

〈研究論文(學術)〉

상전환법에 의한 미세다공성 한외여과막의 제조 및 투과특성

홍영기,¹배기서

충남대학교 공과대학 섬유공학과
(2003. 3. 11. 접수/2003. 4. 4. 채택)

Preparation and Permeation Characteristics of Finely Porous Ultrafiltration Membranes by Phase Inversion Method

Young-Ki Hong and ¹Kie-Seo Bae

Dept. of Textile Eng., Chungnam National Univ., Taejon 305-764, Korea
(Received March 11, 2003/Accepted April 4, 2003)

Abstract—In this work, ultrafiltration(UF) membranes were prepared using polyethersulfone(PES). The polymer was dissolved in various solvent, such as N,N-dimethyl formamide(DMF), N-dimethyl acetamide(DMAc), N,N-dimethyl sulfoxide(DMSO) and N-methyl-2- pyrrolidone(NMP). Each polymer solution was casted on the glass plate, and immersed into non-solvent bath. In this way finely porous UF membranes were prepared by phase inversion method.

The cross sectional structure of PES membrane was asymmetric which was consist of sponge-like sublayer, finger-like toplayer, and active skin layer. From the solute rejection experiments, the molecular weight cut off of the prepared membrane in various solvent was evaluated 10,000 for DMF, 30,000 for DMAc, 50,000 for DMSO, and 10,000 for NMP respectively.

Keywords : ultrafiltration membrane, face inversion method, PES membrane, molecular weight cut-off

1. 서 론

압력차를 구동력으로 하는 막분리법은 특정한 크기의 공경을 갖는 막을 사용하여 입자 또는 용질을 분리하는 것으로 정밀여과법, 한외여과법, 역삼투법이 있다. 세공의 크기별로 볼 때 정밀여과막은 0.1~10 μ m, 한외여과막은 0.1~0.001 μ m, 역삼투막은 10⁻³~10⁻⁵ μ m의 공경을 갖는다¹⁻³.

일반적으로 한외여과는 공급액의 정제, 배제되는 용질의 농축 그리고 용질간의 분류 중 한가지 이상의 기능을 목적으로 하며, 분리되는 물질의 크기가 10배정도 이상의 차이가 있을 때 효과적이다. 이는 용질간의 분류 뿐 만 아니라 용매와 용

질간의 농축에도 마찬가지로이다.

분리분야에 적합한 막을 선정하는데는 기공도, 구조, 표면성질, 기계적 강도 및 화학적 저항성과 같은 중요한 성질들이 있는데 이는 막의 재료 및 제막기술에 많은 영향을 받는다. 막은 많은 기공을 갖고 있으면서 고분자가 적당한 기계적 강도를 가져야만 하고 압력에 대한 저항성, 박테리아 배제도, 온도 등이 고려되어야 한다. 또한, 표면성질과 세공 구조는 파울링 성질, 투과량, 용질 배제율에 영향을 주게 된다. 이러한 막성질들 중에서 막 생산성에 해당하는 투과량과 분리정도에 해당하는 배제율이 가장 중요하다⁴⁻⁶.

응용면에서 한외여과 공정은 일반적으로 식품 산업, 음료산업 및 낙농산업과 폐수처리, 생체기술

¹Corresponding author. Tel. : +82-42-821-6617; Fax: +82-42-823-3736 ; e-mail : pfbks@cnu.ac.kr

및 의학분야에서 주로 한외여과막의 세공크기 범위보다 크거나 같은 크기에 해당하는 콜로이드물질, 바이러스, 단백질 등을 분리하는데 사용되는 공정이다⁷⁻¹⁰⁾.

최근에는 에너지 고갈문제와 환경의 문제가 심각해짐에 따라, 자원의 재활용과 환경의 보호가 큰 관심사가 되고있다. 그 중에서도 마실 물 걱정을 하지 않을 수 없는 상황이 다가왔는데 지구의 70% 이상이 물이지만 마실 수 있는 물은 그다지 풍족하지 않기에 식수에 대한 문제는 더욱 심각해질 수밖에 없다.

따라서, 본 연구에서는 산업폐수에 포함되어 있는 콜로이드, 미립자 등의 현탁물질 및 이온과 유기물 등의 용해성 물질의 제거를 위한 기초 실험으로, 폴리에테르술폰(PES) 고분자를 여러 가지 용매에 용해시켜 유리판 위에 캐스팅 후 비용매에 침지시키는 상전환법에 의해 미세다공성 한외여과막을 제막하였고, 제막된 막의 구조, 미세공의 크기, 분포, 물성 등을 살펴보았으며 이 막들의 막 투과 특성을 알아보기 위하여 순수투과 특성과 PEG를 이용한 분획분자량을 비교함으로써 특정물질의 분리에 있어서 한외여과용 분리막의 응용가능성을 검토하는데 목적이 있다.

2. 실험

2.1 막재료

본 연구에 막재료로 사용된 고분자는 분말상의 polyethersulfone(PES, ULTRASON E 6020P) 이었고 이 고분자의 제막 용매로는 N,N-Dimethyl formamide (DMF, Aldrich Co.), N,N-Dimethyl Acetamide(DMAc, Aldrich Co.), Dimethyl Sulfoxide(DMSO, Aldrich Co.) 및 N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP, Aldrich Co.) 네가지 종류를 사용하였다. 비용매로는 용매와 잘 섞이는 것으로 4℃의 2차 증류수, 25℃의 2차 증류수 및 메탄올이 사용되었다.

2.2 고분자 용질

분획분자량과 용질배제율을 측정하기 위해 Polyethylene glycol(PEG, YAKURI PURE CHEMICALS, Japan)이 사용되었다. PEG는 수용성의 흰색 고체로서 물에 녹으면 투명해 진다. 또한 PEG는 분자량에 따라 그 이름이 달라지는데, 본 실험에서는 6,000, 10,000, 30,000, 50,000의 여러 가지의 평균분자량을 갖는 PEG가 사용되었다.

2.3 한외여과막 제조

PES 고분자를 네가지 용매와 세가지 비용매로 제막조건을 바꿔가면서 여러 가지 종류의 막을 제막하였다. PES 고분자는 15wt%의 농도로 용매에 용해시켜, 겔상태의 제막용액을 제조하였다

제조된 제막용액은 아스피레이터를 이용하여 기포를 제거시켰으며, 평평한 유리판의 가장자리에는 일정한 두께의 스페이서를 부착시킴으로써 막두께를 조절하면서 나이프캐스팅 하였다. 그 후 즉시 25℃의 증류수나 4℃의 증류수 또는 메탄올의 비용매로 채워진 응고욕에 일정시간동안 담가 두었다. 응고욕에서 고체로의 상전환이 완전히 일어난 분리막을 꺼내어 25℃의 진공오븐에서 건조 시킴으로써 70~80 μ m의 균일한 두께를 갖는 한외여과막을 제조하였다.

2.4 실험장치

Fig. 1은 본 실험에서 사용된 한외여과 막분리 장치의 상세도를 나타낸 것이다. 투과성능 측정장치에는 cross-flow 시스템이 사용되었고, 20 ℓ 의 부피를 갖는 공급탱크①로부터 일정온도로 유지된 공급액은 정량펌프②를 사용하여 5 ℓ 부피의 압력탱크③에 공급되는데 이 압력탱크내에서는 1~3kgf/cm²의 범위에서 압력을 설정하였고, 설정된 압력 이상으로 공급되는 잉여 공급액은 다시 공급탱크로 돌아감으로써 일정압력이 유지되었다. 정량펌프의 맥동현상을 감쇄시키고 일정한 압력이 유지되도록 공급액을 공급하기 위해 압력게이지④와 압력조절 밸브⑤가 달린 압력탱크가 사용되었다. 설정된 압력으로 공급된 공급액은 한외여과 모듈⑥로 공급되며, 시스템에 공급되는 운전압력은 압력게이지와 밸브에 의해 조절할 수 있다. 이때 모듈내의 유효 막면적은 113cm²이었으며 여기서 분리막을 통하여 투과된 액은 컴퓨터⑧과 RS-232C로 연결된 전자저울⑦로 시간에 따라 무게가 측정되었다. 반면 투과되지 않은 액은 다시 공급탱크로 돌아가는 재순환 방식에 의한 한외여과장치가 사용되었다.

2.5 물성평가

제막된 막이 가지는 물성을 평가하기 위해 인장강도 실험을 실시하였다. 용매 변화에 따른 여러 가지 막의 인장강도를 인장 강도 시험기(Instron 4467, USA)를 이용하여 평가하였으며 이때 cross head speed는 25.4mm/min, 시료의 파지거리는

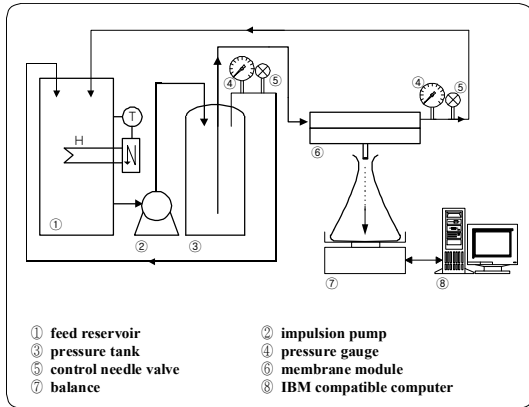


Fig. 1. Schematic diagram of ultrafiltration apparatus.

76.2mm, 시료의 폭은 25.4mm 로 실험하였다

2.6 막 투과율 및 용질배제율 측정

투과율은 한외여과막분리장치에서 막을 통해 투과된 총 무게를 단위 면적과, 단위 시간으로 나눠준 것으로 식 (1)을 이용하여 계산하였다

$$\text{투과율 (kg/m}^2\cdot\text{h)} = \frac{\text{막을 통해 투과된 무게 (kg)}}{\text{유효막면적 (m}^2\text{)} \times \text{단위시간 (h)}} \quad \text{--- (1)}$$

순수투과실험의 경우 적용 압력은 1kgf/cm², 온도는 25℃로 하였으며, 한외여과막분리장치에서 공급액은 증류수를 사용하여 실험하였다.

용질배제율은 평균분자량 6,000, 10,000, 30,000, 50,000의 PEG를 각각 1,000ppm 수용액을 만들어 공급액으로 사용하였고 제조된 막을 통해 분리된 용액을 HPLC differential refractometer(water-410)를 이용하여 용질의 농도를 측정하였으며, 식 (2)로 용질배제율을 계산하였다.

$$\text{용질배제율 (\%)} = (1 - \frac{\text{투과액에서 용질의 농도}}{\text{공급액에서 용질의 농도}}) \times 100 \quad \text{--- (2)}$$

2.7 분획분자량

용질배제율 실험을 통해 제조된 막의 분획분자량(MWCO)을 얻을 수 있는데, 분획분자량은 막을 통해 적어도 90%이상 배제시킬 수 있는 최소의 분자량이므로, 제조된 분리막에 여러 가지의 평균 분자량을 갖는 1,000ppm PEG 수용액을 분리실험하여 90%이상의 배제율을 갖는 PEG 중 최소분자량 값을 분획분자량으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흐림점 측정

Fig. 2는 흐림점을 이용하여 고분자(PES)/용매(DMF)/비용매(25℃ 물, 4℃ 물, 메탄올)로 이루어진 계의 상평형도를 나타낸 것이다. 비용매로 물이 사용되었을 때의 흐림점들은 온도에 관계없이 메탄올에 의해 발생된 흐림점보다 상평형도의 좌변에 가깝게 접근한다. 이는 PES 용액의 액체 액체 상분리 현상이 메탄올의 경우보다 더 적은 양의 물에 의해 발생할 수 있음을 보여주고 있다.

또한 제막 조건 중 고분자 용액의 농도를 15wt%로 설정하였는데, 이는 유리관 위로의 캐스팅이 용이한 농도로 설정한 것이다. 저농도의 용액으로 캐스팅하는 경우에는 비용매에 침지시켰을 때 비용매로 빠져나가는 부분이 많아져 막의 강도를 유지하기 어려웠으며, 고농도의 용액으로 캐스팅하는 경우에는 캐스팅시 점도가 높아지므로 캐스팅이 용이하지 못하다.

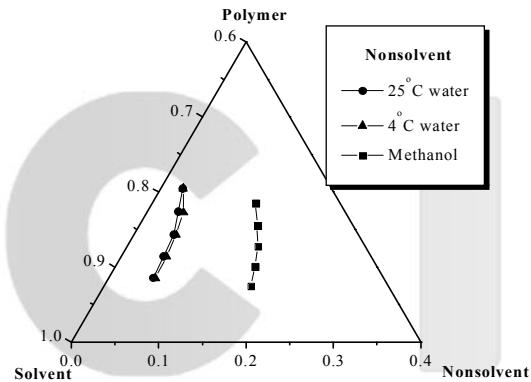


Fig. 2. Cloud point data for PES-DMF-Nonsolvent systems.

3.2 한외여과막의 구조특성

Fig. 3~6은 PES을 각각 DMF, DMAc, DMSO, NMP 용매에 용해시켜 25℃ 증류수, 4℃ 증류수, 메탄올의 비용매 조건에 따라 형성된 막의 단면을 주사형 전자 현미경으로 촬영한 것이다. 500 ~ 1,000 배율의 단면사진으로부터 여과만 하는 스폰지 구조의 하부층과 막의 강도를 유지시켜주는 손가락 모양 구조의 상부층을 동시에 관찰할 수 있었으나 상부층 위에서 활성층의 역할을 하는 표면층은 구별하기가 어렵다. 이 사실은 막의 표면층

이 매우 치밀한 구조로 형성되어 있으며, 그 두께가 일반적인 비대칭형막의 유효두께에 해당하는 0.1~0.2 μm 정도의 두께로 얇은 표피층이 존재하기 때문이라고 생각된다.

이러한 표면층과 상부 및 하부층이 서로 다른 구조를 가지고 있는 것은 제막용액을 유리판 위에 캐스팅시키면, 용매가 하부층에서 상부층으로 확산되어 결국 공기와 접한 계면에서 증발이 일어나게 되고 용매-공기 계면에서는 용액내부에 비해 용매농도가 작아지기 때문에 표면에서 고분자 밀도가 높아진 상태가 되며, 이 상태에서 비용매에 침지시키면, 표면에서는 이면보다 치밀한 구조를 형성하는 것으로 알려져 있는바 본 실험에서도 이와 같은 분리막이 제막되었다.

산되어 결국 공기와 접한 계면에서 증발이 일어나게 되고 용매-공기 계면에서는 용액내부에 비해 용매농도가 작아지기 때문에 표면에서 고분자 밀도가 높아진 상태가 되며, 이 상태에서 비용매에 침지시키면, 표면에서는 이면보다 치밀한 구조를 형성하는 것으로 알려져 있는바 본 실험에서도 이와 같은 분리막이 제막되었다.

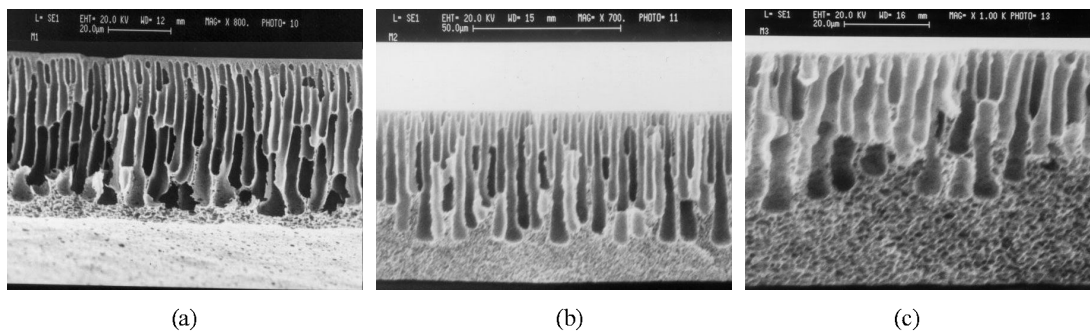


Fig. 3. SEM microphotographs of cross-sectional structure for PES membranes.(solvent : DMF, nonsolvent : (a)25 °C, (b)4 °C water, (c)methanol)

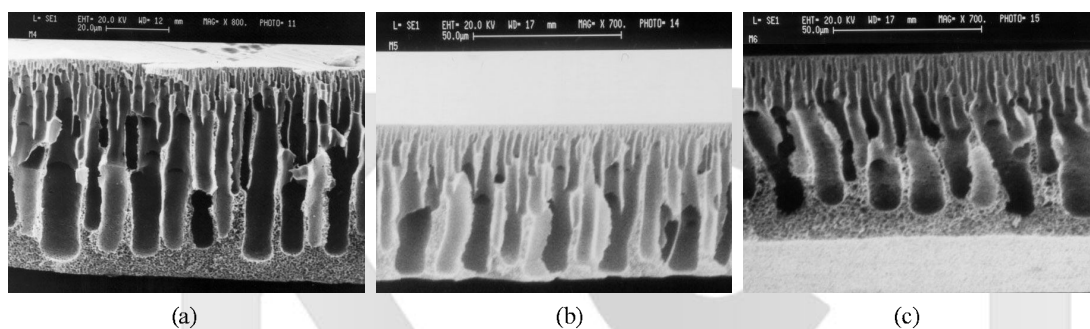


Fig. 4. SEM microphotographs of cross-sectional structure for PES membranes.(solvent : DMAc, nonsolvent : (a) 25 °C, (b) 4 °C water, (c) methanol)

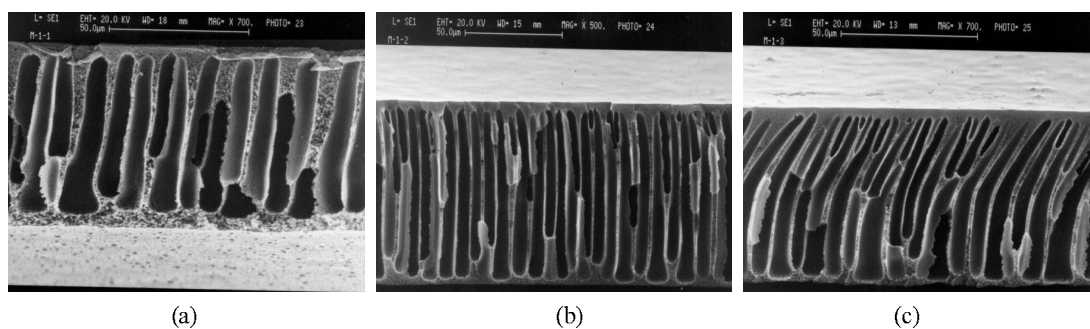


Fig. 5. SEM microphotographs of cross-sectional structure for PES membranes.(solvent : DMSO, nonsolvent : (a) 25 °C, (b) 4 °C water, (c) methanol)

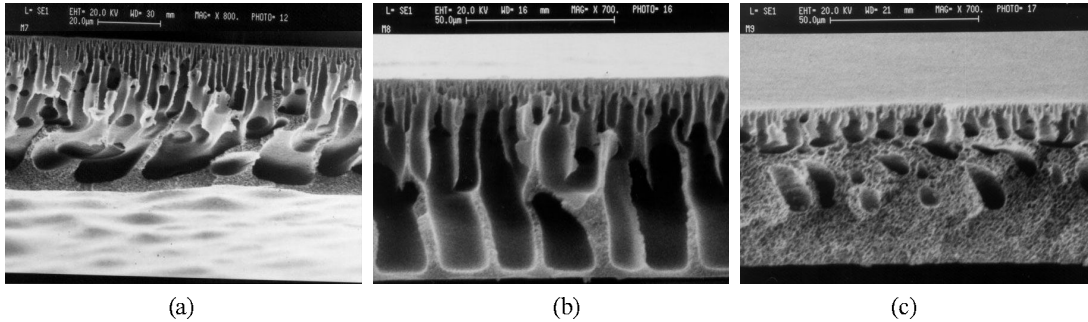


Fig. 6. SEM microphotographs of cross-sectional structure for PES membranes.(solvent : NMP, nonsolvent : (a) 25°C, (b) 4°C water, (c) methanol)

또한 DMF를 용매로 사용한 경우 응고속이 25°C물, 4°C물, 메탄올 순으로 더 두터운 스폰지층이 형성됨을 관찰할수 있었다.

3.3 막세공 크기 분포

한외여과막의 제조 및 활용연구가 상당히 진행되어 왔지만 대부분 제막시 형성되는 세공크기 및 세공구조가 불규칙하기 때문에 균일한 세공분포를 갖는 막제조에는 항상 어려움이 따르고 있다. 그러나 이러한 문제점은 제막시 요구되는 제조조건에 의해 해결할 수 있으므로 제막조건 설정이 중요한 특성요소가 된다.

Fig. 7은 본 연구에서 제막한 PES 막의 기공크기를 permoporometer, (PMI, U.S.A.)를 이용하여 측정 한 평균 포어크기 및 포어크기 분포를 나타낸 것

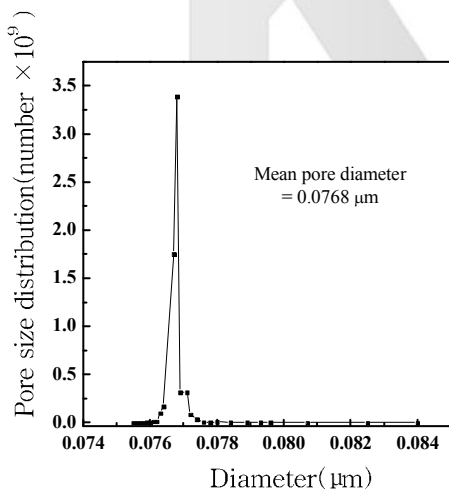


Fig. 7. Distributions of average pore diameter of PES membranes.

이다. 용매인 DMF와 4°C 물을 비용매로 사용한 PES 분리막의 평균세공직경은 0.0768 μm이었는데 이는 한외여과막의 세공크기 범위인 0.1 μm~0.001 μm내에 존재하여 한외여과막에 해당되는 평균포어 직경을 갖고 있음을 확인하였다.

또한 분리막이 특정한 크기의 용질을 배제시키기 위해서는 일정한 크기의 세공들로 균일하게 분포되어 있어야 효과적이므로 0.0768 μm 크기범위에 해당하는 세공들이 가장 많이 존재하고, 그 밖의 범위에 해당하는 포어의 수는 그다지 많지 않아 비교적 균일한 세공 크기분포를 갖고 있음을 확인하였다.

3.4 한외여과막의 물성

투과분리실험에서 셀 내부에 장착된 한외여과막은 유체 흐름에 의한 막내부에서의 투과압력에 따라 기계적 성질에 영향을 미치게 되는데, 일반적으로 한외여과막 자체의 기계적 성질은 분리막 제조시 조성되는 고분자, 용매 비용매의 여러조건에 의한 구조특성에 따라 직접적인 영향을 받게 되므로 분리막의 기계적 성질을 고려하여 분리막 설계를 하는 것이 매우 중요하다.

한편, 한외여과막이 받게되는 외력은 유효막면에 미치는 투과압력인데, 이에 견딜수 있는 막의 물리적 내구력은 막의 인장강도 측정으로 막의 파괴위험성을 예측할 수 있다.

Fig. 8, 9 및 10은 미세다공성 PES 한외여과막의 여러가지 용매와 비용매의 제막조건변화에 따른 인장강도를 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 일반적으로 5kgf/cm²이하에서 투과실험하게 되는 한외여과막 분리공정을 고려할 때 본 실험에 이용된 분리막은 적용압력에 매우 안정된 물

성을 갖는 분리막임을 알 수 있었다.

이러한 막의 물리적 내구력은 앞의 PES 분리막의 SEM 단면사진에서 관찰했던 바와 같이 막의 하부층에 존재하는 비교적 약한 스폰지층 구조 이외에 상부층에 위치하면서 활성층을 지지하며 강도를 유지시켜 주는 손가락 모양의 구조가 존재하여 투과압력에 대한 높은 강도를 유지시켜 준 것으로 생각된다.

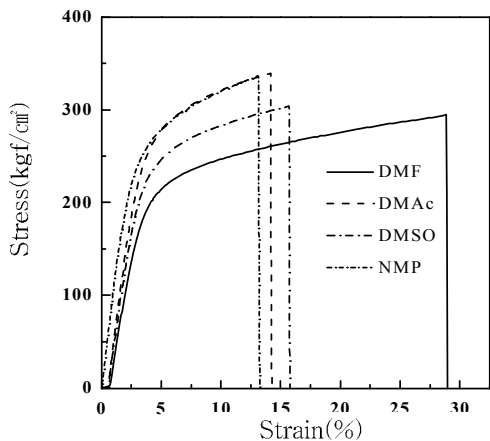


Fig. 8. Stress strain curves of PES membranes prepared in various solvent.(nonsolvent : 25°C water)

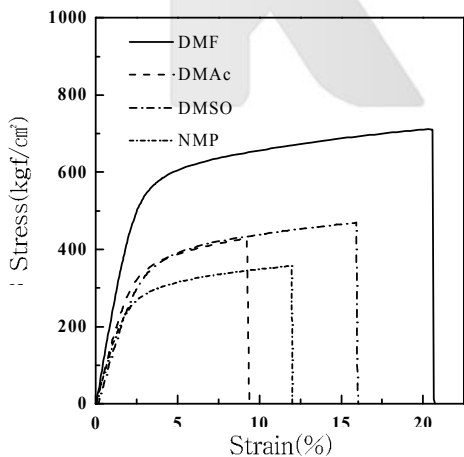


Fig. 9. Stress strain curves of PES membranes prepared in various solvent.(nonsolvent : 4°C water)

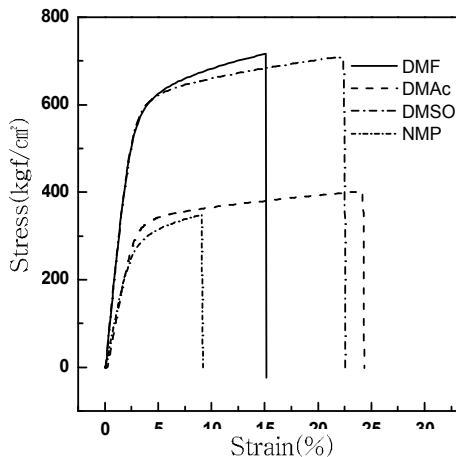


Fig. 10. Stress strain curves of PES membranes prepared in various solvent.(nonsolvent : methanol)

3.5 한외여과막의 투과 특성

3.5.1 순수투과 특성

Fig. 11은 제작된 막을 1kgf/cm²의 일정압력하에서 증류수를 공급액으로 투과시킬때 용매의 종류에 따라 시간에 따른 투과율을 나타낸 순수투과 곡선이다. 모든 막이 시간에 따라 거의 일정한 투과율을 갖고 있음을 확인할 수 있는데, 그 중에서 DMSO를 용매로 사용한 경우가 가장 높은 투과율을 보이고 있으며, DMAc, NMP, 그리고 DMF 순으로 투과율이 높음을 알 수 있었다.

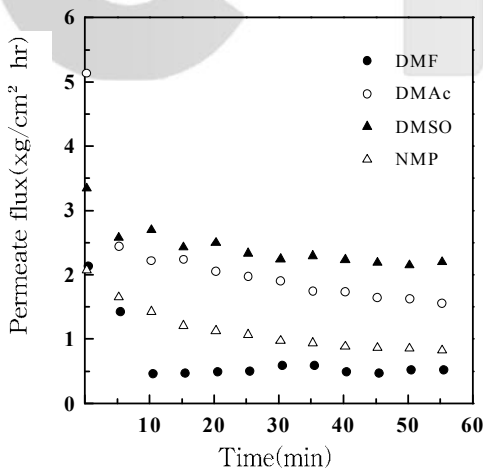


Fig. 11. Effect of permeate flux on pure water with separation time at 25°C.(nonsolvent : 4°C water, Transmembrane pressure : 1kgf/cm²)

Table 1. Ultrafiltration performances on permeate flux and solute rejection of prepared membranes in this study

Solvent	Permeate flux (kg/m ² h)	Solute rejection(%)				MWCO
		6,000	10,000	30,000	50,000	
DMF	32	<82	<92	<97	<99	10,000
DMAc	76	<61	<70	<90	<94	30,000
DMSO	83	<67	<74	<83	<90	50,000
NMP	47	<76	<90	<95	<99	10,000

1) Separation conditions :

Feed temperature : 25 °C

Applied operating pressure : 1kgf/cm²

2) Feed solution concentration : 1,000 ppm PEG aqueous solution

3) MWCO : Molecular weight cut off

3.5.2 용질배제율 및 분획분자량

Table 1은 사용된 용매와 4 °C 물을 비용매로 채택한 막의 배제율과 분획분자량을 나타낸 것이다. 이때 조작압력은 1kgf/cm²이었으며, 공급액은 6,000, 10,000, 30,000, 50,000의 평균 분자량을 갖는 1,000ppm의 PEG 수용액이 사용되었는데 DMF를 용매로 사용한 경우 90% 이상의 배제율을 보이는 것은 평균분자량이 10,000 이상인 PEG 수용액이지만, 이들 중 가장 최소의 분자량인 10,000이 DMF를 용매로 사용한 막의 분획분자량 값이 된다. 이와 같은 방법으로 용매를 DMAc, DMSO, NMP를 사용한 경우 분획분자량값은 각각 30,000, 50,000, 10,000임을 확인하였으며, 또한 분획분자량의 값은 투과량의 값에 비례하는 경향을 관찰할 수 있었다.

3.5.3 여과막의 천연색소 분리특성

Fig. 12는 본 연구에서 제조된 한외여과막(MWCO 10,000) 중 용매 DMF와 비용매 4 °C 물 속에서 상전환법에 의해 제조된 PES 막과 현재 상업적으로 사용되고 있는 미국 M사 한외여과막(MWCO 10,000)의 오렌지 주스 천연색소 분리특성을 비교 실험한 결과로 그림에서 알 수 있는 바와 같이 각각의 여과막을 투과한 물질을 380~800nm 범위의 파장영역에서 UV 흡광도를 측정하여 천연색소의 분리특성을 평가하였다.

이때 투과전 피분리액에 대한 흡광도 실험은 오렌지 주스를 먼저 2.5 μm의 세공 크기를 갖는 전처리 필터로 여과를 한 후 측정된 결과이다. 그리고 각각의 여과막에 대한 실험은 전처리 여과에

의하여 얻어진 피분리액을 투과분리 실험한 것으로 막을 투과한 물질의 흡광도 차이가 매우 크게 나타남을 확인할 수 있었고, 또한 제조된 PES 막이 동급인 M사 여과막에 비해 더 낮은 흡광도 특성을 보임으로써 천연색소 분리특성에 있어서 더 우수함을 알 수 있었다.

한편 Fig. 12의 결과에서 투과전 피분리액의 흡광도와 각각의 여과막을 투과한 분리액의 흡광도 차이를 토대로 하여 파장별 용질배제율을 계산한 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 그림에서 약 430nm

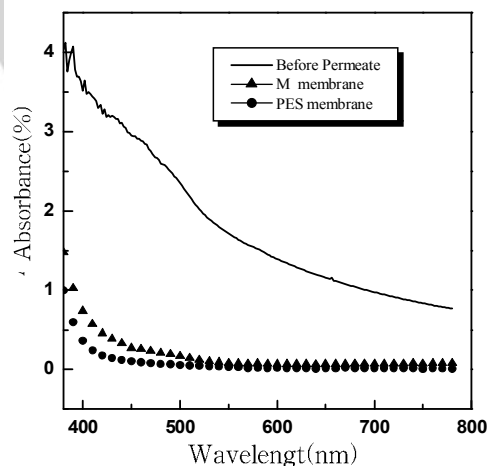


Fig. 12. Comparison of permeation characteristics on orange-juice of M company membrane(U.S.A.) and PES membrane.(at 25 °C, pressure : 1kgf/cm²)

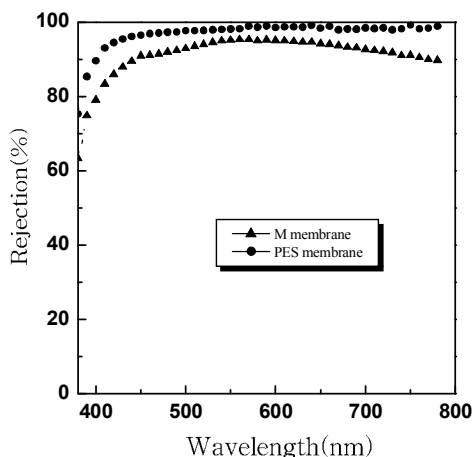


Fig. 13. Comparison of rejection(%) characteristics on orange-juice of M company membrane(U.S.A.) and PES membrane.(at 25 °C, pressure : 1kgf/cm²)

이상의 과정에서 90% 이상의 배제율을 나타내며 이미 상업화된 M사 여과막보다 우수한 분리특성을 갖음으로써 PES 한외여과막의 상업화에 대한 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PES 고분자를 막재료로 사용하여 상전환법에 의해 미세다공성 한외여과막을 제작하여 그 구조와 물성 및 투과특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PES 막의 구조는 스폰지 구조의 하부층과 손가락 모양의 상부층, 그리고 상부층 위에서 활성층의 역할을 하는 표면층으로 비대칭형 구조를 이루고 있음을 확인할 수 있었다.
2. Permporometer로 측정된 PES 한외여과막의 평균 세공 직경은 0.0768 μm로 한외여과막에 해당하는 세공 크기와 균일한 분포를 갖고, 분리공정에 적합한 강도를 갖고 있음을 확인할 수 있었다.
3. 제조된 막의 분획분자량은 DMF, NMP 용매

의 경우 10,000, DMAc의 경우 30,000, DMSO의 경우 50,000임을 확인하였다.

4. 분획분자량 10,000을 갖는 PES 여과막과 현재 상업적으로 사용되고있는 M사 여과막과의 오렌지 주스에 대한 천연색소 분리특성에 있어서 PES 여과막이 우수한 배제율을 나타냄으로써 실용화 가능성을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. M. Cheryan, "Ultrafiltration and Microfiltration Handbook" Thechnomic publishing co., Inc. (1998)
2. W. S. Winston, Ho and K. K. Silver, "Membrane Handbook", Van, Nostrand Reinhold, New York (1992).
3. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, p.18 (1996).
4. R. Rautenbach and R. Albrecht, "Membrane Processes" John Wiley and Sons, pp.202 ~ 217(1989).
5. M. Nishimura, T. Muro, and Y. Tsujisaka, Preparation and Performance of Polysulfone Membrane for Ultrafiltration, Kobunshi Ronbunshu, 34, 10, pp.719 ~ 723(1977).
6. Y. Osada and T. Nakagawa, "Membrane Science and Technology", Macel dekker, Inc. (1991).
7. C. Orr, "Filtration: Principles and Practices", Marcel Dekker, New York, 475(1977).
8. M. C. Porter and L. Nelson, In Recent Developments in Separation Science, *Industrial eng. Chem.*, 2, 227(1972).
9. W. S. Wiston Ho and K. K. sirkar, "Membrane handbook", Library of congress cataloging-in-publication, pp.393 ~404(1992).
10. S. Sourirajan, and T. Matsuura, "Reverse Osmosis/ Ultrafiltration Principles", Ottawa, Canada : National Research Council of Canada(1985).