

한외여과막의 원리와 응용

Ultrafiltration Membranes; Principles and Applications

김 계 용*·김 정 학*

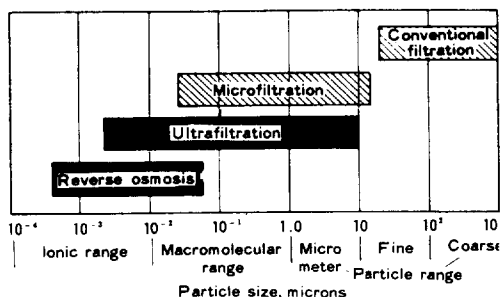
서 론

막처리조작은 오래전부터 존재해온 기술이지만 본격적으로 이용되기 시작한 것은 최근의 일로서 현재 그 응용분야가 급속히 확대되어 가고 있다.

화학공업에서는 반응생성물로 부터 특정물질을 분리정제하는 조작은 매우 중요하며 기본적인 기술로서 사용되고 있다. 종래 사용해 오던 증류 및 재결정등의 분리조작은 대량의 열에너지가 필요로 하는 문제점이 있다. 따라서 현시점에서는 자원절약, 에너지절약 등의 사회적 요청에 따라 특정물질만을 선택적으로 분리하는 막분리 process 가 많이 연구개발되고 있다.

이러한 분리막으로서 역삼투막(reverse osmosis membrane) 및 한외여과막 (ultrafiltration membrane)이 잘 알려져 있는데 막이용기술의 최대특징은 간단히 기계적 압력만을 가하는 것에 의해 분리조작을 할 수 있다는 점이며 이러한 이유 때문에 열을 사용하는 방법에 비해 에너지적으로 유리하다. 또, 운전, 제어가 용이하며 특히 흡착법이나 이온교환법과 같이 사용과 재생을 반복하는 불연속방식과는 달리 연속적으로 분리를 할 수 있는 점이 특징이다.

막분리가 본격적으로 연구되어 기술로서 확립된 것은 1953년 미국 Florida 대학의 Breton, Reid¹가 해수담수화용으로 역삼투법을 제창한 연구로부터이다. 그후 1960년에 California 대학의



Examples of particles retained by filter or membrane: Sodium, calcium, chloride, sulfate, other ions; sucrose, other small organic molecules; synthetic resins, hormones enzymes, other large organic molecules; viruses; bacteria, yeast cells; colloidal clay, other finely divided suspensions; salt crystals, other precipitates; quartz grains.

Fig.1. Membrane separation processes.

Loeb, Sourirajan²등이 cellulose acetate를 재료로 하는 새로운 제막법을 개발해냈다. 현재 공업적으로 제조되어지는 역삼투막은 모두 Sourirajan이 개발한 비대칭막으로 되어 있다. 1961년 A.S.Michaelis³는 H₂O-acetone-NaBr계로 된 고분자전해질복합체를 이용하여 용질을 분자량 및 크기에 따라 분리하였다. 이와 같이 분화분자량 (molecular weight of cutoff)을 가지는 막을 개발하는데 성공하여 분자량의 level에서 여과하여 물질을 분리, 정제, 농축하는 한외여과법이 개발되었다. Fig.1은 현재 막분리로서 일반적으로 사용되어지는 막의 적용범위를 입자의 크기에 대해 분류해본 것이다.

* 한양대학교 공업화학과 (Kea Yong Kim and Jeong Hak Kim, Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133, Korea)

Table 1. Important Membrane Separation Processes

Process	막의 종류	작 용 력	특 징	대 상 물 질
전기투석	이온교환막	막의 이온선택투과성과 전위차	전해질의 탈염, 농축	무기이온
확산투석	투 석 막	막의 선택투과성과 농도차	무기산과 염류, 저분자와 고분자의 분리	무기염, 알칼리, 무기염
정밀여과	미세공고분자막	막의 pore size와 용질 분자크기, 압력차(1~Kg/cm ²)	현탁물질, Colloid입자, 박테리아의 제거	현탁액, colloid입자, 초고분자
한외여과	한 외 여 과 막	막의 pore size에 의한 분자분화, 압력차(1~10kg/cm ²)	용질분자의 크기에 의한 분화, 분별, 정제	고분자 및 중분자(분자량 500~300,000)
역삼투	역 삼 투 막	물의 선택적 막투과, 압력차(20~100kg/cm ²)	물의 투과와 용질의 농축	저분자 및 무기이온

분리막의 일반적인 특징은 다음과 같다.

ㄱ) 상변화를 수반하지 않는 분리법으로서 상변화에 필요한 잠열을 필요로 하지 않으므로 에너지적으로 유리하다.

ㄴ) 현탁물질, 박테리아등을 거의 완전히 제거할 수 있다. 특히 RO막의 경우에는 용해염류 제거와 동시에 저분자 유기물도 제거할 수 있다.

ㄷ) 설비가 compact하고 운전, 유지가 용이하다.

이와 같은 이유때문에 고효율, 고선택성을 가지는 새로운 고성능막이 개발되어 실용화되고 있다. Table 1은 현재 실용화되어지고 있는 막분리 process로서 수용액계에서의 분리가 주를 이루고 있는데 최근에는 유기용매계 및 가스의 분리에도 확대되어지고 있다.

한외여과막

한외여과는 막을 이용하여 고분자와 저분자를 분리하는 방법으로서 주로 물에 용해된 고분자의 농축에 이용되고 있다. 마찬가지로 방법으로서 투석법이 있는데 한외여과법에서는 압력을 driving force로 사용한다는 점에서 농도차를 사용하는 투석법과 구별할 수 있다.

한외여과법은 20~200 Å 정도의 미세공을 가지는 막을 이용하여 수용액을 가압여과하는 것에 의해 물 및 저분자물질과 단백질, 효소등의 고분자물질이나 colloid물질을 분리하는 방법이다. 막

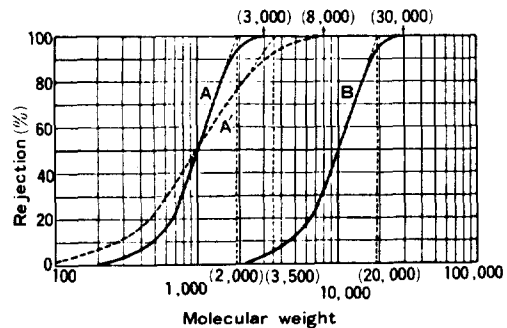


Fig. 2. Relationship between rejection and molecular weight cutoff of ultrafiltration membrane.

의 투과선별능력 즉, 분자분화능은 한외여과에서는 pore size에 의해 결정된다. 그러나 모든 한외여과막은 pore size distribution을 가지고 있으며 일정범위의 전이영역을 나타내고 있다. 이러한 분자분화특성을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 횡축은 분자량, 종축은 특정분자량의 용질이 몇% 저지되고 몇% 투과되는가를 나타내는 비율 즉, 저지율(rejection)을 나타낸다. 막 A 및 A'의 경우 저지율 50%를 나타내는 분자량은 모두 1,000정도가 된다. 막 A에서는 분자량이 350정도인 용질의 경우에는 약 5% 저지되고 분자량 2,000정도인 용질의 경우 약 95% 저지된다. 막 A'의 경우에는 5%, 95% 저지되는 분자량범위는 훨씬 크고 분자량 150에서 4,000에 달한다. A막의 경우는 A'막에 비해 분화능이 예민하며 만일 분자량 350의 물질과 2,000의 물질

의 혼합물을 분리하면 상호 5%정도가 혼입된다고 볼 수 있다. 그러나 A'의 경우 그정도의 분자량차에서는 분리가 어렵게 된다.

현재 시판되는 대부분의 한외여과막에는 A와 A'의 중간정도의 분자량 분화능력을 표시한 것이 많은데 이러한 분자분화능은 결코 예민한 것이 아니다. 이와 같이 저지분자량이 일정치를 나타내지 않고 꽤 넓은 분포를 보이는 것은 주로 제막할 때 같은 크기의 pore가 형성되지 않고 서로 다른 크기의 pore size distribution을 가지기 때문이다. 따라서 한외여과에 사용하기 위해서는 용질분자량크기가 큰 차를 가지는 것이 좋다. 투과되는 용질분자의 모양도 투과에 큰 영향을 미치고 있는데 그 예로서 같은 분자량을 가지는 분자에 있어서 구상분자는 저지되는데 비해 선상분자는 투과되는 것을 볼 수 있다⁴. 이외에도 농도분극현상등에 의해 막의 정확한 분화분자량을 측정하는 것은 어려우며 용액의 농도 및 압력등도 영향을 미치고 있다. 이것에 있어서는 뒤에서 설명하기로 한다.

한외여과막을 사용할때 주의해야 할 점은 다음과 같다.

ㄱ) 막의 분리성능이 적절하여야 한다; 한외여과막에 의한 용질의 분리성능은 분화분자량으로 표시할 수 있으며 일반적으로 분화분자량은 막의 구조와 용질분자의 형태에 의해 정해진다. 따라서 각종용질이 존재하고 있는 용액을 분리할 때는 실제로 사용할 액에 대한 분리성능을 확인해 봐야 할 것이다.

ㄴ) 투수성이 좋아야 한다; 투수성능이 좋으면 사용 막면적이 작더라도 처리시간을 단축할 수 있기 때문에 경제적이다. 한외여과처리중 막표면에 농도분극현상에 의해 gel-layer가 형성되며 막의 pore가 막히게 된다. 따라서 세정조작이나 교반효과에 의해 어느정도 막성능이 회복되는가에 따라 투수성능은 크게 변화된다.

ㄷ) 목적에 적합한 module구조를 가져야 한다; 공업적 규모로 한외여과막을 사용할 때는 일정 면적의 막을 unit화한 module의 형태로 사용하고 있

Table 2. Characteristics of Various Membrane Modules

처리액	장	점	단	점
평 막	• 내압성이 좋고 고점도액의 처리에 적합하다. • 유로가 확보되어 있으므로 불용물질의 존재하에서도 처리가 가능하다. • 막교환이 용이하다. • 막의 교환비용이 적게 든다.	• 설비비가 비싸다.		
관 상 막	• 내압성이 좋고 고점도액의 처리에 적합하다. • 유로가 넓고 불용물질의 존재하에도 처리가 가능하다. • 막의 교환비용이 적게 든다.	• 설비비가 비싸다. • 막교환이 불편하다.		
Spiral상막	• 내압성이 좋다. • 단위 체적당 막면적이 넓다.	• 유로가 좁고 불용물질의 존재하에서는 처리하기가 어렵다. • 막의 교환비용이 비싸다.		
중공 사 막	• 단위체적당 막면적이 크다. • 세척하기가 용이하다. • 설비비가 적게 든다.	• 내압성이 나쁘다. • 막의 교환비용이 비싸다. • 불용물질의 존재하에서는 처리가 불가능하다.		

다. module의 종류로는 plate type, hollow fiber type, tube type, spiral type 등 여러가지가 있으며 각각의 용도에 맞는 module을 사용하여야 한다. 각종 한외여과 module의 장단점을 Table 2에서 설명하였다.

ㄹ) 사용에 적합한 막system을 선택할 것; 내열성, 내약품성등 사용목적에 적합한 막 system으로 설계되어져야 한다.

막투과현상

한외여과막을 사용하여 여러가지 크기의 분자를 농도, 온도, 압력등을 변화시키면서 조작하면 여러 결과를 얻을 수 있는데 이러한 현상을 체계화하여 설명하고자 한다.

농축배율과 저지율 막표면상의 액의 농도를 C_F , 투과액의 농도를 C_P 라고 할 때 관측되어지는 저지율 R_0 는 (1)식과 같이 표시할 수 있다.

$$R_0 = 1 - C_P/C_F \quad (1)$$

회분식으로 분리농축하는 경우에는 시간에 따

라 투과액의 농도가 계속 진행하므로 평균적인 C_F 값이 얻어지지 않는다. 따라서 정확한 값을 구하려면 투과액에 고압을 걸어 농도가 정상상태로 되었을 때 측정하여야 한다.

일반적으로 한외여과막에 의해 투과되는 용질을 다음과 같이 3 가지 부류로 분류할 수 있다.

- (A) ; 100% 저지되는 분자
- (B) ; 저지율이 $100\% > R_o > 0\%$ 인 분자
- (C) ; 0% 저지되는 분자

투과액의 용적이 V_F 에서 V_F 로 감소될 때 (A)종 분자의 초기농도를 C_{FAi} , V_F 일때 농도를 C_{FA} 라고 하면

$$C_{FA} = \frac{V_{Fi} C_{FAi}}{V_F} = X C_{FAi} \quad (2)$$

이 되며 X 는 농축배율 (V_{Fi}/V_F)이다. (C)종 분자는 막을 자유로이 통과하므로 (3)식으로 놓을 수 있다.

$$C_{FC} = C_{FCi} = \text{const} \quad (3)$$

여기서 C_{FCi} , C_{FC} 는 초기 및 나중의 (C)종 분자의 농도이다. (A) 및 (B)종 분자의 경우는 (2), (3)식에 의해 농도와 용적의 관계가 쉽게 구해진다. 그러나 일반적으로는 (B)종 분자가 포함되어 있는 경우가 대부분이며 이러한 관계식을 구하기가 어렵다. (B)종 분자의 경우 $V_{Fi} - V_F = V_P$ 로 정의하고 (B)종의 초기존재량을 $C_{FBi} V_{Fi} = S_{FBi}$, 빠져나온 용질의 양을 S_{PB} 라하면 (4)식이 성립한다⁵.

$$S_{PB} = S_{FBi} \left[1 - \left(1 - \frac{V_P}{V_{Fi}} \right)^{1-R_o} \right] \quad (4)$$

일반적으로 (A)종의 분자군과 (B)종의 분자군의 분리가 요구되어지며 (4)식을 변형하여 농축액 V_F 중에서의 (B)종의 분자군의 농도 C_{FB} , (B)종의 분자군의 용질의 양 S_{FB} 를 구할 수 있다.

$$\frac{C_{FB}}{C_{FBi}} = (X)^{R_o} \quad (5)$$

$$\frac{S_{FB}}{S_{FBi}} = \left(\frac{1}{X} \right)^{1-R_o} \quad (6)$$

Fig. 3과 Fig. 4에는 각종 R_o 에서의 X 와 C_{FB}/C_{FBi} , 및 S_{FB}/S_{FBi} 의 관계를 표시하였다. 이러한 도표를 이용하면 어느정도 농축하면 어느정도의 조성비가 되는지 쉽게 구할 수 있다.

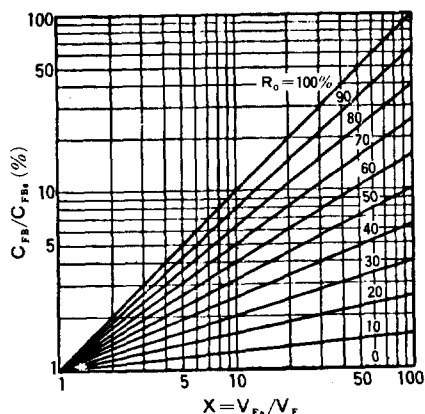


Fig. 3. Concentrations and concentrating ratios of (B) group molecules.

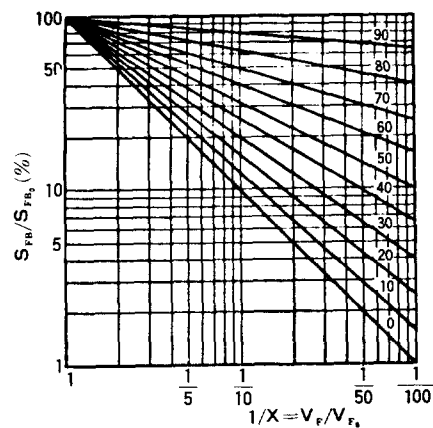
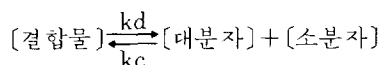


Fig. 4. Quantities and concentrating ratios of (B) group molecules.

용질의 분리 한외여과법은 농축과 불순물소 분자의 제거에 사용되어지고 있으며 제거하려는 물질은 대부분 (C)종의 분자들이라고 생각할 수 있다. 그러나 대분자와 소분자, 특히 이온을 가지는 용질끼리는 서로 상호작용을 하여 결합(binding)하는 경우가 많다⁶. 결합평형은 다음과 같이



mol농도평형을 이루고 있다. 소분자물질이 위의 평형농도보다 매우 큰 농도로 존재하면 그 과잉분은 막처리조작중 (C)종의 용질로서 거동한다. 소분자농도가 작게 되어 평형농도에 가까워지면 위의 반응의 해리 및 결합속도상수 kd , kc 의 크

기가 문제가 된다. 먼저 결합상태에 존재하고 있는 소분자물질의 양과 제거하려는 소분자의 양과 속도상수와의 관계에 의해 회분법이 좋은가 정용 연속법이 좋은가를 결정할 수 있다.

제거하려는 소분자가 (C)종의 용질이라고 생각되는 범위의 농도에서는 X배의 회분농축에 의해 (C)종 용질의 거동을 표시하는 소분자는 $1/X$ 로 감소한다. 따라서 농축, 희석을 7회 반복하면 소분자는 $(1/X)^n$ 이 된다. 예를 들면 10배 농축하고 희석하는 조작을 반복하면 소분자는 $1/100$ 이 된다. 그러나 이와 같은 양으로 감소하면 소분자물질과 대분자물질이 결합하여 문제가 된다.

따라서 결합할 가능성이 있는 것은 회분식방법을 사용하지 못하고 정용연속여과법(diafiltration)을 사용하여야 한다. 이 방법은 Blatt⁷등에 의해 고안되었으며 일정용적하에서 대분자물질로부터 소분자물질을 제거하는 방법으로서 Fig.5에 나타내었다.

즉, 액량을 일정하게 유지하기 위하여 투과된 액량만큼 물 또는 완충액을 첨가해 가는 방법으로서 소분자물질은 시간에 따라 감소하지만 대분자물질의 농도는 일정하게 조작된다. 따라서 결합을 일으켜도 소분자물질의 농도가 감소하기 때문에 결합평형이 시간에 따라 점차 제거된다. 이러한 경우 소분자물질의 농도는

$$\frac{C_c}{C_{c_0}} = \exp\left(-\frac{W}{V_{F_0}}\right) \quad (7)$$

여기서 W는 첨가한 세정수의 양이다. Fig.6은 C_c/C_{c_0} 와 W/V_{F_0} 의 관계를 나타낸것이다. 이 도표를 사용하면 어느 정도의 세정수를 사용하였을 때 원하는 탈염률에 도달할 수 있는지 예상할 수 있다.

(B)종 분자와 같이 부분적으로 저지되어지는 화학종의 경우에는 (7)식대신에 (8)식을 사용할 수 있다.

$$\frac{C_B}{C_{B_0}} = \exp\left[-\frac{W}{V_{F_0}} (1 - R_0)\right] \quad (8)$$

사용하는 세정수량은 Fig.6에서 구한 W/V_{F_0} 를 $(1 - R_0)$ 로 나눈 값을 사용하면 된다.

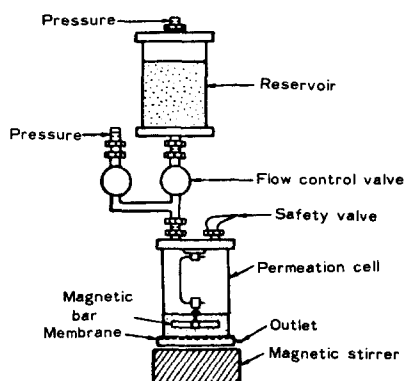


Fig.5. Diafiltration apparatus.

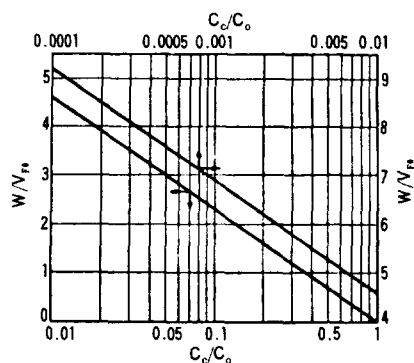


Fig.6. Relationship between concentration and quantity of permeated solution when the small molecules are filtrated continuously.

결합평형은 대분자물질의 농도, pH 및 이온강도등과 밀접한 관계가 있다. 또, 반대로 염석등에서와 같이 소분자물질은 용액내에서 대분자물질의 존재상황에 변화를 준다. 예를 들면 micelle을 형성하고 있는 colloid에서는 염의 존재에 따라 임계 micelle농도(c. m. c)가 변화되며 micelle의 회합수도 변화된다. 따라서 소분자물질의 제거가 진행됨에 따라서 micelle로 되어있지 않은 분자의 투과농도가 변화되기도 하고 투과속도가 변화되기도 한다⁸. 이러한 현상은 속도론에도 관계하는 매우 복잡한 현상으로서 한외여과법과 같은 분리조작에서는 종종 볼 수 있는 문제점이다.

농도분극현상 한외여과막의 조작은 보통 "cake formation"^{9,10}에 의해 영향을 받는다. 한

외여과에 의해 분리조작을 행할 때 solvent와 소분자물 질은 막을 통과되어 나가고 대분자물 질은 저지된다. 그런데 용액내에서 대분자의 diffusivity가 작기 때문에 membrane 벽면에 축적되어 농도분극 (concentration polarization)을 나타낸다. 농도분극이 과다해지면 solution이 gel화되며 이러한 gel-layer는 Fig. 7과 같이 막표면에 secondary membrane을 형성한다. 이러한 secondary membrane의 형성에 의해 flux는 감소하게 되며 막의 분화분자량이나 저지율등이 변화되기도 한다⁹.

한외여과법에서는 용질에 단백질, 다당류 및 colloid성물질이 존재하는 것이 많다. 이러한 물질은 농도가 높아지면 결정화되지 않고 sol 상태로 부터 gel상태가 된다. 따라서 한외여과법에서는 농도분극이 커지게 되면 막면에 gel-layer가 생기고 이것이 이중막으로 작용한다. 농도가 증가하여 sol이 gel로 변화하는 농도의 한계는 아주 정확하지는 않지만 Blatt¹¹에 의하면 다음과 같다.

- ㄱ) 주쇄가 flexible한 선형수용성고분자..... 2~5 wt%
- ㄴ) 다당류와 같이 주쇄가 flexible하지 않은 분자..... 1 wt%이하
- ㄷ) 단백질, 핵산등 고차구조를 가지는 고분자..... 10~30 wt%
- ㄹ) 직경 1 μm 이하의 안료 및 광물성분산물질..... 5~25 vol%
- ㅁ) polymer latex 50~60 vol%

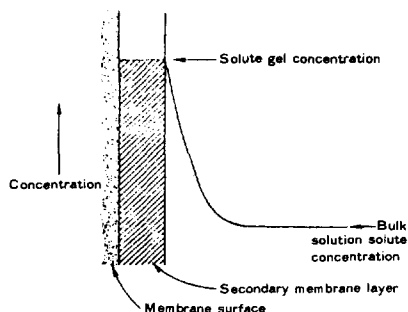


Fig. 7. Schematic representation of the concentration profile of rejected solute at the surface of an ultrafiltration membrane.

막에 의한 분리조작은 막자체의 저항과 gel-layer의 저항에 의해 크게 영향을 받는데 한외과에서는 특히 막표면에 생성하는 농도분극 또는 gel-layer의 저항이 지배적이다. Blatt¹², Wang¹³ 및 Van Oss¹⁴등은 막을 사용하여 단백질을 분리하였으며 gel층의 작용에 대해 설명했다. Blatt는 Amicon사 XM-100막을 사용하여 사람의 혈청 albumin (MW; 69,000)의 저지율이 γ -globulin (MW; 160,000)이 조금만 존재하여도 커다란 변화가 있다고 보고하였다. Wang은 Abcor사 HFA-300막 (cellulose acetate막, MWCO; 55,000)을 사용하여 1 $\mu\text{g/ml}$ 정도의 희박 α -amylase (MW; 48,000)액의 저지율이 0.1~1.7 mg/ml 정도의 β -lactoglobulin (MW; 36,000)의 존재하에서는 어떠한 변화가 있는지 조사하였다. Forbes¹⁵는 gel층의 작용을 pH에 따라 검토하였으며 Pizziconi¹⁶는 gel층이 존재하지 않을 때의 막을 통과하는 분자의 이동식을 기초로 하여 gel-layer가 존재할 때의 투과속도식을 구하였다.

투과속도를 증가시키는 방법 투과속도를 증가시키기 위해서는 다음과 같은 방법을 사용할 수 있다.

ㄱ) 농도분극층의 두께를 작게 하는 방법 농도분극층의 두께를 작게 하기 위해서는 보통 난류 (turbulent flow)를 사용한다. 대부분의 경우 투과속도 J는 관내의 유속의 0.7~1.2승에 비례한다¹⁷. 이러한 지수가 0.5보다 작은 경우에는 액과 막간에 어떠한 작용을 하고 있다고 생각하는 것이 좋다. 유속을 크게 하는 대신에 난류촉진장치를 사용하는 방법이 있다. Hallstrom¹⁸은 UOP사 Fluid Science Div.의 module을 난류촉진장치를 사용하였을 때 투과속도가 두배로 향상되었다고 보고하였다. Fig. 8은 시판되는 module의 난류촉진장치를 나타낸 것이다. 이외에도 Blatt¹⁹에 의한 종류박층유로방식, Lowe²⁰에 의한 막면에서의 흐름방향을 주기적으로 바꿔주는 방식 또, Bixler²¹에 의한 glass bead를 처리액속에 넣어주는 방식등이 있다.

ㄴ) 확산계수 (D)를 크게 해주는 방법 D를

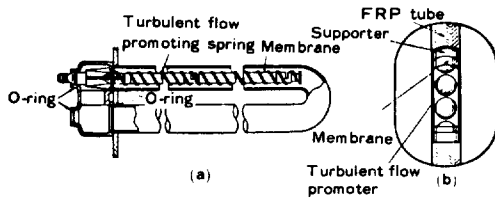


Fig. 8. Turbulent flow promoting apparatus
(a) Raypak Co. (b) Abcor Co.

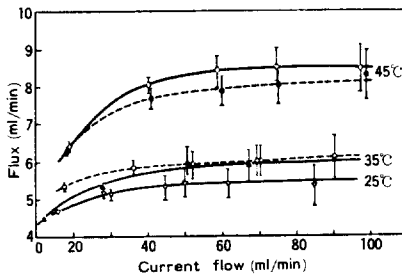


Fig. 9. The effect of temperature on the flux; $\Delta P = 35.1 \text{ kg/cm}^2$, $13 \text{ mm } \phi$ tube, 15% sucrose solution.

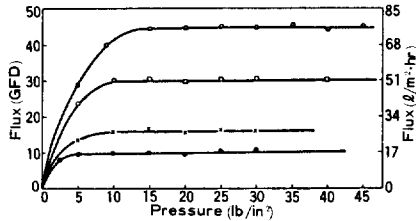


Fig. 10. The effect of pressure on the flux
(○; silicasol(syton2×), □; cheese, ×; paint, ●; colloid solution)

증가시키려면 온도를 높이는 것이 좋다. Monge²²는 15% sucrose 용액의 온도를 25°C에서 35°C, 45°C로 높였을 때 투과속도가 각각 18%, 48% 증가하였다고 보고하였으며 그 결과를 Fig. 9에 표시하였다.

온도를 증가시키면 투과속도가 증가하지만 막 처리조작의 최대 장점이 저온에서도 분리가 가능하여 에너지를 절약할 수 있다는 점이므로 온도를 많이 올리는 것은 문제점을 가지고 있다.

ㄷ) 압력차(ΔP)를 크게하고 삼투압($\Delta \pi$)을 작게하는 방법 ΔP 를 크게 하면 순수한 물의 투 폴리머 제10권 제 7 호 1986년 12월

과속도는 비례하여 증가한다. 그러나 실제로 용질이 존재하는 경우에는 Blatt¹¹, Forbes¹⁵, Goldsmith¹⁰ 등이 보고한 바와 같이 어느 ΔP 이상이 되면 투과속도는 변하지 않는다. Forbes의 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

매우 희박한 농도의 액을 사용하면 처음에는 완전히 농도분극층이 형성되지 않으므로 ΔP 를 증가시키면 투과속도는 증가한다. 그러나 농도분극층이 생길때까지 전투과량을 측정하여 보면 투과액량은 거의 같아지므로 압력을 과잉으로 올리는 것은 의미가 없으며 막의 압밀화가 일어나기도 한다.

한외여과막의 제조

한외여과막의 특징은 이방성구조를 가지는 비대칭막(asymmetric membrane)이라는 점이다. 이방성구조에 의해 높은 투수속도가 얻어지며 막 표면의 활성층에 의해 분화분자량의 특성을 나타낸다. 이러한 비대칭막은 단순히 polymer solution을 얇게 casting하여 용매를 증발시키는 방법으로는 얻어지지 않는다.

이방성막을 제조하려면 우선 균일한 두께로 polymer solution을 casting한 다음 용매의 일부를 증발시키고 gelation medium(보통 물)에서 응고시키는 방법을 많이 사용한다. 용매증발시에는 액막의 계면이 공기와 접촉하여 활성층(active layer, skin layer)이 생성된다. 그래서 용매의 농도, 조성등은 매우 중요한 인자로서 작용한다.

양용매와 빈용매를 어느 조성으로 배합하여 casting한 다음 일정온도에서 증발시키고 응고시키면 이방성막이 얻어진다. 용매의 성분이 많게 되면 다공성막이 얻어지며 용매성분이 적게 되면 pore가 작은 막이 얻어진다. 또, 응고될 때 막과 응고제의 계면에서 2가지의 과정이 동시에 일어나는데 빈용매(응고제)가 casting된 막층에 들어감과 동시에 용매가 밖으로 빠져나와 용매교환이 일어난다. 이러한 과정의 추진력은 활성층에서 각 성분의 화학 potential의 차에 기인한다²³. 이와 같은 조건들을 검토하여 볼 때 막을 제조할 때 여

Table 3. Commercial Ultrafiltration Membranes and Modules, Q=volume flux

Membrane material(a)	Module(b)	Manufacturer	MW cutoff	Q(Lm ⁻² d ⁻¹)	Test conditions
Cellulose 2-acetate(HFA)	S, asym.	Abcor	15000	6000	3.5 bar, 50°C, pH 3-7.5,
	T, in situ, asym.			10000	1ppm Cl ₂
Polyvinylidene fluoride(HFM)	S, asym.	Abcor	10000/20000	7500	3.5 bar, 90°C, pH 2-9,
	T, in situ, asym.			30000	10 ppm Cl ₂ (25°C, pH 0.5-1.3)
Polytetrafluorethylene	F, sym.	Aqua-Chem.	50000	4000	5.6 bar, 100°C, pH 1-14
Co-Polyacrylonitrile(HC-1, HC-5, HI-1)	C, sym.	Asahi Kasei	6000 /13000	1000/4000	3 bar, 50°C, pH 2-10
		Asahi Chemical Ind.			
Polybenzoxazindione, sulfonated	F, asym.	Bayer	300	2000	40 bar, 50°C, pH 2-12
Polyamide-/imide(BM)	C, asym.	Berghof/Nuclepore	2000-50000	100-6000	1.5 bar, 80°C, pH 2-12
Co-Polyacrylonitrile/Vinylpyrrolidone	F, asym.	Daicel	30000	2000	3 bar
Cellulose acetate(800-500)	F, asym.	DDS	6000-65000	2000-7000	5 bar, 50°C, pH 2-8, 0.002% NaOCl
Polysulfone(Gr 8/6/5 P, GS 81 PP sulfonated)	F, asym.	DDS	8000/20000/65000	1000-7000	3 bar, 80°C, pH 0-14, 2% NaOCl
Modacryl polymer	P, asym.	Dorr-Oliver	18000/24000	3000/12000	2 bar, 50°C, pH 2-11.5
Polysulfone	P, asym.	Dorr-Oliver	10000	10000	2 bar, 70°C, pH 2-12
Cellulose acetate(Nadir)	F, T, asym.	Kalle	2000-100000	400-10000	3 bar, 35°C, pH 2-8, 0.002% NaOCl
Polyamide(Nadir)	F, T	Kalle	20000-100000	2000-10000	3 bar, 65°C, pH 2-12
Polysulfone(Nadir)	F, T	Kalle	10000-60000	1000-12000	3 bar, 90°C, pH 1-14, 2% NaOCl
		Membranes exclusively			
Polysulfone(PTUE)	S, asym.	Millipore	80000	2000	5 bar, 32°C, pH 3-11
Polyolefin, hydrophilic	T, asym.	Nitto Electric	20000/100000	-	4 bar, 40°C, pH 2-10
Cellulose acetate	F, W, asym.	Osmonics	1000/20000	1000/6000	3.5 bar, 27°C, pH 2-8
Polysulfone	F, W, asym.	Osmonics	1000/20000	4000/12000	3.5 bar, 93°C, pH 0.5-13
Cellulose acetate(T2-5A)	T, asym.	Paterson Candy	1000/20000		pH 3-6, 30-50°C
Polysulfone(PM)	C, asym.	Romicon/Amicon	2000-50000	1000/14000	1 bar, 75°C, pH 1.5-13
Modacryl polymer(XM/GM)	C, asym.	Romicon/Amicon	50000/80000	12000-15000	1 bar, 50°C, pH 1.5-13
Co-Polyacrylonitrile/Methallyl sulfonate	F(Iris 3042)	Rhône-Poulenc	20000	7000	2 bar, 40°C, pH 1-10
Polysulfone, sulfonated	F, asym. (Iris 3022)	Rhône-Poulenc	20000	15000	2 bar, 80°C, pH 1-13
Carbon/ZrO ₂	T, in situ	S. F. E. C.	50000	-	100°C, pH 1-14
Polybenzimidazolone	T, asym.	Teijin	-	-	60°C, pH 1-12
Polysulfone	T, asym.	Wafilin	5000	8000	3 bar, 95°C, pH 1-12
Polyacrylonitrile	T, asym.	Wafilin	10000	7000	3 bar, 60°C, pH 4-10
Cellulose(CUF)		Western Dynetics	20000	2500	1 bar, 70°C
Polysulfone(PSUF)		Western Dynetics	20000	2500	1 bar, 80°C

(a) The letters and/or numbers after some names signify tradenames or type designations. (b) Abbreviations: F=flat sheet, C=capillary membrane, P=plate, T=tube, and S=spiral-wound module.

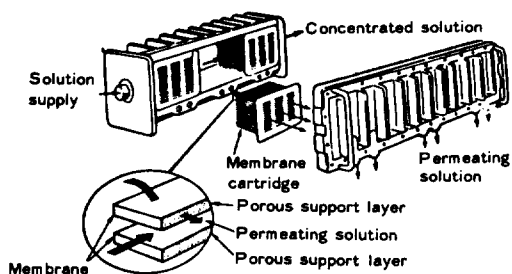


Fig. 13. Structure of membrane module of Dorr Oliver Company; FRP body, membrane area of cartridge is 1.86m^2 .

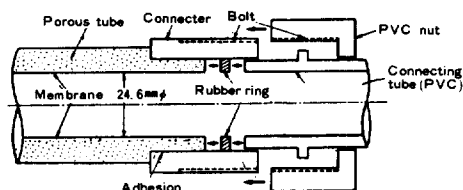


Fig. 14. Section structure of tubular membrane module of Abcor Company.

부르며 넓은 막 표면적을 필요로 하는 경우에는 module을 여러개 연결하여 사용한다. 대표적인 module의 형태는 평판상, 관상, spiral상 및 중공섬유상의 4가지 종류가 있으며 각각의 형태와 특징은 다음과 같다.

ㄱ) 평판막 평판막은 실험용에서부터 공업 용에 이르기까지 널리 사용되고 있는데 평판막은 내압성이 좋고 순환액의 유로가 확보되어 있으므로 불용물이 섞여 있어도 분리조작이 용이하다. 한외여과법에서는 비교적 압력이 낮으므로 polyethylene등을 연화점보다 낮은 온도에서 가압, 소결하여 만든 다공판이나 stainless 소결판을 supporter로 사용한다. 평판막은 plate형 열교환기 type의 cell에 적층시켜 사용하며 Fig. 13에 Dorr-Oliver사에서 제조한 평판막 module의 구조를 나타내었다.

평판막의 장점은 높은 점도의 액 및 불용물질이 많은 액을 처리하기가 용이하며 단점은 비교적 설비비가 비싸다는 점이다.

ㄴ) 관상막 관상막은 내경 1cm 정도, 길이 1~2m 정도의 것이 많이 사용되고 있으며 내압성이 강하고 불용물이 존재하여도 분리가 가능하여 한외여과막으로 적합하다. 지지체는 polyethylene 입자를 연화점 이하에서 소결시켜 다공성판으로 만들거나 유리섬유에 polyester나 epoxy수지를 적당히 함침시켜 다공성판을 만들어 사용한다. 관상막은 내경이 너무 작게 되면 관내의 압력손실이 크게 된다. Fig. 14에는 Abcor사의 관상한외여과막 및 지지체의 단면도를 나타내었다.

또, 관상막의 제조방법은 Loeb²⁸가 고안하였는데 Fig. 15와 같이 관내에 내경보다 약간 작은 원통형추를 달아 이것을 끌어올리면 관내벽에 막이 만들어지며 이것을 물속에서 응고시키면 막이 수축되며 떨어지게 된다. 이것을 지지체에 고정하여 사용한다.

ㄷ) Spiral 상막 Spiral 상막은 단위체적당 막면적을 증가시키기 위하여 중심의 투과액채취관으로부터 반경방향으로 지지체, 막, spacer막, 지지체, 막, spacer순으로 반복하여 감은 형태로서 Fig. 16에 나타내었다. 내열성은 좋지만 유로가 망상의 spacer로 형성되어 있으므로 불용물의 존재에 의해 유로가 막히는 경우가 있으므로 원액을 예비처리하여 사용하여야 한다. spiral 상막은 단위체적당 막면적이 관상막의 3배정도나 되며 수처리에 많이 이용된다.

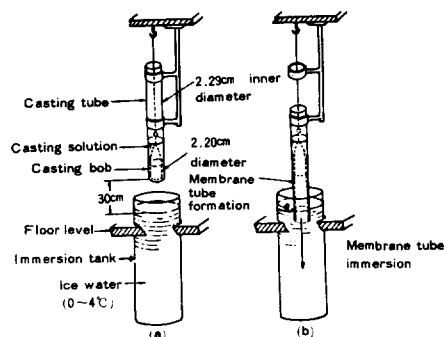


Fig. 15. Gravity-drop technique for making tubular membranes (Loeb, 1966).

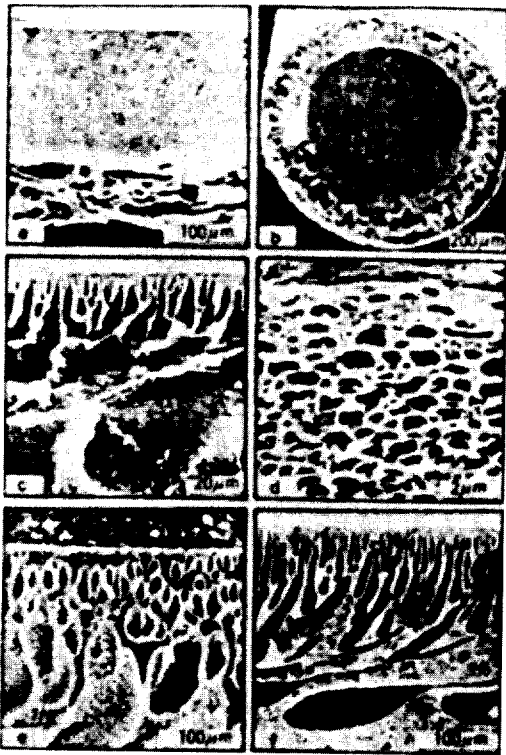


Fig. 11. SEMs of cross-sectional views (with partial top view of active layer) of asymmetric flat sheet (a, c, d, f), capillary (b) and tube membranes (e) fabricated from PS (a-d), modified PVDF (e), and PA (f) possessing only foam-like (a), foam-like and finger (b, c, e, f), and honeycomb (d) structure of the supporting framework. The fingers in the PA membrane (f) are strongly bent. The compatibility of the casting solution with the precipitation bath was good (a, d) and poor (c). Therefore, the asymmetric PS membrane shown in c exhibits large cavities.

러가지 변수가 작용하고 있는 것을 알 수 있으며 이러한 변수와 막특성의 관계를 알아야만 보다 좋은 막을 제조할 수 있다.

한외여과막을 만드는 방법은 Van Oss²⁴와 Michaels^{25,26} 등에 의하여 발전되었으며 Van Oss는 단백질을 저지할 수 있는 막으로서 분화분자량 35,000의 CA-50막과 Bence-Jones 단백질을 저지 (MW: 23,000)와 같은 microglobulin을 저지

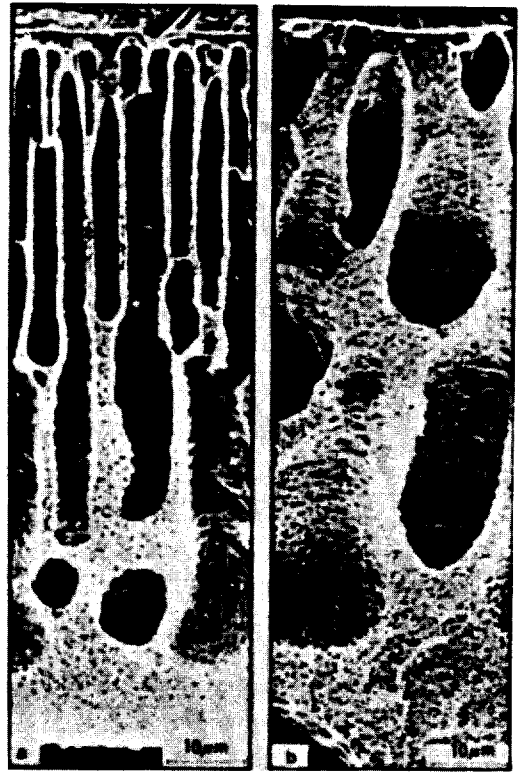


Fig. 12. SEMs of cross-sectional view of a PA (a) and a PS (b) membrane including partial top view of active layer.

할 수 있는 CA-35 막등을 개발하였다. 최근에는 매우 다양한 module을 가지는 한외여과막들이 많이 개발되었으며 시판되고 있는 한외여과막을 Table 3에 나타내었다.

Fig. 11과 Fig. 12에는 polystyrene, polyvinylidene fluoride, polyamide등으로 제조한 비대칭 막의 단면을 시차주사현미경으로 관찰한 것이다. 일반적으로 지지체의 역할을 하는 비대칭막의 아랫부분은 foamlike structure로 되어 있다. 또, 막의 윗부분에는 미세한 구멍으로 되어 있는 skin 층이 존재하고 있는데 이것이 분화분자량의 특성을 나타내는 active layer의 역할을 하고 있다.

한외여과막의 형태와 특징

막의 사용목적에 따라 여러종류의 형태로 가공할 수 있다. 가공되어진 막의 unit를 module이라고

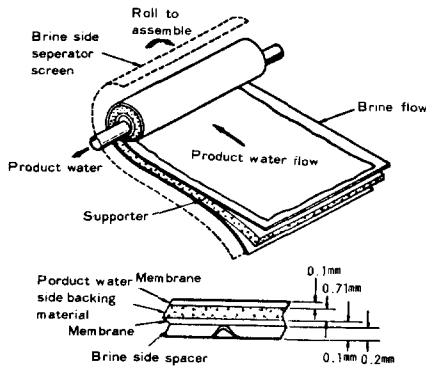


Fig.16. Gulf General Atomic spiral-wound module, unrolled(Schultz and Newby, 1966),

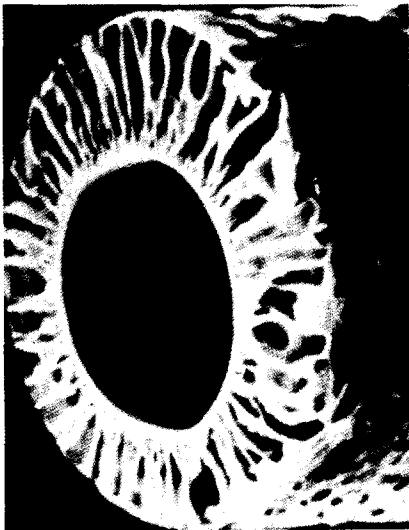


Fig.17. Electron micrograph(200X) of Amicon's Diaflo Hollow Fiber. Ultrafiltration "skin" faces fiber lumen(internal channel). Cylindrical substructure opens progressively outward.

ㄹ) 중공섬유막(hollow fiber membrane) 중공섬유막은 현재 해수담수화, 배수의 3차처리 등에 사용이 기대되어지고 있는 효율높은 막으로서 제조원액을 중공노즐로부터 밀어내어 제조한다. 이것을 수백~수천가닥으로 묶어서 양쪽끝을 epoxy수지로 고정한 후 다관식 열교환기와 같은 형태의 cell에 장치하여 분리조작에 사용한다. 중공섬유막 module은 막표면적이 넓어 효율이 좋으며 폴리머 제10권 제 7 호 1986년 12월

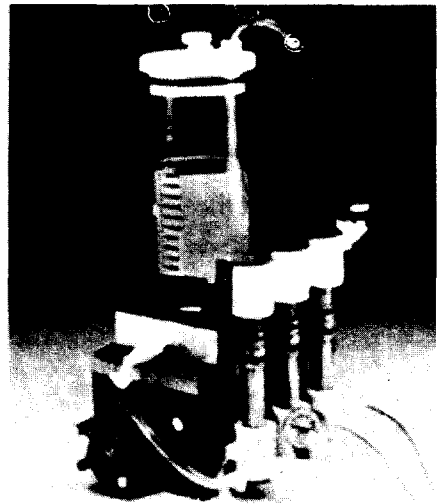


Fig.18. Hollow fiber concentrator(CH2PR, with expansion kits for three cartridges).

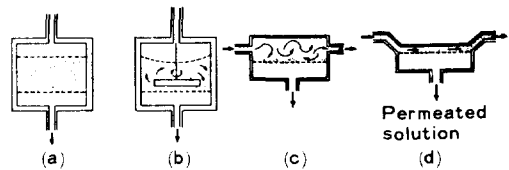


Fig.19. Ultrafiltration apparatus; (a) dead-ended system, (b) stirred system, (c) turbulent flow system, (d) thin-channel system.

막 module의 교환이 간편하다. 또, 설비비가 적게드는 장점이 있다. 그러나 내압성이 약하며 막 module의 교환시 비용이 많이 든다는 단점이 있다. Fig.17, Fig.18은 Amicon사에서 제조한 polysulfone 중공사막의 단면구조와 한외여과장치를 나타낸 것이다.

한외여과장치

한외여과장치는 여러가지 종류가 있는데 Fig.19와 같이 정지형, 교반형, 난류형, 박층류형 등 4가지로 나눌 수 있다.

ㄱ) 정지형(dead-ended system) 이러한 장치에서는 농도분극이 일어나기 쉬우며 gel-layer에 의하여 투과성이 현저하게 저하된다. 따라서 회박용액이나 소량의 액을 처리할때 사용할 수 있다.

ㄴ) 교반형 (stirred system) 막표면상의 농축액을 교반시켜 농도분극을 어느정도 방지할 수 있으며 교반속도에 따라 투과속도는 변화된다. 일반적으로 교반은 magnetic stirrer로 하는 경우가 많으며 진동법등을 사용하기도 한다.

ㄷ) 난류형 (turbulent flow system) 막표면상의 액층이 비교적 두꺼울 때 고속으로 액을 주입하여 난류로 흐르게 하여 농도분극을 방지하는 방법이며 공업적으로도 많이 이용되고 있다.

ㄹ) 박층류형 (thin-channel system) 고속으로 액을 박층내로 주입하는 방법으로 액에 대한 선단력이 가장 강하므로 막표면상의 액의 교환이 빠르고 농도가 진한 경우에도 투과속도가 크다. 일반적으로 장방형의 막에서는 액을 왕복시키는 spacer를, 원판평면막에서는 나선형 spacer를 사용한다.

한외여과는 고분자용질의 농축, 소분자용질의 제거 및 보충, 고분자용질의 분화등에 사용되는데 이러한 경우에 있어서 교반형여과기를 사용하

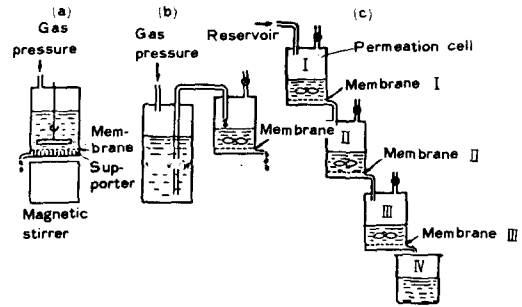


Fig. 20. Ultrafiltration process; (a) general filtration, (b) diafiltration, (c) multi-step filtration.

는 대표적인 실시예를 Fig.20에 나타내었다. (a)는 가장 기본적인 방법으로 여과기에 시료를 넣어 압력을 가하여 여과하는 방법인데 처리액이 소량인 경우에 적합하다. (b)는 reservoir로 부터 액을 보충받는 방법으로 reservoir와 같은 압력을 여과기에 가하면 여과기내의 액량은 항상 일정하다. 이러한 경우 reservoir에는 물, 또는 완충액을 여과기내에는 시료를 넣어 시료중의 소분

Table 4. Applications of Ultrafiltration Membranes

응용분야	응용 예
낙농·수산·축산부문	치즈제조사의 단백질의 회수정제, 우유의 농축에 의한 고단백우유의 제조, 수산가공 폐수로부터 단백질의 회수, 어육단백질의 농축, 육가공폐기물로부터 육단백질의 회수, 돼지혈액으로부터 적혈구의 분리, 혈액중의 albumin과 globulin의 농축정제
식품가공공업	콩으로부터 생리활성물질의 회수, 정제, 콩으로부터 단백질의 회수, 유채단백질의 독소제거와 단백질의 농축, 감자 전분공업배수로부터 유용단백질의 회수, 천연색소의 회수정제, 각종 효소의 회수정제, 액체음료의 청동 및 살균, 감귤류, 사과 pectin액의 농축, 막발효법에 의한 발효 및 효소반응 효율의 향상, 박테리아 세포 및 대사물질의 회수에 의한 발효액의 정제,
의약품공업	와진, 효소, 바이러스, 핵산, 단백질등의 생리활성물질의 농축, 분리, 정제, 호르몬의 정제, 인공혈액의 제조, 다당류의 농축정제, pyrogen의 제거, 무균수의 제조
화학공업	latex의 회수와 농축, colloid silica의 농축유미립자 또는 emulsion의 제거, gelatin의 농축과 정제, PVA의 회수와 무공해화, 가죽처리배수로부터 크롬의 회수 재이용, 염료, 계면활성제의 정제, pulp공업의 폐수처리
섬유·염색가공공업	섬유가공유제의 회수·재이용, 실의 세정액 폐수로부터 라놀린의 회수
철강·기계공업	압연유배수, 수용성 절삭유배수, 동식물가공배수의 처리와 연료화
표면처리	전기도장배수 및 emulsion도료 배수로부터 도료의 회수와 처리, 탈지액으로부터 유분 제거, 콘택트렌즈 연마배수의 처리, 도금액배수로부터 중금속 수산화물의 제거
수처리	오염처리수로부터 현탁물의 제거, colloid 물질의 제거에 의한 용수의 전처리, 하수처리와 맥주제조잡배수의 처리와 재생이용, 병원, 연구소 배수의 처리

자물질을 연속적으로 제거할 수 있다. (c)는 정 용여과를 다단계로 행하는 방법인데 위의 여과 기에 분화분자량이 큰 막을 걸고 아랫방향으로 점차 분화분자량이 작은 막을 걸게되면 일정량의 액을 처리하였을 때 각각의 막에 의하여 분화분자량이 다른 물질을 얻을 수 있다.

한외여과막의 이용

한외여과는 고분자와 저분자와의 분리를 대상으로 하고 있으므로 단백질 및 효소를 취급하고 있는 발효, 제약, 식품관계에 많이 사용되고 있으며 각 분야별로 살펴보면 Table 4와 같다.

단백질의 정제와 농축에의 이용 단백질을 처리하는 경우에는 단백질 분자의 구조 및 형태에 대한 지식이 필요하다. 단백질의 분리정제조작법은 오래전부터 여러가지 방법이 많이 사용되어 왔으며 막처리를 부분적으로 사용하거나 병용하는 경우가 많다. 단백질의 농축방법은 여러가지가 있으나 특수한 경우를 제외하고는 한외여과법이 가장 유리한 수단이 되고 있다. 단백질처리용 한외여과막은 다음과 같은 성질을 가지는 것이 바람직하다.

- ㄱ) 물 및 소분자용질의 투과속도가 빠를 것
 - ㄴ) 충분한 강도와 내구성을 가질 것
 - ㄷ) 분화분자량이 예민할 것
 - ㄹ) 단백질분자와의 용질분자에 대한 흡착성이 거의 없을 것
 - ㅁ) 중성의 성질을 가져서 음이온, 양이온의 투과성이 같을 것
- 시판되고 있는 한외여과용 막은 합성다가전해질복합체, cellulose acetate 및 cellulose 유도체, aromatic polyamide, acrylonitrile-vinyl chloride 공중합체, polyethylene phthalate 등의 합성고분자로 되어 있으며 모두 이방성을 가지는 비대칭막으로 되어 있다. Blatt²⁹는 비대칭막을 이용하여 단백질을 농축하였으며 albumin, α -1-globulin, α -2-globulin, β -globulin, γ -globulin 등의 혈청 단백질을 90%이상의 회수율로 10배이상 농축하였다. 이때 사용한 막은 초기의 고분자전해질복

합체막이며 현재의 cellulose acetate막을 이용하면 회수율이 훨씬 좋아진다. 그 이후 각종 단백질의 농축^{30~34} 및 효소단백질의 농축^{35~39}에 대한 연구가 많이 보고되었다.

한외여과는 단백질용액을 농축하기 위하여 사용되는 경우가 많은데 이외에도 분자량이 다른 단백질의 상호분리에도 사용된다. 그러나 분리도는 그다지 예민하지 않고 전부 완전한 구상분자라 하여도 어느정도 넓은 분자량범위를 가진다. 앞에서 설명한 바와 같이 막여과에 의하여 대소 2종의 분자를 분리할 때는 적어도 5배이상의 차가 나야지만 상호 10% 정도 혼합된 용액을 얻을 수 있다. 그러나 같은 막으로 여러번 반복처리 하든가 같은 막의 여과기를 다수 직렬로 연결하여 여과를 행하면 보다 좋은 분리결과를 얻을 수 있다.

식품제조에의 응용 과즙을 제조하는데 있어서 가열하게 되면 과즙의 신선미가 없어지므로 막처리에 의해 농축하는 것이 좋다. 또, 막처리에 의하면 단맛이 향상되기도 한다.

유럽에서는 요쿠르트, 치즈 및 우유가공품처리 등에 한외여과를 많이 사용하고 있다. 우유는 농축하는 것보다 분유를 첨가하는 것이 가격이 싸게 먹히므로 한외여과의 도입이 늦어지고 있다. 그러나 1980년대에 와서는 일부 유업회사들이 막분리에 의한 제조 process를 사용하여 업체의 주목을 모으고 있다. 우유의 한외여과는 미생물오염을 막기 위해 보통 10°C 이하에서 행하고 있다.

콩으로부터 단백질을 추출하여 인공육을 만드는 것은 이미 공업적으로 개발되었는데 콩단백질을 정제할때 막투과법을 사용하면 매우 흥미있는 효과가 나타난다. 콩의 추출물중에는 사람의 건강에 해를 주는 trypsin-inhibitor가 함유되어 있는데 막처리에 의해 단백질을 농축하면 저분자물질이 제거되므로 독성을 가지는 물질이 제거되고 맛도 좋아진다⁴⁰.

효모는 우수한 단백질원으로서 이것을 원료로 단백질을 채취하려고 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 그러나 효모는 강한 세포벽을 가지고 있으며 이것을 파괴하지 않는한 단백질의 추출은 불

가능하다. 따라서 세포벽을 효소로 용해시키고 단백질을 채취한다⁴¹. 다음에 이것을 한외여과막을 사용하여 농축하면 albumin계 단백질의 수율은 원료단백질 함유량으로부터 계산하여 약 15%, 순도는 70~75%, 핵산함유량이 거의 0%인 우수한 제품이 얻어진다.

연구실적 규모로서 핵산의 연구에도 막이 많이 사용되고 있다. Wimmer⁴², Gillam⁴³ 등은 Dia-plex라는 막을 사용하여 핵산 및 그 관련물질들을 제조하는 방법을 보고하였다. 탄산음료, 청주, 맥주, 액당, 시럽등의 생산공정중 효모, 박테리아 등의 관리에 막여과법이 사용되고 있다⁴⁴. 막을 사용하여 맥주나 청주를 투과시키면 존재하는 효모 및 잡균등을 쉽게 제거할 수 있다. 또, wine의 안정화, mineral water중의 박테리아의 제거에 막투과법이 사용되고 있다. 이외에도 전분공장에서의 폐수처리⁴⁵, 식육공장 폐기물처리⁴⁶ 등 많은 분야에서 한외여과법이 사용되고 있다.

장래의 전망

이상에서 서술한 바와 같이 막을 분리정제에 사용하는 것은 일상적인 공정중의 하나로서 대두되고 있으며 또, 새로운 응용분야가 많이 개발되고 있다. 최근에는 넓은 pH영역에서 사용이 가능하고 고온에서도 견딜 수 있는 막이 개발되고 있다. 특히 우수한 막성능을 가진 polysulfone, polyether sulfone계 막의 개발에 주력을 다하고 있으며 module도 튜브상막으로부터 hollow fiber membrane에 이르기까지 다양하게 개발되고 있다. 막을 사용하는 공정에 있어서는 식품공업, 의약품 개발 및 폐수처리에 이르기까지 수많은 용도로 사용되어질 것이 기대되어진다.

참 고 문 헌

1. C. E. Reid and E. J. Breton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 133 (1959).
2. S. Loeb and S. Sourirajan, *Advances in Chemistry Series No. 38*, 117 (1963).
3. A. S. Michaels and R. Miecka, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1765 (1965).

4. R. W. Baker and H. Strathmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1197 (1970).
5. 橋本光一, 萩原文二, *Chemical Engineering*, **17**, 612 (1972).
6. I. M. Klotz, *Accounts of Chem. Res.*, **7**, 162 (1974).
7. W. F. Blatt and S. M. Robinson, *Anal. Biochem.*, **26**, 151 (1968).
8. G. H. Higginbotham, D. R. Oliver, and S. G. Ward, *Brit. J. Appl. Phys.*, **9**, 372 (1958).
9. R. W. Baker and H. Strathmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1197 (1970).
10. R. L. Goldsmith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **19**, 113 (1971).
11. W. F. Blatt, et al., *Membrane Science and Technology*, p. 55, Plenum Press (1970).
12. W. F. Blatt, et al., *ibid*, p. 73, Plenum Press (1970).
13. T. A. Butterworth, D. I. C. Wang, *Proc. IV. Intern. Fermentation Society, Fermentation Technology Today*, p. 195 (1972).
14. C. J. van Oss, P. M. Pronson, *Membrane Science and Technology*, p. 146, Plenum Press (1970).
15. F. Forbes, *Chem. Eng. London*, Jan., 29 (1972).
16. V. B. Pizziconi, *Master of Science Thesis, Arizona State Univ.*, (1971).
17. P. Harriott, et al., *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 1073 (1965).
18. B. Hallstrom, *Advances in Preconcentration and Dehydration*, London (1973).
19. W. F. Blatt, et al., *Membrane Science and Technology*, p. 58, Plenum Press (1970).
20. E. Lowe and E. L. Durkee, *J. Food. Sci.*, **36**, 31 (1971).
21. H. J. Bixler and G. C. Reppe, *US Pat.*, 3,541,006 (1970).
22. L. E. Monge, B. J. McCoy, and R. L. Merson, *J. Food. Sci.*, **38**, 633 (1973).
23. N. N. Li, *AIChE. J.*, **17**, 459 (1971).
24. C. J. VanOss and P. M. Bronson, *Sepr. Sci.*, **5**, 63 (1970).
25. A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.*, **75**, 32 (1965).
26. A. S. Michaels, et al., *OSW R&D. Progress*, No. 149 (1965).

27. Wolfgang Pusch and Axel Walch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 660 (1982).
28. S. Loeb, et al., US Pat., 3,446,359 (1969).
29. W. F. Blatt, et al., *Science*, **150**, 224 (1965).
30. R. Keller and J. E. Dwyer, *J. Immunol.*, **101**, 192 (1968).
31. R. H. McMenamy and H. M. Davison, *J. Biol. Chem.*, **246**, 4744 (1971).
32. C. D. Forbes and O. D. Ratnoff, *J. Lab. Clin. Med.*, **79**, 113 (1972).
33. J. Amir, J. Pensky, and O. D. Ratnoff, *ibid.* **79**, 106 (1972).
34. J. B. Wittenberg and C. A. Appleby, *J. Biol. Chem.*, **247**, 527 (1972).
35. J. B. Burnett, *ibid.* **246**, 3079 (1971).
36. W. B. Freedberg and J. K. Hardman, *J. Biol. Chem.*, **246**, 1449 (1971).
37. M. M. Jacobs, J. F. Nyc, and D. M. Brown, *ibid.* **246**, 1419 (1971).
38. P. Grippo and C. C. Richardson, *ibid.* **246**, 6867 (1971).
39. I. Kabasawa and C. H. W. Hirs, *ibid.* **247**, 1610 (1972).
40. M. C. Porter and Michaels, *Chemtech*, Oct., 633 (1971).
41. 野村男次, 食品工業, **17**, 33 (1974).
42. E. Wimmer, I. H. Maxwell, and G. M. Tener, *Biochemistry*, **7**, 2623 (1968).
43. I. Gillam, S. Millward, and D. Blem, *Biochemistry*, **6**, 3043 (1967).
44. 田口陽一, 膜分離技術の應用(別冊化學工業), **17**, 121 (1973).
45. W. L. Porter, et al., *Membrane Science and Technology*, p. 222, Plenum Press (1970).
46. M. C. Porter and A. S. Michaels, *Chemtech*, July, 440 (1971).