

가교된 PDMS 투과증발 막을 이용한 유기 염소계 화합물의 제거

김용운, 홍연기, 홍원희*

한국과학기술원 화학공학과

Removal of Chlorinated Organic Compounds Using Crosslinked PDMS Pervaporation Membrane

Yong Woon Kim, Yeon Ki Hong and Won Hi Hong*

Department of Chemical Engineering, KAIST, 373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon 305-701, Korea

요 약

본 연구에서는 미량의 유기 염소계 화합물이 함유된 수용액에 대해 가교된 PDMS 막을 이용하여 투과증발 실험을 수행하였다. 실험 결과 공급액의 조성에 따라 트리클로로에틸렌의 플럭스는 선형적으로 증가하였으며 물의 플럭스는 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 트리클로로에틸렌과 테트라클로로에틸렌의 비교 실험으로 트리클로로에틸렌이 보다 높은 분리 효율을 보임을 알 수 있었다. 조업온도의 증가는 트리클로로에틸렌의 분리 효율에 좋은 영향을 미치지 않았으나 공급액의 유속은 플럭스의 큰 증가를 가져왔다.

높은 가교 밀도는 막으로의 용해도와 확산도를 감소시킨다. 가교 밀도에 따라 트리클로로에틸렌의 플럭스와 선택도는 감소하였으며 이는 고분자 사슬의 움직임과 확산도의 감소로 설명이 가능하다.

ABSTRACT : In this study the trace of chlorinated organic compound in aqueous solution was separated by pervaporation process using crosslinked PDMS (polydimethylsiloxane) membrane.

The flux of trichloroethylene(TCE) increased linearly with feed composition but the flux of water was slightly increased. The partial flux of TCE was greater than that of tetrachloroethylene(PCE). The partial flux of TCE was not changed with operating temperature, but increased rapidly with feed flow rates.

High crosslinking density causes the reduction of solubility and diffusivity for target component. The reduction of flux and selectivity for TCE is due to the chain immobilization and reduction of diffusivity with crosslinking density.

1. 서 론

투과증발에서 액상의 공급액은 막의 상부와 상압에서 접촉하고 막하부로는 진공을 걸어주거나 퍼지 가스를 투과부에 가함으로서 분리가 이루어진다. 이론적으로는 투과증발이 다양한 농도범위에 대한 모든 액상 혼합물에 적용이 가능하지만 실제로는 공비혼합물이나 구조이성질체의 분리에 적용되어 왔다. 최근에는 수용액상에 미량으로 용해되어 있는 유기 화합물의 분리로의 적용이 시도되어 왔는데 이는 투과증발법이 타 공정에 비해 에너지가 적게 들어갈 뿐 아니라 조업이 쉽고 간단하기 때문이다[1].

투과증발에 있어서 가장 중요한 분리특성은 대상물질에 대한 투과량과 선택도이며 또한 막의 기계적 특성도 동시에 고려되어야 한다. 이를 위해서 우수한 제막 특성을 가지는 작용기를 막에 도입하거나 다공성 지지체를 이용한 복합막을 만들기도 하며 가교를 통한 막의 기계적 특성 및 화학물질에 대한 저항을 향상시키기 위한 연구가 이루어져 왔다[2-5].

본 연구에서는 유기물에 대한 선택도 및 플럭스가 높은 것으로 알려진 PDMS막을 수용상에 미량으로 녹아있는 유기 염소계 화합물의 제거를 위한 투과증발막으로 선택하였다.

1.1 유기 염소계 화합물의 특징

휘발성 유기 화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)이란 탄소와 수소로 구성된 탄화수소, 할로겐화 탄화수소, 질소나 황 함유 탄화수소 등 상온, 상압에서 기체상태로 존재하는 유기 물질을 통칭하며, 넓은 의미로는 페놀과 같은 반휘발성 유기 화합물도 포함한다.

특히 유기 염소계 탄화수소는 도장공정이나 세정공정 등 다양한 공정에서 사용되고 있으며, 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 테트라클로로에틸렌(tetrachloroethylene), 1,1,1-트리클로로에탄(1,1,1-trichloroethane) 등은 발암물질일 뿐만 아니라 지하수 오염의 대부분을 차지하고 있다[6].

1.2 투과증발 특성에 대한 조업변수의 영향

휘발성 유기 화합물의 투과증발 특성에 영향을

미칠 수 있는 조업변수로서는 공급액의 조성, 조업온도, 하부압력, 공급액의 유속 등이 있다.

공급액의 농도는 투과증발의 플럭스와 선택도를 결정하는 중요한 요소 중 하나이다. 일반적으로 공급액에서 대상물질의 농도가 증가할수록 선택도는 감소하고 플럭스는 증가한다. 이성분계 공급액의 경우에는 두 성분 중 한 성분의 수축이 더 강하게 일어난다. 일반적으로 한 성분의 농도가 증가하면 막의 팽윤은 더 커지며 플럭스도 증가하게 된다[7-9]. 그러나, 미량의 휘발성 유기 화합물이 녹아 있는 수용액에 대한 투과증발의 경우 위와는 다른 투과증발 특성을 보인다. 일반적으로 투과증발 대상물질이 수용액상에서 매우 낮은 농도로 존재할 경우 대상물질의 플럭스는 공급액의 농도에 대해 거의 선형적으로 증가하는 반면 물의 플럭스는 거의 일정한 값을 가지는 것으로 알려져 있다. 이는 묽은 수용액에서 대상물질의 막으로의 수축과정이 헨리의 법칙을 따르는 것을 의미한다. 또한 탄화수소나 염소화합물과 같은 비극성 유기물질을 가지는 묽은 수용액에서는 탄성체(elastomer)막의 팽윤정도는 작다. 그러므로, 공급액의 농도에 따라 플럭스와 수축량은 선형적으로 변하게 되는 것이다[9-10].

투과증발에서 일반적으로 온도가 증가함에 따라 플럭스는 증가하지만 선택도는 감소한다. 플럭스는 온도에 관하여 Arrhenius 형태의 의존성을 갖으며, 높은 온도로 인한 수축과 확산도의 증가는 높은 투과 플럭스의 원인이 된다[11]. 그러나 선택도는 대상물질과 고분자 막 사이의 상호작용이 온도에 따라 복잡한 관계를 가지므로 간단한 관계로 나타낼 수 없다. 소수성의 단일한 막을 사용하였을 경우 우선 다음과 같은 두 가지의 경우를 고려할 수 있다.

첫 번째로 물의 확산도가 유기물의 확산도 보다 높다는 것이다. 이는 크기가 작은 분자의 확산도가 크기가 큰 분자의 확산도보다 높기 때문이다. 낮은 온도 영역에서는 고분자막이 유기물보다 물을 더 잘 투과시키게 된다.

두 번째로 조업온도가 증가할수록 막의 팽윤과 고분자 사슬의 유연성이 증가한다는 것이다. 그 결과 유기물 분자의 투과가 더 촉진되며 유기물에 대한 선택도는 온도에 따라 증가하게 된다. 그러나 일정

온도 이상이 되면 고분자막의 매트릭스가 더 느슨한 구조를 갖게 되므로 선택도가 떨어지게 된다[8].

투과증발에 있어서 하부 압력은 투과의 구동력이다. 일반적으로 하부 압력이 증가할수록 구동력이 감소하여 플릭스는 감소하게 된다. 하부 압력은 선택도에도 영향을 미치는데, 하부 압력이 증가함에 따라 투과 성분의 상대적인 휘발도에 의존하여 증가 혹은 감소한다[12].

투과증발 조업 중에 막의 표면 근처에서 대상 물질의 수축으로 인한 농도의 증가로 인해 농도 분극 현상이 발생하게 된다. 이를 해결하기 위해 막의 표면을 강하게 교반 시키거나 공급액의 유속을 증가 시키게 된다[13]. 일반적으로 공급액의 유속을 증가 시키면 막의 표면에서의 농도 분극을 감소시켜 투과도가 증가하게 되며 이에 따라 선택도도 증가하게 된다[14].

1.3 투과증발 특성에 대한 막의 가교도의 영향

투과증발용 비다공성 막의 경우 고분자 재질이 막의 성능에 직접적인 영향을 끼치며 특히 유리 전이 온도(Tg)와 결정화도가 가장 중요한 요소이다. 이는 사슬의 유연성, 막과 대상물질 간의 상호작용 그리고 분자량과 같은 구조적 요소에 의해 결정된다.

막의 결정 부분은 선택도 보다는 투과도에 큰 영향을 준다. 이는 반결정성 고분자를 무정형 부분과 결정 부분으로 구분하는 2상 모델(two-phase model)로 설명이 가능하다. 결정 부분은 물질의 투과를 방해하는 장애물로 작용하여 막으로의 수축을 방해하고, 물리적인 가교 역할을 하여 투과물의 팽윤과 확산을 방해한다[15]. 결정상이 없는 무정형 고분자 물질의 투과면에서는 유리하나 기계적 강도가 약하므로 투과와 강도를 동시에 고려해야 한다.

무정형 고분자가 가교가 되면 고분자의 기본적인 성질이 바뀌게 되며, 가교도가 높은 경우 결정화도가 높은 경우와 유사한 성질을 보인다. 그러므로 본 실험에 사용한 PDMS와 같이 결정화도가 낮은 고분자의 경우는 가교도를 결정화도의 역할과 동일하게 해석할 수 있다. 고분자 막의 가교도를 표현하는 방법으로서 단위 부피 당 유효 가교 개수를 고려

한 가교 밀도(crosslinking density)를 사용한다. 즉, 가교 밀도가 높다는 것은 망상 구조 속의 단위 부피 당 사슬의 수가 증가하게 됨을 의미한다.

Table 1. Crosslinking density of each prepared membrane

Crosslinking agent (wt%)	Crosslinking density(10^4 mol/cm^3)
4	3.44
5	4.83
10	10.87

2. 실험

2.1 재료 및 막의 제조

실험에 사용한 휘발성 유기 화합물은 Aldrich사의 트리클로로에틸렌과 테트라클로로에틸렌으로 99.5% 이상의 순도를 가지며, 실험시 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

본 실험에서 PDMS막은 상온에서 가교되는 막으로 Dow Corning사로부터 구입한 Silastic E RTV를 사용하였다. Silastic E RTV는 촉매를 포함한 고분자 용액(RTV-A)에 가교제(RTV-B)를 첨가함으로써 제막이 가능하며, 용매로는 헥산을 사용하였다. 또한 고분자 용액에 대해 4, 5, 10wt%의 가교제를 첨가하여 가교 밀도를 변화시켰다. 제조된 막의 두께는 주사 전자 현미경으로 확인한 결과 $150 \mu\text{m}$ 근처의 값으로 거의 일정하였다.

2.2 투과증발 실험

투과증발 장치는 상압으로 유지되는 상부흐름과 진공으로 유지되는 하부흐름 그리고 투과증발 셀로 구성되어 있다. 상부흐름은 공급액 펌프와 공급액 용기 그리고 항온조로 구성되어 있다. 하부흐름 부분의 경우 진공펌프, 진공도 조절을 위한 니들밸브 그리고 액체질소를 이용하여 투과물을 포집하기 위한 cold trap으로 이루어져있다[7]. 포집된 투과물에 대한 정량 분석은 기체 크로마토그래프법을 이용하였으며 불꽃 이온화 검출기(FID)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PDMS 막의 가교 밀도 계산

가교 밀도 계산은 다음의 변형된 Flory-Huggins 이론을 사용하였다[16].

$$\ln a = \ln \phi + (1-\phi) + \chi(1-\phi)^2 + V_1 \left(\frac{v_e}{V_0} \right) \left[(1-\phi)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{1-\phi}{2} \right) \right] \quad (1)$$

이 때, a 는 투과물의 활동도를 나타내며 ϕ 는 고분자에 수착된 물질의 부피 분율, χ 는 고분자-투과물의 상호작용 계수, V_1 은 수착물의 몰 부피, v_e 는 가교의 유효개수(mol), V_0 는 순수 고분자의 부피를 나타낸다.

순수물의 활동도는 1이므로 위의 식 (3)을 정리하면 다음과 같은 식으로 가교 밀도를 나타낼 수 있다.

$$\frac{v_e}{V_0} = \frac{\ln \phi + (1-\phi) + \chi(1-\phi)^2}{V_1 \left[(1-\phi)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{1-\phi}{2} \right) \right]} \quad (2)$$

막의 가교 밀도를 계산하는 방법은 다음과 같다. 사이클로헥산의 수착 실험 결과로부터 고분자에 수착된 물질의 부피 분율을 계산한다. 이 결과를 식 (2)에 대입하여 4, 5, 10wt%의 가교제를 첨가한 막의 가교 밀도를 구한다.

이 때, 20°C에서 사이클로헥산의 몰 부피는 0.11 cm³/mol이며, 사이클로헥산과 PDMS 간의 상호작용 계수 $\chi=0.432$ 이다[17].

계산된 가교 밀도는 다음의 Table 1과 같다. 막의 제조시 첨가한 가교제의 양이 많을수록 높은 가교 밀도를 보였다.

3.2 조업변수에 따른 투과증발 특성

3.2.1 공급액의 농도에 따른 투과증발 특성

일반적으로 소수성 막에서 공급액에서의 유기물의 농도가 증가할수록 선택도는 감소하고 플럭스는 증가하게 된다. 이는 막에 선택적인 투과물에 의한

막의 가소화 효과와 투과물간의 커플링(coupling) 효과에 의해 설명된다. 즉, 공급액에서 유기물의 농도가 증가하게 되면 막의 무정형 영역의 팽윤 정도가 증가하게 된다. 팽윤 정도가 증가함에 따라 고분자 사슬이 유연하게 되며 따라서, 막을 통한 확산 전달에 요구되는 에너지가 감소하게 된다. 또한 공급액을 구성하고 있는 성분간의 인력이 강할 경우 성분간의 커플링이 존재할 수 있는데 이 때 유기물과 커플링된 물이 동시에 투과됨으로서 선택도 및 플럭스에 영향을 미치게 된다[7-8].

그러나, 본 연구와 같이 미량의 유기물이 포함된 수용액에서의 투과증발의 경우 위와는 다르게 해석될 수 있다. 미량의 휘발성 유기 화합물이 녹아있는 공급액의 영역에서는 막의 가소화가 거의 일어나지 않으므로 확산도는 일정하며, 트리클로로에틸렌 수용액과 막 사이의 용해도는 농도에 따라 선형적으로 증가하게 된다[18]. 그러므로, Figure 1에서 보듯이 공급액에서 트리클로로에틸렌의 양이 증가함에 따라 플럭스는 선형적으로 증가하게 된다. 막에 대한 물의 수착량은 일정하지만, 공급액의 농도가 증가함에 따라 유기물과 함께 투과되어 나오는 물의 양이 증가하게 되므로 물의 플럭스는 약간씩 증가하는 경향을 보인다.

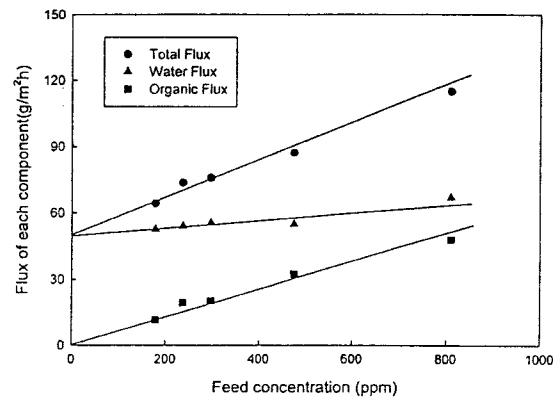


Fig. 1. Effect of feed concentration on flux at 30°C, 5.1mbar.

공급액의 농도에 따른 투과물 내의 트리클로로에틸렌 농도의 변화를 Figure 2에 나타내었다. 공급액에서 트리클로로에틸렌의 농도가 증가할수록 투과

물 내에서 트리클로로에틸렌의 농도도 증가하며, 40wt% 정도까지 증가함을 알 수 있다.

투과물의 종류에 따른 유기물의 플럭스에 대한 영향을 Figure 3에 나타내었다. 테트라클로로에틸렌은 비극성 분자로서 트리클로로에틸렌 보다 막으로의 용해에 유리하며, 수차 등은 곡선 상에서도 거의 비슷한 양상을 보인다[19]. 하지만 실험결과 트리클로로에틸렌의 플럭스가 테트라클로로에틸렌 보다 더 높은 플럭스를 보인다. 이는 분자의 크기가 큰 테트라클로로에틸렌이 확산에 제한을 받기 때문이다.

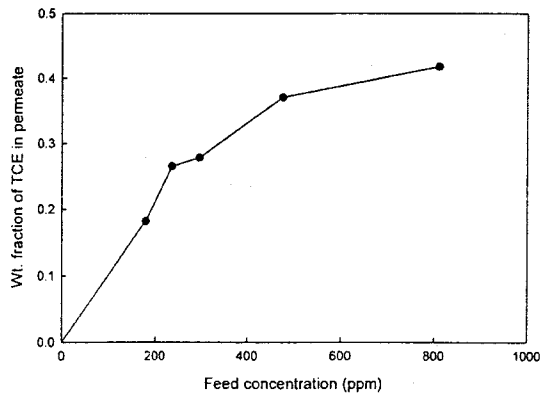


Fig. 2. Effect of feed concentration on TCE concentration in permeates.

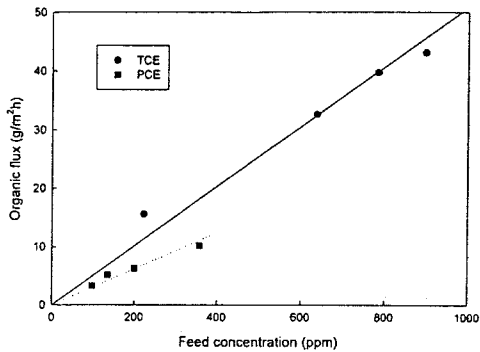


Fig. 3. Effect of penetrants on organic flux at 25°C.

3.2.2 조업온도에 따른 투과증발 특성

Figure 4와 5는 조업 온도에 따른 트리클로로에틸렌과 물의 플럭스에 관한 결과이다. 온도가 증가할수록 트리클로로에틸렌과 물의 플럭스는 증가하는 경향을 보인다. 하지만 온도의 증가에 따라 트리클로

로에틸렌의 플럭스는 약간 증가하지만 거의 차이가 없음을 알 수 있다.

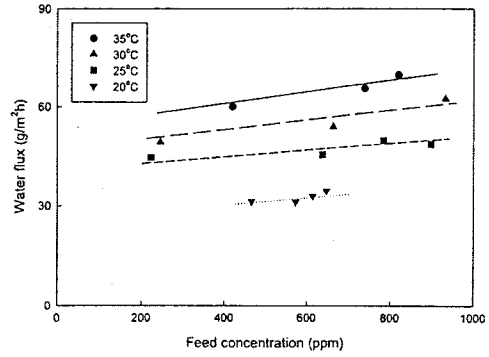


Fig. 4. Effect of operating temperature on water flux with 4wt% crosslinking agent.

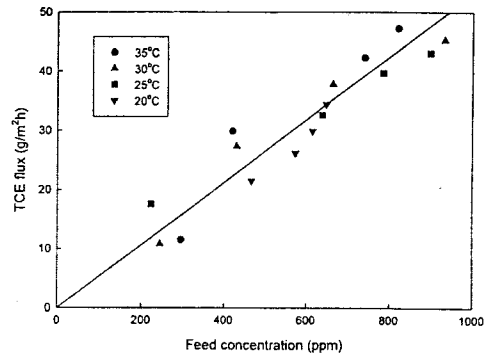


Fig. 5. Effect of operating temperature on TCE flux with 4wt% crosslinking agent.

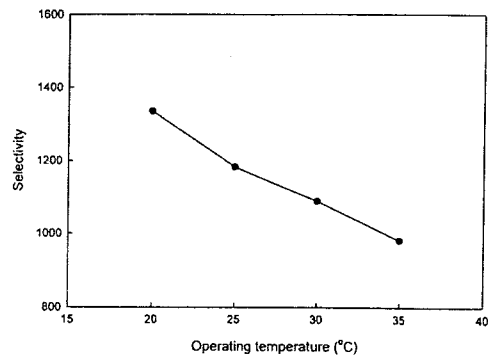


Fig. 6. Effect of operating temperature on selectivity at 600ppm.

앞의 결과로부터 온도의 증가에 따라 트리클로로에틸렌 보다 물의 플럭스가 많이 증가함을 알 수

있다. 그러므로 다음의 Figure 6과 같이 온도의 증가에 따라 선택도는 감소하게 된다. 이런 현상은 온도의 증가로 인해 막 내부의 사슬이 유연해져서 트리클로로에틸렌 보다는 물을 더 투과시키기 때문이다.

3.2.3 공급액의 유속에 따른 투과증발 특성

농도분극은 투과되는 성분들의 서로 다른 투과속도를 가지는 막분리 공정에서 나타나는 일반적인 현상이다. 특히 미량의 유기물을 제거하고자 할 경우 농도분극 현상은 두드러지며 그 결과 투과량의 감소와 선택도의 감소로 이어지게 된다. 이러한 농도분극 현상은 막 표면에서의 유속을 증가시키거나 막 모듈에 기계적인 진동을 가하는 등의 방법으로 줄일 수 있다고 알려져 있다. 본 연구에서는 농도분극의 영향을 알아보기 위해 막 표면에서의 공급액 유속을 증가시키는 방법을 사용하였다. 막 표면에서 충분한 선택속도를 갖도록 공급선(feed line)을 막 가까이 접촉시켜 유속을 변화 시켰다.

Figure 7에서 보듯이 공급액의 유속을 증가시키면 따라 플럭스의 현저한 증가가 나타나며, 흐름이 없을 때는 거의 분리가 일어나지 않았다. 그러므로 농도 분극이 미량의 휘발성 유기 화합물의 물질 전달을 제한함을 알 수 있다.

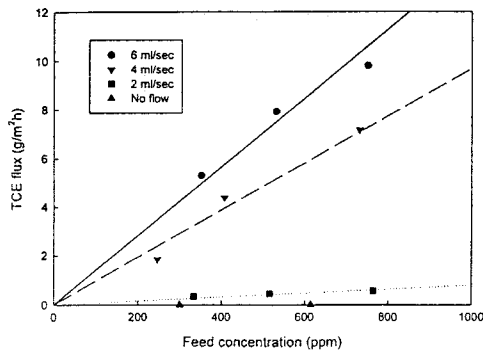


Fig. 7. Effect of feed flow rate on TCE flux with 10wt% crosslinking agent.

3.3 가교 밀도에 따른 투과증발 특성

고분자 막에서 결정상 부분은 물질의 투과를 방해하는 장애물로 작용하여 막으로의 수차과 투과물

의 확산을 방해한다. 본 실험에 사용된 PDMS 막의 경우 어느 정도 결정성을 가지고 있으나 가교제를 첨가하여 가교를 시킨 결과 결정상은 감소하고 가교 밀도가 증가하였다. 그러므로 가교 밀도의 증가는 물질의 수차과 확산을 방해한다는 측면에서 결정상의 증가와 유사하게 해석할 수 있다.

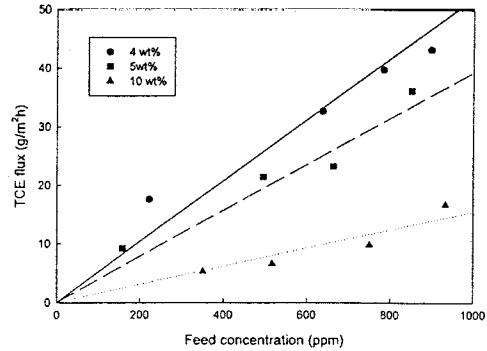


Fig. 8. Effect of crosslinking density on TCE flux at 25°C.

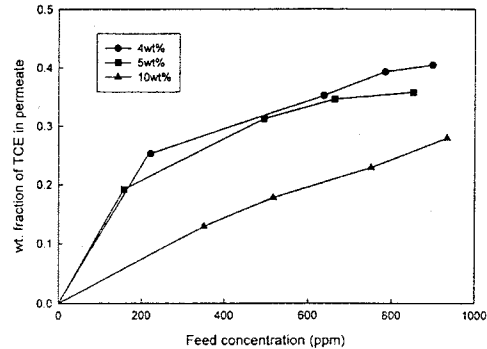


Fig. 9. Effect of crosslinking density on Wt. fraction of TCE in permeates at 25°C.

Figure 8은 가교 밀도에 따른 플럭스의 영향을 나타냈다. 가교제를 많이 첨가할수록 즉, 가교 밀도가 높아짐에 따라 트리클로로에틸렌의 플럭스가 감소함을 알 수 있다. 이는 가교도의 증가가 막으로의 수차과 확산을 방해했기 때문이다.

Figure 9는 가교도에 따른 투과물 내의 TCE의 농도를 나타낸 그림이다. 가교제를 4wt% 첨가한 막에 대해서는 투과물 내에서 40wt% 정도의 트리클로로에틸렌을 얻었으며, 가교제를 10wt% 첨가한 막에

서는 30wt% 정도의 트리클로로에틸렌을 얻었다. 가교도의 증가로 인해 막에서의 확산이 감소하게 되는데, 분자의 크기가 큰 트리클로로에틸렌이 물보다 확산에 더 큰 영향을 받아 투과물에서의 농도가 감소했기 때문이다. 그러므로 Figure 10과 같이 가교도에 따라 선택도는 감소하게 된다.

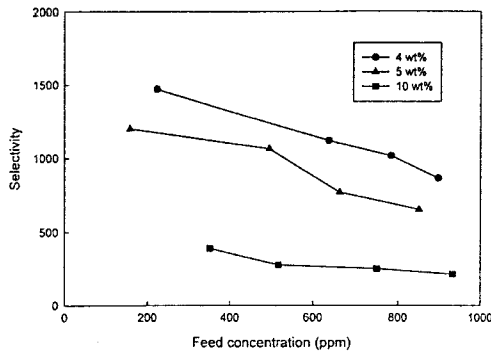


Fig. 10. Effect of crosslinking density on selectivity at 600ppm, 25°C.

4. 결 론

본 연구에서는 미량의 유기 염소계 화합물이 함유된 수용액에 관한 투과증발 실험을 수행하였다. 가교된 PDMS 막을 이용하여 트리클로로에틸렌 수용액에 대해 투과증발 실험을 한 결과 4wt%의 가교제를 첨가한 막으로 30°C, 5.1 mbar의 조업 조건에서 최고 50g/m²h의 플럭스와 1500 정도의 선택도를 얻었다.

공급액의 농도에 따라 유기물의 플럭스는 선형적으로 증가하였으며 물의 플럭스는 농도에 따라 약간씩 증가하였다. 또한 트리클로로에틸렌이 테트라클로로에틸렌 보다 투과증발 특성이 우수함을 알 수 있었다. 조업 온도의 증가에 따라 TCE의 플럭스는 증가하였으나 물의 플럭스를 더욱 증가시켜 분리 효율에 있어서는 좋은 영향을 미치지 못했다. 공급액의 유속을 증가시킴으로써 농도 분극을 감소시켜 플럭스의 증가를 얻었다.

본 실험에서와 같이 가교 시킨 막의 경우, 가교가 수착과 확산에 영향을 미치므로 가교의 영향이 매우 중요하다. 4, 5, 10wt%의 가교제를 첨가한 막에 대해 가교 밀도를 측정된 결과, 첨가한 가교제의 양

이 많을수록 가교 밀도가 증가함을 알았다.

가교 밀도가 증가할수록 유기물의 투과도와 투과물에서의 유기물의 농도가 감소하였으며, 선택도는 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 가교가 고분자 막 내의 사슬의 유연성을 제한하여 막에서 유기물의 수착과 확산을 방해하기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 연구비 지원으로 연구를 수행하였습니다. 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. Feng, X. and Huang, R.Y.M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1048(1997).
2. Song, K.M. and Hong, W.H.: *J. of Membr. Sci.*, 123, 27(1997).
3. Lee, C.H. and Hong, W.H.: *J. of Membr. Sci.*, 135, 187(1997).
4. Hong, Y.K. and Hong, W.H.: *J. of Membr. Sci.*, 159, 29(1999).
5. Lee, Y.M., Nam, S.Y., and Kim, J.H.: *Polym. Bull.*, 29, 423(1992).
6. www.moenv.go.kr, 환경부 홈페이지, (1998)
7. Hong, Y.K. and Hong, W.H.: *HWAHAK KONGHAK*, 36, 524(1998).
8. Hong, Y.K., Kim, Y.W. and Hong, W.H.: *HWAHAK KONGHAK*, 37, 686(1999).
9. Blume, I., Wijmans, J. G., and Baker, R. W.: *J. of Membr. Sci.*, 49, 253(1990).
10. Dotremont, C., Goethaert, S., and Vandecasteele, C.: *Desalination*, 91, 177(1993).
11. Acharya, H. R., Stern, S. R., Liu, Z. Z., and Cabasso, I.: *J. of Membr. Sci.*, 37, 205(1988).
12. Yeom, C. K.: *Membrane Journal*, 8, 109(1998).
13. Feng, X. and Huang, R. Y. M.: *J. of Membr. Sci.*, 92, 201(1994).
14. Psaume, R., Aptel, Ph., Aurelle, Y., Mora, J. C., and Bersillon, J. L.: *J. of Membr. Sci.*, 36,

- 373(1988).
15. Gref, R., Nguyen, Q. T., Schaetzel, P., and Neel, J.: *J. of Applied Polym. Sci.*, 49, 209(1993).
 16. Singh, A., Freeman, B. D., and Pinnau, I.: *J. of Polym. Sci.: Part B*, 36, 289(1998).
 17. Kuwahara, N., Okazawa, T., and Kaneko, M.: *J. of Polym. Sci.: Part C*, 23, 543(1968).
 18. Nguyen, T. Q., and Nobe, K.: *J. of Membr. Sci.*, 30, 11(1987).
 19. Goethaert, S., Dotremont, C., Kuijpers, M., Michiels, M., and Vandecasteele, C.: *J. of Membr. Sci.*, 78, 135(1993).