

## 저압용 역삼투압 중공사형막 제조시 코팅층의 결합력 향상을 위한 연구

염 총 균<sup>†</sup> · 최 정 환 · 이 정 민 · 이 정 빈\*

한국화학연구소 화학공정연구센터, (주)원일티엔아이\*  
(2001년 4월 11일 접수, 2001년 5월 28일 채택)

### A study on enhancing the bond strength of coating layer with support in preparation of low-pressure RO hollow fiber membranes

C. K. Yeom<sup>†</sup> · J. H. Choi · J. M. Lee · J. B. Lee\*

Chemical Process and Engineering Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
Taejon 305-606, Korea

\*Wonil T&I Co., Ltd, 605-3DA, Shiwha Industrial Complex, Shiheung, Kyungki, Korea  
(Received April 11, 2001, Accepted May 28, 2001)

**요 약 :** 본 연구에서 상업용 폴리설펜 한외여과 중공사막을 지지체로 사용하여 저압 정수용 역삼투압막 제조 시 막표면에서 feed의 큰 전단응력에 견딜 수 있도록 도포층과 지지층의 결합력을 증가시키는 전처리 방법을 확립 하였다. 확립한 전처리 공정에서 지지막과 친화력이 좋으면서 도포층을 이루는 반응물과 반응성이 있는 글루탈알데히드와 촉매역활을 하는 염산 혼합 수용액으로 지지막을 전처리하면 이들 글루탈알데히드는 지지막 표면 및 기공 벽에 균일하게 분포되어 이후 표면중합법에 의해 형성된 도포층을 이루는 일부 반응물과 화학적으로 결합 되어 지지체와 도포층간에 강한 결합력을 제공한다. 전처리공정 없이 제조한 중공사 역삼투압막은 투과 후 5시간 이내에 feed의 큰 전단응력에 의해 도포층이 분리 파괴가 일어났으나 본 연구에서 확립한 방법으로 전처리 하여 제조한 중공사막은 장시간 사용에도 우수한 막성능이 지속되었다.

**Abstract :** A methodology for enhancing the bond strength of a coating layer with a support has been established in preparing low-pressure reverse osmosis (RO) hollow fiber which would experience shear badly in flowing feed on it. Prior to coating process, the support membrane, ultrafiltration polysulfone(PS) hollow fibers was pretreated with a reaction solution containing glutaraldehyde (GA) which has a good affinity to the support membrane material as well as a reactivity to some of the constituents of coating layer subsequently formed on the support by interfacial polymerization. Therefore, the reactant GA distributed uniformly over the support layer through the pretreatment could provide a strong adhesive bond between the coating layer and the support, sticking fast to the support membrane through physical bond and, at the same time, connecting its functional group with the coating layer by chemical bonding. Due to the strong adhesive bond, the resulting hollow fiber membrane showed an excellent long-term stability in permeation,

## 1. 서 론

현재 널리 사용되는 RO 막은 치밀한 표면층과 기공성의 지지층으로 이루어진 셀룰로우스 아세테이트

(CA)계 일체형 비대칭막과 지지막위에 표면중합반응에 의한 폴리아마이드 활성층 코팅으로 제조된 복합막이 주종을 이루고 있는데, 이 중 수돗물 정수용으로는 폴리아마이드 활성층을 갖는 복합막이 주종을 이

루고 있다. 기존 역삼투압(RO) 정수기는 수돗물을 정수하기 위해서 대개 5~10 Kg/cm<sup>2</sup> 정도의 가압이 필요하며, 이를 위해서 별도의 가압장치 및 공간이 필요할 뿐 아니라 일정한 에너지가 소요된다. 그 동안 가압펌프 압력을 줄이기 위한 즉, 저압용 막 개발이 진행되어오면서 최근에는 수돗물압력(평균 2.5 Kg/cm<sup>2</sup>) 만으로도 정수가 가능한 pumpless RO막이 상업화되어 나선형(spiral wound) 모듈 형태로 정수기에 사용되기 시작하고 있다. 낮은 압력 하에서도 정수가 가능하기 위해서는 배제물의 큰 감소 없이 활성층의 투과도를 증가시키거나 또는 주어진 모듈 공간 안에 막 충전밀도를 증가시켜 주어야 한다.

현재 수돗물 정수기에 사용되는 RO막 모듈은 모두 나선형인데, 나선형 모듈의 경우 막 충전밀도는 대개 300~1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> 정도이다. 이러한 나선형보다 막 충전밀도가 큰 중공사막형 모듈은 3600~36000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>의 막 충전밀도를 갖고 있어 10배 이상의 막면적을 더 장착할 수 있다[1]. 이는 동일한 성능의 막을 동일한 크기의 막 모듈에 장착하였을 때 중공사막형 모듈의 투과량이 이론적으로 10배 더 크거나 혹은 가압 크기를 1/10로 줄일 수 있는 것을 의미한다. 그러므로 중공사막형 모듈을 채택하면 모듈의 투과속도를 높이거나 혹은 가압의 크기를 줄일 수 있다. 현재 고압용 중공사형 RO막은 일체형 비대칭막으로 주로 제조하고 있는데 이 경우 표면층의 두께가 두꺼워져 높은 투과성의 막을 제조하기 어려우며 반면에 복합막 형태의 중공사막 경우 다음 두 가지의 어려움 때문에 아직 상업화가 이루어지지 못하고 있다. 첫 번째로는 feed의 흐름이 막 표면에서 2차원적으로 흐르는 평막과 달리 중공사막 경우 feed의 흐름이 3차원적으로 발생하여 막 표면의 전단력(shear)이 매우 커 지지체와 활성층간의 강한 결합력이 요구되는데 기존방법(표면중합법, dipping법 등)으로 제조한 RO 중공사막 경우 그 결합력이 충분치 않아 수시간 내에 활성층이 파괴가 일어남이 그 동안 본 연구팀에서 진행해온 연구에서 관찰되었다[2]. 두 번째 어려움은 중공사 모든 표면이 도포면이므로 연속공정이 용이치 않다는 것이다. 즉, 연속 공정에서 야기되는 line의 흐름 변경시 도포면이 이물질과의 접촉으로 인하여 코팅면이 손상을 입을 가능성이 있기 때문이다.

상기 언급한 중공사 복합막 제조시 발생하는 두 가지 문제점들을 해결하기 위해서 본 연구팀은 국내 기체필터 제조업체인 (주)원일티엔아이와 함께 연구를 수행한 결과 표면중합법을 기초로한 박막의 복합막 형태의 저압용 RO 중공사막 제조법을 개발하였다[2]. 제조공정 개발은 Fig. 1에서 표시한 바와 같이 크게

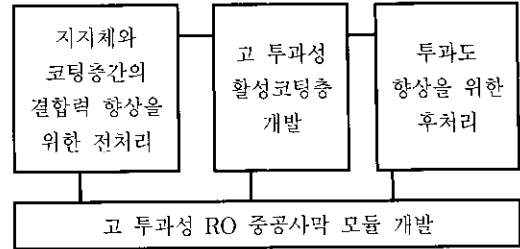


Fig. 1. Schematic presentation of the development of low-pressure RO hollow fiber composite membrane

3가지로 지지체와 활성층간의 강한 결합력 부여하는 전처리공정개발, 고투과성의 도포층을 형성할 수 있는 도포용액 배합 및 도포공정 확립, 그리고 투과도 향상을 위한 후처리공정 개발 등으로 이루어졌다. 도포용액 배합 및 도포공정은 도포층 구조 및 표면의 조도 특성을 조절하면서 투과성 및 분리도를 최적화에, 후처리 공정은 막의 적심성 향상에 초점을 맞추어 개발하였다. 그러나 본 논문에서는 기술보호관점에서 이들 두 공정들에 대한 상세한 서술은 어려우며 상기 두 가지 문제점중 도포층의 결합력 향상을 위한 전처리 공정연구에 대한 연구결과 및 토의에 한정하였다. 도포층의 결합력 향상을 위한 이비 본 연구팀에서 개발한 소위 표면반응법 [3-5]을 활용하여 새로운 전처리 공정을 확립하였으며 확립된 전처리공정을 사용하여 제조한 복합막과 전처리공정을 거치지 않고 제조한 복합막들의 막성능 및 안정성을 비교하여 전처리 효과를 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 재료

본 연구에서 전처리공정에 사용된 시약들은 결합제로 사용되어진 aldehyde (25% 수용액, 특급시약)와 반응 촉매로 염산(순도 35%, 특급시약)을 Junsei Chemical Co.(일본)에서 구입하였다. 도포용액은 다관능기를 갖는 수용성 아민 혼합물과 다관능성 알코올 혼합물, 기타 첨가제 등을 포함하는 수용성 용액과 다관능기를 갖는 소수성 아실할라이드 혼합물등을 포함하는 유기성 용액으로 이루어졌다. 또한 제조된 RO막의 투과도를 향상시키기 위해 후처리 용액은 아민, 알코올, 기타 첨가제 등으로 이루어졌다. 사용되어진 모든 시약들은 특급 내지는 일급으로 사용하였고, 더 이상의 정제 없이 사용하였다. 복합막 제조시 지지체로는 두가지 형태의 polysulfone 한외여과막을 사용

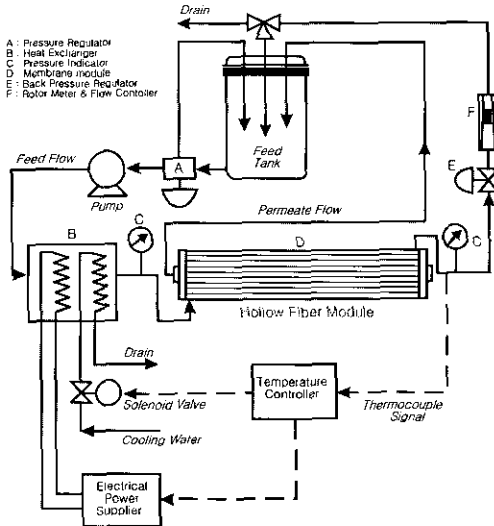


Fig. 2. A schematic representation of a reverse osmosis test apparatus

하였는데 즉, 평막과 증공사막형태이다. 평막 지지체는 (주)새한외의 polysulfone UF막을 사용하였으며 증공사막 지지체는 SK Chemical의 polysulfone UF 증공사막(외경 0.9 mm, 내경 0.45 mm)을 사용하였다. 사용한 지지체들의 분획분자량은 30,000-35,000이었다.

### 2.2 막의 제조

지지체로 사용한 평막 혹은 증공사막은 사용하기 전에 물/이소프로판올(50/50) 수용액에 5시간 이상 담구어 잔존하는 보습제를 제거하였다. 보습제가 제거된 지지막을 증류수로 2-3번 세척 후 반응체인 글루탈알데히드 10%, 반응 촉매인 염산 0.015% 및 기타 첨가제들로 이루어진 전처리 수용액 속에 30℃에서 1시간 담구어 반응체와 촉매가 지지체 기공 및 표면에 균일하게 분포시킨다. 전처리한 지지막을 도포용액인 수용성 용액, 유기성 용액으로 차례로 일정시간 처리해 주면 표면중합에 의해 지지막표면에 도포층이 형성된다. 70-80℃에서 5분간 추가반응 후 후처리용액으로 30℃에서 3분간 처리하여 RO 복합막을 제조한다. 또한 전처리 효과를 확인하기 위해서 전처리공정을 없이 상기와 동일한 방법으로 RO 복합막을 제조하였다. 길이 28 cm 6가닥의 제조된 RO 증공사막을 장착한 모듈형태로 만들어 그 투과 분리 물성을 관찰하였다.

### 2.3. 역삼투압 막투과 실험

본 연구에서 사용한 투과실험 장치는 Fig. 2에 묘

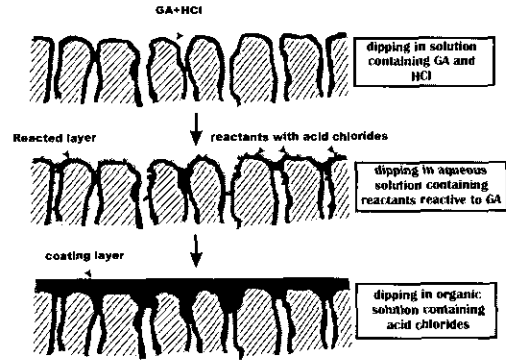


Fig. 3. Sequence of fabrication of thin film composite membrane

사되어 있다. 상기 장치는 feed 압력, 온도뿐 아니라 feed 흐름속도 조절이 가능하도록 설계가 되어있다. feed로는 500 ppm 수용액과 한국화학연구원 실험실의 수돗물(TDS: 135 mg/l)을 사용하였다. Feed는 증공사막 외부로 흐르도록 하였으며 모든 투과실험에서 feed 흐름속도는 300 cc/min으로 일정하게 유지하였고 feed의 온도는 30℃이었다. 증공사막의 내압성을 확인하기 위해서 4-12 기압범위의 feed 압력을 사용하였으며 제조한 RO 증공사막 평가는 5기압에서 수행하였다. 염배제율(Rejection) %은 다음 식으로부터 구하였다.

$$Rejection, \% = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100$$

여기서  $C_f$ ,  $C_p$ 는 각각 feed, permeate의 염농도이다.

### 3. 결과 및 고찰

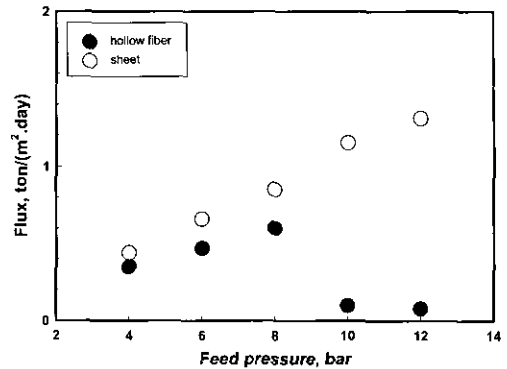
도포공정에 앞서 지지막을 결합제 용액으로 전처리할 경우 지지체와 도포층간의 결합력을 향상시키는 메카니즘을 Fig. 3에 도식적으로 나타내었다. 이에 대한 기본적인 원리는 이미 별도의 논문[4] 및 특허[3]을 통해서 발표한 바 있다. 지지체와 친화력이 있고 동시에 도포층 고분자와 반응성이 있는 수용성 반응체인 글루탈알데히드와 이들 반응 촉매인 HCl, 용매인 물로 이루어져 있는 결합제용액에 지지체를 일정시간 담구면 글루탈알데히드는 지지체 기공 및 표면에 균일하게 분포하게되고 이물 표면에 물리적 결합에 의해 달라붙게 된다. 이렇게 전처리한 지지체를 도포용액중 아민, 알콜류를 포함하고있는 수용성 도포용

**Table 1.** Comparison of the membrane performances of composite membranes fabricated with and without pre-treatment process; feed = 500 ppm NaCl solution, feed pressure = 10 bar, and feed temperature = 30°C

	With pretreatment	Without pretreatment
Flux, ton/(m <sup>2</sup> .day)	1.14 - 1.28	1.06-1.15
Rejection, %	98.4-99.1	97.1-98.2

액에 담구면 반응체의 알데히드기와 도포용액중 수산화기의 일부간에 HCl의 촉매작용 하에서 화학반응이 일어나 공유결합으로 연결되게되는데 이를 반응에 대한 상세설명 또한 별도의 논문[6]에 발표하였다. 수용성 도포용액의 알코올들 모두는 분자당 수산화기의 개수가 2개 이상인 다관능성 알코올들이므로 알데히드와의 일종의 중합반응에 의해서 막표면 혹은 막표면 근처의 기공 벽에 피막이 형성되므로 지지체와의 접촉면적이 증가하게된다. 그러나 형성된 피막에 때문에 기공의 크기가 감소하게되어 지지체의 심각한 투과저항이 일어날 가능성이 있는데 사용된 알코올들의 각각의 농도들을 어느값 이하로 유지하면 심각한 투과저항 증가를 방지할 수 있다[4]. 알코올에 포함된 수산화기가 모두가 결합제인 알데히드와 반응에 참여할 수 있으나 대부분의 알코올 경우 수산화기 일부만 반응에 참여하고 나머지 대부분의 수산화기는 차후 유기성 도포용액에 포함되어있는 acid chloride 와의 반응에 의해 매우 강한 공유결합을 이룬다. 이와 같은 과정으로 전처리과정을 거친 지지체에 균일하게 분포된 결합제는 결과적으로 지지체와는 접촉면적 증가에 의한 물리적 결합 증가에 의해서 도포층과는 공유결합에 의해 지지체와 도포층과의 강한 결합력을 제공하게 된다.

전처리에 의한 막저항 증가정도를 알아보기 위해서 전처리를 거친 복합막과 전처리를 거치지 않은 복합막을 각각 평막 형태로 제조하고 이들 막들에 대한 500 ppm NaCl 용액의 투과실험을 실행하여 투과분리 특성을 비교하였는데 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 표에 나타난 투과특성들은 투과시작 30분 후의 데이터이다. 본 연구팀에서 확립한 기술로 제조된 두 종류의 막들은 투과속도가 10 기압에서 1.1 ton/(m<sup>2</sup>.day)로 비교적 높고 빗 염 배제를 또한 98% 이상으로 우수한 막성능을 보이고 있다. 전처리 공정을 거친 복합막이 전처리 공정 없이 제조된 복합막보다 투과속도



**Fig. 4.** Plots of flux against feed pressure through hollow fiber and sheet composite membranes with pretreatment process; feed = 500 ppm NaCl aqueous solution, feed flow = 0.3 l/min, feed temperature = 30°C

뿐아니라 염배제율도 더 우수한 것으로 관찰되었다. 전처리공정을 거쳐 제조된 막이 투과속도가 더 큰 것은 예상과 반대되는 결과로서 그 원인 불분명하나 추측컨대 그 원인으로는 소수성의 지지체를 친수성의 글루탈알데히드로 처리해줌으로서 지지체 기공벽이 친수화되어 수용액에 대한 적심성이 향상되었기 때문인 것으로 사료된다. 실제로 RO막을 친수화 처리를 거침으로서 수용액에 대한 적심성 증가로 인하여 투과속도 및 배제율이 향상되는 결과를 얻은 연구가 보고된 바가 있다[7].

본 연구에서 확립한 전처리 공정을 중공사형 복합막 제조에 적용하였을 경우 또한 유효한 지를 알아보고 또한 중공사막의 내압성과 사용가능 압력 범위를 확인하기 위해서 평막 복합막 제조와 똑같은 방법으로 중공사형 RO 복합막을 제조하여 feed 압력을 낮은 압력에서 높은 압력으로 증가하면서 투과실험을 하여 평막 RO 복합막과 비교하였다(Fig. 4). 대체로 평막 보다는 중공사막이 약간 작은 투과속도를 보였고 배제율은 서로 비슷하였다. feed의 압력이 작을 경우 중공사막과 평막과의 투과속도 차이는 크지 않으나 압력이 커질수록 평막 대비 중공사막을 통한 투과속도가 점점 더 작아지는 것이 관찰이 되었다. 평막 경우 지지막이 폴리에스텔 부직포로 보강이 되어있어 내압성이 좋을 뿐 아니라 압밀화가 투과 방향으로 즉, 일차원적으로 일어나는 반면에 중공사막 경우 오직 비대칭형 다공성 폴리실론이 지지체 역할을 하므로 고압 하에서는 3차원적으로 압밀화가 일어나기 때문에 압밀화에 따른 투과속도 감소가 심하게 일어나 평막 대비 투과속도가 작아진 것으로 사료되며 또한 압

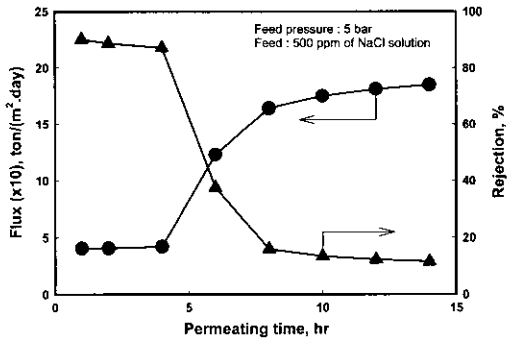


Fig. 5. Membrane performance of hollow fiber composite membrane fabricated without pretreatment: feed = 500 ppm NaCl aqueous solution, feed pressure = 5 bar, feed temperature = 30°C, feed flow = 0.3 l/min.

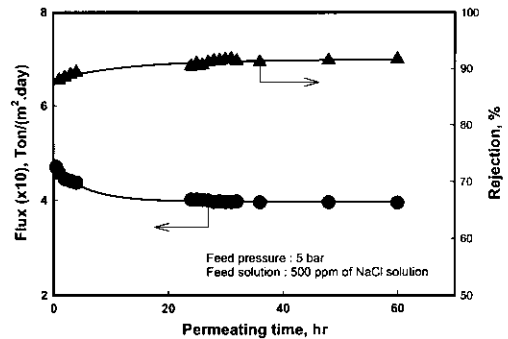


Fig. 6. Membrane performance of hollow fiber composite membrane fabricated with pretreatment process: feed = 500 ppm NaCl aqueous solution, feed pressure = 5 bar, feed temperature = 30°C, feed flow = 0.3 l/min.

력에 의한 압밀화가 너무 심하게 일어날 경우 중공사막의 단면이 찌그러져서 막을 통한 투과 및 분리가 거의 일어나지 않게 된다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 실제로 feed 압력이 8-9기압 이상이 되면 중공사막 단면이 찌그러짐이 관찰이 되고 투과부의 통로가 막히게되므로 투과속도가 급격히 낮아지고 또한 찌그러져서 꺾어진 부분에서 표면층이 파괴가 일어나 분리가 거의 일어나지 않았다. feed 압력이 5기압 이하일 경우 feed압에 의한 막의 압밀화가 심각하지 않았기 때문에 feed 압력을 5기압으로 유지하여 제조한 RO 중공사막에 대한 투과특성을 살펴보았다.

우선 중공사막에 대한 전처리 효과를 살펴보기 위해서 전처리를 거치지 않고 제조한 중공사막과 전처리를 하여 제조한 RO 중공사막에 대해 투과시간에 따른 투과성능을 각각 살펴보았다 (Figs 5, 6). 전처리를 거치지 않은 막(Fig. 5)은 4-5시간 후 투과속도의 급격한 증가와 배제율의 급격한 감소가 일어나는데 이는 feed의 격심한 전단력 때문에 표면 도포층이 지지체에서 분리가 되거나 혹은 파괴가 되어 더 이상 분리 층으로서의 역할을 할 수 없기 때문이다. 반면에 전처리를 거친 중공사 복합막(Fig. 6)은 투과초기에 압밀화에 의한 약간의 투과속도 감소가 일어난 후 시간에 따른 투과속도 및 염배제율이 일정하게 유지되어 60시간 연속 투과실험에도 안정한 막 성능을 보이고 있다. 이와 같은 결과는 본 연구에서 확립한 전처리 공정이 중공사 복합막 제조시 도포층과 지지층간의 결합력을 증가시켜줌으로서 시간에 따라 안정한 막성능을 장시간 유지할 수 있음을 증명하고 있는 것이다. 60시간 후의 RO 중공사막의 투과속도는 0.41 ton/(m<sup>2</sup>·day), 91% 염배제율의 막특성을 보이는데 이를

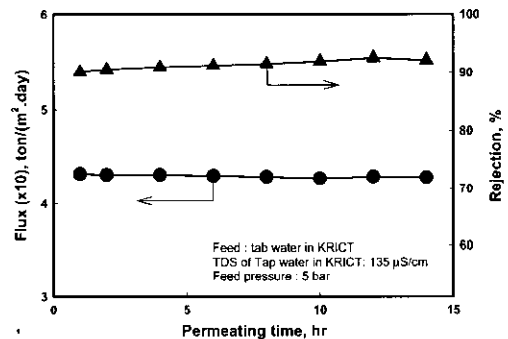


Fig. 7. Membrane performance of hollow fiber composite membrane fabricated with pretreatment process: feed = tap water in KRICT (TDS: 135 mg/l), feed pressure = 5 bar, feed temperature = 30°C, feed flow = 0.3 l/min.

막모듈화할 경우 나권형 모듈에 비해 5배 정도 더 막을 충전시킬 수 있다고 가정할 경우 5기압 하에서 2 ton/(m<sup>2</sup>·day) 성능의 평막이 충전된 나권형 막모듈과 동일한 성능을 갖게 된다. 이 경우 가압을 위한 별도의 가압펌프가 필요가 없으며 수도압(평균 2.5 기압)에 의해서도 높은 투과속도를 얻을 수가 있다. 즉, pumpless 막모듈이 가능하다.

실제로 수돗물을 사용하여 전처리를 거쳐 제조된 RO 중공사막의 정수 성능을 확인하였다. 본 연구실에 공급되는 수돗물의 TDS(total dissolved solution) 135 mg/l이었으며 feed의 압력은 5기압, feed 온도 30°C, feed 유속은 0.3 l/min인 조건 하에서 투과실험을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 투과 후 40분부터 sampling을 하여 투과속도 및 배제율을 살펴보았다. 투과속도는 약 0.42 ton/(m<sup>2</sup>·day)로

시간에 따라 약간씩 감소하며 배제율은 92% 이상으로 시간에 따라 약간씩 증가하나 이는 평막에서 관찰되는 현상들이다. 14시간 가동 동안 매우 안정한 막 성능을 보였다. 이는 시판되는 정수기(Pumpless)에 사용된 막 (배제율 실측치 85-89%)에 비해 더 우수한 배제율을 보이고 있으며 투과속도도 모듈화할 경우 약 2.5배 이상(막을 5배 더 충전할 경우) 정도 더 크다.

#### 4. 결 론

저압용 RO 증공사 복합막 개발시 증공사막 모듈내의 막표면에서 심각한 feed의 전단력에 견딜 수 있는 지지체 전체리공정을 확립하였다. 전처리공정에서 지지체와 친화력이 있고 동시에 도포층 고분자와 반응성이 있는 글루탈알데히드를 포함하는 결합제 용액으로 지지체를 처리하면 글루탈알데히드는 지지체 기공 및 표면에 균일하게 분포하게 되고 이들 표면에 물리적 결합에 의해 달라붙게 된다. 이렇게 전처리한 지지체를 도포용액중 알칼리류를 포함하고있는 수용성 도포용액에 담구면 반응체의 알데히드기와 도포용액중 산화기의 일부와 HCl의 촉매작용 하에 화학반응에 의해 공유결합으로 연결되게 되어 지지체와 도포층과의 강한 결합력을 제공하게 된다. 확립된 전처리공정을 거치지 않고 제조된 RO 증공사 복합막은 투과실험 5시간 이내에 코팅층의 파괴가 일어났으나 전처리를 거친 막은 코팅층 파괴가 일어나지 않고 시간에 따라 매우 안정한 막성능을 보였고 또한 비처리막에 비해 투과속도 및 염배제율이 더 우수함을 보였는데 이는 본 연구에서 확립한 전처리과정에 의한 코팅층과 지지체간의 결합력을 향상된 결과이다. 실제로 본 실험실에 공급된 수돗물을 본 연구에서 개발한 RO

증공사 복합막을 사용하여 정수한 결과 5기압 하에서 TDS 배제율 92% 이상, 투과속도 0.42 ton/(m<sup>2</sup>.day)로 기존 상업용 pumpless 막보다 우수한 성능을 보였다. 본 증공사막 개발은 세계 최초로 정수용 저압 RO증공사 복합막 개발이라는데 그 의의가 있으며 또한 증공사막 모듈이 membrane packing density가 가장 큰 모듈이므로 정수장치의 소형화, 저가화, 고성능화가 가능하며 이에 따른 수요확대 및 새로운 수요 창출을 기대할 수 있다.

#### 참 고 문 헌

1. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", 2nd Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996, Chapter 8.
2. 염충균, 이정민, "RO/NF 증공사형 막모듈개발", 연구보고서(II-9930), (2000).
3. 염충균, 김철웅, 김범식, 김광주, 이정민, 소수성 지지막 위에 박막의 친수성 도포층을 갖는 복합막의 제조방법. 대한민국특허 217311 (1999), PCT특허출원KR98/00257 (1998).
4. C. K. Yeom, C. U. Kim, B. S. Kim, K. J. Kim, and J. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **156**, 197-210 (1999).
5. C. K. Yeom, S. H. Lee, and J. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **169**, 237-247 (2000).
6. C. K. Yeom and K. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, **109**, 257-265 (1996).
7. A. Kulkarni, D. Mukherjee, and W. N. Gill, *J. Membr. Sci.*, **114**, 39-50 (1996).