

소수성 · 친수성 고분자막을 이용한 용매추출에 관한 연구

김 병 식 · 최 성 부 · 김 광 식

동국대학교 화학공학과

(1989년 4월 17일 접수)

Solvent Extraction for Separation of Solute from Aqueous Streams with Hydrophobic and Hydrophilic Membranes

Byoung Sik Kim, Sung Boo Choi, and Kwang Sik Kim

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received April 17, 1989)

요 약 : 본 연구에서는 막용매추출에서 사용된 고분자막의 소수 및 친수특성이 용매추출에 미치는 효과를 검토하였다. 본 실험계(solvent-water-acetic acid)에서 초산의 총괄물질전달 계수, K_0 는 친수성막(Celgard 5511)보다 소수성막(Colgard 4410)에서 크게 나타났다. 이는 막의 소수 및 친수특성에 따라 막기공내로 침투되는 용액이 유기상과 수용상으로 달라지게 되는데, 이에 따른 초산의 확산계수가 수용상에서보다 유기상에서 크기 때문으로 판단된다. 또한 본추출계에서 총괄물질전달계수는 유기상의 유속이 증가함에 따라 증가하였으며 수용상의 유속변화에는 크게 영향을 받지않았다. 한편 유기용매는 methylisobutylketone보다 methylethyl ketone을 사용하였을때 추출능이 우수하였다.

Abstract : The effects of the hydrophobic and hydrophilic characteristics of the polymeric membranes on the extraction of solute from aqueous streams were studied in the membrane solvent extraction. With the system of solvent-water-acetic acid the overall mass transfer coefficients of acetic acid, K_0 were shown higher in the hydrophobic membranes(Celgard 4410) than the hydrophilic membrane(Celgard 5511). The organic phase and aqueous phase were penetrated selectively to the pores of membranes with the hydrophobic and hydrophilic characteristics, respectively. At this time, the diffusion coefficient of the acetic acid within the pores filled by the organic phase was higher than that by the aqueous phase. Also, the overall mass transfer coefficients in this system were increased as the volumetric flow rate of organic phase increased and were not effected on that of aqueous phase. The extraction performance in the system of methylethylketone was superior to that of methyliso butylketone.

서 론

막용매추출공정은 수용상과 유기상의 흐름을 고분자막으로 각각 분리유지시켜서 수용상에 포함된 용질을 막내의 기공을 통한 확산에 의하여 유기상으로 전달시켜 분리하는 조작이다. 이 공정은 종래의 용매추출공정에서의 합체와 분산에 의한 혼합공정과 두상을 분리하는 분리공정으로 구성된 이중조작을 피할수 있으며, 장치의 소형화에 따른 유지비 절감도 도모할 수 있다. 특히 두상의 혼합에 의하여 부작용이 우려되는 생화학적 추출계에는 적합한 조작이 된다. 그러나 막내의 기공에서만 물질전달이 일어나 전달계면 및 추출속도의 저하가 문제시 되지만 다공성 중공사막을 이용하면 추출효율을 개선할 수 있다.

고분자막을 이용한 액-액추출계에 관한 연구는 1976년 Lee 등¹이 처음으로 팽윤막에서의 용매추출공정을 발표하였으며, Cho와 Schuler등²이 효소를 이용한 생화학적 반응기를 설계하는 과정에서 부생성물인 에탄올을 제거하기 위하여 막용매추출공정을 적용하였으며, Kiani등³과 Prasad등⁴은 소수성 평막에서의 용질추출거동을 검토하였고, Kim⁵은 급속의 선택적 제거와 회수를 위해서 막용매추출공정의 응용성을 연구하였다. 그후, 추출효율을 증대시키기 위하여 중공사막을 이용한 공정개발 연구들이 보고되고 있다.⁶

본 연구에서는 고분자막을 이용한 용매추출공정의 개발 일환으로서 MIBK-water-acetic acid계와 MEK-water-acetic acid계에서 소수 및 친수성막의 특성이 미치는 물질전달효과를 검토하였으며, 이들막에 있어서 유기상과 수용상의 부피유속에 따른 추출속도 영향을 조사하였다. 또한 친수성막과 소수성막의 추출능을 비교검토하였다.

이 론

다공성막을 이용한 액-액계의 용매추출은 수용

상과 유기상의 사이에 막을 두어 수용상내의 용질을 유기상으로 추출하는 방법이다. 여기서 막은 두상의 혼합을 방지하는 역할을 하며, 막의 친수 및 소수 특성에 따라 용질의 전달기구를 변화시킬 수 있다.

Fig. 1에 막용매추출시, 친수성 및 소수성막의 물질전달계면을 나타내었다. 일반적으로 친수성막은 기공내로 수용상이 침투하여 채워지고, 반면에 소수성막은 유기상이 채워지므로, 막 특성에 따라 물질전달계면의 위치가 달라진다. 따라서 막내부에서 용질확산과정은 친수성막은 수용상, 소수성막은 유기상에서 각각 이루어지므로, 추출전달기구는 서로 다르게 표현될 수 있다. 또한 막내의 물질전달계면 위치는 유기상과 수용상측의 압력차에 의하여 변화시킬 수 있지만, 이때의 압력차를 임계투과압력⁷의 범위에서 조절하면 Fig. 1의 계면을 유지할 수 있다.

소수성막에서의 물질전달속도

소수성막에서의 용질에 대한 정상상태의 농도구배를 Fig. 2-a에 나타내었다.

본 추출계에서 물질전달속도식을 유도하는데 사용한 가정은 다음과 같다. a) 계면에서의 물질전달은 정상상태에서 이루어지고, b) 막의 기공은 균일하여 막 양측의 계면조건은 같고, c) 다공성막의 젖음특성은 같으며, d) 기공입구의 계면에 있어서 곡면효과는 무시하며, e) 막 양측의

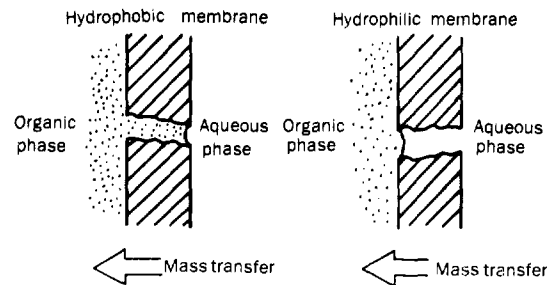


Fig. 1. Mass transfer interfaces in the porous hydrophobic and hydrophilic membranes.

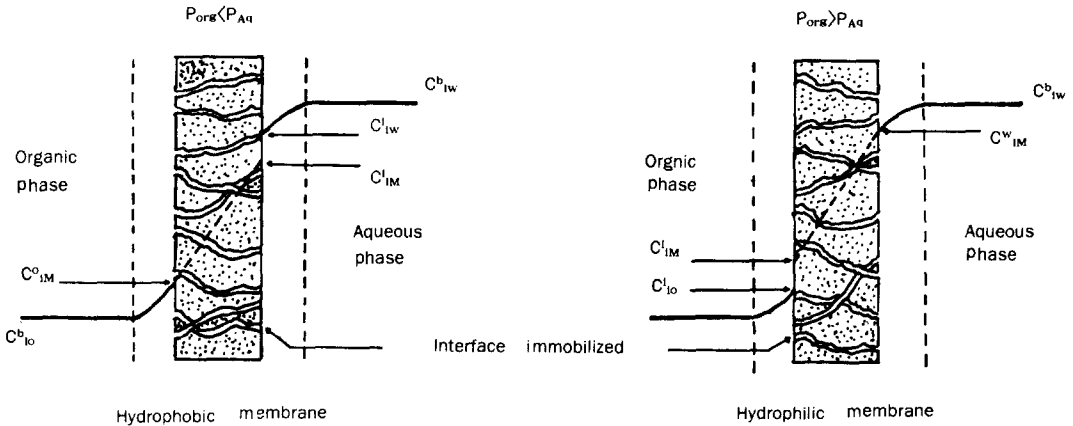


Fig. 2. Schematic of solute concentration gradient for solvent extraction in the porous hydrophobic and hydrophilic membranes.

경계에서 경계층물질전달계수를 사용하고, f) 용질성분의 화학적 반응이나 결합 또는 해리는 일어나지 않는다.

소수성막에 있어서 수용상에서 유기상으로 용질 i 성분의 전달속도, N_i 는 Fig. 2의 농도구배하에서 개별물질전달계수, k_w , k_m , k_o 와 총괄물질전달계수, $K_{o,pho}$ 로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_i = k_w(C_{1w}^b - C_{1w}^l) = k_m(C_{1M}^l - C_{1M}^o) = k_o(C_{1M}^o - C_{1o}^b) \quad (1)$$

$$N_i = K_{o,pho}(C_{1o}^* - C_{1o}^b) \quad (2)$$

여기에서, C_{1o}^* 는 수용상내에 함유되어 있는 성분 i의 bulk농도, C_{1w}^b 에 대하여 평형에 있는 유기상의 성분 i의 가상적인 농도이다.

한편 본 추출계에서 분배계수, m_1 는 식(3)과 같이 물질전달계면상에 있는 수용상의 성분 i의 농도에 대한 막면의 성분 i의 농도비로서 정의되며,

$$m_1 = C_{1M}^l / C_{1w}^l \quad (3)$$

이를 식(1)과(2)에 조합 정리하면 식(4)와 같이 된다.

$$\frac{1}{K_{o,pho}} = \frac{m_1}{k_w} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_o} \quad (4)$$

즉, 총괄물질전달저항은 막 양측의 경계층저항과 막고유저항의 합으로 나타난다. 여기서 막고유저항, $1/k_m$ 은 유기용매내에서 성분 i의 확산계수, D_{1o} 와 막두께, t_M 와 tortuosity, τ_M 그리고 porosity, ϵ_M 의 인자로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁸

$$\frac{1}{k_m} = \frac{\tau_M t_M}{D_{1o} \epsilon_M} \quad (5)$$

친수성막에서의 물질전달속도

친수성막에서의 정상상태의 농도구배를 Fig. 2-b에 나타내었다. 이 경우에는 소수성막과는 달리 물질전달계면은 유기상측의 막면에 위치하게 되며, 이를 유지하기 위해서는 유기상의 압력이 수용상의 압력보다 크게 조정되어야 한다.

정상상태에서 용질 i성분의 전달속도식은 친수성막의 경우와 유사하게 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_i = k_w'(C_{1w}^b - C_{1M}^w) = k_m'(C_{1M}^w - C_{1M}^l) = k_o'(C_{1o}^l - C_{1o}^b) \quad (6)$$

$$N_i = K_{O,Phl}(C_{iO}^* - C_{iO}^b) \quad (7)$$

여기에서 식(7)이 식(2)와 동일하게 표현되는 것은 물질전달방향이 수용상에서 유기상으로 진행되므로, 그 총괄물질전달계수를 유기상에 기준을 두어 표시한 것이다. 한편 본 추출계에서의 분배계수는 불연속적인 농도구배가 유기상측의 막면에 형성되므로, 막내의 i 성분에 대한 유기상의 i 성분의 농도비로 표현되고, 총괄물질전달 저항은 식(9)로 나타낼 수 있다.

$$m_i = C_{iO}^b / C_{iM} \quad (8)$$

$$\frac{1}{K_{O,Phl}} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_m'} + \frac{1}{m_i k_o'} \quad (9)$$

이때의 막고유저항, $1/k_m'$ 는 다음과 같다.

$$\frac{1}{k_m'} = \frac{\tau_M' t_M'}{D_{iW} \epsilon_M'} \quad (10)$$

친수성막과 소수성막의 물질전달속도 비교

고분자막을 이용한 용매추출공정에서의 막의 소수 및 친수특성에 따른 총괄물질전달저항은 식(4)와 식(9)로 각각 나타났다. 본 추출공정에서 유기상과 수용상의 유속이 충분히 빠르게 되면 막 양측의 경계층저항이 무시될 수 있으므로, 이때의 소수성막 및 친수성막의 총괄물질전달계수는 막고유의 물질전달계수에 의하여 지배된다.

$$K_{O,Phl} \approx k_m \quad (11)$$

$$K_{O,Phl} \approx k_m' \quad (12)$$

또한, 소수성막과 친수성막에 의한 추출능의 우위성을 비교하기 위하여, 식(5)와 식(10)으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{K_{O,Phl}}{K_{O,Phl}} \approx c \left(\frac{D_{iO}}{D_{iW}} \right) \quad (13)$$

여기서, 상수 c 는 막의 기하학적 인자의 비, $(\tau_M' t_M' \epsilon_M' / \tau_M t_M \epsilon_M)$ 이다. 이 관계식에서 고분자막의 소수 및 친수특성에 따른 용질의 추출능은 막내에 존재하는 유기상 또는 수용상에서의 용질

의 확산속도에 기인함을 알 수 있다.

실험장치 및 방법

재 료

막용매추출에 사용한 고분자막은 Celanese사 제품인 Celgard 4410 (소수성막)과 Celgard 5511 (친수성막)으로서, 이들막의 재질은 Poly(propylene)이지만 Celgard 5511은 친수성화 시킨 제품이다. 이들막의 기하학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 한편 유기용매로서는 MEK(Methyl ethyl ketone) 와 MIBK(Methylisobutylketone)를, 수용상은 초산수용액(Aqueous acetic acid)을 각각 사용하였다. 그리고 용질인 acetic acid(HAc)의 추출량은 NaOH수용액에 의한 중화적정법으로 분석하였으며, 이때 사용한 지시약은 Phenol phthalene과 Bromothymol Blue이었다.

막용매추출장치와 조업조건

본 실험에 사용된 막용매추출장치의 개략도와 막추출 Cell을 Fig. 3에 각각 나타내었다. 막추출 장치는 각저장조로부터 유기상과 수용상이 가압 질소에 의하여 15-20psig 압력하에서 막추출 Cell로 공급되는 항류방식으로 구성되어 있고, 미량 Valve에 의하여 유량조절이 가능하게 하였다. 또한 막추출 Cell의 재질은 SUS304이고, 유효막면적은 14.5cm²이다. 먼저 친수성막은 수용액에, 소수성막은 유기용매에 각각 충분히 침적한 다음에 막추출 Cell에 내장하였으며, 조작은 수용상 유속을 고정하여 유기상의 유속변화 그리고 이와 반

Table 1. Geometric Characteristics of Membranes Used

Membranes Specifications	Celgard 4410 (Hydrophobicity)	Celgard 5511 (Hydrophilicity)
Porosity(%)	38	45
Thickness(mm)	0.13	0.13
Pore size(μm)	0.02	0.04
Pore density (pores / cm ²)	10×10 ⁹	7×10 ⁹

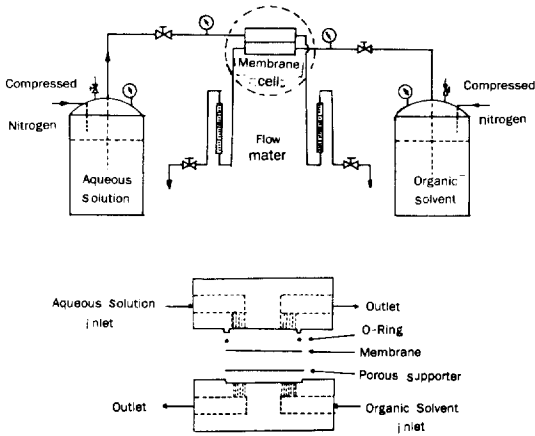


Fig. 3. Schematic of solvent extraction apparatus using membrane.

대로 유기상 유속을 고정하고 수용상의 유속을 변화시켰다. 이때 각상의 유량은 5ml/min에서 단계적으로 50ml/min까지 변화시켰다.

물질전달계수의 평가

본 실험계인 MIBK-water-HAc계와 MEK-water-HAc계에서 소수성막과 친수성막에 대한 총괄 물질전달계수는 수용상으로부터 유기상으로 전달된 용질의 전달량과 추출농도를 분석하여 식(2)와 (7)에 따라 구하였다. 또한 분배계수는 삼각 플라스크에 유기상인 MEK와 MIBK 각 100ml를 취하고 0.58mol/l 및 0.83mol/l 초산수용액 100ml를 가한 다음 완전밀봉하여 298K의 항온조에서 24시간 자력교반시키고, 혼합용액을 정지분리하여 중화적정법에 의하여 추출상과 추잔상의 초산농도를 산출하여 구하였다.

결과 및 고찰

용질의 분배성과 확산성

Solvent-water-acetic acid계에 있어서 용매의 종류에 따른 초산의 분배계수를 Table 2에 나타내었다. MEK-water-HAc계에서 초산의 분배계수는 1보다 크고, MIBK-water-HAc계에서는 1보다 작은값을 나타내고 있으며, 초산농도가

Table 2. Distribution Coefficients at 298K for Solvent-Water-Acetic Acid Systems

System	C_{1W}^b (mol/l)	Solvent	$m_1 = C_{10} / C_{1W}$
MEK-water-HAc	0.58	pure MEK	1.189
MEK-water-HAc	0.83	pure MEK	1.184
MIBK-water-HAc	0.83	pure MIBK	0.442

Table 3. Diffusion Coefficients of Acetic Acid to Solvents

D _{HAc-water}	1.19×10^{-5}	(293K)
D _{HAc-MEK}	3.18×10^{-5}	(298K)
D _{HAc-MIBK}	2.49×10^{-5}	(298K)

*Calculated from Hayduk and Minhas correlation.⁹⁾

0.83mol/l일때 MEK계가 MIBK계보다 약 2.7배 높은값을 나타내고 있다. Table 3에 용매에 대한 확산계수를 정리하였다. 확산계수의 결정은 Hayduk와 Minhas⁹⁾가 제시한 방법에 따라 산출하였다. 초산의 확산계수는 사용한 용매중에서 MEK가 가장 높은값을 나타내고, 또한 유기용매계에서의 초산의 확산성이 수용액계보다 2배 이상 크게 나타나고 있다. 따라서 용매에 대한 초산의 분배계수와 확산계수가 MEK에서 가장 높은값을 나타냈다.

소수성막에서의 물질전달특성

소수성막에서의 추출거동을 Celgard 4410막을 사용하여 유기상유속과 수용상유속을 변화시켜서 초산의 총괄물질전달계수를 평가하여 검토하였다.

Fig. 4와 5에 MEK-water-HAc계 및 MIBK-water-HAc계에 있어서 유기상유속변화에 따른 총괄물질전달계수 변화를 각각 도시하였다. MEK와 MIBK계에서 초산의 총괄물질전달계수, K_o 는 유기상유속이 증가함에 따라 비교적 선형적인 증가를 나타냈다. 이는 종래의액-액추출계에서와 같은 경향이다.

한편 추출용매가 달라짐에 따라서 전달계수가 변하였는데, 이는 용매에 따른 용질의 분배계수, m_1 의 차에 기인된 것으로 판단된다.

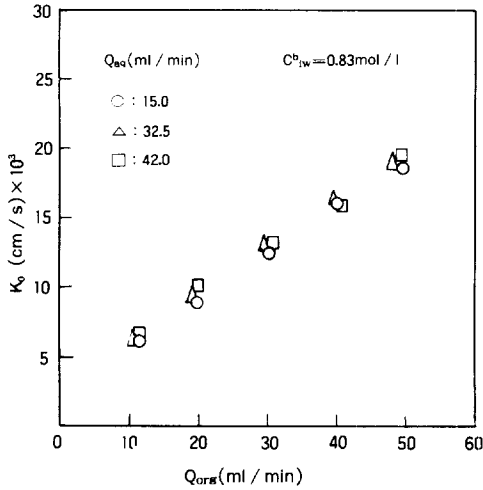


Fig. 4. Effects of methylethylketone flow rate on acetic acid K_o for Celgard 4410 membrane at a different flow rate of aqueous solution.

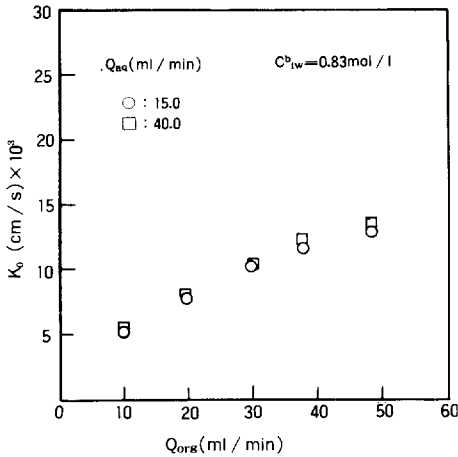


Fig. 5. Effects of methylisobutylketone flow rate on acetic acid K_o for Celgard 4410 membrane at a different flow rate of aqueous solution.

또한 Fig. 6에 유기상유속이 일정한 경우, 초산의 총괄물질전달계수에 미치는 용질의 농도와 수용상유속의 영향을 나타내었다. Q_{org} 가 30ml/min로 일정할때 $C_{iw}^{b} = 0.58 \text{ mol/l}$ 에서 K_o 는 약 $13.5 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$, $C_{iw}^{b} = 0.83 \text{ mol/l}$ 에서 K_o 는 약 $12.5 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ 으로서 용질의 농도가 낮은 경

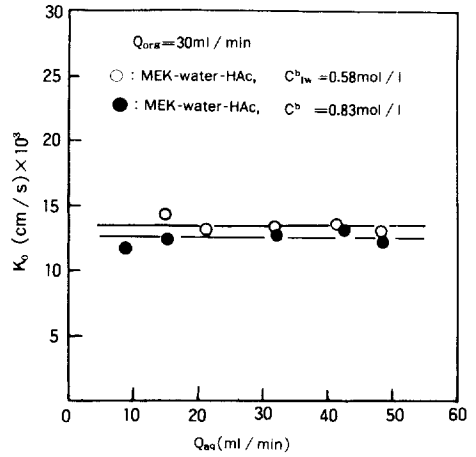


Fig. 6. Effects of aqueous solution flow rate on acetic acid K_o for Celgard 4410 membrane.

우에 총괄물질전달계수가 다소 높게 나타났다. 이는 용질의 확산계수가 용질의 농도에 영향을 받기 때문인 것으로 판단된다. 한편 Kiani^등에 의하면 소수성막을 사용한 xylene-water-HAc계에서도 수용상의 농도가 낮을수록 총괄물질전달계수가 높은것으로 알려져있다. Fig. 6에서 Celgard 4410막은 수용상유속변화는 초산의 추출속도에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

친수성막에서의 물질전달특성

친수성막의 용매추출계에서는 Celgard 5511막을 사용하여 소수성막에서와 같이 수용상 및 유기상 유속변화에 따른 초산의 총괄물질전달계수를 검토하였다.

Fig. 7과 8에 수용상 농도가 0.83mol/l인 MEK-water-HAc계와 MIBK-water-HAc계에 있어서 유기상 유속변화에 따른 총괄물질전달계수 변화를 각각 나타내었다. 친수성막에 있어서도 초산의 총괄물질전달계수는 유기상 유속변화에 따라 증가하였다. 그러나 친수성막의 총괄물질전달계수는 소수성막보다 현저하게 낮다. 이는 친수성막에서의 물질전달은 막의 기공내에 수용상이 채워져 유기상측에 전달될때 막기공내에서의 초산의 확산속도가 유기상으로 채워졌을때보다 작기

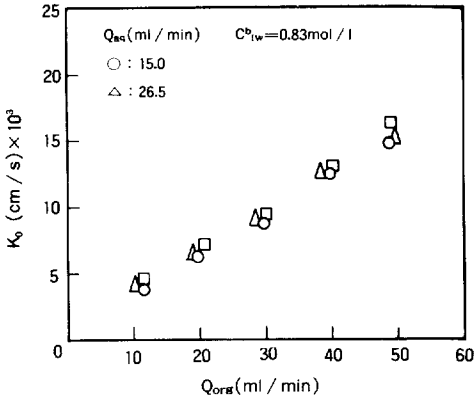


Fig. 7. Effects of methylethylketone flow rate on acetic acid K_o for Celgard 5511 membrane at a different flow rate of aqueous solution.

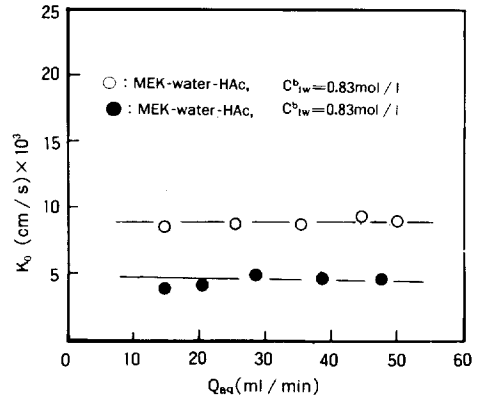


Fig. 9. Effects of aqueous solution flow rate on acetic acid K_o for Celgard 5511 membrane.

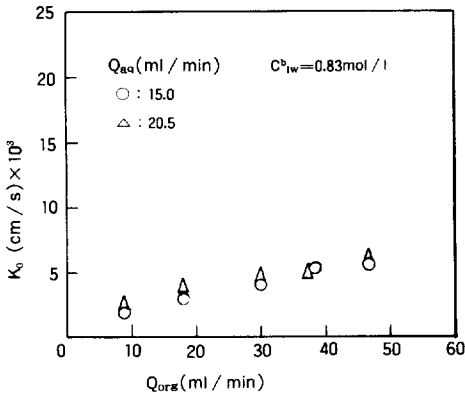


Fig. 8. Effects of methylisobutylketone flow rate on acetic acid K_o for Celgard 5511 membrane at a different flow rate of aqueous solution.

때문인 것으로 사료된다.

한편, Fig. 9에 유기상유속을 30ml/min으로 고정하였을때 수용상유속변화에 따른 총괄물질전달계수를 나타내었다. 친수성막에서 수용상의 부피유속변화에 따른 초산의 추출속도는 소수성막의 경우처럼 영향을 크게 받지않아 비교적 일정한 값을 나타내고 있다. 유기상유속을 30ml/min으로 고정하고 $C_{iw}^b = 0.83\text{mol/l}$ 일때 MEK계의 K_o 는 약 $8.8 \times 10^{-3}\text{cm/sec}$, MIBK계의 K_o 는 약

$4.7 \times 10^{-3}\text{cm/sec}$ 로 각각 나타나고 있다. Celgard 5511막에서 MEK계가 MIBK계보다 약 2배 높은 추출특성을 나타내고 있는데, 이것은 Table 2에서 추출용매의 분배계수를 비교하면 MEK가 MIBK보다 큰 값을 나타내는 특성과 잘 일치하고 있다.

추출능의 비교

본 추출실험에 사용한 Celgard 4410막(소수성막)과 Celgard 5511막(친수성막)에 대한 추출능을 비교하기 위하여 Fig. 10에 MEK-water-HAc계, Fig. 11에 MIBK-water-HAc계에 있어서 수용상($C_{iw}^b = 0.83\text{mol/l}$)의 유속이 15ml/min일때 유기상유속 변화에 따른 소수성막과 친수성막의 총괄물질전달계수를 각각 비교하였다. 각계에 있어서 소수성막에서의 초산의 추출속도가 친수성막보다 큰것을 나타내고 있다. 또한 추출용매로서 MEK를 사용한 경우가 추출능이 높음을 알 수 있다. 막용매추출공정에서 고분자막의 친수 및 소수특성에 따라 추출속도가 달라지는것은 수용상과 유기상의 접촉계면위치가 변화되므로, 그에 따른 물질전달특성이 달라져 추출능에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 소수성막과 친수성막에 대한 추출능의 우위성은 식(13)에 유도된바와 같이 막 양측의 경계층저항이 무시되는

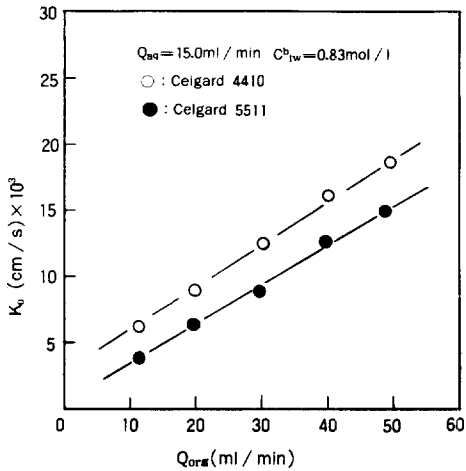


Fig. 10. Comparison of overall mass transfer coefficient of acetic acid with Celgard 4410 membrane and Celgard 5511 membrane in MEK-water-HAc system.

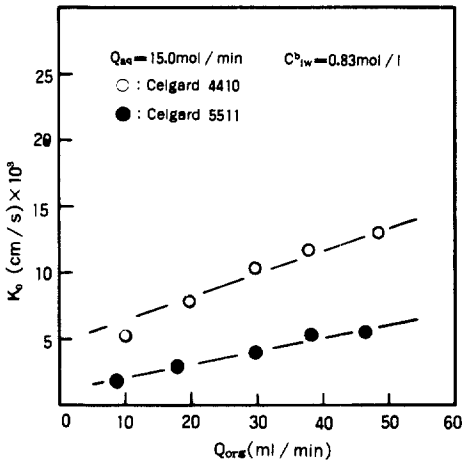


Fig. 11. Comparison of overall mass transfer coefficient of acetic acid with Celgard 4410 membrane and Celgard 5511 membrane in MIBK-water-HAc system.

이상적인 조업경우에, 막기공내에서의 용질의 확산속도차와 막구조의 기하학적 인자에 의하여 결정될 수 있다. 본 추출실험계에서 사용되어진 막은 Table 1에서와 같이 막구조의 기하학적인자가 다소 다르지만 Table 3의 확산계수를 비교하

면 $D_{HAc-MEK}$ 와 $D_{HAc-MIBK}$ 가 $D_{HAc-water}$ 보다 2배이상 큰값을 나타내므로, Fig. 10과 11에서 소수성막의 추출능이 친수성막보다 높게 나타남을 알 수 있었다. 이는 Fig. 1에 나타낸바와 같이 막의 기공내로 용질이 확산되는 bulk용액으로 수용상이 침투하느냐 아니면 유기상이 침투하느냐에 따라서 추출속도가 달라진다는 것을 의미하게 된다. 또한 추출용매도 MEK에 대한 초산의 확산계수가 MEK보다 크므로 MEK의 추출능이 MIBK보다 높았다.

결론

소수 및 친수특성을 갖는 고분자막을 사용하여 solvent-water-acetic acid계에 대하여 추출실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 본 실험계(solvent-water-acetic acid)에서 용질, acetic acid의 총괄물질전달계수, K_o 는 친수성막(Celgard 5511)보다 소수성막(Celgard 4410)에서 크게 나타났는데, 이는 막기공내에 존재하는 용액의 용질확산계수의 차에 영향을 받는 것으로 판단된다. 막기공내로 침투하는 용액은 고분자막의 친수 및 소수특성에 따라 수용상과 유기상을 달라지게 되는데 acetic acid의 확산계수는 수용상보다 유기상에서 크다.

2) 막용매추출에서 총괄물질전달계수는 수용상 유속에는 크게 영향을 받지 않고 유기상의 유속이 증가함에 따라 증가하였으며, 본 실험계에 사용한 유기용매로서는 MIBK보다 MEK를 사용하였을때 추출능이 우수하였는바, 이는 acetic acid의 확산계수가 MIBK보다 MEK의 경우가 크기 때문으로 사료된다.

감사 : 본 연구는 문교부 학술연구비에 의하여 이루어진 것입니다. 당국에 감사드립니다.

기 호 설 명

c	ratio of geometric factor	
C	concentration of solute	[mol/l]
D	diffusion coefficient	[cm ² /sec]
m	distribution coefficient	
N	mole flux	[mol/cm ² sec]
k	individual mass transfer coefficient	[cm/sec]
K	overall mass transfer coefficient	[cm/sec]
Q	volumetric flow rate	[cm ³ /sec]
t	membrane thickness	[cm]
ε	porosity	[%]
τ	tortuosity	
superscripts		
b	aqueous or organic bulk phase	
i	mass transfer interface	
o	organic phase	
subscripts		
aq	aqueous phase	
i	component of solute	
m	membrane	

o	organic phase
org	organic phase
phi	hydrophilic membrane
pho	hydrophobic membrane
w	aqueous phase

참 고 문 헌

1. L. T. C. Lee, W. S. Ho, and K. J. Liu, U. S. Patent 3956112, 3957504(1976).
2. T. Cho and M. L. Schuler, *Boitech. Progress*, **2**, 53(1986).
3. A. Kiani, R. R. Bhave, and K. K. Sirkar, *J. Membr. Sci.*, **20**, 125(1984).
4. R. Prasad, et al., *J. Membr. Sci.*, **26**, 79(1986).
5. B. M. Kim, *J. Membr. Sci.*, **21**, 5(1984).
6. N. A. D'Elia, L. Dahuran, and E. L. Cusslen, *J. Membr. Sci.*, **29**, 309(1986).
7. B. S. Kim and P. Harriott, *J. Colloid and Interface Sci.*, **115**, 1(1987).
8. 김병식, 오승민, *Polymer (Korea)*, **11**, 232(1987).
9. W. Hayduk and B. S. Minhas, *Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 295(1982).