

# Feed-and-bleed 방식으로 운전되는 정수처리 한외여과 시스템의 Pilot plant 연구

김형수\*, 최혁\*\*, 언익테\*, Dionysios D. Dionysiou\*\*

\*성균관대학교 토목환경공학과

\*\*Department of Civil and Environmental Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, OH 45221-0071, USA

## 1. 서론

많은 경우 하천수 및 호소수는 점오염원 및 비점오염원에 의한 오염되고 있다. 이렇게 오염된 수원이 음용수 생산의 공급원으로 사용될 때, 매우 심각한 문제가 되고 있다 [1]. 이와 같이 음용수 수원이 부족하고 고도로 오염된 몇몇 수역에서 정수처리를 위한 막여과 기술은 매우 유망한 기술로 평가되고 있다 [2]. 최근 들어, 분리막 기술은 크립토스포리디움이나 지아디아와 같이 염소소독에 저항성을 갖는 병원성 미생물의 제거를 향상시키기 위해 정수처리 공정에 조합될 수 있는 효과적이고, 경제적인 기술로 선택되고 있다 [3-4]. 정수처리에 있어 막여과 기술의 주요한 단점은 막여과 시스템 자체의 높은 비용과 fouling에 의한 세정과 관련된 높은 운전비용이다 [5].

운전기간 동안 세정 없이 높은 플럭스를 유지하기 위해서는 효과적인 fouling 제어가 필요하다. 이러한 막 fouling을 감소시키기 위해 여러 가지 기술과 운전방식들이 개발되었다. Huang 등은 [6] 증공사형 정밀여과막에 염소처리와 air scrubbing을 이용하여 전량여과 방식으로 운전하였다. 반면에, cross-flow 방식에서는 3.0 m/s 이상의 막면유속에 의한 전단력이 이용되는데, 에너지 소비에 따른 높은 운전비용이 따른다 [7]. 또한, 막여과 시스템에서 회수율을 조정하고 안정적인 운전상태를 유지하기 위해 feed-and-bleed 방식이 사용된다 [8]. 이 운전방식에서는 일정한 양의 순환수가 연속적으로 또는 주기적으로 계외로 배출된다. 결국, 정상상태 이후 저지물질의 농도가 일정하게 되어 안정적인 시스템이 유지된다.

본 연구는 호소수를 처리하는 feed-and-bleed 방식의 한외여과 (UF)에 대해 다루었다. 본 연구의 목적은 다음과 같다 : (1) 주기적인 bleeding으로 인한 저지물질의 투과플럭스에 미치는 영향 고찰, (2) 장기운전에서 fouling에 의한 투과플럭스 변화 파악, (3) 투과수질 고찰, (4) bleed water의 고농도 슬러지의 처리를 위한 저지물질 농도의 예측.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 대상원수

일본이나 프랑스 같은 몇몇 국가에서는 막여과 기술을 적용한 정수처리의 수원으로 지하수를 이용하고 있다. 본 연구에서는 Y시 II대학의 조경용 저수지수를 원수로 사용하였다 [9]. 대상원수의 수질은 Table 1과 같다.

Table 1. 원수의 성상

구 분	범 위	대 표 값
탁도 (NTU)	6	3-50
SS (mg/L)	8	4-55
UV <sub>260</sub> (ABS)	0.25	0.15-0.50
DOC (mg/L)	3.25	2-10
총철 (mg-Fc/L)	0.02	0.01-0.03
총망간 (mg-Mn/L)	검출안됨 <sup>a</sup>	검출안됨

<sup>a</sup>0.005 mg/L 미만

대체적으로 탁도, SS, UV<sub>260</sub>, DOC는 정수처리에 적당한 수질을 보였지만, 장마철에는 SS가 40 mg/L 이상, DOC가 8 mg/L 이상 유입되었다. fouling에 영향을 미치는 철과 망간은 미량 존재하여 우려할 만큼의 양은 아니었다.

### 2.2 분리막

본 연구에서는 제균·제탁 뿐만 아니라 고분자까지도 배제할 목적으로 한외여과 (UF)막을 사용하였으며 고농도에 적용가능하며 투과플럭스도 비교적 높은 내압식 관형막을 사용하였다.

Table 2. 분리막의 사양

모듈형태	Tubular
분획분자량	30 K Dalton
제질	Polysulfone
유효막면적	0.5 m <sup>2</sup>
순수투과능 (20℃, 1기압)	300 L/m <sup>2</sup> /h
모듈 규격	13 mm (D) × 2 m (L) × 7 channels
pilot plant unit 구성	42 module - 7 series × 6 parallel
제조사	Akba, Russia

### 2.3 Pilot plant의 운전

막여과 시스템은 42 개의 관형모듈을 사용하여 총유�효면적은 21 m<sup>2</sup>로 구성되었다. 7개의 모듈은 직렬로 연결되고, 이렇게 연결된 모듈은 6단으로 병렬연결하여 배치하였다. 공정의 개요도는 Fig. 1과 같다. 막간차압 (TMP)은 다음 식으로 계산되었다.

$$TMP = \frac{(P_i + P_o)}{2} - P_D \quad (1)$$

여기서, 모듈의 입구측 압력 ( $P_i$ )과 출구측 압력 ( $P_o$ )은 각각 3.5, 1 bar이고, 부과측 압력 ( $P_D$ )은 0이었다. 막표면의 fouling 유발농도등의 부착을 방지하기 위해 cross-flow 여과 방식으로 운전하였으며 막면유속은 4.7 m/s로 완전원 난류영역 (Reynolds number 60917)에서 운전되었다. Tardieu 등은 17l 난류영역에서 높은 cross-flow 유속으로 여과하였을 때, fouling 층의 형성이 나타나지 않았다고 보고하였다.

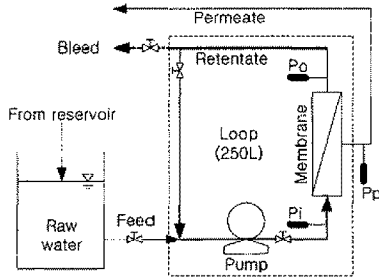


Fig. 1. Feed and bleed 방식으로 운전되는 정수처리 시스템 개요도

### 2.4 Feed-and-bleed

시스템에서 제거되는 부과유량 만큼 원수가 자동적으로 공급되어 막여과 시스템으로 가압되었다. Fig. 1에서의 같이 막두파수가 나온 단계로 이동되는 동안 bleeding까지 유효용적 250 L의 순환수가 재순환되었다. 결국, loop 내에서 지지된 물질의 농도는 bleeding까지 계속해서 증가하였다. loop 내에서 지지물질의 농도를 감소시키기 위해 여과시간 4시간 (cycle)마다 순환수의 500 L를 bleeding

하였다.

정유량여과 방식에서 loop 내에서 저지된 물질은 시스템의 안정성을 유지시키기 위해 일정 유량으로 연속해서 bleeding 된다. 그렇지만, 본 연구에서는 정압방식이 시간에 따른 투과플럭스의 점진적인 감소를 유발하여 bleeding 유량의 조절을 어렵게 하기 때문에 순환수의 비연속적인 bleeding이 선택되었다. 50m<sup>3</sup>/d의 초기 시스템 능력을 고려하여 500 L의 순환수분 매 cycle 마다 1분 동안 bleeding 시켜 회수율을 94%로 하였고, bleeding 동안 500 L의 새로운 원수가 loop 내로 유입되었다. 결국, 투과플럭스가 감소하는데 반해 bleed water의 양은 일정하므로 회수율은 점차적으로 감소하였다.

## 2.5 시료의 분석

SS 농도는 1.2  $\mu\text{m}$  GF/C 여지 (Whatman)로 여과하여 105°C에서 건조시켜 무게를 측정하였다. 탁도는 탁도계 (Hach 2100N)를 이용하여 측정하였다. 유기물질은 UV spectrophotometer (Shimadzu UV-1201)와 TOC analyzer (Shimadzu TOC-5000A)를 이용하여 UV<sub>260</sub>과 DOC를 각각 측정하였다. 총철과 총망간의 측정에는 atomic absorption spectrometer (PerkinElmer, AAnalyst 300)이 사용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 각 cycle에서의 투과 flux 변화

각 cycle에서 bleeding 전과 후의 투과플럭스의 변화에 대한 개념도는 Fig. 2와 같다. 각 cycle 후의 투과플럭스의 감소로 표현되는 “X”는 bleeding 동안 순환수의 손실을 보충하기 위한 새로운 원수의 공급 때, 원수 수온이 낮아서 발생한 일시적인 감소를 나타낸다. 이후, 투과플럭스는 Fig. 2의 곡선 “Y”와 같이 주로 순환수의 농도 감소와 펌프의 전단열에 의한 수온상승으로 수분 이내에 최고점 (최대투과플럭스)에 도달하였다. 결국, 시간에 따라 순환수가 농축되고 fouling이 일어남에 따라 Fig. 2에서 곡선 “Z”와 같이 최저점 (최소투과플럭스)에 이르렀다. 투과플럭스의 이러한 경향은 각 cycle에서 반복되었다. feed-and-bleed 방식으로 운전되는 막여과 시스템에서 투과플럭스의 변화는 주기적인 역세척 하는 막여과 시스템과 유사한 것으로 나타났다 [10].

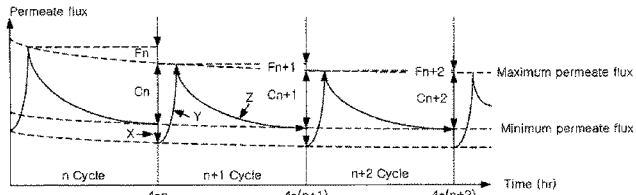


Fig. 2. bleeding 전과 후의 투과플럭스 변화의 개념도

cycle "n"과 다음 cycle "n+1" 사이의 최대투과플럭스의 차이 ( $F_n$ )는 fouling에 의한 투과플럭스의 감소를 나타낸다. 또한, cycle "n"에서 최대투과플럭스와 최소 투과플럭스의 차이 (" $F_n$ "과 " $C_n$ "의 합)는 fouling ( $F_n$ )과 농도분극 ( $C_n$ )에 의한 투과플럭스의 감소에 기인한다. 투과플럭스 감소에 대한 " $F_n$ "의 영향은 " $C_n$ "보다 훨씬 작았다. 결국, 각 cycle에서 최대투과플럭스와 최소투과플럭스 사이의 차이는 주로 농도분극에 의한 것이라고 가정함으로써 접근이 단순화되었다.

### 3.2 bleeding 전과 후의 투과 flux

#### 3.2.1 농도분극

Fig. 3은 몇몇 선택된 cycle에서 최대투과플럭스와 최소투과플럭스의 차이를 나타낸다. 투과플럭스에 대한 수온의 영향을 보정하기 위해 다음 식을 이용하여  $20^\circ\text{C}$ 로 수정되었다.

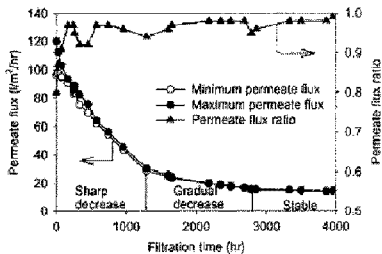


Fig. 3. 시간에 따른 투과플럭스의 변화

(Permeate flux ratio는 최대값에 대한 최소값의 비율 나타낸다)

$$J_{20} = J_1 \cdot e^{-0.0235(F \cdot 20)} \quad (2)$$

$J_{20}$ 은 보정된 투과플럭스이고,  $J_1$ 는 1°C에서의 투과플럭스이다. 운전 시작 시점에서는 투과플럭스가 높고, 운전수기 고장으로 정속 (loop 내에서 SS 800 mg/L, DOC 30 mg/L)되었을 때, 고농도 순환수의 bleeding으로 인해 투과플럭스는 20 까지 증가하였다. 이것은 공급용액의 농도를 낮춤으로써 (또는: 공급용액을 순수로 대체) 투과플럭스를 크게 향상시킬 수 있다는 것을 의미한다 [10]. 따라서 본 연구에서 4시간의 단시간에서 투과플럭스의 감소는 fouling에 의한 것보다는 농도분극에 의한 것으로 추정되었다.

실제로, 농도분극은 가역적인 fouling으로 간주된다 [12]. 반면에 membrane fouling (비가역적인 fouling)은 물리적인 세정으로만 회복될 수 없고, 막의 투과성에 비가역적인 손실은 유발하는 물리, 화학, 생물학적인 영향으로 좀 더 복잡한 현상이다 [11]. bleeding 후의 투과플럭스의 증가는 막표면에 부착된 저지물질의 역화산의 증가와 농도분극층의 교란으로 인한 농도분극의 감소에 의한 것으로 설명될 수 있다 [13, 14].

Fig. 4는 회수율과 농도비를 나타낸 것이다. fouling에 의해 시간에 따라 투과플럭스가 감소할수록 회수율과 농도비 또한 감소하였다. 농도비가 감소할수록 투과플럭스는 bleeding 동안 loop 내의 저지물질의 농도변화와는 거의 관계가 없었다. 농도비 10이하에서 최소투과플럭스와 최고투과플럭스의 차이는 2% 미만이었다 (투과플럭스비 0.98 이상). bleeding 전과 후의 loop 내에서의 저지물질 농도의 변화와 bleeding 후의 투과플럭스의 증가는 운전 시작 시점과 비교하여 매우 작았다.

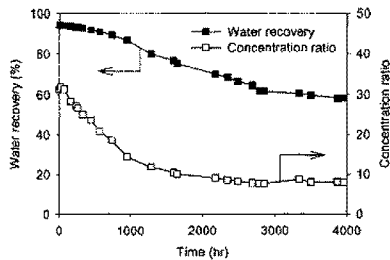


Fig. 4. 회수율과 농도비의 시간에 따른 변화 (Concentration ratio): bleeding 전 원수와 loop에서의 SS농도의 상대적인 비율)

### 3.2.2 Fouling

막의 순수투과플럭스는 20°C, 1기압에서 약 300 L/m<sup>2</sup>/h였다. 그렇지만, 막모듈, 펌프, 밸브와 배관의 성능을 시험하기 위해 2주 동안 수도수로 김사한 후에 20°C, TMP 2기압에서 초기투과플럭스는 120 L/m<sup>2</sup>/h였다. Fig. 3에서와 같이 투과플럭스의 감소는 3개의 영역으로 구분된다: (1)운전 초기 1250시간에 pore blocking과 fouling 층의 빠른 형성으로 인해 120에서 30 L/m<sup>2</sup>/h까지 급격한 감소; (2)2800시간에 15 L/m<sup>2</sup>/h에 이를 때까지 점진적으로 투과플럭스 감소, 이는 진단력에 의해 fouling 층 형성의 증가가 제어된 것으로 예상된다; (3) 이 후, 막 표면에 fouling 유발물질들의 부착과 분리가 정상상태를 이루어 4000시간까지 투과플럭스의 현저한 감소 없이 안정된 플럭스를 보이는 상태이다. 정상상태에서의 최종투과플럭스는 15 L/m<sup>2</sup>/h로 설계플럭스가 100 L/m<sup>2</sup>/h로 선택된 dialysis 운전방식의 bench-scale 실험에서의 플럭스보다 6.5배 정도 작았다. 앞에서 말한 마와 같이 장마철에 고농도 원수의 공급으로 인해 시스템의 과부하가 발생하였기 때문이라고 예상된다. 또 다른 이유는 저지물질의 농도가 매우 높고, bleeding 전에 작은 용적의 loop 내에서 재순환되었으므로 본 연구에서의 feed-and-bleed 운전의 fouling 잠재성이 높았기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.3 부과수 수질의 안정성

막표면에 부착되는 fouling 유발물질은 다음과 같은 이유로 막의 투과능에 영향을 미친다: (1)오염된 막의 공극물과 공경의 감소; (2)축적된 fouling층이 2차적인 dynamic membrane으로 작용 [15]; (3)공경의 부과수로의 fouling 물질에 의한 오염이다 [16].

본 연구에서 투과수질은 각 cycle에서의 순환수의 농축과 희석, 장기간 운전동안의 fouling에 관계없이 안정적이었다. Fig. 5(a)와 (b)에서와 같이 탁도와 SS는 순환수의 농도와는 관계없이 각각 0.15 NTU, 김출한계 이하였다. 순환수의 탁도가 800 NTU 이상일 때도 투과수는 0.15 NTU 이하였다. Fig. 5(c)와 (d)는 각각 운전시간에 따른 UV<sub>250</sub>과 DOC 농도의 변화를 보이고 있다. UV<sub>250</sub>은 0.15 ABS, DOC는 2 mg/L로 유기물의 저지 또한 안정적인 결과를 보였다.

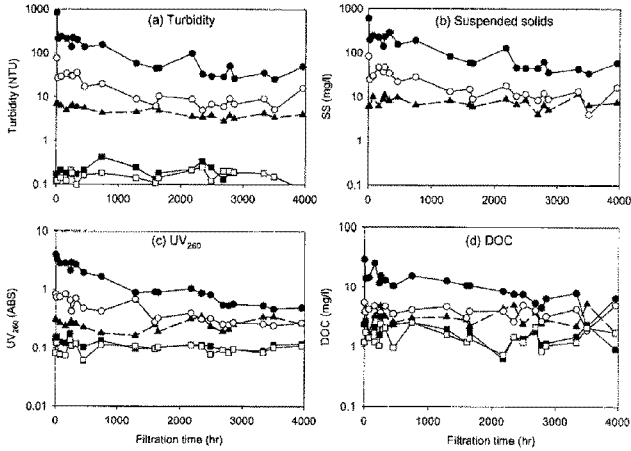


Fig. 5. 시간에 따른 수질변화. (a)탁도, (b)SS, (c)UV<sub>250</sub>, (d)DOC

(●: bleeding 전의 순환수, ○: bleeding 후의 순환수, ▲: 원수, ■: bleeding 전의 부과수, □: bleeding 후의 부과수)

30K polysulfone UF 막의 UV<sub>250</sub>과 DOC 제거효율은 Table 3과 4에 나타내었다. 전체적인 UV<sub>250</sub> 제거효율은 57.9%로 DOC 제거효율 49.2%보다 약간 높았다. 이러한 결과는 본 공장에서 사용된 막에 의해 크고, 방향족인 물질일수록 우선적으로 제거된 것으로 생각된다 [18].

### 3.4 저지물질의 농도 예측

본 연구의 목표 중의 하나는 이후 농축수에 대한 처리를 위해 고농도 농축수에서 저지물질의 농도를 예측하는 것이었다. 질량보존의 법칙을 이용하여 탁도, SS, UV<sub>250</sub>과 DOC 항목에서 저지물질의 최대농도를 계산하기 위한 물질수지를 세웠다. 물질수지에 따르면, 4시간 cycle 동안에 loop로 유입되는 물질과 cycle 시작 시점에서 loop 내에서의 물질의 함은 4시간 cycle 동안에 loop로부터 제거된 물질과 cycle 종료 시점에서 loop 내의 물질의 함과 같았다.

$$V_f \cdot C_f + V_{loop} \cdot C_{min} - V_p \cdot C_p + V_{loop} \cdot C_{max} \quad (3)$$



$V_f$ 와  $C_f$ 는 각각 4시간 동안 시스템에 공급된 원수의 양과 농도이고,  $V_p$ 와  $C_p$ 는 system에서 제거된 투과수의 양과 농도이다. 또한,  $C_{min}$ 과  $C_{max}$ 는 각각 bleeding 전과 후에 loop 내에서 지지된 물질의 최소, 최대 농도를 나타내며  $V_{loop}$ 는 loop의 용적으로 250 L이다. 식 (3)은  $C_{max}$ 를 얻기 위해 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$C_{max} = \frac{V_f \cdot C_f + V_{loop} \cdot C_{min} - V_p \cdot C_p}{V_{loop}} \quad (4)$$

Fig. 6은 계산된 순환수의 탁도, SS, UV<sub>260</sub>과 DOC와 측정값을 비교한 것이다. 탁도와 SS는 비교적 일치하는 경향을 보였지만, UV<sub>260</sub>과 DOC는 각각 58.3, 36.7%로 저지된 유기물질의 농도가 예상보다 매우 낮았다. UV<sub>260</sub>과 DOC의 측정값과 계산값의 차이의 원인은 다음과 같이 예상된다: (1)유기물의 막표면으로의 흡착과 부착 [19,20]; (2)bleeding 동안 loop로부터 제거된 고농도 SS로의 흡착과 부착; (3)비량이지만 fouling 중에서 유기물의 분해이다. 결국, 저지된 양존 물질의 농도를 예측하기 위해서는 앞에서 언급된 다양한 인자들을 포함시켜 물질수지를 수정해야 할 것이다.

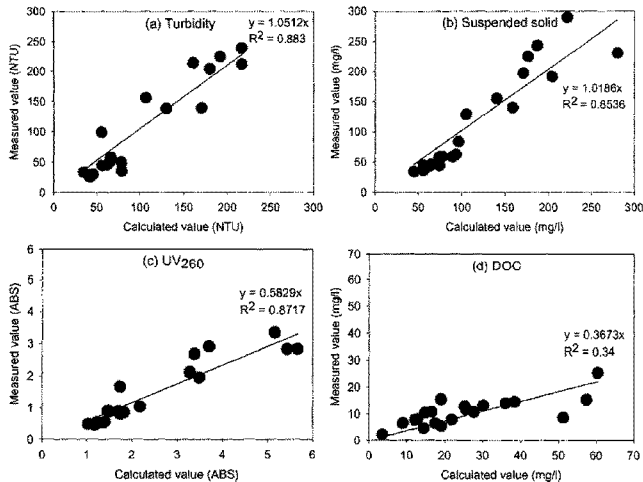


Fig. 6. 저지물질의 측정값과 계산값의 비교 (a)탁도, (b)SS, (c)UV<sub>260</sub>, (d)DOC

#### 4. 결론

호수수를 대상으로 30K polysulfone UF 관형막을 이용하여 feed-and- bleed 방식으로 운전되는 막여과 공정의 pilot-plant 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. feed-and-bleed 방식으로 운전되는 막여과 시스템의 투과플럭스 거동은 주기적인 역세척 하는 막여과 시스템과 유사한 것으로 나타났다.

2. 여과의 시작 시점에서 고농도 순환수의 bleeding을 통해 투과플럭스는 20% 까지 증가하였다. 그렇지만, 고도로 오염된 막의 투과플럭스는 지지물질의 농도와는 거의 관계가 없었다.

3. 막여과 시스템 4시간의 긴 여과시간 동안 화학적 세정과 역세 없이 운전되었다. 투과플럭스의 감소는 다음과 같은 세 가지 영역으로 구분되었다: 1250시간 동안 120 L/m<sup>2</sup>/h에서 30 L/m<sup>2</sup>/h까지 급격한 감소, 2800시간에서 15 L/m<sup>2</sup>/h까지의 점진적인 감소, 4000시간까지 안정된 투과플럭스.

4. 투과수질은 각 cycle에서 순환수의 농축과 회석 및 장기간의 운전기간 동안의 fouling에 관계없이 안정적이었다. UV<sub>280</sub>과 DOC의 저지효율은 각각 약 58%, 49%였다.

5. 측정된 bleed water의 탁도와 SS의 농도는 간단한 물집수지를 이용하여 계산된 값에 잘 일치하였다. 반면에 측정된 bleed water의 DOC와 UV<sub>280</sub>은 계산값보다 훨씬 작았다.

#### 5. 참고문헌

1. Y. Chung, D. Shin, S. Park, Y. Lim, Y. Choi, S. Cho, J. Yang, M. Hwang, Y. Park and H. Lee, "Risk assessment and management of drinking water pollutants in Korea", *Wat. Sci. Tech.*, **36**, 309 (1997).
2. J.G. Jacangelo, R.R. Trussell and M. Watson, "Role of membrane technology in drinking water treatment in the United States", *Desalination*, **113**, 119 (1997).
3. K. Hagen, "Removal of particles, bacteria and para-sites with ultrafiltration for drinking water treatment", *Desalination*, **119**, 85 (1998).
4. J.C. Lozier, G. Jones and W. BeUamy, "Intergrated membrane treatment in Alaska", *J. AWWA*, **89**, 50 (1997).
5. G. Owen, M. Bandi, J.A. Howell and S.J. "Church- house, Economic assessment of membrane processes for water and wastewater treatment",

- J. Membr. Sci., **102**, 77 (1995).
6. J.Y. Huang, S. Takizawa and K. Fujita, "Pilot-plant study of a high recovery membrane filtration process for drinking water treatment", *Wat. Sci. Tech.*, **41**, 77 (2000)..
  7. E. Tardieu, A. Grasmick, V. Geaugey and J. Manem, "Fouling mechanisms in membrane bioreactors applied to wastewater treatment", *Proc. Seventh World Filtration Congress, Budapest*, 571 (1996).
  8. W.S.W. Ilo and K.K. Sirkar, "Membrane Handbook", Chapman & Hall, New York, (1992).
  9. S. Panglisch, W. Dautzenberg, O. Kiepke, R. Gimbel, J. Gebel, A. Kirsch and M. Exner, "Ultra- and microfiltration pilot plant investigations to treat reservoir water", *Desalination*, **119**, 277 (1998).
  10. M. Cheryan, "Ultrafiltration and Microfiltration Handbook", Technomic Publishing, Lancaster, PA, (1998).
  11. G.F. Crozes, J.G. Jacangelo, C. Anselme and J.M. Laird, "Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling", *J. Membr. Sci.*, **124**, 63 (1997).
  12. K.-H. Ahn, H.-Y. Cha, I.-T. Ycom and K.-G. Song, "Applications of nanofiltration for recycling of paper regeneration wastewater and characteristics of filtration resistance", *Desalination*, **119**, 169 (1998).
  13. M.S.H. Bader and J.N. Veenstra, "Analysis of concentration polarization phenomenon in ultra- filtration under turbulent flow conditions", *J. Membr. Sci.*, **114**, 139 (1996).
  14. S.S. Sablani, M.F.A. Goosen, R. Al-Belushi and M. Will, "Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review", *Desalination*, **141**, 269 (2001).
  15. I.S. Chang, S.O. Bag and C.H. Lee, "Effects of membrane fouling on solute rejection during membrane filtration of activated sludge", *Process Bio- chem.*, **36**, 855 (2001).
  16. A.I. Schfer, A.G. Fane and T.D. Waite, "Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters", *Desalination*, **131**, 215 (2000).
  17. M.R. Wiesner and C.A. Buckley, "Principles of rejection in pressure-driven membrane processes", in: J. Mallevalle, P.E. Odendaal and M.R. Wiesner,

eds., *Water Treatment Membrane Processes*, McGraw Hill, New York, (1996).

18. A.I. Schiffr, A.G. Fane and T.D. Waite, "Cost factors and chemical pretreatment effects in the membrane filtration of waters containing natural organic matter", *Wat. Res.*, **35**, 1509 (2001).
19. S. Ognier, C. Wisniewski and A. Grasmick, "Influence of macromolecule adsorption during filtration of a membrane bioreactor mixed liquor suspension", *J. Membr. Sci.*, **209**, 27 (2002).
20. B. Van der Bruggen, L. Bracken and C. Vandecasteele, "Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds", *Desalination*, **147**, 281 (2002).
21. A.P. Bianchi and M.S. Varney, "Volatile organic compounds in the surface waters of a British estuary. Part 2. Fate processes", *Wat. Res.*, **32**, 371 (1998).
22. E. Pefferkorn, "Structure and stability of natural organic matter/soil complexes and related synthetic and mixed analogues", *Adv. Coll. Interface Sci.*, **73**, 127 (1997).