

1. 분리막의 종류 및 원리

(민병렬 교수, 연세대학교)

1. 막의 정의

막(membrane)은 다음과 같이 정의된다.

(1) 막은 두개의 균일상을 분리 시키고 있는 제 삼의 상(phase)으로, 상의 물리화학적 성질에 의해 물질 및 에너지의 교환속도가 좌우되는 상이다.

(2) 막은 모든 이동현상의 저항이 총 집중되어 있으며, 그 저항은 물질에 따라 선택적으로 다르다. 그러므로 물질에 따라 막을 통한 이동속도가 다르며, 이로 인해 물질의 분리가 일어난다.

무수히 많은 물질들이 막재질로 사용될 수 있고, 두께가 일반적으로 표면크기에 비해 상대적으로 매우 작다.

2. 막의 분류

막은 막을 구성하고 있는 물질의 물성, 구조, 막의 응용분야 및 역할등에 의하여 분류될 수 있다. 막은 막의 구조에 의하여 다음과 같이 분류할 수 있다.

a) 세공막 (Macroporous membranes)

세공막은 공경(pore diameter, 0.1 - 10 μ m)이 분자크기와 비교하여 매우크고, 주로 macromolecule, colloid와 microparticle 등이 분리될 수 있는 막을 뜻한다.

b) 미세공막(Microporous membrane)

미세공막이란 공경(50 \AA - 500 \AA)이 고분자 사슬(chain)의 크기에 준하는 막이므로 주로 organic compound, macromolecule이나 Knudsen 흐름에 의한 기체분리에 사용된다.

c) 비공성막(Nonporous membrane)

미세공조차도 존재하지 않는 막으로, 막구성물질인 고분자 micelles 혹은 무기성 결정간의 간격(10Å 내외)만이 존재하는 막으로, 이 분자 간격을 통하여 물질이 투과된다.

이온의 95% 이상 분리되는 역삼투막, 기체분자등이 용해되어 확산되는 고분자, 금속막 등이 이 부류에 속한다.

3. 막 분리의 이용 분야

막 분리는 막의 물리화학적 특성, 분리대상 물질의 물리화학적 특성, 그리고 물질의 이동현상을 조절하는 압력차, 농도차 및 전위차 등의 추진력, 이 세가지 요소의 조합에 의해 행해진다.

3.1 막분리의 종류

막분리의 종류는 적용분야, 추진력, 투과, 잔류물질등을 고려하여 다음과 같이 분류된다.

종류	막분리의 적용	추진력	막투과 물질	잔류물질
역삼투법	○해수로부터의 염분리 ○수용액중의 유기물분리 ○폐수처리 ○용수처리	압력차 (5-60kg/cm ²)	물	현탁물질 콜로이드 용해물질
한외여과법	○수용액중의 유기물분리	압력차 (2-10 Kg/cm ²)	물 염류 저분자 유기물	현탁물질 콜로이드 고 분자 유기물 유지
기체분리법	○기체분리 ○수소분리 ○천연가스분리	○압력차 ○용해농도차 (1-150atm)	H ₂ O, H ₂ , He H ₂ S, CO ₂ , O ₂ 등	N ₂ , 탄화수소 CO 등
	○Palladium막을 이용한 수소분리	○수소분압차 ○양자와 전자의 확산	수소 이온	수소이외의 기체
액막법	○액막의 용해도차를 이용한 유기용매 분리	○용해도차 ○농도차	Phenol(용해도가 높은 물질)	Toluene(용해도가 낮은 물질)
정밀여과법	○용액속의 부유물 분리	○압력차 (0.1-2Kg/cm ²)	물, 용제 용액성분 콜로이드	부유물
	○공기중의 분진분리	○압력차(0.005 - 0.2Kg/cm ²)	기체	분진 (미립자, 미생물등)
확산투석법 (공업용)	○산, 알칼리용액중의 염분리	○농도차	산 알칼리	염

확산투석법 (의료용)	○혈액의 정화	○농도차	이온, 중저분자 유기물(요소등)	고분자 유기물 (분자량1000이상) 현탁물질(혈구등)
전기투석법	○제염공정등 염의농축 ○해수로부터의 염제거	○전위차(1-2V)	이온	비 이온물질 고분자물질
전해투석법	○염수로부터의 가성소다 카리소다등 가스	○전위차(5V)	이온	비 이온물질 고분자물질
투과증발법	○공비 혼합물의 분리 ○유기 이성체의 분리	○압력차 (진공)	Ethanol (물)	물 (Ethanol)
연료전지용 이온교환막	○연료전지 사이에서 수소, 수산이온의 선택적 투과	○전기화학반응 ○이온의 확산	○수소이온 (양이온교환막을 이용하는 경우) ○수산이온 (음이온교환막을 이용하는 경우)	물
Nano- filtration	○중저분자 물질분리 ○2가 이온류의 분리 ○탈염 및 경수의 연화	○압력차 (5-30kg/cm ²)	○물, 1가이온류 저분자 물질	중저분자 물질, 2가이온, 1 nanometer 이상 크기의 molecule

3.2 기체분리법 (Gas separation)

막을 이용한 기체분리연구는 19세기 중반부터 착수되어 20세기 중반에 이르러 UF₆ 증기로부터 ²³⁵UF₆ 증기를 분리 농축시켰던 미국의 Manhattan project를 효시로 산업화되기 시작한 이래, 최근에는 silicone 고무, cellulose acetate, polysulfone, polyolefine등을 재료로한 중공사막(Hollow Fiber Membrane)이 개발되어, 산소부화, 폐가스로 부터 유효가스분리 등의 공업적 이용과 silicone 고무, silicone 고무와 polycarbonate와의 공중합체, polyalkyl sulfone과 미세공성 polypropylene 막과의 복합막 등의료용 산소부화막과 인공폐의 막으로 이들 유기고분자막에 의한 기체투과는 기체의 분압차, 각 기체의 막에 대한용해도, 및 막내에서의 기체의 농도구배에 의해 이루어진다.

이때 막에 대한 각 기체의 용해도차와 막내에서의 확산계수의차는 기체분리에 결정적인 요소로 작용한다. 유기고분자막 이외에도 팔라듐(Pd) 금속막을 이용한 수소분리, 액체막을 이용한 기체분리등 그 응용분야는 지속적인 증가추세를 보이고 있으며, 이는 폐가스의 재생, 공급기체의 조성조절 및 연소효율을 향상시키는 산소부화 등 산업에

너지절감에 상당한 기여를 하고 있다. 또한 식품가공 분야 및 산업화재 방지용 질소재 조에 막분리가 크게 보급 되고있다.

3.3 정밀여과법 (Microfiltration)

정밀여과란 용질의 크기가 0.1 - 10 μm 정도인 용질을 분리하는 막분리공정으로, 이때 사용되는 막은 공경의 약 0.01 - 10 μm 정도이고, 세공이 막 총 용적의 80% 정도 차지하는 것이 적합하다.

막의 재질로는 cellulose 계통이나 nylon, PVC, polytetrafluoroethylene(PTFE), PP, PE 등 여러고분자 물질 등이 적합하다.

정밀여과공정에서 추진력은 압력차로써 표시되는데, 이때 압력차는 일반적으로 10-100 psig이다. 이 막의 분리효과는 근본적으로 막의공경과 분리 대상물질의 크기에 의하여 좌우된다.

분리대상물질의 크기가 공경에 비하여 작아도 전부 막을 통과하는것은 아니며, 예로써 분리대상 물질이 막에 흡착되거나 세공 부근에서 입체장애(steric hindrance)에 의해 투과되지 않을 수도 있다. 정밀여과공정의 가장 큰 문제는 막 표면에서의 콜로이드 물질의 침착현상으로, 세공을 막음으로써 정밀여과의 효과를 상대적으로 저하시키는데 이는 액체나 기체를 이용한 back flush법으로 재생시켜 원상으로 회복시킬 수 있다.

3.4 역삼투법 (Reverse osmosis)

이온 및 분자크기가 10Å 이내인 용질을 분리하는 막분리공정으로, 1970년대 해수담수화 및 폐수처리에서 성공적으로 산업화되기 시작하였다. 막의 재질은 지지층위에 분리효과를 위한 분리층(활성층)으로 형성된 비대칭형 cellulose acetate나 aromatic polyamide를 위시하여 최근에는 용존염을 99%까지 제거시킬 수 있는 복합막이 개발되었다. 이 복합막은 지지층 위에 염제거효과가 큰 고분자 박막을 형성시킨 것으로, 지지막은 기계적 강도가 크고 내화학약품성이 큰 polysulfone이 주로 사용되며, 분리층은 fully aromatic polyamide, polypiperazineamide, crosslinked polyurea, cross-linked polyether 등이 주로 사용된다.

역삼투막은 공경이 약 10Å 내외이고, 세공이 거의 존재하지 않으므로 일반적으로 비공성막이라고 할 수 있으며, 이는 유기고분자가 micelle을 형성하고 있는 micelle 간의 간격을 통하여 물질투과가 행해진다.

역삼투법에서는 유기고분자의 dielectric 계수가 낮기 때문에 용존염이 이 막에 잘 흡착되지 않을 뿐 아니라, 고압(600-800psig)에서는 용매인 물은 유효압력차에 의해 투과하고 용질은 삼투압차에 비례하여 투과되므로 물이 용존염에 비하여 상대적으로 잘 투과되기 때문에 큰 분리효과를 얻을수있다.

역삼투는 분자크기에 따른 분리조작이 아니므로 정밀여과나 한외여과에서와 같은 유기물의 침착현상이 적으며, 결과적으로 막의 수명도 길어진다. 역삼투막은 용존염을 분리제거할 뿐 아니라 분자량이 적은 유기물, 및 aromatic hydrocarbon 등의 분리조작에도 그 이용 가능성이 고조되고 있는 실정이다.

3.5 Nanofiltration

Nanofiltration은 RO와 UF의 처리범위의 중간범위인 분자량이 수백에서 수천인 용질을 분리하는 막분리공정이다. Nanofiltration은 RO의 변형으로 작은 용질분자 분리에 사용하나 sucrose와 같은 좀 큰 분자까지도 분리할 수 있다.

Nanofiltration막은 보통 배제율(NaCl) 20-70% 2가이상의 이온에 대해서는 95%이상의 배제율을 가지며 유기용매는 200-500 MWCO를 보인다. 이 분획범위는 분자의 지름이 약 10Å 즉 1 nanometer에 상응한다.

이 막은 RO와 UF 약 10,000 사이의 적용범위를 가지고 있으며 RO 보다 1/4-1/2 수준인 0.4-0.7 MPa 압력범위에서 해수처리에 이용된다. 배제 메카니즘은 RO 와 같으며 RO의 막공경이 큰막이라고 생각하면 될 것이다. 소금과 적당한 분자량의 유기물 분리에 많이 응용되고 있으며 그예로써, 유장(whey)이나 설탕의 탈염에 쓰인다.

Nanofiltration은 2가 이상의 이온 및 저분자 유기물의 배제율을 50%-97.5%로 동시에 취할 수 있으며 물의 연화과정에서 이온교환법의 대체용으로 이용되고있다.

3.6 한외여과법(Ultrafiltration)

한외여과란 분자크기가 10-1000Å에 달하는 Macromolecule이나 콜로이드 입자를 분리하는 막분리공정으로 막의 공경은 20-500Å 범위이다.

이 법은 역삼투법과 유사한 분리조작법으로 압력차를 추진력으로 사용한다. 한외여과에서 사용하는 압력차는 대개 10-100psig 범위인데, 이는 분자량이 큰 입자는 상대적으로 삼투압이 낮기 때문에 삼투압 이상의 압력을가하는데 고압을 요하지 않기 때문이다. 한외여과는 수학적 모델링(modeling)이 역삼투법과 같으나, 근본적인 투과현상은 역삼투법과 상이하다.

역삼투법의 분리조작은 막과 용존염과의 상관성에 의해 주로 지배되는 반면, 한외여과법은 용질 및 공경의 크기에 의해 거의 지배된다. 즉, 한외여과는 미세공 입구에서 입체장애(steric hindrance)와 세공내에서 용질과 세공벽간의 마찰저항에 의해 분리효과가 나타난다. 한외여과법에서 분자량절단(Mwt. cutoff)은 중요한 분리지표로, 이때 분리곡선의 기울기가 무한대에 가까워질수록 분자량의 절단상태가 예리해지므로 우수한 여과막으로 간주할 수 있다.

한외여과는 분리대상물의 크기면에서 볼 때 역삼투압법과 정밀여과법의 중간으로 산업 이용분야가 광범위하고, 막재질은 친수성이 있어야 한다는 측면에서 볼 때 역삼투압막의 재질은 같으나, 단지 세공의 크기가 클 뿐이다.

3.7 확산투석법

확산투석법에는 공업용과 인공신장 등에 이용되는 의료용이 있다. 의료용 투석막은 혈액등의 체액중에서 대사노폐물을 분리시키므로 생체적합성이 좋을뿐 아니라 응혈현상도 없어야 한다. Cellulose acetate, cellophane, cellulose 계열의 고분자 등이 인공신장막으로 주로 사용되고 있으며, 이온교환막이 공업용 확산 투석막으로 사용된다. 예를 들어 황산과 황산철의 혼합용액을 음이온교환막을 통해 투과시키면 철이온은 음이온 교환막의 양 전하에 의해 배척되기 때문에 막을 투과하지못하나 H^+ 는 직경이 작아서 막을 통과하고, SO_4^{2-} 는 음이온교환막을 잘 투과한다. 결국 H_2SO_4 는 막을 투과하여 황산과 황산철이 분리된다.

확산 투석에서는 처리액측과 반대측의 물 또는 투석액을 계속적으로 흘려 보내어 막 양측액의 농도차에 의해 대상물질이 분리된다.

3.8 전해 투석법(Electrolytic dialysis)

전해 투석법은 전기 투석법과 같이 이온 교환막을 사용하고, 추진력으로 전위차를 이용한다. 양극과 음극사이에 양이온 교환막을 넣고 양극에 NaCl 용액을 공급하면, Na^+ 는 음극으로 끌려 양이온 교환막을 투과하여 음극실로 들어간다. 이 Na^+ 는 음극실에서 물의 전해에 의해 생성된 OH^- 와 결합하여 NaOH가 생성된다. 한편 Cl^- 는 양이온 교환막을 투과 할 수 없으므로 양극실에 남게 되고, 음극에서는 음전하를 상실하여 Cl_2 가스로 된다. 이와 같이 NaCl 용액은 전해되어 NaOH와 Cl_2 로 된다.

이 경우 양이온 교환막은 Cl^- 가 음극실로 확산되어, 이미 생성된 NaOH와 반응하여 NaCl이 생성되는 것을 방지하는 역할을 한다. 따라서 전해투석은 석면등의 격막을 사용하는 경우에 비해 가성소다의 제품순도가 높고 또한 전력소비량도 적다는 잇점이 있다.

이온 교환막을 이용하는 전해법은 염류의 전해뿐만 아니라 전해 이온 치환, 전해 산화 환원, 및 제반 전해유기합성에도 이용되고 있다.

최근에는 물을 수소이온과 수산이온으로 분리하는 양극성막(bipolar membrane)의 개발로 양이온교환막과 음이온교환막 그리고 양극성막을 이용하여 염수를 전해투석하여 가성소다와 염산을 동시에 생산할수 있는 양극성 전해투석법이 개발되어 산업분야 응용의 파급효과가 크게 예상된다.

3.9 전기투석법 (Electrodialysis)

전기투석에는 제 4 암모늄 염기(NH_4^+)나 아민등의 양전하를 갖는 음이온 교환막과 술포산기(SO_3^-)와 카르보닐산기(COOH^-) 등의 음전하를 가지는 양이온 교환막을 차례로 세워 직류전압을 인가한다. 이때 Na^+ 등의 양이온은 음전하를 갖는 양이온 교환막에 투과되나 양전하를 갖는 음이온교환막에 대해서는 같은 양전하이므로 투과되지 못하며, Cl^- 등의 음이온은 그 반대 현상을 나타낸다. 그러므로 전기투석장치는 양이온교환막에 의해 형성되는 탈염실과 NaCl 농축실로 구성된다. 상술한 바와 같이 전기투석에서는 염류의 탈염과 농축이 행해진다.

그러므로 전기투석에서 추진력은 전위차이며, 막의 전하가 분리대상 이온을 선택적으로 투과시킨다. 전기투석에서는 전력 소비량을 가급적 줄이는 것이 중요하다. 이를

위하여 전기저항이 적은 막을 사용, 막 간 거리를 축소시키거나, 막 간의 액 흐름을 빠르게 하여 난류로 만들어 막 면의 농도분극을 작게 하는 것, 또한 액체의 온도를 상승시켜 전기저항을 감소시키는 등의 연구가 진행되고 있다. 최근에는 막 면의 스케일로 인한 전기저항의 상승을 방지하기 위하여 전극의 극성을 일정시간마다 바꾸어 주는 전극전환방식(EDR방식)등으로 전력비가 대폭 절감되었다.

3.10 이온 교환막 연료전지(Ionexchange membrane fuel cell)

양이온 교환막의 양측을 다공성 금속막을 전극으로 하여 압착시켜 연료 전극의 수소, 산소전극에 산소 또는 공기를 공급하면 연료극에서는 H_2 가 H^+ 와 전자로 분리되어, H^+ 는 양이온 교환막을 투과하여 산소전극에 도달한다. 산소전극에서는 H^+ 가 공급되어 $1/2 O_2$ 와 전자를 받아 H_2O 를 생성한다. 이때 기전력(E^0)의 이론치는 1.23V이다. 이온교환막 연료전지에서는 막중의 H^+ 은 추진력인 전기화학반응에 의해서 확산되고, 이 확산된 수소이온은 산소전극에서 화학반응을 일으킨다. 이 연료전지의 원형은 1964년 미국의 제미니 계획에 처음으로 채택되었으며, 현재에는 이에 대한 개량연구가 수행되어 그 성능 및 경제성이 일층 향상되었으므로 장차 오염이나 소음이 없는 직접발전방식로의 응용이 기대되고 있다.

3.11 액막(Separation in liquid membrane)

액막법은 추출과 역추출을 단일장치로 동시에 행할 수 있는 분리조작으로, 여기서 액막이란 유기용액이나 수용액으로 구성된 얇은층을 말하며, 이 막속에 분리 대상 물질에 대한 추출용매를 함유하고 있거나 혹은 막 자체가 분리대상물질에 대해 선택적 용해도를 가지고 있는 것을 말한다.

액막에는 다공성 지지막을 가진 지지액막(supported liquid membrane)과 계면활성제에 의한 유제(emulsion)나 얇은 평막 형태로된 계면활성액막(liquid surfactant membrane)으로 대별되며 분리대상물질이나 목적에 따라 여러가지로 응용될 수 있다.

이 액막법은 탄화수소 혼합물의 분리, 폐수처리, 금속이온의 분리에 응용되고 있으며, 용매의 소모량이 적고 담체를 이용하여 특정분리 대상 물질에 대한 선택성을 높일 수 있어 그 응용범위가 확대되고 있다.

3.12 투과증발법 (Pervaporation)

투과증류법으로는 막으로의 액체 혼합물의 흡착, 막을 통한 선택적인 확산이나 흐름 그리고 증기상으로의 탈착으로 이루어진다. 이 법은 1955년 Hagerbaumer에 의하여 공비조성물과 같은 유기액체 혼합물을 분리하기 위한 미세공 Vycor유리막과 막간의 압력강하 차에 의하여 행하여진 이래 효율이 높고 조작성이 단순할 뿐 아니라, 단일상 선택도가 우수하고 증류나 추출과 같은 기존의 평형분리조작보다 그 성능이 우수한 것으로 판명되었다.

위에서와 같은 잇점에도 불구하고, 본 법은 장치비가 고가이고 장치조립이 복잡할 뿐만 아니라 조작성이 비싸며 막의 안정성 때문에 아직까지 산업화 되지 못한 실정이다. 합성고분자막의 비약적인 발전측면에서 볼때 특히 액체투과조작은 탄화수소 혼합물이나 공비혼합물, 비점과 용해도가 유사한 혼합물 및 수질오염혼합물을 분리하기 위한 공정으로 유망하여 독일의 GFT사와 캐나다의 Zenon사등에서 산업용 복합 평판형막 및 나권형 모듈이 개발되어 널리 보급될 예정이다.

4. 막 분리 장치

막분리 장치의 공학적인 개념설계에는 4가지 즉 판틀(plane-and-frame)형, 원관형, 증공사(hollow fiber)형, 및 나권형(spiral-wound)으로 대별된다. 증공사형은 압력용기에 세밀한 증공사를 내관으로 부터 투과물이 빠져나오는 형태이다. 나권형은 공급액이 지나가는 막과 투과물이 빠져나오는 지지천이 구멍이 난 관 주위에 감겨져 있는 형태로서, 막 가장자리에 봉투와 같은 형태로 밀봉되어 있는데 이를 막편엽(membrane leaf)이라 한다.

요즈음 대형 나권형모듈에서는 모듈의 투과액측의 압력강하를 최소로 하기 위해서 편엽길이를 가급적 짧게 하여 막을 여러 편(multiple leaves)으로 하는 방법이 현재 산업화의 추세이다. 산업폐수처리와 같은 막의 농도분극 현상과 오염문제가 심각한 경우 관형막이 세척 및 재생이 용이하여 많이 보급되고 있다.

그림 막모듈은 실제 산업에서 가장 많이 쓰이는 판틀형, 관형, 증공사형, 및 나권형 장치의 각 특성을 비교하여 나타내었다.

5. 막 분리 장치 설계

막분리 장치 설계의 목적은 ① 막의 노후 현상과 화학적 변화 방지, ② 농도 분극 현상의 최소화, ③ 막의 재생 등을 기하는데 있다.

막분리시 농도 분극 현상과 오염 문제는 항상 수반되는 근본적인 문제이다. 막분리시 공급물의 일부만 막을 투과하고 나머지는 투과하지 못한다. 이 투과되지 못한 성분은 막 표면에서 공급물과의 교반상태가 양호하지 못한 관계로 농도 구배 현상이 일어난다. RO, UF, MF, 기체분리와 같은 공정에서 농도 분극율은 막 표면에서 투과되지 못한 성분의 농도(C_w)와 공급액의 농도(C_f)비로 정의된다. 즉, 이 비율은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\frac{C_w}{C_f} = \exp \left(\frac{J}{K_m} \right)$$

여기서, J : 투과 유체의 막투과 속도

K_m : 경계층에서의 물질전달계수

현재 사용되는 막은 일반적으로 투과속도가 빠르므로 경계층 두께를 가급적 최소화시키므로서 농도 분극율을 작게하여 막분리 효과를 향상시킬 수 있다. 이 효과는 막표면을 지나는 공급유체의 속도를 빠르게 하거나 난류 발생기를 사용하여 얻을 수 있다.

물론, 기체분리에서는 기체의 확산계수가 매우 높기 때문에 상대적으로 농도분극은 큰 문제가 되지 않는다.

6. 고분자막

인조합성 고분자 물질을 이용한 분리막은 약 1860년경 처음으로 nitrocellulose 와 cellulose 계열의 고분자들이 실험실에서 분리막으로 제조 시험 되었으나, 현재에는 다수의 상용 고분자가 분리막 제조 물질로 매우 유망시 되고 있다. 무수한 고분자 물질들 중 어떠한 고분자가 어떠한 분리공정에 적합하고, 다공구조를 어떻게 형성시키며, 그 다공의 크기와 분포를 임의로 조절하기 위해서는 어떠한 방법을 써야 하는가가 우선적으로 해결해야 할 주요 과제들이다.

막은 다공구조와 비공구조로 구분되는데, 공경이 약 10Å 이상인 경우를 일반적으로 다공구조막이라 하고 10Å 이하인 경우를 비공구조막이라 한다. 또한, 이는 투과기구 해석에 의해서도 구분될 수 있다. 즉, 비공구조막은 물질투과가 막에 대한 용도와 확산에 의해 일어나는 반면, 다공구조막은 주로 대류확산(convective diffusion)에 의해 물질투과가 일어난다.

막제조 대상물질의 선택은 우선 무슨 물질을 분리하느냐 하는 것이 결정되어야 하는데, 이는 분리 대상물질에 따라 막의 성능 및 그 성능을 부합시키기 위한 막구성물질도 달라지기 때문이다.

7. 액상분리막

액상분리는 1968년 역삼투막을 이용한 최초의 해수 담수화 공장이 건설·가동된 이래, 이 분야에 대한 연구가 급진전되었으며, 액상분리막은 폐수처리, 인공신장, 유기물분리, 식품농축 등 여러분야에서 실용화 되었다. 막을 이용한 액상분리기술의 실용화의 최대 과제는 선택성이 높고, 용매의 투과속도가 높은 막재질의 개발에 있다. 1959년 Reid 와 Breton은 cellulose acetate가 탈염의 막재질로서 효과적임을 발표하였으며, 그후 Loeb 과 Sourirajan은 열처리에 의한 비대칭형 CA 막을 제조하였는바, 이 막은 종래의 대칭형 막에 비해 용존염의 분리효과가 높고 용매의 투과속도도 빨라 성공적으로 산업화에 이용되었다. 이후 막재질의 개선 및 막의 비표면 면적을 증가시키기 위한 연구가 진행되어 aromatic polyamide, aromatic polysulfone 등의 박테리아침식, PH에 강한 고분자 재질로써 막재질의 개선 등이 시도되었으며, 특히 1970년대 Dupont (미)사의 폐수처리 및 해수담수화용 B-9,10 중공사막이 개발되어 산업분야에 이용되었다. 막을 이용한 액상분리법으로는 역삼투법, 한외여과법 및 정밀여과법을 들 수 있다.

이들 분리법의 주분리 대상물질은 수용액이므로, 막재질로 친수성이 강한고분자들을 사용하여야 한다. 현재까지 액상막 분리에 산업화된 균일막 재질로는 cellulose acetate, aromatic polyamide 및 aromatic polysulfone 등을 들 수있으며, 복합막 피막재료로는 cellulose triacetate, aromatic polyamide, polypiperazineamide, cross linked polyether, polyurea 등을 들 수 있다. 현재까지 액상분리에 사용되는 막재질과 그 이용분야를 다음 표에 나타내었다.

표 액상분리막과 그 이용분야

막재질	이용분야
Cellulose Acetate(CA)	정밀여과(MF) 한외여과(UF) 역삼투(RO)
Cellulose Triacetate	MF, UF, RO
CA/Triacete Blend	RO
Cellulose Nitrate	MF
Cellulose(regenerated)	확산투석(D)
Polyacrilonitrile(PAN)	UF
PAN-Polyvinylchloride Copolymer	MF, UF
Polyamide(aromatic)	MF, UF, RO
Polyarylether Sulfone (polysulfone)	MF, UF
Polybenzimidazole(PBI)	RO
Polybenzimidazolone(PBIL)	RO
Polycarbonate(track-etched)	MF
Polyester(track-etched)	MF
Polyimide	UF, RO
Polypropylene	MF
Polytetrafluoroethylene(PTFE)	MF
Polyvinylchloride	MF
Polyvinylidene fluoride	UF
Mephenylene-diamine + Trimesoyl chloride (i)	RO
Polyetheramine + Isophthloyl chloride (i)	RO
Polyethyleneimine + Toluene diisocyanate (i)	RO
Polyacrylic acid + Hydrous zirconium oxide (ii)	UF, RO

(i) 복합막의 표면층

(ii) dynamic membrane 의 표면층

8. 기체분리용 고분자 막

기체분리막은 1950년대 이후 이에 대한 많은 연구개발이 수행 되었는데, 다음과 같은 일부 공정에서 산업화 되었다.

① 유전에서 채취된 천연가스는 CO₂ 40-45mol% CH₄ 54-59 mol%로 구성되어 있으므로, CH₄ 와 CO₂를 분리하는 기존공정으로는 Selexol용매 추출법이 있으나, 최근에는 Separex(미)사의 나린형 CA막을 이용하여 CH₄ 와 CO₂를 성공적으로 분리시킨 바 있다.

② 정유공장 석유화학공정 등에서 발생하는 폐가스로부터 수소를 회수하거나, 암모니아 합성공정 등에서 합성가스중의 수소조성을 조절하는 목적으로 막분리 공정이 이용되며, 그 예로써 Monsanto (미)사의 Prism 분리기와 Separex (미)사의 나권형 CA막을 들 수 있다. Monsanto의 Prism 분리기는 polysulphone 지지막에 디메틸 실록세인등 기능성고분자 박막을 입힌 복합막으로 분리율 및 기체투과 속도가 좋기 때문에 산업계에서 각광을 받고 있다.

③Dow(미)와 Mosanto(미) 사는 막분리를 도입하여, 유전저부에 남아있는 원유의 점도를 맞추어, 이를 추출하기 위하여 주입된 CO₂/Hydrocarbon 분리 공정을 개발중에 있다.

④공기분리는 액상분리에서 해수담수화와 같이 근본적인 분리공정으로, 그 이용 분야로는 연소기관의 산소부화 공기공급, 의료용 산소공급, 인공폐 및 질소제조 등을 들 수 있다. 현재 상용막으로는 Dow (미)사의 질소 제조용 Generon 공기 분리기, GE (미)사의 polydimethylsiloxane과 polycarbonate 의 공중합체막을 이용한 Enrichment (미)사의 Oxygen Enricher 란 상표의 산소부화기 등을 들 수 있다.

현재 개발된 기체분리막으로는 주로 cellulose acetate, polyamide 막과 silicone rubber 복합막이 있다. Henis 와 Tripodi는 앞으로 개발될 수 있는 기체분리막의 조건을 다음과 같이 기술하고 있다.

- ① 기체투과속도는 현재의 막보다 매우 커야 한다.
- ② 분리효과가 높아야 한다.
- ③ 분리효과를 향상시키기위하여 고압(100기압이상)에서 견딜수 있는 재질이어야 한다.
- ④ 온도변화에 상관없이 그 성능이 일정 유지되어야 된다.
- ⑤ 대규모 공정에 적용할 수 있도록 안정성을 가져야 된다.

9. 이온교환막

이온교환막은 양이온교환막과 음이온교환막으로 대별되는데, 양이온교환막(양이온

막)은 양이온만 투과시키는 막이며, 음이온교환막(음이온막)은 음이온만 통과시키는 막이다.

이와 같은 이온투과 특성은 막의 구조에 기인하는 것으로, 이온교환막은 막의 미세 공구조벽에 양전하 또는 음전하를 가진 기를 함유하고 있다. 이 기는 전해질 용액에서 상대 전하를 가진 이온만을 막의 미세공내로 끌어드려 전기적으로 중성을 띠게된다. 세공내에 들어온 이 이온은 한 기에서 약하게 결합하여 다시 떨어졌다가, 다음 기에 재결합하는 상태가 연속적으로 진행되어 막을 통과하게 된다. 그러므로, 호환전하를 띤 이온이나 용매(물)등은 막내로 투과하지 못한다. 이와 같은 이온교환막은 포화재생 이 자체내에서 연속적으로 진행되므로 기존의 이온교환수지와 같은 재생공정을 요하지 않는다.

이온교환막은 소수성 고분자에 전하를 띤 기가 결합되어 있는 것으로 양이온막은 sulfonate(SO_3^-)기를 가지고 있고, 음이온막은 quaternary-ammonium(NH_4^+)기를 가지고 있다. 양이온, 음이온 교환막이 sodium 이온과 chloride이온을 투과시키는 경우 막의 한쪽에서 이온이 유입되고 반대쪽에서 이온이 방출되므로 이로 인하여 전류가 발생한다. 이와 같은 이온교환막은 전기투석, 전해투석, 연료전지의 이온교환막 등에서 이용되며, 특히 NaOH나 KOH제조에 사용되는 막으로는 DuPont(미)사의 perfluorosulfonic acid 막인 Nafion 등과 Asahi(일)사의 perfluorocarboxylic acid막등이 있으며 현재까지 개발되어 이용되고 있다.

10. 막 이동현상의 이론적 고찰

막 내에서의 물질이동 현상은 이론적으로 여러각도에서 고찰할 수 있는데, 이를 가시적인 관점에서 이해하기 위한 비평형 열역학적인 해석에 대한기본 개념 및 이에 부수되는 관련된 이론식을 고찰하기로 한다.

10.1 정밀여과 이론

정밀여과에서 용매가 균일한 관형세공을 가진 막을 통과시, 용매의 플럭스는 다음의 Poiseuille식으로 표시된다.

$$J_w = \frac{n \pi r^4 \Delta P}{8 \eta d}$$

여기서, n : 막의 단위면적당 세공의 수

r : 세공의 반경

ΔP : 막 양단간의 압력차

d : 세공의 길이

η : 용액의 점도

이때, 세공의 굴절여부를 나타내는 복선상인자 (tortuosity) ν 를 적용하면 윗식은 다음식으로 표시될 수 있다.

$$J_w = \frac{A_p r^2 \Delta P}{8 \eta \nu d}$$

여기서, $A_p: n \pi r^2$, 막의 단위면적당 세공의 면적 그리고 용매의 투과속도는 희박용액인 경우 다음과 같이 표시된다.

$$J_s = J_w \cdot C_p$$

여기서, C_p : 막을 통과한용액에서용질의 농도

용질이 세공을 막거나 흡착되지 않는 경우 Manegold Hofmann은여과계수 ϕ 를 다음과 같이 정의하였다.

$$\phi = \frac{C_p}{C_f}$$

여기서, C_f : 공급액에서 용질의 농도

이 여과계수는 Ferry-Faxen식에 의하여 세공과 용질의 분자크기에 대한 함수로 표시된다. 상식을 다음과 같은 가정하에 수학적으로 표시하면,

< 가정 >

① 용질의 흡착 또는 세공을 막는 경우가 없다.

② 용질의 크기 및 형태가 균일하다.

③막 위의 용액은 균일하다.

④용질의 막투과에 제한을 주는 조건은 세공입구에서 분자들 간의 입체장해 (steric hindrance)와 세공내를 이동하는 분자와 세공벽 간의 마찰저항에 있다.

$$\phi = \left[2\left(1 - \frac{a^2}{r}\right) - \left(1 - \frac{a^4}{r}\right)\right] \left[1 - 2.104\left(\frac{a}{r}\right) + 2.09\left(\frac{a^3}{r}\right) - 0.95\left(\frac{a^5}{r}\right)\right]$$

이 된다.

여기서, a: 용질의 분자직경

r: 세공경

10.2 역삼투 및 한외여과법의 막 이동 모델 (Membrane Transport Model)

막을 통한 용질 및 용매의 이동현상을 제기하기 위한 많은 막이동 모델들이 제시되었다. 19세기말 W. Thompson이 최초로 제시한 비평형 열역학에 기초를 둔 모델들이 하나의 부류로 제시되었고, 다른 부류로는 분자확산(molecular diffusion), 대류확산(convective diffusion), 세공흐름(pore flow) 등과 같은 이동기구에 기초를 둔 모델들이 제시되었다.

비평형 열역학에 기초를 둔 모델로는 Kedem katchalsky 모델(1958) 과 Spiegler Kedem 모델(1966) 등이 있다. 이 모델들에서는 막을 black-box로 가정하면, 용매와 용질의 이동은 막의 양 측면의 경계치조건에 의하여 좌우된다고 가정한다. 따라서, 이 모델에서는 일정한 이동변수(transport parameter)들은 실험에 의해서 결정되어야 한다.

이동기구에 기초를 둔 모델로는 용액-확산 모델(solution-diffusion model, Lonsdale, 1965), 불완전-용액-확산 모델(solution-diffusion imperfection model, Sherwood, 1967), 선택흡착 모세관 유동 모델(preferential sorption capillary model, Sourirajan, 1963) 등이 있다. 이들 용액들을 이용하기 위해서는 막의 세공크기, 두께, 세공의 복선상인자, 용매와 용질의 확산계수, 용해도 및 마찰계수 등과 같은 막과 용액의 물리적 특성이 결정되어야 한다.

Kedem-Katchalsky 모델은 비가역열역학 막 이동모델을 도입하여 비평형 열역학 원리와 Onsager의 상반관계를 이용하여 전체부피 투과속도 J_v 와 용질투과속도 J_s 는 각각

다음과 같이 표시될 수 있다.

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi)$$

$$J_s = (1 - \sigma) C_s J_v + \omega \Delta \pi$$

여기서, L_p : 순수의 투과도

σ : 반사계수(reflection coefficient)

ΔP : 막 양측의 압력차

$\Delta \pi$: 막 양측의 삼투압차

C_s : 막 양측의 대수평균 용질농도

ω : 용질 투과계수

용액확산모델은 Lonsdale, Merten, Riley(1965)에 의해서 도입되었는데, 이 모델에서는 용질과 용매가 비세공 균일막(nonporous homogeneous membrane)에 용해되어 막내에서의 화학포텐셜차에 의한 분자확산에 의해 이동된다고 가정했다. 용질 및 용매의 투과속도는 상호독립적이고 동시에 일어난다고 가정할때, 용매의 투과속도와 용질의 투과속도는 다음과 같다.

$$J_w = - \frac{D_w C_w V_w (\Delta P - \Delta \pi)}{RT}$$

$$J_s = - D_s K_s \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

여기서, J_w : 용매 투과속도

J_s : 용질 투과속도

D_w : 막내에서 물의 확산계수

D_s : 막내에서 용질의 확산계수

C_w : 물의 농도

V_w : 물의 부분몰 부피

K_s : 용질의 막에 대한 용해도계수

ΔC : 막을 통한 용질의 농도차

Δx : 막 두께

Pusch(1977)는 Kedem-Katchalsky모델로 부터 다음의 식을 유도하였다. 이 식은 배제 계수(rejection coefficient R , $1-C_p/C_f$)의 역수가 전체 부피투과 속도의 함수로, 표시할 수 있다.

$$\frac{1}{R} = A + B\left(\frac{1}{J_v}\right)$$

상식에서 계수 A , B 는 Kedem-Katchalsky모델로 부터 다음과 같이 정의된다.

$$A = \frac{1}{R_\infty} \approx \frac{1}{\sigma}$$
$$B = \frac{(L_m/L_p - R^2) L_p \pi_{feed}}{R_\infty}$$

여기서, R_∞ : 무한대 부피투과속도시 배제계수

L_m : 막의 삼투도

π_{feed} : 공급액의 삼투압

또한, 용액-확산 모델로 부터 A , B 는 다음과 같이 정의된다.

$$A = 1$$
$$B = \frac{D_s K_s}{\Delta x}$$

10.3 Knudsen 흐름

기체분자들의 평균 자유경로가 세공경에 비하여 훨씬 클때, 기체분자 사이의 충돌회수는 기체분자들과 벽사이의 충돌회수보다 훨씬 적어지게 되는데 (점성유체에서는 주로 분자사이의 충돌이 일어난다), 이러한 종류의 흐름을 “자유-분자확산” 혹은 “Knudsen flow” 라 한다. 1909년 Knudsen 은 몇가지 기체의 실험적 자료뿐만 아니라 자유분자확산에 대한 연구를 수행하였다. 그는 기체의 kinetic 이론에 근거하여 긴 원

형모세관을 통과하는 자유분자 플럭스 F에 대해 다음과 같은 식을 유도하였다.

$$F = \frac{8 \pi r^2}{3 (2 \pi R M T)^{1/2}} \frac{\Delta P}{l}$$

여기서, r : 모세관 반경

M : 기체의 분자량

Knudsen 흐름에서는 기체성분이 모세관을 통해 상호 독립적으로 흐르므로, 분자량의 차이로 인하여 분리효과가 나타난다. 이것이 기체확산 공정을 통한 ^{235}U 의 동위원소 분리시 그 기본원리로, 분리율 α 는 다음과 같이 표시된다.

$$\alpha = \frac{M_{wt} \text{ } ^{238}\text{UF}_6}{M_{wt} \text{ } ^{235}\text{UF}_6} = \frac{352}{349} = 1.00429$$

10.4 비공성 막을 통한 기체투과 이론

비공성막은 미세공이 없이 다만 막 구성 물질의 micelle 간의 간격(10Å 내외)만이 존재하는 막으로, 그 사이를 기체가 투과하게 된다. 기체투과 과정은 다음의 5단계

- ① 공급(고압)상의 경계층을 통한 물질이동
- ② 투과분자들의 막으로의 용해
- ③ 막내에서의 분자확산
- ④ 투과(저압)상으로 투과분자들의 역용해
- ⑤ 투과(저압)상으로 경계층을 통한 물질이동

로 분류할 수 있는데, 이를 도식적으로 나타내면 그림 과 같다.

정상상태에서 기체의 투과속도는

$$J = Q (\Gamma_1 - \Gamma_2) / L$$

로 표시되며 막내와 경계층을 통한 기체투과속도는 다음과 같다.

막내 분자확산 : $J = D (C_1 - C_2) / L$

이때 D 는 막내 분자확산계수로써 막의 물리화학적특성과 투과 기체의물성(크기, 모양, 극성)의 함수이다.

막 양면의 경계층에서의 물질이동:

$$J = (\Gamma_1 - \Gamma_1^*) / r_1$$

$$J = (\Gamma_2^* - \Gamma_2) / r_2$$

Γ^* 는 막내의 농도와 평형상태의 막외부농도(가상농도)를 지칭하며, r_1, r_2 는 각각 막 양면의 경계층 저항이다. 이때, 막에 대한 기체용해에 Henry의법칙을 적용시키면

$$C_1 = S \Gamma_1^*$$

$$C_2 = S \Gamma_2^*$$

이다. 이때 S 는 용해도상수로 막 구성물질과 기체분자간의 상호작용함수이다. 윗식들을 조합하여 정리하면

$$J = \frac{DS (\Gamma_1 - \Gamma_2)}{DS (r_1 + r_2) + L}$$

$$Q = \frac{DSL}{DS (r_1 + r_2) + L}$$

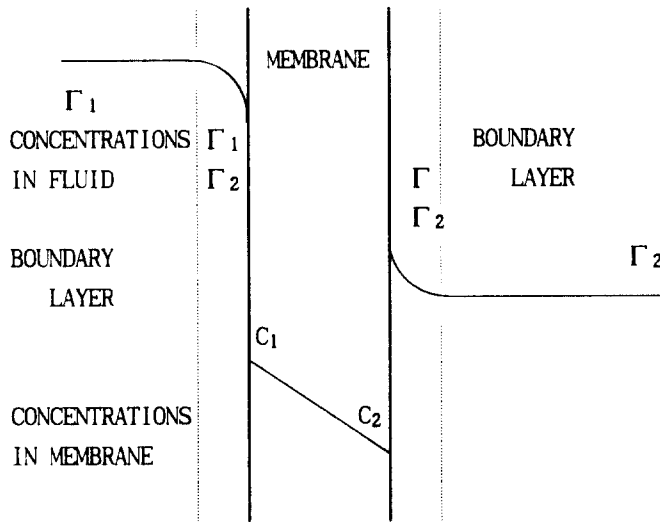
막양면의 경계층 저항이 없는 경우 (이상적인 경우)

$$Q = DS$$

로 표시된다.

기체혼합물의 막 투과시 i 와 j 기체성분에대한 분리율 α_{ij} 는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha_{ij} = \frac{J_i / \Delta \Gamma_i}{J_j / \Delta \Gamma_j} = \frac{D_i S_i}{D_j S_j}$$



10.5 투과증발 이론

투과증발은 액체용액이 막을 통과하여 진공에 의해 증발하는 투과현상으로 투과이론은 Fick의 확산이론에 의해 일어난다.

단일성분 투과증발계에 대해 Fick의 확산이론을 적용하면 :

$$J_i = -D_i(c_1, c_2) \frac{dc_i}{dx}$$

이 때 확산계수는 막 내에서 액상-기상 상변화가 존재하므로 상수가 아닌 농도의 변수로 표시된다.

막투과 플럭스는 $\frac{dc_i}{dx}$ 에 비례하고, Fick's second law 에 의해

$$\frac{d}{dx} \left[D(c_1, c_2) \frac{dc}{dx} \right] = 0$$

경계조건은

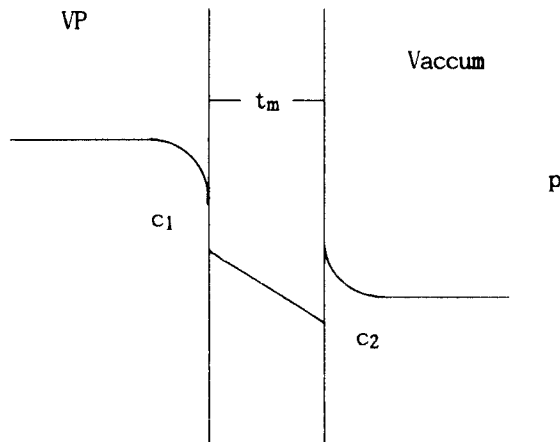
$$c_i = c_{i,1} \text{ at } x = 0, \quad c_i = c_{i,2} \text{ at } x = t_m$$

한편, 고분자막에 대하여 농도에 대한 확산도의 의존도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D(c) = D_0 \exp(ac)$$

막 표면에서 평형상태가 Henry's law 를 따른다면

$$c(p) = S^* p$$



플럭스는

$$J = \frac{D_0}{t_m} [\exp(aS^*p_1) - \exp(aS^*p_2)]$$

윗식은 일반적인 식인

$$\text{Flux} = \frac{\text{Transfer rate}}{\text{Transfer area}} = \frac{\text{Permeability}}{\text{Thickness}} \cdot (\text{Driving Force})$$

에 적용하여 Permeability를 얻으면 다음과 같다.

$$P = \frac{J t_m}{\Delta p} = \frac{D_0}{a \Delta p} [\exp(aS^*p_1) - \exp(aS^*p_2)]$$

기호설명

- c_1 : vapor phase 에서의 농도
 c_2 : liquid phase 에서의 농도
 D_i : 성분 i 의 diffusivity
 D_0 : parameter for diffusivity
 J_i : 성분 i 의 플럭스
 p : partial pressure
 S^* : Henry's law constant
 a : constant for diffusivity
 t_m : 막의 두께 (cm)
 P : Permeability

10.6 전기투석 이론

이온교환막을 통한 전기투석에 대하여 일반적인 이론을 살펴보면 다음과 같다.

Basic electrical equations and units

$$V(\text{volts}) = I(\text{amps}) R(\text{ohms})$$

$$I(\text{amps}) = Q(\text{charge in coulombs}) / t(\text{s})$$

$$E(\text{joules}) = V(\text{volts}) I(\text{amps}) t(\text{s})$$

$$F = 96,500 \frac{\text{coulomb}}{\text{equivalent}} = 96,500 \frac{\text{amp sec}}{\text{equivalent}}$$

n 개의 cell을 사용하는 electro dialysis에서의 에너지소비량은 위 식으로부터 얻을 수 있다.

$$E = I^2 n R t$$

여기서,

E : joule단위의 에너지 소비량

I : amps단위의 전류

n : cell의 갯수

R : ohms단위의 단위cell당 저항

t : 초단위의 시간

저농도측과 고농도측의 저항은 서로 다르다. 따라서 위의 식에서 저항 R은 저농도측과 고농도측 저항의 평균값을 사용한다.

$$E = I^2nt \frac{R_{conc} + R_{dil}}{2}$$

저항은 주로 농도에 반비례하므로

$$R = b / c$$

여기서 b는상수이며, c는 단위 liter당 당량이다. 위 식들을 정리하면

$$E = \frac{I^2ntR(c_f)}{\frac{2 c_d}{c_f} - \left(\frac{c_d}{c_f} \right)^2}$$

c_d : 탈염된 용액의 농도

c_f : 공급용액의 농도

여기서, $R(c_f)$ 는 feed의 농도에 의해결정되는 단위 cell당의 저항이다. 예를 들어 feed의 1/2농도의 product를 얻는다면

$$E = \frac{4}{3} I^2nt R(c_f)$$

를 얻을 수 있다.

전류 소요량은 요구되는 농도 변화량으로 부터 계산할 수 있다.

$$I = \frac{FQ (c_f - c_d)}{\zeta}$$

여기서, F : 96,500 coloumbs / equivalent (Faraday상수)

Q : 용액의 부피유속 (liter/sec)

ζ : 전류효율 (current utilization)

이며, 농도 변화량은 liter당 gram당량이다.

이 식에서 가장 중요한 변수는 전류효율(current utilization) 이다. 전류효율은 다음과 같이 정의된다.

$$\zeta = n \eta_s \eta_w \eta_m = n (\text{Elec. Eff.})$$

여기서, n 은 cell의 갯수이며, η_s 는 반투막에 관계된 효율이다. η_w 은 막을 통과하는 물에 대한 효율이며 η_m 은 막을 지지하고 있는 여러 기관을 통해 누전되는 전류량에 대한 효율이다. 모든 효율은 1보다 작으며 총괄전기효율은 대략 0.9정도이다. 그러나 cell의 갯수 n 은 100에서 600까지로 다양하다. 따라서, ζ 은 보통 1보다 훨씬 큰 값을 가진다. 중요한 한 예외로 feed의 농도가 높은 경우를 들 수 있다. 농도가 높아짐에 따라 막의 이온 배제 능력이 떨어져 η_s 와 (Elec.Eff.)는 0에 가까워진다. 따라서, 고농도에서의 ζ 는 작아져 에너지소비량이 늘어나므로 electro dialysis는 비경제적이 된다.

음이온과 양이온막의 면적은 다음과 같이 표시된다.

$$A = \frac{FnQ (c_F - c_d)}{i\zeta}$$

여기서 i 는 전류밀도(단위: amp/cm²)이다.

전체막면적은 각 막의 면적에 갯수를 곱하면 얻을 수 있다.

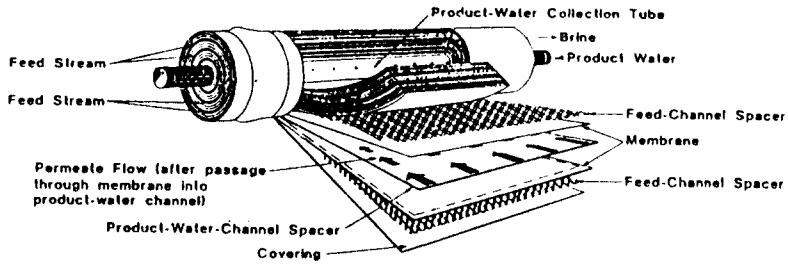
$$A = n A_m$$

따라서, 전류밀도는

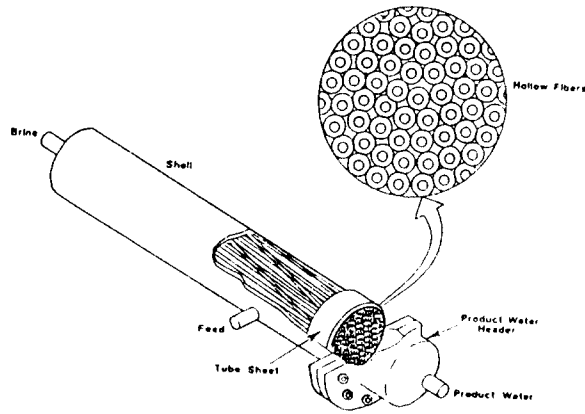
$$i = I / A_m$$

이제 위 식들을 조합하여 이상 cell갯수 n 에 관한 식을 표시하면 다음과 같다.

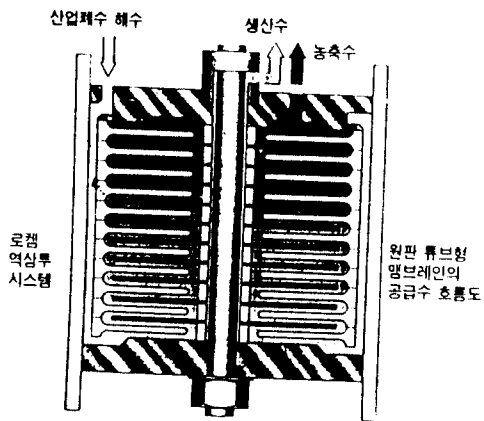
$$n = \frac{FQ (c_F - c_d)}{I \eta_s \eta_w \eta_m}$$



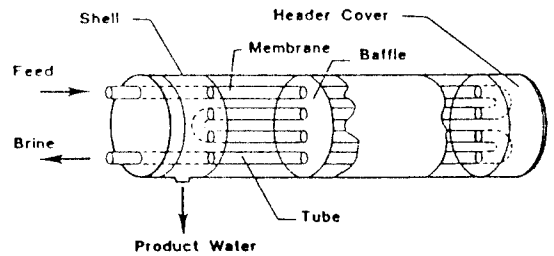
나권(Spiral Wound)형 모듈



중공사(Hollow Fiber)형 모듈



판틀(Plate and Frame)형 모듈



관(Tubular)형 모듈

그림

막모듈

참고문헌

1. 梶山千里, et al., “新しい機能性膜の開発”, シ-엠시-, Tokyo, Japan, (1985).
2. Hwang, S.T., Kammermeyer, K.: “Membranes in Separations” John Wiley & Sons, New York, NY, 1975.
3. Katcalsky, A., Curran, P.F.: “Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics” Havard Univ. Press. Cambridge, MA, 1965.
4. Kesting, R.E., California, I.: “Synthetic Polymeric Membranes ”, John Wiley & Sons, New York, NY, 1985.
5. Lloyd, D.R.: “Materials Science of Synthetic Membranes” ACS Symposium Series No. 269, ACS, St. Louis, Mo., 1985.
6. Mearas, P.: “Membrane Separation Processes” Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1976.
7. Schweitzer, P.A.: “Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers” McGraw-Hill, New York, 1979.
8. 清水博, 西村正人: “最新の膜處理技術とその應用”, フデテワノツステレ, Tokyo, Japan, (1985).
9. Sourirajan, S.: “Reverse Osmosis and Synthetic Membranes” National Research Council Canada Publications, Canada, 1977.
10. Sourirajan, S., Matsuura, T.: “Reverse Osmosis / Ultrafiltration Process Principles” National Research Council Canada Publications, Canada, 1985.