

초음파를 이용한 한외여과의 성능 향상

육영재·염경호[†]

충북대학교 공과대학 화학공학부
(2003년 10월 23일 접수, 2003년 11월 27일 채택)

Enhancement of Ultrafiltration Performance Using Ultrasound

Yeong Jae Yuk and Kyung Ho Youm[†]

School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Chungbuk, Korea

(Received October 23, 2003, Accepted November 27, 2003)

요약: BSA 용액을 대상으로 한 dead-end 및 cross-flow 한외여과에서 막모듈에의 초음파 조사가 막성능 향상에 미치는 효과를 연구하였다. 이 결과 막모듈에의 간헐적 또는 연속적 초음파 조사는 막오염의 형성 억제 및 막오염 층의 제거에 상당한 효과가 있음이 확인되었다. 초음파 조사에 의한 막성능 향상 효과는 막오염을 크게 유발시키는 운전조건(도입액 농도와 TMP가 높고, 유량이 낮은 운전조건)일수록 더 컸으며, 막모듈에 초음파를 조사시키면 조사시키지 않은 경우와 비교할 때 dead-end 한외여과에서는 최대 약 1.9배, cross-flow 한외여과에서는 최대 약 1.5배의 투과플럭스 향상을 얻을 수 있었다.

Abstract: To improve membrane performance, the dead-end and cross-flow ultrafiltration with or without ultrasound irradiation onto the membrane module were carried out using a BSA protein solution. Intermittent or continuous irradiation of ultrasound effectively suppressed the formation of fouling on membrane or removed the fouling layers from membrane. Effect of ultrasound irradiation on the enhancement of ultrafiltration performance was more increased at the operating conditions which form more membrane fouling (at the operating conditions of higher feed concentration and TMP, and lower flow rate). The permeate fluxes were enhanced up to 1.9 times in case of the dead-end ultrafiltration and 1.5 times in case of the cross-flow ultrafiltration by ultrasound irradiation onto the membrane module.

Keywords: ultrafiltration, ultrasound, membrane fouling, fouling control, enhancement of membrane performance

1. 서론

막분리법은 압력차, 농도차, 전위차 등을 추진력으로 사용하여 막 재료의 특성 및 세공 크기와 분리대상 물질의 물리·화학적 특성을 이용하여 특정 성분물질을 분리하는 방법으로서 기존의 분리조작들에 비해 에너지 소모가 적고, 조작이 간편하며, 다량의 용매가 필요하지 않다는 장점 때문에 다양한 분야에서의 활용이 증가하고 있다[1].

막분리법 중 한외여과는 10 atm 이하의 압력 하에서 Å order의 세공을 갖는 다공성 막을 사용하는 방법으

로서 1936년 Ferry[2]에 의해 그 원리가 처음으로 제안되었다. 한외여과는 압력차를 추진력으로 하기 때문에 물질분리 시 열을 사용하지 않으므로 분리대상 물질의 변성을 최소화할 수 있어, 음료·식품·의약품산업, 생물공학 및 의료공학 분야에서 널리 활용되고 있다. 그러나 한외여과를 비롯한 압력차를 추진력으로 사용하는 막분리 공정들의 가장 큰 문제점은 막에 의해 배제된 물질이 막표면에 누적됨으로서 발생하는 농도분극(concentration polarization)과 이 누적된 물질이 막과의 상호작용에 의해 막표면 또는 세공 내에 비가역적으로 침적되는 막오염(membrane fouling)이 일어난다는 점이다. 특히 물질의 비가역적 침적현상인 막오염은 막세공의 일부 또는 전체를 막거나 세공의 크기를

[†]주저자(e-mail : khyoum@chungbuk.ac.kr)

줄어들게 하여 막의 분리성능을 변화시켜 투과플럭스의 감소를 유발하게 된다. 즉, 막오염 현상은 압력추진 막분리 공정의 경제적 운전과 실용화에 있어 해결하여야 할 최대의 문제로서, 이러한 이유로 지난 수 십년 동안 막오염의 발생을 효과적으로 억제 또는 제어시키기 위한 다양한 연구들이 진행되어 왔다[3-5].

막오염의 형성을 억제 또는 제어하는 방법으로는 (1) 분리대상 용액의 전처리(막오염 유발 물질의 사전 제거), (2) 막표면 특성의 친수화 개질, (3) 막 세척(오염된 막의 주기적 세척), (4) 막모듈 내 흐름특성 개선의 4가지로 대별할 수 있다.

‘막모듈 내 흐름특성 개선’은 모듈의 유로 내로 흐르는 용액의 상태를 난류로 유지시켜 물질전달 속도를 증가시킴으로서 막오염 발생을 억제시키는 방법이다. 일반적으로는 막모듈 유로 내에 난류 촉진물(turbulence promoter)을 삽입시키는 방법이 널리 사용되고 있다. 난류 촉진물의 대표적인 예로는 관형 모듈에 사용되는 ‘static mixer’[1]와 ‘유동입자’[6], 판틀형 및 나권형 모듈에 사용되는 ‘spacer(mesh screen)’[7,8] 등을 들 수 있다.

최근 막모듈에 초음파를 조사시킴으로서 농도분극 및 막오염의 형성을 억제시키거나 오염된 막을 재생시키는 방법에 대한 연구가 이루어지고 있다. Kobayashi 등[9, 10]은 polyacrylonitrile(PAN) 막에 의한 dextran 용액의 cross-flow 한외여과 시 막모듈에의 초음파 조사가 투과플럭스 증가에 미치는 효과를 연구하였다. 이들의 연구에 따르면 PAN 막에 의한 dextran의 배제도가 낮은 경우에는 초음파 조사에 따른 투과플럭스의 증가가 거의 없었으나, 배제도가 높은 경우에는 투과플럭스가 1.5~2.5배 증가되며, 그 증가 비율은 조사된 초음파의 세기가 크고 주파수가 짧을수록 크다고 보고하였다. 또한 Chai 등[11]은 펄튼, Li 등[12]은 Kraft paper mill에 의해 오염된 한외여과 막 및 정밀여과 막의 초음파 조사에 의한 막 세정에 대해 연구하였다. 이들은 막모듈을 물 또는 세정액으로 flushing시키면서 동시에 초음파를 조사시키면 효과적으로 막오염 층의 제거가 가능하여 초기 투과량 상태로의 막 재생이 가능함을 보고하였다.

본 연구에서는 막오염을 잘 유발시키는 물질인 단백질의 모델물질로서 bovine serum albumin(BSA)을 사용하여 BSA 용액의 polyethersulfone(PES) 막에 의한 dead-end 및 cross-flow 한외여과 시 도입액의 BSA 농

도, 유량, 막간 압력차(transmembrane pressure, TMP) 등 조작조건을 변화시키면서 동시에 막모듈에 초음파를 연속적 또는 간헐적으로 조사시켰을 때 초음파 조사에 따른 투과플럭스의 증가정도를 실험적으로 규명하여 정량화함으로써 초음파 조사의 막오염 제어법으로서의 활용 가능성을 제시하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

한외여과 막으로는 분획분자량(MWCO)이 30,000 Dalton[한국, (주)삼양사]인 PES 재질의 평판 막을 사용하였다. 한외여과의 분리대상 물질로는 BSA(미국, Sigma Co., fraction V, 96~99% albumin, $M_w = 69,000$) 단백질을 사용하였다. BSA 용액은 Milli-RO⁺/Q⁺ 초순수 장치(미국, Millipore Co.)로부터 생산된 순수를 사용하여 0.2~5 g/L 범위의 농도로 제조하였으며, BSA 용액의 pH는 0.1 N HCl 또는 0.1 N NaOH 용액을 소량 첨가시켜 항상 등전점인 4.8로 유지시켰다.

2.2. 실험장치

한외여과 실험에 사용된 막여과 시스템을 Figure 1에 나타내었다. 사용된 막모듈은 미국 Millipore Co.의 제품(Minitan-S)으로서 유효 막면적은 30 cm²이다. 이 막모듈을 초음파 세척기(Branson ultrasonic cleaner, Model B-52, ultrasound frequency 45 kHz, input power 248 W) 내에 막의 표면(skin 층) 방향으로 초음파가 조사될 수 있도록 설치하였다. 이때 초음파 세척기의 바닥에 설치되어 있는 초음파 발생기(ultrasound transducer)로부터 막표면까지의 거리는 항상 6 cm가 되도록 유지시켰으며, 초음파 발생에 따른 세척기 내 물의 온도상승을 방지하기 위해 별도로 냉각수 순환기를 설치하여 세척기 내 온도를 항상 25±1°C로 유지시켰다.

막여과 시스템의 전체 압력은 질소압을 용액 저장조 상단에 가하여 조절하였다. BSA 용액의 저장조로부터 질소압(dead-end 실험의 경우) 또는 원심펌프(cross-flow 실험의 경우)에 의해 막모듈에 도입되는 용액의 압력과 유량을 정확하게 조절하기 위해 3개의 글로브 밸브를 설치하였다. 도입액의 압력과 유량은 각각 정밀 압력계(미국, U.S. Gauge Co.)와 유량계(미국, Gilmont Co.)로 측정하였으며, 막모듈에서 배출된 투과액량은 전자저울(일본, AND Co., Model FX-3000)로 측정하

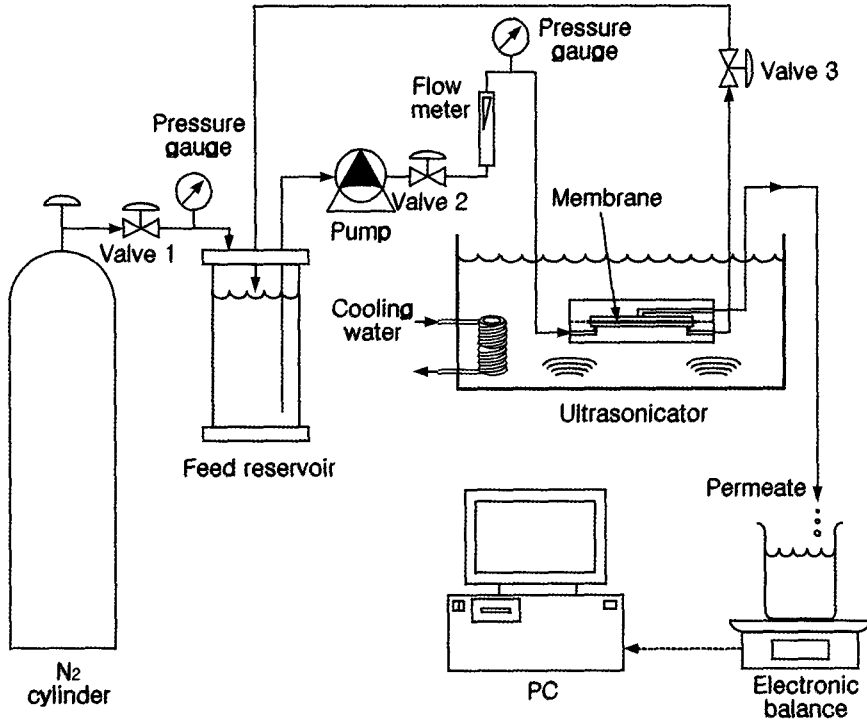


Fig. 1. Setup for ultrafiltration experimental system.

여 analog/digital 변환기(A/D converter)를 통해 PC에 실시간으로 측정값을 저장하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. Dead-end 한외여과

Dead-end 한외여과 실험은 Figure 1의 막여과 시스템에서 밸브 3를 닫은 상태에서 원심펌프를 가동시키지 않고 단지 질소압을 이용해 막모듈에 BSA 용액을 도입시켜면서 수행하였다. 먼저 막모듈에의 초음파 조사가 PES 막의 순수 투과량에 미치는 영향을 검토하기 위해 dead-end 방식으로 TMP를 50 kPa로부터 300 kPa까지 30분 간격으로 단계적으로 변화시키면서 초음파 조사의 유무에 따른 순수 투과량을 측정하였다. 또한 초음파 조사가 PES 막의 BSA 배제도에 미치는 영향을 검토하기 위해 1 g/L 농도의 BSA 용액을 대상으로 TMP 변화에 따른 dead-end 실험을 초음파 조사의 유무에 따라 30분 동안 수행한 후 투과액 중의 BSA 농도를 측정하여 아래의 식으로 용질 배제도 (solute rejection, SR)를 계산하였다.

$$SR(\%) = \left[1 - \left(\frac{C_p}{C_0} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

여기서, C_p : 투과액 중의 BSA 농도 (g/L)
 C_0 : 도입액 중의 BSA 농도 (g/L)

이때 BSA 농도는 Bradford method[13]에 의해 UV 분광광도계(미국, Kontron Co., Model UVIKON 860)를 사용하여 파장 595 nm에서 측정하였다.

BSA 용액에 대한 dead-end 한외여과 실험은 도입액의 농도를 0.2~5 g/L, TMP를 50~200 kPa 범위로 변화시키면서 초음파를 1) 조사하지 않은 상태, 2) 연속적으로 조사한 상태 및 3) 간헐적으로 조사한 상태(40분 간격으로 20분 동안 조사) 각각에 대해 수행하였다.

2.3.2. Cross-flow 한외여과

Cross-flow 한외여과 실험은 Figure 1의 막여과 시스템에서 밸브 3를 열어둔 상태에서 원심펌프를 가동하여 막모듈에 BSA 용액을 도입시키고, 막모듈로부터의 배출액을 다시 용액 저장조로 순환시키면서 수행하였다. 작업인자로는 도입액의 농도를 0.2~5 g/L, TMP를 50~200 kPa, 도입액 유량을 50~200 mL/min 범위로 변화시키면서 초음파를 1) 조사하지 않은 상태, 2) 연속적으로 조사한 상태 및 3) 간헐적으로 조사한 상태(40분 간격으로 20분 동안 조사)에서 각각 cross-flow

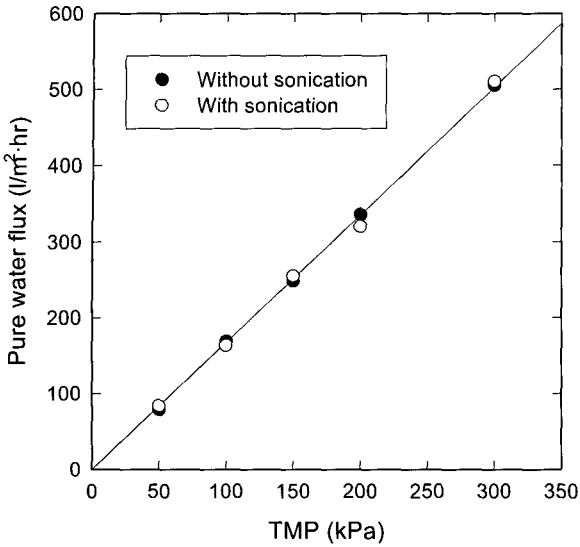


Fig. 2. Pure water flux with change of TMP.

Table 1. Rejection for BSA solution at different TMP ($C_o = 1$ g/L)

TMP (kPa)	50	100	150	200	300
SR without sonication (%)	98.6	97.5	98.2	97.8	98.5
SR with sonication (%)	98.3	98.4	97.3	97.9	98.1

한외여과 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Dead-end 한외여과

초음파 조사의 유무에 따라 TMP를 50 kPa로부터 300 kPa까지 변화시키면서 dead-end 방식으로 PES 막의 순수투과량을 측정하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 이 결과 각각의 TMP에서 초음파 조사 유무에 따른 순수 투과량의 변화는 거의 없었다. 또한 Table 1에 초음파 조사 유무에 따라 1 g/L 농도의 BSA 용액을 대상으로 측정한 PES 막의 BSA 배제도를 나타내었다. 이 결과 TMP에 따른 PES 막의 BSA 배제도는 초음파 조사의 유무에 관계없이 97% 이상의 값을 나타내어 사용된 PES 막은 BSA를 거의 모두 배제시켰다. 위의 초음파 조사의 유무에 따라 측정된 순수 투과량과 용질 배제도 실험결과로부터 초음파 조사는 실험에 사용된 PES 막을 손상시키거나 열화시키지 않는 것으로 판단하였다.

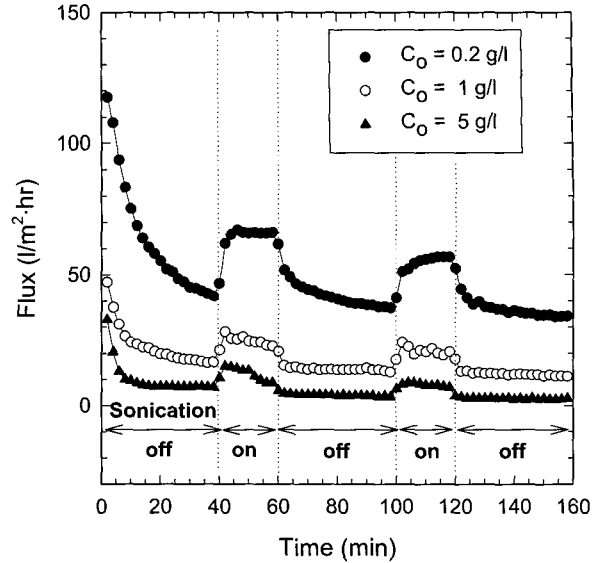


Fig. 3. Flux trends during intermittent irradiation of ultrasound at different BSA concentration for dead-end UF (TMP = 100 kPa).

BSA 용액의 dead-end 한외여과 시 초음파 조사가 막성능 향상에 미치는 효과를 정성적으로 확인하기 위해 도입액 농도를 변화시킨 상태에서 총 160분간의 한외여과 운전 중 최초 40분 동안은 초음파를 조사시키지 않고 운전하고 이후 20분간 2회에 걸쳐 간헐적으로 초음파를 조사시켜 얻어진 투과플럭스 거동을 Figure 3에 나타내었다. 이 결과 모든 도입액 농도에 대해 초음파 조사가 없는 최초 40분 동안의 투과플럭스는 조작시간에 따라 감소하였으나, 이후 20분간 초음파를 간헐적으로 2회 조사시키는 동안 투과플럭스가 증가됨을 확인할 수 있었으며, 그 증가 비율은 도입액의 농도가 클수록 크게 나타났다. 도입액의 BSA 농도변화에 따른 dead-end 한외여과 시 초음파 조사가 막성능 향상에 미치는 효과를 보다 명확히 규명하기 위해 TMP를 100 kPa로 일정하게 유지시킨 조건에서 전체 운전시간(60분)동안 초음파를 조사시키지 않은 상태 및 연속적으로 조사시킨 상태에서 각각 한외여과 실험을 수행하여 투과플럭스 거동을 기록하였다. 이 실험들 중 도입액의 BSA 농도가 1 g/L인 경우의 normalized flux(J/J_o)를 Figure 4(a)에 나타내었다. 여기서 J_o 는 실험 시작 후 최초 30초 동안의 투과플럭스이다. 이 결과 초음파를 조사시킨 경우의 투과플럭스는 조사시키지 않은 경우에 비해 조작시간에 따른 투과플럭스 감소가 보다 완만하며, 따라서 초음파 조사가 막오염의

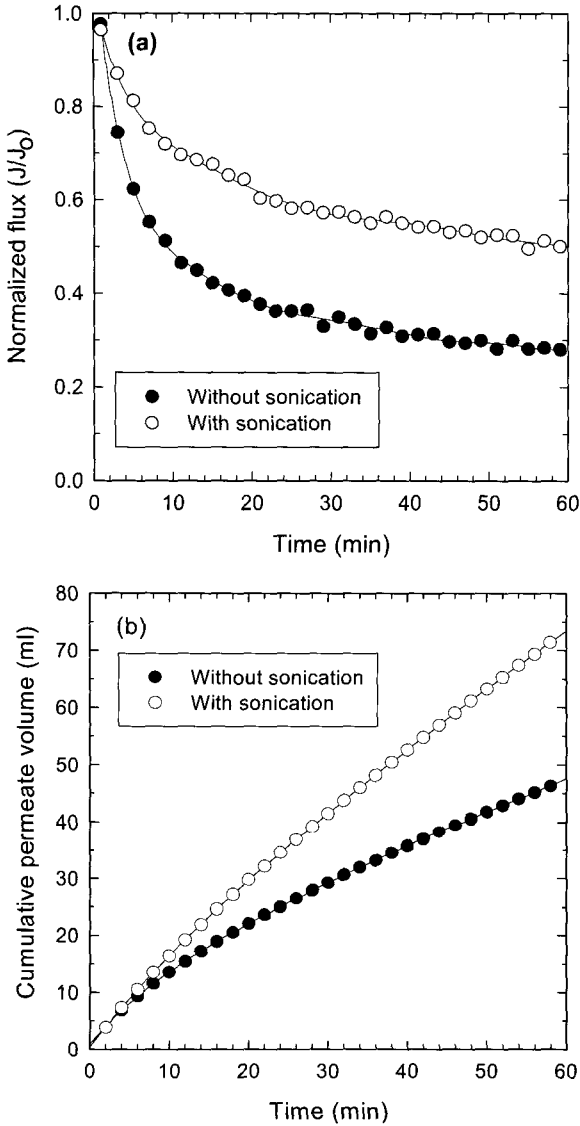


Fig. 4. Trends of (a) normalized flux and (b) cumulative permeate volume during without sonication or with successive sonication for dead-end UF ($C_0=1$ g/L, $TMP=100$ kPa).

형성 억제에 상당한 효과가 있음을 확인할 수 있다. 이 효과의 결과로서 Figure 4-(b)에 나타낸바와 같이 조작시간 1시간 경과 후의 총 투과액량은 초음파를 조사시키지 않은 경우에는 47 mL이었으나, 조사시킨 경우에는 77 mL로서 초음파 조사로 인해 투과액량이 약 1.6배 증가하였다.

도입액의 BSA 농도변화에 따른 dead-end 한외여과에서 초음파의 조사가 투과플럭스 향상에 미치는 효과를 flux enhancement($=J_s/J_{ns}$)로 정량화하여 그 결과를 조작시간에 따라 Figure 5에 도시하였다. 여기서 J_s 는

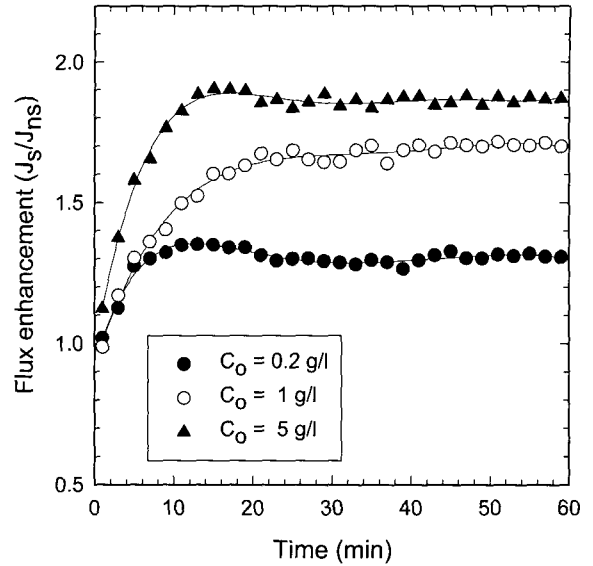


Fig. 5. Flux enhancement during successive irradiation of ultrasound at different BSA concentration for dead-end UF ($TMP=100$ kPa).

초음파를 조사시킨 경우의 normalized flux이며, J_{ns} 는 초음파 조사가 없는 경우의 normalized flux이다. 이 결과 초음파 조사에 의한 flux enhancement는 조작시간이 증가할수록 커지나, 약 20~30분 경과 후에는 거의 일정한 값에 도달하였다. 또한 도입액 농도가 클수록 flux enhancement 값은 증가하며, 5 g/L의 도입액 농도에 대해 enhancement 값은 약 1.9이었다.

한편 TMP를 변화시킨 상태에서 총 160분간의 한외여과 운전 중 최초 40분 동안은 초음파를 조사시키지 않고 운전하고 이후 20분간 2회에 걸쳐 간헐적으로 초음파를 조사시켜 얻어진 투과플럭스 거동을 Figure 6에 나타내었다. 이 결과 모든 TMP에 대해 초음파를 20분 동안 간헐적으로 2회 조사시키는 동안 투과플럭스가 증가하였으며, 그 증가 비율은 TMP가 클수록 크게 나타났다.

이상의 dead-end 한외여과 실험을 통해 막모듈에의 초음파 조사는 막오염 발생의 억제 또는 형성된 막오염의 제거에 효과가 있으며, 막오염을 많이 형성시키는 운전조건(도입액 농도와 TMP가 높은 운전조건)일수록 초음파 조사에 따른 투과플럭스 증가의 효과가 더 크게 나타남을 확인하였다.

3.2. Cross-flow 한외여과

Cross-flow 한외여과 시 막모듈에의 초음파 조사가

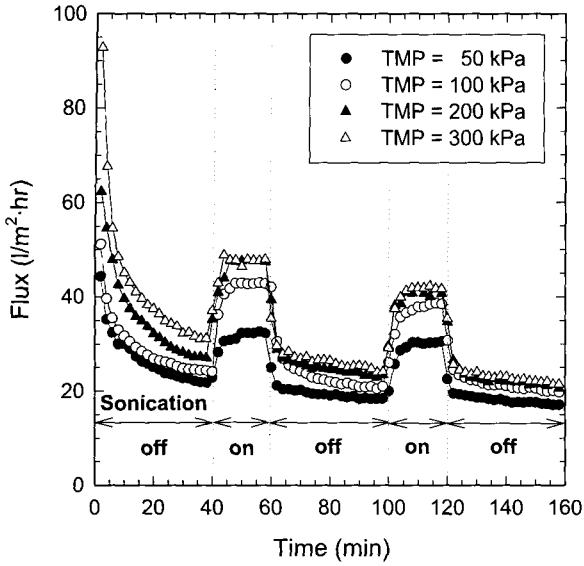


Fig. 6. Flux trends during intermittent irradiation of ultrasound at different TMP for dead-end UF ($C_0 = 1$ g/L).

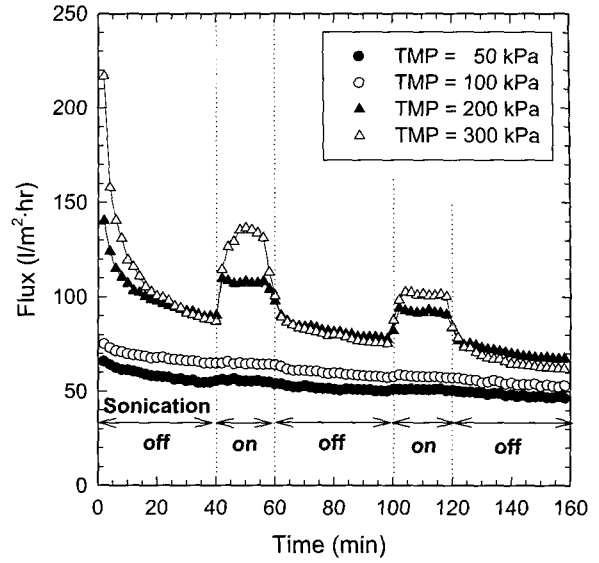


Fig. 8. Flux trends during intermittent irradiation of ultrasound at different TMP for cross-flow UF ($C_0 = 1$ g/L, $Q = 100$ mL/min).

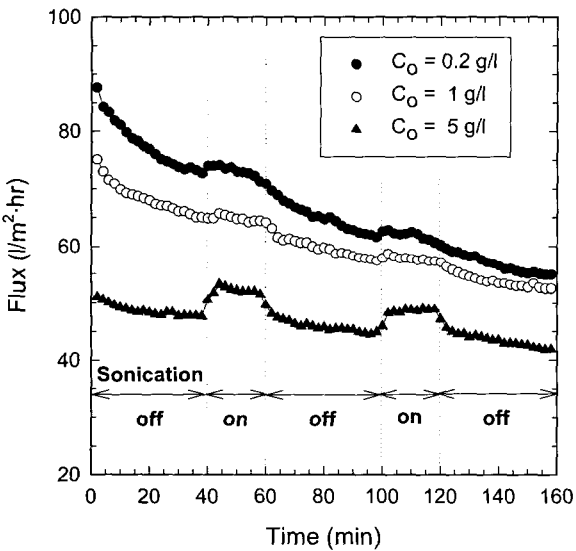


Fig. 7. Flux trends during intermittent irradiation of ultrasound at different BSA concentration for cross-flow UF (TMP = 100 kPa, $Q = 100$ mL/min).

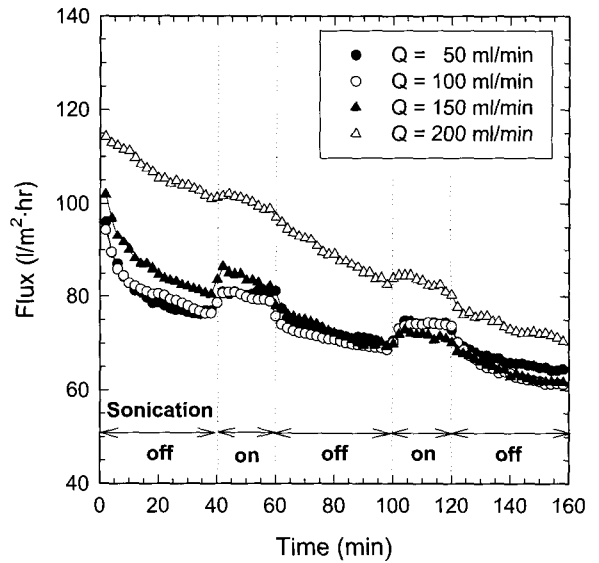


Fig. 9. Flux trends during intermittent irradiation of ultrasound at different flow rate for cross-flow UF ($C_0 = 1$ g/L, TMP = 100 kPa).

막성능 향상에 미치는 효과를 정성적으로 알아보기 위해 도입액 농도, TMP 및 도입액 유량을 변화시킨 상태에서 총 160분간의 한외여과 운전 중 최초 40분 동안은 초음파를 조사시키지 않고 운전하고 이후 20분간 2회에 걸쳐 간헐적으로 초음파를 조사시켜 얻어진 투과플럭스 거동을 Figure 7~9에 나타내었다. 이 결과 도입액 농도와 TMP가 높고 도입액 유량이 작을수록

초음파 조사에 의한 투과플럭스 증가 더 크게 나타나, 막오염을 크게 형성시키는 운전조건일수록 초음파 조사의 막오염 저감 효과가 커짐을 알 수 있다. 여기서 Figure 7과 8의 실험결과를 Figure 3과 6의 dead-end 실험결과와 비교하면 초음파 조사에 따른 막성능 향상은 dead-end의 경우가 더 큼을 알 수 있는 바, 이는

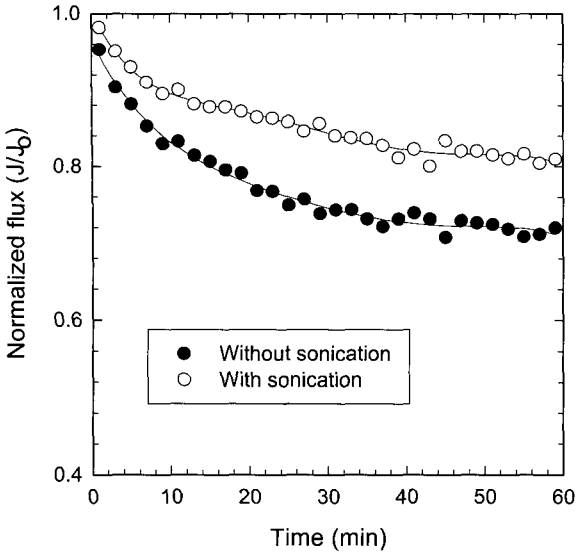


Fig. 10. Trends of normalized flux during without sonication or with successive sonication for cross-flow UF ($C_o=1$ g/L, TMP=100 kPa, $Q=100$ mL/min).

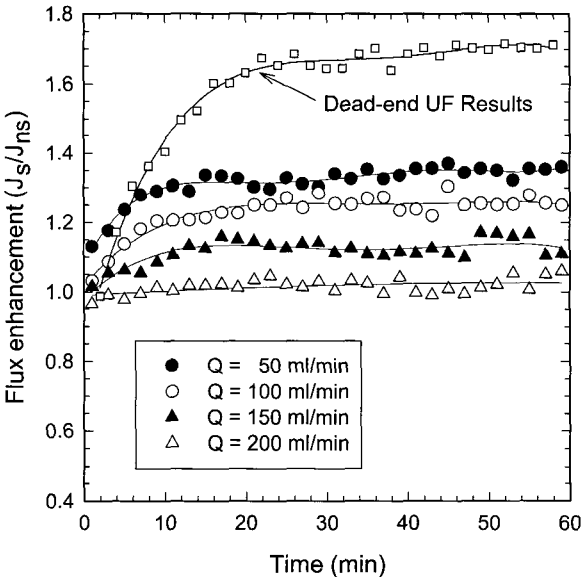


Fig. 11. Flux enhancement during successive irradiation of ultrasound at different flow rate for cross-flow UF ($C_o=1$ g/L, TMP=100 kPa).

cross-flow의 경우 막모듈 내의 흐름유속 때문에 막오염이 상대적으로 작게 발생하기 때문이다.

도입액 유량의 변화에 따른 cross-flow 한외여과 시 초음파 조사가 막성능 향상에 미치는 효과를 정량화하기 위해 TMP를 100 kPa로 일정하게 유지시킨 조건에서 전체 운전시간(60분)동안 초음파를 조사시키지 않

은 상태 및 연속적으로 조사시킨 상태에서 각각 한외여과 실험을 수행하여 투과플럭스 거동을 측정하였다. 이 실험들 중 도입액의 농도가 1 g/L인 경우의 normalized flux(J/J_0)를 Figure 10에 나타내었으며, 연속적인 초음파의 조사가 막성능 향상에 미치는 효과를 flux enhancement($=J_s/J_{ns}$)로 표시하여 그 결과를 도입액 유량변화에 따라 Figure 11에 나타내었다. 이 결과 초음파 조사로 인한 flux enhancement는 조작시간이 증가할수록 커지며 약 20분 경과 후에는 거의 일정한 값에 도달하여 최대 약 1.4의 enhancement 값을 얻을 수 있으나, 이 값은 dead-end 실험에서의 enhancement 값 1.7 보다는 작았다. 또한 도입액 유량이 클수록 flux enhancement 값은 감소하여 200 mL/min의 유량에서는 초음파 조사에 따른 막성능의 향상이 거의 없었다.

BSA 용액을 대상으로 한 dead-end 및 cross-flow 한외여과 연구를 통해 막모듈에의 연속적 초음파 조사는 막오염의 형성 억제에, 간헐적 초음파 조사는 오염된 막의 주기적 재생에 효과가 있음이 실험적으로 확인되었다. 그러나 막모듈에의 초음파 조사법이 막오염의 형성 억제 또는 오염된 막의 세정 수단으로서 효과적으로 활용되기 위해서는 향후 막모듈에 조사시키는 초음파의 세기와 빈도가 막성능의 향상과 막 세정에 미치는 효과에 대한 체계적인 추가 연구가 필요하며, 또한 막모듈에의 장시간의 초음파 조사가 고분자 막을 열화 시키거나 단백질 및 효소 등과 같은 분리 대상 물질을 변성시킬 가능성에 대한 면밀한 검토가 요구된다.

4. 결론

BSA 용액의 dead-end 및 cross-flow 한외여과에서 초음파 조사가 막성능 향상에 미치는 효과를 실험적으로 연구한 결과, 막모듈에의 연속적 또는 간헐적 초음파 조사는 막오염의 형성 억제 및 기 형성된 막오염층의 제거에 상당한 효과가 있었다. 초음파 조사에 따른 막성능 향상 효과는 막오염을 크게 유발시키는 운전조건(도입액 농도와 TMP가 높고, 유량이 낮은 운전조건)일수록 더 컸으며, 초음파를 조사시키지 않은 경우와 비교할 때 막모듈에 초음파를 조사시킴으로서 dead-end 한외여과에서는 최대 약 1.9배, cross-flow 한외여과에서는 최대 약 1.5배의 투과플럭스 증가를 얻을 수 있었다. 막모듈에의 초음파 조사법이 막오염의 형성 억제 또는 오염된 막의 재생 수단으로서 효과적인

으로 활용되기 위해서는 향후 조사시킨 초음파의 세기와 빈도가 막성능의 향상과 막 세정에 미치는 효과에 대한 체계적인 추가 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

1. 한국막학회, “막분리 기초”, 자유아카데미, 서울 (1996).
2. J. D. Ferry, *Chem. Rev.*, **18**, 373 (1936).
3. A. G. Fane and C. J. D. Fell, “A Review of Fouling and Fouling Control in Ultrafiltration”, *Desalination*, **62**, 117 (1987).
4. H. B. Winzeler and G. Belfort, “Enhanced Performance for Pressure-Driven Membrane Processes: the Argument for Fluid Instabilities”, *J. Memb. Sci.*, **80**, 35 (1993).
5. K. H. Youm, A. G. Fane, and D. E. Wiley, “Effects of Natural Convection Instability on Membrane Performance in Dead-end and Cross-flow Ultrafiltration”, *J. Memb. Sci.*, **116**, 229 (1996).
6. 大矢晴彦 編著, “膜利用技術ハンドブック: 逆浸透法・限外濾過法 II 應用”, 幸書房, 東京 (1978).
7. A. R. Da Costa, A. G. Fane, C. J. D. Fell, and A. C. M. Franken, “Optimal Channel Spacer Design for Ultrafiltration”, *J. Memb. Sci.*, **62**, 275 (1991).
8. 오원석, 박함용, 임교빈, 김우식, “한외여과에서의 물질전달에 대한 난류 촉진물체의 영향”, *멤브레인*, **4**, 221 (1994).
9. X. Chai, T. Kobayashi, and N. Fujii, “Ultrasound Effect on Cross-flow Filtration of Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes”, *J. Memb. Sci.*, **148**, 129 (1998).
10. T. Kobayashi, X. Chai, and N. Fujii, “Ultrasound Enhanced Cross-flow Membrane Filtration”, *Separation & Purification Tech.*, **17**, 31 (1999).
11. X. Chai, T. Kobayashi, and N. Fujii, “Ultrasound-Associated Cleaning of Polymeric Membranes for Water Treatment”, *Separation & Purification Tech.*, **15**, 139 (1999).
12. J. Li, R. D. Sanderson, and E. P. Jacobs, “Ultrasonic Cleaning of Nylon Microfiltration Membranes Fouled by Kraft Paper Mill Effluent”, *J. Memb. Sci.*, **205**, 247 (2002).
13. M. M. Bradford, “A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein Dye Binding”, *Analytical Biochem.*, **72**, 248 (1976).