

막증류 공정에서 PE 및 PVDF 중공사막의 액체투과압력 측정에 관한 연구

민 지 희[†] · 박 민 수 · 김 진 호

(주)에코니티 기술연구소
(2015년 4월 20일 접수, 2015년 5월 13일 수정, 2015년 5월 13일 채택)

Measurement of Liquid Entry Pressure of PE and PVDF Hollow Fiber Membranes in Membrane Distillation Process

Ji Hee Min[†], Min Soo Park, and Jinho Kim

R&D technology center, Econity Co., Ltd., Yongin, Gyeonggi 449-825, Korea
(Received April 20, 2015, Revised May 13, 2015, Accepted May 13, 2015)

요 약: 막증류(membrane distillation, MD)용 분리막의 장기 내구성능에 영향을 미치는 인자인 소수성 분리막의 젖음 현상에 대한 평가 지표로 사용되는 액체투과압력(liquid entry pressure, LEP) 측정 방법을 최적화하였다. PE (polyethylene) 분리막 및 PVDF (polyvinylidene di-fluoride) 중공사막의 LEP를 측정하기 위하여 20 wt%의 고농도 염수를 제조하여 원수로 사용하고 투과수의 전도도를 모니터링하였다. PE와 PVDF 중공사막의 신뢰성 있는 LEP 측정을 위해서는 5 min 이상의 holding time을 두고 주입 압력을 증가시켜야 하며, 증류수 수조의 물량대비 분리막의 면적비 또한 $10 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 이상으로 부여되어야 함을 확인하였다.

Abstract: The method measuring LEP (liquid entry pressure) was optimized to evaluate the wettabilities of hydrophobic membranes which might affect long-term durability of membrane in MD (membrane distillation) process. Conductivity of the permeate was monitored to measure the LEPs of PE (polyethylene) and PVDF (polyvinylidene di-fluoride) hollow fiber membranes from highly concentrated synthetic feed water of 20 wt% NaCl. Holding time over 5 min and the ratio of membrane area to the tank volume more than $10 \text{ m}^2/\text{m}^3$ were required to ensure LEP value.

Keywords: membrane distillation, PE and PVDF hollow fiber membrane, LEP, wettability

1. 서 론

막증류법(membrane distillation)은 다공성의 소수성 분리막을 경계로 하여 물의 공급측 표면에서 발생하는 증발 현상을 이용하여 증류수의 추출이나 고농도 용액의 농축에 이용되고 있다[1,2]. MD에 사용되는 분리막은 기공 안으로 물은 이동시키지 않고, 수증기만을 원활하게 이동시키는 특성을 가져야 하는데[3], 이때 분리막의 젖음(wetting)현상으로 인하여 물의 이동이 발생하게 되면 처리수질과 플럭스의 저하가 일어나기 때문에 막증류법에 사용되는 분리막의 소재는 젖음 현상을 방

지하기 위하여 PTFE (polytetrafluoroethylene), PVDF (polyvinylidene di-fluoride), PP (polypropylene) 등과 같은 소수성 재질이 사용되고 있다. 분리막의 기공크기는 대체로 0.1 내지 $0.5 \mu\text{m}$ 의 세공크기를 가지는 정밀여과막(microporous membrane) 수준이다[4,5].

MD 분리막의 장기 내구성능에 영향을 미치는 인자로는 젖음성 및 기계적, 열적, 화학적 내구성 등을 들 수 있으며, 다른 요소들에 비하여 젖음 현상은 MD 분리막의 장기 내구성능 유지에 보다 결정적 요인으로 작용한다. 즉, MD 분리막의 내구성 증대를 위하여 젖음 현상의 최소화가 필요하며, 젖음 현상 최소화를 위해서

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

는 분리막의 높은 LEP (liquid entry pressure) 성능이 요구된다.

이때 LEP에 영향을 주는 인자들은 아래의 식에 제시된 바와 같으며 LEP에 영향을 주는 주요인자로는 막의 접촉각 및 기공크기를 들 수 있다.

$$LEP = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{R}$$

- LEP = liquid entry pressure (pure water)
- γ = liquid surface tension (1)
- θ = contact angle [6,7]
- R = maximal pore radius

하지만, 동일한 접촉각 및 기공크기를 가진 분리막을 사용하더라도 측정 모드에 따라 LEP가 달라질 수 있으며, 이는 MD용 분리막의 젖음성을 평가하는데 혼란을 야기한다. 따라서 분리막 성능의 정확한 파악을 위하여 LEP 측정 방법의 최적화가 필요하다.

일반적으로 LEP를 측정하는 기본원리는 중공사막 내부 측에서 일정한 속도로 압력을 증가시키며 액체를 공급하고 막의 외부로 액체가 유출되기 시작할 때의 압력을 측정하여 이를 LEP로 정한다. 이때 액체의 유출을 감지하는 방법으로서 액체의 유출여부를 직접 눈으로 확인하는 방법이 있는데, 이 방법은 비교적 간편한 방법이지만 측정하는 사람에 따른 오차가 발생할 수 있고, 눈으로 보이지 않는 영역에서의 유출은 감지하기가 어렵고, 눈으로 관찰하기 위해서는 필수적으로 분리막이 공기 중에 노출되도록 설비를 구성하여야 하므로 중공사막 내부의 온도 등과 같은 조건들이 외부 환경에 따라 변할 수 있다는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 측정의 오차를 줄이고 신뢰도를 높이기 위하여, 원수(feed water)에 고농도의 NaCl 수용액을 흘려보내면서 유출되는 액체의 전도도를 측정함으로써 분리막을 통한 유출이 발생하는지의 여부를 판단하는 정량적인 LEP 측정 방법을 제시하고자 하였다.

그러나 이 방법을 적용함에 있어서도 다양한 측정 모드에 따라 LEP 값이 달라질 수 있기 때문에 분리막의 정확한 젖음성 정도를 예측하기 위하여 몇 가지 측정변수를 적용하였으며 PE 및 PVDF 두 가지 소수성 MF 중공사막을 소재로 선정하여 다양한 측정변수들에 따

라 LEP 값이 어떻게 변하는지에 대한 비교연구를 진행하였다.

2. 실험

2.1. 분리막 성능 분석

2.1.1. 표면 구조

분리막의 내표와 외표의 구조분석은 scanning electron microscopy (SEM, AIS2100, Seron Technologies Inc., 한국)의 장비로 측정이 되었으며, 모든 분리막 샘플은 300초 동안 gold ion beam으로 코팅되었다[8].

2.1.2. 기공크기 및 다공도

분리막의 최대/평균 기공크기의 측정은 capillary flow porometer (CFP-1200AE, PMI, USA)가 사용되었으며, wet curve 측정 시 분리막 샘플은 15.9 dyne/cm의 표면장력을 가지는 Galwick wetting liquid로 기공의 wetting을 진행하였다[9].

Volumetric porosity는 mercury porosimetry (Autopore IV 9520, Micrometrics, USA)으로 측정되었으며, 수은 침투를 이용한 기공률 측정은 압력에 따라 침투되는 수은의 누적부피의 함수로서 나타나게 된다.

2.1.3. 접촉각

중공사 분리막의 접촉각은 dynamic contact angle (sigma 701, KSV, Finland)으로 측정되었다. 물의 표면장력은 증류수로 72.8 dyne/cm에 맞추어 실험하였고, 분리막의 접촉각의 측정값은 advancing 값으로 하였다.

2.2. 막중류 투과성능 측정 실험

2.2.1. 원수 제조

증류수에 NaCl (sigma, 99.5%) 시약을 넣어 3.5 wt% 인 인공해수를 제조하여 원수로 사용하였다.

2.2.2. 모듈 제작

PE와 PVDF 모듈의 제작은 분리막 외경기준으로 유효 막면적 0.1 m²로 하였으며, 접착제로 분리막의 양끝단을 아크릴에 고정하였다. 원수가 분리막 내부로 유입되는 유로는 한 방향으로 되어있으며, 처리수의 순환은 모듈내부의 데드존(dead-zone)을 최소화하기 위하여 세 방향으로 유입된 후 한 방향으로 유출되도록 하였다.

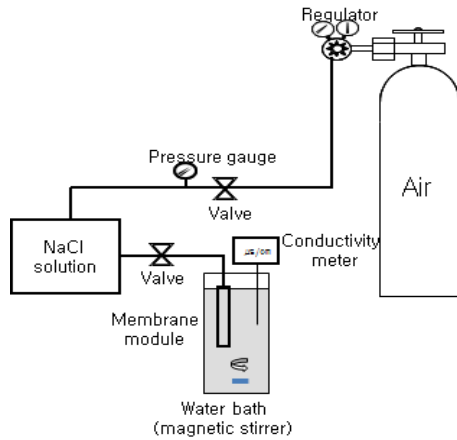


Fig. 1. Apparatus measuring permeate conductivity for calculating LEP.

2.2.3. 운전 조건

막증류의 방식은 DCMD (Direct contact membrane distillation)로 원수 측 및 처리수 측의 유속은 1000 mL/min가 되도록 조절하였다. 또한 원수의 흐름은 분리막의 내경으로, 처리수는 분리막의 외부로 흐르게 하였으며, 원수 및 냉각수의 흐름의 방향은 향류(counter current)로 하였다. 원수의 온도는 70°C이며 처리수의 온도는 10°C로 ΔT는 60°C이다.

2.3. 중공사막의 LEP 측정

전도도 측정값을 이용한 LEP 측정 실험을 위해 수조 내 증류수의 작은 변화까지도 정확히 감지할 수 있도록 원수의 농도를 플러스 측정시의 농도보다 고농도인 20 wt% NaCl의 농도로 높게 제조하여 실험하였다. 전도도 측정 시 분리막 모듈이 담겨져 있는 증류수 수조를 20°C로 일정하게 유지하였으며, 온도에 관한 영향을 조사하기 위한 실험에서는 플러스 측정 시 온도를 포함하여 추가적으로 50, 70°C까지 높여가며 실험을 진행하였다.

초기 주입압력은 0.3 bar에서 10 min 동안 유지 후 0.1 bar씩 압력을 증가시켜 주었으며[10], 각 압력에서의 정체시간(holding time)을 각각 다르게 두어 0, 1, 2, 5, 10 min 동안 유지하였다. PE와 PVDF 중공사막의 면적은 0.0025, 0.005, 0.01, 0.015 m²로 하여 모듈을 제작하였다. 분리막이 담겨져 있는 수조 대비 분리막의 막면적은 1.25, 5, 10, 15 m²/m³으로 하였고, 원수의 공급방향은 분리막의 내경으로 주입하였다. 분리막을 통해 나오는 NaCl 용액을 전도도미터(Hach, HQ14D)의 수

Table 1. Specifications of PE and PVDF Hollow Fiber Membranes Used for the Test

	OD/ID (mm)	Porosity (%)	Pore size (μm)	Contact angle (°)
PE	0.65/0.41	70	0.2	130
PVDF	1.2/0.7	70	0.15	110

치변화로 확인하였으며, LEP 압력의 측정은 초기 증류수 전도도 값과 대비하여 전도도 측정기가 인지 가능한 범위에서 증가하는 시점의 압력으로 하였다. 또한 전도도 값의 정확한 변화시점을 파악하기 위하여 수조의 증류수를 교반하여 전도도 값의 변화에 따른 증가시점을 확인하였다. 이때 측정 시스템을 Fig. 1에 나타내었다.

전도도 감지법을 적용함에 있어서 다양한 측정변수들에 의한 LEP 값의 변화들을 살펴보았는데, 이때 측정에 적용한 측정변수로는 다음의 세 가지를 적용하였다.

- 압력 정체시간(Pressure holding time, 압력증가 후 각 압력에서의 정체 시간)
- 분리막 면적비(m²/m³, 분리막 면적/수조부피)
- 원수 온도

3. 결과 및 토론

3.1. 분리막 성능 분석

실험에 사용된 분리막은 (주)에코니티의 PE와 PVDF 재질의 소수성 다공질 중공사막을 적용하였다. 각각의 분리막에 대한 측정 결과를 Table 1에 제시하였다. 막 면적비를 계산하기 위한 막면적은 원수의 주입 방향이 내부 측임을 감안하여 내경을 기준으로 반영하였다. Mercury porometry법을 이용한 부피다공도의 경우 두 분리막 모두 70%로 동일한 값을 가지고 있었다. Capillary flow porometer를 이용한 평균기공크기는 PE 분리막이 0.2 μm으로 PVDF 분리막보다 다소 큰 값을 보였으며, dynamic method를 이용한 접촉각은 PE 분리막이 130°로 110°를 가진 PVDF 분리막보다 높은 값을 가지고 있었다.

Fig. 2에는 표면 기공구조를 나타내었는데 PE 및 PVDF 분리막 모두 외부기공크기가 내부기공크기보다 치밀한 비대칭(asymmetric) 구조를 가지고 있으며, 표면다공도의 경우는 PE 분리막이 다소 큰 것으로 관찰되었고 표면 기공크기는 PVDF가 다소 작은 것으로 관찰되었다. 분리막의 기본 성능을 측정해본 결과를 식

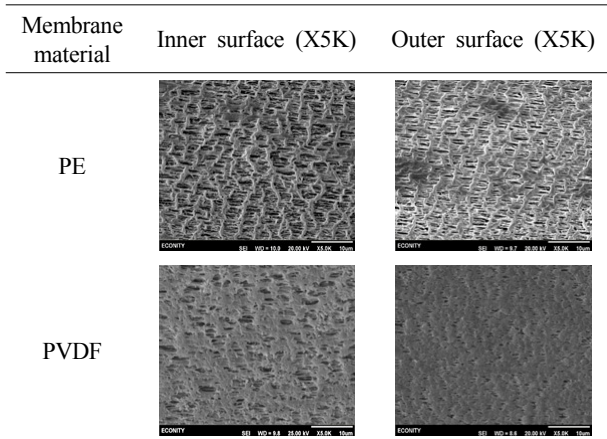


Fig. 2. Surface pore morphologies of PE and PVDF hollow fiber membranes.

(1)에 대입해 볼 때, 기공크기 측면에서는 PVDF가 다소 높은 LEP 값을 가지는 조건을 가지고 있었지만 반대로 접촉각 측면에서는 PE 분리막이 높은 LEP 값을 가질 수 있는 조건임을 예측할 수 있었다.

3.2. 투과성능 비교

PE 및 PVDF 중공사막의 vapor permeation flux를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 3.1절의 결과들을 참조하면 PE 분리막의 경우 다공성은 PVDF 막과 동일하면서도 기공크기 및 접촉각은 오히려 더 높은 값들을 가지고 있었고 벽두께는 오히려 얇아서 투과저항의 감소가 예상되었으며 PVDF 막보다 내경이 작기 때문에 동일한 유속을 공급하더라도 중공사 내부를 흐르는 선속도 역시 PE 분리막이 빨라지기 때문에 모든 면에서 PE 분리막의 vapor permeation flux가 월등히 더 높을 것으로 예상되었으며, 실제로 투과성능을 측정해본 결과 PE분리막이 30% 가량 우세한 플럭스를 보여주었다.

한편 처리수질의 경우에는 PE 분리막과 PVDF 분리막 모두 99.9% 이상의 제거율을 보여 기공크기나 플럭스에 상관없이 거의 비슷한 값을 보여주었고 위의 플럭스 및 처리수질의 데이터를 감안할 때 LEP를 측정하고자 하는 대상 분리막이 MD 용으로 충분히 적용 가능한 막을 대상으로 하였음을 보여주고 있다.

3.3. 중공사막의 LEP 측정

Fig. 4에 PE 중공사막의 막면적비 증가에 따른 LEP 값의 변화를 서로 다른 holding time에 대하여 나타내었다. 2.3절에 언급한 바와 같이 초기 주입압력을 0.3

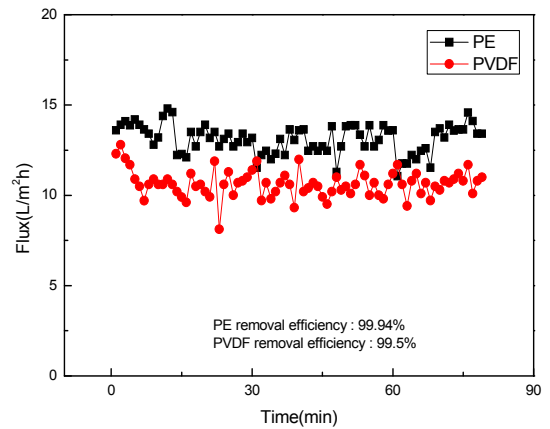


Fig. 3. Vapor permeation fluxes of PE and PVDF hollow fiber membranes with time.

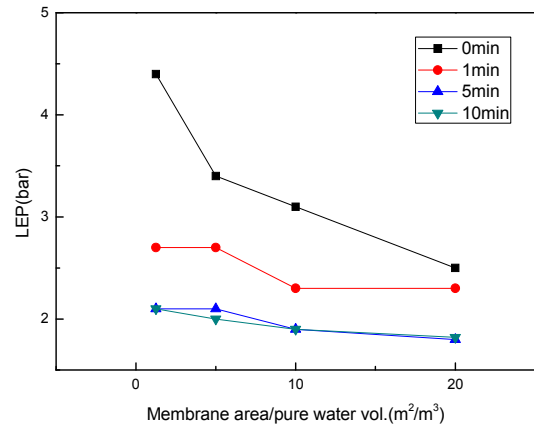


Fig. 4. LEP changes with increased surface area of PE membrane.

bar에서 10 min 동안 유지 후 0.1 bar씩 압력을 차례로 증가시켜 주었으며, 각 압력 값에서 일정 시간 동안 유지(holding) 시킨 후 처리수의 전도도의 변화를 측정하였다.

holding time을 부여하지 않고, 압력을 증가시킨 0 min의 경우는 막면적비 1.25 m²/m³에서 4.4 bar의 높은 LEP 값을 보이다가 막면적비가 20 m²/m³로 증가하면서 2.5 bar로 급격한 하강을 보였다. 이렇게 막면적비에 따라 큰 편차를 보이는 이유는 막면적이 작을 경우에는 유출된 NaCl 용액의 양이 적으며, 0 min의 적은 holding time에서는 전도도가 계측기에 감지될 수 있는 충분한 시간마저 부여되지 않았기 때문이다.

막면적비가 큰 경우는 역시 계측기가 감지할 수 있는 충분한 시간이 반영되지는 못하더라도 막면적비의 증가로 유출된 NaCl 용액의 양이 늘어나서 측정감도가

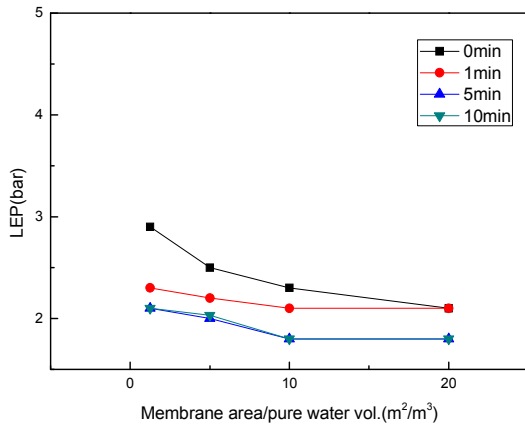


Fig. 5. LEP changes with increased surface area of PVDF membrane.

좋아지고, 이 결과에 따라 LEP 값은 낮아진 것으로 판단된다. 한편 5분 이상의 holding time이 부여된 경우에는 막면적비 10 m²/m³까지는 LEP 값이 다소 낮아지다가 10 m²/m³ 이상에서는 더 이상 감소하지 않고 거의 일정한 값을 유지하고 있는 것으로 관찰되었다. 이는 holding time이 충분히 부여되고, 막면적비가 증가되면서 전도도의 측정감도가 좋아지게 되므로 낮은 압력에서도 전도도가 측정되어 결과적으로 낮은 LEP를 보이는 것으로 보인다. 위의 실험을 통하여 기본적인 검지 한계 기준만 확보되면 holding time 및 막면적비를 계속 늘리는 것은 큰 의미가 없는 것으로 판단되었다.

한편 Fig. 5의 PVDF 결과를 살펴보면 PE의 경우와 마찬가지로 holding time이 0 min인 경우 막면적비 1.25 m²/m³에서 거의 2.9 bar의 LEP 값을 보이다가 막면적비가 20 m²/m³로 증가하면서 LEP는 2.1 bar로 하강하였으나 LEP의 절대값 및 하강률은 PE 분리막에 비하여 적은 수치를 보였다. 또한 5 min 및 10 min의 holding time에서는 그래프가 거의 중첩될 정도로 매우 유사한 LEP 거동을 보였으며, 5 min 및 10 min의 holding time의 경우 모두 10 m²/m³ 이상에서는 더 이상 LEP 값이 감소하지 않고 매우 일정한 값을 보여 전도도 계측기가 감지하기 위한 충분한 농도가 부여되는 것으로 판단되었다.

두 가지 소재의 분리막의 LEP 값을 측정된 결과를 종합해 보았을 때, 만약 막면적비를 1.25 m²/m³로 정하고 각각 증가된 압력에서의 holding time이 없이 곧바로 LEP 값을 측정하였을 경우 PE 분리막과 PVDF 분리막의 LEP 값은 각각 4.4 bar와 2.9 bar로 젖음성의

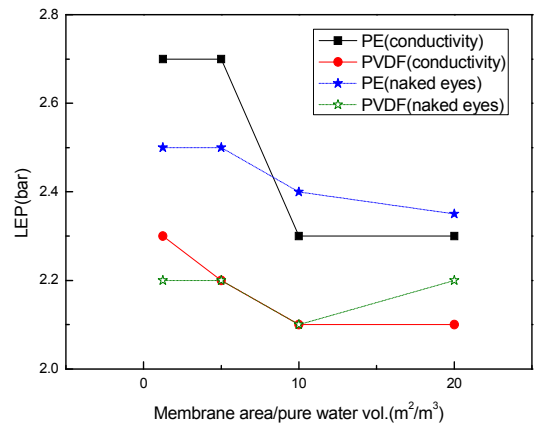


Fig. 6. Comparison of LEPs measured with two different methods.

정도가 매우 큰 차이가 나는 분리막으로 판단될 수 있었지만, 5 min 이상의 holding time을 부여하고 막면적비를 10 m²/m³ 이상 부여한 경우에는 PE 및 PVDF 분리막의 LEP 값이 각각 1.9 bar와 1.8 bar로 크게 차이가 나지 않는 LEP를 가지고 있는 것으로 평가되었다.

실제 분리막이 막증류 공정에 적용되어 운영될 때에는 장기적 및 연속적으로 적용되어야 함을 고려할 때 충분한 holding time 및 막면적비를 고려하여 각 분리막들의 LEP 값을 평가하는 것이 바람직할 것으로 판단되어진다.

Fig. 6에는 전도도 측정에 의한 LEP 측정 방법의 측정감도 및 특징을 파악하기 위하여 LEP 거동이 잘 드러나는 holding time 1 min의 경우를 선정하여 육안으로 확인한 LEP 측정값과 상호 비교해 보았다. 육안으로 확인한 PE 분리막의 LEP 값은 막면적이 늘어나더라도 LEP 값의 감소폭은 적은 결과를 보여주었으며, PVDF 분리막의 LEP는 막면적비 20 m²/m³에서 오히려 상승하는 등 재현성 확보에 문제가 있고 일정한 경향을 확보하기가 어려웠다.

전도도 측정 방식의 경우 막면적비가 적을 때는 측정감도가 떨어져 오히려 눈으로 확인하는 방법보다 높은 LEP 값을 보였으나 10 m²/m³ 이상의 면적비를 가질 경우 측정감도가 좋아지고 육안으로 확인하는 방법에 비하여 LEP 값이 낮아지는 특징을 보였다. 막면적비 10 m²/m³ 이상에서 부터는 매우 일정한 값을 유지하는 것을 확인할 수 있었으며, 더 이상 면적비를 높이는 것은 큰 의미가 없는 것으로 평가되었다. 이는 유출되는 용액의 농도가 전도도 계측장비의 측정 범위에 들어오기

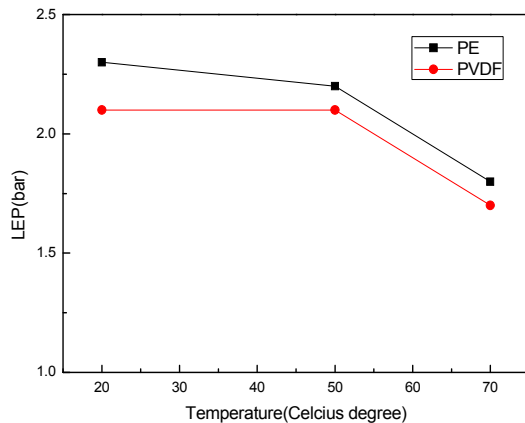


Fig. 7. LEP changes with different feed temperatures.

만 한다면 육안 측정법에 비하여 더 높은 신뢰도를 가질 수 있음을 의미한다.

한편 측정 시 주입하는 원수의 온도에 따라서도 LEP 값이 변화하는지의 여부를 확인하기 위하여 가압용액의 온도를 각각 20, 50, 70°C로 높여가며 실험하였고 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이때 막면적비는 $10 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 을 적용하였고 각각의 압력에서 1분의 holding time을 적용하였다. 결과를 보면 두 분리막 모두 50°C까지는 대체적으로 일정한 값을 보이다가 70°C에서 갑자기 LEP 값이 감소하는 경향을 보였다. 온도가 높아지면 수중에 염류의 활동이 활발해지고, 분리막 소재의 분자운동성 증가로 인하여 이온의 확산속도를 촉진시키기 때문에 전도도 값의 감지가 빨라지고, 높게 측정된다. 반대로 온도가 낮은 물에서는 전도도 값이 감지되는 시점이 늦어져 LEP 값은 더 높게 측정되는 것이다. 따라서 LEP 측정을 위해서 온도를 일정하게 유지하는 것이 중요하며, MD의 실제 적용하려는 온도에서의 실험을 진행하는 것이 정확한 실험결과를 나타낼 수는 있으나 분리막의 단순비교를 위해서는 일정온도로 맞춰 동일 조건에서의 측정이 바람직할 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 MD 분리막의 젖음성을 평가할 수 있는 지표로 사용되는 LEP 측정에 대하여 측정 방법을 최적화 하는 연구를 진행하였다. 다양한 측정변수를 적용함으로써 유출액의 전도도를 감지하여 LEP를 측정하는 방법에 대하여 PE 및 PVDF 분리막을 비교 연구하였다.

1. PE 및 PVDF 중공사막의 LEP를 측정한 결과 holding time을 0 min으로 실험한 경우 PE의 LEP가 PVDF보다 월등히 높았으나, holding time을 증가시킬수록 PE와 PVDF의 LEP 값이 유사한 값을 보였다. 두 가지 분리막 모두 5 min 이후에는 일정한 값을 보여, 최소 5 min 이상의 holding time을 필요로 함을 확인할 수 있었다.

2. 수조의 물량 대비 면적비를 증가시키기에 따라 sensitivity가 증가하면서 막 면적비 $10 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 이상에서는 눈으로 확인하는 방법보다 더 낮은 LEP 값을 보였으며, 더 이상 면적비를 증가시켜도 큰 차이가 없어 최적 값으로 판단되었다.

3. Feed의 온도를 높여 실험하였을 경우, PE 및 PVDF 분리막 모두 50°C까지는 대체적으로 일정한 값을 보이다가 70°C에서 LEP 값이 감소하는 경향을 보여주었다. MD용 분리막의 장기 젖음 성능 측면을 감안할 때 가압용액의 온도를 70°C 이상으로 주입하여 LEP 값을 측정하는 것이 필요할 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 국토교통부 플랜트연구개발사업의 연구비 지원(과제번호 : 13IFIP-B065893-01)에 의해 수행되었습니다.

Reference

1. M. Khayet, P. Godino, and J. I. Mengual, "Nature of flow on sweeping gas membrane distillation", *J. Membr. Sci.*, **170**, 243 (2000).
2. H. W. Cho and W. C. Shin, "The prospect of membrane distillation", *Membr. J.*, **7**, 57 (1997).
3. S. H. Eum, A. S. Kim, and Y. T. Lee, "Permeate flux analysis of direct contact membrane distillation (DCMD) and sweep gas membrane distillation (SGMD)", *Membr. J.*, **21**, 236 (2011).
4. K. Y. Chung, "Membrane distillation of the aqueous glucose solution", *Membr. J.*, **10**, 230 (2000).
5. L. Song, B. Li, K. K. Sirkar, and J. L. Gilron, "Direct contact membrane distillation-based desalination: novel membranes, devices, larger-scale

- studies, and a model”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2307 (2007).
6. M. S. El-Bourawi, Z. Ding, R. Ma, and M. Khayet, “A framework for better understanding membrane distillation separation process”, *J. Membr. Sci.*, **285**, 4 (2006).
 7. A. C. M. Franken, J. A. M. Nolten, M. H. V. Mulder, D. Bargeman, and C. A. Smolders, “Wetting criteria for the applicability of membrane distillation”, *J. Membr. Sci.*, **33**, 315 (1987).
 8. 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).
 9. 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 micro-porous PVDF membrane for Li-ion rechargeable battery”, *Membr. J.*, **17**, 235 (2007).
 10. G. Racz, S. Kerker, Z. Kovacs, G. Vatai, M. Ebrahimi, and P. Czermak, “Theoretical and experimental approaches of liquid entry pressure determination in membrane distillation processes”, *Periodica Polytechnica Chem. Eng.*, **58**, 81 (2014).