

가압식 코팅법을 이용한 다층막 제조

전 이 슬 · 임 지 원[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 화공신소재공학과
(2015년 10월 6일 접수, 2015년 10월 21일 수정, 2015년 10월 21일 채택)

Preparation of the Multilayer Membrane Using the Phase Separated and Pressurization (PSP) Method

Yi Seul Jeon and Ji Won Rhim[†]

Department of Advanced Material and Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 34054, Korea
(Received October 6, 2015, Revised October 21, 2015, Accepted October 21, 2015)

요 약: 다공성 지지체인 Polyvinylidene fluoride (PVDF) 중공사막에 염석법을 기반으로 하여 Polyethyleneimine (PEI)와 Polyvinylsulfonic acid (PVSA)를 가압법(phase separated and pressurization, PSP)으로 코팅시켜 다층막을 제조하였다. 이에 열처리 온도, 코팅농도, 유입수 농도, 가교시간 및 가교제 농도에 대하여 NaCl 100 ppm을 공급액으로 하여 4 atm에서 투과도와 제거율을 알아보려고 하였다. 가장 좋은 결과로는 PEI 20,000 ppm과 PVSA 1,000 ppm, PEI 15%에 말산 2% 수용액으로 가압코팅 후 열처리하였을 때 투과도 24.3 LMH, 제거율 82.1%의 결과를 얻을 수 있었다.

Abstract: The porous support polyvinylidene fluoride (PVDF) with a salting out based on the hollow fiber membrane polyethyleneimine (PEI) and polyvinylsulfonic acid (PVSA) by coating with by phase separated and pressurization (PSP) method to produce a multilayer membrane. The resulting membranes were characterized under the various conditions, such as the heat treatment temperature, coating concentration, feed concentration, cross-linking time and cross-link agent concentration in terms of flux and rejection rate for NaCl 100 ppm solution at 4 atm. The best results were PEI 20,000 ppm and PVSA 1,000 ppm, PEI 15% with a 2% malic acid aqueous solution coated by PSP method the hollow fiber membrane heat-treated for 1 minute showed flux 24.3 LMH, the rejection of 82.1%.

Keywords: multilayer membrane, PSP (phase separated and pressurization), polyvinylidene fluoride (PVDF), polyethyleneimine (PEI), polyvinylsulfonic acid (PVSA)

1. 서 론

나노여과막(Nanofiltration membrane, NF)은 다공성 지지체 위에 멤브레인층을 형성함으로써 얻어지는 복합타입의 막이다[1]. 주로 음용수 및 폐수 처리를 위한 공정에 사용되는 나노여과막 또는 역삼투막은 폴리설폰 지지체 위에 상전이법, 화학적 가교, 계면중합, layer-by-layer (lbl)을 이용하여 제조한다[1,2-5]. 이 중, lbl을 이용한 코팅 방법은 1990년 초반에 독일의 Decher 등에 의해 개발

된 이후, 전 세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있다 [6,7]. lbl을 이용한 방법이 각광받는 이유는, 각각의 층과 층 사이에 정전기적 인력(electrostatic inter-action)[8], 수소결합(hydrogen bonding)[9] 또는 공유결합(covalent bonding)[10]으로 연결되어 있기 때문에 구조적으로 매우 안정하고 막의 형태나 크기에 상관없이 다층막을 구현해낼 수 있기 때문이다[7]. 따라서 원하는 성질의 물질을 lbl층에 이용한다면 매우 다양한 분야에 응용할 수 있다는 장점이 있다[11-14]. 그러나 lbl과 같이 담금

[†]Corresponding author(e-mail: jwrhim@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-7803-2959>)

법을 기반으로 하는 코팅방법은 코팅물질이 막의 기공 사이사이에 침투하지 못하여 코팅이 되지 않으므로 코팅효과가 떨어진다는 단점이 있다. 이에, 가압법(phase separated and pressurization, PSP)을 이용한 코팅은 기존의 담금법과 다르게 코팅 시에 압력을 주어 코팅물질이 막의 기공 내로 잘 침투되어 코팅이 더 잘되게 하는데 목적이 있으며, 위와 같이 정밀여과막을 지지체로 하여 나노여과막 또는 역삼투막을 제조할 수 있는 방법 중에 하나이다. 이와 같은 코팅방법에 앞서, 추가적으로 효과적인 코팅 효과를 얻기 위하여 염석법(salting-out)을 이용하여 코팅하는 방법이 연구되었다[15-18].

염석효과는 수용성고분자용액 내에 이온화기의 해리 경향 때문에 생기는 현상으로써, 다량에 염을 가하여 이온의 농도가 높아지면 고분자가 용액으로부터 거의 완전하게 해리되어 석출이 일어나게 되는 것을 말한다[19-22].

앞서 Cho[1]의 연구에서는 염석법을 기반으로 하여 수용성 고분자를 석출시킨 다음 가압법과 담금법을 비교하는 연구를 진행하였다. 또한 Cho는 위의 방법을 ‘forced fouling induction’이라고 하였으며 PVSA와 PEI의 조합에서 가압법으로 코팅한 경우에서 투과도 43 LMH, 제거율 83%로 가장 좋은 결과를 나타내었다고 발표한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 다공성 지지체인 PVDF 중공사막에 염석법을 기반으로 하여 석출된 고분자를 가압법으로 막에 코팅시켜 다층막을 제조하였으며 열처리 온도, 코팅농도, 가교제 농도 및 유입수 농도, 코팅농도, 가교시간에 대하여 NaCl을 공급액으로 하여 4기압 조건에서의 투과도와 제거율을 알아보려고 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

실험에 지지체로 사용한 막은 소수성 Polyvinylidene fluoride (PVDF, average pore size 0.1 μm) 중공사막을 사용하였다. 코팅물질로는 Polyethyleneimine (PEI, Mw 75,000, 50 wt% solution) 및 Polyvinylsulfonic acid (PVSA, Mw 6,000)를 Sigma-Aldrich (Milwaukee, USA)로부터 구입하여 사용하였다. 이온세기(Ion strength)를 조절하기 위한 염으로는 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl을 사용하였다. 가교제로는 malic acid (Mw 134.1, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며 모든 시약은 정제 없이 사용

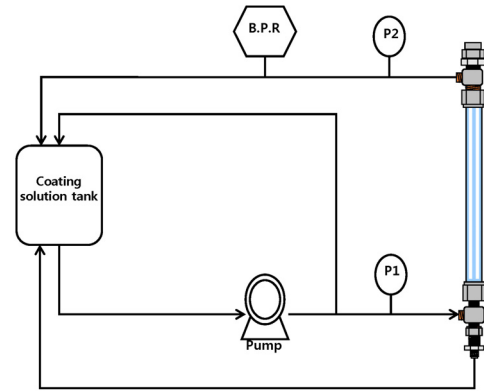


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for the preparation of hollow fiber composite membranes by the PSP method.

하였다. 실험에 사용한 초순수는 Younglin pure water system (Seoul, Korea)으로 직접 생산하여 사용하였다.

2.2. 복합막 제조

다공성 PVDF 중공사막을 지지체로 하여 염석법을 기반으로 이온세기를 주어 고분자 물질인 PEI와 PVSA를 석출시켜, 가압법(Phase separated and pressurization, PSP)으로 막 표면에 코팅시켜 복합막을 제조하였다. Fig. 1은 가압법을 이용한 코팅장치의 모식도이다. 이때 이온세기(IS)는 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 NaCl로 주었으며 아래와 같은 식으로 계산하여 실험하였다.

$$IS = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

이때 C_i 는 이온 i 의 몰랄(molality)농도, Z_i 는 i 의 전하를 의미하며 용액 전체의 이온의 농도와 전하의 합으로 계산하였다.

2.3. 막 투과성능평가

실험에 사용된 셀의 유효단면적은 32.1 cm^2 이었으며 투과도($\text{l/m}^2 \cdot \text{hr}$, LMH)와 배제율(Rejection, %)은 식 (1), (2)으로 산출하였다.

$$Flux [LMH] = \frac{Permeate(L)}{Membrane\ area(m^2) \times time(h)} \quad (1)$$

$$Rejection [\%] = \frac{C_F - C_P}{C_F} \times 100 \quad (2)$$

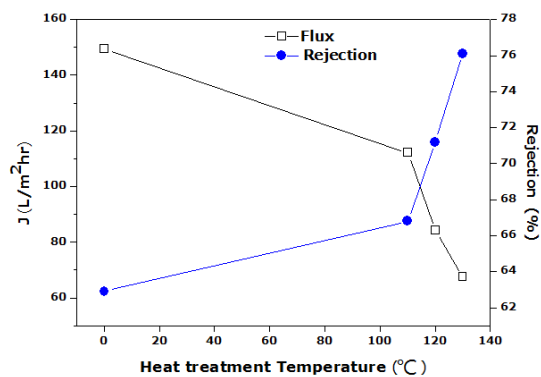


Fig. 2. Performance results for heat treatment temperatures ranging from 0~130°C with membrane prepared by PSP method using PEI 20,000 ppm coating for 10 min at 6 atm.

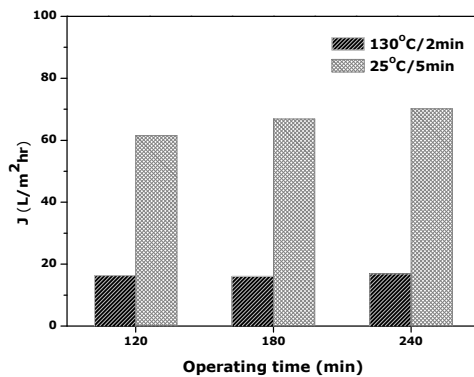
본 연구에서 막의 성능평가는 100 ppm NaCl 수용액을 공급액으로 하였으며 구동 압력은 4기압으로 하였다. 또한 각 셀을 지나는 공급수의 유속은 3.2 L/min으로 고정하여 실험하였다.

3. 결과 및 토의

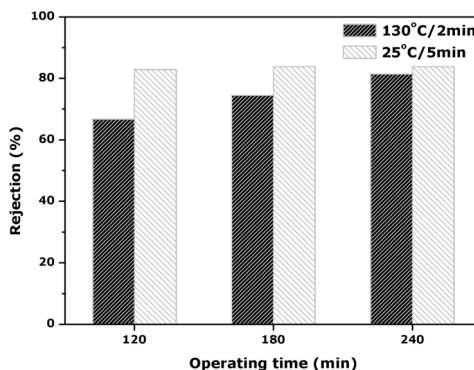
3.1. 열처리 온도에 따른 투과테스트

Fig. 2는 중공사 PVDF 막에 PEI에 이온세기 0.1을 주어 상온에서 10분 동안 6 atm의 압력으로 가압 코팅한 후 열처리 온도에 따른 투과 성능을 알아보기 위하여 실험한 결과이다. 실험결과 열처리를 하지 않은 막의 경우 투과도는 149.5 LMH, 제거율은 62.9%로 나타났다. 막에 열처리를 통하여 130°C에서 투과도는 72.6 LMH로 점차 감소하는 경향을 나타내었으며 제거율은 76.1%로 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 열처리 온도가 증가하게 되면 온도가 증가함에 따라 막의 기공 크기가 줄어들기 때문에 투과도는 감소하게 되며 제거율은 증가하게 된다. 따라서 위와 같은 결과가 나온 것으로 사료된다.

Fig. 3은 두 단계의 가압법에 의한 코팅 후 열처리 온도에 따른 투과도와 제거율의 결과이다. 첫 번째 단계로 PEI 10,000 ppm 수용액에 6 atm의 압력 차이를 주어 가압법으로 5분 코팅한 뒤 90°C에서 5분 열처리하였다. 두 번째 단계로는 같은 농도의 PEI 10,000 ppm으로 6 atm의 압력 차이를 주어 5분 코팅하였다. 코팅 후에 (1) 130°C에서 2분 열처리 (2) 상온에서 5분 열처리하는 조건으로 실험을 수행하였다. 그 후 가교제



(a)



(b)

Fig. 3. Performance results for heat treatment temperatures 25°C and 130°C, (a) flux and (b) rejection.

인 말산 2% 수용액으로 1초 침적시킨 후 90°C에서 5분 열처리하였다. (1)과 (2)의 투과도 및 제거율을 비교한 결과 130°C에서 2분 열처리한 막의 경우 16~16.9 LMH 범위였으며 제거율은 66.7~81.4%인 반면에, 상온에서 5분 열처리한 막의 경우 130°C에서 열처리한 막보다 훨씬 높은 투과도 61.5~70.2 LMH의 범위로 측정되었으며 제거율도 82.9~83.8%로 130°C에서 열처리한 막 보다 좋은 결과를 나타내었다. 따라서 (2)의 조건이 높은 투과도와 제거율을 나타내었기 때문에 이의 조건으로 실험을 진행하였다.

3.2. 더블코팅법을 이용한 투과테스트

Fig. 4는 코팅횟수와 운전시간에 따른 투과도와 제거율을 알아보기 위하여 더블 코팅방법을 이용하여 실험을 진행한 결과이다. 첫 번째 단계의 코팅용액으로 PEI 10,000 ppm 수용액에 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O를 첨가하여 이온세기 0.1을 주었으며 6 atm의 압력을 가하여 가압식으로 5분 코팅하였다. 코팅 후, 90°C에서 5분 열처리

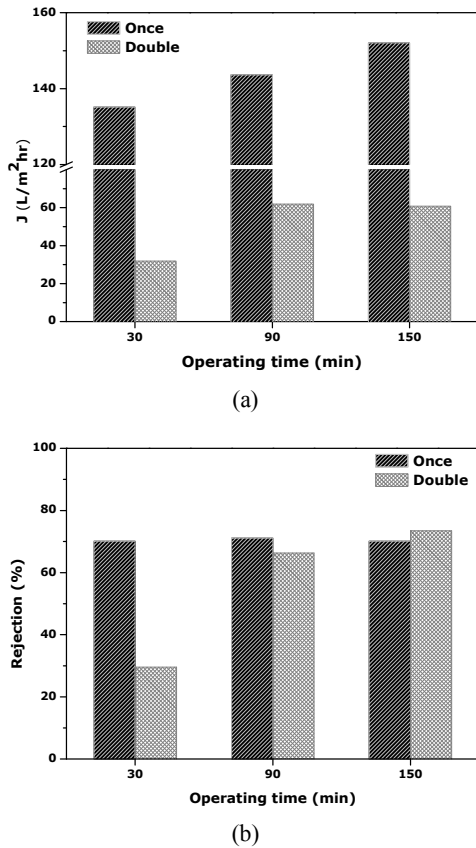


Fig. 4. Performance test results of the hollow fiber composite membrane prepared by double coating, (a) flux and (b) rejection.

하였다. 두 번째 단계는 첫 번째 단계와 동일하게 코팅 후 130°C에서 2분 동안 열처리를 시킨 다음 투과도와 제거율을 비교하였다. 실험결과 단일코팅 후의 투과도는 135.1 LMH, 제거율은 70.1%로 측정되었으나 더블코팅까지 하였을 때의 투과도는 31.9 LMH, 제거율은 29.6%로 측정되었다. 운전시간이 증가함에 따라 코팅 1회만 하였을 경우 투과도는 135.1 LMH에서 152 LMH로 증가하였으며 제거율은 거의 변함이 없었다. 코팅 2회 막의 경우에는 첫 번째 코팅만 하였을 때 152 LMH의 투과도에서 두 번째 코팅 후 60.8 LMH로 기존 측정치의 40%에 해당하는 값을 나타내었고 제거율의 경우에는 70.1%와 73.5%로 큰 차이를 나타내지 않았다.

3.3. 코팅농도와 압력차에 따른 투과테스트

Fig. 5는 코팅농도와 압력차에 따른 막의 투과도 및 제거율을 알기 위하여 실험한 결과이다. 처음 조건으로 첫 번째 코팅은 PEI 10,000 ppm의 수용액에 4 atm의

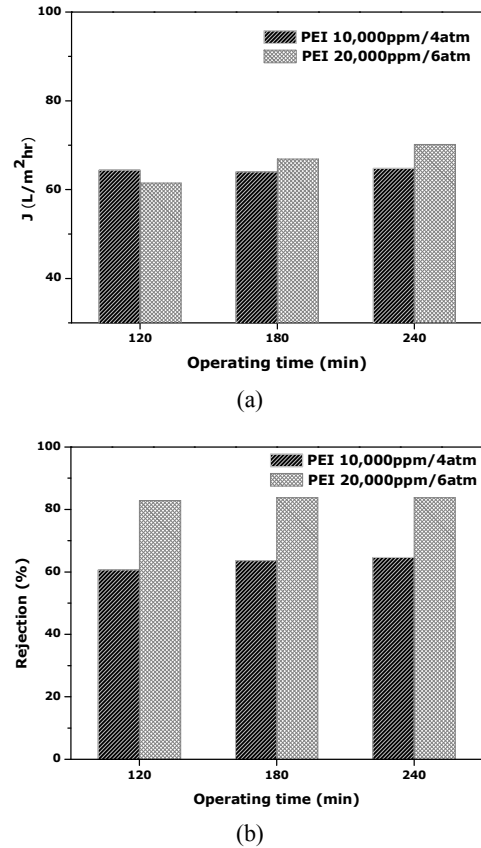


Fig. 5. Effect of coating concentration and pressure difference on (a) flux and (b) rejection.

압력차이로 5분 동안 가압코팅을 하고 90°C에서 5분 열처리하였으며, 두 번째 코팅도 첫 번째의 조건과 동일하게 코팅하였으며 상온에서 5분 열처리하였다. 두 번째 조건의 첫 번째 코팅은 PEI 20,000 ppm 수용액에 6 atm의 압력차이로 5분 동안 가압코팅하였으며, 두 번째 코팅도 동일하게 하였다. 코팅 후 말산 2% 수용액에 1초 침적시키고 90°C에서 5분 열처리하여 가교하였다.

PEI의 농도를 10,000 ppm에서 20,000 ppm으로 증가시키고 압력차이 또한 4 atm에서 6 atm으로 증가시켰을 때 처음조건은 투과도 64 LMH로 거의 일정한 값을 나타내었고 제거율은 60.6~64.6% 범위로 측정되었다. 두 번째 조건은 61.5~70.2 LMH로 운전시간이 증가함에 따라 투과도가 증가하는 경향을 나타내었다. 반면에 제거율은 82.9~83.8%로 대체로 일정한 값을 나타내었다. 따라서 두 번째 조건인 20,000 ppm에 압력차이 6 atm을 가압식으로 코팅한 조건이 투과도와 제거율이 더 우수한 결과를 나타내었다.

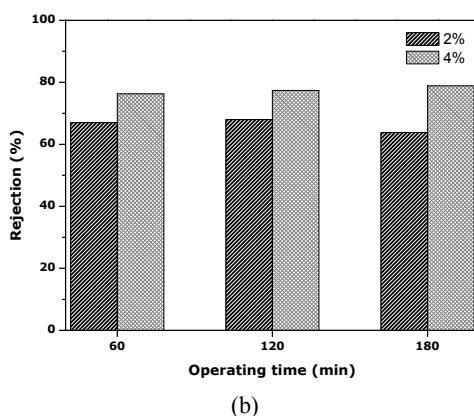
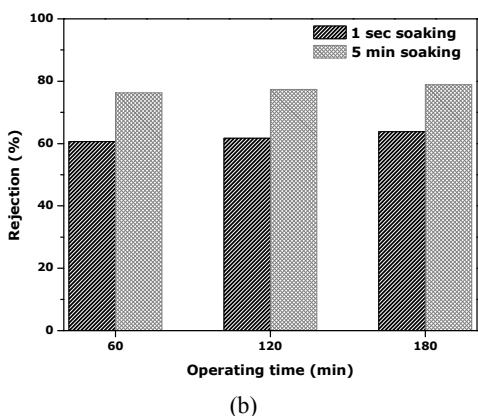
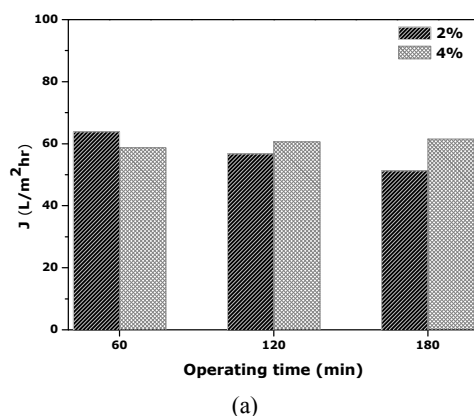
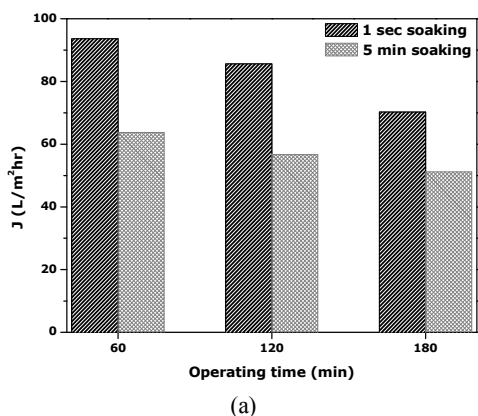


Fig. 6. Effect of cross-linking time on (a) flux and (b) rejection for NaCl 100 ppm.

Fig. 7. Effect of cross-linking agent concentration, (a) flux and (b) rejection.

3.4. 가교시간에 따른 막의 투과테스트

Fig. 6은 가교시간에 따른 막의 투과도 및 제거율에 대한 결과이다. 코팅농도 및 압력에 따라 막의 투과테스트를 측정된 것과 마찬가지로 PEI 20,000 ppm, 6 atm의 압력차이 하에 5분 가압식으로 코팅한 후 90 °C에서 열처리하고, 다시 PEI 20,000 ppm, 6 atm에서 5분 코팅 후 상온에서 열처리하는 과정을 동일하게 수행하였다. 그 후 말산 2%에 침적시키는 시간을 각각 1초와 5분으로 달리하였으며 침적 후에는 90°C에서 5분 열처리하여 가교시켰다.

막의 투과테스트 결과 1초 침적시킨 막의 경우 투과도는 93.6~80.5 LMH로 점차 감소하였으며 5분 침적시킨 막의 경우에도 63.8~51.2 LMH로 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 제거율은 1분 침적시킨 막의 경우 60.6~63.8%로 투과도의 감소량에 비해 증가폭이 적었으며 5분 침적시킨 막의 경우에도 76.3~78.9%로 동일한 경향을 나타내었다. 결과적으로 가교시간이 증가함

에 따라 투과도는 감소하고 제거율은 증가하는 경향을 나타내었다.

3.5. 가교제의 농도에 따른 투과테스트

Fig. 7은 앞서 실험한 가교시간에 따른 투과도 및 제거율 실험과 마찬가지로 두 단계의 처리과정을 거친 후, 마지막으로 가교제인 말산의 농도를 각각 2, 4%로 달리하여 실험한 결과이다. 침적시간은 1초로 고정하여 실험하였다

말산의 농도가 2%일 때 투과도는 63.8~51.2 LMH로 감소하였으며 제거율은 67~68.9%로 나타났다. 반면 말산의 농도가 4%일 때의 투과도는 58.7~61.5 LMH로 증가하였으며 제거율은 76.3~78.9%로 증가하는 경향을 나타내었다.

3.6. 코팅시간 및 유입수의 농도에 따른 투과테스트

Fig. 8은 코팅시간 및 유입수의 농도에 따른 투과도 및 제거율 결과이다. 첫 번째 단계는 PEI 20,000 ppm

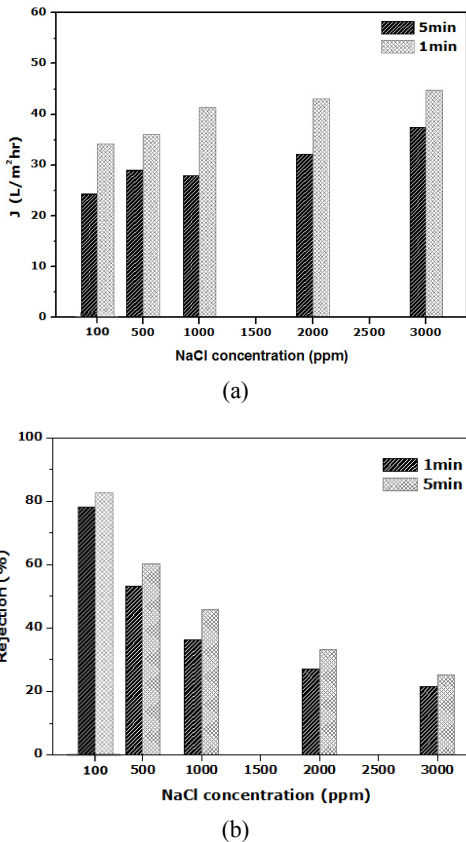


Fig. 8. Effect of coating times and feed concentration on (a) flux and (b) rejection.

수용액에 5분 동안 6 atm의 압력차이로 가압코팅을 하고, 90 °C에서 5분 동안 열처리를 하였다. PEI 15% 수용액과 말산 2% 수용액을 혼합한 용액에 막을 침전시키는 시간을 각각 1분과 5분으로 달리하였다. 마지막 단계에 PVSA 1,000 ppm 용액에 염화나트륨을 첨가하여 이온세기 0.1을 주었으며 5분 동안 4 atm의 압력에서 코팅 후 130°C에서 2분 열처리를 하여 막을 제조하였다. 침적시간을 1, 5분으로 실시한 각 경우마다 유입수 (NaCl)의 농도를 100 ppm에서 3,000 ppm 증가시키면서 투과도와 제거율을 측정하였다.

1분 침적한 막의 경우 유입수의 농도가 증가할수록 투과도는 34.1 LMH에서 44.8 LMH로 증가하였으며 제거율은 77.7%에서 21.5%로 감소하는 경향을 보였다. 5분 동안 침적시킨 경우는 유입수의 농도 증가에 따라 투과도가 24.3 LMH에서 37.4 LMH로 증가하였고, 제거율은 82.1%에서 21.5%로 감소하는 경향을 보였다. 두 경우 모두 유입수의 농도가 증가함에 따라 투과도는

증가하고 제거율은 감소하는 경향을 보였다.

4. 결 론

본 연구는 다공성 PVDF 중공사 막에 염석법을 기반으로 Layer-by-Layer 방식으로 가압법을 이용하여 다층 NF 막을 제조하였다. 제조한 막의 투과성능평가를 위하여 열처리 온도, 코팅농도, 유입수 농도, 코팅시간 및 가교제 농도, 가교시간을 달리하였으며 NaCl 100 ppm 수용액에서의 투과도 및 제거율을 알아보고자 하였다.

1) 열처리 온도가 증가함에 따라 열처리를 하지 않은 막의 경우 투과도는 149.5 LMH, 제거율은 62.9%로 나타났다. 막에 130°C까지의 열처리를 통하여 130°C에서 투과도는 72.6 LMH로 점차 감소하는 경향을 나타내었으며 제거율은 76.1%로 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 열처리 온도는 고온보다는 저온에서 하는 조건을 고정하여 실험하였다.

2) 운전시간이 증가함에 따라 단일코팅하였을 경우 투과도는 135.1 LMH에서 152 LMH로 증가하였으나 제거율은 변함이 없었다. 더블 코팅한 경우에 투과도는 단일코팅에 비해 60.8 LMH로 약 40% 감소하였으나 제거율은 큰 차이 없었다.

3) PEI 20,000 ppm에 압력차이 6 atm을 가압식으로 코팅한 조건이 PEI 10,000 ppm에 4 atm을 가압식으로 코팅한 결과보다 투과도와 제거율이 더 우수하였다.

4) 가교시간이 증가함에 따라 투과도는 감소하고 제거율은 증가하였으며, 가교제의 농도가 증가함에 따라 투과도는 감소하고 제거율은 증가하는 경향을 나타내었다.

5) 유입수의 농도가 증가할수록 1분 침적한 막의 경우 투과도는 34.1 LMH에서 44.8 LMH로 증가하였으며 제거율은 77.7%에서 21.5%로 감소하였다. 따라서 유입수의 농도가 증가함에 따라 투과도는 증가하고 제거율은 감소하는 경향을 보였다.

감 사

이 논문(저서)은 2013년 교육부와 한국연구재단의 일반연구자지원사업의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2013R1A1A2008351).

Reference

1. E. H. Cho and J. W. Rhim, "Preparation of a new charged nanofiltration membrane based on polyelectrolyte complex by forced fouling induction for a household water purifier", *Macrom. Res.*, **23**, 183 (2015).
2. S. U. Hong, "Effect of substrates on nanofiltration characteristics of multilayer polyelectrolyte membranes", *Membr. J.*, **18**, 185 (2008).
3. N. Kim, "Preparation and characterization of fouling resistant nanofiltration membrane", *Membr. J.*, **17**, 44 (2007).
4. J. H. Choi, C. K. Yeom, J. M. Lee, and D. S. Suh, "Nanofiltration of electrolytes with charged composite membranes", *Membr. J.*, **13**, 29 (2003).
5. K. Y. Wang, T.-S. Chung, and J. J. Qin, "Polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes applied in forward osmosis press", *J. Membr. Sci.*, **300**, 6 (2007).
6. G. Edcher, J.-D. Hong, and J. Schmitt, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces", *Thin Solid Films*, **210**, 831 (1992).
7. J. H. Cho, "Analytical method for the fabrication of layer-by-layer assembled multilayer films", *Polym. Sci. Technol.*, **19**, 48 (2008).
8. A. L. Rogach, D. S. Koktysh, M. Harrison, and N. A. Kotov, "Layer-by-layer assembled films of HgTe nanocrystals with strong infrared emission", *Chem. Mater.*, **12**, 1526 (2000).
9. A. A. Mamedov and N. A. Kotov, "Free-standing layer-by-layer assembled films of magnetite nanoparticles", *Langmuir*, **16**, 5530 (2000).
10. P. Podsiadlo, S.-Y. Choi, B. Shim, J. Lee, M. Cuddihy, and N. A. Kotov, "Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals", *Biomacromolecules*, **6**, 2914 (2005).
11. Y. Wang, Z. Tang, M. A. Correa-Duarte, L. M. Liz-Marzan, and N. A. Kotov, "Multicolor luminescence patterning by photoactivation of semiconductor nanoparticle films", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2830 (2003).
12. G. Zeng, J. Gao, S. Chen, H. Chen, Z. Wang, and X. Zhang, "Combining hydrogen-bonding complexation in solution and hydrogen-bonding-directed layer-by-layer assembly for the controlled loading of a small organic molecule into multilayer films", *Langmuir*, **23**, 11631 (2007).
13. Y. Tian, Q. He, C. Tao, and J. Li, "Fabrication of fluorescent nanotubes based on layer-by-layer assembly via covalent bond", *Langmuir*, **22**, 360 (2006).
14. F. Caruso, D. Trad, H. Möhwald, and R. Renneberg, "Enzyme encapsulation in layer-by-layer engineered polymer multilayer capsules", *Langmuir*, **16**, 1485 (2000).
15. E. Allmann, R. Gurny, and E. Doelker, "Preparation of aqueous polymeric nanodispersions by a reversible salting-out process: influence of process parameters on particle size", *Int. J. Pharm.*, **87**, 247 (1992).
16. H. Bagheri, A. Mir, and E. Babanezhad, "An electropolymerized aniline-based fiber coating for solid phase microextraction of phenols from water", *Ann. Chim. Acta.*, **532**, 89 (2005).
17. B. A. Kim, H. M. Lee, B. S. Lee, S. P. Kim, S. I. Cheng, and J. W. Rhim, "Enhancement of membrane performance through surface hydrophilization of hydrophobic porous flat-sheet membranes", *Polymer(Korea)*, **35**, 438 (2011).
18. C. J. Park, S. P. Kim, S. I. Cheng, and J. W. Rhim, "Studies on the fouling reduction by coating of cationic exchange polymer onto reverse osmosis membrane surface", *Polymer(Korea)*, **36**, 810 (2012).
19. Michael J. Hey, Daniel P. Jackson, and H. Yan, "The salting out effect and phase separation in aqueous solution of electrolytes and poly(ethylene glycol)", *Polymer(Korea)*, **46**, 2567 (2005).
20. P. M. Gross, "The salting out of non-electrolytes from aqueous solutions", *Chem. Rev.*, **13**, 91 (1933).
21. R. M. Mazo, "A fluctuation theory analysis of the salting out effect", *J. Phys. Chem. B*, **110**, 24077 (2006).
22. M. Radall and C. F. Failey, "The activity coefficient of non-electrolytes in aqueous salt solutions from solubility measurements. The salting out order of the ions", *Chem. Rev.*, **4**, 285 (1927).