

폴리이미드 중공사막을 이용한 H₂S/CH₄ 투과거동에 관한 연구

안 영 모 · 김 대 훈 · 조 항 대 · 서 용 석 · 박 영 성* · 이 형 근[†]

한국에너지기술연구원, *대전대학교 환경공학과
(2009년 9월 9일 접수, 2009년 9월 28일 수정, 2009년 10월 28일 채택)

The Permeation Behaviors of H₂S/CH₄ using Polyimide Hollow Fiber Membranes

Young-Mo An, Dae-Hoon Kim, Hang-Dae Jo, Yong-Seog Seo, Yeong-Seong Park*, and Hyung-Keun Lee[†]

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Environmental Engineering, Daejeon University, 96-3 Yongun-dong, Dong-gu, Daejeon 300-716, Korea

(Received September 9, 2009, Revised September 28, 2009, Accepted September 28, 2009)

요 약: 폴리이미드는 유리상 고분자로서 높은 화학적 저항성과 열적 안정성을 지니고 있으며, 기계적 물성이 거의 변하지 않는다. 본 연구에서는 황화수소와 메탄의 투과특성을 알아보기 위하여 폴리이미드 중공사막을 건/습식 상전이 공정에 의하여 제조하였고, 제조된 중공사막의 구조 및 실리콘 코팅 전/후의 황화수소와 메탄의 투과특성에 대하여 알아보았다. 압력이 증가함에 따라 황화수소의 투과도는 가소화 현상으로 인해 증가하였고, 황화수소와 메탄의 선택도 역시 증가하는 것으로 나타났다. 실험에 사용된 세 종류의 막 가운데 KSM03b의 투과도와 KSM03d의 선택도가 가장 높은 것으로 나타났다. air gap이 증가 할수록 투과도는 감소하지만 선택도는 증가하였다. 또한 실리콘 코팅 후 투과도는 감소하였지만, 선택도는 증가하였고 7기압에서 KSM03d의 선택도는 275이었다.

Abstract: Polyimide which is the glassy polymer has high chemical resistance, thermal stability and high mechanical property. In this study, the polyimide hollow fiber membranes were prepared by the dry-jet wet phase inversion in order to investigate the permeation properties of the H₂S and CH₄. The morphology of prepared hollow fiber membranes and their permeation behaviors of H₂S and CH₄ before and after silicon coating were evaluated. The permeance of H₂S and H₂S/CH₄ selectivity increased due to plasticization with increasing the feed pressure. The permeance of KSM03b and selectivity of KSM03d were highest among the three type membranes used this experiments. The permeance decreased but the H₂S/CH₄ selectivity increased with increasing the air gap. The permeance reduced after silicon coating. However, the selectivity increased and the selectivity of KSM03d was 275 at 7 atm.

Keywords: H₂S, CH₄, Polyimide, Hollow fiber membrane, Gas separation

1. 서 론

혐기성 소화조나 매립지에서 배출되는 바이오가스(Bio-gas)는 신재생에너지로 분류되어 있으며, 각종 유기물질의 분해에 의해 발생하는 바이오가스의 조성은 55~70%의 메탄과 30~45%의 이산화탄소 그리고 다양한 미량 화합물들을 포함하고 있다. 이러한 바이오가스의 주성분인 메탄과 이산화탄소는 지구온난화의 주요 원인물질로써 환경 분야 등에서 많은 관심을 받고 있다[1-4].

그러나 바이오가스 중 에너지원인 메탄을 회수할 경우 직접연소, 전기 생산, 도시가스로의 공급, 자동차 연료 등으로 사용될 수 있고, 최근에는 메탄을 생산, 연료전지 활용, 이산화탄소 생산 등의 새로운 기술들이 시도되고 있다. 이 가운데 연료전지의 수소공급원으로 사용하는 탄화수소류는 일반적으로 천연가스를 사용하고 있으나 최근에는 천연가스 이외의 매립가스(Landfill gas, LFG), 혐기성 소화가스(Anaerobic Digester Gas, ADG) 등의 바이오가스를 이용하려는 시도가 진행되고 있다[2,5].

다양한 유기물질의 혐기성 소화과정에서 발생하는 바이

[†]주저자(e-mail: hkleee@kier.re.kr)

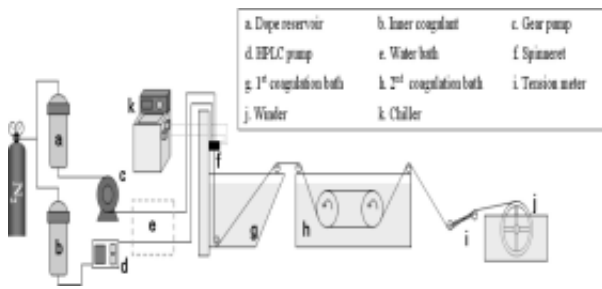


Fig. 1. Schematic diagram of the hollow fiber membrane spinning system.

오가스는 친환경적인 연료이지만 황, 염소, 규소가 함유된 다양한 미량 화합물들이 존재하므로 연료전지의 수소 공급원으로 이용할 경우 미량 화합물들의 적절한 제거가 요구된다. 이 가운데, 황화수소(H_2S)는 연료전지 내 메탄을 수소로 분리하는 개질촉매의 피독을 유발하여 효율적인 에너지 생산을 저해하고 전극의 활성을 감소시키며, 약취를 발생하게 된다[5,6].

이러한 황화수소를 제거하기 위한 일반적인 공정은 흡수법(Absorption), 흡착법(Adsorption), 심냉법(Cryogenics) 그리고 막분리법(Membrane) 등 4가지로 나눌 수 있고, 이 가운데 막분리 공정은 그 원리와 공정이 비교적 간단하며, 수처리 및 기-액 접촉기[7,8] 그리고 기체혼합물의 분리 등에 많이 이용되고 있는 기술로서 기존의 분리 공정과 비교하여 에너지 소비가 적고, 초기 투자비 및 유지보수비가 적은 장점을 지니고 있다[9-11].

막분리 공정은 분리하고자 하는 혼합가스를 막에 대한 각 성분의 투과도 차이에 의하여 분리하는 방법으로, 일반적으로 고압 측 막 계면에서 기체 분자가 용해하고, 용해한 기체 분자가 막 내부의 자유 부피를 통해 확산하여 저압 측의 반대계면에서 탈리되는 용해-확산 모델(Solution-Diffusion Model)이 적용된다.

용해-확산 모델은 기체 분자가 막으로 용해하는 과정과 막 내부로 확산하는 과정으로 이원화하여 구분할 수 있다. 기체분자가 막 계면으로 용해하는 과정은 막 재질과 투과 기체간의 친화력에 의해 지배되고, 막 내부의 확산 과정은 막을 구성하는 고분자 소재의 가교성, 결정화도, 분자간력 등의 물성에 의존한다[12].

최근 고분자 기체분리에 적합한 막 소재로서 많은 관심을 받고 있는 폴리이미드는 유리상 고분자로서 화학물질에 장기간 노출되어도 형태 및 기계적 물성이 거의 변하지 않으며, 높은 열적 안정성을 지니고 있다. 또한 다른 유리상 고분자와 비교하여 기체의 투과도와 선택도가 높

은 장점을 지니고 있다[13-15].

본 연구에서는 바이오가스 중의 메탄을 회수하여 연료전지에 필요한 수소로 활용하기 위하여 바이오가스 중의 황화수소를 제거하기 위한 분리막 공정을 개발하고자 한다. 이를 위해 폴리이미드를 이용하여 기체분리막을 제조하였고, 제조된 기체분리막의 물리적 특성 및 실리콘 코팅 전/후의 황화수소와 메탄의 투과거동에 대하여 연구하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 기체분리막 제조

본 연구에서는 폴리이미드(Matrimid[®] 5218 powder)를 이용하여 도프용액을 제조하였고, 건/습식 상전이법(dry-wet phase inversion method)으로 중공사막을 제조하였다.

도프용액 제조 시 수분을 제거하기 위하여 분말형태 폴리이미드를 진공오븐에서 하루 동안 건조 후 사용하였으며, 용매로는 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, MERK, Germany)를 사용하였다. 그리고 상분리속도를 증가시켜 비대칭 구조를 형성하기 위하여 비용매로 에탄올(99.9%, SAMCHUN PURE CHEMICAL Co., Ltd., Korea)을 사용하였다. 도프용액은 먼저 용매와 비용매를 3 L 플라스크에 넣고 완전히 교반시킨 후 40°C 조건에서 폴리이미드를 소량씩 첨가하여 24시간동안 200 rpm으로 교반하여 완전히 용해시켰다. 제조된 도프용액은 120 mesh 스테인레스 재질의 필터를 사용하여 여과하였고, 여과 과정에서 발생된 기포를 제거하기 위하여 저장탱크에 하루 동안 보관하였다.

중공사막 제조에 사용한 방사용 노즐(spinneret)은 hole 내경과 외경이 각각 0.2, 1.2 mm인 노즐을 사용하였고, 내부응고제는 물과 NMP를 혼합하여 사용하였으며, 외부응고제는 물을 사용하여 air gap을 0.5, 2, 5 cm로 변화시키며 제조하였다. 도프용액은 맥동이 없는 기어펌프(gear pump)를 사용하여 노즐로 공급하였으며 내부응고제는 HPLC 정량펌프(Model: Series II pump, Lab Alliance)를 이용하여 일정량을 공급하였다.

노즐을 통해 나온 중공사는 air gap을 지나면서 증발 단계를 거치게 되며 이때 막의 선택층이 형성 된다[16]. 그리고 1차 응고조에서 완전한 상분리가 일어나고, 2차 응고조를 거친 뒤 권취기(winder)에 감기게 되며, 방사된 중공사막의 잔여 용매를 제거하기 위해 1주일간 세척 후 항온·항습실에서 완전히 건조하였다. 본 연구에 사용된 중공사막 제조장치 구성도 및 도프용액 조성 그리고

Table 1. Dope composition and spinning condition for polyimide hollow fiber membrane

Dope composition	
PI, Matrimid [®] 5218	26 wt%
NMP	60 wt%
Et-OH	14 wt%
Spinning condition	
air gap	0.5, 2, 5 cm
internal coagulant	NMP/water: 95/5 wt%
outer coagulant	Tap water
injection rate of dope solution	3.2 ml/min
injection rate of internal coagulant	1.0 ml/min
winding-up speed	10~20 m/min

중공사막 제조 조건을 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실리콘 코팅

제조된 중공사막에 핀 홀 등의 흠집(defect)이 존재할 경우 막 고유의 투과 성능에 영향을 미칠 수 있으므로 흠집을 제거하기 위해 막의 표면에 실리콘 코팅을 하였다.

실리콘 고분자는 고무상으로 유리전이온도가 낮으며, 일반적으로 투과계수가 큰 것으로 알려져 있다[12]. 그 중 투과계수가 가장 큰 것으로 알려진 Polydimethylsiloxane (PDMS, Sylgard 184A, Dowcorning)을 코팅용액으로 사용하였으며, 실리콘 코팅은 Dip-coating 방법을 이용하였다. 실리콘 코팅 시 PDMS와 경화제를 혼합한 후에 n-Hexane (95.0%, SAMCHUN PURE CHEMICAL Co., Ltd., Korea)에 3 wt%로 희석하여 약 10분간 교반하여 코팅용액을 제조하였다. 막의 코팅 시간은 약 5분으로 하였고, 코팅이 완료된 중공사막은 60°C 조건에서 건조시켜 완전한 경화반응을 유도하였다.

2.3. 기체분리막 모듈

황화수소와 메탄의 투과도 측정을 위해 기체분리막 모듈을 제조하였다. 기체투과성능 측정에 사용된 기체 분리막은 항온·항습실에서 완전히 건조된 6~15 가닥을 30~40 cm로 절단하여 사용하였다. 기체분리막의 한쪽 말단은 자체 제작한 셀을 이용하여 에폭시 접착제로 포팅(potting)하여 소형 압력용기에 장착되었다.

2.4. 기체투과 실험

본 연구에서는 기체투과도를 측정하기 위하여 Fig. 2와

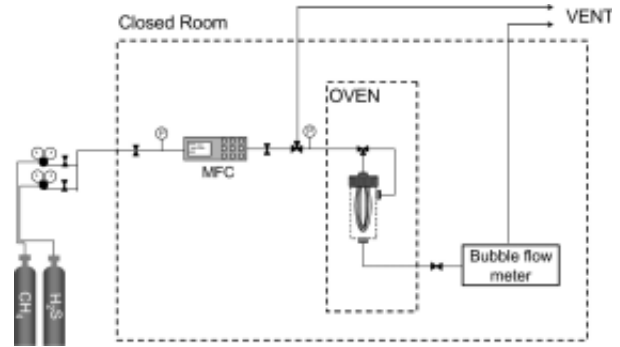


Fig. 2. Schematic diagram of gas permeation system.

같은 기체투과 시스템을 구성하였다. 폴리이미드로 제조된 기체분리막의 기체 투과도를 측정하기 위하여 황화수소(99.9%, safetygas, Korea)와 메탄(99.999%, safetygas, Korea) 각각의 단일 기체를 이용하여 투과를 실시하였고 투과도 측정 시 온도를 일정하게 유지하기 위하여 오븐 내에서 실험을 하였다. 기체는 lumen side로 공급하였고, 제조된 막의 내구성을 확인하기 위하여 압력을 4~7 atm으로 변화시키며 투과된 기체의 양은 bubble flow meter를 이용하여 측정하였다.

기체의 투과도(P)는 GPU (1 GPU=10⁶ cm³(STP)/cm² · sec · cmHg) 단위로 나타내었으며, 다음의 식 (1)에서와 같이 투과량(V)을 초기 압력과 투과 후 압력의 차이(Δp, cmHg)와 투과면적(A, cm²), 투과시간(t, sec)으로 나눈 값으로 나타낼 수 있다.

$$P = \frac{V}{A(\Delta p)t} \tag{1}$$

우수한 기체분리막은 특정 기체에 대해 높은 투과도과 선택도를 동시에 가져야 한다. 이상적인 투과선택도(α)는 분리막에 단일 기체를 통과시켜 측정한 각 기체의 투과도 비로 나타내며, 기체 B에 대한 기체 A의 투과선택도(α_{A/B})는 식 (2)와 같이 정의된다.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \tag{2}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. SEM 사진 관찰

Fig. 3은 폴리이미드를 이용하여 air gap을 0.5~5 cm

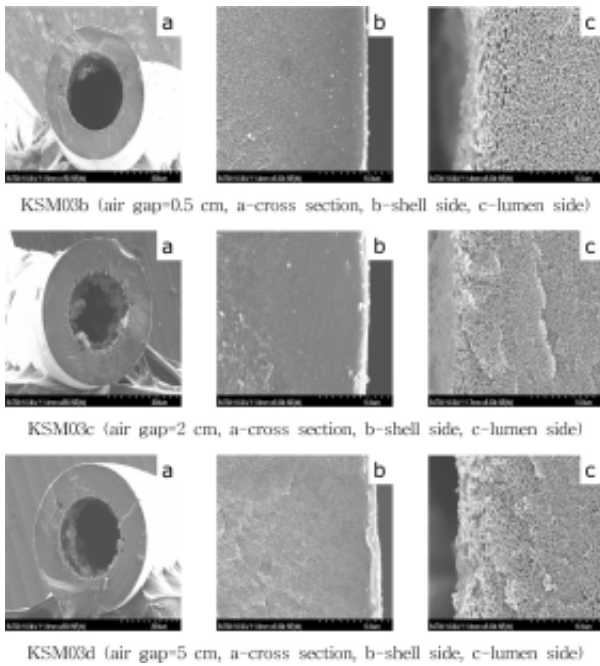


Fig. 3. SEM photographs of the prepared hollow fiber membranes.

로 변화시키며 제조한 중공사막의 SEM (Model: S-4700, HITACHI) 사진으로 a는 전체 단면을 나타낸 것이고, b와 c는 각각 shell side와 lumen side 부분을 5000배 확대하여 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 제조된 막은 내부 중공 부분의 거대기공과 중간층의 마이크로기공 그리고 표면의 비다공성 구조를 구성되었다. 또한 정확한 경계를 나타내지는 않으나 air gap이 증가함에 따라서 막의 외부층이 점차적으로 치밀해 짐을 보여주는데, 이러한 현상은 air gap이 높은 조건에서는 도프용액이 외부 응고조와 접촉하기 전에 막의 표면에서 용매가 증발되기 때문이다. 결과적으로 막의 단면을 기준으로 내부에서 외부(공기와 접촉하는 면)로 갈수록 용매의 농도가 증가되기 때문에 표면이 치밀한 구조를 나타내게 된다[16]. 증발속도가 느린 중간층에서는 비 용매의 존재로 인하여 다공성 구조를 나타내게 된다.

3.2. 제조된 중공사막의 기체투과 특성

3.2.1. 공급 압력 및 air gap 영향

Fig. 4와 Fig. 5는 공급 압력 및 air gap에 따른 메탄과 황화수소의 투과도를 나타낸 것으로 30°C에서 압력을 4~7기압으로 변화시키며 실험을 수행하였다. Fig. 4에서 KSM03b, KSM03c 그리고 KSM03d의 메탄 투과도는 약

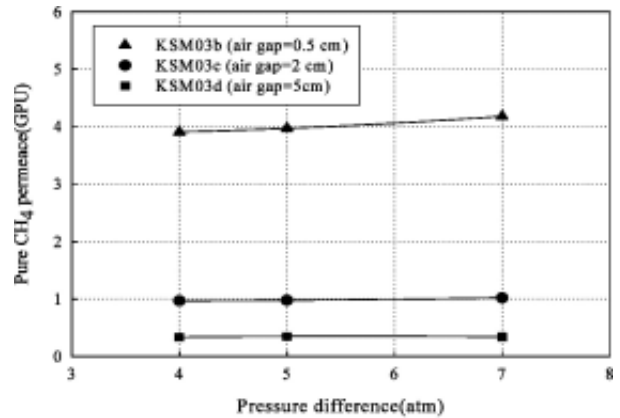


Fig. 4. Effect of pressure difference and air gap on pure CH₄ permeance.

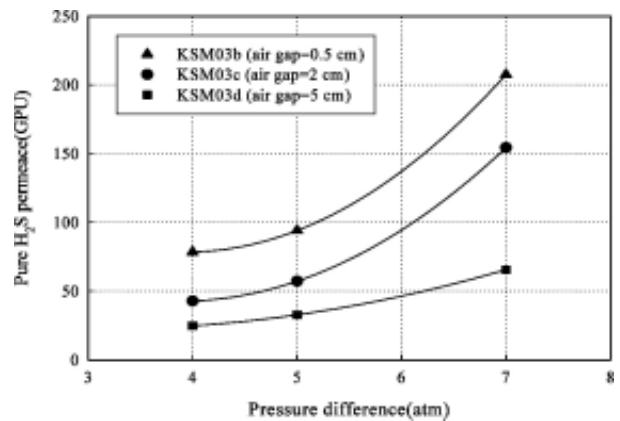


Fig. 5. Effect of pressure difference and air gap on pure H₂S permeance.

4 GPU, 1 GPU, 0.34 GPU로 압력이 증가하여도 투과도는 일정하게 나타났고, Fig. 5에서 황화수소의 투과도는 압력이 증가함에 따라 KSM03b는 78~207 GPU로 증가하였고, KSM03c와 KSM03d는 각각 43~154 GPU, 24~65 GPU까지 증가하는 것으로 나타났다.

일반적으로 기체의 투과거동은 용해-확산 모델로 설명이 가능하며, 투과도는 막 내부에서 용해도와 확산도에 의해 결정된다. 공급압력이 증가함에 따라 투과되는 기체의 용해도 계수는 확산 계수보다 많이 변화하고, 따라서 용해도가 큰 기체의 투과가 용이해진다[17]. Table 2에서 높은 임계온도를 갖는 황화수소의 경우 응축되기 쉬우며 막에 보다 많이 흡수되어 막의 가소화현상을 일으키기 때문에 공급압력이 증가함에 따라 투과도는 증가하고, 메탄과 비교하여 상대적으로 분자 운동직경 (kinetic diameter)이 작기 때문에 높은 투과도를 나타낸

Table 2. Gas properties of CH₄ and H₂S

	Molecular weight	Kinetic diameter (Å)	Critical temperature (K)	Critical pressure (atm)
CH ₄	16.04	3.8	191	45.8
H ₂ S	34.08	3.6	373	88.9

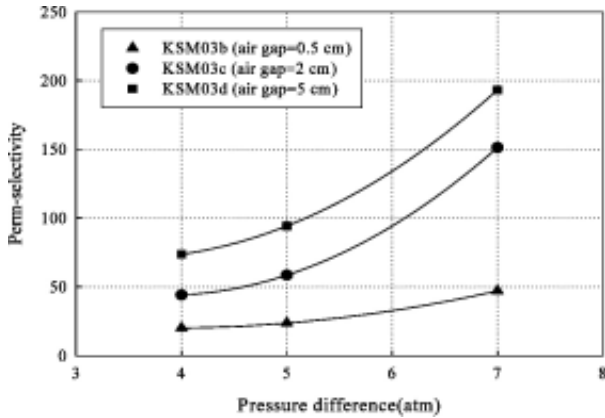


Fig. 6. Effect of pressure difference and air gap on perm-selectivity.

다. 반면에 메탄의 경우 분자 운동직경이 크고 임계온도 낮아 쉽게 용해되지 않기 때문에 낮은 투과도를 나타내며, 압력이 증가하여도 투과도는 큰 변화를 보이지 않고 있다[18]. 이러한 결과로 인하여 Fig. 6에서 압력이 증가함에 따라 황화수소와 메탄의 선택도는 증가하는 것으로 나타났다.

또한 Fig. 4와 Fig. 5에서 air gap이 0.5~5 cm로 증가할수록 메탄과 황화수소의 투과도는 감소하는 것으로 나타났다. 이는 air gap이 증가함에 따라 막의 표면에서 용매의 증발로 인하여 외부 표면이 치밀해지기 때문이다[14]. air gap이 증가 할수록 투과도는 감소하지만 Fig. 6에서 황화수소와 메탄의 선택도는 증가하는 것을 확인할 수 있다.

3.2.2. 실리콘 코팅 전/후 투과특성

폴리이미드로 제조된 세 종류의 기체분리막 가운데 투과도와 선택도가 높게 나타난 KSM03b와 KSM03d 중공사막에 실리콘 코팅하였으며, Fig. 7과 Fig. 8에 Fig. 4와 동일한 조건에서 실리콘 코팅 전/후의 압력에 따른 황화수소와 메탄의 투과도 및 선택도를 비교하여 나타내었다. Fig. 7과 Fig. 8에서 실리콘 코팅 후 KSM03b와 KSM03d의 메탄 투과도는 약 1 GPU, 0.18 GPU를 나타내었고, 황화수소 투과도는 압력이 증가함에 따라 KSM03b의 경

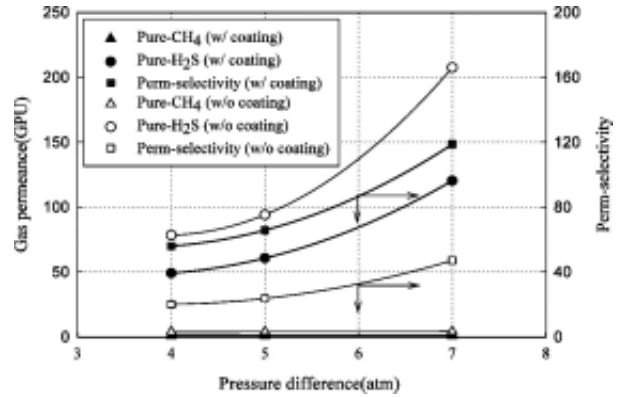


Fig. 7. Membrane performance of silicon-coated and uncoated polyimide hollow fiber membrane (KSM03b).

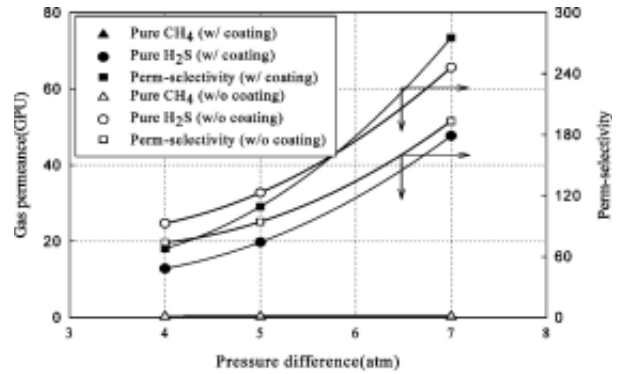


Fig. 8. Membrane performance of silicon-coated and uncoated polyimide hollow fiber membrane (KSM03d).

우 49~120 GPU를 나타내었고, KSM03d는 13~48 GPU를 나타내었다. 실리콘 코팅 후 황화수소와 메탄의 투과도는 코팅 전과 비교하여 감소하였으나 전체적으로 선택도는 증가하는 것으로 나타났으며, 7기압차에서 KSM03b와 KSM03d 선택도는 각각 119와 275를 나타내었다. 이는 막의 표면을 실리콘 코팅 할 경우 제조과정에서 표면에 존재하는 핀 홀이나 흠집으로 인하여 저해되는 고유의 막의 투과특성이 고무상 고분자인 PDMS를 통하여 보완될 수 있기 때문에 투과도는 감소하지만 선택도는 향상되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

폴리이미드를 이용하여 황화수소와 메탄의 투과특성을 알아보기 위해 건/습식 상전이법을 이용하여 air gap을 변화시키며 기체분리막을 제조하였고, 분리능을 향상시키기 위하여 실리콘 코팅을 하였다. SEM 사진 관찰을 통해 제조된 기체분리막의 물리적 특성을 확인하였고, 실리콘 코팅 전/후의 황화수소와 메탄의 투과거동을 관찰하였다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1) SEM을 통해 air gap이 증가함에 따라 용매의 증발로 인하여 막의 내부에서 외부로 갈수록 외부층이 치밀해지는 것을 확인 할 수 있었다.

2) 공급 압력이 증가함에 따라 황화수소의 투과도는 감소화 현상으로 인하여 증가하였고, 메탄의 투과도는 일정하게 나타났다. 따라서 황화수소와 메탄의 선택도는 압력이 증가함에 따라 증가하였다.

3) air gap이 증가함에 따라 황화수소와 메탄의 투과도는 감소하였으나 선택도는 증가하는 것으로 나타났다.

4) 실리콘 코팅 후 황화수소와 메탄의 투과도는 막에 형성된 핀 홀이나 흠집의 감소로 인하여 감소하였으나 선택도는 증가하였고, 7기압차에서 KSM03d의 선택도는 약 275를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Zakrzewska-Trznadel and A. G. Chmielewski, "Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment", *J. Hazard. Mater.*, **144**, 698 (2007).
2. J. N. Kim, "Development of landfill gas application technology", *ETIS analysis*, **22**, 17 (2003).
3. N. J. Kim, J. M. Choi, and E. J. Ji, "Solvent selection for the detection of siloxanes in Landfill Gas", *J. Korean. Env. Eng.*, **29(8)**, 915 (2007).
4. J. S. Ahn and S. M. Lee, "A study on the separation characteristics of CH₄-CO₂ mixed gas by polyimide hollow fiber membrane", *HWAHAK KONGHAK*, **34(6)**, 675 (1996).
5. D. Y. Choi, S. C. Jang, B. S. Ahn, and D. K. Choi, "Removal of sulfur compounds from anaerobic digestion gas", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19(1)**, 31 (2008).
6. J. K. Lee and J. H. Jun, "Biogas purifying for fuel cell power plant", *J. Korean Society of Water and Wastewater*, **21(4)**, 439 (2007).
7. H. H. Park, B. R. Deshwal, I. W. Kim, and H. K. Lee, "Absorption of SO₂ from flue gas using hollow fiber membranes in a gas-liquid contactor", *J. Membr. Sci.*, **319**, 29 (2008).
8. B. R. Park, J. W. Rhim, S. Y. Lee, T. S. Hwang, and H. K. Lee, "Membrane surface modification through direct fluorination for gas-liquid contactor", *Membrane Journal*, **17(4)**, 345 (2007).
9. J. Hao and P. A. Rice, "Upgrading low-quality natural gas with H₂S-and CO₂-selective polymer membranes. Part II. process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams", *J. Membr. Sci.*, **320**, 108 (2008).
10. J. S. Kang and S. C. Kil, "Trend of membrane preparation technology", *Tech./Trend Report*, KISTI (2002).
11. Y. Zhang, I. H. Musselman, J. P. Ferraris, and Jr. K. J. Balkus, "Gas permeability properties of matrimid membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS", *J. Membr. Sci.*, **313**, 170 (2008).
12. J. P. Kim, B. Y. Yeom, and B. R. Min, "Tech-trend for polymeric gas separation membranes", *Polymer Science and Technology*, **16(4)**, 436 (2005).
13. S. Sridhar, R. S. Veerapur, M. B. Patil, K. B. Gudasi, and T. M. Aminabhavi, "Matrimid polyimide membranes for the separation of carbon dioxide from Methane", *J. Appl. Polym. Sci.*, **106(3)**, 1585 (2007).
14. H. Y. Zhao, Y. M. Cao, X. L. Ding, M. Q. Zhou, J. H. Liu, and Q. Yuan, "Poly(ethylene oxide) induced cross-linking modification of matrimid membranes for selective separation of CO₂", *J. Membr. Sci.*, **320**, 179 (2008).
15. M. L. Cecopieri-Gomez, J. Palacios-Alquisira, and J. M. Dominguez, "On the limits gas separation in CO₂/CH₄, N₂/CH₄, and CO₂/N₂ binary mixture using polyimide membranes", *J. Membr. Sci.*, **293**, 53 (2007).
16. J. H. Kim, W. I. Shon, S. H. Choi, and S. B. Lee, "Preparation of asymmetric polyethersulfone hollow

- fiber membranes for flue gas separation”, *Membrane Journal*, **15(2)**, 147 (2005).
17. T. Mohammadi, M. Tavakol Moghadam, M. Saeidi, and M. Mahdyarfar, “Acid gas permeation behavior through poly(ester urethane urea) membrane”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 7361 (2008).
 18. Y. Xiao, B. T. Low, S. S. Hosseini, T. S. Chung, and D. R. Paul, “The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas-A review”, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 561 (2009).