

## 중공사 복합막을 이용한 다성분계 휘발성 유기 화합물 투과 특성

최 휘 문\* · 조 순 행\* · 김 순 태\* · 이 충 섭\*\* · 남 상 용\*\*\*,†

\*아주대학교 환경공학과, \*\*(주)에어레인

\*\*\*경상대학교 나노신소재공학부, 공학연구원

(2013년 4월 9일 접수, 2013년 4월 26일 수정, 2013년 4월 26일 채택)

## VOCs Permeation Property of Composite Hollow Fiber Membranes

Whee Moon Choi\*, Soon Haing Cho\*, Soon Tae Kim\*, Chung Seop Lee\*\*, and Sang Yong Nam\*\*\*,†

\*Department of Environmental Engineering, Ajou University, Suwon 443-749, Korea

\*\*Airrane Co. Ltd, Daejeon 306-791, Korea

\*\*\*School of Materials Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received April 9, 2013, Revised April 26, 2013, Accepted April 26, 2013)

**요 약:** 다성분계 휘발성 유기화합물(VOCs; Volatile Organic Compounds)의 분리를 위하여 상전이법을 이용하여 방사한 poly (ether imide) (PEI) 중공사 지지체에 poly (dimethylsiloxane) (PDMS)를 코팅하여 중공사 복합막을 제조하였다. VOCs 회수용 중공사막으로서 적합성을 알아보기 위해서 중공사막의 모폴로지, 질소 및 산소 기체 투과도를 측정하고, 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌에 대한 내구성을 조사하였다. 다성분계 휘발성 유기화합물의 효과적인 분리성능을 조사하기 위하여 Stage-cut과 feed 농도에 따른 다성분계 VOCs 투과 성능 변화를 관찰하였다. PEI 지지체 중공사막에 PDMS를 코팅시킴에 따라 산소와 질소 투과도는 각각 45,000 GPU와 49,450 GPU에서 63 GPU와 30 GPU로 감소하는 것을 확인하였다. VOCs 투과농도는 Stage-cut이 감소함에 따라 증가하나, 회수율은 감소하였다. 반면에 공급농도 증가에 따라 투과농도는 비례적으로 증가하였지만, 농축비나 회수율은 큰 변화가 없었다.

**Abstract:** To investigate the performance of VOC separation, composite hollow fiber membrane was prepared which composed of poly (ether imide) support prepared by phase separation method and poly (dimethylsiloxane) coating active layer. The performances of the membranes for the application of recovery process in terms of their morphology, gas permeance test for N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> gases. Durability against benzene, toluene and xylene was also investigated. And permeation test for multi-component VOCs through the membrane with different feed concentration and stage-cut were investigated. Permeance of PEI supported membrane and the membranes coated with PDMS decreased from 45,000 GPU to 63 GPU and 49,450 to 30 GPU for N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, respectively. Recovery efficiency and concentration of VOCs in permeate increased with decreasing stage-cut. VOCs concentration in permeate proportionally increased with increasing feed concentration but concentration ratio and recovery efficiency showed any noticeable changes with feed concentration change.

**Keywords:** VOCs separation, hollow fiber membrane, poly (ether imide), poly (dimethylsiloxane)

### 1. 서 론

휘발성 유기 화합물(VOCs: volatile organic compounds)은 일반적으로 0.02 psi 이상의 증기압을 가지거나, 끓는 점이 100°C 미만인 탄화수소화합물로서 공기 중의 질

소화합물 및 다른 화학물질과 광화학반응(photochemical reaction)을 통해 광화학 스모그(photochemical smog)의 원인이 되는 오존, PAN (peroxy acetyl nitrate) 및 각종 oxidants를 발생시키는 물질을 말한다. 이러한 VOCs는 산업이 고도화됨에 따라 사용량 증가로 배출량 또한 증가하고 있는 실정이며 최근 조사에 따르면, 국내 전체 VOCs 발생량 중 약 40%가 도장공정에서 발생하는 것

† 교신저자(e-mail: walden@gnu.ac.kr)

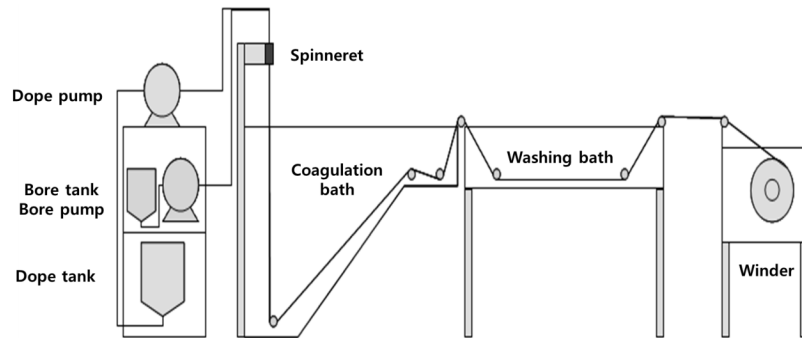


Fig. 1. Schematic diagram of spinning process of hollow fiber support membrane.

으로 나타나고 있다[1]. 도장공정은 모든 산업의 공통적이며 필수적인 공정으로서, 제품의 품질 및 외양 결정에 매우 중요한 공정이다. 그러나 도장공정에 사용되는 대부분의 도료는 다량의 유기 화합물을 포함하고 있어, 도장공정에서 배출되는 배기가스 내에는 상당한 양의 VOCs 물질이 포함되어 있는 실정이다. 이러한 VOCs를 처리하기 위한 기술로는 크게 연소기술, 흡착·농축기술, 흡수·응축기술, 생물학적 처리기술 등이 알려져 있다. 특히, 도장 오븐에서 배출되는 VOCs는 대풍량, 저농도로써 흡착·농축 후, 연소에 의한 열분해 처리를 통하여 제거, 농축하는 공정이 일반적으로 활용하고 있다. 그러나 일반적으로 연소기술은 처리 효율은 우수하나, 초기 설치비용이 많이 들고 유입부의 VOCs 농도가 낮은 경우에는 보조 연료를 사용해야 하므로 운영비가 많이 들어 경제적 측면에서 보완이 필요한 기술로 알려져 있다. 그러나, 분리막을 이용한 VOCs 처리 기술은 설치, 운영비가 저렴하며 낮은 에너지 소비율을 가지고 2차 오염물질을 배출하지 않는 장점을 가지고 있어서 도장공정의 VOCs를 효과적으로 제거할 수 있는 공정으로 기대되고 있는 공정이다[2,3]. 이에 본 연구에서는 VOCs 회수를 위한 분리막을 제조하기 위하여 높은 열적, 기계적 특성과 우수한 내용매성을 가지는 poly (ether imide) (PEI)를 사용하여 상전이법을 이용하여 지지체를 제조하고, 산소, 질소와 같은 불활성 기체 내에서 높은 VOCs 선택도를 가지는 silicone계[4,5]인 poly (dimethylsiloxane) (PDMS)를 지지체 중공사막에 코팅하여 높은 VOCs 선택성을 가지는 복합막을 제조하여, 질소 및 산소의 기체투과특성평가, 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌에 대한 내구성평가, 다성분계 VOCs 투과 성능을 관찰하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 중공사 복합막 제조

본 연구의 지지체로 사용된 막 소재는 상전이 공정으로 제조 가능한 poly (ether imide) (PEI) (SABIC의 Ultem® 1000)를 사용하였으며, 분말형태 소재의 고유한 물성을 유지하기 위해 일정온도의 공기 순환형 오븐에서 24시간 이상 건조하였다. Fig. 1은 지지체 중공사막의 제조공정을 나타낸 것이다. 도프용액은 건조된 PEI를 DMAc와 물을 이용하여 제조하였으며, 탈기 후, Fig. 1과 같은 공정으로 중공사 지지체 막을 제조하였다. 제조된 중공사 지지체 막은 흐르는 물에서 일정시간을 세척 후, 알콜에 침적하여 용매 치환 후 건조하였다. 복합막의 활성층은 제조된 지지체 중공사막에 유기물에 대한 투과선택도가 우수한 PDMS (Sylgard 184)를 이용하여 코팅하여 제조하였다. 이렇게 제조된 복합막은 오븐에서 일정온도를 유지하며 가교하였다. Fig. 2는 중공사 복합막 제조 공정을 도시한 것이며, Table 1은 제조 조건을 나타낸 것이다.

### 2.2. 중공사 복합막의 특성 평가

#### 2.2.1. 중공사 복합막의 모폴로지 분석 및 모듈 제조

중공사 복합막의 모폴로지 확인은 전자주사현미경(SEM) (JEOL JSM-6390LV)을 이용하였다. 분석 샘플은 액체 질소에 넣어 절단함으로써, 단면 구조가 파괴되지 않도록 하였다. 또한 절단 후, 금속판에 샘플을 고정시키고, 이온 코팅기(JEOL JFC-1100E)를 이용하여 진공 상태에서 금 코팅 작업을 진행 하였다.

중공사 복합막 모듈은 충전율(packing density)을 35%로 조절하였고, 모듈의 양끝을 에폭시 수지로 포팅하였다.

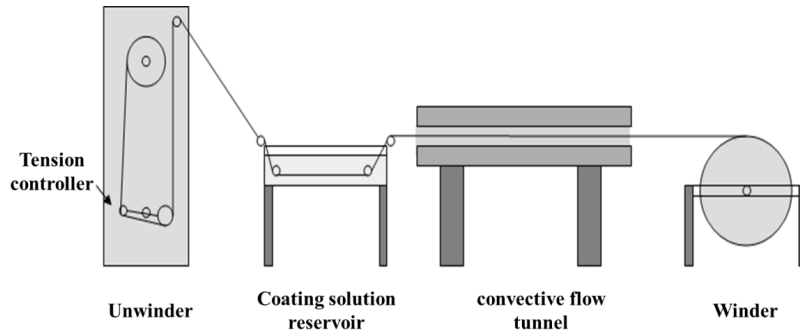


Fig. 2. Schematic diagram of coating process of composite hollow fiber membrane.

Table 1. Coating Condition of PDMS onto PEI Support Membrane

Contents	Condition	Apparatus
Coating method	Dip coating	-
Coating solution composition	5 wt.% in hexane	Coating solution reservoir
Drying temperature	80°C	Convective flow tunnel
Membrane length for dry	Above 2 m	Convective flow tunnel
Winding rate	6 m/min	Winder

Packing density는 하우징 내의 중공사막의 충전 비율을 나타내는 것으로 아래의 식으로 표현된다. 모듈의 packing density 범위는 너무 낮으면 모듈 크기에 비해 성능이 저하되고, 너무 높을 경우에는 포팅 과정이 어렵고, 투과한 기체의 흐름이 원활하지 않을 수 있기 때문에 일반적으로 30~60%로 조절한다. 또한 이와 같이 제조된 모듈의 유효길이는 13 cm, 단면적은 500 cm<sup>2</sup>이었다.

$$Packing\ density = \frac{A_f \times N}{A_h} \times 100\ (\%) \quad (1)$$

여기서, A<sub>f</sub>는 중공사막의 단면적, N은 중공사막의 가닥 수, A<sub>h</sub>는 하우징의 단면적을 나타낸다.

2.2.2. 중공사 복합막의 순수 기체 투과도 측정

Fig. 3은 중공사 복합막 모듈의 기체투과 측정도를 나타낸 것이다. 본 연구에서는 중공사 복합막 모듈의 일반적인 기체 투과도 특성을 알아보기 위하여 질소, 산소 기체의 투과도 실험을 진행하였다. 순수 기체의 순도는 99.999% 가스를 이용하였으며, 온도 25°C, 압력 1 bar 조건에서 각각의 기체로 1시간 이상 투과하는 기체의 부피를 flow-meter로 측정하였다. 기체 투과도는 식(2)에

의하여 계산되었으며, 여기에서, Q는 투과유량이고 A는 유효단면적, ΔP는 분리막 전후단의 압력 차, t는 시간을 나타낸다. 또한, 측정된 각 가스의 투과도로부터 식(3)을 이용하여 각 가스들에 대한 선택도를 계산하였다.

$$Permeance = P/l = \frac{Q}{A \times \Delta P \times t} (cm^3(STP) / cm^2 \cdot sec \cdot cm \cdot Hg) \quad (2)$$

$$\alpha_{12} = \frac{P_1}{P_2} \quad (3)$$

2.2.3. 중공사 복합막의 VOCs 내구성 평가

중공사 복합막의 내구성 평가는 코팅 소재인 PDMS의 VOCs에 대한 swelling test로 진행하였다. Swelling test는 먼저 가교된 PDMS 평막을 제조하여 5×5 cm로 시편을 준비하였다. 그리고 이를 벤젠, 톨루엔, 자일렌 용액에 침적하여 1주일 간격으로 길이 변화를 측정하였으며, 식(4)와 같이 계산하였다[6].

$$Swelling\ ratio = \frac{Wetted\ length - Dried\ length}{Dried\ length} \times 100(\%) \quad (4)$$

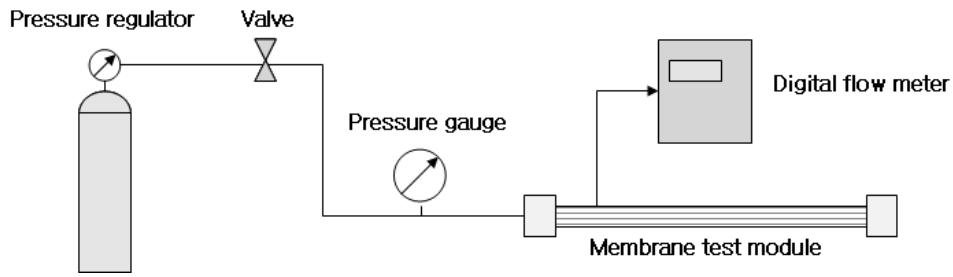


Fig. 3. Schematic diagrams for gas permeation test apparatus.

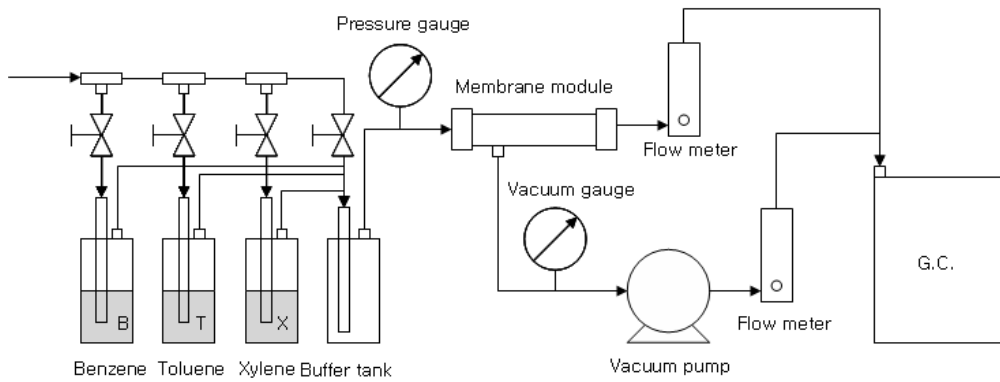


Fig. 4. Schematic diagram of multi-components VOCs permeation test apparatus.

2.2.4. 중공사 복합막의 다성분계 VOCs 투과 성능

Fig. 4는 다성분계 VOCs 투과 성능 평가 장치에 대한 개요도를 도시한 것이다. 평가 장치는 크게 다성분계 VOCs 발생 장치와 분리막 투과장치로 구성되어 있다. 유량은 HORIBASTEC의 VP-4 flow-meter를 이용하여 측정하였으며, VOCs의 농도는 gas chromatography (Donnam Instrument DS 6200)를 사용하여 측정하였다. 중공사 복합막의 다성분계 VOCs 투과 성능 평가는 대표적인 VOCs 용매인 벤젠, 톨루엔, 자일렌을 대상으로 하였다. 공급 기체는 건조 압축공기를 사용하였고, 다성분계 VOCs의 성분별 농도 조절은 벤젠, 톨루엔, 자일렌 용액을 각각의 용기에 채운 후, 니들 밸브를 이용하여 성분별 농도에 알맞은 공기량을 공급하는 방식으로 실시하였다. 생성된 다성분계 VOCs는 다시 buffer tank로 유입되고, 이때 일부의 건조 압축공기와 같이 buffer tank에 공급하여 중공사 복합막 모듈에 공급하는 다성분계 VOCs의 농도를 조절하였다. 중공사 복합막 모듈은 순수 기체투과 측정에 이용한 모듈과 동일한 것을 사용하였다. 주요 평가 항목은 다성분계 VOCs 종류별로 stage-cut, 공급 농도 변화에 따른 permeate, retentate의 농도 및 회수율을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 중공사 복합막의 모폴로지 관찰

중공사 복합막의 모폴로지 및 표면은 SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이, 중공사막의 직경은 약 910  $\mu\text{m}$ , 내경은 약 710  $\mu\text{m}$ 이었다. Fig. 6은 Fig. 5의 막 단면을 확대한 것으로, 막 내부에서부터 발달한 마크로보이드(macrovoid)가 막 외부까지 길게 발달한 것을 확인할 수 있었다. 이는 중공사 지지체 막 방사시, 빠른 상분리를 유도하여 coagulant와 solvent의 빠른 치환으로 나타난 것으로 사료된다[7]. 그리고 막의 내부와 외부 끝부분은 일정 두께의 스펀지 층이 형성된 것을 알 수 있었다. Fig. 7은 PEI 지지체 중공사막의 내부 표면을 나타낸 것으로서 내부 표면에 스킨층이 형성되어 있으며, 매우 작은 기공들이 산재하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 기공들의 산재로 인하여 내부 스킨층의 기체 투과 저항은 매우 작을 것으로 예상된다. 또한, Fig. 8은 PEI 지지체 중공사막에 PDMS 코팅 전·후의 내부 단면을 확대한 사진으로서, 코팅 후 내부 단면에 코팅층이 잘 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 코팅층의 두께는 약 670 nm로 측정되었으나, 이는 내부 표

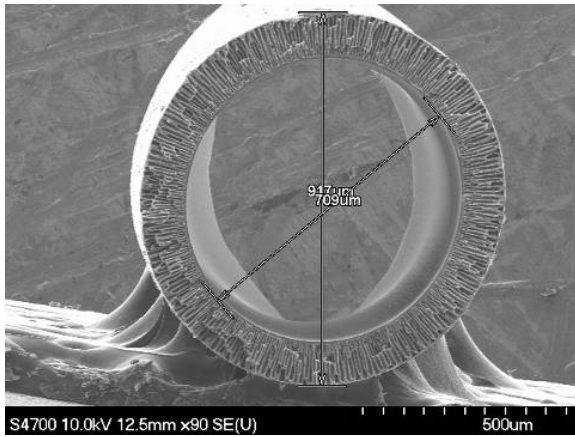


Fig. 5. SEM image of PEI hollow fiber support membrane (× 90).

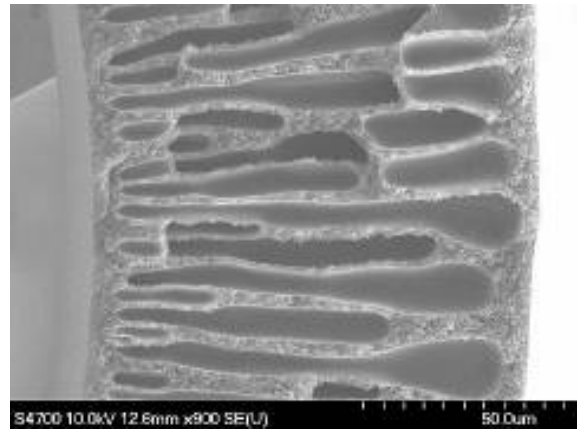
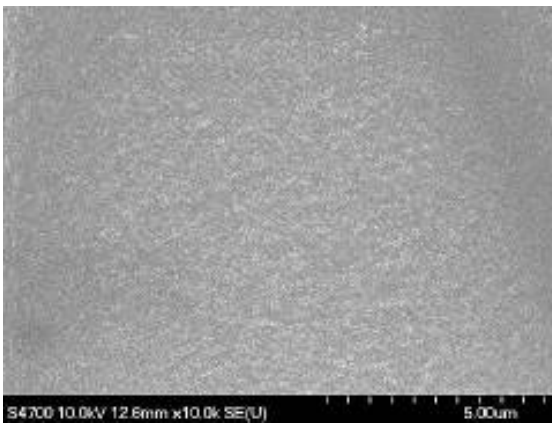
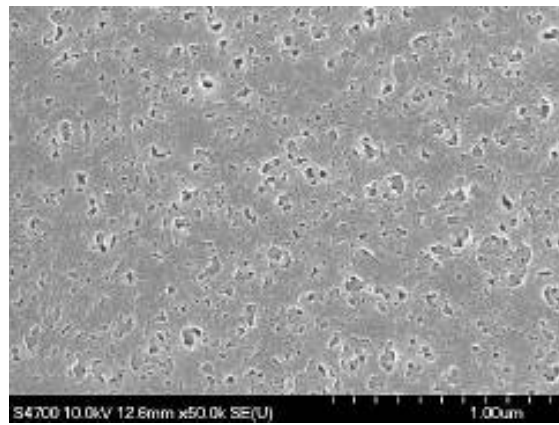


Fig. 6. SEM image of cross section of PEI hollow fiber support membrane (× 900).

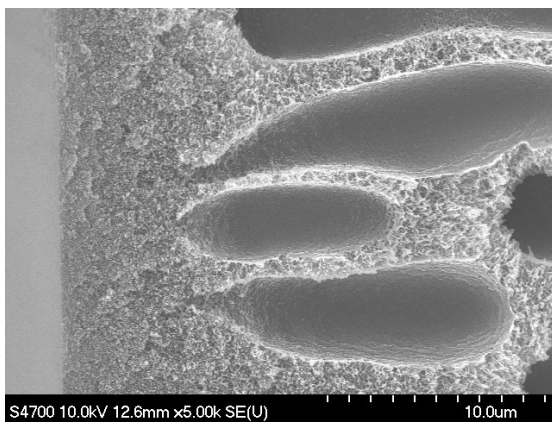


(a)

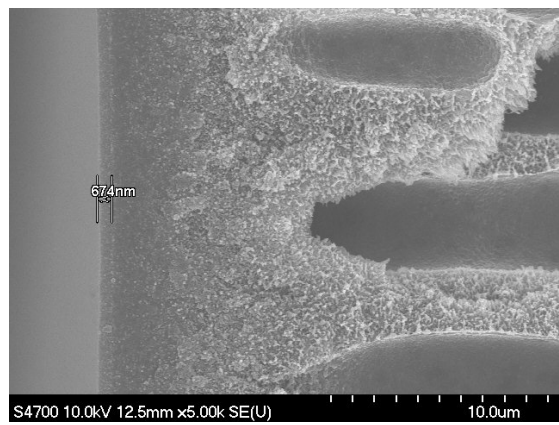


(b)

Fig. 7. SEM images of surface section of non-coated PEI support hollow fiber membrane (× 10,000) (a) (× 50,000) (b).



(a)



(b)

Fig. 8. SEM images of cross section of non-coated PEI hollow fiber support membrane (× 5,000) (a) and PDMS coated hollow fiber membrane (× 5,000) (b).

**Table 2.** Pure Gas Permeance and Ideal Selectivity of PEI Support Hollow Fiber Membrane and PDMS Coated Hollow Fiber Membranes

Membrane	Coating	N <sub>2</sub> Permeance (GPU)	O <sub>2</sub> Permeance (GPU)	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> Selectivity
PEI Support	Non-Coated	49,450	45,000	0.9
Composite	Coated	30	63	2.1

**Table 3.** Swelling Ratio (%) of Cross-linked PDMS

Time	Swelling ratio (%)		
	Benzene	Toluene	Xylene
1 week	1.4	5.5	6.5
2 weeks	1.5	6.5	6.5
3 weeks	1.5	7.0	7.0
4 weeks	1.5	7.5	7.5
5 weeks	1.5	7.5	7.5

면 위로 코팅된 두께이며, 내부 표면 안쪽으로 스며들어 경화된 코팅층의 두께는 분석이 불가능하였다.

3.2. 중공사 복합막의 순수 기체 투과도

Table 2는 PEI 지지체 중공사막과 PEI 지지체에 PDMS를 코팅한 중공사 복합막의 순수 기체 투과도를 나타낸 것이다. PEI 지지체 중공사막은 25℃, 1 bar에서 질소와 산소의 투과도를 측정하였고, 투과도는 각각 49,450 GPU ( $10^{-6} \times \text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ )와 45,000 GPU를 나타내었다. 이때 산소/질소 선택도는 0.91로 산소/질소 분리에 있어 질소 기체 분자가 먼저 투과되는 것으로 추정하면, 지지체 중공사막은 Knudsen 확산에 의해 기체 투과가 이루어짐을 예측할 수 있다[8]. Knudsen 확산은 막의 기공이 기체 분자의 평균 자유 확산 경로보다 작을 때 발생하며, 좁은 기공 채널 안에서의 기체 분자의 유동성은 표면에서 확산되는 분자의 충돌을 통해 일어난다. 일반적인 기체 투과에 있어 추진력은 기체의 부분압에 의해 일어나는 반면, Knudsen 확산은 압력구배나 농도에 의해 발생한다. 기체의 상대적인 투과 속도는 분자량의 제곱근에 반비례하며, 따라서 Knudsen 확산에 의하면 산소/질소 분리에 있어 질소 기체 분자가 우선적으로 투과된다.

PDMS를 코팅한 중공사 복합막의 산소와 질소의 투과도는 각각 63 GPU, 30 GPU이며, 산소/질소 선택도는 2.1이었다. 이는 코팅소재의 산소/질소 선택도와 동

일한 것으로, PEI가 빠른 상전이 속도로 인해 스킨층 형성을 용이하게 하고, 불균일한 결점 없이 일정한 구조를 나타낸 결과로 추정되며, PDMS가 지지체 중공사막에 결점 없이 코팅되어 복합막이 제조되었음을 나타내는 결과로 판단된다.

3.3. 중공사 복합막의 VOCs 내구성 평가

Table 3은 벤젠, 톨루엔, 자일렌 각각의 용매에 대한 가교된 PDMS의 swelling ratio 변화를 나타낸 것이다. 벤젠에 대한 가교된 PDMS의 swelling ratio 변화는 반응시간이 진행됨에 따라 1.4~1.5%로 큰 변화가 없는 것으로 분석되었다. 톨루엔과 자일렌에 대한 PDMS의 swelling ratio는 초기 5.5~6.5%에서 약 3주부터 7%의 변화가 나타났으나, 5주간 시험 후 시편을 다시 건조하여 길이를 측정한 결과, 초기 길이와 큰 변화가 없는 것을 확인하였다. 이는 가교된 PDMS가 톨루엔과 자일렌에 대한 친화력이 좋기 때문에 용액 내에서는 swelling 현상이 발생하지만, 가교된 PDMS가 분해되거나 용해되는 현상은 발생하지 않기 때문에 나타나는 결과라고 할 수 있다. 이러한 특성은 PDMS가 상대적으로 저농도인 VOCs 기상 상태에서 지지체막의 코팅 소재로 매우 우수한 내구성을 나타내는 특성을 가진다고 해석할 수 있다.

3.4. 중공사 복합막의 다성분계 VOCs 투과 성능

Fig. 9는 stage-cut 변화에 따른 VOCs 성분별 per-

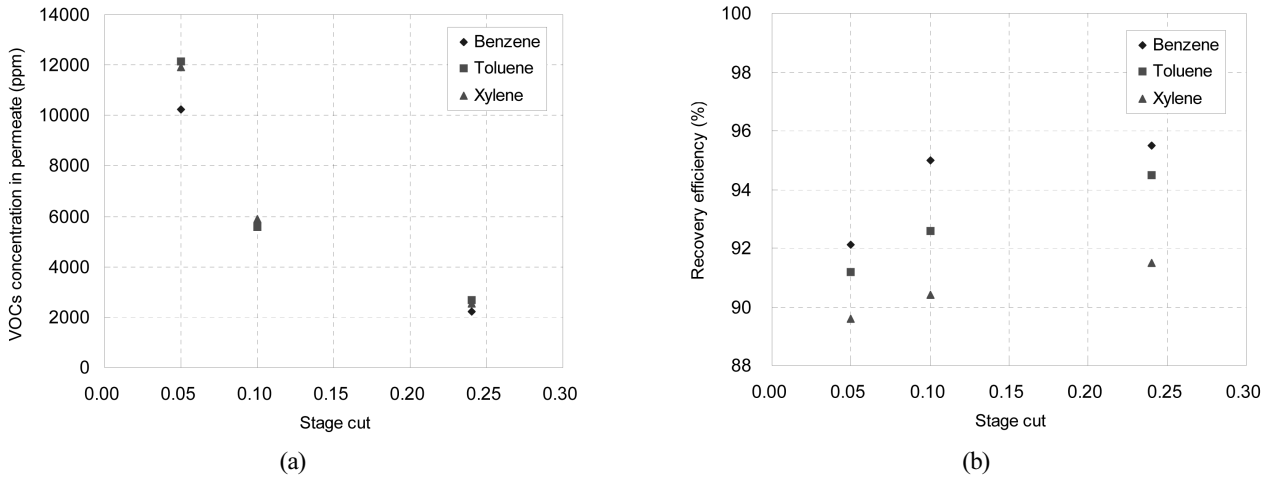


Fig. 9. Effect of stage-cut on VOCs concentration in permeate (a) and recovery efficiency (b) with different VOCs.

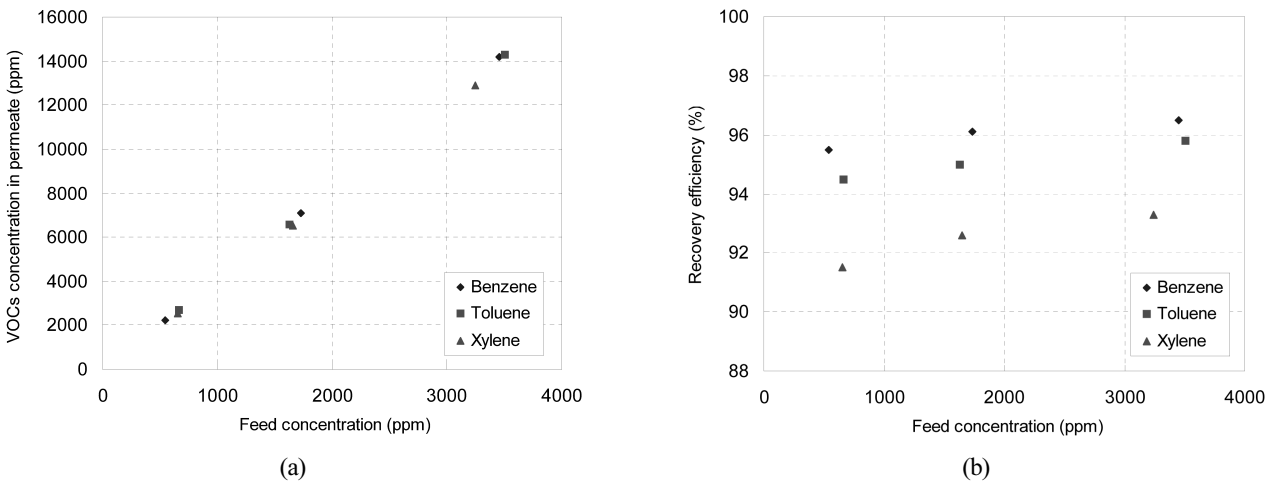


Fig. 10. Effect of feed VOCs concentration on VOCs concentration in permeate (a) and recovery efficiency (b) with different VOCs.

meate 농도와 회수 효율을 나타낸 것이다. Stage-cut이란 아래의 식(5)와 같이 표현되며, 공급유량에 대한 투과유량의 비를 나타내며, stage-cut이 높으면 투과유량에 비하여 공급유량이 작은 것이고, stage-cut이 낮으면 투과유량에 비하여 공급유량이 큰 것을 의미한다.

$$Stage\ cut = \frac{Permeate\ flow\ rate}{Feed\ flow\ rate} \quad (5)$$

본 연구에서는 다성분계 VOCs의 혼합농도를 약 1,850 ppm으로 조절하여 공급하였으며, 공급압력은 대기압을 유지하였다. 공급유량은 각각의 stage-cut에 따라 400, 950, 1,900 cc/min로 조절하였으며, 이때 투과부의 진공

도는 71 cm/Hg, 투과유량은 95 cc/min을 유지하였다. Fig. 9에 나타난 바와 같이, Stage-cut 감소에 따라 permeate 중의 VOCs 농도는 증가하는 것으로 관찰되었다 [9]. 이는 공급 유량의 증가로 인해 공급되는 다성분계 VOCs의 절대량이 증가하여 투과되는 가스의 농축비는 증가하나, 회수율은 감소하는 것으로 판단된다. 다성분계 VOCs의 농축비는 stage-cut이 0.12, 0.1, 0.05로 낮아질수록 약 4배에서 18배로 증가하였다. 다성분계 VOCs의 성분별로는 벤젠 > 톨루엔 > 자일렌 순으로 농축비와 효율이 높았으며, 이는 벤젠, 톨루엔, 자일렌의 분리막 투과 속도와 동일한 결과를 나타내고 있다.

Fig. 10은 공급농도 변화에 따른 다성분계 VOCs 성분별 permeate의 농도와 그에 따른 회수 효율을 나타낸

것이다. 이때 공급압력은 대기압이었으며, stage-cut은 0.24로 조절하였다. 다성분계 VOCs의 성분별 공급농도는 약 1,850, 5,000, 10,000 ppm으로 조절하였으며, Fig. 10에 나타난 바와 같이 공급농도가 증가함에 따라 permeate의 농도 또한 약 2,000 ppm에서 14,000 ppm으로도 비례적으로 증가하는 것을 관찰하였다. 그러나 공급농도 증가에 따른 permeate 농축비는 약 4배 정도로 큰 변화가 없었으며, 회수율 또한 약간 증가하는 경향을 나타내나, 큰 영향을 받지 않은 것으로 나타났다[10,11].

#### 4. 결 론

다성분계의 VOCs를 회수하기 위하여 PDMS 코팅된 PEI 중공사 복합막을 제조하였다. 복합막은 상전이 법을 이용하여 방사한 PEI지지체를 PDMS 용액에 dip-coating하여 제조하였다. 지지체의 거대기공과 코팅층 형성을 확인하기 위하여 SEM으로 중공사막의 모폴로지를 관찰하였다. 코팅 전 거대기공과 내부 스킨층의 매우 작은 기공들로 인해 기체 투과저항이 매우 작아 질소와 산소 투과도가 각각 49,450 GPU, 45,000 GPU로 매우 큰 투과도를 나타내었다. PDMS 코팅한 지지체 중공사막의 질소와 산소의 기체 투과도는 각각 30 GPU, 63 GPU, 선택도 2.1로 지지체에 PDMS가 결점없이 코팅되었다.

시간에 따른 swelling ratio로 복합막의 내구성을 확인하였다. 벤젠에 대한 swelling ratio는 5주 후 1.5%로 거의 변화가 없는 것을 확인하였다. 톨루엔과 자일렌에 대한 swelling ratio는 5주 후 7.5%로 나타났으나 건조한 후 초기 길이와 큰 변화가 없었다. 이는 가교된 PDMS가 VOCs에 분해되거나 용해되지 않았음을 의미한다.

중공사 복합막은 벤젠, 톨루엔, 자일렌을 1,850 ppm으로 조절하여 stage-cut과 feed 농도에 따른 VOCs투과 특성 변화를 조사하였다. Stage-cut을 0.12에서 0.05로 감소시킴에 따라 VOCs 투과 농도는 증가하고 회수율은 감소하였다. 이는 공급유량의 증가로 인해 공급되는 다성분계 VOCs의 절대량이 증가하여 투과되는 가스의 농축비는 증가하나, 회수율은 감소하는 것으로 사료된다. 또한 성분별로 벤젠 > 톨루엔 > 자일렌 순으로 농축비와 효율이 높았다. 공급농도 증가에 따라 투과농도는 비례적으로 증가하였지만 농축비나 회수율은 큰 변화가 없음을 관찰할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. J. H. Yun, Y. L. Kim, and B. S. Kang, "Construction of Performance Test Equipments for Clean-painting Technology Development", *Clean Technology*, **3**, 66 (1997).
2. G. Obuskovic, S. Majumdar, and K. K. Sirkar, "Highly VOC-selective Hollow Fiber Membranes for Separation by Vapor Permeation", *J. Membr. Sci.*, **217**, 99 (2003).
3. S. J. Kim, C. S. Lee, H. C. Koh, S. Y. Ha, S. Y. Nam, J. W. Rhim, and W. M. Choi, "Solvent Resistance and Gas Permeation Property of PEI-PDMS Hollow Fiber Composite Membrane for Separation and Recovery of VOCs", *Membrane Journal*, **22**, 54 (2012).
4. W. L. Robb, "Thin Silicone Membranes-Their Permeation Properties and Some Applications, Report", *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **146**, 119 (1968).
5. D. Bhaumik, S. Majumdar, and K. K. Sirkar, "Pilot-Plant and Laboratory Studies on Vapor Permeation Removal of VOCs from Waste Gas using Silicone-Coated Hollow Fibers", *J. Membr. Sci.*, **167**, 107 (2000).
6. C. K. Yeom, H. K. Kim, and J. W. Rhim, "Removal of Trace VOCs from Water through PDMS Membranes and Analysis of Their Permeation Behaviors", *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 601 (1999).
7. C. S. Lee, E. H. Cho, S. Y. Ha, and J. W. Rhim, "Gas Permeation Properties of Hydrocarbon/N<sub>2</sub> Mixture through PEI-PDMS Hollow Fiber Composite Membranes", *Membrane Journal*, **22**, 251 (2012).
8. T. S. Chung, S. K. Teoh, W. W. Y. Lau, and M. P. Srinivasan, "Effect of Shear Stress within the Spinneret on Hollow Fiber Membrane Morphology and Separation Performance", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3930 (1998).
9. L. Liu, A. Chakma, X. Feng, and D. Lawless, "Separation of VOCs From N<sub>2</sub> Using Poly (Ether Block Amide) Membranes", *Can. J. Chem. Eng.*, **87**, 456 (2009).



10. S. Majumdar, D. Bhaumik, and K. K. Sirkar, "Performance of Commercial-size Plasmapolymerized PDMS-Coated Hollow Fiber Modules in Removing VOCs from N<sub>2</sub>/Air", *J. Membr. Sci.*, **214**, 323 (2003).
11. J. S. Cha, "Removal/Recovery of VOCs Using a Rubbery Polymeric Membrane", *Membrane Journal*, **6**, 173 (1996).