# PVDF 중공사 분리막을 이용한 MD 모듈 구조 및 운전 조건에 따른 플럭스 영향 평가

# 민지희<sup>†</sup>·이슬기·길남석·박민수·김진호

(주) 에코니티 기술연구소 (2018년 2월 12일 접수, 2018년 4월 10일 수정, 2018년 4월 10일 채택)

# Evaluation of the Flux According to Membrane Distillation Module Structure and Operating Conditions Using PVDF Hollow Fiber Membrane

### Ji Hee Min<sup>†</sup>, Seul ki Lee, Nam Seok Gil, Min Soo Park, and Jin Ho Kim

Econity co., Ltd, R&D Technology center (Received February 12, 2018, Revised April 10, 2018, Accepted April 10, 2018)

요 약: 열유도상분리법(TIPS) 및 연신의 복합공정으로 막증류(Membrane distillation, MD)용의 소수성 및 다공성 PVDF 중공사 분리막을 제조하였다. 제조된 분리막을 막증류 공정에 적용하여 처리수량을 극대화하기 위한 방안으로 모듈의 형태와 운전조건 및 병렬 연결 시 배관의 크기 영향을 확인하고자 하였다. 진공 막증류 모듈의 최적화 실험에서는 모듈 내 분리막의 충진율과 길이가 증가할수록 플럭스는 감소하며, 진공포트의 위치는 모듈을 수직으로 연결하였을 때 원수의 inlet 방향에 위 치할수록 플럭스 측면에서 가장 유리한 것으로 확인되었다. 모듈의 헤더배관의 크기선정에서는 중공사막의 내경면적과 헤더 배관의 내경면적이 동일할 경우 최대 플럭스를 나타냄을 확인할 수 있었으며, 모듈 내 선속도가 높을수록 높은 플럭스를 나 타내지만 모듈에 작용하는 압력 역시 비례하여 증가하기 때문에 최적 선속도를 찾는 것이 필요하다.

Abstract: Hydrophobic porous PVDF hollow fiber membranes for Membrane Distillation (MD) were fabricated by a combination of thermally induced phase separation (TIPS) and stretching. The purpose of this study is to investigate the shape and operating conditions of the module and the effect of piping size on parallel connection. In the optimization experiment of the vacuum membrane distillation module, the flux decreased as the packing density and length of the membrane in the module increased. When the module was connected vertically, it was confirmed that the nearest to the inlet of the vacuum port was the highest flux. In selecting the size of the header pipe of the module, it was confirmed that the maximum flux is shown when the inner diameter area of the hollow fiber membrane and the inner diameter area of the header pipe are the same. Also, it is necessary to find the optimal linear velocity because the higher the linear velocity in the module, the higher the flux, but the pressure acting on the module also increases proportionally.

Keywords: PVDF hollow fiber membrane, membrane distillation module, length, packing density, header

## 1. 서 론

막증류법(membrane distillation, MD)은 다공성의 소 수성 분리막을 경계로 물의 공급측 표면에서 발생하는 증발 현상을 이용하여 증류수의 추출이나 고농도 용액 의 농축에 이용되고 있다[1,2]. 막증류법에 사용되는 분 리막은 기공을 통하여 물이 아닌 수증기만을 원활하게 이동시켜야 하는 특성을 가져야 한다. 이러한 특성을 가진 분리막의 선정에는 소수성의 소재로 젖음 현상을 방지하기 위하여 PTFE (polytetrafluoroethylene), PVDF (polyvinylidene difluoride), PP (polypropylene) 등과 같 은 재질의 분리막이 사용되고 있다.

막증류 공정은 다양한 형태로 운전이 가능하며, 각각 의 운전의 경우에 따라 물질전달 및 열전달의 효율이 다르게 나타나기 때문에 공정의 선정과 모듈의 형태의 개발이 매우 중요한 역할을 한다. 막증류 공정은 모듈

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: jihee@econity.com, http://orcid.org/0000-0002-2363-6760)

및 운전방식에 따라 크게 4가지로 구분된다. 먼저 원수 와 처리수를 집적 접촉시키는 DCMD 방식(Direct Contact Membrane Distillation), 비활성 기체에 의해 응 축 표면이 간극을 이루어 응축효율을 높인 SGMD 방 식(Sweep Gas Membrane Distillation), 공기층에 의해 막으로부터 응축 표면이 떨어져 있는 AGMD 방식(Air Gap Membrane Distillation), 그리고 감압을 이용해 더 높은 압력차를 형성시켜 여과 플럭스를 높일 수 있는 VMD 방식(Vacuum Membrane Distillation)으로 나뉠 수 있다[3-6]. 각 공정에 대한 특징으로는 DCMD는 가 장 간단한 공정이지만 열손실이 많은 단점이 있으며, AGMD는 열 회수에 유리하지만 DCMD에 비하여 낮은 플럭스를 나타낸다. SGMD는 DCMD와 AGMD의 장점 을 결합하여 제안된 공정으로 전도에 의한 열손실을 줄 였으며, 이동상의 기체를 도입하여 투과 증기의 물질이 동 계수를 증가시켜 더 높은 플럭스를 얻을 수 있다. 하지만 DCMD에 비하여 여전히 플럭스가 낮으며 추가 설비비용이 발생한다는 단점이 있다. 마지막으로 VMD 는 진공에 가까운 낮은 압력을 이용하기에 같은 온도의 해수를 공급할 때 DCMD나 AGMD보다 많은 양의 증 기를 생산할 수 있으며, 다른 막 증발법보다 더 낮은 온도에서 구동이 가능한 장점을 가지고 있다. 하지만 VMD 공정 또한 진공펌프와 응축 설비가 필요하다는 단점을 가지고 있다[7,8].

MD 공정에서 모듈 설계의 중요성은 모듈의 설계에서 열전달과 물질전달이 고려된다면 적은 유량과 비교적으 로 낮은 온도에서도 운전이 가능하기 때문에 에너지 효 율 측면에서도 유리하게 작용할 수 있기 때문이다.

막증류법을 이용하여 처리수량을 높이기 위해서는 공정에 최적화된 모듈을 적용하는 것 뿐 아니라 공급 원수의 측에서 높은 증기압을 형성해야 한다. 일반적으 로 증기압을 높게 하려면 원수의 온도를 높게 유지하 고, 투과 측의 온도를 낮게 유지한다면 원수 측과 처리 수 측의 증기압차가 극대화되어 많은 투과유량을 확보 할 수 있다[9].

따라서 본 연구에서는 진공 막증류용 모듈의 개발을 위하여, 모듈의 충진율 및 분리막의 길이에 대한 최적 조건을 찾고자 하였으며, 모듈을 수직과 수평으로 배열 하여 비교 실험하였다. 이러한 실험결과를 토대로 모듈 에서 더 효과적인 처리수량 증대 방안을 제시하고자 하 였으며, 추가적으로 운전 조건 및 배관의 크기에 대한 영향도 다양한 운전조건을 적용하여 플럭스 차이에 대 하여 비교연구를 진행하였다.

# 2.실 험

2.1. TIPS와 stretching의 복합공정을 통한 다공성 분리막 제조

소수성의 다공성 PVDF 분리막의 제조를 위하여 dope 용액은 PVDF/희석제를 교반탱크 내에서 질소분 위기하에 4시간 고온 혼합하여 제조하였다. 일정온도의 용융액을 기어펌프 및 tube-in-orifice 타입의 이중노즐 구조 조건에서 방사한 후 상온의 공기 중에서 냉각시키 면서 균일한 내/외경을 갖는 중공사막 전구체를 제조하 였다. 다공성 및 기공크기를 증대시키기 위하여 중공사 막 전구체에 연신공정을 추가로 적용하였다[10].

제조된 분리막은 에탄올에 24시간 이상 충분히 침지 하여 잔존하는 희석제를 완전히 추출하여 건조하였다.

#### 2.2. 분리막 분석 장비

중공사 분리막의 내경과 외경은 디지털 현미경 (AM413ZT, Anmo Electronics Co., Taiwan)으로 측정 하였으며, 분리막의 최대/평균 기공크기의 측정은 capillary flow porometer (CFP-1200AE, PMI, USA)를 사용 하였다. Wet curve 측정 시 분리막 샘플은 15.9 dyne/cm의 표면장력을 가지는 Galwick wetting liquid 로 기공의 wetting을 실시하였다.

분리막의 접촉각은 dynamic contact angle (sigma 701) 장비로 측정하였다. 물의 표면장력은 증류수로 72.8 dyne/cm에 맞추어 실험하였고, 분리막의 접촉각의 측정값은 advancing 값으로 하였다.

Volumetric porosity는 mercury porosimetry (Autopore IV 9520, Micrometrics, USA)로 측정되었으며, 수은 침 투를 이용한 기공률 측정은 압력에 따라 침투되는 수은 의 누적부피의 함수로서 나타내게 된다.

분리막의 내표와 외표의 구조분석은 scanning electron microscopy (SEM, AIS2100, Seron Technologies Inc., 한국)의 장비로 측정하였으며, 모든 분리막 샘플은 5분 동안 gold ion beam으로 코팅하였다.

# 2.3. 중공사 분리막의 LEP (liquid entry pressure) 측정

전도도 측정값을 이용한 LEP 측정 실험을 위해 원수 는 20 wt% NaCl (sigma)의 농도로 제조하였다. 분리막



Fig. 1. Equipment of membrane distillation.

모듈이 담겨져 있는 증류수 수조를 20°C로 일정하게 유지하였으며, 분리막에 주입되는 초기 주입압력은 0.3 bar에서 10분 동안 유지 후 0.1 bar씩 압력을 증가시켜 주었으며[11], 각 압력에서의 정체시간(holding time)은 5 분 동안 유지하였다.

원수의 공급방향은 분리막의 내경으로 주입하였다. 분리막을 통해 나오는 NaCl 용액을 전도도미터(Hach, HQ14D)의 값 변화로 확인하였으며, LEP 압력의 측정 은 초기 증류수 전도도 값과 대비하여 전도도 측정기가 인지 가능한 범위에서 증가하는 시점의 압력으로 하였 다. 사용된 분리막은 모듈이 담겨져 있는 수조의 증류 수 대비 10 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>의 면적비를 갖도록 제작하여 적용 하였다[12].

### 2.4. 막증류 테스트 장비

#### 2.4.1. 원수 제조

증류수에 NaCl (sigma) 시약을 넣어 3.5 wt%의 인공 해수를 제조하여 원수로 사용하였다. 해수의 농도는 일 반 표층해수의 농도로 설정하였다.

#### 2.4.2. 모듈 제작

모듈의 제작은 접착제로 분리막의 양끝단을 PVC관 에 고정하였고, 유효 막면적은 0.1 m<sup>2</sup>로 하였다.

## 2.4.3. 운전 조건

막증류의 방식은 VMD로 원수의 흐름은 분리막의 lumen side로, 생성된 수증기는 진공방향인 분리막의

shell side로 빠져 나오게 하였다. 원수의 온도는 70°C 이며, 응축수의 온도는 25°C로 유지되게 하였다. 진공 도는 게이지 압력 -0.8 bar로 설정하였다. 일반적으로 막증류 공정에서 생성된 수증기가 수증기압과 진공압 의 차이를 추진력으로 하여 막을 통과하기 때문에 원수 의 온도와 진공압의 설정이 중요하다. 본 실험에서는 분리막과 모듈 그리고 공정의 최적화가 이루어지지 않 아 70°C의 포화증기압인 약 30 kPa보다 높게 실험의 진행이 되었으며, 진공 압력은 최대플럭스를 얻을 수 있고 진공펌프가 안정적으로 구현할 수 있는 최대 진공 압으로 설정하였다[13]. 중공사 분리막의 면적은 원수 의 흐름이 내경을 통하여 이동하기 때문에 분리막의 내 경기준으로 산출하였다.

## 3. 결과 및 토론

3.1. 분리막 성능 분석

적용된 분리막은 에코니티에서 제조한 소수성의 PVDF 중공사 분리막을 사용하였고, 사양은 Table 1에 제시하였다. 분리막의 두께는 250 µm이며, Mercury porometry법을 이용한 분리막의 다공도는 70%로 측정 되었다. Capillary flow porometer를 이용한 평균 기공 크기는 0.15 µm이며, dynamic method를 이용한 접촉각 은 110°의 값을 가진 것으로 나타났다. 중공사 분리막 의 전도도 측정방법으로 실시된 LEP는 약 2 bar로 측 정되었다.

Fig. 2에는 제조된 PVDF 중공사 분리막의 표면 기공 구조를 나타낸 전자현미경 사진이다. 분리막은 내부와

	OD/ID (mm)	Porosity (%)	LEP (bar)	Pore size (µm)	Contact angle (°)
PVDF	1.2/0.7	70	$2 \pm 10\%$	0.15	110
Membrane material		Inner surface (X5K)		Outer surface (X5K)	
PVDF					

Table 1. Specifications of PVDF Hollow Fiber Membrane Used for the Test

Fig. 2. Surface pore morphologies of PVDF hollow fiber membrane.



Fig. 3. (a) lumen side (b) shell side.

외부가 비대칭(asymmetric) 구조를 가지고 있으며, 외 부기공의 크기가 내부 기공크기보다 치밀한 구조를 이 루고 있음을 확인할 수 있다.

#### 3.2. 진공 막증류 공정의 설계인자

진공 막증류 공정에서 설계인자는 크게 몇 가지로 구 분할 수 있다. 원수의 유입 방법과 원수의 온도 및 운 전 진공압력의 선정, 원수의 유속 선정, 모듈의 구조 및 모듈 내부의 충진율 및 분리막의 길이 선정, 그리고 스 키드(skid) 구조 및 배관의 크기선정 등이 있다.

이 중 원수의 유입방법과 진공도 및 원수의 온도는 고정하여 실험을 진행하였고, 원수의 흐름에 대한 모식 도를 Fig. 3에 나타내었다. 원수의 주입 방법은 원수가 중공사 분리막의 lumen side로 흐르는 방법과 shell side로 흐르는 방법이 있는데, 본 실험에서는 원수가 중 공사 막의 lumen side로 접촉하는 방법을 적용하였다. 또한 진공 막증류에서 운전 진공도도 큰 역할을 하지만 본 비교 실험에서는 -0.8 bar로 고정하여 실험을 실시하 였고, 원수의 주입온도는 70°C로 설정하였다.

# 3.2.1. 모듈의 배열과 진공 포트의 위치에 따른 막증류 성능 변화

동일한 모듈을 수평으로 배치할 때와 수직으로 배치 할 경우 플럭스 차이를 비교하고, 진공포트의 위치에 따른 영향을 확인하였다. 적용한 분리막 막면적은 0.1 m<sup>2</sup>이며 유효막 길이는 40 cm, 진공포트의 위치는 크게 3가지로 나누어 실험하였다. 모듈의 원수 inlet 가까이 에 위치한 경우와 모듈의 가운데 위치한 경우 그리고 원수의 outlet 부분에 위치한 경우를 비교하였다. 결과 는 Fig. 4에 나타내었다.

모듈의 수평과 수직 배치에 대한 실험은 진공포트의 위치에 상관없이 수직으로 위치할 경우가 약 10~15% 가량 더 높은 플럭스를 나타내었다. 수직 배치의 경우 원수가 분리막의 lumen을 아래 방향부터 채워 공급이



**Fig. 4.** Vapor permeation fluxes of horizontal type and vertical type of MD module with positions of Vacuum port.

되어 모듈 내 분리막이 균일하게 사용되지만, 수평 배 치는 상부에 위치한 일부 분리막의 lumen으로 원수가 유입되지 못하는 경우가 발생되어 모듈의 구조상 분리 막의 활용도가 낮아져 플럭스 차이를 나타내는 것으로 판단된다.

또한 진공포트의 위치가 원수의 inlet과 가까울수록 플럭스가 더 높게 측정되었다. 이와 같은 이유는 모듈 의 진공포트의 위치에 따라 압력구배의 차이가 발생되 어 진공포트가 원수의 유입구와 멀어질수록 MD의 운 전동력(driving force)인 증기압의 감소로 인하여 플럭 스가 감소된 것으로 판단된다.

# 3.2.2. 모듈 내 분리막의 길이와 충진율의 조절에 따른 막증류 성능 변화

막증류 공정에서는 분리막뿐만 아니라 모듈의 형태 및 구조가 매우 중요하다. 따라서 모듈 내부의 조건에 따라 막증류 투과성능에 미치는 영향을 확인하고자 하 였으며, 모듈 내부의 분리막에 대한 영향은 분리막의 길이 및 충진율을 조절하여 효율을 비교하였다.

먼저 모듈 내부의 분리막 충진율(분리막/모듈 포팅부 단면적) 비교 실험은 유효 분리막 길이를 60 cm로 하 였으며, 10, 15, 20, 30, 40%로 하여 모듈을 제작하였고 원수의 유속을 1 m/s로 고정하여 실험을 진행하였다. 분리막 충진율에 따른 막증류 공정의 플럭스 차이를 Fig. 4에 나타내었다.

모듈 내 분리막의 충진율이 높아질수록 막증류 플럭 스는 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 분리막 간의 간격이 좁아지면서 간섭이 발생하여 발생된 증기 의 이동을 방해하여 나타난 것으로 판단된다. 특히 충



**Fig. 5.** Vapor permeation flux of PVDF hollow fiber membrane with packing density.



Fig. 6. Flux changes with increased length of PVDF membrane.

진율이 20% 이상이 되었을 때부터 플럭스의 감소가 급 격히 이루어짐을 확인할 수 있었다.

분리막 유효막 길이 선정 실험에서는 유효막 길이가 증가함에 따라 막 면적이 늘어나기 때문에 상변화에 따 른 잠열에 의한 손실의 영향을 판단하기 위해 두 가지 방법으로 나누어 비교하였다. 길이가 다른 각각의 모듈 에 대하여 원수를 동일한 선속도로 공급하는 경우와 막 면적 대비하여 선속도를 높여서 그 결과를 비교하였다. 모듈의 충진율은 동일하게 15%로 하였으며 모듈의 유 효막 길이는 40~80 cm의 범위에서 제작하였다.

동일한 선속도로 원수를 주입하였을 때 분리막 길이 가 증가할수록 플럭스가 급격히 감소하게 되는데, 분리 막 면적 대비 선속도를 증가시키게 되면 플럭스의 감소 가 완화되는 것을 확인할 수 있었다. 모듈 내에서 유속 을 높이게 되면 모듈의 원수 입구온도와 출구온도의 차 이가 작아지게 되어 모듈 내부 분리막에 균일한 온도의 원수 전달이 가능하다. 따라서 모듈 내 전체적으로 열



Fig. 7. Vapor permeation flux of PVDF membrane and Pressure with linear velocity.

전달과 물질의 전달을 촉진시켜 높은 플럭스를 얻게 된 다. 하지만 무한히 유속을 높이기에는 요구되는 에너지 가 있기 때문에 최적 유속의 선정이 필요하다.

# 3.3. 원수의 모듈 유입 선속도와 배관의 크기에 따른 막증류 성능 변화

모듈로 유입되는 원수의 유속과 원수 배관의 크기가 막증류 공정에서 플럭스에 미치는 영향에 대하여 다양 한 조건을 적용하여 실험을 진행하였다.

분리막의 충진율은 15%이며, 유효 분리막 길이는 40 cm로 고정하여 모듈을 제작하였고, 주입 원수의 선속 도를 최저 0.3 m/s에서 최대 2.25 m/s까지 높여가며 실 험하였다. 또한 유입되는 원수가 많아지면 모듈 내 압 력이 높아져 분리막의 wetting될 가능성이 높아지기 때 문에 각각의 선속도에서의 압력을 확인하였다.

Fig. 7과 같이 선속도가 증가할수록 플럭스 또한 증 가하는 경향을 보이며, 압력은 0.75 m/s를 경계로 하여 급격하게 증가함을 확인할 수 있었다. 플럭스는 또한 선속도가 0.75 m/s 이상으로 높아지면 플럭스의 기울기 도 완만해지는 것을 알 수 있었다. 막증류 플럭스와 원 수 유입 배관의 압력의 결과를 종합해 보았을 때, 분리 막에 압력이 적게 미치며 상대적으로 높은 플럭스를 낼 수 있는 선속도 구간을 정하는 것이 중요할 것으로 판 단된다. 일반적으로 공급유량의 선난류를 발생시키기 위해서 스페이서를 설치하는 방법도 있으나, 공정에 따 라 적용이 어려운 부분이 있기 때문에 제한적으로 적용 이 가능한 방법이다.

또한 원수가 유입되는 배관의 크기가 막증류 공정에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. 배관의 크기를 모듈 의 분리막 내경면적의 총 합 대비 0.26배에서 2.34배까



Fig. 8. Vapor permeation flux of PVDF membrane and Pressure with pipe inner area/membrane inner area in module.

지 높여가며 실험하였다. 유효막 길이가 40 cm인 모듈 을 헤더 배관에 4개 직렬 연결하였다. 모듈의 분리막 충진율은 15%로 제작하여 적용하였다.

배관의 크기가 클수록 막증류 플럭스는 증가하고 배 관 내 압력은 감소하는 경향을 보였다.

배관의 관경이 크면 압력은 낮게 유지될 수 있으며, 원수의 흐름이 원활하게 이루어져 플럭스 또한 증가하 는 것이다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 배관의 관경과 모 듈의 분리막 내경의 면적비가 1일 때 그래프 상에서 변 곡점이 생기는 것을 알 수 있었다. 헤더 배관이 크면 높은 플럭스를 낼 수 있지만 만관이 안 된 상태에서 운 전이 이루어질 수 있으며, 스키드 비용의 증가로 연결 되어 적합한 배관의 크기를 찾는 것이 중요하다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 PVDF 재질의 막증류용 분리막을 제 조하여 공정에 적용하였으며, 이 분리막을 적용한 모듈 의 설계와 운전 유속 및 배관의 크기에 대하여 최적화 하는 연구를 진행하였다. 다양한 측정변수를 적용함으 로써 최대 막증류 플럭스를 얻고자 하였다.

 모듈을 수직과 수평으로 배치하고, 진공포트의 위 치를 원수의 inlet과 outlet 그리고 inlet과 outlet의 중간 에 위치할 경우 생성되는 막증류 처리수를 비교하였을 때 수직으로 설치한 모듈이 진공포트의 위치에 상관없이 수평으로 설치한 경우보다 높은 수치를 나타내었으며, 진공포트는 inlet에 가까이 위치할수록 플럭스가 높았다.
분리막의 충진율과 길이에 대한 최적 조건을 찾기

위한 실험에서는 충진율이 20% 이상 모듈에 적용시 플

럭스 급격히 감소됨을 확인할 수 있으며, 모듈 내 분리 막의 유효길이는 40 cm를 전후로 하여 플럭스의 감소 폭이 커짐을 알 수 있다.

3. 모듈로 유입되는 원수의 선속도가 높을수록 고온 의 원수가 모듈 내 분리막이 inlet과 outlet 위치의 온도 차가 적어지기 때문에 더 높은 플럭스를 얻을 수 있다. 하지만 높은 유속을 적용하게 되면 분리막에 높은 압력 이 영향을 미치기 때문에 주의가 필요하다. 특히 진공 을 이용한 진공 막증류 공정에서는 분리막의 wetting 위험성이 단점으로 알려져 있기 때문에 특히 주의를 기 울여야 한다. 실험결과 0.75~1.25 m/s의 범위에서 저압 을 유지하며 높은 플럭스를 나타내기 때문에 이 범위에 서의 선속도 선정이 적합할 것으로 판단된다.

4. 모듈을 병렬로 연결 시 헤더배관의 크기가 막증류 플럭스에 미치는 영향을 확인하기 위한 실험에서는 모 듈 내 분리막의 내경의 총 막면적 대비 배관의 크기가 클수록 높은 플럭스를 나타내며, 배관의 내경면적과 분 리막의 내경면적이 동일한 경우 플럭스 증가의 변곡점 이 있는 것을 확인할 수 있다. 가장 이상적인 배관의 크기는 스키드 제작 시 비용을 최소화하고 높은 플럭스 를 낼 수 있는 기준을 확립하는 것이 중요할 것으로 판 단된다.

# 감 사

본 연구는 국토교통부 플랜트연구개발사업의 연구비 지원(과제번호 17IFIP-B065893-05)에 의해 수행되었습 니다.

# Reference

- M. Khayet, P. Godino, and J. I. Mengual, "Nature of flow on sweeping gas membrane distillation", *J. Membr. Sci.*, **170**, 243 (2000).
- H. W. Cho and W. C. Shin, "The prospect of membrane distillation", *Membr. J.*, 7, 57 (1997).
- S. Nene, S. Kaur, K. Sumod, B. Joshi, and K. S. M. S. Raghavarao, "Membrane distillation for the concentration of raw-cane sugar syrup and membrane clarified sugarcane juice", *Desalination*, 147,

157 (2002).

- A. Banat and J. Simandl, "Membrane distillation for dilute ethanol: separation from aqueous streams", J. Membr. Sci., 163, 333 (1999).
- M. Gryta, M. Tomaszewska, J. Grzechulska, and A. W. Morawski, "Membrane distillation of NaCl solution containing organic matter", *J. Membr. Sci.*, 181, 279 (2001).
- H. Udriot, A. Araque, and U. Von Stokar, "Azeotropic mixtures may be broken by membrane distillation", *Chem. Eng. J.*, **54**, 87 (1994).
- H. J. Joo and H. Y. Kwak, "Freshwater production characteristics according to the feed sea water conditions of vacuum membrane distillation module for solar desalination", *New&renewable energy*, 12, 10 (2016).
- H. C. Koo, "Study of removal of volatile ammonia and cyanide for treatment of industrial wastewater by membrane distillation", Master Dissertation, Univ. of Science and Technology (2016).
- H. Liu and J. Wang, "Treatment of radioactive wastewater using direct contact membrane distillation", J. Hazard. Mater., 261, 307 (2013).
- J. H. Min, M. S. Park, and J. H. Kim, "Preparation of hydrophobic porous PVDF membrane and application for membrane distillation", *Membr. J.*, 24, 240 (2014).
- D. H. Yu, M. A. Jeoung, J. W. Rhim, H. S. Byun, C. H. Jeong, Y. M. Lee, M. W. Seo, and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of microporous PVDF membrane for Li-ion rechargeable battery", *Membr. J.*, **17**, 235 (2007).
- J. H. Min, M. S. Park, and J. H. Kim, "Measurement of liquid entry pressure of PE and PVDF hollow fiber membranes in membrane distillation process", *Membr. J.*, 25, 216 (2015).
- H. Ji, S. Y. Yun, S. W. Lee, D. S. Moon, H. S. Lee, and H. J. Kim, "Condition of desalination with reduced pressure evaporation device", *J. Korean Soc. Mar. Environ. Energyy*, **17**, 8 (2014).