

## Si 입자를 함유한 반도체 세정폐수의 한외여과 특성(I) - Polysulfone 평판막에 의한 투과분리 -

곽 순 철 · 이 석 기 · 전 재 홍 · 남 석 태\* · 최 호 상\*

동안엔지니어링 부설연구소  
\*경일대학교 공과대학 화학공학과  
(1998년 4월 1일 접수, 1998년 6월 25일 채택)

### Permeation Behavior of Semiconductor Rinsing Wastewater Containing Si Particles in Ultrafiltration System - I. Permeation Characteristics of Polysulfone Flat Plate Membrane -

Soon-Chul Kwak, Seok-Ki Lee, Jae-Hong Jeon, Suk-Tae Nam\*, and Ho-Sang Choi\*

Dong-An Engineering Research Institute, Seoul 133-120, Seoul  
\*Dept. of Chem. Eng., Kyungil University, Kyungbuk 712-701, Korea  
(Received April 1, 1998, June 25, 1998)

**요 약 :** 본 연구는 Si 미립자를 함유한 반도체 세정폐수의 평판막을 이용한 한외여과특성을 검토하였다. 평판막의 투과유속은 시간이 경과함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타냈으며, 이 현상은 막표면에 형성된 케익층의 증가 및 기공막힘에 기인한다. 흐름형태에 따른 투과유속은 cross flow가 dead-end flow의 약 1.4배 높았다. Si 미립자에 의한 막오염을 제거하는데는 역세법이 sweeping법 보다 우수하였다. 막오염으로 인한 투과유속의 감소는 질소가스로 역세척하여 초기투과유속의 약 85 % 정도 회복되었다. 평판막을 이용한 cross flow 공정의 용질배제율은 약 90 %였으며, 투과수중의 Si 미립자의 크기는 평균 70 nm였다.

**Abstract :** Permeation behavior of the semiconductor rinsing wastewater containing Si particles was examined by ultrafiltration using the polysulfone plate membrane. The permeation flux was gradually decreased with time. It was due to the growth of cake deposited on the membrane surface and the pore plugging by Si particles. Permeation flux of cross flow type was 1.4 times higher than that of the dead end flow type. Nitrogen back flushing which is the removing method of membrane fouling was superior to the water sweeping. With nitrogen back flushing, the decrease of permeation flux due to the fouling was recovered about 85 % to the initial flux in the flat plate membrane system. The rejection rate of Si particles was about 90 % and the size of Si particle in the permeate was about 70 nm.

#### 1. 서 론

산업의 발전 및 인구의 도시집중화로 인한 수자원

의 수요는 급격히 증가되고 있으며, 또한 수자원의 오염 역시 급속히 가속화되고 있다. 수자원의 오염방지 및 용수의 안정적인 공급을 위하여 기존의 수처리

기술 보다도 효율적인 처리기술이 필요하게 되었으며, 이러한 요구를 만족시키기 위하여 분리막을 이용한 수처리기술이 각광을 받게 되었다.

한외여과공정은 특별한 화학약품의 첨가나 상변화가 동반되지 않으므로 수용액상 중에 용해, 분산된 단백질이나 효소의 분리 및 정제에 주로 이용되어 왔으며, 역삼투공정 만큼은 광범위하게 실용화 되어 있지는 못하지만 화학공장, 섬유공장, 식품공장, 전기화학공장, 제지, 제약공장 등의 많은 분야에서 이용되고 있다[1-5]. 또한 반도체나 전자산업 분야에 소요되는 초순수 제조공정의 오염방지를 위한 후처리 여과막으로도 사용되며, 산업현장에서 오염이 심하지 않은 폐수를 처리하여 재사용하는 중수도 시스템이나 더 나아가 폐수를 완전히 처리하여 재사용하는 무방류 시스템에도 많이 이용되고 있다[6-10].

한외여과막을 이용한 분리공정에서 막표면의 오염현상은 막분리공정의 효율성을 결정하는 중요한 변수이다. 분리막을 이용하여 폐수를 처리할 때 처리시간이 지연됨에 따라 투과유속이 급격히 감소하는 막오염현상이 발생한다. 이와같은 현상은 폐수에 함유된 부유물질이나 분리막 표면에 쉽게 흡착하는 성질을 가진 물질들이 막표면과 기공에 축적되어 유체의 흐름을 감소시키기 때문이다. 막오염의 원인은 ① 분리대상 물질과 막재질간의 상호작용 ② 투과물질의 크기와 막기공 크기와의 관계 ③ 막형태 및 운전조건에 의해 상당히 영향을 받는다. 막오염은 여러가지 복합적인 요인이 동시에 작용하여 발생하며, 이러한 현상으로 투과유속이 감소하고 배제율이 증가되면서 정상상태에 도달하게 된다. 이와같이 투과유속이 저하하는 현상은 막저항(Rm), 삼투압저항, 농도분극저항(Rp), 케익층저항(Rc), 흡착층저항(Ra) 등 여러가지 요인이 복합적으로 작용하기 때문이며, 이러한 막오염은 막의 구조 및 모듈의 형태, 공급원액, 그리고 조작조건을 변화시킴으로써 감소시킬 수 있다[11-15].

반도체 제조공정중 대부분의 공정에서 사용되는 많은 양의 역삼투(RO) 초순수가 1차 세정수로 사용된 후 공정폐수로 전량 방류되고 있다. 1차 세정폐수중에는 유기용제 및 무기물질과 같은 불순물이 거의 없고 미세한 silicon입자가 대부분을 차지하고 있다. 외국 반도체회사에서는 오래전부터 여러 가지 폐수처리법을 통하여 중수로 재이용하고 있다. 막분리법을 이용하여 세정폐수중의 미세 silicon을 분리회수 함으로써 환경오염을 감소시키고, 회수된 silicon을 재이용함으로써 자원을 절약하고 보존함과 동시에 공업용수의 원활한 공급을 도모하며, 또한 초순수제조시 원료수로 공급함으로써 초순수 제조공정의 단축으로 원가절감

도 이룩될 것으로 판단된다.

본 연구에서는 평판막을 이용하여 투과형태에 따른 반도체 세정폐수의 투과특성을 고찰하였고, 막투과특성을 저해하는 영향인자를 케익모델을 도입하여 살펴 보았으며, 막세척에 의한 투과특성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 제막 및 재료

본 연구에서는 Si 미립자를 함유한 반도체 세정폐수의 투과특성을 검토하기 위하여 평판막을 사용하였다. 평판막은 본 연구에서 직접 제막하여 사용하였으며, 제조에 사용된 고분자는 polysulfone (Aldrich, MW 22,000)을 이용하였다. 한편 용매는 DMF (Dimethylformamide, Aldrich)와 NMP (N-Methyl-2-Pyrrolidone, Sigma)를 사용하였고 그 특성을 표 1에 나타내었다. 제막법은 일반적인 습식법을 채택하였으며, 제막용 고분자 용액의 농도는 15 wt%, casting 시의 습도는 65%을 유지하였고 침지액으로는 5 °C 물을 사용하였다. 평판막의 제조시 사용된 지지체는 PES부직포(Kanai Juyo Ind. Co.)를 사용하였다.

### 2.2. 투과실험

본 연구에 사용된 평판막 투과셀은 SUS 304로 제작하여 사용하였으며, Fig. 1에 모듈의 단면을 도시하였다. 막의 유효 투과면적은 19.6 cm<sup>2</sup>였으며, 막투과특성 실험에 사용된 한외여과장치의 공정도를 Fig. 2에 나타내었다. 전처리용 여과막으로는 정밀여과막을 사용하였다. 공급액은 냉각과 가열조절이 가능한 항온조를 이용하여 25 °C로 일정하게 유지시켜 공급하였다. 또한 공급액의 유량과 투과압력은 투과셀 전후에 설치된 needle valve로 조절하였으며, 압력은 0-3.5 kg/cm<sup>2</sup>, 유량은 0~2 L/min 범위에서 실험하였다. 투과실험에 사용된 원폐수는 A반도체사의 saw공정에서 배출되는 silicon 함유폐수를 사용하였다. 원폐수와 투과액의 특성은 원자흡광분광도계 (AAS 6701, Shimadzu) 및 Turbidimeter (Oberco, 965)로 분석하였으며, 입자의 크기분포는 Zetasizer (Melburn, 100)로 측정하였다.

Table 1. Physical Properties of Solvent

	MW	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	$\eta$ (g/cm s)	$\gamma$ (dyne/cm)	$\delta$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
DMF	73.09	0.949	153	0.8	36.76	24.9
NMP	99.13	1.028	302	1.67	41.83	22.9

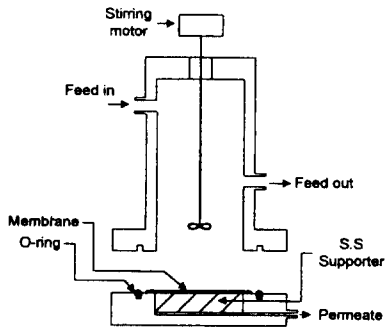


Fig. 1. A drawing of membrane permeation cell.

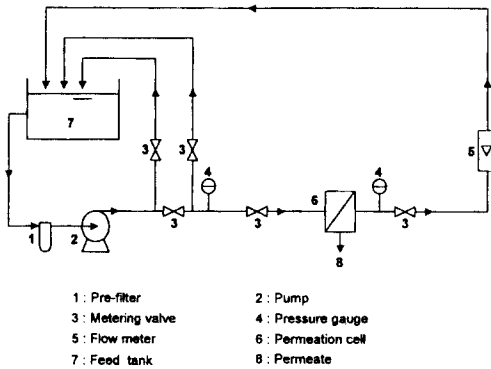


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

2.3. 반도체 세정폐수의 특성

막분리공정에 있어서 처리대상물질인 원폐수의 성상은 분리효율 및 특성에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 본 실험에서 공급액으로 사용된 Si를 함유한 반도체 세정폐수는 반도체 제조공정중 silicon wafer 가공공정에서 발생하는 세정폐수로 타공정의 폐수와는 달리 계면활성제, solvent 및 산, 알칼리등이 전혀 함유되어 있지 않으며, 세정수로 반도체용 초순수만을 사용하므로 silicon 이외의 다른 불순물은 없었다. 본 실험에서 사용되는 반도체 세정폐수의 특성을 분석한

Table 2. Analytical Data of Silicon Waste Water

Analytical Item	Range
pH	6.8 ~ 7.2
Turbidity (NTU)	400 ~ 450
silicon (mg/L)	3.8 ~ 5.6
Particle size (μm)	0.196 ~ 0.210
SS (mg/L)	5.8 ~ 6.4

결과, 세정폐수중 Na, K, Ca 등의 이온성물질이나 금속성분의 농도는 ppb 수준이었고 COD는 1ppm 이하, TOC는 10 ppb 이하, conductivity는 3 μs/cm<sup>2</sup> 이하로 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 순수 및 폐수의 투과특성

반도체 세정폐수처리를 위해 제조된 평판형 한외여과막의 압력변화에 따른 순수와 폐수의 투과유속변화를 Fig. 3에 나타내었다. DMF를 용매로 하고 polysulfone의 농도가 15 wt%인 dope액을 PES부직포위에 casting한 후, 용매증발시간을 "0"으로 하여 제조한 평판막의 순수 투과유속은 압력이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였으며, 25 °C, 1 kg/cm<sup>2</sup>의 조작조건에서 296 L/m<sup>2</sup>hr의 투과유속을 나타내었다. 이는 동일 제막조건에서 PES부직포를 지지체로 사용하지 않고 제조한 평판막의 투과유속에 5.8배였다. 또한, DMF를 용매로 하고 용매증발시간을 2분으로 하여 제조한 막의 투과유속에 비하여 약 100배의 투과성능을 나타내었으며, 용매증발시간을 같게 하고 제막용매로 NMP를 사용하여 제조한 막의 투과유속보다는 약 250배의 투과성능을 나타내었다. DMF를 용매로 사용하고 제막조건이 동일한 경우에 용매증발시간이 증가함에 따라 투과유속이 감소하는 현상은 용매증발시간이 증가할수록 흡습성이 강한 DMF에 의하여 막표면영역에서의 수분의 농도가 증가하며, 고분자막으로 흡수된 수분에 의하여 부분적인 고분자의 응결이 일어나고 겔화시 용매와 비용매의 상호확산이 지연됨으로써 막표면의 skin층이 보다 치밀하고 두터워지기 때문이다. 또한 제막용매로 NMP를 사용한 막의 투과량이 DMF를 사용한 막보다도 더 작은 결과를 나타냈는데, 이러한 현상은 침지액 속으로의 NMP 확산속도가 DMF의 확산속도보다 늦어서 NMP를 용매로 하여 제조한 막의 구조가 더욱 치밀하기 때문이다. 이에 따라 평판막의 Si 함유폐수에 대한 투과실험은 PES부직포를 지지체로 사용하고, DMF의 용매증발시간을 "0"으로 하여 제조한 투과성능이 우수한 막을 사용하였다.

Fig. 4는 폐수의 흐름형태를 cross flow와 dead-end flow로 변화시켜 가면서 경시변화에 따른 투과유속의 변화를 케익모델[3,6]에 적용하여 누적유량에 따른 투과유속의 역수로 나타냈다. 운전조건으로 원폐수의 탁도는 340NTU, 투과압력은 1 kg/cm<sup>2</sup>, 유량은 1 L/min로 하였다. 본실험에서는 폐수의 도입흐름 형태에 관계없이 시간이 경과함에 따라 투과유속은 감소하였으며, 흐름형태에 따른 투과유속은 cross flow가 dead-end

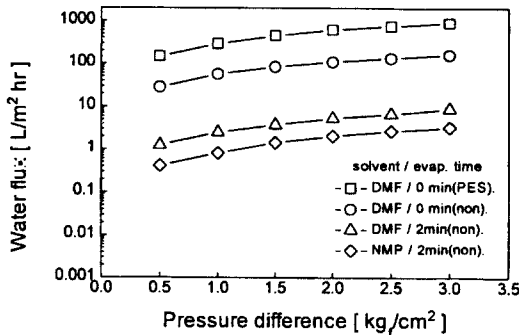


Fig. 3. Pure water flux with the variation of pressure difference.

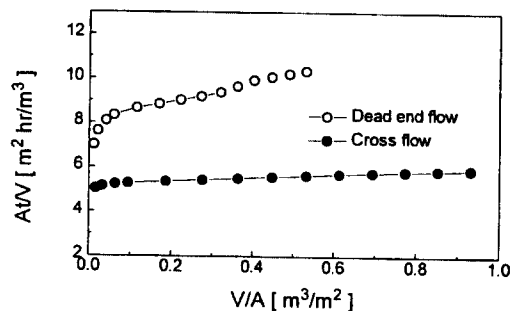


Fig. 4. Permeation flux with the flow patterns.

flow 보다 더 큰 경향을 나타내었다. 경시변화에 따른 투과유속의 감소는 농도분극에 따른 막표면에서의 투과저항층의 형성 및 증가에 기인하며, 이는 Fig. 4에서 투과저항의 개념을 나타내는 투과유속의 역수,  $At/V$ 의 증가로 표현된다. 또한 cross flow의 투과유속이 dead-end flow 보다 큰 이유는 막표면에 형성된 투과저항층이 cross flow에 의해 감소되기 때문이다. Dead-end flow의 경우, 막표면에서 배제된 용질은 용매의 투과방향과 같은 방향으로 막표면에 쌓이지만, cross flow의 경우에는 유체의 흐름에 의해 bulk 영역에서 막표면으로 이동하는 용질이 관성력이나 전단력 등에 의한 역확산으로 인하여 감소되어 막표면에서의 투과저항이 dead-end flow 보다 작아지기 때문이다. 케익여과모델은 막표면에 형성된 케익층이 막표면에서 투과저항으로 작용하는 경우에 적용되며,  $V/A$ 와  $At/V$ 는 직선관계를 나타낸다. 그러나 dead-end flow의  $V/A$ 와  $At/V$ 의 관계는 직선이 아니고 변곡을 나타내고 있다. 이와 같이 기울기가 변화한 현상은 투과저항이 막표면에 형성된 케익층에 의한 표면저항 이외에 또 다른 형태의 저항이 존재함을 의미하며, 이는 막표면에 존재하는 기공입구의 요철부위에 Si 침적 또

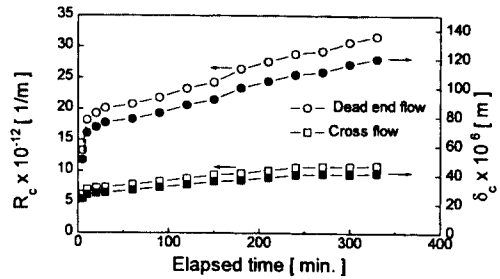


Fig. 5.  $R_c$  and  $\delta_c$  with the variation of elapsed time.

는 Si의 침투에 의한 막기공의 폐쇄(plugging) 등에 의한 침투저항이 존재하는 것으로 해석할 수 있다. 순환흐름에 의해 투과저항이 감소된 cross flow의 투과유속은 dead-end flow의 약 1.4배를 나타내었다. Dead-end flow에 대한 cross flow의 상대적인 투과저항을 비교하기 위해 케익모델을 적용하여 산출한 cross flow의 표면저항은 dead-end flow에 비하여 작았으며, 변곡이 없는 직선형태를 나타냄으로써 dead-end flow에 비하여 상대적으로 침투저항이 작음을 알 수 있다. Fig. 5는 막표면에 형성된 케익의 저항크기와 두께를 산출하기 위해 Darcy's law와 Kozeny-Carman식을 도입하여 케익저항과 케익의 두께를 산출하였으며, 산출된 이들 저항과 케익의 두께는 침투저항이 포함된 값이다. Dead-end flow의 저항크기 및 증가율은 cross flow보다 컸으며, dead-end flow에 의한 막표면의 케익의 두께는 50-120  $\mu\text{m}$ 였고, cross flow 상대적인 케익의 두께는 23-42  $\mu\text{m}$ 였다.

### 3.2. 막오염 및 세정효과

Fig. 6은 평판막의 cross flow에 대한 순수과 폐수를 교대로 공급하였을 때 투과유속의 변화를 나타내었다. 먼저 순수를 60분 정도 투과시킨 후, 탁도가 340 NTU인 폐수를 200분 투과시킨 다음, 다시 순수를 공급하였다. 공급액을 순수에서 Si함유폐수로 교체한 후 20분 동안은 즉각적인 막오염에 의해 투과유속은 급격히 감소하였으나, 자연시간 80분 이후에서는 일정한 값을 나타내었다. 한편, 폐수를 투과시킨 후, 다시 순수를 투과시켰을 때 순수의 투과유속은 폐수의 최종 투과유속의 값과 거의 비슷한 값을 나타내었는데 이는 막표면에서의 투과오염증 비가역적 오염저항이 크다는 사실을 의미한다. 이와 같은 결과는 폐수중 분리 대상 물질인 Si 미립자와 고분자막 재질인 polysulfone이 모두 소수성으로서 두 물질간에는 어느 정도의 상호작용이 있음을 의미하며, 또한 막표면의 구조적인 형상에 따른 영향도 있을 것으로 사료된다. Si미

림자가 분산된 폐수를 계속 순환시킴에 따라 Si입자가 정전기를 띄게되어 막표면에 흡착, 침적되어 형성된 Si의 cake층에 의한 저항 또는 투과경로인 기공의 plugging 현상에 의한 저항의 증가로 인하여 투과량이 감소되며, 이는 Fig. 5의 투과저항과 케익두께의 관계에서 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 막표면의 오염물을 제거하기 위하여 세척법에 따른 세정효과를 나타내었다. 투과유속은 조작압력이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈으며, 조작압력 3 kg/cm<sup>2</sup> 부근에서 폐수의 투과유속에 대한 압력 의존성을 보였다. 질소가스로 역세척한 경우가 순수로 sweeping하여 막을 세척한 경우에 비해 막의 세정효과가 더 효과적임을 알 수 있다. 세척법에 따른 투과유속의 차이는 막표면에 누적된 미세한 Si입자에 의해 형성된 투과저항이 세척법에 따라 제거되는 정도가 다르기 때문이다. 막표면에 누적된 케익층은 순수로

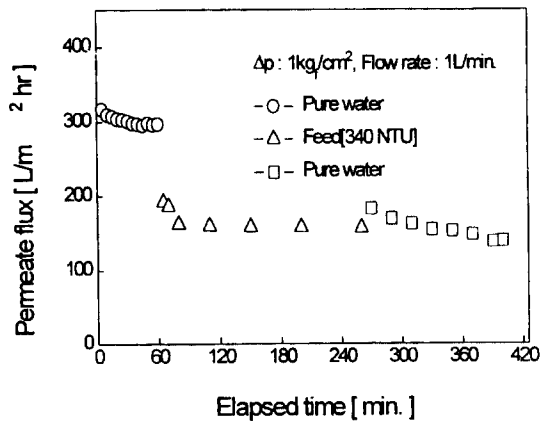


Fig. 6. Permeate flux with the variation of elapsed time.

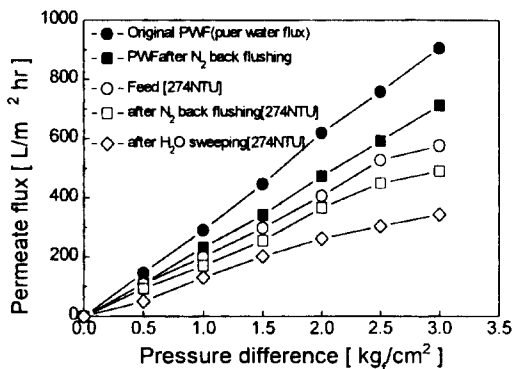


Fig. 7. The results of permeate flux with various washing methods

sweeping 하여도 어느 정도 제거되어 투과성을 향상시키지만, 막표면에 존재하는 요철부위에 침적된 입자 또는 기공의 입구를 막아버리거나 기공속에 침투되어 투과경로를 차단한 입자들은 순수의 sweeping에 의한 방법보다는 역세척에 의해 더 효과적으로 제거될 수 있음을 알 수 있다. 탁도가 274 NTU인 원폐수에 대하여 질소가스로 역세척한 경우의 투과유속은 초기투과유속의 약 85 % 정도까지 회복되었으며, 순수로 sweeping한 방법 보다 막오염제거 효율이 약 25% 높았고, 투과유속은 약 40 % 증가하였다.

Fig. 8은 24시간 동안 cross flow로 운전한 평판막의 단면을 나타낸 SEM 사진이다. SEM 사진에서 보여주는 바와 같이 막표면에는 분리대상물질인 silicon이 막표면에 넓고 균일하게 부착되어 있음을 알 수 있다. 또한 막표면에 15 μm 두께로 상당량의 Si이 쌓여있음을 알 수 있고, Fig. 5에 나타낸 cross flow의 케익두께에 약 1/3정도로서, 이는 폐수처리시 막표면에 3배정도 팽윤된 gel cake형태의 저항이 존재함을 시사한다.

Fig. 9는 평판막의 공급유량변화에 따른 투과유속과 탁도의 변화를 나타내었다. 투과장치를 통과하는 폐수의 유량이 증가함에 따라 투과유속은 큰 변화를 보이지

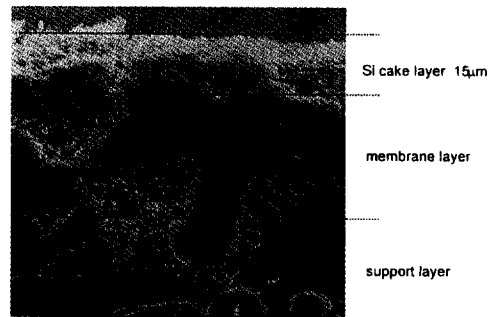


Fig. 8. SEM photograph of cross-section for prepared membrane.

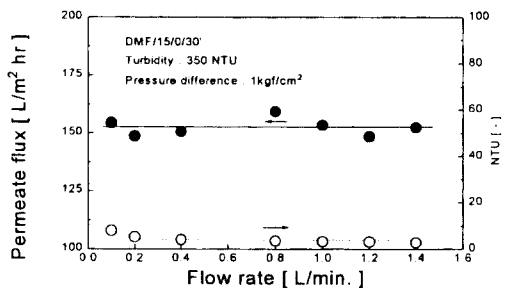


Fig. 9. Permeate flux and NTU with the variation of feed flow rate.

않고 있다. 투과액의 탁도변화는 폐수의 유량이 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 보이고 있으나 무시할 정도이다. 일반적으로 공급액의 유량이 증가하면 막표면을 통과하는 유체의 유속이 증가되어 막표면 부근에 형성된 농도분극에 의한 경계층이 소실됨으로써 투과저항이 감소된다. 따라서 투과유속은 증가하는 경향을 나타내지만, 본 실험에서는 큰 변화가 없었다. 폐수의 유량이 0.8 L/min을 기준으로 감소하다가 증가하는 좌우가 대칭인 형태를 보이고 있다. 이와 같은 현상은 본 실험에서 제작하여 사용된 투과셀의 공급액의 입구와 출구의 높이가 서로 다르기 때문에 유량이 변함에 따라 투과셀내의 흐름형태가 달라져서 막표면에 존재하는 투과저항층에 영향을 미치기 때문이라 사료된다.

Fig. 10에 cross flow의 투과유속과 용질배제율의 관계를 나타내었다. 투과유속은 시간이 지남에 따라 약간 감소하였으나 용질배제율은 약 90 %로 일정한 값을 나타냈다. 한편 Fig. 11의 공급액중에 함유되어 있는 Si 미립자의 크기는 196 nm 였으나, 본 실험의 막분리공정을 거친 투과수중의 Si 미립자의 크기는 평균 70 nm 였다. RO 플랜트의 도입수로 요구되는 Si 미립

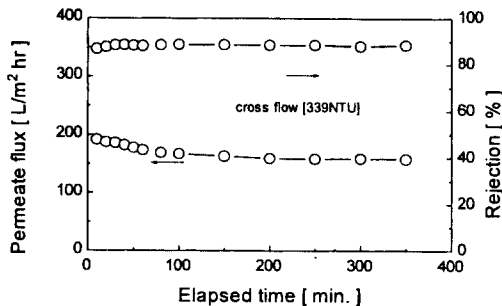


Fig. 10. Permeate flux and rejection for cross flow system.

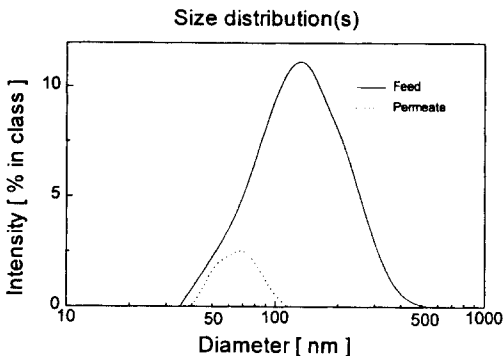


Fig. 11. Particle size distribution of Si in the feed and permeate.

자의 크기 135 nm와 비교하여 볼 때 평판막 한외여과 공정은 반도체 세정액수중의 Si회수 및 용수 재이용에 효과적인 분리공정으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 실험실에서 제조한 polysulfone막을 사용하여 반도체 세정액수의 Si회수 및 용수재이용을 위한 투과특성실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) PES 부직포를 지지체로 사용하고, 용매증발시간을 "0"으로 하여 제조한 PSf-PES/15 wt%/ 0 sec 인 평판막의 순수 투과유속은 25 °C, 1 kg/cm<sup>2</sup>의 조작조건에서 296 L/m<sup>2</sup> hr 였으며, PES 부직포를 사용하지 않은 PSf/DMF/15 wt%/0 sec 막의 투과유속에 5.8배 였다. 또한 부직포를 사용하지 않고 용매증발시간을 2분으로 하여 제조한 PSf/DMF/15 wt%/2 min 인 막의 투과유속에 약 100배, 그리고 용매를 NMP로 한 PSf/NMP/ 15wt %/ 2 min 막의 투과유속에 약 250배의 투과성능을 나타내었다.
- (2) PSf-PES/DMF/15 wt%/0 sec 평판막의 경시변화에 따른 투과유속의 감소 현상은 막표면에 형성된 케익층 및 기공막힘등에 의한 투과저항의 증가에 기인한다. Dead-end flow의 저항은 cross flow 약 2-3배 였으며, dead-end flow에 의한 막표면의 케익의 두께는 50-120 μm, cross flow에서의 상대적인 케익의 두께는 23-42 μm 였다. 흐름형태에 따른 투과유속은 순환 흐름에 의하여 투과저항이 감소된 cross flow system 이 dead-end flow system의 약 1.4배 였다.
- (3) 막오염으로 인한 평판막의 투과유속 감소현상은 막세척에 의하여 양호하게 회복되었으며, 역세척이 sweeping법 보다 세정효과가 우수하였다. 질소가스로 역세척한 경우의 투과유속은 초기투과유속의 85 % 정도 회복되었으며, 순수로 sweeping한 방법보다 오염제거 효율이 약 25 % 높았고, 투과유속은 약 40 % 증가하였다.
- (4) 평판막을 이용한 cross flow 한외여과공정의 용질배제율은 약 90 %였으며, 투과수중의 Si 미립자의 크기는 평균 70 nm 였다. 따라서, 본 분리공정은 반도체 세정액수중의 Si회수에 효과적인 공정으로 판단되었다.

#### 감 사

본 연구는 통상산업부 생산기술연구원 청정생산기

술개발자금 및 경일대학교 교내연구비 지원에 의해 수행된 연구의 일부로 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. P. Meares, Membrane Separation Processes, Elsevier Scientific Publishing Company (1976).
2. P. L. T. Brian, Desalination by Reverse Osmosis, M.I.T. press (1966).
3. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, "Membrane Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
4. 西村正人, 最新の 膜處理技術とその 應用, Fuji Tech., 東京 (1984).
5. D. R. Lloyd, Material Science of Synthetic Membranes, American Chemical Society (1985).
6. 大村, 分離膜に關する調査, 大阪Chemical marketing center, 大阪 (1981).
7. K. K. Chin, *Desalination*, **106**, 269 (1996).
8. A. G. Fane, *Desalination*, **106**, 1 (1996).
9. T. Okada, and O. Osamu, *Desalination*, **98**, 335 (1994).
10. T. Yokomizo, *Desalination*, **98**, 319 (1994).
11. J. G. Wijmans, *J. Memb. Sci.*, **22**, 117 (1985).
12. G. B. Vandenberg and C. A. Smolders, *Desalination*, **73**, 101 (1990).
13. R. T. Daniel and R. D. Maheendra, *Ind. Eng. Chem. Fundmn.* **19**, 189 (1980).
14. T. B. Choe, *J. Membr. Sci.*, **26**, 17 (1986).
15. 木村尚史, 膜學實驗 シリーズ"-日本膜學會編, 共立出版社, 東京 (1993).