

오일-계면활성제 에멀전의 한외여과 특성

The Ultrafiltration Characteristics of Oil-Surfactant/Water Emulsion

정경환, 조은성, 이근우, 정기정, 김철*

한국원자력연구소, 아주대학교*

요 약

Dodecane-SDS 에멀전의 한외여과에 관한 연구가 회분식 stirred cell에서 수행되었다. Dodecane-SDS 에멀전은 겔 층을 형성하고, 대부분이 막(PM-30)으로 제거됨을 알 수 있었다. 한외여과 동안 이러한 겔 층의 영향에 의한 막 투과 flux 감소 모델을 제시하였다. 모델과 관련된 여러 인자와 겔 층의 물리적 특성이 평가되었고, 실험 값과 비교하였다. 정상상태에서 막 투과 flux 감소는 전단 압력과 무관하게 나타났다.

Abstract

Filtration of a dodecane-SDS emulsion was studied in a stirred ultrafiltration cell. Dodecane-SDS emulsion formed a gel layer and was mostly rejected by the membrane(PM-30). Ultrafiltration experiments were performed in a batch cell under various operating conditions. The characteristics of the gel layer and other relevant parameters of the model were estimated. It was observed that the steady-state flux was independent of pressure.

1. 서 론

최근 한외 여과막(Ultrafiltration) 공정을 이용하여 오일 함유 폐액으로부터 오일 에멀전(oil/water)을 분리하거나, 고분자 용질이나 미립자를 분리하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한, 전통적인 용매 추출공정에서 상분리를 할 때 비용과 공정상의 어려움을 극복하기 위하여 용매 추출 분리공정에 막 여과 공정을 조합하는 연구가 활발히 수행되고 있다. 이는 수용액에서 에멀전이 물에 녹지 않는 유기 용질과 접촉해서 선택적으로 추출한 후, 이로부터 발생하는 오일 에멀전을 분리하기 위하여 한외여과공정이 도입되는 것이다¹⁾. 오일 에멀전을 분리하기 위하여 한외 여과

공정에 관한 기초적인 연구⁽⁶⁻⁸⁾와 실제 응용연구⁽⁶⁻¹⁰⁾가 많이 수행되어 왔다.

한외 여과 공정이 갖고 있는 여러 가지 장점에도 불구하고, 한외 여과 공정은 운전시 막 fouling과 이에 관련된 막 투과 flux 감소라는 문제 때문에 산업에서 중요한 위치를 아직 차지하지 못하고 있다. 다양한 한외 여과막 공정에서 flux감소가 일어나는 것은 흡착, 기공막힘, 농도극성이나 겔층 형성 등으로 알려진 fouling 메커니즘 중에 한 개 이상이 작용하기 때문이다. 이들 메커니즘들이 작용하는 비중은 공급액의 조성물, 막 재질과 형태학 그리고 조업조건 사이의 상호관계에 따라 다르다. 이에 따라 한외 여과 공정에서 막 투과 flux와 막 fouling의 원인분석과 아울러 이의 감소를 위한 연구가 계속 수행되어왔다⁽⁹⁾.

오일 에멀전(o/w)이나 고분자 함유 용액의 한외여과 공정에서 막 투과 flux의 주요 감소원인은 겔 층의 형성과 시간 경과에 따른 겔 층의 성장이다. 실제 산업에서 고분자 물질이나 오일 에멀전 함유 용액에는 다른 저분자 물질이나 계면활성제 그리고 미소 입자 등 여러 조성물이 포함되어 있어, 겔 층의 형성이 피할 수 없고 이것 때문에 막 투과 flux에 영향을 준다. 예를 들어 오일 에멀전 함유 용액에 계면활성제가 포함되어 있는 폐액은 에멀전이 더욱더 안정화되는데, 이 폐액을 한외여과할 경우 막 투과 용액에 계면활성제가 포함되면서, 오일-계면활성제 에멀전은 막을 투과하지 못하여 여과된다. 이때 한외여과의 목적은 오일-계면활성제 에멀전을 분리하고 가능한 많은 투과액을 얻으려 하는 것이다. 따라서 오일 - 계면활성제 에멀전 함유 용액의 한외 여과 시, flux 감소 현상과 여과 특성을 연구함으로써 이러한 목적을 달성할 수 있는 한외여과 공정 모델의 개발이 필요하다.

단일 겔 형성 물질 여과에서 정상상태 막 투과 flux 에 도달할 때 압력과는 무관하며, 다만 수력학적 조건의 변화에 따라서만 달라진다^(11,11). 또 시간경과에 따른 겔 층의 성장으로 전이 flux감소가 연구되었다⁽¹²⁻¹⁴⁾. 알부민 겔 층에 비타민 B₁₂의 여과 연구⁽¹⁵⁾에서 현상학적 해석에 근거한 전달 메커니즘으로 해석하였고, 두 단백질 함유 용액의 한외여과를 연구하였다⁽¹⁶⁾. 겔 층을 형성하는 고분자 물질과 막 투과되는 저분자 물질의 연구에서는 막 투과 flux에 관한 수학적 모델이 제시되었다⁽¹⁷⁾. 또 삼투압 모델과 겔 층 모델을 조합한 단일 모델이 제시되었으며⁽¹⁸⁾, 예견 모델을 개발하기도 하였다⁽¹⁹⁾. 그러나 오일-에멀전의 한외 여과 시 여과 특성을 나타낼 모델과 이에 따른 연구가 보고된 적이 없다.

본 논문에서는 Dodecane - SDS 에멀전을 함유한 수용액과 SDS수용액의 한외여과 공정을 연구하였다. 시간경과에 따른 막 투과 flux 감소와 정상상태와 같은 상태로 일정 값에 도달하는지가 관찰되었다. 다양한 인자와 관련한 모델이 평가되었고 실험 값과 비교하였다. SDS의 제거율이 겔 층 형성으로 인한 효과도 관찰되었다.

2. 이론적 고찰

농축 경계층에 겔 형성 조성물(첨자 1)에 대한 물질 수지로부터 다음 식을 나타

낼 수 있다.

농도 경계층 $0 < y < \sigma$ 에 대하여,

$$j_1 = \text{mass flux} = \rho_g \frac{dL}{dt} = v_w C_1 - D_1 \frac{dC_1}{dy} \quad (1)$$

여기서 ρ_g 는 gel-forming층의 밀도, L 은 겔층의 두께, v_w 는 투과액 flux, C_1 은 에멀전의 농도, 그리고 D 는 확산도를 나타낸다.

이때 경계 조건이 다음과 같다.

$$C_1 = C_{1b} \quad \text{at } y = 0 \quad (2)$$

$$C_t = C_{1g} \quad \text{at } y = \sigma \quad (3)$$

여기서 첨자 b 는 bulk를 그리고 g 는 겔을 지칭한다. 식 (2)와 (3)의 경계 조건을 식 (1)에 넣고 풀면 해는 다음과 같다.

$$\rho_g \frac{dL}{dt} = v_w \frac{C_{1g} - C_{1b} \exp(v_w / k_1)}{1 - \exp(v_w / k_1)} \quad (4)$$

여기서 $k_1 (= D_1/\sigma)$ 는 겔 형성 용액에 대한 물질 전달 계수이다. 농축 경계층에서 저분자 물질(첨자 2)에 대한 물질 수지는 다음과 같다.

$$j_2 = v_w C_{2g} = v_w C_2 - D_2 \frac{dC_2}{dy} \quad (5)$$

여기서 첨자 p 는 투과액을 지칭한다. bulk에서 경계조건은 다음과 같다.

$$C_2 = C_{2b} \quad \text{at } y = 0 \quad (6)$$

경계조건 식 (6)을 식 (5)에 넣고 풀면 해는 다음과 같다.

$$\frac{C_2(y) - C_{2p}}{C_{2b} - C_{2p}} = \exp\left(-\frac{v_w y}{D_2}\right) \quad (7)$$

겔층에서 저분자 용질의 물질 수지는 다음과 같이 나타난다.

$\sigma < y < \sigma + L$ 에 대하여

$$j_2 = v_w C_{2g} = v_w C_2 - \varepsilon_g D_2 \frac{dC_2}{dy} \quad (8)$$

여기서 ε_g 는 gel porosity 이다. 막 표면에서 식 (8)에 대한 경계조건은 다음과 같다.

$$C_2 = C_{2m} \quad \text{at } y = \sigma + L \quad (9)$$

저분자 용질은 겔층에 흡착된다. 경계층과 겔층 계면에 농도는 평형에 도달하고 경계층과 겔층 사이에 partition 계수로 정의된다. 그러므로 선형관계가 다음처럼 나타난다.

$$C_2(\sigma^-) = r_g C_2(\sigma^+) \quad (10)$$

여기서 r_g 는 경계층과 겔층 계면에 저분자 용질에 대한 분배계수(partition coeff.)이다.

경계조건 식 (10)을 이용하여, 식 (8)을 풀면 해는 다음과 같다.

$$C_2(y) - C_{2P} = \exp\left(\frac{v_\omega(y-\sigma)}{\varepsilon_g D_2}\right) \times \frac{C_{2P}(1-\gamma_g) + (C_{2b} - C_{2P}) \exp(v_\omega/k_L)}{\gamma_g} \quad (11)$$

여기서 $k_2 (=D_2 / \sigma)$ 는 저분자 용질에 대한 물질 전달 계수이다.

식(9) 경계 조건을 사용하여 다음식을 얻는다.

$$C_2(y) - C_{2P} = \exp\left(\frac{v_\omega L}{\varepsilon_g D_2}\right) \times \frac{C_{2P}(1-\gamma_g) + (C_{2b} - C_{2P}) \exp(v_\omega/k_L)}{\gamma_g} \quad (12)$$

막-용질 쌍에 대하여 실제 제거 계수(R_{r2}) 가 일정하다는 가정 하에 다음을 얻는다.

$$R_{r2} = 1 - \frac{C_{2P}}{C_{2m}} \quad (13)$$

식(12)에 식(13)을 넣고 C_{2P} 를 소거하여 재정리하면 다음과 같다.

$$C_{2m} = C_{2b} \exp\left[v_\omega\left(\frac{1}{k_2} + \frac{L}{\varepsilon_g D_2}\right)\right] \times \left\{ \gamma_g R_{r2} + (1 - R_{r2})(\gamma_g - 1) \exp\left(\frac{v_\omega L}{\varepsilon_g D_2}\right) + (1 - R_{r2}) \exp\left[v_\omega\left(\frac{1}{k_2} + \frac{L}{\varepsilon_g D_2}\right)\right] \right\} \quad (14)$$

투과 flux 는 현상학적 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$v_\omega = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu (R_m + R_g)} \quad (15)$$

여기서 R_g 는 겔층 저항이다. 일찍이 논의되어 왔던 겔층 특성값은 수학적 목적에 따라 여러 방법으로 다루어져 왔다. 겔층이 다공성 케익의 퇴적으로 가정하면 여과 이론을 사용하여야 한다. 그러므로, 겔층 저항과 다른 특성치는 통상적인 여과 케익 이론의 근간으로 서술된다^(6, 7). 따라서 R_g 는 다음과 같이 서술된다.

$$R_g = \alpha (1 - \varepsilon_g) \varepsilon_g L \quad (16)$$

specific cake resistance α 는 Kozeny-Carman 식에서 얻어진다⁽⁶⁾.

$$\alpha = 180 \frac{(1 - \varepsilon_g)}{\varepsilon_g^3 d_p^2 \rho_g} \quad (17)$$

여기서 ε_g 는 porosity, ρ_g 는 겔 형성 용질의 밀도, d_p 는 용질의 직경이다. 겔 형성 component가 야기하는 Osmotic press는 저분자 용질과 비교하여 무시한다. 그러므로, 전체 삼투압 차는 다음과 같다.

$$\Delta \pi = \pi (C_{2m}) - \pi (C_{2P}) \quad (18)$$

식(14)와 (15)에 따른 식(14)의 해는 막 투과 flux와 투과농도를 제공한다. 그리고 결과적으로 저분자 용질의 관찰된 제거율(R_{o2})이 시간의 함수로 나타낸다.

$$(R_{o2} = 1 - (\frac{C_{2P}}{C_{2b}})) \quad (19)$$

실험 기법은 모델의 다른 인자를 결정하기에 적합하다.

3. 실험

3.1. 실험 장치와 재료

실험장치는 Amicon사 제품의 UF stirred cell(용량 : 50mℓ)을 사용하였다. 장치 구성은 압력을 가하기 위한 질소 탱크와 주입압력을 일정하게 유지하기 위한 완충탱크 그리고 용액 공급탱크와 한외여과 cell로 되어 있다. 한외여과 cell에는 cell내의 용액조건을 균일하게 유지하기 위해서 온도조절이 가능한 자석 교반기가 부착되어 있다.

회분식 stirred cell에 사용된 막은 미국의 Amicon사에서 제조된 disc형으로서 직경이 43mm이고 유효면적이 13.4cm²인 막이다. 막의 재질은 소수성인 polysulfone 제(PM-30)막이고 막의 분리성능을 좌우하는 두께가 약 0.1 ~ 1.5 μm의 아주 얇은 표면 층과 용매 투과가 자유로운 다공성 구조의 지지층으로 구성된 비대칭 구조를 갖는다.

연구에 사용된 오일은 n-dodecane(Fluka) 그리고 계면활성제인 SDS는 Fluka 제품으로서 더 이상의 정제 없이 사용하였다.

3.2. 실험 방법

에멀전은 초음파 에멀전 제조장치로 제조하였다. 이 장치로 제조된 에멀전은 평균 크기와 분포에 대한 재현성이 없기 때문에 균일한 실험조건을 유지하지는 못하였다. 그러나 동일한 order의 평균 에멀전 크기(1 ~ 3 μm)로 실험하였다. 오일 에멀전에 대한 특성실험은 UF stirred cell을 이용하였으며 용액은 SDS 수용액과 오일과 계면활성제 에멀전용액을 각각 제조하여 batch별로 막을 투과시켰다.

온도는 조절이 가능한 immersion hot plate stirrer (Labortechnik GmbH, TELEMODUL 20P)에 의해서 25±1°C로 유지하였다. stirrer의 회전속도는 400, 500, 600 rpm으로 하였다. 각실험은 2ℓ의 에멀전 용액을 제조한 후 800 ml는 용액공급탱크에 50 ml는 cell에 넣고 실험하였다. 시료채취는 초기에 3 ml를 버린 다음 10 ml를 취하였고, 막 투과 용액의 부피변화(혹은 시간경과)에 따라 10 ml씩 취하였다. UF막의 주입압력은 질소가스를 이용하여 100, 200, 300 KPa로 각각 일정하게 유지하였다. 각 batch에 대한 실험종료와 더불어 탈염수에 의해서 막을 충분히 세척시킨 후 탈염수 flux를 측정하였다.

오일의 농도는 TOC(Total Organic Carbon Analyzer, ASTRO)에 의해서 분석하였고 에멀전의 크기는 즉시 Coulter Counter(Coulter Electronics Limited)의 siphon mode를 이용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. Specific 켈 저항값의 결정 (Dodecane-SDS 에멀전)

회분식 unstirred 한외 여과 공정에서, 켈 층 형성에 따른 저항값과 막 투과 flux의 관계⁽⁶⁾에서 켈 층의 specific 저항값은 다음 관계식을 이용하여 실험자료로부터 구할 수 있다.

$$\frac{1}{v_w^2} = \frac{1}{j_w^2} + \alpha \phi t \quad (20)$$

여기서 $\phi = \frac{2 C_b \mu_w}{\Delta P}$ 이며, 주어진 압력에서 일정하다. 시간에 따른 $1/v_w^2$ 의 그림에서 기울기가 specific 케익 저항값이 된다. Fig 1은 SDS를 CMC(Critical micell concentration)까지 농도를 변화시킬 때 기울기 변화 즉 specific 케익 저항값의 변화를 관찰하였다. CMC이하의 농도변화에서는 거의 동일한 직선 상으로 움직인 반면 CMC에서는 기울기가 커짐을 보였다.

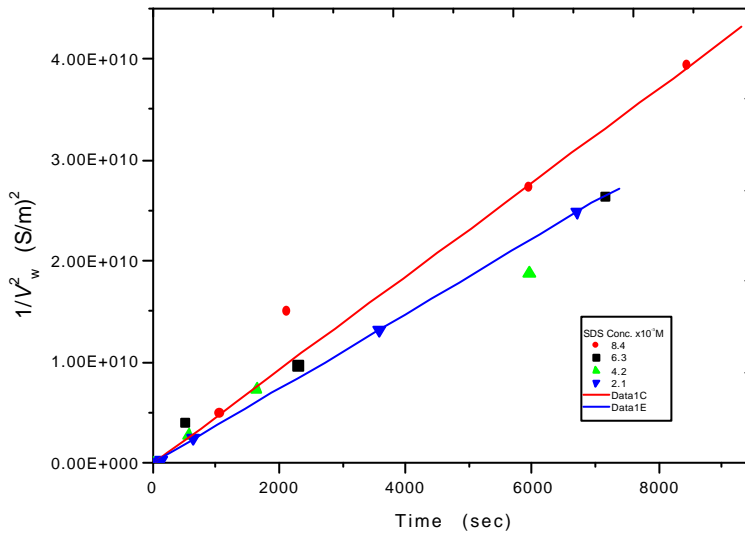


Fig. 1. $1/V_w^2$ versus time plot for dodecane-SDS emulsion in unstirred UF at 300 kPa.

Fig 2는 SDS가 CMC 농도에서 압력 변화에 따른 specific 케익 저항값의 변화를 관찰한 것이다. 그림에 나타난 기울기로부터 ΔP 가 100, 200, 300 KPa일 때 α 값이 5.95×10^{10} , 9.76×10^{10} , 8.2×10^{10} 으로 각각 구해졌다.

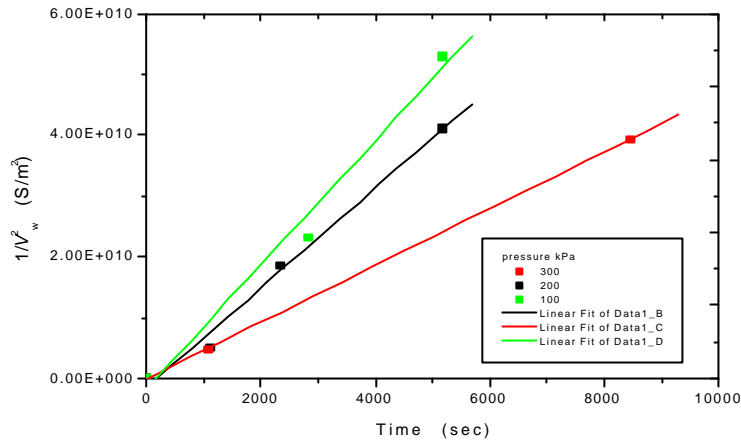


Fig. 2. $1/V_w^2$ versus time plot for dodecane-SDS emulsion in unstirred UF at 300 kPa.

4.2. 물질전달계수의 결정 (Dodecane - SDS 에멀전)

회분식 stirred cell에서 고분자 용질에 대한 물질전달 계수가 다음 경험식으로 나타낸다^(b).

$$k = 0.0443 \left(\frac{D}{r}\right) \left(\frac{v}{D}\right)^{0.33} \left(\frac{\omega r^2}{v}\right)^{0.8} \quad (21)$$

Dodecane-SDS 에멀전에 대한 물질 전달 계수는 다음과 같이 속도 변환 기법으로 결정되어 진다. stirred system에서 물질전달계수(k)는 교반속도 (ω)에 따라 변한다. 즉 식(21)을 다시쓰면 다음과 같다.

$$k = b (\omega)^{0.8}$$

에멀전의 실제 제거율(R_r)과 관찰 제거율 (R_o)의 정의를 사용하여 식 (21)과 조합하면 다음과 같다.

$$\ln\left(\frac{1-R_o}{R_o}\right) = \ln\left(\frac{I}{\omega^{0.8}}\right) \quad (22)$$

이 식은 선형관계가 있어 기울기로부터 b값이 결정되고 이에 따라 물질 전달계수를 얻을 수 있다.

겔 극성모델을 이용하여, 정상상태 flux가 다음 식으로부터 계산된다.

$$v_\omega = k \ln \frac{C_g}{C_b} \quad (23)$$

막 투과 flux의 지배 메카니즘에 대한 이해를 돕고자 SDS의 flux 에 대한 저항값의 크기를 비교하였다. 삼투압 저항값(R_{osm}) 은 다음 관계로 구하였다.

$$v_\omega = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu (R_m + R_g)} = \frac{\Delta P}{\mu (R_m + R_g + R_{osm})} \quad (24)$$

정상 상태에서 여러 운전조건에 따른 각 저항값의 기여도에 따른 백분율을 구하

였다. SDS가 CMC농도일 때 압력이 낮을수록 본래 막 저항값이 차지하는 비율이 높고 겔 층 형성으로 인한 저항값이 작은 비율로 나타났다. Dodecane(1v%) - SDS 에멀전의 한외 여과시 대부분이 겔 저항값으로 나타났다. 이 경우도 압력이 낮을수록 stirrer 회전수가 높을수록 본래 막 저항값이 차지하는 비율이 높아졌다. 따라서 이때 막 투과 flux 메카니즘은 겔 층 형성으로 인한 저항값이 지배한다.

4.3. 운전 조건에 따른 효과

운전압력(100, 200, 300 KPa)과 stirrer 속도(400, 500, 600 rpm)의 변화에 따른 한외여과 실험을 하였다. Fig. 3은 압력변화에 따른 flux 변화를 보여주고 있다. 막 투과 flux는 겔 층 형성 초기에 급격한 하락을 보이다가 정상 값(일정한 값)에 도달되는 것이 관찰되었다. 정상 상태에 도달하는 시간은 약 7분으로 관찰되었다. 압력 변화에 따른 막 투과 flux 감소는 높은 압력에서도 운전초기에만 막 투과 flux값이 크게 나타났지만 일정시간 경과 후 정상 상태 flux 에서는 압력 변화에 따른 막 투과 flux는 차이가 없다는 것을 알 수 있었다.

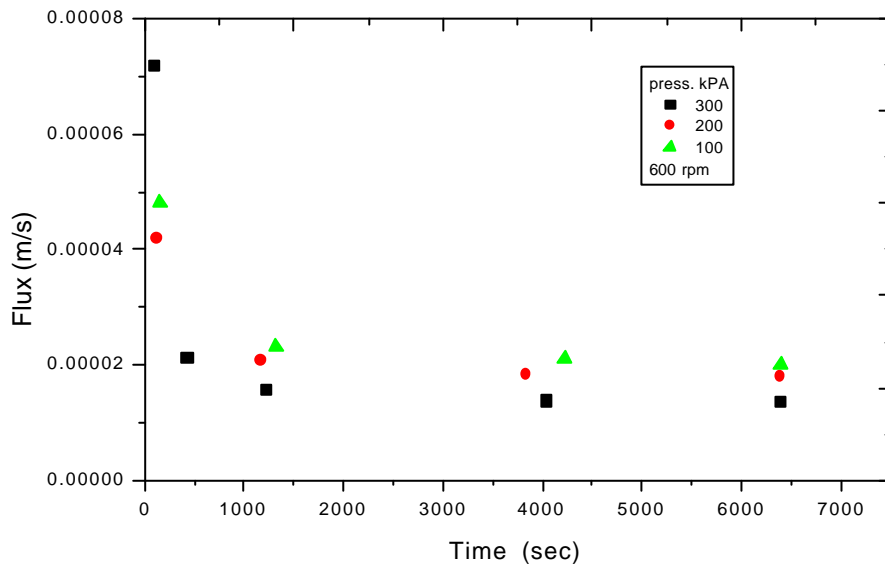


Fig. 3. Effect of time on permeate flux of dodecane-SDS emulsion.

또한, stirrer 속도 변화에 따른 막 투과 flux 감소는 stirrer 속도가 클 때 기울기가 더 가파르고, 반대로 stirrer 속도가 작으면 기울기가 완만하다. 이것은 stirrer 속도에 따라 겔 층 성장 속도가 결정되기 때문이다.

4.4. SDS 제거율

다양한 농도의 SDS 수용액을 제조하여 압력 변화에 따른 한외 여과하였으며, 또 dodecane-SDS 에멀전에서 다양한 농도(SDS) 에멀전 용액을 제조하여 한외 여과할 때 압력 변화에 따른 각각의 제거율(R_{O2})을 측정하였다. Fig. 4에 SDS 수용액의 한외 여과 시 제거율은 CMC 농도에서만 압력과 무관하게 15%로 일정하게 관찰되었고 그 이하 농도에서는 전량 투과 되는 것으로 관찰되었다. Dodecane-SDS 에멀전 한외 여과에서 SDS 농도 변화에 따른 제거율 변화가 Fig. 5에 나타냈다.

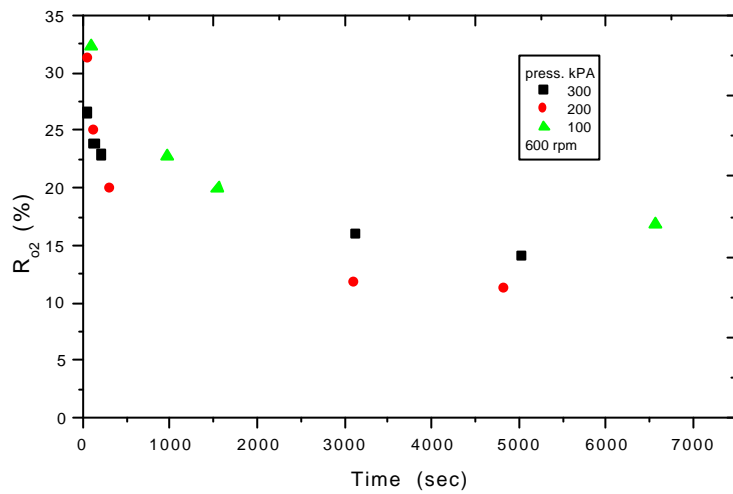


Fig. 4. Effect of time on observed rejection of SDS.

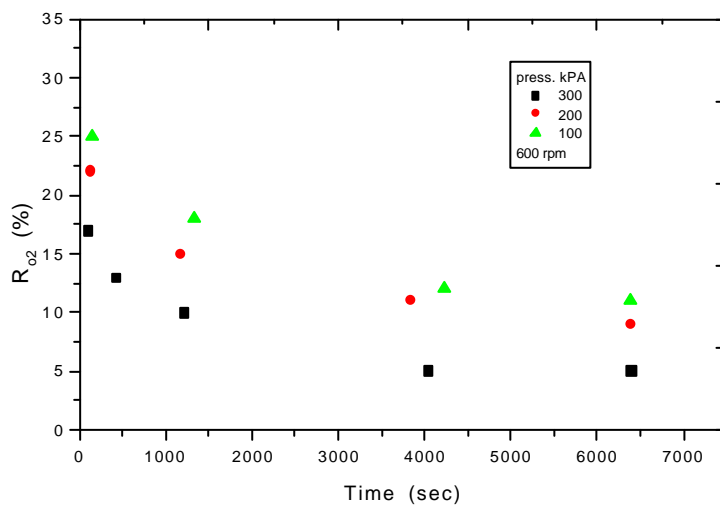


Fig. 5. Effect of time on observed rejection of SDS for dodecane-SDS emulsion UF.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 SDS 농도의 증가에 따라 12 ~5 % 까지 변하였다. SDS농도가 CMC일 때 순수 SDS 수용액 여과 때보다 제거율이 낮게 나타났는데, 이는 dodecane-SDS 에멀전을 형성함으로써, SDS 단독으로 미셀을 형성하지 못한 결과로 보여진다. 그러나 dodecane - SDS 에멀전이 겔 층을 형성함으로써 순수 SDS 수용액 여과보다 제거율 보다 높게 나타난 것으로 사료된다.

5. 결 론

Dodecane-SDS 에멀전 한외여과에서 specific 겔 저항값을 회전식 unstirred cell 실험으로 구하였다. 막 투과 flux의 지배 메커니즘에 대한 이해를 돕고자 저항값의 비율을 산출한 결과 94% 이상이었다. 압력 변화에 따른 막 투과 flux 감소는 운전초기에 높은 압력에서 막 투과 flux값이 크게 나타났으나, 정상 상태 flux에서는 압력 변화에 따른 막 투과 flux 차이가 없다는 것을 알 수 있었다. Dodecane-SDS 에멀전이 여과시 순수 SDS 수용액의 한외여과 할 때 보다 제거율이 12 - 5% 높게 나타났다. 이것은 겔 층을 형성하고, 겔 층의 두께가 성장함으로써 야기되는 것으로 보여진다.

후 기

본 연구는 한국원자력연구소 기관고유사업 중 원자력기반연구사업의 일환으로 수행한 것입니다.

REFERENCES

1. J.C. Watters, D.G. Murrer, M. Fleischman and E. Klein, Extractive ultrafiltration, A two-stage wastewater cleanup process based on extraction and ultrafiltration, in: R.D. Noble and J.D. Way(Editors), Liquid Membranes, Theory and Application, ACS Symp.Ser.No. 347, American Chemical Society, Washington, DC, 1987, pp. 166-181
2. D. Bhattacharyya, A.B. Jumawan, R.B. Grieves and L.R. Harris, Ultrafiltration characteristics of oil-detergent-water system : membrane fouling mechanisms, Sep. Sci. Technol., 14(1979)529
3. S. Lee, Y. Aurelle and H. Roques, Concentration polarization, membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of soluble oil, J. membrane Sci., 19(1984)23.
4. P. Lipp, C.H. Lee, A.G. Fane and C.J.D. Fell, A fundamental study of the ultrafiltration of oil-water emulsion, J. Membrane Sci., 36(1988)161
5. M. Nystrom, Ultrafiltration of O/W emulsions stabilized by limiting amounts of tall oil, Colloids Surfaces, 57(1991)99.
6. A.S. Jonsson and G. Tragardh, Ultrafiltration application, Desalination,77(1990)135.
7. R. Rautenbach and R. Albrecht, Membrane Processes, Wiley, New York,

- NY, 1989, pp.272-332.
8. Membrane removal processes for oil-water emulsion treatment, *Water Waste Treat.*, (August 1992)42.
 9. H. Strathmann, Water and wastewater treatment experience in Europe and Japan using ultrafiltration, in: G. Belfort(Ed.), *Synthetic Membrane Processes*, Academic Press, New York, NY, 1984, pp.343.
 10. W.F. Blatt, A. Dravid, A. S. Michaels and L.M. Nelson, Solute polarization and cake formation in: J.E. Flinn (Ed.) *Membrane Ultrafiltration: Causes, Consequences and Control Technique*, Membrane Science and Technology, Plenum Press, New York, 1970
 11. G. Belfort and N. Nagata, Fluid mechanics and cross flow filtration: Some thoughts, *Desalination*, 53(1985)57.
 12. M.W. Chudacek and A.G. Fane, The dynamics of polarization in unstirred and stirred ultrafiltration, *J. Membrane Sci.*, 21(1984)145.
 13. O.W. van Oers, M.A.G. Vorstman, W.G.H.M. Muijsseleer and P.J.A.M. Kerkhof, Unsteady flux decline behaviour in relation to the presence of a gel layer, *J. Membrane Sci.*, 73(1992)231.
 14. S. Bhattacharjee, A. Sharma and P.K. Bhattacharya, A unified model for flux prediction during batch cell ultrafiltration, *J. Membrane Sci.*, 111(1996)243.
 15. O. Kedem and A. Katchalsky, Thermodynamic analysis of permeability of biological membrane to non-electrolytes, *Biochim. Biophys. Acta.*, 27(1958)229.
 16. H. Matsuyama, T. Shimomura and M. Teramoto, Formation and characteristics of dynamic membrane for ultrafiltration of protein in binary protein system, *J. Membrane Sci.*, 92(1994)107.
 17. V. Starov, A model and mathematical representation for membrane concentration of purification of macromolecular solutions containing low molecular weight contaminations, *J. Membrane Sci.*, 79(1993)241.
 18. S. Bhattacharjee, A. Sharma, P.K. Bhattacharya, A unified model for flux prediction during batch cell ultrafiltration, *J. membrane Sci.*, 2(1996)111.
 19. S. De, P.K. Bhattacharya, Modeling of ultrafiltration process for a two-component aqueous solution of low and high(gel-forming) molecular weight solutes, *J. Membrane Sci.*, 136(1997), pp.57-69.