

逆 滲 透 法 分 離 (Separation by Reverse Osmosis)

金 啓 用* · 李 永 茂*

서 론

逆滲透法이란 一種의 分離方法이다. 原理의으로는 液相이나 氣相混合物中에서 膜을 통한 加壓作用만으로 有機 또는 無機物質을 分離, 濃縮 또는 分別하는 것을 말한다. 逆滲透法(reverse osmosis)을 한외여과(ultrafiltration) 또는 초여과(hyperfiltration)라고도 한다. 이것은 操作壓力的 크기에 따른 細分化된 名稱이다. 膜透過에 따른 分離現象은 이미 오래전부터 物理, 化學, 生物 및 醫學分野에서 관심의 對象이 되어왔고 또 膜을 利用한 分離操作은 實驗室에서나 化學工場 등에서 重要한 分離工程中的의 하나로 되어 있다. 그런데, 최근 10餘年前에 開發된 逆滲透法은 수 Å 정도의 分子나 이온을 分離할 수 있는 分離能이 있어 이 方法을 利用한 研究가 各方面에서 수많은 研究者의 관심의 대상이 되고 있다. 生物, 醫學分野에서는 物質의 代謝, 神經의 傳達, 筋肉의 收縮, 老廢物의 排泄, 生體內에서의 醫藥品の 移動等이 生體膜을 透過하여 移動됨으로 이 生體膜의 複雜한 構造나 物質의 選擇透過機構를 研究하려는 學者들의 욕망은 當然하다고 하지 않을 수 없을 것이다. 그런데, 濾過, 한외여과, 透析 등 膜을 利用한 分離精製는 實驗室이나 工場 등에서 이미 오래전부터 사용되어 왔다. 이온交換膜을 이용하여 海水나 함수로부터 食鹽의 分離나 淡水의 製造, 工場廢水 또는 도금液의 처리, 隔膜法을 이용한 加성소다제조 등이 工業의으로 시행되고 있으며 醫學의으로는 人工현장막으로 큐프로판막, 人工肺로 실리콘수지막등이

사용되고 있는 실정이다.

1950年代초에 Reid 에 의한 海水로부터 膜을 利用한 脫鹽操作에 의한 淡水化의 可能性이 처음으로 시사된 이래 많은 研究가 있었고 더우기 미국 내무부 염수국(Office of Saline Water, OSW)은 海水로부터 淡水를 제조하기 위한 研究에 研究보조비등 적극적인 협조가 이루어져서 이방면에 대한 研究는 학교나 연구소등에 의하여 활발하게 진행되었다. 1960년에 Leob 와 Sourirajan 이 개발한 셀룰로오스아세테이트膜으로 逆滲透法의 歷史는 始作되었다고 할 수 있을 것이다. 初期에는 海水淡水化를 目的으로 逆滲透法이 開發되었는데 다른 어떤 分離法보다 微細한 粒子를 分離할 수 있고 또 分離效率이 좋으며 표 I 에서 보는바와 같이 淡水化所要에너지가 다른 방법보다 棼가라는 장점 때문에 최근에는 都市下水 및 工場廢水로부터 有効物質의 回收, 用水의 分離使用, 食品의 濃縮 및 分離, 氣體混合物의 分離 또는 人工臟器나 細胞膜으로의 利用을 위한 研究등이 化學, 物理, 生物 및 醫學者들에 의하여 集中的으로 研究되고 있는 실정에 있다.

逆滲透膜으로는 그간 많은 高分子材料가 研究 대상으로 되었으나 그중에 實用化된 것은 셀룰로오스아세테이트막과 芳香族폴리아미드系 2種類뿐이다. 셀룰로오스아세테이트膜을 非對稱性

표 I. 海水淡水화에너지(단위 : KWH/1,000Kgallon)

逆 滲 透 法	14
冷 凍 法	30
溶 媒 抽 出 法	83
電 氣 透 析 法	136
多 段 증 류 법	243

* 漢陽大 工大(KeaYong Kim and Young-Moo Lee: College of Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133, Korea)

膜이라고도 하는데 이막은 비교적 얇은 多孔性支持層(porous support)部分과 溶質分離에 有効한 緻密한 두 部分으로 되어있다. 이 膜의 構造에 對해서는 아직 확실하게 알려져 있지 않아서 많은 연구와 논쟁이 계속되고 있으나 이중 보고된 것은 非對稱性으로 된 膜의 構造가 溶質의 選擇透過에 기여한다는 것이다. 逆滲透膜은 溶質의 排除率이 크고 용매(대부분의 경우 용매는 물이다)의 透過量이 많아야 한다. 그런데 이 두 가지는 서로 相反되는 關係를 가지고 있으므로 이들을 잘 조화시켜 용질의 非除率과 溶媒의 透過量이 큰 膜을 만드는 것이 중요하다. 또 逆滲透法에서는 比較的 高壓을 사용하는 경우가 많으므로 耐壓性膜이 필요하며 工業廢水처리에서 耐酸化性, pH 저항성등이 있는 膜이 필요하다.

본문에서는 셀룰로오스아세테이트逆滲透膜을 中心으로 逆滲透法의 原理, 理論, 膜의 構造, 種類, 透過機構 및 裝置, 工業的應用에 對해서 설명하고 아울러 最近의 膜研究動向에 대해서도 약간 서술하기로 한다.

1. 逆滲透法의 原理

2種以上の 成分中 어느 한 成分의 透過를 방해하는 隔膜을 半透膜이라고 한다. 이 半透膜을 이용하여 成分을 分離하는 方法中에는 透析法, 限外濾過 및 逆滲透法 등이 있다. 콜로이드溶液에서 無機이온을 精製할때 셀로판이나 콜로디온막으로 된 주머니에 콜로이드용액을 넣고 流水中에 놓으면 콜로이드용액중의 이온만이 流水中으로 擴散되어 除去된다. 이때의 溶質의 透析速度는 擴散速度에 比例하며 膜内外의 이온의 濃度구배에 비례한다. 一般的으로 透析速度는 熱이나 直流電壓等에 比例한다. 直流電壓下에서 이온을 移動시키는 것을 電氣透析이라고 하며 工業的으로는 이온交換膜電氣透析法이 있다. 陽極과 陰極間에 陽이온 및 陰이온交換膜을 交代로 配列하여 여러개의 방으로 만든다음 直流電壓을 가한다. 交換膜의 이온選擇透過性에 의해서 농후용액실과 희박용액실이 형성되는데 海水를 이렇게 처리하면 농후용액실에서는 滲수가 생성되며 희박용액실에는 淡水가 生成된다. 한편, 醫料分野

에서의 透析의 利用으로는 人工腎臟으로 사용되는 큐프로판이 있는데 血液中の 蛋白質은 그대로 두고 尿素나 尿酸等 老廢物을 透析液中에 擴散으로 제거한다. 셀로판膜이나 콜로디온膜에서도 透析만으로는 分離가 되지않는 미세한 구멍을 가진 膜이 있다. 최소 $0.025\mu\text{m}$ 의 구멍을 가진막이 있는데 이막은 약간의 압력을 가하여야 溶質의 分離가 된다. 이막에서는 無機이온이나 작은 分子들은 膜을 通過하게 되므로 分離할 수 없다. 이것을 한외여과 또는 초여과라고도 하는데 엄밀한 의미에서는 역삼투법과 비슷하다. 실용상 逆滲透法과 限外濾過法을 비교하면 표 II와 같다.

표 II. 限外濾過와 逆滲透法의 比較

	한 외 여 과	역 삼 투 법
적용범위	수 μm ~수 nm	수 nm 이하
사용범위	$10\text{Kg}/\text{cm}^2$ 이하 보통은 $5\text{Kg}/\text{cm}^2$ 이하	$10\sim 100\text{Kg}/\text{cm}^2$ 보통은 $50\text{Kg}/\text{cm}^2$ 이하
단위면적당 투과 유속	역삼투법의 10배 이상	수백 $\text{l}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$

그림 1에 나타낸바와 같이 (a) 半透膜을 경계로 양쪽에 순수와 용질을 함유하는 용액을 넣었을 때 滲透(osmosis) 현상이 일어나서 溶媒인 물이 용액측으로 移動하여 P만큼의 압력이 높아진다. 이것을 滲透壓이라고 한다. 용액측에 삼투압 P보다 큰 압력($P+\Delta P$)을 가하면(그림 1의 (b) 반대로 용액측에서 용매인 물이 왼쪽으로 이동하는 逆滲透現象이 생기게 된다. 이것이 逆滲透法의 原理이다. 이것은 플로리다大學의 Reid

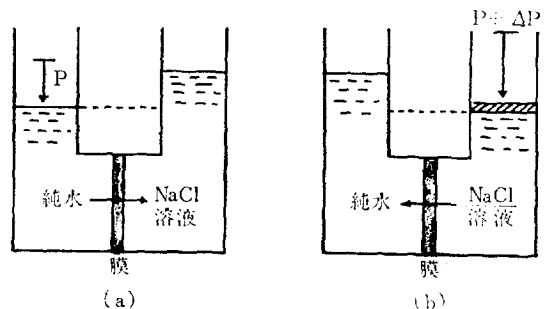


그림 1. 逆滲透法原理

教授가 제일 처음 제안한 것이다. 原理的으로는 逆滲透와 한외여과는 차이가 없다. Michael 에 의하면 한외여과는 물분자 크기의 10배정도의 粒子로부터 0.5 μ m 정도의 粒子를 여과하는 경우가 많은데 비하여 逆滲透法에는 이보다 작은 粒子를 취급한다고 한다². 逆滲透壓法은 50기압 이하에서 조작할 때가 많고 한외여과에서는 5기압이하로 조작하는 때가 많다. 粒子의 크기에 대한 各種濾過法을 比較하면 그림 2와 같다.

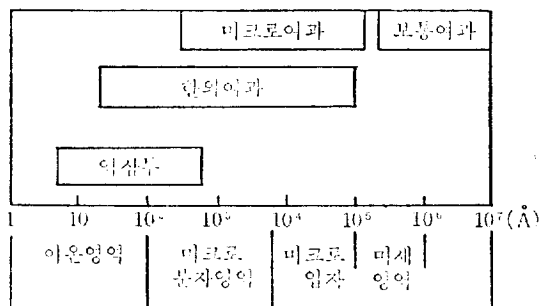


그림 2. 膜分離法과 粒子의 크기

2. 셀룰로오스아세테이트膜

1953年 플로리다大學의 Reid 에 의하여 셀룰로오스아세테이트막이 逆滲透膜으로서의 使用 可能性이 시사되었고 食鹽의 分離率도 95%에 달했으나 물의 透過量이 작은 것이 단점이었다. 그후 캘리포니아大學의 Leob 와 Sourirajan 이 우수한 셀룰로오스膜的 製膜法³을 발견하였고 다시 Manjikian⁴에 의하여 改良되어 현재에 이르고 있다. 셀룰로오스아세테이트는 Eastman Kodak 社의 E-398-3의 粉末로 된 것이 많이 사용되는데 이 셀룰로오스의 아세틸화도는 약 2.5이다. 一般的으로 아세틸화도가 클수록 용질의 分離能은 좋으나 물의 透過量이 작아진다. 아세틸화도가 작은 것은 그 反對傾向을 가진다. 1960年에 Sourirajan 에 의하여 발표된 셀룰로오스아세테이트膜的 製膜液組成과 조건은 표 III과 같다. 아세틸셀룰로오스, 아세톤, 물 및 과염소산마그네슘등 네성분을 표 III의 A와 같은 비율로 용해한 것으로^{5~6} 제막액을 0~-10°C의 cold box 中에서 유리판에 流延器具로 流延하여 같은 온도로 4分間 아세톤을 膜面에서 증발시킨다.

膜的 두께는 約 0.2~0.4mm 이다. 이때 膜表面의 아세톤만이 증발하고 膜內 또는 下部分의 조성은 變하지 않는다. 다음에 유리판에 붙은 막을 0°C 정도의 얼음물에 넣어 1時間정도 방치하여 膜을 凍結시킨다음 꺼내어 70~90°C의 熱水中에서 熱處理한다. 얼음물에 담그는 과정을 浸水過程이라고 하는데 이때 膜은 凍結되어 유리판에서 떨어지고 膜中の 아세톤이나 過鹽素酸마그네슘이 물과 置换되면서 多孔性的 含水膜이 形成된다. 이대로 사용해서는 용질의 排除性이 없으므로 上記方法처럼 溫水中에서 熱處理를 하면 膜이 收縮하면서 結晶化되어 脫鹽性膜이 된다. 이렇게 만든 膜은 膜의 兩面이 다르다. 유리에 붙었던 膜面은 거칠고 아세톤이 증발된 쪽의 膜面은 치밀하고 平滑하다. 平滑한 膜面을 高壓쪽 즉 원액측에 놓고 分離조작을 해야 脫鹽性이 된다. 膜面을 反對로 장치하면 脫鹽效果는 없다. 제막液組成 및 제막조건에 대하여 Kesting, Sourirajan 등의 연구 결과가 있다^{7~9}. 첨가제인 과염소산마그네슘 이외에 과염소산염, 물대신 메탄올, 에탄올, 포름산등을 사용하였다. 그후 Manjikian 에 의해서 표 III의 B조성으로 물을 함유하지 않는 3成分系로 실온에서 간편하게 製膜할 수 있는 方法이 발표되었다⁴. 포름알데히드는 과염소산마그네슘과 물의 役割과 同一한 膨潤劑의 役割을 하고 있다. 이 方法은 현재에도 많이 사용하고 있다. 膜의 一次構造는 製膜過程中 1分前後에 결정된다. 한편, 凍結에 의한 膜의 收縮으로 空隙이 減少하는 것이 전자현미경으로 관찰되고 있다¹⁰. 이렇게 形成된 空隙은 熱處理過程에서 結晶化가 進行되면서 치밀층이 증

표 III. 製膜液組成과 製膜條件

	(중량%)	
	A	B
아세틸셀룰로오스	22.5	25
아세톤	66.7	45
Mg (ClO ₄) ₂	1.1	—
물	10.0	—
포름알데히드	—	30
제막온도 (°C)	-5~-10	~24
증발시간(분)	4	<1

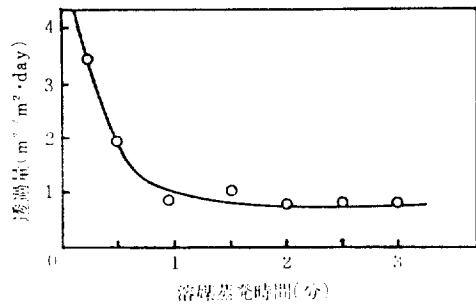


그림 3. 溶媒蒸發時間과 透過量.

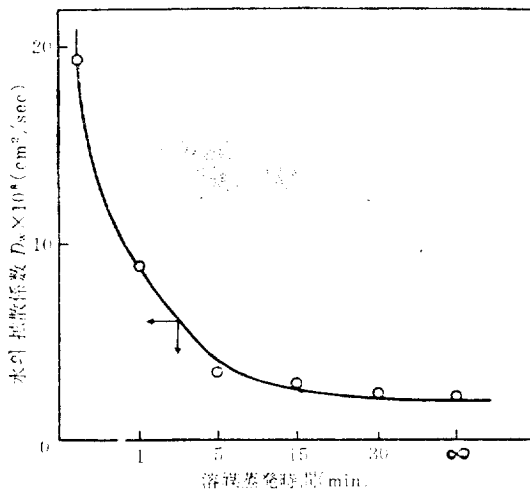


그림 4. 溶媒蒸發時間과 물의 擴散係數

가 된다는 것은 IR 이나 X線回折實驗으로 확인 되었다¹¹.

그림 3은 용매의 증발시간과 물의 透過量과의 관계이고, 그림 4는 용매증발시간과 물확산 계수(Dw)와의 관계이다. 그림 5는 膜의 熱處理溫度가 물의 透過量과 脫鹽率에 미치는 영향을 플롯한 것이다. 그림 5로부터 熱處理溫度가 높아질수록 脫鹽率은 증가하지만 물의 透過量은 감소함을 알 수 있다. 셀룰로오스는 친수성인 -OH기를 가지고 있으나 물에는 불용이며 아세틸기를 導入하면 疎水性이 되면서 水透過性이 감소하지만 鹽排除率(脫鹽率)은 증가한다. 아세틸 %가 다른 셀룰로오스아세테이트로 만든 逆滲透膜의 脫鹽率과 水透過性을 그림 6에 나타냈다¹².

透過量과 脫鹽率의 관계로부터 아세틸 %가
폴리머 제 2 권 제 5 호 1978년 11월

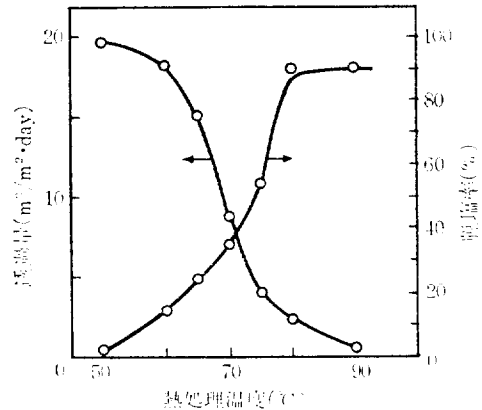


그림 5. 熱處理溫度와 물 透過量 및 脫鹽率과의 관계.

原水: 3.5% NaCl

壓力: 50 atm

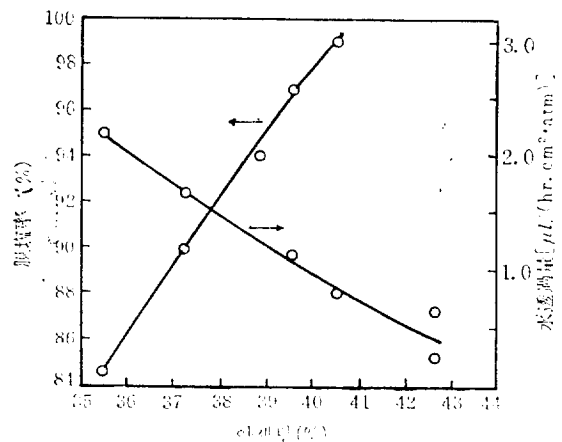


그림 6. 아세틸化도와 脫鹽率 및 물 透過量의 관계.

原水: 0.1M NaCl

壓力: 40.8 atm

39.8%인 것이 一般의으로 많이 사용된다.

實驗室에서 사용하는 裝置로는 原液을 流動循環시키는 連續式과 原液을 容器에 넣어 不連續的으로 조작하는 Batch型이 있다. 두가지형을 그림 7과 8에 나타냈다. 둘다 膜을 平板型으로 만든 다음 多孔性支持體에 놓고 O-링으로 二重封링한 다음 加壓으로 濾過한다.

3. 膜의 構造와 透過機構

3-1. 膜의 構造와 種類

앞에서도 말한바와 같이 逆滲透膜의 특징은

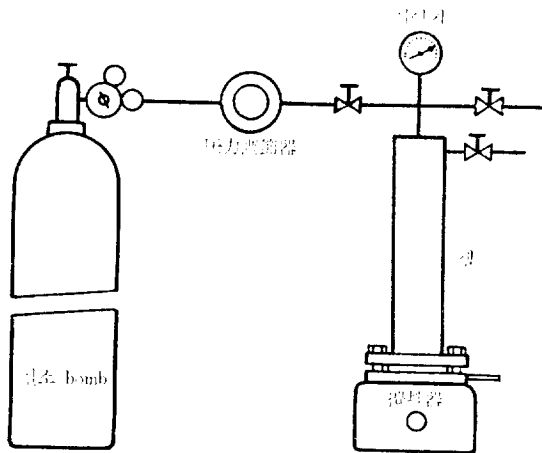


그림 7. 逆滲透裝置 (Batch 型).

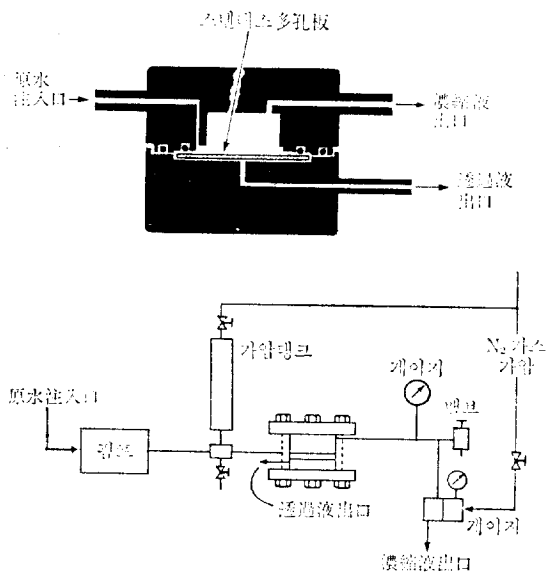


그림 8. 逆滲透裝置 (連續型).

表裏가 다른 非對稱構造로 되어 있다. 이와 같이 膜이 二重構造로 되어 있으므로 膜을 使用할 때 表裏를 어느쪽에 붙이느냐에 따라서 脫鹽效率이 좌우 된다. 表面 즉 치밀층인 아세톤이 증발된 면을 高壓쪽에 장치하여야 脫鹽效果를 가져온다. Riley 등¹³의 電子顯微鏡 관찰에 의하면 膜의 表面은 緻密層으로 그 두께는 약 $0.25\mu\text{m}$ 이고 나머지部分은 $1\mu\text{m}$ 정도의 多孔性을 가진 스

폰지狀의 支持層으로 되어있다고 한다. 그런데 이 치밀한 表面層은 레프리카法으로도 分解能의 限界 때문에 구멍이 있는지 확인이 되지 않으므로 구멍의 존재여부는 오늘날까지도 논쟁의 대상이 되고 있다.

그러나 Leob-Sourirajan 膜이 非對稱性膜(asymmetric membrane)이라는데는 反對하는 사람은 없다. 한편, Gitten¹⁴ 등은 아세틸셀룰로오스—디옥산—게탄올을 15 : 35 : 50의 조성으로 만든 膜이 緻密層, 中間層, 多孔層으로 되어 있다고 報告하고 있다. 또 Kesting¹⁵도 乾式法으로 만든 膜이 skin, closed cell 및 open cell로 되어 있다고 주장하고 있다. 한편, 이 논문에서 Kesting은 製膜時 溶媒蒸發過程에서 $500\sim 1,000\text{Å}$ 의 droplet가 sol 面上에 形成되었다가 長軸이 200Å 정도의 길이를 가진 橢圓體의 結晶群이 생성되고 이것들이 熱處理過程에서 5~10個 정도가 모여서 구멍이 形成된다는 것을 X線回折實驗으로 확인하고 있다. 또 X線以外에 DSC(Differential Scanning Calorimetry)로도 증명하고 있다¹⁶.

逆滲透法에서 가장 문제가 되고 있는 것은 膜의 處理量이 작은 것이다. 용액의 單位부피당에 膜面積을 증가시키기 위하여 다음과 같은 여러 가지 막이 만들어졌다.

- a) 平面膜(sheet type membrane)
 - i) 平面膜(plate and plane type membrane)
 - ii) 스피럴型膜(spiral wound type membrane)
- b) 管狀膜(tubular type membrane)
- c) 中空糸狀膜(hollow fiber type membrane)

안지름이 10~50mm 정도의 관상막이다.

이막은 안지름이 $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 정도의 中空耐壓細管으로 膜을 구성하고 있다. 초여과 때는 $0.2\sim 1\text{mm}$ 굵기의 中空糸가 사용된다. 逆滲透 用에는 $100\mu\text{m}$ 정도까지의 中空糸를 사용한다.

3-2. 膜의 透過機構

셀룰로오스아세테이트膜은 非電解質보다 電解質을 잘 除去한다. 電解質에서는 電荷크기가 클수록 그리고 非電解質에서도 分子의 크기가 클수록 排除率은 커진다. 陰이온이나 陽이온이 --

定할때에 제거되는 크기의 순서를 보면 다음과 같다. 陽イオン에서는 Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Ca^{+2} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+} > H^{+} 의 순서이고 陰イオン에서는 시트르산이온 > 타르타르산이온 > SO_4^{-2} > CH_3COO^{-} > Cl^{-} > Br^{-} > NO_3^{-} > I^{-} > SCN^{-} 순이다. 融산과 같은 弱酸이나 상온에서 氣體인 암모니아, Cl_2 , CO_2 , H_2S 등은 排除率이 작다. 非電解質에서는 알데히드 > 알코올 > 아민 > 유기산의 순서로 감소한다. 同族系에서는 分子量이 큰 것일수록 크고 異性體에서는 *tert*- > *iso*- > *sec*- > *n*- 순이다¹⁷. 수용액에서 溶質의 分離는 溶質과 膜과의 相互作用力, 靜電氣力, 水素結合力, 電荷移動力 등에 영향을 받는다고 생각된다.

膜의 透過機構에 對한 견해는 두가지로 나눌 수 있다. 첫째, Sourirajan 등이 주장하는 것처럼 膜은 多孔性結晶으로 되어 있다는 說과 Lonsdale, Banks 등과 같이 緻密層은 非多孔性非晶質로 되어 있다는 것이다. 그러므로 前者는 透過機構를 설명하는데도 pore 모델을 사용한다. 透過速度와 選擇透過性은 細孔性, 細孔徑分布, 구멍내에서의 용매 및 용질과 막과의 相互作用 등에 支配된다는 것으로 한외여과에서는 널리 이 說을 지지하고 있다. 후자에서는 膜에는 구멍이 없으므로 diffusion barrier로서 취급하려고 한다. 相平衡으로 용질이 膜에 용해하고 이때에 발생한 濃度差와 壓力差에 의하여 透過된다는 溶解擴散論으로 설명하고 있다. 이외에도 自由體積論¹⁸, 非可逆熱力學論¹⁹ 등이 있으나 說明하는데 불충분한 점이 있다. Sourirajan의 pore 모델에 의한 透過機構를 설명하면 다음과 같다. Sourirajan은 Gibbs의 吸着式을 利用하여 膜과의 界面에 대하여 다음式을 세우고 그림 9와 같은 mechanism을 생각하였다.

$$\mu = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a} \right)_{TA} \quad (1)$$

$$t = -\frac{1,000\alpha}{2RT} \left[\frac{\partial \sigma}{\partial (\alpha m)} \right]_{TA} \quad (2)$$

여기서

μ : 막의 界面에서의 흡착량 (mol/cm²)

σ : 용액의 표면장력

a : 용질의 活動度

m : 용질의 濃도 (mol/1,000g 용매)

R : 기체상수

T : 절대온도

A : 용액의 표면적

t : 흡착층의 두께

α : 용질의 활동도계수

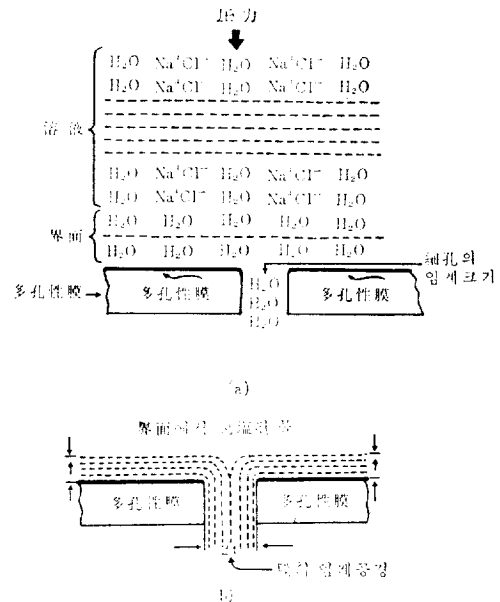


그림 9. 細孔으로 들어 透過하는 모델.

(a): Sourirajan의 물 透過機構

(b): pore size를 $2t$ 라 할때의 透過기구

그림 9에서 (a)는 Sourirajan이 제안한 투과기 구이고 (b)는 pore size를 $2t$ 라 할 때의 흡착층의 두께이다. 그림 (a), (b)와 같이 壓力을 加하면 물은 膜에 選擇的으로 吸着하고 구멍을 통하여 물은 透過하게 된다. 만약에 pore의 지름이 흡착층의 두께 t 의 2배보다 적으면 거의 순수한 물만이 透過하게 된다. pore 지름이 커지면 原液이 透過하므로 分離效果는 나빠진다. 熱處理過程은 이 pore의 지름을 조절하는데 있다고 주장한다. 그런데 이 이론은 단순하며 理論的 結論을 가지고 있으나 製膜時에는 많은 도움을 주고 있다. Sourirajan은 셀룰로오스아세테이트膜을 凍結乾燥하여 얻은 것으로 가스透過實驗을 행한 결과 막의 구멍이 0.9~3 nm의 크기를 가지고 있다

는 결과를 얻었다. 이와는 별도로 膜을 均一한 組成으로 보고 溶媒와 溶質이 膜에 용해한 다음 膜에서 擴散한다는 Merten⁹의 溶解擴散論이 있다.

溶解擴散論^{9,20}을 설명하면 다음과 같다.

膜 내에서 壓力差와 濃度差가 存在할때 i 成分의 流束은 式(3)으로 정의 할 수 있다.

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{RT} \text{grad } \mu_i \\ = -\frac{D_i C_i}{RT} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial C_i} \text{grad } C_i + V_i \text{grad } p \right) \quad (3)$$

여기서 D_i : 擴散係數

C_i : 膜中の 濃도

V_i : 分子부피

물의 경우일 때에는 $i=w$ 이므로 膜內에서의 물농도는 (3)式을 적분하면 된다.

$$J_w = -\frac{D_w C_w V_w}{RT \Delta x} (\Delta p - \Delta \pi) \quad (4)$$

x : 막두께

p : 壓力

π : 滲透壓

용질의 壓力은 작으므로 (4)式은 (5)式과 같아진다.

$$J_s = -D_s \frac{\Delta C_s^m}{\Delta x} = -D_s K_s \frac{\Delta C_s}{\Delta x} \quad (5)$$

K_s : 膜-原液間의 分配係數

(4)式과 (5)式에서의 膜에 의한 常數를 A와 B라고 하면 脫鹽率 R는 (6)式과 같아진다.

$$R = 1 - \frac{C_s''}{C_s'} = 1 - \frac{C_w' J_s}{J_w C_s'} \\ = \frac{A(\Delta p - \Delta \pi)}{A(\Delta p - \Delta \pi) + B C_w''} \quad (6)$$

($C_w'' \cong 1.0 \text{ g/ml}$)

그러나 이說도 細孔의 分布가 커서 溶液이 그대로 透過하는 큰 구멍이 있든가 溶質의 透過速度가 빠른 透過에 대해서는 적용할 수가 없다. Spiegler는 이 理論을 수정하여 非可逆過程의 熱力學論으로 說明하고 있는데 여기서는 설명을 생략한다. 한편, 膜內에서의 溶媒, 溶質間의 作用으로 說明한 Reid와 Breton¹의 水素結合作用

說을 설명하면 다음과 같다. 膜表面에 分布되어 있는 非晶質인 셀룰로오스아세테이트에 용매인 물과 용질인 염이 접근하여 透過하려고 하지만 구멍이 작고 주위에 있는 셀룰로오스의 카르보닐기가 서로 가까이 접근되어 있을 때는 구멍을 막아서 용질이 구멍속으로 들어가지 못하게 된다. 그러나 물은 구멍에서 카르보닐기와 수소결합을 하여 구멍에 들어가게 되는데 이와같이 水素結合을 한 물을 結合水라고 한다. 용질중에서도 카르보닐기와 수소결합을 형성할 수 있는 것은 물과 함께 구멍에 들어가서 alignment type diffusion으로 膜을 透過할 수 있게 된다. 만약 구멍이 상당히 클 때는 水素結合으로 구멍에 들어가는 용매나 용질 이외의 原水도 體積流로 透過하게 된다. 이것을 hole type diffusion이라고 한다. 그런데 結晶性部分에서는 물이나 용질이 透過하지 못한다고 생각하는데 이것은 앞에서 說明한 Sourirajan의 pore 이론과 비슷하다.

4. 裝置

逆滲透裝置에서 重要的 것은 膜面積을 크게 하고 操作時에 새지 않아야 하며 裝置의 分解가 용이하고 膜은 壓力에 견디도록 하여야 한다. 또 膜表面에 대한 溶質의 濃度分極이 없도록 하여야 한다. 현재 사용되는 장치는 모양에 따라 네가지 종류로^{5,21,22} 나눌수 있다.

a) 平面型(plate-frame module)

板狀의 多孔性支持板의 양면에 막을 붙이고 原液을 透過시키기 위해서 스페이서와 O-링을 막 주위에 붙인것을 여러개 겹쳐서 필터프레스 모양으로 만든 것이다(그림 10). 單位面積당 膜面積이 작으므로 實用性은 적다. 실험실장치에 적합하며 한외여과에 주로 사용한다. Aerojet-General社가 1966년에 50,000 gpd의 裝置를 만들었다. 圓板의 지름은 36인치이며 1,500psi로 조작된다.

(b) 管狀型(tubular type module)

管狀型에는 內壓型和 外壓型이 있는데 이중 內壓型이 많이 사용된다. Havens社에서 만든것은 그림 11과 같다. 膜은 多孔性耐壓파이프의 바깥이나 안쪽에 붙인다. 多孔性耐壓파이프는

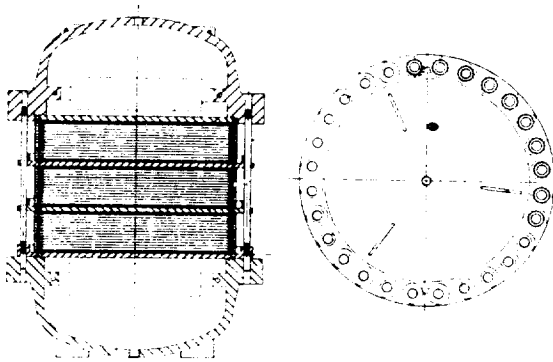
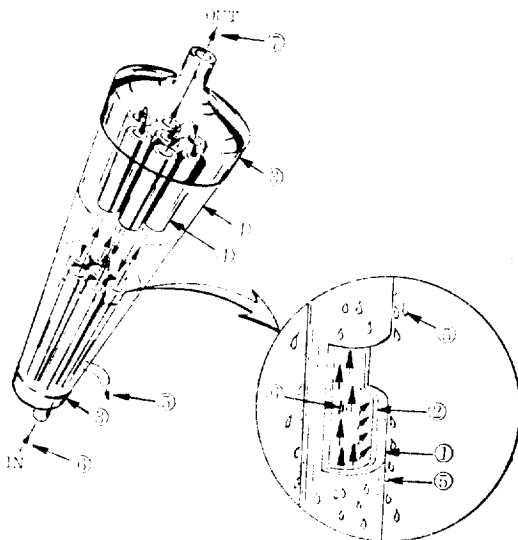


그림 10. 平面型逆滲透壓裝置(Aerojet 社製).
1. 12ft² 膜(지름 16in) 90枚, 三段 plate

全面이 透水性이 있는 플라스틱파이프나 금속파이프가 사용된다. 파이프의 안지름은 1.2cm~5cm, 길이는 4m 정도인 것을 사용한다. 濾過面積은 튜브 1개당 0.1~0.5m² 정도이다. 이 장치는 막을 지지하는 관에 따라서 100기압정도의 가압하에서 사용할 수 있으며 原水의 濁度가 커도 전처리가 필요하지 않으며 장치의 분해가 쉬워서 청소등이 용이하지만 단점은 加壓하는데 必要한 펌프의 動力이 크다는 것이다. Havens社 以外에도 Philico-Ford社와 Westinghouse社의 汚水處理用 裝置가 市販되고 있다.



① 유리섬유관 ② 膜 ③ 마개 ④ PVC
⑤ 透過液 ⑥ 原水 ⑦ 濃縮液
그림 11. 管狀型逆滲透壓裝置(Havens 社製).

폴리머 제 2 권 제 5 호 1978년 11월

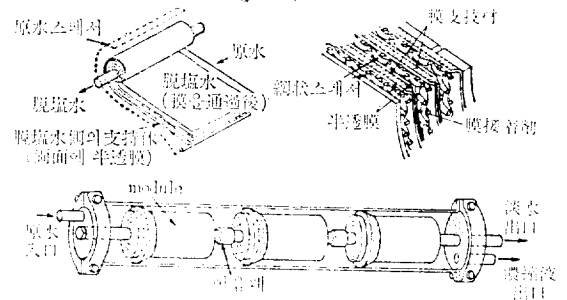


그림 12. 스피랄型逆滲透裝置.

c) 스피랄型(spiral wound module)

막을 자루모양으로 만들고 이막에 柔軟한 多孔性支持體를 넣고 자루의 바깥쪽은 폴리프로필렌으로 된 스페서를 붙여서 표면에 다수의 구멍이 있는 염화비닐파이프축에 감은 상태로 만들어져 있다. 原液은 스페서內를 파이프축과 平行으로 흐르며 透過水는 支持體인 파이프에 모여 脫鹽液과 淡水가 反對方向으로 나온다. 이 module은 直列로 여러개가 연결되어 耐壓容器에 들어있다. 이장치는 스페서가 亂流效果를 높여 주므로 濃度分極이 적고 壓力損失도 작다는 것이 특징이다. 工業用水의 脫鹽用으로 많이 사용되는데 Gulf, Culligan, Osmonics社에서 장치를 제조 판매하고 있다.

d) 中空系狀型(hollow fiber type module)

Du Pont社에서 개발한 것으로 바깥지름이 5μm, 안지름이 25μm 정도의 中空系狀의 纖維로 U字型膜으로 만든 것으로 耐壓容器에 넣어져 있다. 單位面積當 透過水量은 적으나 膜面積을 最大로 만든 것이 이 장치의 특징이다. 또 섬유는 미세하므로 耐壓性이 커서 持支體를 필요로 하지 않는다. 膜材料는 芳香族폴리아미드스로 B-9, B-10이라는 상품이 시판되고 있다. 이 膜

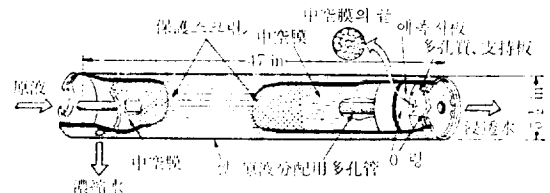


그림 13. 中空系狀型逆滲透壓裝置(Du Pont社의 B-10).
용량 1,500 GPD, 壓力 800 psi

은 바깥쪽은 치밀하고 안쪽은 多孔性인 非對稱構造로 되어 있는데 原液은 中心의 多孔狀管을 한쪽에서 反對方向으로 용기의 放射狀으로 흘러나간다. Du Pont 以外에 Dow Chemical 과 Amicon 社에서도 開發 販賣하고 있다²³.

이상의 各種方法을 膜의 單位부피당 막면적을 비교하면 다음과 같다(단위는 $\text{ft}^2/\text{ft}^3=3.28 \text{ m}^2/\text{m}^3$). 관상형은 100, 스피랄형은 300, 中空糸狀型은 5,000이다. 이 중에서 中空糸狀型의 膜面積이 제일 크므로 濾過效果는 크지만 구조가 복잡하므로 청소나 보수하는데 불편한 점이 많다. 현탁물이 많은데는 좋지 않다. 스피랄형도 原水가 현탁용액일때는 부적당하지만 보수나 청소등에는 편리하다. 관상형은 膜面積은 작으나 構造가 간단하고 壓力이 새지않는 것등 장점을 가지고 있다. 그러므로 장치의 선정은 용액의 성질, 용량등에 따라 정하는 것이 필요하다.

5. 工業的應用

5-1. 海水의 淡水化(Desalination)

본래 逆滲透法은 海水淡水化를 目的으로 연구되었으나 사용상 곤란한 점이 있다. 海水의 滲透壓이 높아서 기술적으로는 이미 사용하고 있는 증류법보다는 애로점이 많이 있다. 또 증류법보다는 效率이 커야 한다는 점도 있다. 그러므로 膜의 脫鹽率을 높이는 연구가 계속되고 있다. 逆滲透法에 의한 海水의 淡水化에는 1段法과 2段法이 있는데 1段法에서는 鹽排除率이 99% 이상이 되어야 하는데 비하여 2段法에서는 1段當 排除率이 93~95% 정도면 된다. 1段法은 현재 실험단계에 있다. California의 San Diego에서 1段法과 2段法の 연구가 시행되고 있는데 壓力 1,500 psi로 37,000~45,000 ppm의 海水에서 400 ppm의 물이 얻어지고 있다. 2段法實驗으로는 1段에서 原水를 4,200~3,800 ppm으로 만들고 2段조작에서 500 ppm 이하로 만든다.

또, 현재 연구의 관심이 되고 있는 것은 中空糸狀型膜을 海水淡水化用으로 사용하는 것이다. 트리아세틸셀룰로오스中空糸狀膜으로 透過水量

이 크고 脫鹽率도 95~99%에 달하는 효과를 거두고 있다. 역삼투법은 海水의 처리보다는 淡水의 淡水化에서 큰 효과를 거두고 있다. UCLA 그룹은 5,000 GPD(gallon/day) 逆滲透플랜트로 3年間 실험한 결과 淡水의 제조비를 \$1.94/1,000 gal으로 추정하고 처리 설비를 10배로 하면 \$0.5/1,000 gal까지 저하시킬수 있다는 결론을 얻었다. 현재 일본의 鹿島の 給水用 보일러용수 제조장치는 5,000 m^3/day 의 處理능력을 가진 플랜트로 TDS(용해성증발잔유물) 95%, COD 100%, 용존 실리카는 90% 이상 除去하고 있다. 이렇게 처리된 것을 이온交換樹脂를 통하여 보일러용수로 사용하고 있다.

5-2. 工業用水 및 都市下水處理

工業用水로서 使用할 때 取水源에 관계가 있지만 一般的으로 問題되는 것은 鹽分과 COD이다. 이것 때문에 보일러用水로 사용할 수 없다. 電氣透析法이나 이온交換法等과 함께 逆滲透法으로도 處理한다. 일본의 鹿島工業地帶의 工業用水를 위해 인근에서 채취한 물은 염분이 비교적 많아서 (Cl^- 함량 300 ppm) 보일러용수로 사용할 수 없으므로 逆滲透法으로 처리한다. 처리능력은 140만 GPD로 工業用水의 逆滲透處理能力으로는 세계 최대규모이다. 이장치는 美國의 Gulf Environmental System Corp.의 ROGA A-4, 100型 스피랄型 逆滲透裝置이다.

都市下水의 2次處理水는 工業用으로 部分的으로 사용하고 있는데 가스라이프의 발생, 鹽分에 의한 腐食문제등으로 사용하는데 문제가 많다. 그러므로 RO(Reverse Osmosis)로 3次處理를 하여 사용하는 연구가 진행중에 있다²⁴. 그러나 최근에는 都市下水를 直接 RO處理를 하기도 한다. 美國 California의 Pomona에서는 20,000 GPD의 파일롯트장치도 연구하고 있는데 이裝置는 스피랄型이다.

5-3. 工業廢水處理

工業廢水는 海水나 地下水 등과는 달라서 組成이 千差萬別로 時間的인 變化도 크다. 廢水處理의 主目的은 물은 回收하여 再使用하는 것이

표 IV. 工業廢水中의 溶質을 分離하는 方法

廢 水	成 分	分子의 크기(分子量)	分 離 法
鐵 鋼 工 業	Fe^{+2} , Fe^{+3} , SO_4^{-2} $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$	<100 콜로이드 粒子	RO UF
도 금 工 業 pH 조 절	Mn^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, 위 金屬의 水酸化物	<225 콜로이드 粒子	RO UF
食品加工 肉廢液	血液成分	無機物 <100 有機物 >10,000	UF, RO
곡물, 야채	糖 蛋白質	100~300 5,000	RO UF
펄 프 工 業	무기물 糖 리그닌, 리그닌술포산	100~300 150~2,000 >1,000	RO RO UF
化 學 工 業 石油化學工業	작은分子 모노머 油分	100~1,000 微粒子 또는 에멀존	RO RO UF
生物處理有機物	박테리아	微粒子	UF

RO : Reverse Osmosis

UF : Ultrafiltration

다. RO 法은 耐壓性이나 濃度 때문에 使用하는데 제한이 있다. 廢水中에 스케일成分이 있으면 膜에 스케일이 析出하기 쉬우므로 前處理를 하여야 한다. 工業廢水에는 酸性鑛山廢水, 펄프廢水, 食品工業廢水, 도금廢水, 石油化學廢水 등이 있다. 美國의 OSW와 FWPCA(Federal Water Pollution Control Administration)가 共同으로 시행한 조사보고에 의하면 West Virginia의 Norton에 있는 酸性鑛山廢水處理를 RO 法으로 처리하여 좋은 결과를 얻었다고 한다. 또 4,000~8,000 ppm의 高鹽分水を 처리하여 농업용수로 사용할 수 있다는 것도 보고하고 있다. Wisconsin 주의 Appleton에 있는 Pulp Manufacturers Research League에서 1967년부터 5年間 펄프폐수처리 가능성을 연구한 바 있다. 회박폐수(TDS 0.5~2%)를 10%까지 농축하여 고형분으로 만들고 회수한 물은 다시 사용하고 있다.

미국은 치즈페액의 年間生産量이 220억파운드에 달하는데 그중 1/3은 식용과 동물사료용으로 사용되고 나머지 140억 파운드의 처리에 고심하고 있다. 치즈페액에는 약 5.5~6.5%의 고형분

이 포함되어 있는데 그 成分은 단백질, 유당, 염등으로 되어있다. OSW에 의하면 치즈페액의 약 70%가 폐기되어 하천, 호수, 지하수 등으로 흘러들어가고 있다는 것이다. UF(Ultrafiltration)나 RO 法으로 단백질成分을 농축분리하고 回收된 물은 再使用할 수 있게 되었다. 현재 Crowley Milk 社가 30萬 lb/day의 플랜트를 만들어서 가동하고 있다. 이외에도 綿實廢液處理, 大豆蛋白質製造廢液處理 등에도 UF와 RO 法이 연구되고 있다^{26~27}. 果汁, 커피등 香氣成分을 손실없이 농축하는데도 RO 法이 검토되고 있다²⁸. 卵白이나 卵黃 등을 乾燥, 濃縮하여 食品加工할 때도 RO 法의 사용가능성이 검토되고 있다. 표 IV에 工業廢水の 溶質分離法을 나열하였다.

5-4. 도금 工業^{29~31}

도금工業에서는 水洗工程이 많으므로 多量의 물이 사용된다. 水洗液에는 Ni, Ag, Au 등 有用한 金屬이 함유되어있다. 이들 有効한 金屬의 回收에 RO 法이 검토되고 있다. 크롬도금세척액은 酸때문에 膜이 침해되므로 알칼리로 中和하

표 V. Ni 세척액의 RO 처리결과
(膜: Eastman RO-97)

이	온	제거율 (%)
	Ni ⁺²	99.7
	SO ₄ ⁻²	99.6
	Cl ⁻	98.5
	유기물	79.9
	불산	41.7

여야 한다. Ni 도금 세척액의 RO 法 處理 結果를 표 V에 나열하였다. 불산이나 쿠마린의 제거율은 적다.

5-5. 醫料用 및 其他

人工腎臟膜으로서의 사용가능성³²을 검토하고 있는데 셀룰로오스막으로는 요소, 요산, 크레아티닌등의 除去率이 낮고 芳香族폴리아미드膜으로는 불충분하다. 임상용 혈청알부민용액에서 에탄올을 제거하기 위하여 蒸餾過와 RO를 併用하고 있다³³.

美陸軍의 野戰用 飲料水를 얻기위한 연구³⁴, 肥料工場廢液中的 窒素除去³⁵, 切削油의 處理³⁶, 宇宙船에서의 水淨化에 관한 研究³⁷, 船舶用小型 製水裝置開發 등에 逆滲透法이 연구되고 있다.

6. 最近의 膜研究

최근 5~6年間 研究對象이 되거나 實用化되고 있는 것으로는 셀룰로오스아세테이트膜以外에 셀룰로오스아세이트膜의 改質化, 架橋化膜 또는 blend 膜等이 있다.

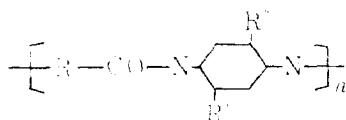
非셀룰로오스膜으로는 Du Pont社가 개발한 폴리아미드히드라지드膜(DP-1), 폴리아미드膜, 셀레니우스社가 개발한 폴리벤자이미다졸膜(PBI), GE社의 2,6-디메틸폴리페닐렌옥시드膜(PPO), Lonsdal社의 폴리아크릴산막 등이 있다. 부타디엔, 스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌등의 그래프트 블록폴리머膜도 있다. 최근연구단계에 있는 고분자 역삼투막의 동향에 대하여 쓰기로 한다.

E. Schori³⁸ 등은 알칼리금속이온과 착물을 형성하는 18크라운-6-에테르와 아미드결합을 주쇄

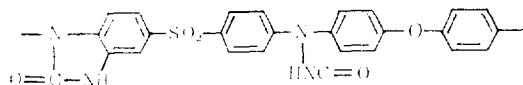
로 하는 고분자(PC-6)를 합성하고 이 PC-6와 30% 비닐피롤리돈과의 혼성중합체의 膜을 만들어 나트륨이온의 脫鹽效果를 검토하였다. 膜內的 나트륨농도는 크지만 擴散速度는 $5 \times 10^{-12} \sim 1.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 물의 膜內擴散速度 $2 \sim 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 보다 훨씬 작다. 또 물의 透過流速은 아세틸셀룰로오스膜이나 폴리아미드膜보다 2~10배 크고 脫鹽率도 95~99.5%에 달한다고 한다. 새로운 형태의 RO 막이라고 할 수 있다^{39~41}.

North Star Research and Development Institute가 개발한 NS-100, NS-200은 複合膜^{42~46}으로 NS-100은 치밀한 폴리술폰지지막을 폴리에틸렌이민의 1~2% 수용액에 침지한 다음 건조하여 2,4-톨리렌디메틸이소시아네이트(TDI)로 가교시킨 것인데 이것을 다시 110°C로 熱處理하여 만든 複合膜이다. 이 膜의 특징은 耐알칼리성이 크고 耐壓性을 가지고 있다는 것이다. TDI 대신에 프타로일클로리드를 사용한 것도 있다. 또 폴리에틸렌이민대신 푸르프릴알코올을 산성용매존재하에서 중합시킨 폴리푸르프릴알코올을 NS-100 재조매와 같이 폴리술폰막表面에 重合시킨 것이 NS-200이다⁴⁶. 이 膜의 특징은 耐熱性, 耐酸化性이 크고 半透性이 크다는 것이 長點이다. 셀룰로오스아세테이트막대신 海水의 1段脫鹽膜으로서 有望視되고 있다. 또 비슷한 방법으로 에피아민에 프타로일클로리드를 架橋化시킨 複合膜 PA-300이⁴⁵ 있다. 이 膜은 아직 實用化되고 있지는 않으나 획기적인 膜으로 海水를 原水로 하였을 때 $50 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 의 加壓下에서 脫鹽操作을 하면 물의 透過流速은 $0.2 \sim 0.6 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{day}$ 이고 脫鹽率은 99% 이상에 달한다고 한다. 多孔體上에 플라즈마重合하여 超薄膜을 形成시키는 方法, 폴리테트라플루오로에틸렌의 多孔性支持體에 스티렌을 그래프트化시킨 다음 숏화시킨 膜도 있다. Kesting은 셀룰로오스아세테이트를 四次암모늄화시켜서 물透過性이 우수한 膜을 만들었다. 또 폴리아미드膜에 親水性作用基인 -COOH를 부가시켜 물투과성이 좋은 膜을 만들고 있다⁴⁷. 피페리딘의 폴리아미드는 含水率이 큰 膜을 만들수 있다고 한다. Credali에 의하여 여러 종류의 이 계통의 膜이 개발되었다^{48~50}.

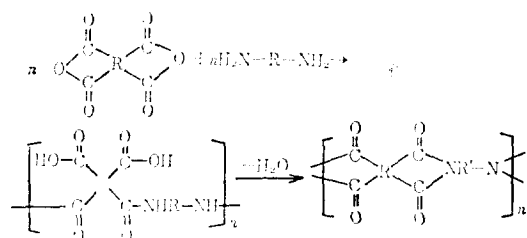
피페라딘의 폴리이미드,



는 질소에 活性인 水素原子가 없기 때문에 鹽素 등 산화제에 안정하다. 일본의 Teijin에서는 폴리벤즈이미다조론(PBIL)을 개발하여 실용화하



고 있다⁵¹. 이 膜은 耐酸性和 耐藥品性이 특히 우수하여 현재 公業化되어 사용되는 셀룰로오스 膜이나 芳香族폴리아미드 膜의 pH 사용범위 4~7.5와 4~11보다 훨씬 큰 1~12이며 耐酸化性이 크므로 고농도의 Cr⁺⁶나 알칼리성 NaOCl 수용액 등에 침해되지 않는다고 한다. 食鹽의 脫鹽率도 97%, 98% 以下の 기존 逆滲透膜보다 우수한 99% 以上이라고 한다. Walch 등은 폴리아크릴 산이나 폴리아미드를 다음과 같이 축합중합시켜 生成한 폴리머의 構造, 透水性 및 脫鹽率에 對하여 검토하였다.



또, 이 폴리머에 친수성기인 메톡시기를 導入시킨 다음 透水性을 比較하고 있다. 결과적으로는 아미드기를 가지고 있을때 보다 이미드를 가진 폴리머의 막이 물투과성이 좋고 또 메톡시기를 導入하여 폴리아미드나 폴리이미드보다 우수한 脫鹽率을 가진 막을 얻었다고 한다. 透水性도 100% 向上시킬수 있다고 한다.

7. 結 論

현재 逆滲透膜으로 제일 많이 사용되고 있는 것은 셀룰로오스아세테이트막이다. 이것은 에스

테르제이프로 알칼리성용액에서 加水分解되기 쉽고 박테리아 등에 침해되기 쉽다. 사용 pH 한계는 4~7.5로서 약산성 영역에 한정되어 있고 耐酸化性도 약하다. 또 壓力에 의한 壓密化와 有機溶媒 등에도 침해되기 쉬운 단점을 가지고 있다. 産業用으로 요구되는 分離膜은 分離에 소요되는 에너지면이나 分離效率 裝置의 간편 등으로 기준분리막중에서는 逆滲透法이 가장 좋다. 새로운 逆滲透膜이 要求되는 문제들은 다음과 같다. 1) 水透過性和 脫鹽率이 큰 膜, 2) 耐藥品性, 기계적강도, 耐크리프성이 큰 膜, 3) 單位부피당 膜의 有効透過面積이 큰 膜이나 裝置의 開發, 4) 膜에 對한 鹽의 濃度分極이 없는 膜의 개발등이 시급하다. 장차 海水나 廢水로부터 淡水製造, 廢水の 處理, 食品化學工業 등에서 有効物質의 分離와 回收등에 逆滲透膜의 使用은 많아지리라 본다. 아직 우리나라에서는 膜에 對한 研究는 초보적인 단계에 있고 膜分離플랜트를 제조하는 공장은 전무하다. 앞으로 産學協同으로 이 方面에 對한 研究가 활발히 進행되었으면 한다. 지금까지는 工業的인 面에서만 逆滲透膜에 대하여 고찰하였으나 많은 研究者들의 궁극적인 목적은 生體膜으로서의 이용과 그 기능을 구명하는데 있을 것이다. 生體膜의 機能을 大別하면, 1) 興奮性, 2) 選擇透過性, 3) 能動輸送性의 기능을 가진 것이 특징이라고 할 수 있다. 이중에서도 흥미있는 것은 選擇透過性和 能動輸送現象이다. 能動輸送現象이란 化學反應에서 얻은 化學에너지로 특정성분만을 전기화학포텐셜의 逆反應으로 수송하는 것을 말한다. 이와 같이 生體膜은 에너지變換機關의 機能을 가지고 있다. 아직 이 기구에 대하여 자세한 것을 알지 못하지만 앞으로 이 문제가 해결된다면 生體膜의 機能을 가진 人工膜의 工業的利用은 에너지變換面에서 획기적인 결과를 가져올 것이다.

引 用 文 獻

1. C.E. Reid and E.J. Breton, *J. Appl. Poly. Sci.*, **1**, 133 (1959); E.J. Breton: OSW R&D Report, No.16 (1957).
2. R.E. Lacey and S. Leob, "Industrial Proc-

- essing with Membranes", Wiley-Interscience, 1972, p.124.
3. S. Leob and S. Sourirajan, UCLA Dept. of Eng. Rept. No. 60-60 (1960).
4. S. Manjikian, S. Leob and J.W. McCutchan, in Proceedings of the First International Symposium on Water Desalination, Oct. 3-9 (1965).
5. Sourirajan, "Reverse Osmosis", Logos Press Ltd., 1970.
6. J.P. Agrawal and S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem.*, **61**, (No.11) 62 (1969).
7. R.E. Kesting, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 663, 1873 (1965).
8. S. Sourirajan, *ibid.*, **14**, 723, 1983, 2559 (1970), **16**, 3185 (1972), **17**, 2485 (1973).
9. U. Merten, ed. "Desalination by Reverse Osmosis", M.I.T. Press, 1966.
10. H.K. Lonsdale and H.E. Podall, "Reverse Osmosis Membrane Research", Plenum Press, 1972, p.85.
11. N. Yui, *et al.*, Tech. Rep. Tohoku Univ., **38**, 471 (1973).
12. C.E. Reid and J.E. Breton, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 133 (1959).
13. R.L. Riley, J.O. Guldner and U. Merten, *Science*, **143**, 801 (1964).
14. G.J. Gittens and P.A. Hitchcock, *Desalination*, **12**, 315 (1973).
15. R.E. Kesting, *J. Appl. Polymer Sci.*, **17**, 1771 (1973).
16. B. Kokta, P. Luner and R. Suen, *Appl. Polymer Symp.*, **13**, 169 (1970).
17. H.W. Osterhoudt, *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 597 (1971).
18. H. Yasuda, *et al.*, *J. Polymer Sci.*, Part A-2, **9**, 1117, 1537 (1971).
19. K.S. Spiegler, *Desalination*, **1**, 311 (1966).
20. H.K. Lonsdale, *et al.*, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 1341 (1965), **11**, 2143 (1967).
21. R.E. Racy, *Chem. Eng. Sep.*, **4**, 56 (1970).
22. A.S. Michaels, *Chem. Eng. Prog.*, **64**, 31 (1968).
23. G.T. Westbrook, *AIChE. Symp. Ser.*, **68** (124), 283 (1972).
24. M.F. Hamoda, *et al.*, *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, **45**, 2146 (1973).
25. J.E. Cruver, *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, **46** (2), 301 (1974).
26. PB 214418 (1972).
27. J.T. Lawhon, *et al.*, *Food Technol.*, **27** (2), 26 (1973).
28. H.A. Thijssen, *J. Food Technol.*, **5**, (3) 211 (1970).
29. A. Golomb, *Plating*, **57**, 1001 (1970), **59**, 316 (1972), **60**, 482 (1973).
30. D.D. Spatz, *Pollut. Eng.*, **4**, 24 (1972).
31. A.R. Hauck, *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, **44**, 1372 (1972).
32. C.E. Brown, *et al.*, Papers Amer. Soc. Div. Org. Coatings Plastics Chem., **33** (2) 413 (1974).
33. H. Friedll, *et al.*, *Chimia*, **26** (1), 25 (1972).
34. D.C. Lindten, *AIChE. Symp. Ser.*, **70**, (136), 508 (1974).
35. *Water Waste Eng.*, **9** (11), F4 (1972).
36. J. Markind, *et al.*, *AIChE Conference Preprint*, (1974).
37. PB 20389 (1973). ASME Paper 73-ENAS-22(1973).
38. E. Schori and J.J. Grodzinski, *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 773 (1976).
39. R. Chapurlat; 4th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea, **4**, 157 (1973).
40. J.P. Quentin; 5th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea, **4**, 157 (1976).
41. A.F. Graef and W.J. Schell, *et al.*: OS WR, No. 932 (1974).
42. J.E. Cadotte and L.T. Rozelle: *ibid.*, No. 927 (1972).

43. J. E. Cadotte and C. V. Jr. Kopp: *ibid.*, No. 982 (1974).
44. L. T. Rozelle, J. E. Cadotte and B. R. Nelson, Applied Polymer Symposium, No. 22, 497 (1974).
45. E. S. K. Chian & H. H. P. Fang, *AlchE Symposium Series Water*, 1973, **70**, No. 136, 497 (1974).
46. E. S. K. Chian and W. N. Bruce, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 52 (1975).
47. R. Endo, T. Tanaka and M. Kurihara, 5th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea **4**, 73 (1976).
48. L. Credali and P. Pirrini, *Polymer*, **12**, 717 (1971).
49. L. Credali, A. Chiolle and P. Pirrini, *ibid.*, **13**, 503 (1972).
50. L. Credali, *et al.*, 4th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea, **4**, 95 (1973).
51. S. Hara, K. Mori, Y. Taketani, M. Seno, 5th Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea, **4**, 53 (1976).