

## 다공성 폴리슬폰 비대칭막 제조시 에테르형 알코올의 공경형성에 미치는 영향

최용진<sup>†</sup> · 강병철

동의대학교 화학공학과

(2010년 6월 9일 접수, 2010년 6월 18일 수정, 2010년 6월 18일 채택)

### Effect of Ether-Typed Alcohols on Pore Formation in Preparing an Asymmetrically Porous Polysulfone Membrane

Yong-Jin Choi<sup>†</sup> and Byung-Chul Kang

Department of Chemical Engineering, Dong-eui University, 995 Eomgwango, Jin-gu, Busan 614-714, Korea

(Received June 9, 2010, Revised June 18, 2010, Accepted June 18, 2010)

**요약:** 다양한 형태의 Polysulfone 막을 MBR공정에 적용하기 위해 제조하였다. 특히 제조공정에 있어서 여러 형태의 에테르형 알코올을 사용 도프용액에 첨가시킴으로써, 공경크기에 미치는 영향력을 조사하였다. 본 연구에서는 공경의 크기는 첨가된 첨가제의 끓는점에 의한 영향력보다는 그들 자체(첨가된 첨가제)의 분자구조에 의한 확산에 더 큰 영향력을 받고 있음을 보여주었다. 분자적으로 methoxy ( $\text{CH}_3\text{-O-}$ ) < secondary propanol (- $\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$ ) < ethoxy ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$ )의 순으로 공경크기가 커지고 그에 따라 순수투과도 또한 커짐을 보여주었다. 이러한 현상은 첨가된 용매가 분자적으로 ether형 알코올의 bulky한 정도에 따라 공경의 형성이 다른 형태로 나타나고 있음을 보여주고 있다. 본 연구에서는 다양한 형태의 ether형 alcohol를 통하여 바라고자하는 형태(평균 pore size 0.1~0.4  $\mu\text{m}$ )의 MF (microfiltration)막을 제조할 수 있었으며, MBR (membrane bio-reactor)에 적용한 결과 2달 동안 안정되게 운전되었다.

**Abstract:** Various asymmetric Polysulfone membranes were prepared for a MBR process. Ether-typed alcohols (co-solvent) were added into a dope solution in order to control the pore size of membrane, whose effect on water permeability were investigated. Pore size of the prepared membranes were more affected by molecular-structure of co-solvent than by boiling point of theirs. With the increasing order of methoxy ( $\text{CH}_3\text{-O-}$ ) < secondary propanol (- $\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$ ) < ethoxy ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$ ), water permeability of the prepared membrane increased. The phenomenon might attribute to the difference of molecularly steric hinderance of co-solvent (eg, Methoxy propanol, Ethoxy ethanol, Methoxy ethanol) in dope solution during the phase inversion. By the addition of ether typed alcohol into a dope solution, the pore size of MF (microfiltration) could be controlled. Also, Membrane prepared was applied to a MBR process and the system was stably operated for 2 months.

**Keywords:** MBR, ether alcohol, polysulfone membrane, water permeability, steric hinderance

### 1. 서 론

막분리공정은 안정된 처리수질, 설치면적의 최소화, 에너지의 절약형 등의 장점을 살려, 용수재활용 공정을 포함하는 수처리공정의 요소공정으로서 폭넓게 그 활용도를 넓히고 있다. 특히 MBR를 이용한 하폐수의 고도처리공법은 1986년 Cheyran과 Methala에 의해서 처

음으로 생물학적처리에 도입된 이후, 이들의 많은 장점이 입증됨으로써 산업폐수, 생활오수를 포함하는 하폐수의 고도처리에 널리 보급되어지고 있다[1-3]. 이러한 MBR의 구성 요소로는 크게 생물학적 반응조와 막분리조로 이루어져 있으며, 각각의 구성요소는 상호보완작용을 통하여 하폐수의 효율적인 고도처리 및 재활용에 기여하고 있다. 특히 생물학적인 측면에서 막분리조를 결합시킴으로써 얻을 수 있는 장점으로는 1) SS (부유

<sup>†</sup>주저자(e-mail: yjchoi64@deu.ac.kr)

물질; suspended solid)가 100% 제거되어지기 때문에 처리수질이 슬러지 침강성에 전혀 좌우되지 않는다는 점, 2) 슬러지의 체류시간(SRT; sludge retention time)을 충분히 길게 할 수 있으며, 이를 통하여 증식속도가 늦은 미생물(예: 질화세균)의 증식 및 고농도의 유지가 용이한 점, 3) 미생물을 가능한 한 분산상태로 있도록 하여 고농도의 생물반응조를 유지하도록 유도함으로써 전체의 활성도를 높일 수 있다는 점, 4) 생물반응조의 고농도 유지는 내생탈질의 용이성을 유도하여 효과적인 질소제거를 성취할 수 있다는 점, 5) 고분자를질이 분해되지 않은 상태로 유출되지 않도록 제어한다는 점, 6) 비교적 그 크기가 큰 세균이나 바이러스 제거에 기여할 수 있다는 점 등을 열거하고 있다[4,5]. 이처럼 막 분리조의 이용은 생물반응조의 활성도를 보다 상승시킴으로써 양질의 처리수를 얻을 수 있음을 시사하고 있다. 상기 기술한 장점을 보다 효율적으로 살리기 위한 차안점으로는 막반응조의 효율적인 운영조건과 본 공정의 핵심요소인 분리막 성능의 향상을 들 수가 있다. 특히 분리막의 성능은 MBR뿐만 아니라 막분리에 있어서 공정의 효율과 처리능력을 향상시키는 주요인자라 할 수 있으며, 이러한 분리막의 성능을 향상시키기 위한 노력으로는 두 가지의 주안점을 통하여 연구가 진행되어지고 있다. 그 하나는 근본적으로 분리대상 물질의 크기에 따른 분리막의 공경에 의한 배제효과[6], 또 다른 하나는 막의 오염을 줄이기 위한 원재료의 연구 및 모디피케이션으로 집약되어지고 있다[7-9]. 특히 전자는 근본적인 연구의 대상으로서, 본 반응조의 부유물질을 효율적으로 제어하면서, 동시에 처리량의 증대를 꾀할 수 있도록 분리막의 공경을 제어하는 관점으로 연구가 진행되어지고 있다. 이를 제어하는 기술로는 제조방법에 따라서 천차만별의 형태를 가지고 있으며, 이들 중 용매를 이용한 상전이법은 많은 연구가 진행되어왔고 현재 사용화되고 있는 일부 분리막에서도 이 용매상전이법을 채택하고 있다. 본래 용매상전이법은 한외여과막(UF, ultrafiltration)의 제조에 보다 많은 연구가 진행되어 있으며, 일례로서 폴리슬폰막을 이용한 응고조의 알코올 효과 등에 관한 연구가 소개되어지고 있다 [10]. 그러나 용수재활용이 용이하고 처리용량을 증대할 수 있도록 분리막의 세공경을 제어하기 위해서는, UF보다는 정밀여과막(MF, microfiltration)형 여과막의 형태를 유지하는 편이 유리하다. 따라서 이에 대한 제조기술에 착목하게 된다. 이러한 용매상전이법에 있어

서 세공경의 제어기술로는 최근 응고제를 이용하여 제어하는 기술을 도입하기도 하나[11], 가장 손쉽고 안정적인 접근방법으로는 용매의 조합을 이용하고 있다. 이러한 용매를 조합하는 방법으로는 크게 도프용액의 양용매(good-solvent)들의 조합을 이용하는 방법과 양용매에 빈용매(poor-solvent)를 조합하는 방법으로 나뉘어질 수 있다[12,13]. 최근 후자의 방법을 이용하여 정밀여과막을 효과적으로 생산할 수 있는 제조기법이 소개되어지고 있다[14], 이 기법을 이용하여 상업화에 성공한 예가 보고되어지고 있다. 그러나 이들이 사용한 도프용액에서의 빈용매의 역할에 관한 구체적인 연구는 진행되고 있지 않다. 본 연구에서는 이러한 빈용매가 세공경 형성에 어떻게 영향을 미치는가를 폴리슬폰막을 통하여 밝히고자 하였다. 사용된 빈용매로는 끓는점과 구조가 다른 3종의 ether형 alcohol을 사용하였으며, 끓는점과 분자의 구조에 따른 확산의 관점으로 본 연구를 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

고분자는 Solyve co.의 Udel P-3500 (polysulfone)을 구입하여 100°C의 건조오븐에 2일 정도 건조하고 수분을 완전히 제거한 후 사용하였으며, 양용매로는 NMP (2-N-methyl pyrrolidone)를 Aldrich(주)로부터 구입하여 사용하였다. 빈용매로서 ether형 alcohol은 1-methoxy 2-propanol (MP, 끓는점: 119°C), 2-methoxy ethanol (ME, 끓는점: 125°C), 2-ethoxy ethanol (EE, 끓는점: 135°C) 3종을 aldrich(주)로부터 구입하여 아무런 정제 없이 사용하였다. 첨가제인 PEG (polyethylene glycol) 600 또는 aldrich에서 구입하여 아무런 정제 없이 사용하였다. 평막에 이용하는 부직포로는 폴리에스터계를 이용하였다. 도프용액은 전체 조성비의 12%의 Udel P-3500을 사용하였고 양용매인 NMP는 20~70%, alcohol은 0~50%, 첨가제인 PEG600은 10~20%의 조성비로서 용액을 제조하였다.

이후 이 용액을 캐스팅 knife를 이용하여 100~200  $\mu\text{m}$ 의 두께로 부직포인 폴리에스터위에 캐스팅을 한 후, 30~40°C 유지되는 증류수의 수조에 침적시켜 상전이를 통한 세공경의 형성을 유도하였다. 이후 이를 60°C의 수조에 다시 2시간에 걸쳐 잔존해 있는 양용매, 빈용매 및 불순물을 제거시키고, 이를 다시 증류수로 세척하여, 순수투과도 실험에 사용하였다. 또한 비교를 위

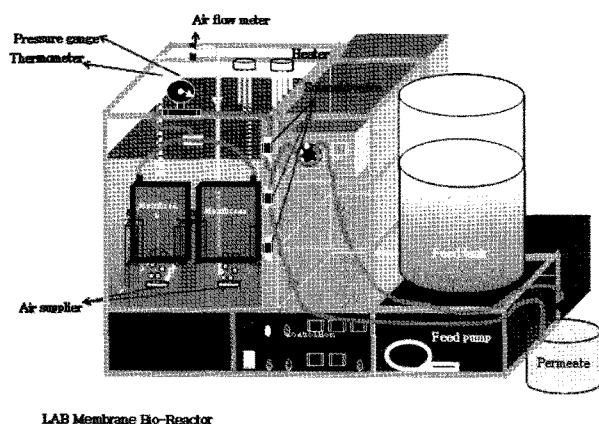


Fig. 1. Apparatus for MBR process.

Table 1. Experimental Condition for MBR Process

Membrane	Membrane used	Mem. 3
	membrane area	0.15 m <sup>2</sup>
Feed	MLSS	4,000 mg/L
	COD	550 mg/L
	Flow	0.3 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /d.
Operation	Air Flow	18 L/min
	run	8 min. run/ 2 min pause

하여 빈용매를 첨가하지 않은 평막을 순수투과실험에 이용하였다. 순수투과 실험장치로는 단위 투과셀 면적 이 19 cm<sup>2</sup>에 상당하는 3개의 투과셀에 위치시키고, 유속 1 L/min, 압력 0.2 bar, 수온 20°C로 유지하여, 막을 투과한 물의 양을 2분간에 걸쳐 채취, 투과량(L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) 을 산출하였다. 또한 이들의 표면구조 및 세공경의 크기를 확인하기 위해 FE-SEM (field emission-scanning electron microscopy)를 이용, 고배율의 사진을 촬영하였다.

MBR 적용 실험에서는 Fig. 1에서 보는 바와 같은 장치를 이용하여 수행하였으며, 실험조건은 Table 1에 기술하였다.

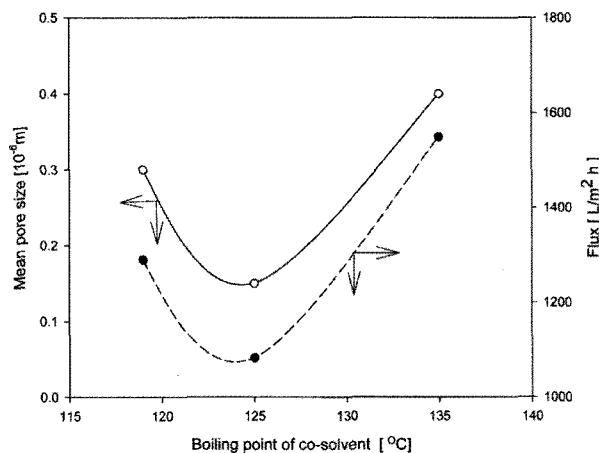


Fig. 2. Relationship between boiling points of co-solvents used and water permeability and/or mean pore size.

### 3. 결과 및 토론

Table 2는 막제조시 사용된 공용매의 특징을 보여주고 있다. 아울러 Fig. 2는 막제조시 첨가된 공용매의 끓는점과 그에 따라 제조된 막의 순수투과유속 및 평균 공경의 크기와의 관계를 나타내었다. 투과 유속의 결과는 Mem2 < Mem1 < Mem3의 순으로 증가되어지고 있다. 그리고 투과 유속은 평균 공경크기에 비례하고 있음을 보여주어 일반적으로 공경크기에 비례하는 경향에 일치하고 있다. 한편, 본 연구에서는 도프용액에 서로 다른 공용매(co-solvent)를 첨가한 것 외에는 다른 조건이 모두 동일하다. 따라서 도프용액에 첨가되어진 공용매(예: methoxy propanol, methoxy ethanol, ethoxy ethanol)가 투과유속에 지배적인 영향을 미쳤음을 확신 할 수 있다. 일반적으로 공용매(co-solvent)를 도프용액(dope solution)에 첨가하는 경우에 있어서, 공용매가 주 재료에 대하여 양용매(solvent)로 작용할 것인가, 아니면 빈용매(poor-solvent)로 작용할 것인가에 따라 그 양상이 달라지게 된다. 전자의 경우, 주용매를 일정하게 하고 서로 다른 끓는점을 갖는 각각의 공용매를 도프용액에 첨가한다면, 일반적으로 끓는점이 낮은 공용매를

Table 2. Characteristics of the Used Co-solvent During the Membrane Preparation

Membrane	Co-solvent	Boiling point	Molecular structure
Mem. 1	Methoxy propanol (MP)	119°C	CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>3</sub>
Mem. 2	Methoxy ethanol (ME)	125°C	CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH
Mem. 3	Ethoxy ethanol (EE)	135°C	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH

첨가하는 경우가 끓는점이 높은 공용매를 첨가하는 경우보다, 더 포러스(porous)한 막이 유도되어진다고 보고하고 있다[15]. 즉 끓는점이 낮은 공용매를 첨가하는 경우, 캐스팅된 용액은 항온조(빈용매로 조성됨)에 함침되어 디믹싱공정(demixing process)을 거치게 된다. 이때 공용매(끓는점이 낮은 양용매)는 빈용매(항온조)로의 빠른 확산을 유도한다. 그 결과, 캐스팅되어진 용액은 점진적으로 고분자리치(polymer-rich)와 침가제의 양이 증가되어지게 된다. 따라서 캐스팅용액의 불안정성과 더불어 침가제의 더딘 항온조로의 확산은 공경(pore)의 증가 및 다공성도(porosity)의 증가를 유도할 수 있다고 보고하고 있다.

한편, 공용매가 주재료에 대하여 빈용매(poor-solvent)로서 작용하는 경우에 있어서는 전자의 경우와는 반대의 양상을 보인다. 즉 끓는점이 높은 공용매를 첨가한 경우가 끓는점이 낮은 공용매를 첨가한 경우에 비하여 보다 포러스한 막을 형성한다고 보고하고 있다[16]. 이는 디믹싱공정(demixing process) 동안, 끓는점이 낮은 빈용매(공용매)는 빠르게 항온조로 이동하게 되고 캐스팅되어진 고분자용액은 빈용매(공용매)의 추출로 인하여 안정된 고분자용액을 형성할 수 있게 된다. 따라서 밀집형(dense) 막을 형성할 수 있게 되어, 공경의 크기 및 다공성도가 감소된다. 반대로 끓는점이 높은 빈용매를 공용매로 사용하는 경우에 있어서는 빈용매(공용매)의 더딘 항온조로의 확산이 유도되어 캐스팅용액의 불안정성이 유지된다. 그 결과, 공경크기 및 다공성도가 증가된 포러스한 막을 얻어지고 이에 따라 투과특성은 향상되어질 수 있다고 보고되어지고 있다. 본 연구의 결과는 후자의 메카니즘에 의하여 다공막이 형성되어진다고 볼 수 있다. 왜냐하면 공용매로 사용되어진 ether 형 alcohol은 polysulfone (Udel P-3500)에 대하여 빈용매로서 작용하기 때문이다[17]. 상기의 기술에 따라서 본 연구의 결과는 막에 따른 투과유속 및 공경의 크기는 Mem1 < Mem2 < Mem3로 증가되어야만 한다. 그러나 Table 2에서 보는 바와 같이 상반된 결과인 Mem2 < Mem1 < Mem3의 증가 순을 보이고 있다. 일반적으로 끓는점이 낮다고 하는 것은 확산속도가 높다고 할 수 있다[18]. 그러나 이물질이 어떤 상에 존재하느냐에 따라서 확산속도는 반드시 끓는점에 비례한다고 볼 수는 없다. 본 연구에서는 상기의 현상을 공용매(빈용매)의 분자구조적인 관점에서 이해하고자 하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 MP와 ME를 비교한다면 methoxy

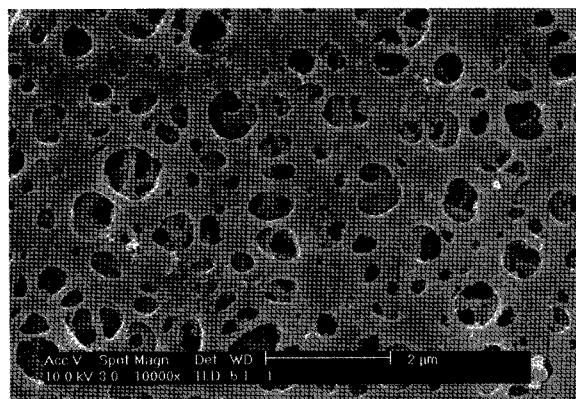


Fig. 3. FE-SEM photographs of membrane prepared with MP co-solvent.

구조는 동일하나 에테르 결합의 우변의 구조식은 다른 형상을 보여주고 있다. MP의 경우는 2차 alcohol로 구성된 프로판올이고 ME의 경우는 1차 alcohol 구성된 에탄올이다. 일반적으로 1차 알코올은 2차 알코올에 비하여 분자간의 밀집된 상호작용으로 인하여 끓는점이 높고 공기 중에서의 확산속도가 느린다. 그러나 본 연구에서 사용된 고분자용액(도프용액)에서의 이들의 확산속도는 반대의 경향을 보일 수 있을지 모른다. 왜냐하면 2차 프로판올은 1차 에탄올에 비하여 보다 벌키(Bulky)한 그룹이고, 이는 도프용액 내에서 공용매의 확산이 늦어지게 되는 원인을 제공하게 될 수 있다. 따라서 이러한 확산지연효과는 디믹싱과정 동안, 도프용액의 불안정성이 ME에 비하여 더욱 증가하게 되어, 다공성도 및 공경크기의 증가를 유도하게 될 것이다. 따라서 우리의 예상과는 달리 MP와 ME의 경향은 분자구조적인 영향으로 인하여 반대의 양상을 보이고 있다. 이를 확실히 증명하기 위해 우리는 FE-SEM을 통하여 확인하고자 하였다. Fig. 3은 MP에 의해서 제조된 막의 SEM사진이고, Fig. 4는 ME에 의해서 제조된 막의 SEM사진이다. 보는 바와 같이 MP는 ME의 경우보다 큰 공경사이즈를 보여주고 있으며, 상기에서 설명한 메카니즘의 타당성을 입증하고 있다. 한편, Mem2와 Mem3과의 결과 또한 분자구조적인 관점에서 이해되어질 수 있다. 다시 말해서, 침가된 공용매의 분자구조식은 에테르결합을 중심으로 우측의 알코올부는 동일하게 에탄올구조를 가지고 있으나, 좌측의 구조는 ME의 경우 Methoxy구조이고, EE의 경우 Ethoxy구조로 이루어졌다. 보는 바와 같이 Ethoxy구조는 Methoxy구조에 비하여 벌키(Bulky)한 그룹이다. 따라서 이는 디믹싱공정(Demixing

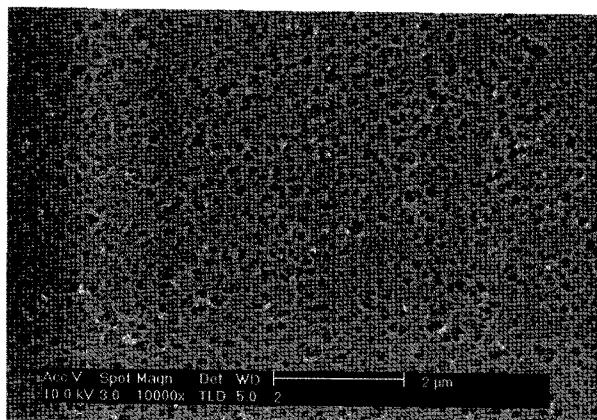


Fig. 4. FE-SEM photographs of membrane prepared with ME co-solvent.

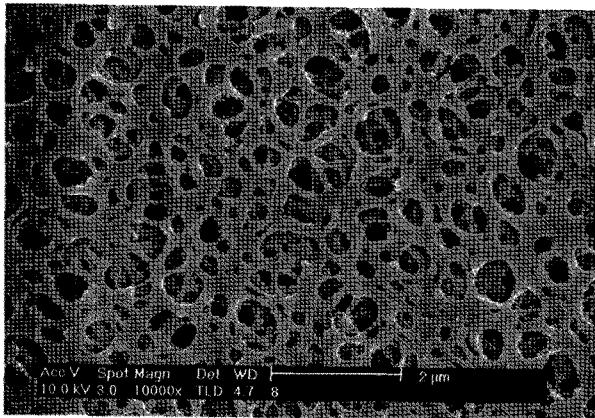


Fig. 5. FE-SEM photographs of membrane prepared with EE co-solvent.

process) 동안, 도프용액 내에서의 확산의 자연 현상을 보이고 이로 인하여 도프용액의 불안정성이 Methoxy 구조에 비하여 더욱 증가하게 된다. 그리고 이러한 현상은 공경의 크기 및 다공성도의 증가를 유도하게 될 것이다. 이 또한 SEM 사진을 통하여 확인할 수 있었다. Fig. 5는 EE에 의하여 제조된 막의 SEM 사진이며, Fig. 5는 Fig. 4에 비하여 보다 공경의 크기 및 다공성도가 증가됨을 보여주고 있고, 이는 상기의 설명을 밀받침하고 있다. 한편, 위의 두 결과로부터 Mem1과 Mem3을 사용한 공용매의 구조적인 관점에서 비교한다면, 디믹싱 공정(Demixing process) 동안, Ethoxy가 2차 프로판을 보다는 분자의 운동성이 떨어지게 될 것이다. 따라서 상기에 설명한 동일한 이유에 의하여 Mem3의 막이 더욱 다공성도와 큰 공경을 갖게 되었다고 해석되어질 수 있다. 이 또한 FE-SEM 사진을 통하여 확인할 수 있었

Table 3. Comparison of the Membranes on Water Permeability

Membrane	Co-solvent	Permeability [L/m <sup>2</sup> h]
Mem. 3	Ethoxy ethanol (EE)	1549
Mem. 4	Non	55

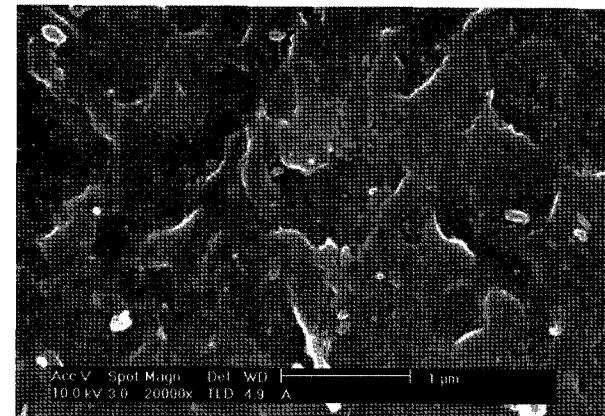


Fig. 6. FE-SEM photographs of membrane prepared without co-solvent.

다. Fig. 3과 Fig. 5에서 보는 바와 같이 MP에 의하여 제조된 SEM 사진에 비하여 다공성도가 증진되어 있음을 보여주고 있다. 결론적으로 사용한 공용매로서 ether 형 alcohol은 도프용액 내에서 분자구조적 형태에 의하여 다공성도 및 공경의 제어에 영향을 주었고, 그 세공경의 크기 및 다공성도의 증가는 공용매의 분자구조식이 Methoxy < Secondary propanol < Ethoxy의 순에 따라 증가됨을 보여주었다.

Table 3은 비교를 하기 위해 도프용액에 공용매인 ether 형 alcohol을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 순수투과도를 나타내었다. 또한 이들의 막은 FE-SEM 사진을 촬영함으로써 비교되어졌다. Fig. 6은 Mem4의 SEM 사진이다. 결과에서 보는 바와 같이 Mem4는 분리 막제조시 도프용액에서 빈용매로 작용하는 ether 형 alcohol을 첨가하지 않아, MF형의 미세공경을 형성하지 않고 있다. 따라서 순수투과유속 또한 EE를 첨가하여 제조한 Mem3막에 비하여 28배 떨어지고 있음을 보여주고 있다. 이는 도프용액에 ether 형 alcohol의 첨가는 MF막을 제조하는데 있어서, 중요한 역할을 담당하고 있음을 증명하고 있다.

한편, 실험실용 MBR을 이용하여 제조된 막의 성능을 평가하기 위하여 2달에 걸쳐 운전을 수행하였다. 본

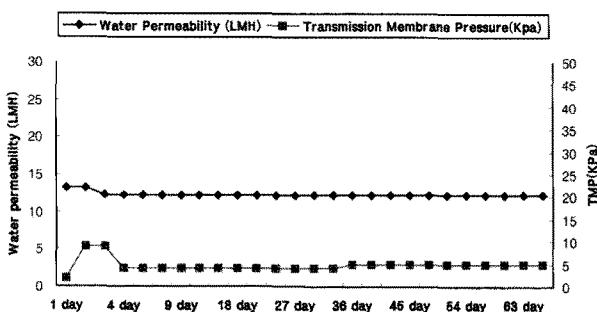


Fig. 7. The change of permeability and TMP (Transmission Membrane Pressure) as a function of time.

실험에서는 일정유량으로 TMP의 변화를 관찰함으로써 막의 안정성을 검토하였다. 즉 TMP의 상승은 시스템의 불안전성을 나타낼 것이다. 이때 운전은 8분 운전/2분 정지의 단락운전을 수행함으로써 막의 오염을 최소화하고자 하였다. Fig. 7과 Fig. 8에서 보는 바와 초기 4일 동안은 다소 불안전한 결과를 보여주고 있다. 특히 COD의 변화가 60 ppm까지 올라가고 있음을 보여주고 있고, 이는 제조과정 중에 있었던 막내부의 오염물질로 발생한 수치로 판단되고 있다. 또한 TMP도 초반에 다소 불안한 형태의 변화를 보여주고 있으나, 시간이 지남에 따라 안정된 운전이 진행되고 있음을 보여주고 있다. 2개월에 걸친 실험결과 TMP의 변화가 없음을 나타냄으로써 시스템의 안정성을 입증하였다.

#### 4. 결 론

본 연구는 용매의 상전이법을 이용한, polysulfone MF 막의 제조에 관한 것으로, 공용매로서 빈용매인 ether형 alcohol의 첨가에 따른 막의 공경에 미치는 영향력을 조사하였다. 첨가한 공용매는 도포용액에서의 분자구조적인 영향력이 끓는점의 영향력보다 더 큰 중요한 요소로 작용하였고, 이는 Methoxy < Secondary propanol < Ethoxy의 분자구조 순에 따라, 그 세공경의 크기가 증가됨을 보여 주었다. 그 결과 순수투과도 또한 상기의 분자구조 순에 따라 증가하였고, 이를 통하여 MBR적용 정밀여과막의 제조기술을 제공하였다.

#### 참 고 문 헌

- G. T. Geo, T. S. Lee, B. H. Moon, K. S. Choi, and H. D. Lee, "Membrane separation activated sludge

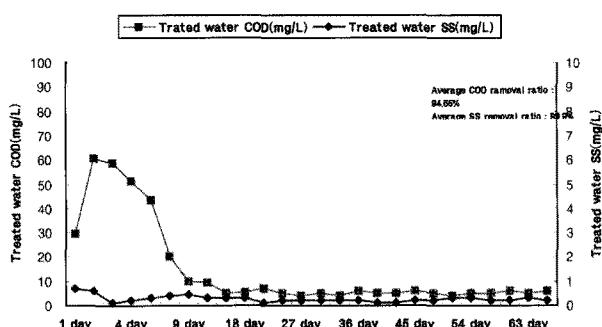


Fig. 8. The change of COD (chemical oxidation demand) and SS (suspended solid) in treated water as a function of time.

for residual organic removal in oil waste water", *Water Sci. Tech.*, **36**, 275 (1997).

- K. H. Ahn, H. Y. Cha, and K. G. Song, "Retrofitting municipal sewage treatment plants using an innovative membrane-bioreactor system", *Desalination*, **124**, 179 (1999).
- T. Sephenson, S. J. Judd, B. Jefferson, and K. Brindle, "Membrane bioreactors for wastewater treatment", *IWA Publishing*, London (2000).
- P. Le-Clech, B. Jefferson, and Judd, "Impact of aeration, solids concentration membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor", *J. Membr. Sci.*, **218**, 117 (2003).
- J. Mallevialle, P. M. R. Odendaal, and Wiesner, "Water treatment membrane processes", Chap. 17 Membrane bioreactors, *MacGraw-Hill*, New York, 17. 1~17. 13 (1996).
- J. Y. Lai, F. C. Lin, C. C. Wang, and D. M. Wang, "Effect of non-solvent additive on the porosity and morphology of asymmetric TPX membranes", *J. Membr. Sci.*, **118**, 49 (1996).
- A. Nabe, E. Staude, and G. Befort, "Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions", *J. Membr. Sci.*, **133**, 57 (1997).
- Y. J. Choi, S. H. Moon, T. Yamaguchi, and S. I. Nakao, "New Morphological Control for Thick, Porous Membranes with a Plasma Graft-Filling Polymerization", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**(9), 1216 (2003).

9. Y. J. Choi, T. Yamaguchi, and S. I. Nako, "A novel separation system using porous thermo-sensitive membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(7), 2491 (2000).
10. B. G. Park, S. H. Kong, and S. Y. Nam, "비용매 알코올 응고조를 이용한 폴리솔픈 막의 상전이 거동 및 모폴로지 특성 연구", *Membrane Journal*, **15**(4), 727 (2005).
11. N. W. Kim, "폴리에테르솔픈 정밀여과막의 제조 및 특성연구", *Membrane Journal*, **17**(4), 329 (2007).
12. M. Mulder, Basic principles of membrane technology 2nd ed, *Kluwer Academ. Publ.*, Netherlands, 71-156 (2000).
13. S. R. Choi, S. J. Park, B. K. Seo, K. W. Lee, S. T. Nam, and M. J. Han, "폴리솔픈 상전환막의 제조에 있어 프로피오닉산 첨가제의 영향," *Membrane Journal*, **18**(4), 317 (2008).
14. 한준영, 전재홍, "폴리에테르솔픈막 제조용 조성물 및 이를 이용한 정밀여과막의 제조방법", 대한민국 특허, 등록번호 10-0418859 (2004).
15. F. G. Paulsen, S. S. Shojsie, and W. B. Krantz, "Effect of evaporation step on macrovoid formation in wet-cast polymeric membranes", *J. Membr. Sci.*, **91**, 265 (1994).
16. A. J. Reuvers, Membrane formation: "Diffusion induced Denixing processes in ternary system", *Ph. D. Thesis*, Twente University (1987).
17. E. A. Grulke and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, VII Functionation of polymer 327-545 (1999).
18. M. E. Starzak, "The physical chemistry of membranes", *Academic press*, Inc. San diago, New York 206-237 (1984).