

불화 실리카로 개질된 폴리에테르이미드 중공사막을 이용한 혐기성 유출수로부터 바이오가스 회수

윤 강 희 · 수니 웅치피몬* · 배 태 현†

한국과학기술원 생명화학공학과(CBE), *난양이공대 싱가포르 분림막센터
(2020년 10월 14일 접수, 2020년 10월 21일 수정, 2020년 10월 22일 채택)

PEI Hollow Fiber Membranes Modified with Fluorinated Silica Nanoparticles for the Recovery of Biogas from Anaerobic Effluents

Kang Hee Yun, Sunee Wongchitphimon*, and Tae-hyun Bae†

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
Daejeon 34141, Republic of Korea

*Singapore Membrane Technology Centre, Nanyang Environment and Water Research Institute,
Nanyang Technological University, 1 Cleantech Loop, Singapore 637141, Singapore

(Received October 14, 2020, Revised October 21, 2020, Accepted October 22, 2020)

요 약: 본 연구에서는, 혐기성 처리수에 용해된 바이오가스의 회수를 위해 불화 실리카/고분자 중공사 복합막을 제조하고 막접촉기에서의 성능을 평가하였다. 복합막은 상용 폴리에테르이미드인(PEI) Ultem®을 이용하여 만든 중공사막 표면에 불화 실리카를 강력한 공유 결합을 통해 코팅하는 방법으로 제조되었다. 막접촉기는 바이오가스로 포화된 수용액을 중공사의 외부에 공급하고, 중공사 내부로 기체를 투과시키는 방법으로 운전하였다. 높은 공극률을 가진 중공사막(PEI-fSiO₂-A)은 액상 속도가 0.03 m/s일 때 메탄 회수 유량이 $8.25 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ (STP)/cm}^2 \cdot \text{s}$ 에 달했고 불화 실리카에 의해 표면 소수성이 매우 높아져 물과의 접촉각이 75.6°에서 120~122°로 향상되었다. 본 연구에서 제조된 복합막은 바이오가스의 투과 속도와 소수성 모두에서 탈기용으로 제조된 상용 폴리프로필렌 막보다 우수한 성능을 나타냈다.

Abstract: In this study, polymer-fluorinated silica composite hollow fiber membranes were fabricated and applied to a membrane contactor for the recovery of methane dissolved in the anaerobic effluent. To prepare the composite membranes, porous hollow fiber substrates were fabricated with Ultem®, a commercial polyetherimide (PEI). Subsequently, fluorinated silica particles were synthesized and coated on the surface via strong covalent bonding. Due to the high porosity, our membrane showed a CH₄ flux of $8.25 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ (STP)/cm}^2 \cdot \text{s}$ at the liquid velocity of 0.03 m/s which is much higher than that of commercial polypropylene membrane designed for degassing processes. This is attributed to our membrane's high porosity as well as a superior surface hydrophobicity (120~122°) resulted from the coating with fluorinated silica nanoparticles.

Keywords: dissolved methane recovery, composite hollow fiber membrane, membrane contactor, anaerobic digestion

1. 서 론

물과 에너지에 대한 수요는 계속해서 증가하고 있으며, 에너지 효율적인 폐수 처리 공정의 필요성이 대두

되고 있다[1]. 혐기성 폐수 처리 공정은 미생물을 이용해 오염물을 분해하는 방법으로 부산물로서 바이오가스를 생산하고, 에너지 자원 회수 가능성, 낮은 가동 비용, 유용한 부산물 생성 등의 장점을 가져 많은 주목을

†Corresponding author(e-mail: thbae@kaist.ac.kr, <https://orcid.org/0000-0003-0033-2526>)

받고 있다[2]. 하지만, 생산되는 CH_4 중 45%에 달하는 양이 혐기성 처리수에 녹아서 배출되며, 저온 공정의 경우 더 많은 양이 녹아서 배출된다[3,4]. 이러한 바이오가스는 중요한 에너지 자원이자 환경오염을 일으키는 온실가스이므로 이를 회수하는 방법의 개발이 반드시 필요하다.

기존의 탈기 기반 폐수 처리 방법들은 기체/액체상이 접촉해 있어 한정된 물질 이동면적과 flooding 등의 문제점을 갖고 있다[5]. 반면에, 막접촉기(membrane contactor)는 기체/액체상을 막으로 분리해 운전하면서 폐수 속에 있는 바이오가스를 회수하는 기술로, 높은 물질 전달효율을 유지할 수 있고, 안정적인 운전이 가능하여 바이오가스 회수에 매우 적합하다[6-10]. 또한, 막접촉기는 종래의 탈기 장치와 비슷한 CH_4 회수율을 가지면서도 높은 부피당 물질 전달 영역을 갖고 있어 스케일 업 용이성을 가지며 고효율, 저비용으로 운전이 가능하다[11]. 기체/액체 막접촉기의 핵심 요소는 두 상을 분리하는 막의 표면의 소수성인데, 그 이유는 낮은 소수성을 갖는 대부분의 고분자 막은 액체상이 기공으로 침투하는 현상인 습윤(pore wetting)이 일어나 물질 전달 계수의 감소가 일어나기 때문이다[12].

중공사막의 습윤을 제어하기 위해서 여러 방법으로 막 표면에 소수성을 도입하였는데, 대표적으로 소수성을 갖는 실란(silane) 커플링이나[13], 소수성 고분자인 polydimethylsiloxane으로 코팅하는 방법들이 있다[14]. 그중 하나인 무기 나노 입자를 이용한 막 표면의 불화(fluorination)는 효율적인 소수성 도입 방법으로 제시되었는데, 대표적으로 TiO_2 [15]와 SiO_2 [16,17]를 막 표면에 코팅한 뒤 불화 나노 입자로 전환하는 연구가 진행되었다. 본 연구진도 이런 방법을 적용하여 중공사막을 성공적으로 개질한 바 있다[17].

본 연구에서는 상용 polyetherimide (PEI) Ultem[®]으로 제조한 중공사막에 불화 실리카로 표면 소수성을 향상시킨 후에 중공사막 접촉기의 바이오가스의 회수 성능을 연구하였다. 불화 실리카 코팅을 통해 표면 소수성이 크게 향상되었음을 확인했으며, 중공사막 표면과 구조에 미치는 영향을 조사하기 위해 주사현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진을 통해 비교하였다. 복합 중공사막 모듈의 CH_4 , CO_2 투과 성능은 상용막과 비교 평가했다.

Table 1. Compositions of Dope Solutions for Hollow Fiber Spinning

Code	Dope composition	
PEI-A	Ultem [®] /NMP/LiCl	14/82/4
PEI-B	Ultem [®] /NMP/PEG-200/LiCl	14/77/7/2

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

중공사막 소재로 사용된 Ultem[®]1000은 GE에서 구매하였고, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, > 99.5%, Merck), lithium chloride (LiCl, anhydrous, Merck), polyethylene glycol (PEG, MW200, Samchun Pure Chemical)과 같이 방사용액 제조에 사용하였다. 중공사 실리카 코팅과 불화 개질에는 (3-aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS, 97%, Aldrich), tetraethyl orthosilicate (TEOS, $\geq 99\%$, Merck), 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltriethoxysilane (PFTS, 97%, Aldrich)을 구매하여 사용하였다. 이외 막 세척 및 용매로 2-propanol (IPA, 99.9%), ammonium hydroxide (26% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ethanol and n-hexane (96%)을 Merck에서 구매하여 사용했다. 분리막 성능의 비교평가를 위해서 상용 폴리프로필렌(PP) 탈기막(Edgecross-ETC; suzhou edgecross membrane technology)을 구매하였다. 상용막은 내경, 외경 그리고 평균 기공 크기가 각각 58 μm , 296 μm , 61 nm이다.

2.2. 중공사막 제조와 표면 개질

중공사막은 두 가지 타입으로 제조되었는데 Table 1에 그 조성을 표기하였다. Ultem[®]과 LiCl은 사용 전 하루 동안 50°C 진공 오븐에서 건조되었다. 방사용액은 자켓 플라스크에서 고분자, NMP와 첨가제(PEG와 LiCl)를 60°C로 가열하며 단일상이 될 때까지 교반 시켜서 제조하였고, 하루 동안 상온, 진공에서 탈포과정을 거쳤다. 중공사 막은 Table 2의 조건을 이용해 dry-jet wet 방식으로 제조되었다. 제조된 중공사막은 수조에 이틀간 담가서 첨가제와 용매를 제거하였다. 이후 수축 방지를 위해 글리세롤/물(1 : 1)로 중공사막을 세척하고 상온에서 건조하였다.

불화 실리카 개질 방법과 표면 합성법은 이전 연구[16]에서 자세히 설명되어 있는 imide의 개환(ring opening) 반응과 중공사막 표면에 코팅된 실리카 나노 입자를 per-

Table 2. Hollow Fiber Spinning Conditions

Parameter	Value
Bore fluid (NMP/H ₂ O) (wt%)	80/20
Bore fluid flow rate (ml/min)	2
Air gap (cm)	5
Take up speed	Free fall
External coagulant	Tap water
Spinning temperature (°C)	25
Spinneret diameter (OD/ID) (mm)	1.5/0.7

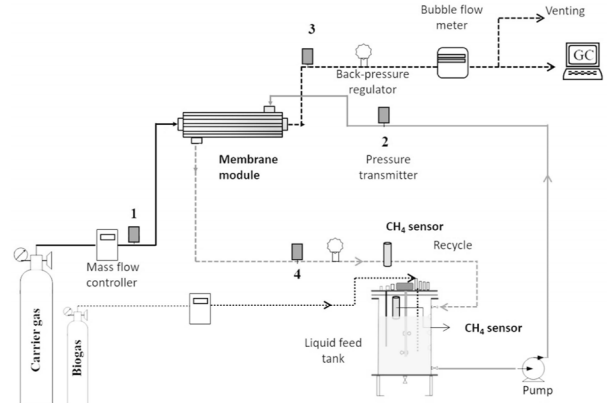
fluoroalkylation 시키는 방법을 참조했다. PEI-A, PEI-B에 불화 실리카가 붙은 복합 중공사막은 PEI-fSiO₂-A, PEI-fSiO₂-B로 명명하였다.

2.3. 분석 방법 및 장비

중공사막 표면과 단면은 SEM (JSM-7200F JOEL, operation voltage 5kV)로 관찰했으며 건조된 막을 액체 질소로 절단해 백금 코팅된 샘플을 촬영하였다. 순수투과도(pure water permeability; PWP)는 물질 전달이 가능한 실제 기공의 비교를 위해 측정했다. 측정은 교차흐름(cross-flow) 장치를 이용해 1 bar의 압력 하에서 중공사막의 루멘(lumen) 측으로 초순수를 통과시키며 진행되었다. 기공 크기는 capillary flow porometer (CFP-1500A, Porous Material Incorporated)을 이용해 0~500 psi에서 질소 흐름과 압력 강하를 측정해서 계산하였다. 막 공극률은 전체 막 부피 대비 기공 부피를 통해 계산했으며 이는 이전 연구[16,18]에서 사용된 방법과 같다. 물과의 접촉각은 동적방식으로 tensiometer (DCAT11 Dataphysics)로 측정하였다. Liquid entry pressure of water (LEPw)는 막 기공으로 물이 침투하는데 필요한 최소압력으로 끝이 막힌(dead-end) 중공사막 모듈로 측정했다.

2.4. CH₄, CO₂의 회수 실험

중공사막 접촉기는 내경이 0.68 cm 길이가 16 cm인 Teflon® 튜브로 만들어졌다. 피드 용액은 수돗물에 모델 바이오가스(40 : 60 CO₂/CH₄)를 포화 용해시켜서 사용했다. 실험 동안 포화된 피드를 유지하기 위해 바이오가스를 지속적으로 공급했다. 용해된 CH₄의 농도는 센서 (Mini-Pro CH₄ sensor, Pro-Oceanus)로 모니터링했으며 0~30 mg CH₄/L 사이 용액을 측정할 수 있게 보정되었

**Fig. 1.** Membrane contactor system for dissolved CH₄ recovery.

고 최대 오차는 ± 2%이다. 회수 가스로는 질소가 사용되었고 부피 유량은 digital bubble meter (Bios Defender™ 530L)로 기록했다. 투과된 기체의 조성 분석은 가스 크로마토그래피(490 Micro GC Biogas Analyzer, Agilent Technologies)로 분석되었다(Fig. 1). 막접촉기 시스템에서 측정된 데이터들은 모두 상온과 정상상태에서의 것이다. 가스의 회수 유량은 식 (1)으로 계산되었다.

$$J = \frac{G(Y_{i,out} - Y_{i,in})}{A_T} Vm_i \quad (1)$$

G 는 inert gas의 유속(mol/s), A_T 는 막 외경을 기반해 계산된 물질 전달 영역의 넓이, Vm_i 는 각 기체의 표준상태에서의 몰 부피(cm³/mol), Y_{out} 와 Y_{in} 은 기체상 안에서 CO₂, CH₄와 inert gas 사이의 몰 비로 각 기체의 몰분율(Y_i)에 기반한 아래 식 (2)와 (3)으로 계산되었다.

$$Y_{CH_4} = \frac{y_{CH_4}}{1 - y_{CH_4} - y_{CO_2}} \quad (2)$$

$$Y_{CO_2} = \frac{y_{CO_2}}{1 - y_{CH_4} - y_{CO_2}} \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 다공성 중공사막 제조

바이오가스 회수를 위한 중공사막은 높은 다공성과

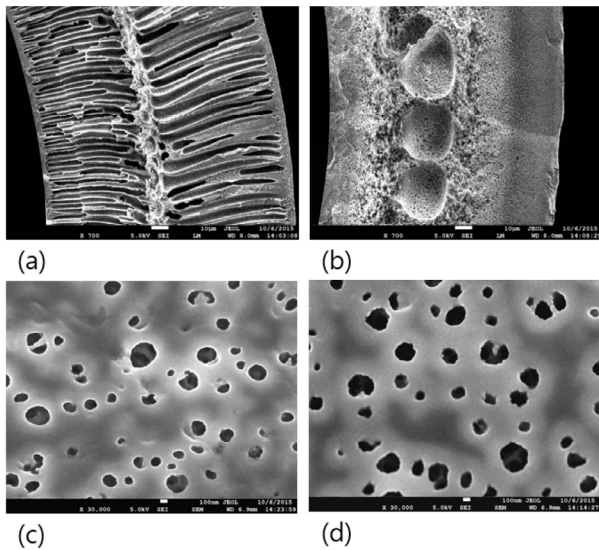


Fig. 2. SEM images of hollow fiber membranes. Cross-section of (a) PEI-A, (b) PEI-B and outer surface of (c) PEI-A, (d) PEI-B.

동시에 막 접촉기로 작용하기 위한 소수성 표면 특성을 가져야한다. 하지만 대부분의 고분자 소재는 소수성이 충분히 높지 않아 다공성막에서 습윤이 일어나 물질 전달 저항이 급격히 증가한다. 본 연구에서는 두 가지 특성을 모두 갖추기 위하여 우선 높은 기공도를 갖는 중공사 지지체를 만들고, 후에 표면을 개질하는 두 단계의 과정을 거쳐서 복합막을 제조하였다. 불화 실리카 표면 개질 반응에 앞서 다공성 중공사막을 제조해서 표면과 단면, 물질에 대해 조사했다. Fig. 2는 중공사 표면과 단면의 SEM 사진이다. LiCl만이 첨가된 PEI-A는 용매-비용매 교환이 즉각적으로 일어나 finger-like macrovoids가 형성되었다[Fig. 2(a)]. 반면, PEG와 LiCl이 같이 첨가된 PEI-B는 스펀지구조가 많이 생성되었고 macrovoids가 크게 형성되었다[Fig. 2(b)]. 단면 사진을 통해 PEG가 첨가된 방사 용액의 점도가 높아져 용매-비용매 교환 속도를 늦추었기 때문에 finger-like 구조가 비교적 줄어들고 스펀지구조가 생긴 것을 알 수 있다. 정량적으로 분석된 중공사막 PEI-A와 PEI-B의 특성은 Table 3에 기재되었다. 이전 연구[17]와 비교했을 때, 비슷한 기공 크기에서 더 큰 순수투과도와 높은 다공성을 갖는 중공사막이 제조되었다.

3.2. PEI-불화 실리카 복합 중공사막 특성

바이오가스 회수를 위해서는 높은 다공성과 동시에

Table 3. Characteristics of Hollow Fiber Substrates

Properties	PEI-A	PEI-B
Outer diameter (μm)	963 ± 8	956 ± 6
Inner diameter (μm)	654 ± 3	678 ± 5
PWP ($\text{kg}/\text{m}^2 \text{ bar h}$)	820 ± 49	986 ± 90
Mean pore size (nm)	58 ± 8	53 ± 1
Water contact angle ($^\circ$)	75.6 ± 0.6	75.6 ± 1.9
Thickness (μm)	154 ± 4	139 ± 2

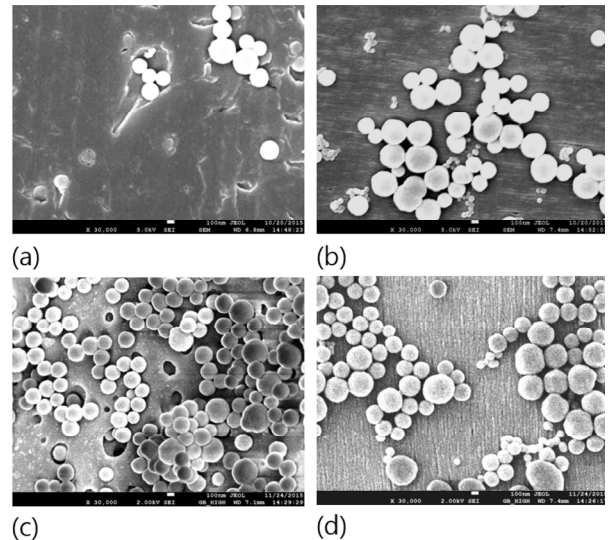


Fig. 3. SEM images of PEI-fluorinated silica composite hollow fiber membranes. Outer surfaces of (a) PEI-fSiO₂-A and (b) PEI-fSiO₂-B; inner surfaces of (c) PEI-fSiO₂-A and (d) PEI-fSiO₂-B.

막 습윤을 피하기 위한 소수성이 높은 분리막이 필요하다. 막 표면에 불화 실리카를 이용한 소수성 개질 반응이 성공적으로 일어났는지 보기 위해 SEM 사진 및 소수성 관련 특성을 측정하였다. 먼저 Fig. 3에 나타난 PEI-fSiO₂-A와 PEI-fSiO₂-B의 표면 SEM 사진을 보면 중공사의 내부와 외부 모두가 성공적으로 개질되었음을 확인할 수 있고, 외부보다 내부 표면에 더 많은 실리카 나노입자가 코팅되었음을 알 수 있다. PEI-불화 실리카 막의 변화된 특성은 Table 4에 정리되어 있다. PEI-A와 PEI-B 모두 접촉각이 75°에서 120° 이상으로 증가해 불소화한 그룹이 붙은 실리카에 의해 소수성이 크게 향상되었음을 확인하였다. 증가된 소수성을 가진 복합 중공사막은 모두 높은 LEPw를 가져 저압에서는 기공으로 쉽게 물이 침투해 들어올 수 없다. 앞서 PEI-fSiO₂-B 막

Table 4. Characteristics of PEI-Fluorinated Silica Composite Membranes

Membrane property	PEI-fSiO ₂ -A	PEI-fSiO ₂ -B
Outer diameter (μm)	951 ± 4	952 ± 6
Inner diameter (μm)	646 ± 8	679 ± 6
Thickness (μm)	152 ± 3	137 ± 3
Porosity (%)	63.4 ± 2.9	65.2 ± 3.0
Contact angle (°)	120.2 ± 1.4	122.6 ± 1.8
LEPw (psi)	33.2 ± 1.9	36.3 ± 3.5

이 PEI-fSiO₂-A 막보다 기공 크기가 작고 접촉각 실험결과로 확인한 소수성이 높았는데 이는 LEPw가 더 높은 결과와 일관성을 보인다. 반면에 공극률은 스펀지층과 macrovoids가 동시에 생성된 PEI-fSiO₂-B가 PEI-fSiO₂-A보다 높았다.

3.3. 막 접촉기의 CH₄, CO₂의 투과 성능

중공사막 접촉기를 통해 혐기성 공정 폐수로부터 바이오가스를 회수하는 성능을 측정하기 위해 Fig. 1과 같은 시스템을 사용했다. 이 실험에서 피드 용액은 셸(shell)측으로 주입되었고 회수 가스가 루멘(lumen)측으로 흐르는 역방향 흐름 형태로 모듈을 운전하였다. 이 시스템에서 기체상에서의 유속에 따라 바뀌는 가스/막 경계층은 물질 전달 저항에 영향을 주지 않아 이전 연구에서도 무시할 수 있는 요소로 보고되었다[17]. Fig. 4a는 기체상에서의 유속은 10 ml/min으로 고정하고, 다양한 피드 용액 유속 하에서 두 종류의 분리막이 갖는 CH₄ 회수 유량을 측정한 그래프이다. 액상 유속이 증가할수록 CH₄ 회수 유량이 증가하는데, 이는 액상/막 사이의 경계층에 의한 물질 전달 저항이 감소하기 때문이다. 막접촉기에서는 액체상에서의 경계층이 물질 전달에 커다란 영향을 미치는 것은 잘 알려진 사실이며 따라서 액체의 유속 증가는 기체의 플럭스 향상에 도움이 된다. 하지만 실제 운전에서는 높은 액상 유속이 바이오가스의 회수율을 낮출 수 있기 때문에 적절한 수준에서 제어가 필요하다. 실험 조건 내에서는 PEI-fSiO₂-A 막이 액상 속도 0.0145 m에서 최대 43%의 회수율을 보였다. 본 연구는 새로 제조한 분리막의 성능에 초점을 두고 있으며, 실제 공정에서 높은 회수율을 달성하기 위해서는 접촉 시간과 면적을 증가시키도록 막접촉기가 설계되어야 한다. 분리막의 성능을 비교해보면, 기공 크기가 미세하게 크면서 finger-like voids가 많이 생성된

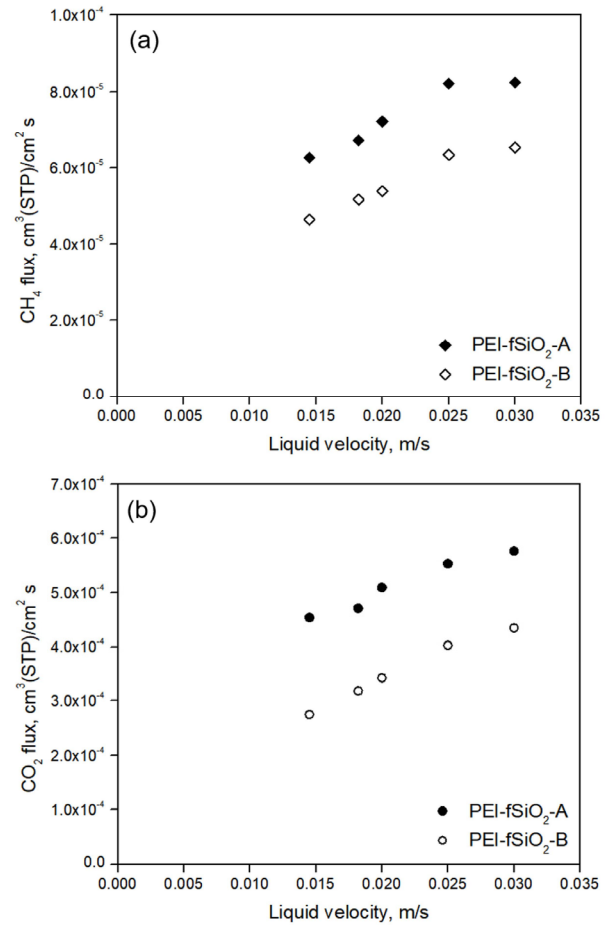


Fig. 4. (a) CH₄ and (b) CO₂ permeation fluxes of PEI-fluorinated silica composite membranes at various liquid velocities.

PEI-fSiO₂-A 막이 회수 유량이 더 크게 측정되었다. 이는 막접촉기에서 분리막의 저항을 줄여주기 위해서는 기공도가 높고 유체의 흐름이 유리한 구조로 분리막을 제조하는 것이 필요하다는 것을 의미한다. 다음으로, Fig. 4b는 모델 혐기성 유출수에서 두 분리막이 CO₂의 플럭스를 나타낸 그래프이다. CO₂는 CH₄보다 높은 용해도를 갖는 기체로 피드 용액에 더 많이 녹아 있기 때문에, 두 분리막에서의 CO₂ 회수 유량은 CH₄에서 값보다 크게 측정되었다. 두 분리막의 바이오가스 회수 성능을 이전 연구에서 측정된 상용 폴리프로필렌(PP)막의 CH₄ 회수 유량과 비교한 결과(Fig. 5), PEI-fSiO₂-A 막이 상용막보다 높은 바이오가스 투과율을 갖는다는 것을 확인하였다. 이는 바이오가스 회수에 적합하도록 제조된 PEI-불화 실리카 복합막이 우수한 기공도와 높은 소수성을 특징으로 갖기 때문이다. 다만, 이 연구에서 제조된

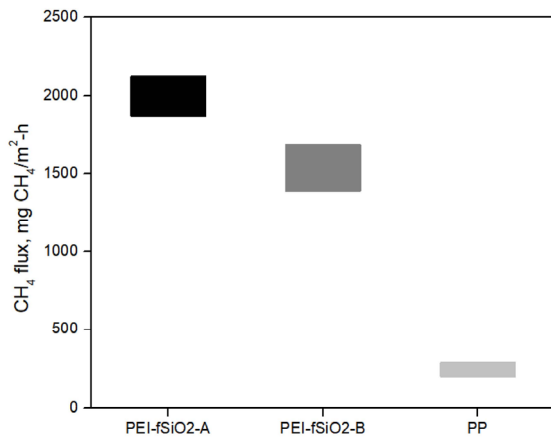


Fig. 5. The CH₄ flux of PEI-fluorinated silica composite membranes and commercial PP membranes at various liquid velocities (PEI-fSiO₂-A, PEI-fSiO₂-B: 0.02~0.03 m/s). Commercial PP membranes were tested by feeding the model solution to the lumen side at the range of 0.0236~0.0354 m/s[16].

분리막은 상용막과 달리 외부에 피드를 공급하여 테스트하였기 때문에 보다 세부적인 정량적인 비교 평가는 수행하지 못하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 혐기성 처리수에 용해된 CH₄를 회수하기 위한 중공사막과 막접촉기 모듈을 제작했다. 다공성과 동시에 소수성을 갖는 막을 제작하기 위해, PEI로 제조된 다공성 중공사막 위에 불화 실리카 나노입자를 코팅하는 방법을 이용했다. 결과적으로 복합막은 모델 혐기성 처리수에서 성공적으로 CH₄ 회수 성능을 보였고, 높은 소수성을 띄는 표면을 가져 운전 상 문제가 될 수 있는 막 습윤에 대한 내성을 갖추었다. 높은 기공도를 갖고 유체의 저항이 적은 finger void 구조의 중공사막에 소수성 표면 특성을 부여하였을 때, 상용 탈기막보다 성능이 우수한 바이오가스 회수용 분리막을 성공적으로 제조할 수 있었다.

사 사

본 연구는 산업통상자원부 소재부품개발사업(과제번호: 20011128; 제균 및 전처리용 정밀여과급 바이오 여과 모듈 개발)의 지원을 받아서 수행하였음.

Reference

1. G. Lofrano and J. Brown, "Wastewater management through the ages: A history of mankind", *Sci. Total Environ.*, **408**(22), 5254 (2010).
2. Y. J. Chan, M. F. Chong, C. L. Law, and D. G. Hassell, "A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater", *Chem. Eng. Journal.*, **155**(1-2), 1 (2009).
3. Z.-h. Liu, H. Yin, Z. Dang, and Y. Liu, "Dissolved methane: A hurdle for anaerobic treatment of municipal wastewater", *Environ. Sci. Technol.*, **48**(2), 889 (2014).
4. B. C. Crone, J. L. Garland, G. A. Sorial, and L. M. Vane, "Significance of dissolved methane in effluents of anaerobically treated low strength wastewater and potential for recovery as an energy product: A review", *Water. Res.*, **104**, 520 (2016).
5. H. M. Kvamsdal, J. P. Jakobsen, and K. A. Hoff, "Dynamic modeling and simulation of a CO₂ absorber column for post-combustion CO₂ capture", *Chem. Eng. Proc: Proc. Intensif.*, **48**(1), 135 (2009).
6. W. Rongwong, K. Goh, and T. H. Bae, "Energy analysis and optimization of hollow fiber membrane contactors for recovery of dissolved methane from anaerobic effluent", *J. Membr. Sci.*, **554**, 184 (2018).
7. W. Rongwong, J. Lee, K. Goh, H. E. Karahan, and T. H. Bae, "Membrane-based technologies for the post-treatment of anaerobic effluents: Current status and new opportunities", *npj Clean Water*, **1**, 21 (2018).
8. G. S. M. D. P. Sethunga, J. Lee, R. Wang, and T. H. Bae, "The influence of membrane characteristics and operating parameters on the performance of a membrane contactor for recovering dissolved methane from anaerobic effluents", *J. Membr. Sci.*, **589**, 117263 (2019).
9. G. S. M. D. P. Sethunga, J. Lee, R. Wang, and T. H. Bae, "Influences of operating parameters and membrane characteristics on the net energy pro-

- duction in hollow fiber membrane contactors for dissolved biomethane recovery”, *J. Membr. Sci.*, **610**, 118301 (2020).
10. M. J. Kim, B. K. Seo, Y. I. Park, K. S. Lee, and K. H. Lee, “Trends in membrane contactors”, *Membr. J.*, **15**(3), 187 (2005)
 11. A. Gabelman and S.-T. Hwang, “Hollow fiber membrane contactors”, *J. Membr. Sci.*, **159**(1-2), 61 (1999).
 12. Y. Xu, K. Goh, R. Wang, and T. H. Bae, “A review on polymer-based membranes for gas-liquid membrane contacting processes: Current challenges and future direction”, *Sep. Purif. Technol.*, **229**, 115791 (2019).
 13. G. S. M. D. P. Sethunga, W. Rongwong, R. Wang, and T. H. Bae, “Optimization of hydrophobic modification parameters of microporous polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane for biogas recovery from anaerobic membrane bioreactor effluent”, *J. Membr. Sci.*, **548**, 510 (2018).
 14. G. S. M. D. P. Sethunga, H. E. Karahan, R. Wang, and T. H. Bae, “PDMS-coated porous PVDF hollow fiber membranes for efficient recovery of dissolved biomethane from anaerobic effluents”, *J. Membr. Sci.*, **584**, 333 (2019).
 15. Y. Lin, Y. Xu, C. H. Loh, and R. Wang, “Development of robust fluorinated TiO₂/PVDF composite hollow fiber membrane for CO₂ capture in gas-liquid membrane contactor”, *Appl. Surf. Sci.*, **436**, 670 (2018).
 16. Y. Zhang and R. Wang, “Novel method for incorporating hydrophobic silica nanoparticles on polyetherimide hollow fiber membranes for CO₂ absorption in a gas-liquid membrane contactor”, *J. Membr. Sci.*, **452**, 379 (2014).
 17. S. Wongchitphimon, W. Rongwong, C. Y. Chuah, R. wang, and T. H. Bae, “Polymer-fluorinated silica composite hollow fiber membranes for the recovery of biogas dissolved in anaerobic effluent”, *J. Membr. Sci.*, **540**, 146 (2017).
 18. Y. Zhang and R. Wang, “Fabrication of novel polyetherimide-fluorinated silica organic-inorganic composite hollow fiber membranes intended for membrane contactor application”, *J. Membr. Sci.*, **443**, 170 (2013).