생체모방형 아쿠아포린 분리막을 이용한 압력지연삼투 발전 성능분석

최 목**** · 배하림**** · 이형근** · 이종휘**** · 김종학*** · 박철호*†

*한국에너지기술연구원 제주글로벌연구센터, **한국에너지기술연구원,

연세대학교 화공생명공학과, *중앙대학교 화학공학과

(2014년 8월 18일 접수, 2014년 9월 25일 수정, 2014년 9월 25일 채택)

Performance Analysis of Pressure-retarded Osmosis Power Using Biomimetic Aquaporin Membrane

Wook Choi****, Harim Bae****, Hyung-Keun Lee**, Jonghwi Lee****, Jong Hak Kim***, and Chul Ho Park*†

*Jeju Global Research Center (JGRC), Korea Institute of Energy Research (KIER),
200 Haemajihaean-ro, Gujwa-eup, Jeju Specific Self-Governing Province 695-971, Korea

**Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research (KIER),
71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

***Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University,
50 Yonsei-Ro, Seodaemun-Gu, Seoul 120-749, Korea

****Department of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University,
221 Heukseok-Dong, Dongjak-gu, Seoul 156-756, Korea

(Received August 18, 2014; Revised September 25, 2014; Accepted September 25, 2014)

초록: 염분차발전은 해수와 담수가 지속적으로 공급되는 곳에 설치된다면 다른 신재생에너지원에 비해 24시간 지속적으로 전력을 생산할 수 있는 시스템이다. 발전량은 물투과도 및 염배제율에 의해 결정되기 때문에, 세포막에 존재하는 물반투과 단백질인 아쿠아포린 분리막을 이용한 압력지연삼투법을 연구하였다. 염으로는 NaCl과 이온선택성 확인을 위하여 NaNO_3 이 사용되었다. 생체모방형 아쿠아포린 분리막의 물투과량은 2 M 이하의 농도에서 거의 나타나지 않았다. 더욱이, 3 M 이상의 농도에서 유도용액의 농도에 따른 물투과량 차이 및 이온선택도 또한 크게 나타나지 않았다. 따라서 생체모방형 아쿠아포린 분리막은 압력지연삼투 공정에 적용하기 어렵지만, 만약 이를 극복할 수 있는 구조체가 개발된다면 세포에서의 성능치를 기대할 수 있을 것이다.

Abstract: Salinity gradient power is a system which sustainably generates electricity for 24 hrs, if the system is constructed at a certain place where both seawater and river water are consistently pumped. Since power is critically determined by the water flux and the salt rejection, a membrane of water-semipermeable aquaporin protein in cell membranes was studied for pressure-retarded osmosis. NaCl was used as a salt, and NaNO_3 was used as a candidate to check the ion selectivity. The water flux of biomimetic aquaporin membranes was negligible at a concentration below 2 M. Also, there is no remarkable dependence of water flux and ion selectivity on concentrations higher than 3 M. Therefore, the biomimetic aquaporin membrane could not be applied into pressure-retarded osmosis; however, if a membrane could overcome the current limitations, the properties shown by natural cells could be accomplished.

Keywords: pressure-retarded osmosis, aquaporin membrane, salinity gradient power.

서 론

산업사회의 꾸준한 발전으로 인해 전력소모량이 해마다 약 6% 이상 증가되고 있다.¹ 일반적으로 주요 전력원은 중앙공급방식으로 화석연료를 사용하는 대형발전소에서 생산되어 공급되고 있다. 지구 환경에 대한 관심이 증가함에 따라서 전

세계 국가차원에서 CO_2 배출량을 줄이기 위한 노력으로 청정한 신재생에너지원에 대한 연구개발들이 활발히 이뤄지고 있다. 대표적인 신재생에너지원으로 태양광 및 풍력이 있으나, 제한적 구동에 의해 발전효율 한계성으로 주요 전력원으로 사용하기 어려운 점이 있다.

지속적으로 24시간 동안 전력을 생산할 수 있는 신재생에너지원으로 1954년에 처음 개념이 제시된 염분차(또는 염도차, salinity gradient power)발전이 최근 많은 관심을 받고 있다.² 염분차 발전은 농도가 다른 두 가지의 용액이 선택적 분

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chpark@kier.re.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

리막에 의해 혼합될 때 발생하는 깁스 자유에너지(Gibb's free energy)를 전력에너지로 전환하는 방식이다. 2000년 초반 덴마크의 국영회사인 Statkraft사에서 압력지연삼투법(pressure-retarded osmosis, PRO)을 이용한 프로젝트가 시작되면서 전 세계적으로 염분차 발전 시스템이 지속 가능한 신재생에너지 원으로 사용할 수 있다는 기대심을 불러일으켰다. 2010년 초반 네덜란드의 REDstack사에서 역전기투석법(reverse electrodialysis, RED)을 이용한 파일럿 단계의 유럽연합의 프로젝트가 시작되면서 해수와 담수가 공급되는 곳에서 염분차 발전이 대용량으로 가능할 지에 대한 관심이 집중되고 있다. 일본에서는 메가 프로젝트(mega project)를 통해 역삼투법(reverse osmosis, RO) 담수화 공정에서 나온 브라인(brine)을 활용한 PRO 시스템이 연구되고 있다. 한국에서는 한국에너지기술연구원, 한국기계연구원 등에서 염분차 발전 기술을 연구 중에 있으며, 국토부 과제인 MD/PRO 과제를 통해 염분차 발전 파일럿 연구 개발이 진행 중에 있다. 이외에도 캐나다, 싱가포르에서도 PRO를 기반으로 하는 염분차 발전 시스템 개발 프로젝트가 시작단계에 있다.

압력지연삼투법(PRO)은 반투막 사이에서 발생하는 삼투현상을 이용하는 것이다. 물이 저농도 용액에서 고농도 용액방향으로 선택적 투과하는 하는 현상은 정삼투법(Forward osmosis, FO)과 같지만 고농도 용액측에 운전압력을 작용시킨다는 점에서 RO와 유사하다.³ 하지만, 가해주는 압력이 삼투압보다 낮기 때문에, 저농도 용액은 고농도 용액측으로 투과되는 물의 양 및 투과속도는 FO에 비해 지연된다고 하여 압력지연삼투법이라 부르게 되었다. PRO 시스템은 RED에 비해 RO 및 FO 공정에 사용되는 핵심 장치(예를 들면, 펌프, 파이프, 압력조절장치, 압력회수장치)를 그대로 사용할 수 있기 때문에 산업화를 위한 진입 장벽이 낮은 편이다. 하지만, 아직 대형 플랜트가 건설되지 못한 이유는 PRO 공정에서 에너지효율을 높일 수 있는 분리막이 개발되지 못하고 있기 때문이다. PRO 공정에서 요구하는 분리막의 성능은 1) 삼투압보다 낮은 압력에서 기계적 강도 유지와 낮은 structure parameter, 2) 높은 물투과도, 3) 높은 염배제율이다. 따라서 대부분의 PRO 연구들은 분리막 개발에 초점을 맞추고 진행되고 있다.

1865년 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate, CA)를 이용하여 1959년 Reid와 Breton은 염을 배제하면서 선택적으로 물이 투과하는 대칭형 분리막을 처음 개발하였다.⁴ 95% 이상의 염배제율을 보였으나 두께 때문에 낮은 물투과도를 보였다. 1960년대 Loeb와 Sourirajan는 세계 최초로 비대칭 구조(asymmetric structure) CA 분리막을 개발하여 물투과도 성능을 개선하였다.⁵ 하지만, 화학물질 및 생물학적 물질, 온도 및 pH 변화에 따른 성능저하가 나타남에 따라 아세틸화된 셀룰로스 트리아세테이트(cellulose triacetate)가 개발되었으나, 물투과도 저하의 문제를 보였다.⁶ 1965년 박막 복합(thin

film composite, TFC) 분리막은 Mogran에 의해 개발되면서 물투과막은 새로운 전기를 마련하게 되었다.⁷ 하지만, 아마이드 결합은 클로린(chlorine 또는 halogens)과 오존(ozone)에 의해 성능저하가 발견되면서 피페라젠(piperazine)을 이용한 TFC 분리막을 개발되었으나, 낮은 염배제율에 의해 다른 응용처에 사용될 수 밖에 없었다.⁸ 그 외에도 다양한 아마이드 결합을 가진 분리막 뿐만 아니라 다른 화학구조를 가진 물질들이 개발이 되었으나, 화학적 안정성 문제, 낮은 염배제율 문제들을 보여왔다.⁹ Cadotte는 아로마틱 아민(aromatic amines)과 아로마틱 엑실 할라이드(aromatic acyl halide)를 계면중합법에 의해 만들어 매우 높은 화학적 안정성, 고투과도, 고염배제율을 보이는 폴리아마이드(fully aromatic polyamide, FA-TFC) 분리막이 개발되었고,¹⁰ 이후 새로운 소재개발을 통한 물투과막 성능 향상 연구들은 급격하게 줄어들었다. 하지만, 다우(dow), 토레이(Toray), 웅진케미칼과 같은 전세계 RO 분리막 생산업체에서는 FA-TFC 분리막의 후처리공정 및 중합조건 변화를 통해 성능이 개선된 제품들을 선보였다.⁹ 이후 나노기술발전과 더불어 물투과막도 새로운 전기를 마련하게 되었다. 예를 들면 FA-TFC와 제올라이트(zeolite) 나노입자를 혼합한 무기물 복합 분리막,¹¹ anti-biofouling을 줄이기 위해 분리막 표면에 은(Ag) 나노입자를 코팅하는 분리막들이 대표적이다.¹² 또한 카본 물질의 재발견으로 인해 카본 나노튜브(carbon nanotube) 복합 분리막¹³ 및 그래핀 옥사이드(graphene oxide)¹⁴ 분리막들 또한 FO와 RO에 이용되는 사례들이 증가하고 있다. 하지만, 이들 기술들은 FA-TFC에 비해 성능향상을 보였지만, 대면적화 및 가격적인 측면에서 아직 상용화에 다가서기 어려운 점이 있을 뿐만 아니라, 운전조건에 따라 염배제율이 그리 높지 않은 단점이 있다.

이상적으로 100% 염배제율을 보이는 분리막은 자연계에 존재하는 세포막을 모방하는 것에서 시작할 수 있다.¹⁵ 아쿠아포린(aquaporin) 단백질은 대부분의 세포막에 존재하고 있으며, 선택적으로 물만 통과시킬 수 있는 단백질이기 때문에 물투과막 적용에 있어 분명 최고의 흥미를 유발시키기에 충분하다. 이런 관심 속에 많은 연구들이 아쿠아포린의 기능을 그대로 가지고 있는 분리막 개발에 노력을 기울이고 있다. 시별로 제조공정 기술들이 변하고 있으며, 현재 성능이 가장 우수한 기술은 블록 고분자(block copolymer)를 소낭(vesicle) 형태로 만들어 아쿠아포린을 고정시킨 후 비투과성 고분자 물질과 혼합하는 방법이다.¹⁶ 이러한 방법으로 현재 덴마크의 Aquaporin A/S사에서는 아쿠아포린 분리막을 생산하여 판매하기 시작하였으며, 본 연구에서는 이를 활용한 PRO 공정을 연구하였다.

실 험

본 PRO 실험에서는 HTI(hydration technology innovations,

USA)사의 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate, CTA) FO 평막과 Aquaporin A/S사(덴마크)의 AQUAPORIN INSIDE™ AIM60 평막이 실험에 사용되었다. 투과막 특성 및 PRO 성능 평가를 위한 기본 실험 공정도는 Figure 1에 모식되었다. 막을 경계로 한 쪽에는 유도용액(draw solution)을 공급하고 반대쪽에는 공급용액(feed solution)을 일정한 유량으로 HPLC(flash 100 series, USA) 펌프를 이용하여 연속적으로 교차로 흘려줬으며, 배압 조절장치(back pressure regulator, Parker, USA)를 설치하여 유도용액 내부 압력을 조절하였다. 투과된 물의 양은 전자저울(AND사, Korea)을 사용하여 연속적으로 측정하였다. 실험에 사용된 모듈은 폴리 카보네이트 재질로 유효면적은 19.6 cm²이다. 분리막의 기본적인 성능인 염투과 관련 인자(R, B) 및 물투과도(A) 값을 구하기 위해 50 mM NaCl 사용하여 RO 모드에서 측정되었고 이때 유량은 40 mL/min이었다. 염배제율 및 염투과도는 각각의 압력조건에서 12시간 운전 후 전도도 장치(Mettler Toledo conductivity meter)를 통해 측정된 값을 통해 계산하였다.

PRO 실험에 사용된 유도용액 농도는 1~5.0 M으로 하였으며, 이온의 종류에 따른 물투과도를 확인하기 위해 NaCl, NaNO₃이 사용되었으며 운전압력은 1-15 bar의 범위에서 실시되었다. 유도, 공급용액의 유량은 각각 80, 40 mL/min로 공급하여 서로 교차하도록 실험을 실시하였다.

물투과도, 에너지밀도 및 염배제율. PRO 공정은 FO와 RO 공정의 중간과정으로 볼 수 있고 운전압력은 RO와 비슷하게 유도용액에 적용되지만 투과용액의 흐름은 여전히 FO와 같이 고농도의 유도용액 방향으로 이동된다. 막 공정에 있어서 물투과량은 운전압력과 삼투압이 작용하는 반투과막의 면적

을 통해 투과되는 양이므로 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다. 식 (1)에서 삼투압 차이($\Delta\pi$)는 용액의 농도차에 의해 결정되므로 일정한 값으로 가정을 하면 유일한 변수는 압력차(ΔP)가 되며, RO의 경우, $\Delta P > \Delta\pi$ 그리고 PRO에서는, $\Delta\pi > \Delta P$ 인 조건이 적용된다.

$$J_w = A(\Delta\pi - \Delta P) \quad (1)$$

A : Water permeability coefficient (L/m² h bar)

J_w : Volumetric flux fo water (L/m² h)

ΔP : Pressure difference across the membrane (bar)

$\Delta\pi$: Osmotic pressure difference across the membrane (bar)

PRO에서 막의 단위면적당 생산할 수 있는 에너지, 즉 에너지밀도(W/m²)는 단위면적 단위시간당 투과량(Flux/m².h)과 유도용액에 작용하는 압력차(ΔP)의 곱에 형태가 되므로 식 (2)와 같이 나타낸다. 에너지밀도는 막면적에 의한 PRO 발전 용량을 제시하기 때문에 핵심적인 PRO 분리막 성능지표가 된다. 식 (2)를 ΔP 에 관해 미분하면 에너지밀도는 $\Delta P = \Delta\pi/2$ 일 때 최대 출력값을 가질 것이다. 이는 식 (3)에 나타내었고 여기서 최대 에너지밀도는 물투과 계수(A)와 선형적 비례관계이므로 PRO 공정에서 많은 동력을 얻기 위해서는 막의 투과도가 높아야 함을 알 수 있다.¹⁷

$$W = J_w \Delta P = A(\Delta\pi - \Delta P) \Delta P \quad (2)$$

$$W_{\max} = A \left(\frac{\Delta\pi^2}{4} \right) \quad (3)$$

W : Power density in PRO (W/m²)

PRO 공정과 같은 삼투 공정에 있어서 막의 고농도 유도용액과 저농도 공급용액(feed solution)의 경계에 위치하므로 막을 통해 고농도 용액 측의 염이 저농도 용액으로 역투과된다면 투과구동력이 되는 염도구배는 급격히 떨어뜨리게 되어 에너지밀도가 감소하게 될 것이다. 염배제율은 식 (4)에서처럼 RO 모드에서 투과수의 농도(일반적으로 TDS 값을 이용)와 유입수의 농도를 측정하여 계산한다.

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (4)$$

R : Salt rejection

C_f : Salt concentration in the feed solution (g/L)

C_p : Salt concentration in the permeate solution (g/L)

결과 및 토론

아쿠아포린은 2003년 노벨 화학상을 수상 후 물투과 메커니즘에서부터 이를 이용한 다양한 응용분야까지 많은 관심을

Figure 1. Schematic diagram of pressure-retarded osmosis experiments.

받고 있다. 이 중 인간의 문명과 뗄 수 없는 물산업과 연계된 분리막 적용은 가장 뜨거운 응용분야 중 하나이다.

현재 Aquaporin A/S사의 분리막의 제조 방법은 구체적으로 보고된 자료가 없으나, 아쿠아포린 단백질의 외부는 세포막 이중층에 들어가 있기 때문에 약 80% 이상이 소수성으로 되어 있어 물에 분산시키기 어려운 것으로 알려져 있다.¹⁸ 이를 해결하는 방법으로 블록 고분자와 혼합하여 소낭(vesicle) 형태로 제조되는 것으로 알려져 있다.¹⁵ 구체적인 방법 및 분리막 구조는 회사와의 계약에 의해 자세하게 분석을 진행할 수 없었으며, 단지 적용분야의 결과 보고만 진행 수 있었다.

PRO 공정에서 먼저 농도에 따른 영향을 분석해 보았다. 이온의 농도는 Van't Hoff equation($\pi = iCRT$, 여기에서 $C(\text{mol/L})$ 와 $T(\text{K})$ 는 농도와 온도, $R(8.3124 \text{ J/mol K})$ 은 기체상수, 그리고 i 는 Van't Hoff 인자)에 따라 농도에 선형적으로 비례한다.

Figure 2에서 보여지는 것처럼, HTI사의 분리막을 사용하였을 경우, NaCl의 농도가 증가함에 따라 물투과량도 증가하였다. 하지만, Aquaporin A/S사의 분리막은 2 M 이하에서 물투과량을 거의 확인할 수가 없었다(그래프에 추가하지 않음). 더욱이 Figure 3(a)에서처럼 유도용액의 농도가 증가함에도 불구하고 물투과량에 있어 의존성은 매우 미미하였다. Figure 3(b)에서 식 (2)을 이용하여 가해진 압력과 물투과량을 이용하여 에너지밀도 결과를 제시하고 있다. 낮은 압력에서 에너지밀도는 농도에 따른 영향성을 찾을 수 없었다. 약 14 bar에서 농도에 따른 영향성을 보이고 있으나, 이 역시 HTI 분리막에 비해 성능이 매우 낮은 것을 확인할 수 있었다.

농도 분극 현상은 분리막 성능에 매우 큰 영향을 준다. 분극현상은 크게 분리막 내부에서 일어나는 내부농도분극(internal concentration polarization, ICP)과 용액 및 확산과정에서 일어나는 외부농도분극(external concentration polarization, ECP)으로 구분될 수 있다. ECP는 시스템 및 모듈 구조 변경

Figure 2. Water flux as a function of applied pressure using NaCl draw solutions (HTI membrane).

을 통해 유체의 흐름에 난류(turbulence)를 발생시켜 감소시킬 수 있다. 하지만, ICP의 경우 분리막 자체 내의 구조와 매우 밀접한 관련성을 가지고 있다. 현재까지 개발된 분리막의 경우에는 100% 염을 배제할 수 없다. Figure 4에서 보여지듯이 실제 농도차는 활성층(active layer) 계면 사이의 농도차이에 발생한다. 즉 유효 농도차($\Delta\pi_m$)가 있을 때 물은 저농도 영역에서 고농도 영역으로 투과하게 된다. 하지만, 아쿠아포린 분리막의 경우에는 이러한 현상을 거의 따라가지 않는다.

분리막의 구조가 정확하게 분석되지 않았지만, 한 가지 가능한 현상은 염배제율이다. 아쿠아포린 분리막이 세포와 동일한 구조를 가지고 있으면 염배제율은 100%에 가까운 수치를 보여야 할 것이다. 만약 염배제율이 매우 낮으면 활성층 계면 사이의 유효 농도차는 급격하게 감소하게 되어 물투과도는 감소하게 될 것이다. 염배제율의 확인을 위해서 Figure 5에 나타난 결과와 같이, RO 모드에서 수행을 하였으며 HTI사의 분리막은 가해진 압력이 증가함에 따라 투과된 물의 양이 증가함에 따라 염배제율도 같이 증가하였다. 아쿠아포린 분리막 또한 압력의 증가에 따라 염배제율과 물투과도는 증

Figure 3. (a) Water flux; (b) power density as a function of applied pressure (Aquaporin membrane).

Figure 4. (a) Schematic representation of the salt concentration profile across an asymmetric membrane for a PRO mode at a steady-state. The feed and draw solutions are introduced to the membrane in co-flow. Dilutive external concentration polarization occurs in the mass transfer boundary layer of the draw solution, reducing the local concentration at the active layer from $C_{D,b}$ to $C_{D,m}$. Concentrative internal concentration polarization takes place within the porous supporting layer, increasing the local concentration at the active-support interface from $C_{F,b}$ to $C_{F,m}$. Concentrative ECP in the feed solution is assumed to be negligible; (b) schematic representation of active layers of aquaporin membrane. Aquaporin proteins would be incorporated with block copolymer vesicles.

가하지만 Figure 4(b)에서처럼 아쿠아포린 분리막이 소낭구조체를 가지고 있다고 하면, 가해진 압력에 의해 소낭은 압축될 것이고 아쿠아포린 단백질의 4차 구조가 붕괴될 수 있을 것이다. Figure 5에서 보여지듯이 아쿠아포린 분리막의 염배제율은 1 bar에서 약 43%를 보이고 있다. 특히 압력을 가해주게 되면 물투과도는 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞선 언급처럼 아쿠아포린 분리막의 구조가 초기에는 매우 영성한 구조로 인해 물뿐만 아니라 염도 같이 넘어오다가 압력이 높아짐에 따라 구조가 깨짐에 따라 자유 부피가 감소함에 따라 나타나는 현상으로 생각된다. 이로 인한 매우 낮은 유효 농도차이 때문에 2 M 이하에서 물투과도를 확인할 수 없었을 것이고, 더욱이 농도에 따른 에너지밀도 증가도 관찰하기 어려웠다.

또한 이온의 특성에 의한 영향인지를 파악하기 위해 NaNO_3 의 염을 사용하였다. Cl^- 의 이온의 크기는 0.334 nm, NO_3^- 는 0.33 nm으로 이온크기는 매우 비슷하고¹⁹ Van't Hoff 인자 또한 동일하기 때문에 음이온의 종류에 대한 선택성을 비교하기 좋을 것이다. 하지만, Figure 6에서처럼, 농도에 따른 물투과량 영향성은 큰 차이를 보이지 않고 있다. 따라서 아쿠아

Figure 5. Salt rejection and water flux as a function of applied pressure at RO modes (HTI and aquaporin membranes).

Figure 6. Water flux as a function of pressure with different NaNO_3 draw solutions (Aquaporin).

포린 분리막은 이온적 선택성의 효과도 그리 크지 않은 것으로 판단된다.

아쿠아포린 분리막을 이용하여 PRO 실험을 진행하는 동안 가장 큰 문제는 한 번 압력을 가한 후 다시 사용하게 되면 성능이 급격하게 감소하였다. 또한 아직 품질의 균일성을 확보하지 못해 하나의 제품에서도 사용하는 영역에 따라 성능차이를 보이기도 하였다. 하지만, 세포 내에서의 아쿠아포린의 염배제율과 높은 물투과 능력은 의심할 여지가 없을 것이다. 따라서 어떤 구조로 어떻게 생체모방형 아쿠아포린 분리막을 개발하느냐가 새로운 물시장을 선점할 수 있는 핵심 기술이 될 것으로 생각된다.

결론

본 연구에서는 생체모방형 아쿠아포린 분리막을 이용하여

염분차 발전기술 중 압력지연삼투법 공정을 연구하였다. 세 포 내의 높은 물투과도와 염배제율은 높은 유효 농도차를 발생시킬 수 있기 때문에 에너지밀도를 향상시킬 수 있을 것으로 기대하였다. 하지만, 본 실험에서 사용된 생체모방형 아쿠아포린 분리막은 아직 CTA 분리막에 비해 낮은 물투과도 뿐만 아니라 낮은 염배제율을 가지고 있었다. 하지만, 이러한 결과는 다양한 분야의 전문가들에게 새로운 생체모방형 분리막 개발에 조금이나마 도움을 줄 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글: 본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업으로 수행한 결과입니다(주요사업 계정번호, B4-2481-15).

참 고 문 헌

1. P. S. Vacancies, *Inter. Energy Agency Report*, **1**, 1 (2012).
2. R. E. Pattle, *Nature*, **174**, 660 (1954).
3. S. E. Skilhagen, J. E. Dugstad, and R. J. Aaberg, *Desalination* **220**, 476 (2008).
4. C. E. Reid and E. J. Breton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 133 (1955).
5. I. L. Alsvik and M-B. Hägg, *Polymers*, **5**, 303 (2013).
6. K. Scott, "Water purification", in *Handbook of industrial membrane*, K. Scott, Editor, Elsevier Science, Oxford, Vol **2**, p 489 (1990).
7. R. Zimmermann, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **5**, 749 (1966).
8. L. Credali and P. Parrini, *Polymer*, **12**, 717 (1971).
9. K. P. Lee, T. C. Arnot, and D. Mattia, *J. Membr. Sci.*, **370**, 1 (2011).
10. J. E. Cadotte, U.S. Patent 4277344A (1981).
11. B.-H. Jeong, E. Hoek, U. Yan, A. Subramani, X. Huang, G. Hurwitz, A. Ghosh, and A. Jawor, *J. Membr. Sci.*, **294**, 1 (2007).
12. E. S. Kim, G. Hwang, M. G. El-Din, and L. Yang, *J. Membr. Sci.*, **394**, 37 (2012).
13. M. Whitby, L. Cagnon, M. Thanou, and N. Quirke, *Nano Lett.*, **8**, 2632 (2008).
14. M. Hu and B. Mi, *Envir. Sci. Tech.*, **47**, 3715 (2013).
15. C.Y. Tang, Y. Zhao, R. Wang, C. Hélix-Nielsen, and A. G. Fane, *Desalination*, **308**, 34 (2013).
16. M. Kumar, M. Grzelakowski, J. Zilles, M. Clark, and W. Meier, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **104**, 20719 (2007).
17. A. Achill, T. Y. Cath, and A. E. Childress, *J. Membr. Sci.*, **343**, 42 (2009).
18. E. Tajkhorshid, P. Nollert, M. Jensen, L. J. W. Miercke, J. O'connell, R. M. Stroud, and K. Schulten, *Science*, **296**, 525 (2002).
19. J. A. Wasastjerna, *Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math.*, **37**, 1A25 (1923).