flushing time on permeate flux for NCMT-6231 and NCMT-7231 membranes at SDS = 8.00 mM.

다. FT 변화 실험은 FT 조건을 5분, 10분, 15분으로 각각 변화시키면서 최적 FT 조건을 고찰하였다. 또한 TMP 및 유량, 역세척 압력은 BT 변화 실험조건과 동일하게 유지하였고, BT 조건은 BT 변화 실험을 통하여 얻은 최적 BT 조건으로 NCMT-6231 분리막의 경우 BT = 10초로 설정하였다. 한편, NCMT-7231 분리막에서는 BT = 15초일 때 최적 BT 조건이었지만, BT = 5초일 때와 R_f 및 J/J₀, J, V_T, R_m의 측면에서 큰 차이가 없어서 역세척 시간이 비교적 짧은 BT = 5초로 설정하였다.

Fig. 13은 FT 변화가 R_f에 미치는 영향을 운전시간에 따라 나타낸 것이다. 두 분리막 모두 본 실험조건 중 짧은 FT에 해당되는 FT = 5분일 때, 가장 낮은 R_f값을 보였다. 이러한 결과는 FT가 짧을수록 역세척을 자주하여 분리막 표면에 용질이 쌓여 압밀화 되기 전에 용질을 탈착시키고, 분리막 표면에 용질이 쌓일 기회를 감소시켜 막오염이 둔화되는 것으로 판단된다.

Table 6. Effect of BT on Filtration Factors at SDS = 8.00 mM and Ca = 1.25 mM

BT (sec)	Membranes	NBF ^a	5	10	15
V _T ×10 ⁴ (m ³)	NCMT-6231	14.34	26.49	41.03	35.00
	NCMT-7231	10.33	22.12	19.39	23.65
R _{f,100} ×10 ⁻⁹ (kg/m ² ·s)	NCMT-6231	12.11	2.85	1.44	1.56
	NCMT-7231	12.41	2.86	2.99	2.55
J ₀ ×10 ⁵ (m/s)	NCMT-6231	22.07	22.78	25.75	26.25
	NCMT-7231	37.02	37.18	36.90	35.95
J ₁₀₀ ×10 ⁵ (m/s)	NCMT-6231	1.37	4.87	8.30	7.91
	NCMT-7231	1.37	5.28	5.08	5.80
R _m ×10 ⁻⁹ (kg/m ² ·s)	NCMT-6231	0.66	0.74	0.68	0.67
	NCMT-7231	0.48	0.47	0.46	0.47

a : No back-flushing.

FT 변화가 J/J₀에 미치는 영향을 운전시간에 따라 Fig. 14에 도시하였다. Fig. 14에서 보는 바와 같이, R_f의 결과와 동일하게 FT = 5분일 때 가장 높은 J/J₀을 유지하는 것을 볼 수 있었다. 또한, 2종류의 분리막 모두 FT = 10분과 FT = 15분 조건에서, FT = 5분일 때보다 초기 운전시간 10분 전후에 상대적으로 J/J₀가 급격히 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때, 본 실험범위에서 막오염은 대부분 운전초기에 급격히 이루어지는 것을 알 수 있었으며, 본 실험조건 중 짧은 FT에 해당되는 5분일 때, 운전초기에 발생하는 막오염을 가장 효율적으로 억제하여 가장 높은 J/J₀을 유지하는 것으로 판단된다. 한편, 운전시간 10분 후부터는 비교적 일정한 J/J₀값을 보였는데, 이는 역세척에도 불구하고 분리막에 의해 배제된 응집체들이 분리막 세공 및 표면에 비가역적으로 침적되어, 본 연구에서 사용된 질소 역세척으로는 비가역적으로 침적된 막오염을 완벽히 제거할 수 없기 때문에 발생한 현상으로 판단된다. 한편, 두 분리막 모두 FT = 15분 조건에서 운전시간 20분일 때와 FT = 10분 조건에서 운전시간 60분일 때 J/J₀가 일시적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 이 시점에서 투과선속 측정 직전에 질소 역세척이 수행되어, 분리막 표면에 쌓여 있던 응집체들이 효과적으로 제거된 상태에서 상대적으로 많은 처리수량을 얻을 수 있었기 때문에 J/J₀가 일시적으로 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 15는 분리막에 대하여 FT 변화가 투과선속에 미치는 영향을 운전시간에 따라 나타낸 것이다. Fig. 15에

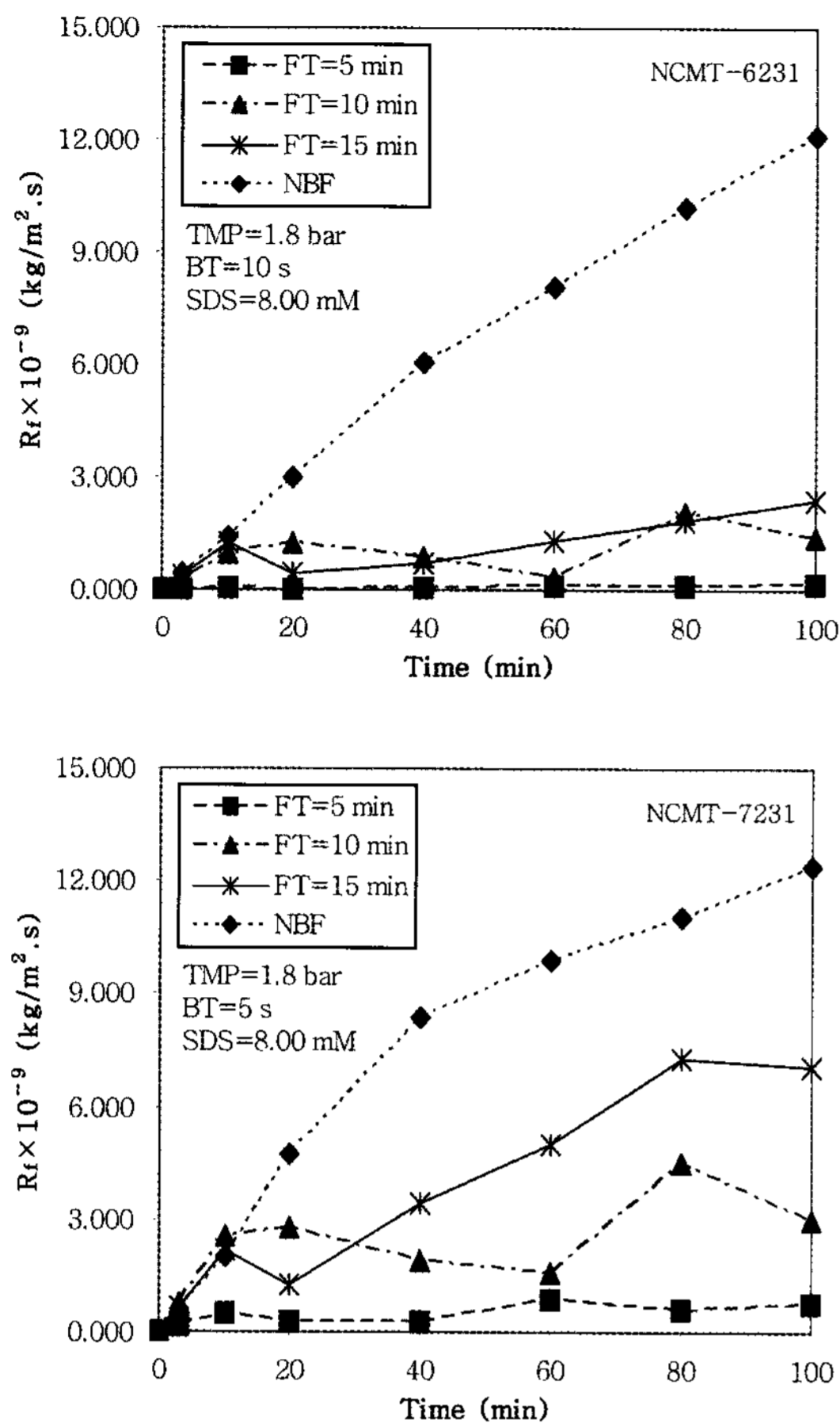


Fig. 13. Effect of filtration time on resistance of membrane fouling for NCMT-6231 and NCMT-7231 membranes at SDS = 8.00 mM.

서 보는 바와 같이, 2종류의 분리막 모두 FT = 5분일 때 가장 높은 J값을 유지하였다.

한편, FT 변화가 여과인자 즉, V_T 및 $R_{f,100}$, J_0 , J_{100} , R_m 에 미치는 영향을 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 보는 바와 같이 역세척 수행 시 NBF와 비교하였을 때, $R_{f,100}$, J_{100} 및 V_T 측면에서 뚜렷한 차이를 보였으며, 2종류의 분리막 모두 역세척 주기가 짧을수록 $R_{f,100}$ 이 감소하였고, 저항의 감소에 따라 J_{100} 및 V_T 는 증가하였다. 또한, 가장 높은 J_{100} 값을 유지하는 FT = 5분 조건에서 두 분리막 모두 최소 $R_{f,100}$ 을 보였으며, 최대 V_T 를 나타내어 가장 많은 처리수를 얻을 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때, 본 실험조건에서 두 분리막 모두 최적 FT는 5분임을 알 수 있었다.

3.5. 지하수에 대한 실증 실험결과

인공으로 제조된 칼슘 합성용액으로 실험하여 도출

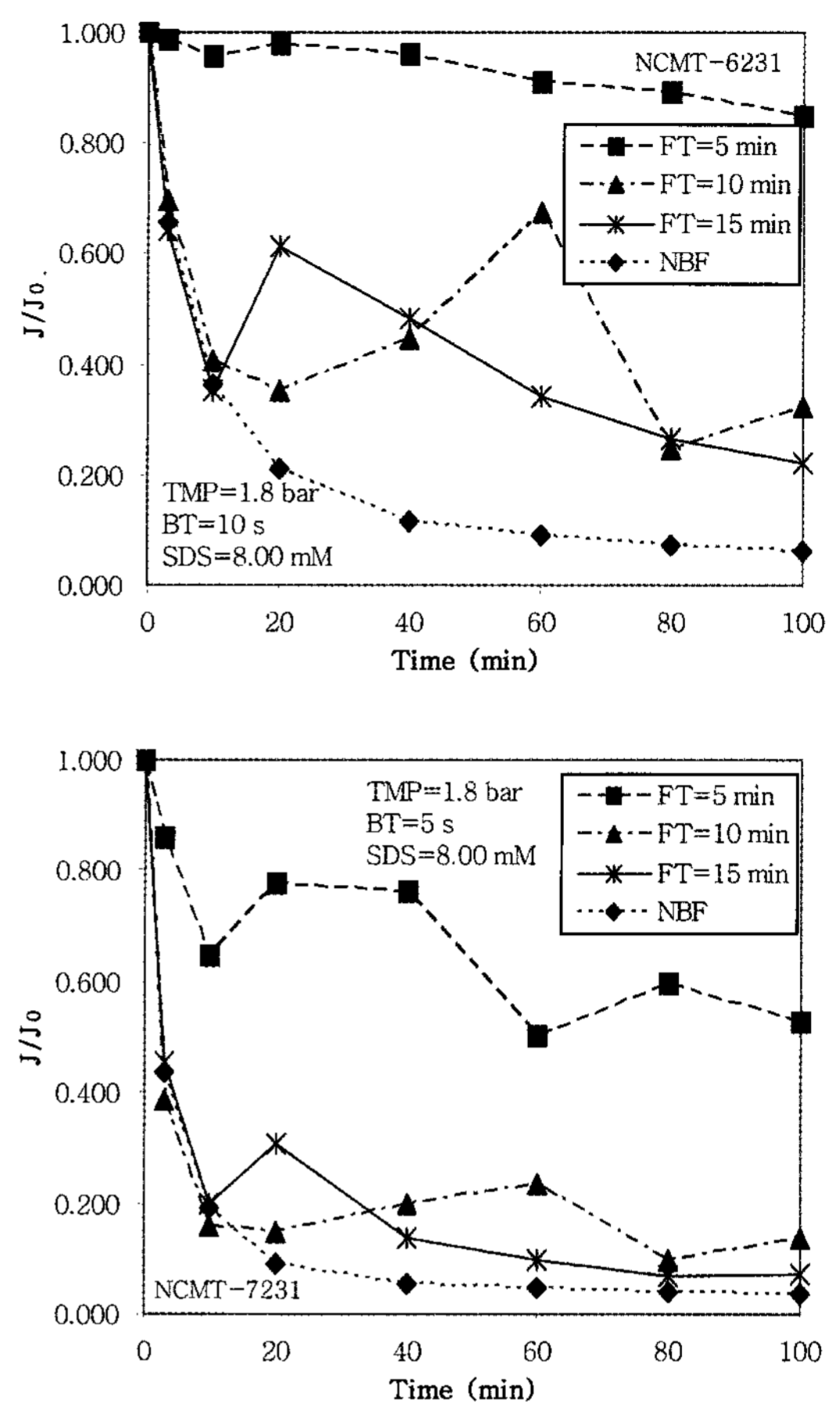


Fig. 14. Effect of filtration time on dimensionless permeate flux for NCMT-6231 and NCMT-7231 membranes at SDS = 8.00 mM.

된 SDS의 최적농도, TMP, BT 및 FT의 최적 운전조건의 결과를 두유 포장팩 세척수로 사용하고 있는 지하수에 적용하여 실험하였다. 본 연구에서 사용된 지하수의 수질을 Table 8에 정리하였다. Table 8에서 보는 바와 같이, 칼슘 12.70 mg/L, Mg 1.45 mg/L으로 나타났다.

실험은 지하수 2.0 L에 최적 SDS 농도 8.00 mM가 되도록 SDS를 주입하였고, 본 세라믹 분리막 공정의 최적 운전조건인 유량 1.0 L/min, TMP 1.8 bar, FT 5분으로 일정하게 유지하면서 실험하였다. 또한, 최적 BT 조건은 NCMT-6231 분리막의 경우 BT = 10초, NCMT-7231 분리막은 BT = 5초로 설정하였다.

칼슘 합성용액으로부터 도출된 본 세라믹 분리막 공정의 최적 운전조건으로 지하수 처리 시, 물리적 특성이 서로 다른 2종류의 분리막에서 질소 역세척 실시 여부에 따라 V_T 및 V_T/A , R_m , $R_{f,100}$, J_0 , J_{100} , J_{100}/J_0 가 변화하는 값을 Table 9에 나타내었다. 그 결과, NCMT-

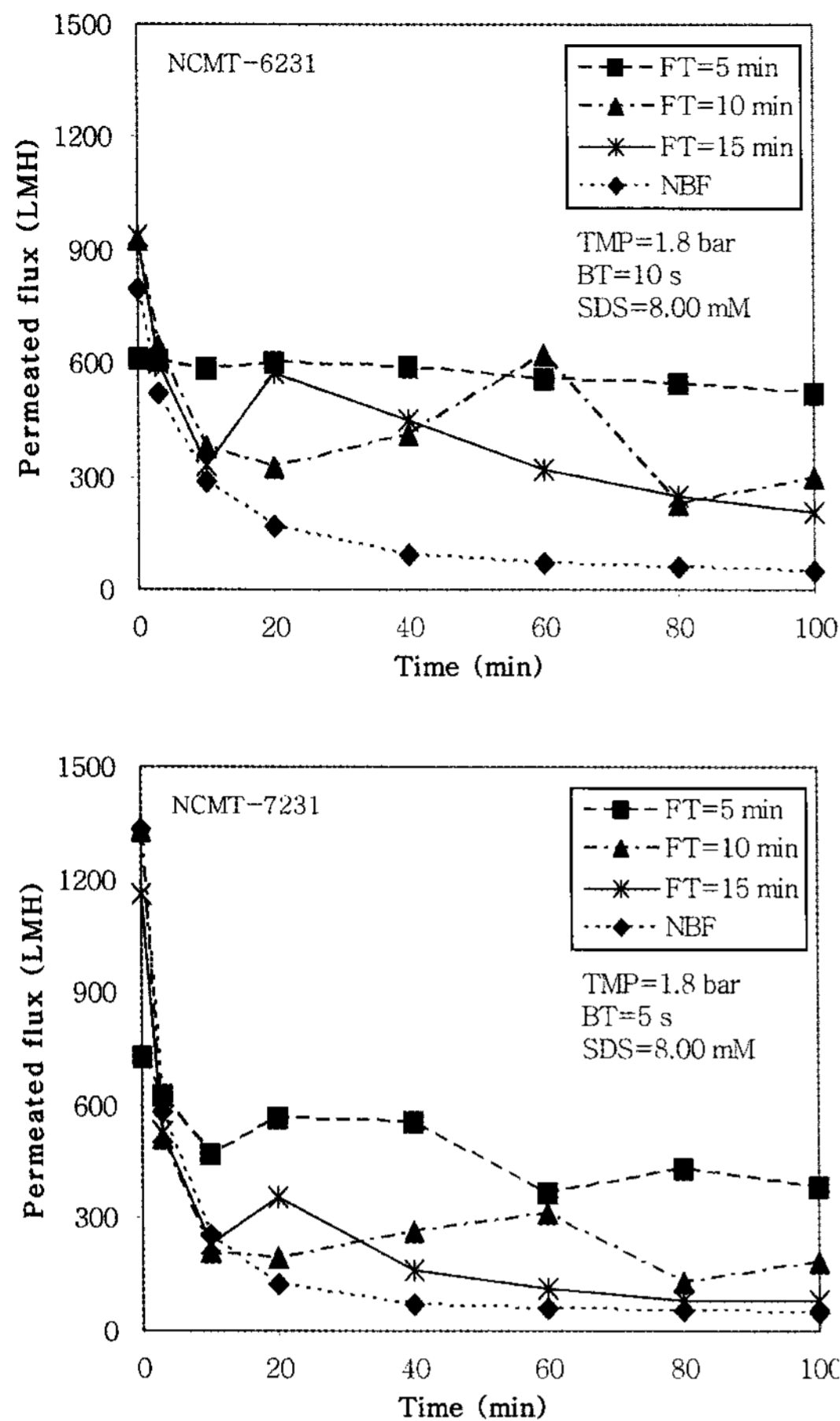


Fig. 15. Effect of filtration time on permeate flux for NCMT-6231 and NCMT-7231 membranes at SDS = 8.00 mM.

6231 분리막의 V_T 값은 $65.73 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, NCMT-7231 분리막 $47.75 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 으로 NCMT-6231 분리막에서 보다 많은 처리수를 얻을 수 있었다.

하지만, 이러한 결과는 NCMT-6231 분리막의 표면적 62.83 cm^2 , NCMT-7231 분리막의 표면적 47.12 cm^2 으로, 두 분리막에 대한 상대적인 표면적 차이로 인하여 정확히 비교할 수 없기 때문에, 분리막의 표면적에 대한 총 여과부피(V_T/A) 값을 구하여 두 분리막의 단위면적당 총 여과부피를 비교하였다. 그 결과 NCMT-6231의 V_T/A 값은 1.05 m, NCMT-7231은 1.01 m로, NCMT-6231 분리막에서 다소 많은 단위면적당 총 여과부피를 얻을 수 있었다. 또한 R_m 값은 Table 9에서 보는 바와 같이, NCMT-6231 분리막의 경우 최적의 운전조건으로 역세척을 수행하였을 때 R_m 값은 NBF 조건에서의 R_m 값과 거의 유사하였다. 또한, NCMT-7231 분리막의 경우 최적의 운전조건과 NBF 조건에서의 R_m 값 역시 거

Table 7. Effect of FT on Filtration Factors at SDS = 8.00 mM and Ca = 1.25 mM

FT (min)	Membranes	5	10	15	NBF ^a
$V_T \times 10^4$ (m^3)	NCMT-6231	57.65	42.22	39.54	14.34
	NCMT-7231	36.22	19.37	15.16	10.33
$R_{f,100} \times 10^{-9}$ ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$)	NCMT-6231	0.19	1.44	2.40	12.11
	NCMT-7231	0.78	2.99	7.09	12.41
$J_0 \times 10^5$ (m/s)	NCMT-6231	17.03	25.75	26.04	22.07
	NCMT-7231	20.22	36.90	32.20	37.02
$J_{100} \times 10^5$ (m/s)	NCMT-6231	14.41	8.30	5.73	1.37
	NCMT-7231	10.65	5.08	2.31	1.37
$R_m \times 10^{-9}$ ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$)	NCMT-6231	0.73	0.68	0.68	0.73
	NCMT-7231	0.47	0.46	0.48	0.48

a : No back-flushing.

Table 8. Groundwater Quality used in this Study

Items	Water quality
pH	6.36
Calcium (mg/L)	12.7
Magnesium (mg/L)	1.45
Turbidity (NTU)	0.39
TDS (mg/L)	55.7

의 일치한 값을 보이고 있다. 이와 같이, 본 실험에서 분리막 초기 특성인 R_m 이 각각의 실험조건에서 비슷한 값이라는 것을 확인한 후 여과실험을 진행하였다.

한편, 두 분리막에서 $R_{f,100}$ 값은 정확히 동일한 값을 얻을 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때, 본 실험에서 사용한 2종류의 세라믹 분리막 기공 크기는 NCMT-6231의 경우 $0.07 \mu\text{m}$, NCMT-7231은 $0.10 \mu\text{m}$ 로, 서로 다른 기공 크기를 가지고 있지만, NCMT-6231 분리막의 유효면적이 NCMT-7231 분리막보다 더 크기 때문에 우연히 동일한 막오염 저항을 보인 것으로 판단된다.

역세척 효과를 알아보기 위해, 질소 역세척을 수행한 결과와 역세척 없을 때(NBF)의 결과를 J_{100} 측면에서 고찰하여 보면, NBF일 때 NCMT-6231 분리막의 경우 J_{100} 값은 $1.93 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ 이었지만, 5분의 주기로 10초 동안 질소 역세척을 수행한 결과 J_{100} 값은 $15.57 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ 로 상당히 큰 투과선속의 회복율을 보였다. 또한 NCMT-7231 분리막의 경우, NBF일 때의 J_{100} 값은 $4.19 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ 이었지만, 5분 주기로 5초 동안 질소 역세척을 수행

Table 9. Effect of Optimal Conditions on Filtration Factors for NCMT-6231 and NCMT-7231 Membranes in Groundwater Experiment

Items	Membranes	Optimal conditions ^a	NBF ^b
$V_T \times 10^4$ (m^3)	NCMT-6231	65.73	12.54
	NCMT-7231	47.75	17.17
V_T/A (m)	NCMT-6231	1.05	0.20
	NCMT-7231	1.01	0.36
$R_m \times 10^{-9}$ ($kg/m^2 \cdot s$)	NCMT-6231	0.71	0.74
	NCMT-7231	0.48	0.49
$R_{f,100} \times 10^{-9}$ ($kg/m^2 \cdot s$)	NCMT-6231	0.32	8.08
	NCMT-7231	0.32	3.72
$J_0 \times 10^5$ (m/s)	NCMT-6231	21.65	16.35
	NCMT-7231	35.62	35.89
$J_{100} \times 10^5$ (m/s)	NCMT-6231	15.57	1.93
	NCMT-7231	21.62	4.19
J_{100}/J_0	NCMT-6231	0.72	0.12
	NCMT-7231	0.61	0.12

a : BT=10 sec, FT=5 min for NCMT-6231

BT=5 sec, FT=5 min for NCMT-7231

b : No back-flushing

한 결과 J_{100} 값은 21.62×10^{-5} m/s로 큰 투과선속의 회복을 보였다. 이러한 결과는 100분일 때의 투과선속에 대한 초기투과선속(J_{100}/J_0)의 무차원한 값을 통하여 본 연구에서 사용한 질소 역세척 효과를 명확히 비교할 수 있다. NBF 조건에서 두 분리막의 J_{100}/J_0 값은 0.12이었던 질소 역세척을 수행한 결과 NCMT-6231 분리막의 J_{100}/J_0 값은 0.72로 투과선속의 증가율은 약 6배 증가하였고, NCMT-7231 분리막의 경우 J_{100}/J_0 값은 0.61로 NBF보다 약 5배의 투과선속 증가율을 보였다. 이러한 결과로 볼 때, 칼슘 합성용액으로 실험한 결과와 동일하게 기공 크기가 상대적으로 작은 NCMT-6231 분리막에서 질소 역세척 효과가 큰 것을 알 수 있었다.

지하수에 SDS를 주입한 후, 최적 운전조건에서 2종류의 세라믹 분리막 공정으로 운전 시, 처리수질과 평균 배제율을 Table 10에 나타내었다. Table 10에서 보는 바와 같이, 2종류의 분리막 모두 칼슘 배제율은 99.98%로 높은 배제율을 보였다. 또한, 지하수에 SDS의 주입으로 칼슘 이온과 미셀들이 결합된 응집체가 형성됨에 따라 공급수의 탁도는 상당히 높은 탁도를 보였는데, 이러한 탁도 유발물질 역시 두 세라믹 분리막에

Table 10. Quality of Treated Water and Average Rejection Rates in Groundwater Experiment

Treatment method	Items	Membranes	Source water	Water quality	Average rejection rate (%)
Membrane process after adding SDS	Calcium (mg/L)	NCMT-6231	12.7	NDa	99.98
		NCMT-7231		NDa	99.98
	Magnesium (mg/L)	NCMT-6231	1.45	0.78	46.20
		NCMT-7231		0.81	44.14
	Turbidity (NTU)	NCMT-6231	173	1.24	99.28
		NCMT-7231		1.62	99.06
	SDS (mM)	NCMT-6231	8.00	6.90	13.75
		NCMT-7231		6.41	19.88

a : Not detected , Detected limit < 10 ppb.

의해 대부분 배제되어 99% 이상의 높은 탁도 배제율을 보였다.

한편 칼슘 이온뿐만 아니라, 마그네슘도 44% 이상 제거됨을 볼 수 있었으나, SDS의 배제율은 14~20%로 상대적으로 낮은 배제율을 보였다. 칼슘 이온의 농도가 충분히 클 경우, 미셀이 형성된 후 칼슘 이온과 미셀들이 결합된 응집체가 형성되어 칼슘 이온뿐만 아니라 SDS 역시 분리막에 의해 배제될 수 있다. 하지만 본 연구에서 사용한 지하수 내에 칼슘 이온이 낮은 농도 존재하기 때문에, SDS의 몰 수 당 정전기적으로 칼슘 이온이 결합할 수 있는 확률이 낮아져서 칼슘과 결합하지 못한 미셀들이 증가하게 된다. 따라서 칼슘과 결합하지 못한 미셀들은 분리막을 통과하면서, 지하수를 대상으로 한 경우 비교적 낮은 SDS 배제율을 보인 것으로 판단된다.

계면활성제를 이용하여 수중의 중금속과 같은 다가 이온들을 MEUF 공정으로 동시에 제거하려는 시도가 꾸준히 지속되고 있으며[24,25], 여러 종류의 오염물을 MEUF 공정으로 처리할 경우, 각 오염물의 제거율은 오염물의 전자가(Valence)에 비례하게 된다고 보고된 바 있다[26,27]. 하지만, 본 연구 결과에서 동일한 전자를 갖는 칼슘 이온과 마그네슘 이온의 제거율이 2배 이상 큰 차이를 보이고 있다. 이러한 결과는 동일한 전자를 가지는 중금속이 다른 제거율을 보였고, 연구자마다 중금속의 종류에 따라 제거율의 순서가 다르다고 보고하였다[28]. 따라서 다양한 중금속의 제거율에 대한 추가적인 연구가 필요한 실정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 두유 포장팩 세척수로 사용하고 있는 지하수가 포장팩 세척 후 얼룩을 유발시키는 것을 해결하기 위해, 음이온계면활성제 SDS를 사용하여 칼슘 이온을 미셀 형성 세라믹 분리막 공정을 이용하여 운전변수에 따른 칼슘 배제율과 분리막 최적운전 조건을 알아본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 지하수의 증발잔류물을 비교 분석한 결과, 본 연구에서 두유 포장팩 얼룩물질의 주성분은 Ca으로 규명되었다.

2) CMC 이상에서 음이온계면활성제 SDS를 주입하여 미셀이 형성된 후, 칼슘이온과 미셀들이 결합된 응집체가 생성된 것을 입도분석 결과로부터 확인할 수 있었다. 또한 형성된 응집체의 평균입자크기는 8.42 μm 로 본 연구에서 사용한 2종류의 세라믹 분리막의 기공보다 충분히 크기 때문에, 세라믹 분리막에 의한 응집체의 배제로 모든 TMP 조건에서 칼슘을 99.98% 이상 제거할 수 있었다.

3) TMP의 영향을 살펴 본 결과, 2종류의 분리막 모두 TMP가 증가할수록 막오염에 의한 저항(R_f), 초기투과선속(J_0), 100분 후 투과선속(J_{100}) 및 총여과부피(V_T)가 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 TMP가 높을수록 분리막 표면에 쌓인 응집체가 높은 압력에 의해 압밀화 되면서 농도분극 현상 및 막오염이 심화되어 R_f 는 빠르게 진행되지만, 구동력의 증가로 인해 J_0 , J_{100} 및 V_T 값 역시 증가하는 것으로 나타났다.

4) 질소 역세척을 수행하면서 역세척 시간의 영향을 살펴 본 결과, NCMT-6231 분리막의 경우 BT가 10초일 때 최종 막오염에 의한 저항값($R_{f,100}$)이 $1.44 \times 10^9 \text{ kg/m}^2\text{s}$ 로 최소였고, V_T 는 $42.22 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 로 가장 높았다. 또한, NCMT-6231 분리막의 경우에는 BT가 15초일 때 $R_{f,100}$ 이 $2.55 \times 10^9 \text{ kg/m}^2\text{s}$ 로 최소였고, V_T 는 $23.65 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 로 가장 높았다. 따라서 본 실험범위 내에서 최적 역세척 시간이 NCMT-6231의 경우 10초, NCMT-7231의 경우 15초인 것을 규명하였다.

5) 주기적인 질소 역세척을 수행하면서 역세척 주기의 영향을 살펴 본 결과, 2종류의 분리막 모두 본 실험 조건 중 짧은 FT에 해당되는 5분일 때, NCMT-6231 분리막의 경우 $R_{f,100}$ 은 $0.19 \times 10^9 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ 로 최소였고, V_T 는 $58.65 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 로 가장 높았다. 또한, NCMT-7231 분리막도 역시 FT 5분일 때, $R_{f,100}$ 은 $0.78 \times 10^9 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$

로 최소였고, V_T 는 $36.76 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 로 가장 많은 처리수를 얻을 수 있었다. 따라서 본 실험범위 내에서 최적 역세척 주기는 두 세라믹 분리막 모두 5분이라는 것을 알 수 있었다.

6) 인공으로 제조된 칼슘 합성용액으로 실험하여 도출된 SDS의 최적농도 및 TMP, BT, FT의 최적 운전조건으로 두유 포장팩 세척수로 사용하고 있는 지하수에 적용하여 실험한 결과, 2종류의 분리막 모두 칼슘을 99.98% 이상 제거할 수 있었다. 또한, 물리적 특성이 서로 다른 2종류의 분리막을 비교 분석해 본 결과, NCMT-6231 분리막과 NCMT-7231 분리막의 V_T/A 값은 각각 1.05 m, 1.01 m로 NCMT-6231 분리막에서 다소 많은 단위면적당 총 여과부피를 얻을 수 있었다. 한편, $R_{f,100}$ 값은 $0.32 \times 10^9 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ 로 두 분리막 모두 동일한 값으로 보였는데, 이는 NCMT-6231 분리막의 유효면적이 NCMT-7231 분리막보다 더 크기 때문에 우연히 동일한 막오염 저항을 보인 것이다. 또한, 2종류의 분리막 모두 NBF보다 역세척 수행 시 투과선속의 증가율은 NCMT-6231 분리막의 경우 약 6배, NCMT-7231 분리막은 약 5배로 높은 투과선속의 증가율을 보였다. 따라서 기공 크기가 상대적으로 작은 NCMT-6231의 분리막에서 질소 역세척 효과가 큰 것을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2006-511-D00217/2R060101-057-S0001000).

참 고 문 헌

1. 백기태, 양지원, "미셀 한외여과를 이용한 지하환경 복원", *공업화학전망*, **7(2)**, 153 (2003).
2. E. Fernandez, J. M. Benito, C. Pazos, and J. Coca, "Ceramic membrane ultrafiltration of anionic and nonionic surfactant solutions", *J. Membr. Sci.*, **246**, 1 (2005).
3. P. Rai, C. Rai, G. C. Majumdar, S. DasGupta, and S. De, "Resistance in series model for ultrafiltration of mosambi (Citrus sinensis (L.) Osbeck) juice in a stirred continuous mode", *J. Membr. Sci.*, **283**, 116 (2006).

4. 남석태, 한명진, “무기 콜로이드 현탁액의 십자류 정밀여과에 의한 투과유속의 감소거동”, *멤브레인*, **15(4)**, 338 (2005).
5. H. K. Vyas, A. J. Mawson, R. J. Bennett, and A. D. Marshall, “A new method for for estimationg cake height and porosity during filtration of particulate suspensions”, *J. Membr. Sci.*, **176**, 113 (2000).
6. S. K. Karode, “Unsteady state flux response: a method to determine the nature of the solute and gel layer in membrane filtration”, *J. Membr. Sci.*, **188**, 9 (2001).
7. M. Heran and S. Elmaleh, “Microfiltration through an inorganic tubular membrane with high frequency retrofiltration”, *J. Membr. Sci.*, **188**, 181 (2001).
8. J. Cakl, I. Bauer, P. Dolecek, and P. Mikulasek, “Effect of backflushing conditions on permeate flux in membrane crossflow microfiltration of oil emulsion”, *Desalination*, **127**, 189 (2000).
9. F. Meacle, A. Aunins, R. Thornton, and A. Lee, “Optimization of the membrane purification of a polysaccharide-protein conjugate vaccine using backpulsing”, *J. Membr. Sci.*, **161**, 171 (1999).
10. K. Katsoufidou, S. G. Yiantsios, and A. J. Karabelas, “A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling”, *J. Membr. Sci.*, **266**, 40 (2005).
11. 현상훈, “세라믹 멤브레인의 현황과 제법”, *멤브레인*, **3(1)**, 1 (1993).
12. Q. Gan, J. A. Howell, R. W. Field, R. England, M. R. Bird, and M. T. McKechnie, “Synergetic cleaning procedure for a ceramic membrane fouled by beer microfiltration”, *J. Membr. Sci.*, **155**, 277 (1999).
13. N. Laitinen, D. Michaud, C. Piquet, N. Teillera, A. Luonsi, E. Levanen, and M. Nystrom, “Effect of filtration conditions and backflushing on ceramic membrane ultrafiltration of board industry wastewaters”, *Sep. Purifi. Techno.*, **24**, 319 (2001).
14. J. Y. Park, S. J. Choi, and B. R. Park, “Effect of N₂-back-flushing in multichannels ceramic micro-filtration system for paper wastewater treatment”, *Desalination*, **202**, 207 (2007).
15. M. Li, Y. Zhao, S. Zhoua, W. Xing, and F. Wong, “Resistance analysis for ceramic membrane micro-filtration of raw soy sauce”, *J. Membr. Sci.*, **299**, 122 (2007).
16. 김기열, 최돈복, 소명기, “Silicon Wafer 위에 화학 증착된 Silicon Dioxide 박막에 관한 연구”, *요업학회지*, **27(2)**, 219 (1990).
17. Z. Sadaoui, C. Azoung, G. Charbit, and F. Charbit, “Surfactants for separation processes : enhanced ultrafiltration”, *J. Environ. Eng.-ASCE*, 695 (1998).
18. M. J. Rosen, “Surfactants and Interfacial Phenomena”, 2nd Ed., pp. 112-115, John Wiley and Sons, Inc., USA (1989).
19. J. J. Hong, S. M. Yang, C. H. Lee, Y. K. Choi, and T. Kajiuchi, “Ultrafiltration of Divalent Metal Cations from Aqueous Solution Using Polycarboxylic Acid Type Biosurfactant”, *J. Colloid and Interface Sci.*, **202**, 63 (1998).
20. 백기태, 양지원, “계면활성제 미셀과 한외여과를 이용한 지하환경복원”, *공업화학*, **15(2)**, 153 (2004).
21. 노상일, 이상봉, 조계민, 이영무, 심진기, “한외여과 공정에서 양쪽성 고분자 나노파티클을 이용한 오염물 제거”, *멤브레인*, **16(1)**, 59 (2006).
22. M. Cheryan, “Ultrafiltration Handbook”, pp. 89-93, Technomic Pub. Co., Pennsylvania (1984).
23. 양현수, 한광희, 강덕원, 송명재, 김영호, “미셀형성을 이용한 한외여과막에서의 코발트(Co), 마그네슘(Mg) 이온제거”, *화학공학*, **34(4)**, 482 (1996).
24. 안순철, 이광래, “계면활성제/금속이온 혼합용액의 한외여과막에 의한 카드뮴 구리 및 아연이온의 제거”, *대한환경공학회지*, **21(7)**, 1381 (1999).
25. R. S. Juang, Y. Y. Xua, and C. L. Chen, “Separation and removal of metal ions from dilute solutions using micellar-enhanced ultrafiltration”, *J. Membr. Sci.*, **218**, 257 (2003).
26. K. Back, H. H. Lee, and J. W. Yang, “Micellar-enhanced ultrafiltration for simultaneous removal of ferricyanide and nitrate”, *Desalination*, **158**, 157 (2003).
27. K. Baek and J. W. Yang, “Cross-flow micellar-

enhanced ultrafiltration for removal of nitrate and chromate: competitive binding”, *J. Hazard. Mater.*, **B108**, 119 (2004).

28. K. Baek, B. K. Kim, H. J. Cho, and J. W. Yang,

“Removal characteristics of anionic metals by micellar-enhanced ultrafiltration”, *J. Hazard. Mater.*, **B99**, 303 (2003).