

용질배제 특성곡선에 의한 한외여과 막의 세공크기 및 분포예측

이세진 · 김종국 · 염경호* · 김우식

연세대학교 공과대학 화학공학과

*충북대학교 공과대학 공업화학과

(1989년 9월 30일 접수, 1990년 1월 23일 채택)

Prediction of Pore Size and Distribution of Ultrafiltration Membrane by Solute Rejection Characteristic Curves

Sei Jin Lee, Jong Kuk Kim, Kyung Ho Youm and Woo Sik Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Chungbuk National University

(Received 30 September 1989; accepted 23 January 1990)

요 약

Polysulfone 막(분획분자량: 3,000)을 이용, 분자량이 다른 4종류 dextran 용액의 한외여과 실험을 통하여 구한 용질배제 특성곡선으로부터 확률분포의 개념으로 막 세공크기 및 분포를 예측하였다.

이 결과 용질배제 특성곡선은 대수 정규화률지상에서 직선관계를 나타내었으며, 세공크기 분포변수인 평균값(μ)과 표준편차(θ)는 조작조건 변화에 따른 농도분극 및 용질형태 변형의 영향을 받았다. 용질배제 특성곡선으로부터 구한 polysulfone 막의 평균 유효 세공반경은 14Å이었으며, 세공반경 분포는 5-40Å 범위이었다.

Abstract—In this study polysulfone membrane (MWCO: 3,000) was used and ultrafiltration experiment was carried out for 4 types of dextran solutions having different molecular weight to obtain the solute rejection characteristic curve, from which the membrane pore size and the distribution could be predicted with the aid of the concept of probability distribution.

The result showed that the solute rejection characteristic curve had a linear relation on log-normal probability paper and the mean (μ) and the standard deviation (θ), which are the pore size distribution parameters, were influenced by the concentration polarization and solute conformation according to the operating conditions.

The apparent mean pore radius and the pore radius distribution obtained from the solute rejection characteristic curve were 14 Å and in the range of 5-40 Å respectively.

1. 서 론

막분리 공정에 쓰이는 막재료 및 막제조 기술개발에 대한 많은 연구가 이루어져, 현재 사용되고 있는 대부분의 한외여과 막들은 용질의 분리성능 향상 및 막투과

flux 를 크게 하기 위해 능동층(active skin layer)과 다공성의 지지층(porous support layer)으로 구성된 비대칭형 구조(asymmetric structure)로 제조되고 있다. 이 때 능동층에서의 막 세공크기 및 분포는 용질의 분리정도 및 막 투과 flux 를 좌우하는 중요인자인 바,

이들 막 세공크기 및 분포를 예측하기 위한 방법들이 아래와 같이 제안되어 왔다. 즉,

1. 물리적 방법에 의한 예측법
 2. 막과 용질간의 상호작용력(interaction force)에 의한 예측법
 3. 기준용질(reference solute)의 배제특성에 의한 예측법 등
- 세 가지로 대별된다.

물리적 예측법에는 전자현미경(SEM, TEM)에 의한 측정법[2], bubble-point 법[3], 순수 및 기체투과법[4,5], 기-액 및 액-고간의 평형법(permporometry, thermoporometry)[6], 기체의 흡·탈착법[7] 등이 있으나 각 방법은 측정방법상의 문제점, 사용된 이론식의 부적합성, 극히 한정된 막 부분의 세공크기만 측정되는 문제점이 있다.

막과 용질간의 상호작용력에 의한 예측법은 Chan 등[8]에 의해 제안된 것으로서 surface force-pore flow model을 사용하여 막과 용질간의 상호작용력으로부터 막 세공크기 및 분포를 예측하는 방법으로서 계산과정이 복잡한 단점이 있다.

용질배제 특성에 의한 예측법은 특정 분자량을 갖는 용질들의 배제곡선(rejection curve)으로부터 막 세공크기 및 분포를 예측하는 방법으로 측정이 간단하여, 주로 생체막의 세공크기를 예측하는데 널리 사용되어 왔다[5, 9]. 이 때 용질배제도는 용질의 특성(분자량, 형상, 막과의 상호작용성 등) 및 농도분극의 정도에 따라 달라지므로 정확한 세공크기 및 분포를 예측하기 위해서는 기준용질에 대한 적절한 선정, 농도분극 효과 등의 보정이 필요하다. 일반적으로 기준용질로서는 BSA(bovine serum albumin), PVP(polyvinyl pyrrolidone) 및 중성용질인 dextran, PEG(polyethylene glycol) 등이 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 십자류 흐름의 평판형 한외여과 장치를 사용하여 분자량이 다른 4가지 종류의 dextran 용액들에 대한 한외여과 실험을 행한 후, 농도분극의 영향을 보정하여 압력차 및 도입용액 농도변화에 따른 용질배제 곡선을 작성, 이로부터 정규 확률분포의 개념으로서 한외여과 막의 세공크기 및 분포를 예측하였다.

2. 이 론

2-1. 농도분극의 보정

분리막의 용질배제 특성은 일반적으로 다음과 같이 측정 배제도(observed rejection) R_o 로 나타낸다.

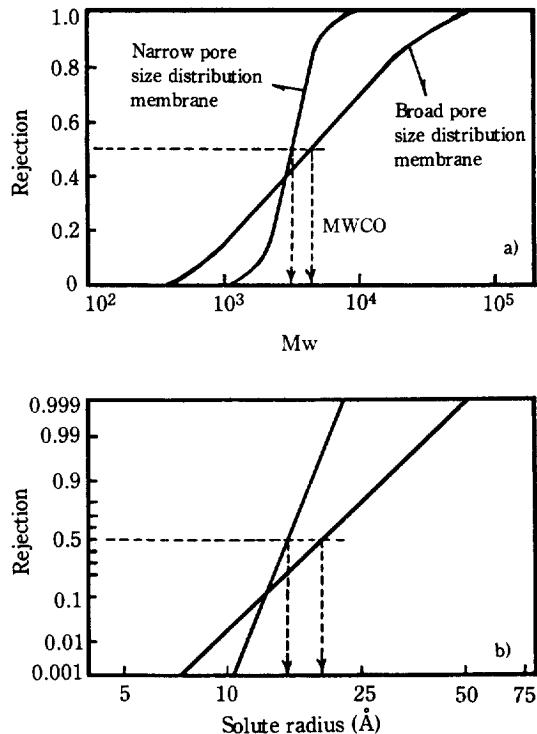


Fig. 1. Solute rejection characteristic curves of ultrafiltration membranes.

$$R_o = 1 - (C_p/C_b) \quad (1)$$

그러나 한외여과의 경우 농도분극(concentration polarization)현상에 의해 막 표면에서의 용액농도 C_m 은 도입용액 농도 C_b 보다 커지며, 이 경우 용질배제 특성은 농도분극을 보정한 다음의 실질 배제도(true rejection) R_t 로 나타낸다.

$$R_t = 1 - (C_p/C_m) \quad (2)$$

이 때 C_m 은 직접 측정이 불가능하며, 아래의 삼투압 모델(osmotic pressure model)로부터 구할 수 있다 [10].

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta \Pi_{sp}}{R_m} = \frac{\Delta P - (\Pi(C_m) - \Pi(C_p))}{R_m} \quad (3)$$

2-2. 용질배제 특성곡선

용질배제 특성곡선은 Fig. 1(a)에 나타낸 바와 같이 용질의 분자량에 따라 증가되는 S형으로서, 곡선의 기울기는 능동층에서의 막 세공크기 및 분포에 따라 달라진다. 이 배제 특성곡선은 통계학의 확률곡선과 유사한 형태를 갖게 되는데, Fig. 1(b)에 나타낸 바와 같이 만일 용질 분자크기와 배제도의 관계가 대수 정규확률률

Table 1. Characteristic properties of dextran solutes (at 35°C)

Solute	Mw	$D_\infty (\text{m}^2/\text{s}) \times 10^{11}$	$r_s (\text{\AA})$	Coefficients in Eq.(12)		
				$A_1 \times 10^{-2}$	A_2	$A_3 \times 10^2$
Dextran 20T	17,500	10.43	29.9	1.650	1.487	1.690
Dextran 40T	40,000	7.07	44.2	0.715	1.355	0.961
Dextran 70T	70,000	5.44	57.4	0.496	0.736	0.790
Dextran 110T	110,000	4.40	71.0	0.349	0.450	0.812

(log normal probability paper)상에서 직선관계를 갖게 되면, 용질 배제도는 다음의 식으로 나타낼 수 있다[11, 12].

$$R_T = \operatorname{erf}(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^y e^{-u^2/2} du \quad (4)$$

$$\text{단, } y = \frac{\ln(r_s) - \mu}{\theta} \quad (5)$$

식 (4)와 (5)는 대수 정규화를지상에서 다음의 직선관계를 갖게 되며,

$$F(R_T) = y = A + B \ln(r_s) \quad (6)$$

평균 μ 와 표준편차 θ 는 각각 다음과 같이 된다.

$$\mu = [\ln(r_s)]_{R_T=0.5} = -\frac{A}{B} \quad (7)$$

$$\theta = \frac{[\ln(r_s)]_{R_T=0.841} - [\ln(r_s)]_{R_T=0.159}}{2} = \frac{1}{B} \quad (8)$$

이 때 평균 μ 는 배제 특성곡선의 위치를, 표준편차 θ 는 배제 특성곡선의 기울기를 나타내며, 이를 두 값은 막 세공크기 및 분포의 척도가 된다. 평균 μ 로부터 막의 평균 유효세공반경(average apparent pore radius) \bar{r}_p 는 다음과 같이 되며,

$$\bar{r}_p = \exp(\mu) \quad (9)$$

세공크기 분포는 \bar{r}_p 와 θ 로부터 다음의 확률밀도함수로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dF(\bar{r}_p)}{d\bar{r}_p} = f(\bar{r}_p) = \frac{1}{\bar{r}_p \theta \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln \bar{r}_p - \ln \bar{r}_p)^2}{2\theta^2}\right) \quad (10)$$

3. 실험

3-1. 실험장치 및 재료

본 연구에 사용한 한외여과 cell은 십자류 흐름의 평판형으로서 cell 및 장치는 본 연구팀이 이미 수행한 연구[13]의 결과 같다. 한외여과 막은 미국 Osmonics

Table 2. Experimental conditions in ultrafiltration of dextran solutions

Temperature (°C)	35 ± 0.5
Transmembrane pressure (10^5 Pa)	0.49, 0.98, 1.47, 1.96, 2.94, 3.92
Feed concentration (kg/m^3)	3.42, 6.45, 10.64, 13.60
Recirculation velocity (m/s)	0.403

사에 의해 제조된 비대칭형의 polysulfone 막(PS-O, 분획분자량: 3,000)을 사용하였으며, 고분자 용질로는 분자량이 다른 4가지 종류의 dextran(Fluka Co., Swiss)을 사용하였다. 4가지 종류 dextran의 분자량, 확산계수, 용질반경 및 삼투압을 Table 1에 나타내었다. 확산계수는 문헌[14]에 제시된 값을 본 실험의 온도(35°C)로 환산한 것이며, 용질반경은 다음의 Stokes-Einstein 식으로 계산하였다.

$$r_s = \frac{kT}{6\pi\eta_o D_\infty} \quad (11)$$

용액농도에 따른 삼투압은 Vilker 등[15]이 제시한 방법에 따라 membrane osmometer[16]를 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 다음의 3차항의 virial 식으로 근사시켜, 각 계수값을 Table 1에 나타내었다.

$$I = A_1 C + A_2 C^2 + A_3 C^3 \quad (12)$$

3-2. 실험방법

Dextran 용액의 한외여과 실험조건은 Table 2와 같다.

사용된 한외여과 막은 실험 최대압력($3.92 \times 10^5 \text{ Pa}$)에서 최소 5시간 이상 밀집화(compaction)시킨 후, 압력차 변화에 따른 순수의 투과 flux를 측정하여 식 (3)에 의해 막 저항 R_m 을 구한 후 실험에 사용하였다. 실험은 일정 순환유속(0.403 m/s)하에서 농도분극이

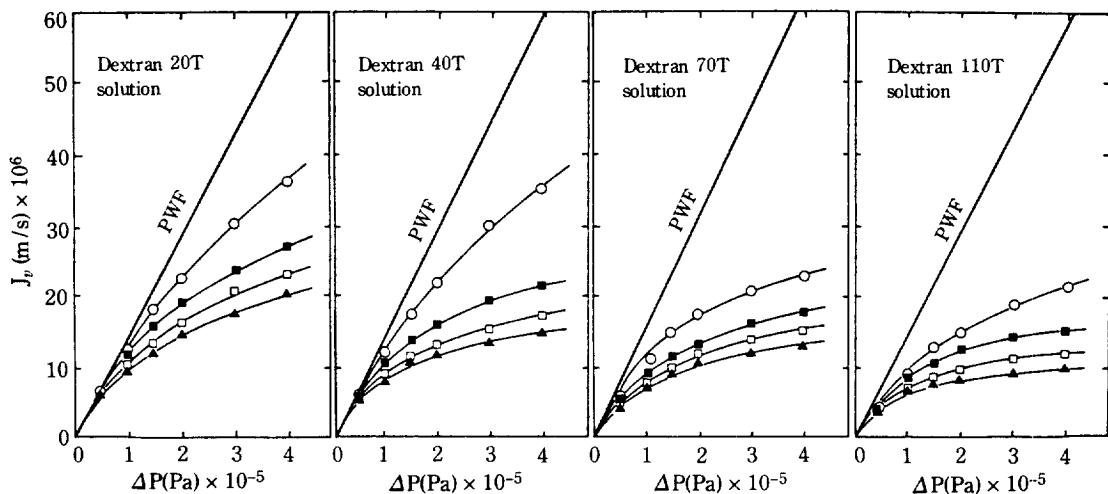


Fig. 2. Permeate flux as a function of transmembrane pressure and feed concentration.

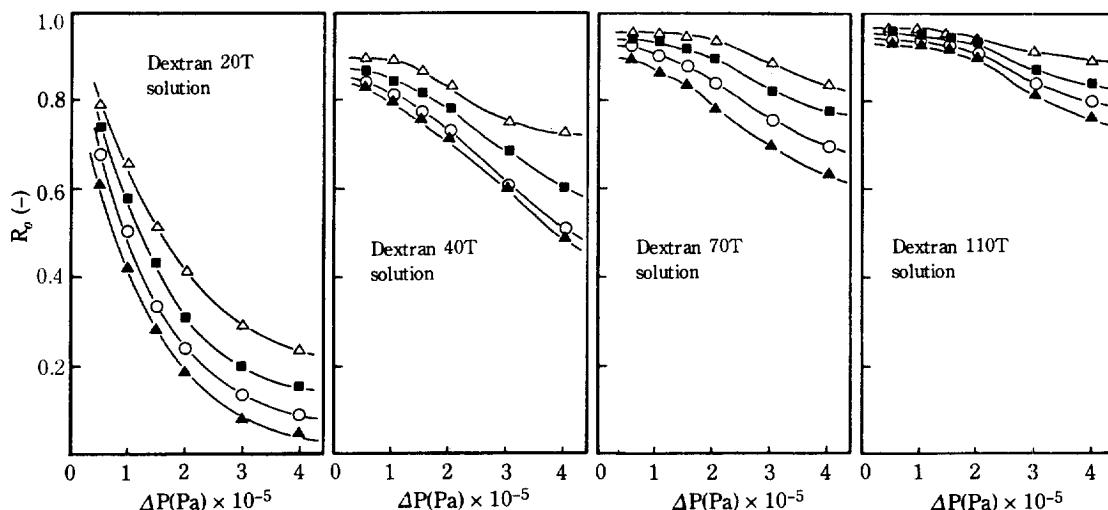
 $C_b = \circ; 3.42 \text{ kg/m}^3, \blacksquare; 6.45 \text{ kg/m}^3, \square; 10.64 \text{ kg/m}^3, \blacktriangle; 13.60 \text{ kg/m}^3$


Fig. 3. Observed rejection as a function of transmembrane pressure and feed concentration.

 $C_b = \triangle; 3.42 \text{ kg/m}^3, \blacksquare; 6.45 \text{ kg/m}^3, \circ; 10.64 \text{ kg/m}^3, \blacktriangle; 13.60 \text{ kg/m}^3$

적게 형성되는 조건인 저농도, 낮은 압력차로부터 순차적으로 행하였으며, 막 투과 flux 와 투과액 중의 dextran 농도는 각 실험조건에서 실험개시 약 30분 경과 후의 정상상태 값을 측정하였다. 도입, 배출 및 투과액 중의 dextran 농도는 T.O.C. 분석기(OI Co., model 525, USA)로 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 막투과 flux 및 측정 배제도

Polysulfone 막을 밀집화시킨 후 순수의 투과 flux

를 측정하여 구한 막 저항 R_m 은 $6.84 \times 10^9 \text{ kg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 이었다.

압력차 및 도입농도 변화에 따른 막 투과 flux의 변화를 4종류의 dextran에 대해 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과 일정 분자량의 dextran에 대해 압력차 및 도입용액 농도가 증가할수록 막 투과 flux는 순수 투과 flux 보다 감소하였으며, 또한 동일 실험조건에서 용질의 분자량이 클수록 막 투과 flux의 감소가 더 크게 일어났는 바, 이는 압력차, 도입용액 농도 및 용질의 분자량이 증가할수록 농도분극이 증가하기 때문으로 사료된다.

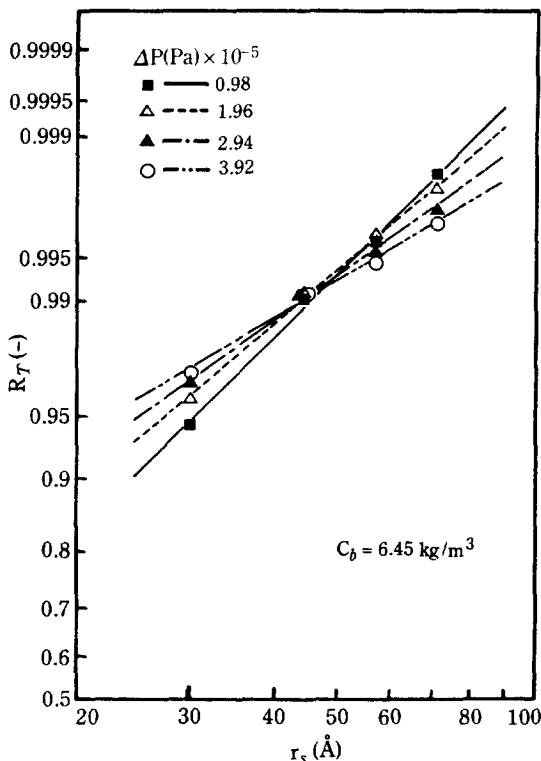


Fig. 4. Solute rejection curves on log-normal probability paper as a function of trans-membrane pressure.

Fig. 3에 압력차 및 도입용액 농도변화에 따른 측정 배제도의 변화를 나타내었다. 이 결과 측정 배제도는 압력차 및 도입용액의 농도가 증가할수록 감소하였는 바, 이는 압력차 및 도입용액 농도가 증가할수록 농도 분극에 의해 막 표면에서의 dextran의 농도 C_m 이 증가되어 투과액 중의 농도 C_p 가 증가되기 때문으로 사료된다[17].

4-2. 용질배제 특성곡선

용질배제 특성곡선을 작성하기 위해 실질 배제도 R_T 의 계산이 필요한 바, 이 때 R_T 는 각 실험조건에서 측정된 막 투과 flux J_v , 투과액 농도 C_p 및 막 저항 R_m 과 Table 1의 삼투압 자료로부터 식 (3)의 삼투압 모델로부터 막 표면농도 C_m 을 구한 후, 식 (2)에 의해 계산하였다. 이 결과 본 실험범위에서 막 표면농도 C_m 은 25-275 kg/m^3 의 범위였으며, 실질 배제도 R_T 는 0.85 이상의 값을 나타내었다.

실질 배제도 R_T 와 용질반경 r_s 와의 관계인 용질배제 특성곡선을 대수 정규화률지에 압력차 및 도입용액 농도

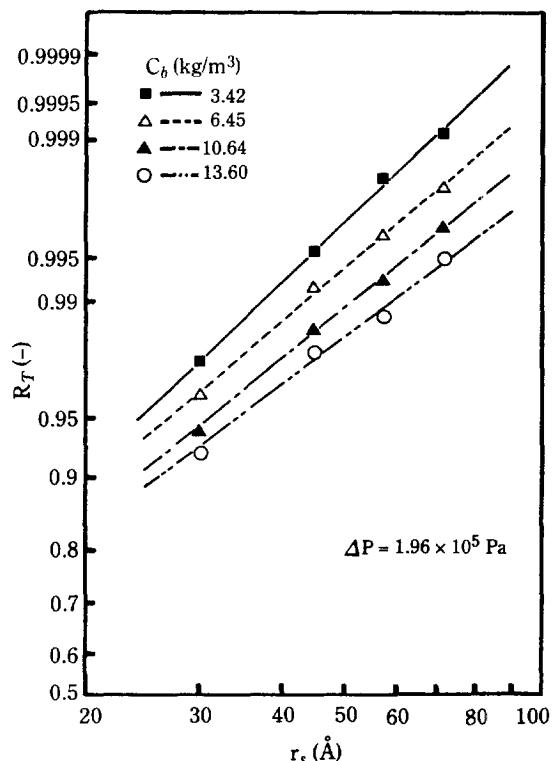


Fig. 5. Solute rejection curves on log-normal probability paper as a function of feed concentration.

변화에 따라 Fig. 4 및 5에 나타내었다.

이 결과 대수 확률지상에서 용질배제 특성곡선은 상관계수 0.98 이상의 값으로서 식 (6)의 관계를 잘 만족시켰다. 이 때 압력차 및 도입용액 농도가 증가할수록 직선의 기울기는 감소하고 절편은 증가하였으며, 그 증감 정도는 압력차의 경우에 더 크게 나타났다.

대수 확률지상에서의 용질배제 특성곡선의 기울기와 절편으로부터 각각의 압력차 및 도입용액 농도에서의 세공크기 분포변수인 평균 μ , 표준편차 θ 및 평균 유효세공반경 \bar{r}_p 를 식 (7), (8) 및 (9)로부터 구하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 이 결과 압력차가 증가함에 따라 평균 μ 와 평균 유효세공반경 \bar{r}_p 는 감소하였는 바, 이는 압력차가 증가할수록 농도분극이 증가되어 막 표면에 형성된 dextran 용질층이 제 2의 닥으로 작용하여 용질투과의 저항으로 작용하기 때문으로 사료된다[18]. 그러나 압력차가 증가함에 따라 표준편자는 증가하였는 바, 이는 Schwarz 등[12]이 고찰한 바와 같이 dextran은 유연성 고분자로서 압력차가 증가하여 막 투과 flux 및 막 표면농도가 증가할수록 용질의

Table 3. Pore size distribution parameters at different transmembrane pressure and feed concentration

C_b (kg/m ³)	Parameters	Free pressure state	$\Delta P(\text{Pa}) \times 10^{-5}$					
			0.49	0.98	1.47	1.96	2.94	3.92
3.42	μ	2.700	2.570	2.377	2.183	2.053	1.764	1.431
	θ	0.345	0.401	0.523	0.593	0.643	0.746	0.982
	\bar{r}_p	14.880	13.066	10.773	8.873	7.791	5.836	4.183
6.45	Cor. Coef.		0.990	0.996	0.999	0.998	0.995	0.999
	μ	2.767	2.676	2.406	2.220	2.148	1.805	1.500
	θ	0.468	0.528	0.611	0.675	0.702	0.858	0.993
10.64	\bar{r}_p	15.910	14.527	11.090	9.207	8.568	6.080	4.482
	Cor. Coef.		0.989	0.997	0.998	0.998	0.999	0.999
	μ	2.794	2.770	2.460	2.331	2.293	2.058	1.768
13.60	θ	0.500	0.538	0.643	0.699	0.714	0.839	0.981
	\bar{r}_p	16.346	15.959	11.705	10.288	9.905	7.830	5.860
	Cor. Coef.		0.988	0.998	0.996	0.997	0.999	0.999
13.60	μ	2.873	2.828	2.510	2.465	2.334	2.102	1.813
	θ	0.508	0.548	0.664	0.715	0.747	0.876	1.023
	\bar{r}_p	17.690	16.912	12.305	11.763	10.319	8.183	6.129
	Cor. Coef.		0.992	0.994	0.993	0.988	0.993	0.998

형태변형(deformation)이 유발되어 용질의 막 투과가 증가하기 때문에으로 사료된다. 또한 Table 3에 나타낸 바와 같이 도입용액 농도가 증가함에 따라 μ , θ 및 \bar{r}_p 는 모두 증가하였는 바, 이는 도입용액의 농도증가로 인한 농도분극층 저항의 증가보다 용질 형태변형에 의한 용질의 막 투과가 더 크게 작용하기 때문으로 사료된다. 즉, 이상의 결과로부터 막 세공크기 변수인 μ , θ , \bar{r}_p 는 농도분극층 저항의 증가 및 용질 형태변형에 의한 용질의 막 투과 증가의 두 가지 영향을 복합적으로 받아 변화됨을 알 수 있다.

4-3. 막 세공크기 분포

Table 3의 세공크기 분포변수로부터 식 (10)에 의해 계산된 막 세공반경 분포를 압력차 및 도입용액의 변화에 따라 Fig. 6 및 7에 나타내었다. 이 결과로부터 평균 유효세공반경 및 세공반경 분포는 조작조건에 따라 크게 변화됨을 알 수 있는 바, 따라서 막 본래의 물리적 세공크기 및 분포를 예측하기 위해서는 농도분극과 용질의 형태변형이 없는 조작상태에서의 세공크기 분포변수를 결정하여야 한다. 농도분극 및 용질의 형태변형이 없는 조작상태는 압력차 및 도입용액 농도가 0인 경우이므로, 본 연구에서는 먼저 각 도입농도에서의 조작 압력차에 따른 변수값들을 압력차가 0인 상태(free pressure state)로 외삽시킨 후, 압력차가 0인 상태에서의 변수값들을 다시 도입용액 농도가 0인 상태

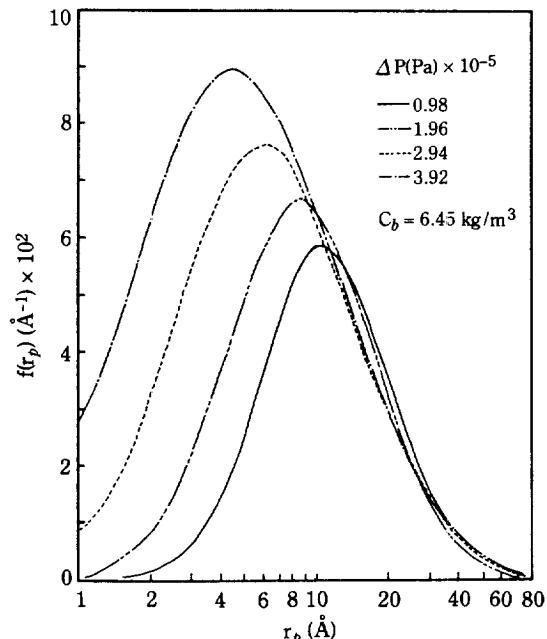


Fig. 6. Pore size distribution of membrane as a function of transmembrane pressure.

(free feed concentration state)로 외삽시켜 농도분극 및 용질의 형태변형이 없는 조작상태에서의 세공크기 분포변수값들을 결정하였다. 이 결정된 값으로부터 식 (10)에 의해 예측된 polysulfone 한외여과 막의 세공

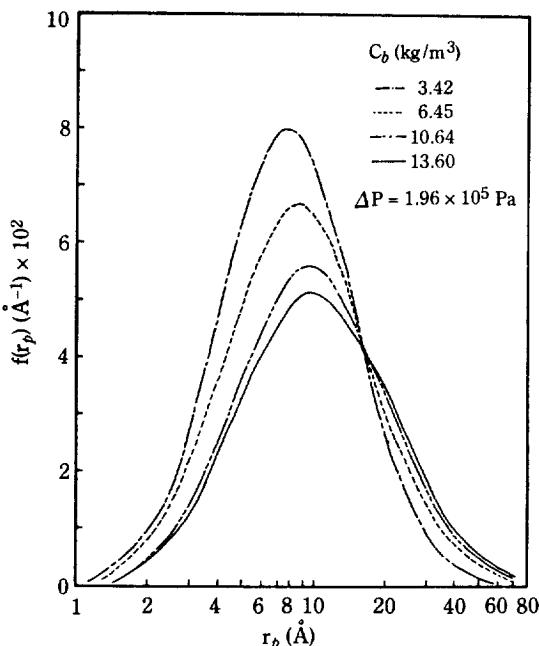


Fig. 7. Pore size distribution of membrane as a function of feed concentration.

반경분포를 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과 본 실험에 사용된 polysulfone 한의여과 막의 평균 유효세공반경은 약 14Å이었으며, 세공반경 분포는 5-40Å 범위이었다.

5. 결 론

Polysulfone 막(분획분자량: 3,000)을 이용하여 분자량이 다른 4가지 종류의 dextran 용액의 한의여과 실험을 행하여 용질배제 특성곡선을 작성하고, 이로부터 막의 평균 유효세공반경 및 세공반경 분포를 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용질 반경과 실질 배제도와의 관계인 용질배제 특성곡선은 대수 정규화를 지상에서 아래의 식을 만족하는 직선관계를 나타내었다.

$$F(R_T) = A + B \ln(r_s)$$

2. 세공크기 분포변수인 평균 μ 와 표준편차 θ 는 조작조건 변화에 따른 농도분극층 저항의 증가 및 용질 형태변형에 의한 용질의 막 투과 증가의 영향을 복합적으로 받아 변화하는 것으로 확인되었다.

3. 본 실험에 사용된 polysulfone 한의여과 막의 농도분극 및 용질의 형태변형이 없는 상태에서의 평균 유효세공반경은 약 14Å이었으며, 세공반경 분포는 5-40Å 범위이었다.

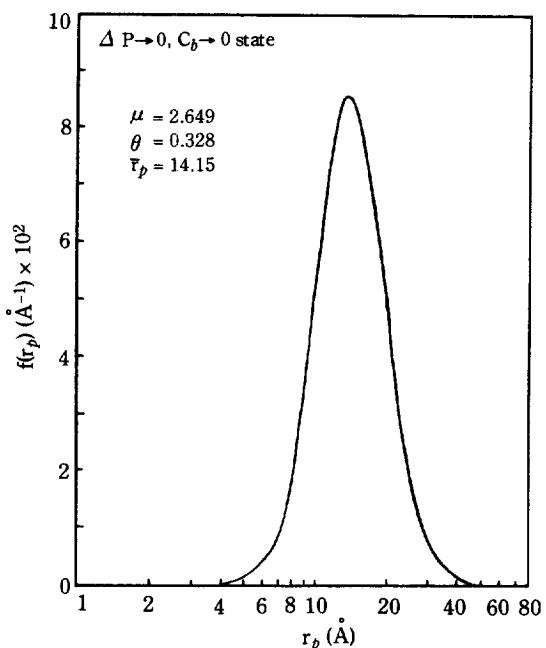


Fig. 8. Pore size distribution of membrane at free transmembrane pressure and free feed concentration state.

효세공반경은 약 14Å이었으며, 세공반경 분포는 5-40Å 범위이었다.

감 사

본 연구는 (주)유공의 연구비 지원에 의하여 이루어 진 것으로 이에 감사합니다.

NOMENCLATURE

A	: intercept on log-normal probability paper
A _i	: virial coefficient, i = 1, 2, 3 [Pa·m ³ⁱ /kg ⁱ]
B	: slope on log-normal probability paper
C	: solute concentration [kg/m ³]
D _∞	: diffusion coefficient at infinite dilute solution [m ² /s]
f(r _p)	: probability density function of r _p [Å ⁻¹]
F(R _T)	: probability distribution function of R _T [-]
J _v	: permeate flux [m/s]
k	: Boltzman constant, 1.38 × 10 ⁻²³ [N·m/K]
M _w	: weight-average molecular weight [kg/kgmole]
r _p	: pore radius of membrane [Å]
\bar{r}_p	: apparent mean pore radius of membrane [Å]
r _s	: solute radius, Eq. (11) [Å]

- R_m : resistance of membrane [$\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$]
 R_O, R_T : observed and true solute rejection [-]
 T : temperature [K]
 y : $[\ln(r_s)\mu]/\theta$

Greek Letters

- ΔP : transmembrane pressure [Pa]
 $\Delta \Pi$: osmotic pressure difference [Pa]
 η_o : solvent viscosity [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
 θ : standard deviation
 μ : mean value of $\ln(r_s)$ at $R_T = 0.5$
 π : = 3.1416
 Π : osmotic pressure [Pa]

Subscripts

- b : bulk
m : membrane surface
p : permeate

Abbreviations

- Cor. Coef. : correlation coefficient
MWCO : molecular weight cut-off
PWF : pure water flux

REFERENCES

- Kassotis, J., Shmidt, J., Hodgins, L.T. and Gregor, H.P.: *J. Memb. Sci.*, **22**, 61 (1985).
- Preußer, H.J.: *Kolloid-z.u.z. Polymere*, **250**, 133 (1972).
- Kesting, R.E.: "Synthetic Polymeric Membranes", 2nd, Ed., John Wiley and Sons, New York, NY, 281 (1985).
- Velicangil, O. and Howell, J.A.: *J. Phy. Chem.*, **84**(23), 2991 (1980).
- Pappenheimer, J.R., Rankin, E.M. and Borrero, L.M.: *Amer. J. Physiol.*, **167**, 13 (1951).
- Trägårdh, G.: *Desalination*, **53**, 25 (1985).
- Smolders, C.A. and Vugteveen, E.: in *Material Science of Synthetic Membranes*, Lloyd, D.R., Ed. ACS Symp. Series, No. 269, Washington D.C., 339, (1985).
- Chan, K., Matsumura, T. and Sourirajan, S.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 605 (1982).
- Du Bois, R. and Stoupel, E.: *Biophys. J.*, **16**, 1427 (1976).
- Goldsmith, R.L.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**(1), 113 (1971).
- Michaels, A.S.: *Sep. Sci. Techn.*, **15**(6), 1305 (1980).
- Schwarz, H.H., Bossin, E. and Fanter, D.: *J. Memb. Sci.*, **12**, 101 (1982).
- Kim, W.S., Youm, K.H., Lee, H.W. and Lee, C.S.: *HWAHAK KONGHAK*, **25**(6), 593 (1987).
- Frigon, R.P., Leypoldt, J.K., Uyeji, S. and Henderson, L.W.: *Anal. Chem.*, **55**, 1349 (1983).
- Vilker, V.L., Colton, C.K. and Smith, K.A.: *J. Colloid Interface Sci.*, **79** (2), 548 (1981).
- Youm, K.H.: Ph.D. Dissertation, Yonsei Univ., Seoul, Korea (1988).
- Schweitzer, P.A.: "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers", McGraw-Hill, New York, NY, (1973).
- Nakao, S.I. and Kimura, S.: in *Synthetic Membranes*, Vol. II, Turbak, A.F., Ed., ACS Symp. Series, No. 154, Washington D.C., 119 (1981).