

결정입자 도포가 제올라이트 막 구조 및 분리성능에 미치는 영향

정현규·정동재·윤미혜·안효성·이용택[†]

충남대학교 화학공학과

(2008년 8월 22일 접수, 2008년 9월 16일 수정, 2008년 9월 16일 채택)

Effect of Crystal Particle Deposition on Morphology of Zeolite Membrane and its Separation Performance

Heon-Kyu Jeong, DongJae Jeong, Mihye Yun, Hyoseong Ahn, and Yongtaek Lee[†]

Department of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University, 220 Gung-dong, Youseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received August 22, 2008, Revised September 16, 2008, Accepted September 16, 2008)

요약: 제올라이트 분리막을 형성시키기 위하여 결정핵으로 작용할 수 있는 동일한 제올라이트 입자들을 다공성 지지체 위에 균일하게 도포하는 기술을 개발하고자 하였다. 제올라이트 입자들을 수용액에 분산시킨 다음 이 수용액을 튜브형 다공성 세라믹 지지체에 일정 유속으로 공급하고, 세라믹 지지체의 반대편에 진공을 유지하여 일부 수용액이 지지체를 통과하면서 동시에 제올라이트 입자들을 지지체 표면에 도포하였다. 수용액 상에 분산된 제올라이트의 농도, 도포시간 그리고 분산 수용액의 공급속도 등이 결정핵 도포량에 미치는 영향을 고찰하였다. 공급유속이 100 mL/min, 도포시간이 4분인 경우 농도가 0.01 wt%에서 0.3 wt%로 증가할수록 도포량이 0.0019 g에서 0.0208 g으로 증가하였다. 농도가 0.01 wt%, 공급유속이 100 mL/min인 경우 도포시간이 1분에서 4분으로 증가하는 경우 도포량이 0.0004 g에서 0.0019 g으로 증가함을 알 수 있었다. 또한 농도가 0.3 wt%이고, 도포시간이 1분일 때 유속이 100 mL/min에서 300 mL/min으로 빨라진 경우 도포량이 0.002 g에서 0.01 g으로 증가함을 알 수 있었다. 그러나 도포량이 증가할수록 제올라이트 분리막을 통한 물과 에탄올의 총 투과속도는 감소함을 확인할 수 있었다.

Abstract: A novel technology for homogeneous deposition of zeolite particles on a porous support was developed so that those particles played a seeding role for the growth of zeolite crystals. After the particles were dispersed in water, the aqueous solution was fed through the bore of a porous tubular support. By keeping the other side of the support in a vacuum, the aqueous solution passed through the pores of the support, leading the particles to be homogeneously deposited on the support. The amount of the deposited particles was investigated by changing the following operating parameters: a particle concentration in the solution, a time for deposition, and the feeding rate of the solution. The amount of the deposited particles increased from 0.0019 g to 0.0208 g as the concentration of the particles was changed from 0.01 wt% to 0.3 wt%, while the feeding rate and the deposition time were kept to 100 mL/min and 4 min, respectively. As the deposition time was varied from 1 min to 4 min, the deposition amount increased from 0.0004 g to 0.0019 g at the typical condition of the rest parameters. Also, it was observed that the deposited weight increased from 0.0029 g to 0.01 g as the feeding rate increased from 100 mL/min to 300 mL/min. However, the total permeance of water and ethanol decreased through the zeolite membrane as the deposited weight increased.

Keywords: seeding, membrane, NaA zeolite, pervaporation

[†]주저자(e-mail : ytleec@cnu.ac.kr)

1. 서 론

휘발성 유기화합물을 분리하는 방법에는 증류, 액체-액체 추출, 탄소흡착과 같은 방법들이 사용된다. 그러나 이와 같은 방법들은 공급농도의 제한 혹은 많은 양의 부산물 생성, 높은 후처리 비용 등의 문제점이 발생될 수 있다. 투과증발 기술은 분리막 사이의 진공 유지에 필요한 동력만을 필요로 하기 때문에 물과 공비점을 형성하는 다양한 화합물을 분리할 수 있다. 투과증발 기술은 특히 공비점을 형성하는 유기 액상 혼합물의 분리에 이용할 경우 공비점과 무관하게 분리막을 통하여 분리할 수 있는 특징이 있다. 에탄올과 물 혼합물의 경우에 에탄올의 농도가 95.6 wt%일 때 물과 공비점을 형성하며 따라서 95.6 wt% 이상 농축 시 불순물인 물과 공비를 형성할 수 있는 제3의 물질을 첨가 공비증류법을 이용하여 물을 분리할 수 있다. 따라서 공비점과 무관하게 물을 분리할 수 있는 분리막을 이용한 투과증발법을 이용할 경우 공비증류법과 비교하면 에너지 절약, 제3의 물질 첨가 배제 등 많은 장점이 있다[1-6].

분리막을 이용한 투과증발법은 에너지 절약형 분리 기술 및 공비혼합물의 분리에 효과적인 기술로 알려져 있다[1,2]. 분리막 재료로서 고분자 복합막보다 열적, 기계적, 화학적 안정성이 우수하며 강한 친수성을 지닌 무기분리막 재료인 A형 제올라이트를 알루미나 튜브의 안쪽 표면에 수열 합성시켜 A형 제올라이트 분리막을 제조하고 이를 이용하여 에탄올과 물의 혼합물로부터 물을 분리하고자 하였다.

제올라이트 분리막의 합성 시 균일한 제올라이트 결정으로 구성된 박막 형성이 필수적이다. 이러한 제올라이트 결정을 다공성 세라믹 지지체 위에서 성장시키기 위하여 동일한 제올라이트 입자를 지지체 위에 분산시키면 이들이 결정 성장핵으로 작용하기 때문에 제올라이트 분리막의 합성이 용이하다[7].

본 연구에서는 제올라이트 입자들을 재현성이 있으며 균일하게 지지체 위에 도포할 수 있는 기술을 개발하고자 하였다. 제올라이트 입자를 수용액에 분산한 다음 이 용액을 다공성 세라믹 지지체 위로 통과시킴으로써 도포를 유도하였다. 이 때 지지체 반대편은 진공 유지함으로써 일부 수용액이 지지체의 기공을 통과하고, 그 결과 통과하지 못한 제올라이트 입자들이 지지체 표면에 도포될 수 있다. 수용액 상의 제올라이트 입자들의 농도, 도포시간, 그리고 수용액의 공급속도 등이 이

렇게 제올라이트의 도포량에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 그 결과로 발생할 수 있는 제올라이트 분리막의 막 구조와 투과증발 성능에 미치는 영향도 함께 관찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

NaA형 제올라이트 분리막의 제조에 사용된 시약과 지지체를 Table 1에 나타내었다. 시약은 별도의 정제 없이 사용하였다.

실험에 사용된 지지체는 USF/Schmacher의 4.7 cm 길이의 α -alumina 튜브(O.D. 10 mm, I.D. 6.75 mm, 기공크기 0.2 μ m, 공극률 33%)를 양끝을 각각 1 cm씩 내부 및 외부에 유약을 이용하여 유리질로 코팅한 후 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 결정핵 도포

4 L의 용기에 증류수를 넣고 4 A 제올라이트 입자들을 분산시키어 각각 0.01 wt%, 0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.3 wt%의 수용액을 만들었다. 이 수용액이 담긴 용기를 교반기에 올려놓은 후 입자들이 침전되지 않도록 유지하였다. 준비된 알루미나 튜브의 질량을 측정 후 Fig. 1과 같은 결정핵 도포 실험장치의 모듈에 장착시킨다. 펌프를 이용하여 제올라이트 입자가 분산된 수용액을 알루미나 튜브가 설치되어 있는 모듈로 공급한다. 제올라이트 입자 농도가 유속에 영향을 끼치지 않게 하기 위하여 실험 전에 각각의 유속을 확인하였다. 펌프를 가동한 다음 모듈에 진공을 걸어 모듈 내부의 압력을 20 torr로 유지한다. 일정 시간이 흐른 후 결정핵이 도포된 알루미나 튜브를 회수하여 40°C의 진공건조기에서 이틀간 건조한 다음 질량을 측정하였다.

2.2.2. NaA형 제올라이트 합성

NaA형 제올라이트는 다음과 같은 과정에 의해 이루어지며, 사용된 원료의 조성 비율은 1 Si : 1 Al : 4 Na : 60 H₂O로 유지하였다. 마그네틱 교반기로 교반시키며 물의 온도가 25°C로 유지된 비이커에 sodium silicate solution을 일정량 서서히 넣어 주고, 물의 온도가 60°C로 유지된 삼각플라스크에 NaAlO₂를 미리 준비된 양만큼 넣은 후 충분한 혼합이 이루어지도록 30분간 교반시

Table 1. Chemicals and Supports for Synthesis of Zeolite Membrane

Chemical	Specification	Manufacturer	usage
Sodium silicate solution	37.25% SiO ₂ 17.18% Na ₂ O	Samchun (Korea)	Si source
NaOH	EP grade	Daejung (Korea)	Na source
NaAlO ₂	Al/NaOH = 0.79	Wako pure chemical industries, Ltd (Japan)	Na, Al source
water	HPLC grade	Samchun (Korea)	water source
α -alumina tube	O.D. 10 mm I.D. 7 mm pore size 0.2 μ m porosity 33%	USF/Schumacher (U.S.A.)	support
IN1001		Duncan (U.S.A.)	glazing agent
Ethyl Alcohol	99.9%	Samchun (Korea)	
Molecular sieve	4 A powder (< 5 μ m)	Aldrich (U.S.A.)	seed crystal

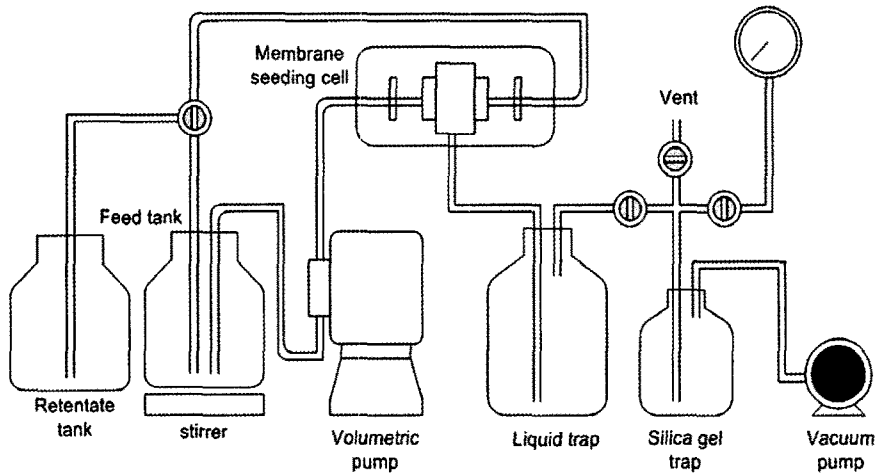


Fig. 1. A schematic of particle deposition device.

킨다. 비이커와 삼각플라스크에 각각 일정량의 NaOH 을 넣고 30분간 교반한다. 이렇게 준비된 비이커의 용액을 삼각플라스크에 서서히 넣어 주면서 교반시킨다. 혼합된 용액을 70°C를 유지하면서 1시간 동안 혼합한다. 용액 제조 과정이 끝난 후 지지체인 알루미나 튜브의 안쪽에 준비된 NaA 제올라이트 합성용 용액을 마이크로 피펫을 이용하여 서서히 주입한다. 이때 내부에 기포가 생기지 않도록 주의해야 하며, 튜브 벽으로 흘러내리지 않도록 주의한다. 튜브를 고압 반응기(auto-clave) 내에 넣고 고압 반응기를 결합한 후 미리 90°C로 예열된 건조로에 고압 반응기를 넣고 6시간 동안 합성한다. 세척 과정을 거친 후 위 과정을 튜브의 상하 방향을 바꾸어 다시 한 번 반복한다.

2.2.3. 투과 증발 실험

합성된 제올라이트 분리막을 사용하여 투과 증발 실험을 실시한다. 투과 증발 실험은 EtOH/물의 이성분계 혼합물에 대하여 다음과 같은 과정에 의해 수행된다. 제올라이트 분리막을 Fig. 2와 같은 투과 증발 장치에 장착하고 좌우 관을 연결한다. 액체 질소 트랩을 분리하여 무게를 측정하고 기록한다. 그리고 액체 질소 트랩을 다시 결합한 후 Fig. 2의 진공 밸브 4를 제외한 모든 진공 밸브를 개방한다. 준비된 공급액을 탱크에 주입한다. 이때 용액 내 물질의 증발을 방지하기 위하여 탱크 상부에 공간이 생기지 않도록 주의하며, 펌프를 잠시 가동하여 투과 증발 장치 내의 액체 관에 공급액이 채워지도록 한 후 탱크를 다시 공급액으로 채운다. 액체 질소 용기에 액체 질소를 담아 트랩에 장착한다. 5 torr 이하

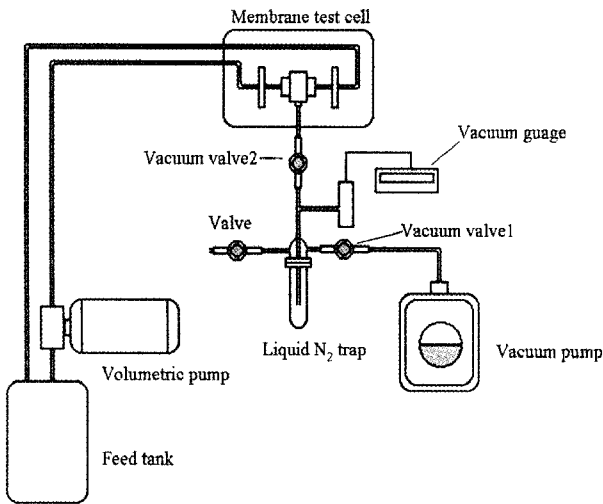


Fig. 2. A schematic of pervaporation apparatus.

로 진공이 유지될 수 있도록 진공 펌프를 가동한다. 진공 상태가 5 torr 이하로 유지되면 진공 펌프 가동을 중단하고 모든 진공 밸브를 잠근다. 1시간 후 액체 질소 트랩을 분리하여 무게를 측정한다. 무게 측정 후 트랩 내부의 투과물을 분석한다[8-11].

2.2.4. 농도 분석

EtOH의 농도 분석은 GC (M600D, YoungLin, Korea)를 사용하였으며, PORAPAK Q (80/100 mesh, Hewlett Packard, U.S.A.) 충전 칼럼을 사용하여 불꽃이온화 검출기(FID, flame ionization detector)로 분석하였다. 정량 주입을 위해 chaney adapter를 시린지에 장착하여 사용하였으며, 이동상으로 사용한 질소의 유속은 30 mL/min을 사용하였고, 오븐의 온도는 150°C로 유지하였다. 주입기의 온도는 200°C, 검출기의 온도는 250

°C로 고정하여 사용하였다[8,9].

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정핵 도포 실험 결과

3.1.1. 제올라이트 4A 결정핵 크기 분포 분석

Fig. 3에 제올라이트 4A 결정핵 도포 실험을 하기 전에 Aldrich로부터 구입한 분말의 크기를 레이저 회절입도 분석기(Laser scattering particle size analyzer, Sympatec GmbH (독일), 모델 : HELOS/RODOS)로 측정된 제올라이트 입자크기 분포를 나타내었다. 평균 입자 크기가 3.04 μm임을 알 수 있다. 따라서 본 실험에 사용된 제올라이트 4A 결정핵의 밀도가 0.480554 g/cm³임을 감안하면 단일층으로 도포되는 경우 대략 0.19 mg/cm²의 도포량이 필요함을 알 수 있다.

3.1.2. 결정핵 도포에 대한 제올라이트 입자 분산액의 유속, 농도 및 시간의 영향

결정핵을 도포하는데 있어서 기존의 손으로 직접 하는 방법 대신 신뢰성 및 재현성을 확보하기 위하여 Fig. 1과 같이 제작한 장치를 사용하여 실험 시간 및 그 혼합액의 농도와 장치 안을 흐를 때의 유속을 각각 변화하며 실험 하였다.

Fig. 4에 실험 시간을 1분에서 4분으로 증가할 경우 변수로서 수용액 내 입자 농도를 0.01 wt%에서 0.30 wt%로 변화시키며 도포된 결정핵의 무게를 측정한 결과를 나타내었다. 농도가 낮은 상태에서는 시간을 길게 하여도 도포되는 결정핵 양은 크게 증가하지 않음을 알 수 있다. 하지만 농도가 높을수록 시간에 따른 결정핵

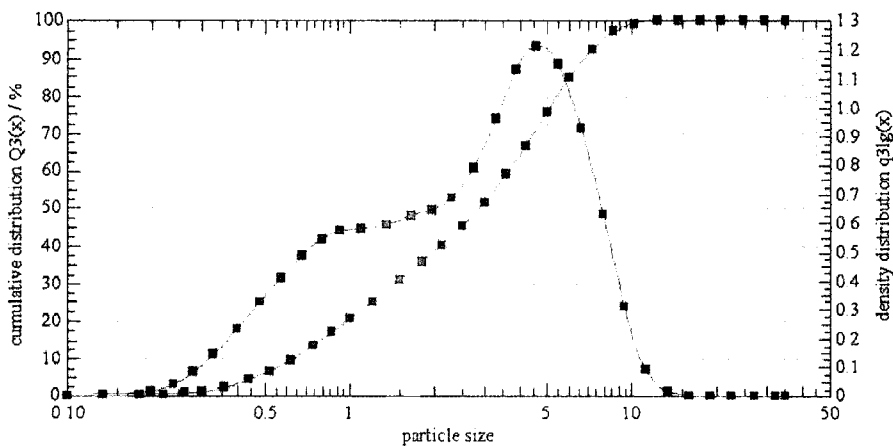


Fig. 3. Particle size distribution of zeolite 4 A powder.

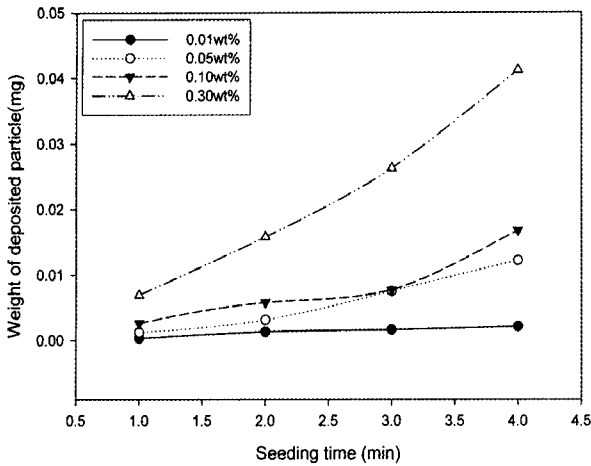


Fig. 4. Weight of deposited particle vs. seeding time with 4 different concentrations of particle (flow rate = 200 mL/min).

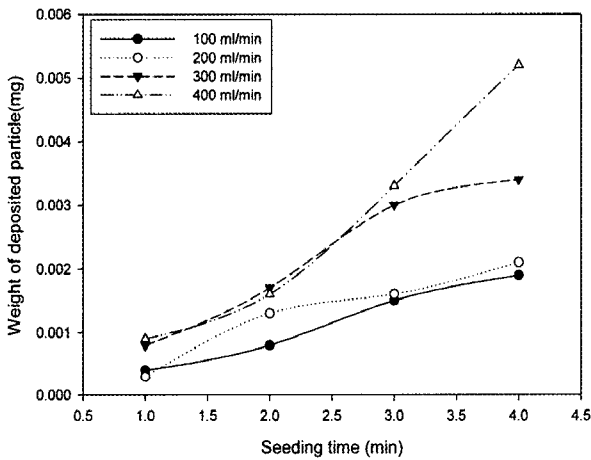
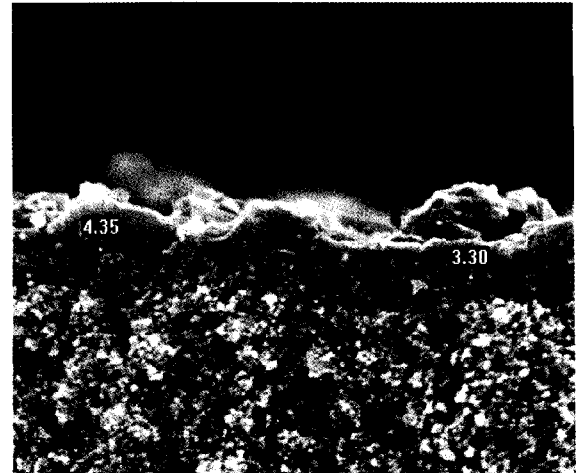
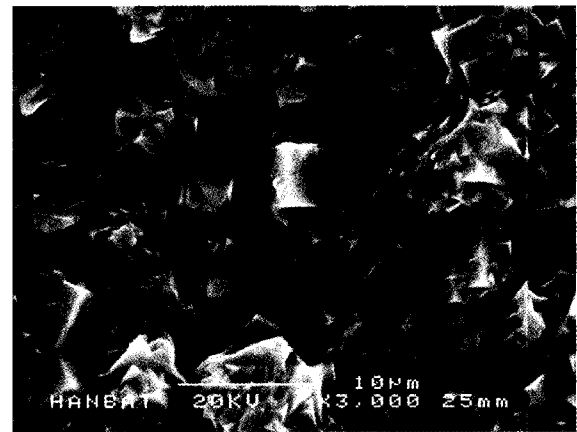


Fig. 5. Weight of deposited particle vs. seeding time with 4 different flow rates of particle (concentration = 0.01 wt%).

의 도포량이 급격히 많아지는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 튜브 위에 결정핵을 도포하는데 있어서 목표로 하는 결정핵의 도포량을 조절하는데 중요한 자료로 활용될 수 있을 것으로 생각된다. Fig. 5는 실험 시간을 1분에서 4분까지 늘려가면서 혼탁액이 장치 내에서 흐르는 유속을 100 mL/min에서 400 mL/min으로 변화시키며 얻은 도포량 변화를 나타낸 것이다. 시간이 길어지고 유속이 빨라지면서 결정핵 도포의 양 또한 많아졌다. 따라서 원하는 제올라이트 입자들의 도포량을 얻기 위해서는 적절한 농도, 유속, 도포시간을 조합하여 선택하여야 할 것으로 판단된다.



(a) Cross-sectional view

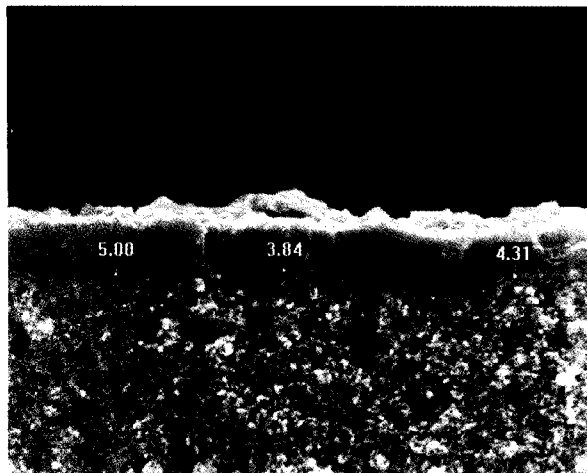


(b) Top view

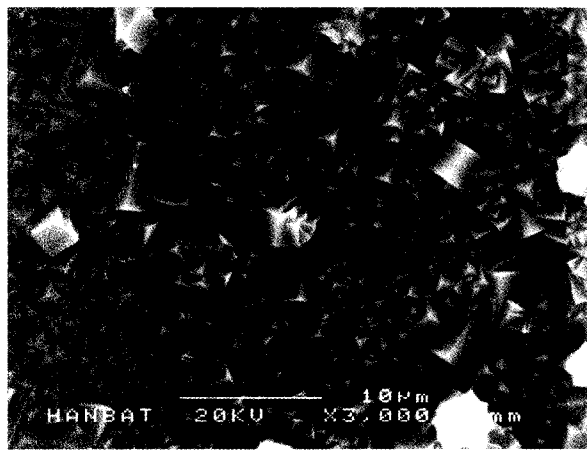
Fig. 6. SEM images of NaA zeolite membrane (0.09 mg/cm²).

3.2. 제올라이트 분리막의 형태학적 특성

Fig. 6에서 Fig. 9는 결정핵의 도포량을 각각 0.09 mg/cm², 0.23 mg/cm², 0.44 mg/cm², 1.40 mg/cm²으로 도포한 후 제조된 제올라이트 분리막들의 표면과 측면을 관찰한 SEM 사진들이다. 결정핵이 도포된 후 합성을 하여 만들어진 제올라이트 분리막의 표면을 보면 0.23 mg/cm² 도포된 경우 그 높이가 거의 4 μm에서 5 μm이고, 도포량이 많았던 분리막은 16.8 μm, 20 μm으로 그 높이가 거의 일정하다. 하지만 0.09 mg/cm²으로 도포된 분리막은 표면이 일정하지 못하다. 이는 앞에서 언급한 것과 같이 결정핵의 평균 입자사이즈는 3.04 μm인 것을 감안한다면 Fig. 7는 거의 단일층으로 도포된 것으로 사료되며, Fig. 6은 단일층보다 적게 도포된 것으로 판단된다. 단일층보다 두껍게 도포된 분리막에서는 균열이나 결함을 쉽게 발견할 수 있으며 그 크기가 큰 것을 확인 할 수 있다. 이로써 결정핵 도포량의



(a) Cross-sectional view



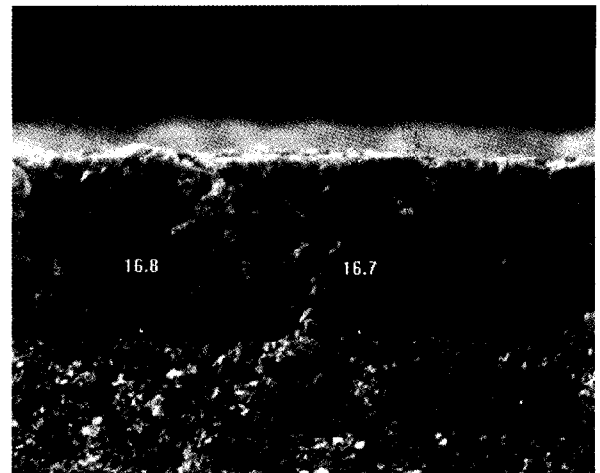
(b) Top view

Fig. 7. SEM images of NaA zeolite membrane (0.23 mg/cm^2).

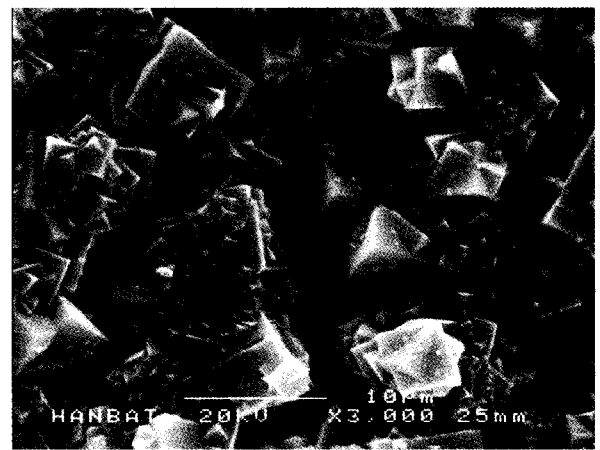
정도가 분리막의 표면 상태를 결정한다고 볼 수 있다.

3.3. 물/에탄올 투과증발 투과도와 선택도

물/에탄올 혼합물에 대한 제올라이트 분리막 투과증발 실험 결과 0.23 mg/cm^2 이 도포되어 $4 \mu\text{m}$ 에서 $5 \mu\text{m}$ 두께로 합성된 제올라이트 분리막의 투과도는 $0.488 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 이었고, 가장 적게 0.09 mg/cm^2 으로 도포된 분리막의 투과도가 $0.601 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 로써 가장 좋은 투과도를 보여주었다. 또한 $16.8 \mu\text{m}$ 과 $20 \mu\text{m}$ 로 합성된 분리막의 투과도는 각각 $0.286 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 와 $0.218 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 임을 관찰할 수 있었다. 이는 도포된 결정핵의 양이 많아지면 결정성장 합성을 통해 만들어진 분리막의 합성두께 또한 두꺼워짐을 알 수 있었다. 따라서 물이 투과하여 지나가는데 그만큼 투과 시간 또한 오래 걸릴 것으로 예상된다. 결과적으로 분리막의 총 투과도는 결정핵 도포량이 증가할수록 감소하였으며 이러한 결과를 Fig. 10에



(a) Cross-sectional view

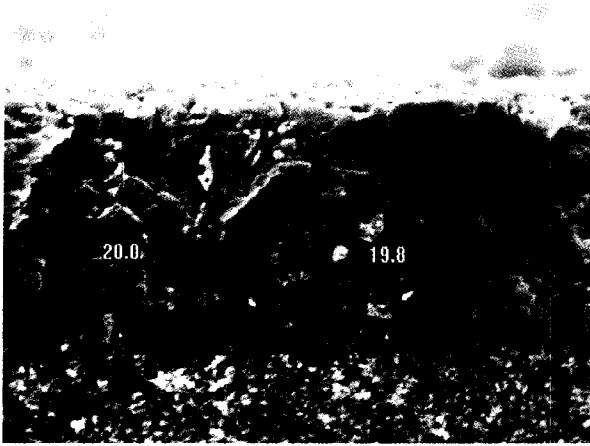


(b) Top view

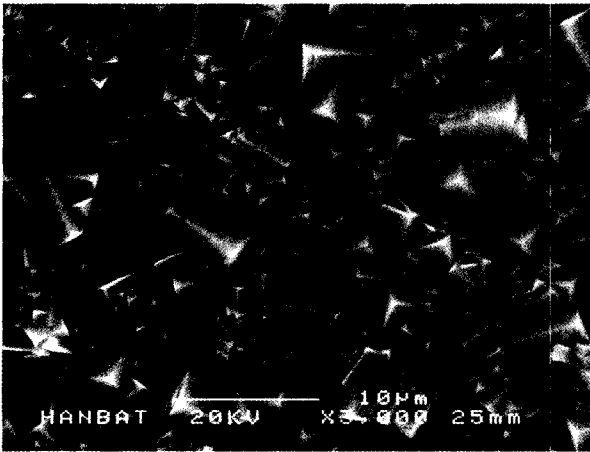
Fig. 8. SEM images of NaA zeolite membrane (0.44 mg/cm^2).

나타내었다.

단일층에 가까운 도포를 한 뒤 합성한 분리막의 투과도를 비교한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 손으로 입자를 도포하여 합성한 제올라이트 분리막을 통한 선택도로서 9,340을 얻을 수 있었다. 동일한 합성용액을 사용하고 결정핵 도포장치를 이용하여 입자를 도포하는 경우 이론상 필요한 단일층을 도포하기 위한 양보다 적은 0.05 mg/cm^2 으로 도포된 분리막을 통한 선택도는 10,060이었으며, 보다 단일층으로의 도포에 가까운 0.12 mg/cm^2 으로 도포된 분리막은 11,100으로서 0.05 mg/cm^2 으로 도포된 분리막보다 더 높은 선택도를 나타냄을 알 수 있었다. 하지만 0.48 mg/cm^2 으로 도포된 경우는 선택도가 1,130으로 성능이 좋지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 언급하였듯이 균열이나 결함이 쉽고 보다 크게 생성되기 때문인 것으로 판단된다.



(a) Cross-sectional view



(b) Top view

Fig. 9. SEM images of NaA zeolite membrane (1.40 mg/cm²).

4. 결 론

1) 제올라이트 분말이 분산된 수용액 내의 제올라이트 농도가 0.01 wt%와 같이 낮은 상태이며 공급 유속을 100 mL/min로 유지하며 도포 시간을 1분에서 4분으로 증가하는 경우에 도포되는 결정핵 양의 증가량이 0.0004 g에서 0.0019 g으로 증가함을 알 수 있었다.

2) 같은 유속 하에서 농도가 0.01 wt%에서 0.3 wt%로 증가할수록 시간에 따른 결정핵의 도포량이 급격히 증가하였다. 도포시간이 4분일 경우, 도포량은 0.0019 g에서 0.0208 g으로 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다.

3) 농도가 0.3 wt%이고, 도포시간이 1분일 때, 유속이 100 mL/min에서 400 mL/min으로 빨라지면서 결정핵 도포의 양이 0.0020 g에서 0.0100 g으로 증가한다는 것을 알 수 있었다. 따라서, 적절한 도포량을 얻기 위하여 속도, 도포시간, 그리고 유속을 조절하여야 할 것으

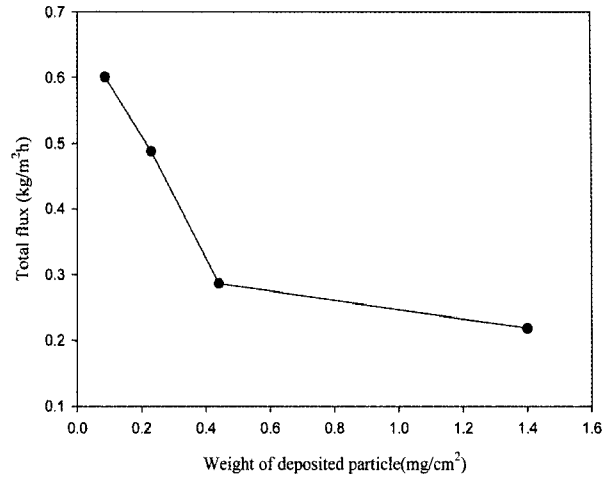


Fig. 10. Total flux through NaA zeolite membrane for water/ethanol pervaporation.

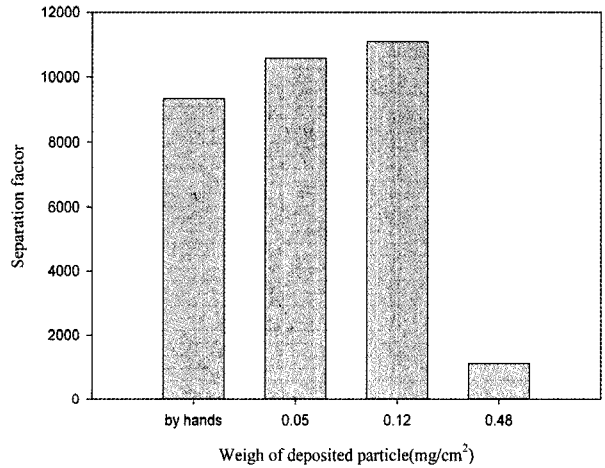


Fig. 11. Separation factor through NaA zeolite membrane for water/ethanol pervaporation.

로 사료된다.

4) 결정핵 도포량에 따라 분리막의 표면 상태가 바뀔 수 관찰할 수 있었다. 결정핵의 도포량이 단일층으로 얇게 도포된 경우 결정핵이 두껍게 도포된 상태로 수열 합성하여 제조한 분리막보다 분리 성능이 좋았다. 하지만 단일층에 필요한 양보다 적게 도포된 경우는 투과도는 좋으나 선택도가 좋지 않음을 알 수 있었다. 따라서 결정핵의 도포정도는 단일층으로 도포하는 것이 가장 이상적인 제올라이트 분리막을 만들 수 있다고 사료된다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단의 신재생 에너지 기술 개발 사업(과제번호: 2006-N-BI-02-P-06-3-010-2007)의 지원

으로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. C. Pereira, C. A. Habert, R. Nobrega, and C. P. Borges, "New insights in the removal of diluted volatile organic compounds from dilute aqueous solution by pervaporation process", *J. Membr. Sci.*, **138**, 227 (1998).
2. D. Hofman, L. Fritz, and D. Paul, "Molecular modelling of pervaporation separation of binary mixtures with polymeric membranes", *J. Membr. Sci.*, **144**, 145 (1998).
3. H. P. Hsieh, R. R. Bhave, and H. L. Fleming, "Microporous alumina membranes", *J. Membr. Sci.*, **39**, 3 (1988).
4. M. B. Patil and T. M. Aminabhavi, "Pervaporation separation of toluene/alcohol mixtures using silicalite zeolite embedded chitosan mixed matrix membranes", *Sep. Purif. Technol.*, **62**, 1 (2008).
5. T. Sano, M. Hasegawa, Y. Kawakami, Y. Kiyozumi, H. Yanagishita, D. Kitamoto, and F. Mizukami, "Potentials of silicate membranes for the separation Alcohol/water mixtures", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1175 (1994).
6. Q. Liu, R. D. Noble, John. L. Falconer, and H. H. Funke, "Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane", *J. Membr. Sci.*, **117**, 163 (1996).
7. Y. J. Fu, C. C. Hu, K. R. Lee, and J. Y. Lai, "Separation of ethanol/water mixtures by pervaporation through zeolite-filled polysulfone membrane containing 3-aminopropyltrimethoxysilane", *Desalination*, **193**, 1 (2006).
8. H. S. Ahn and Y. T. Lee, "Pervaporation of dichlorinated organic compounds through silicalite-1 zeolite membrane", *J. Membr. Sci.*, **279**, 459 (2006).
9. H. S. Ahn, H. R. Lee, and Y. T. Lee, "Pervaporation Characteristics of Water/Ethanol Mixture through Hydrophilic Zeolite Membranes", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 61 (2005).
10. 최호상, 김재홍, 이석기, 박헌휘, "NaA 제올라이트 막에 의한 이소프로필 알코올 수용액의 탈수 분리 특성", *멤브레인*, **12(3)**, 158 (2002).
11. 김건중, 나세중, "다공성 제올라이트 멤브레인의 합성 및 알코올/물 분리에의 응용", *멤브레인*, **9(2)**, 97 (1999).