ISSN(Print): 1225-7672 / ISSN(Online): 2287-822X
DOI http://dx.doi.org/10.11001/jksww.2016.30.3.327

막증류 공정에서 오염 인자가 플럭스 변화에 미치는 영향

Effects of various foulants on flux changes in membrane distillation process

박찬수[1]·이창규[1]·김종오[1]·최준석[2*]
Chansoo Park[1]·Chang-Kyu Lee[1]·Jong-oh Kim[1]·June-Seok Choi[2*]

[1]한양대학교 건설환경공학과, [2]한국건설기술연구원 환경·플랜트연구소
[1]*Civil & Environmental Engineering, Hanyang University*
[2]*Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, Environment and Plant Engineering Research Institute*

ABSTRACT

The effects of dissolved inorganic and organic matter in seawater and the characteristics of fouling on the membrane surface were investigated within membrane distillation (MD) process. The changes of the membrane flux of PE and PVDF hollow fiber membranes under natural and synthetic seawater were compared with given variances of temperature. The flux of both membranes under the synthetic seawater, without any organic matter, were higher than that of the natural seawater, indicating the organic fouling on the membrane surface. The surface of the membrane was analyzed using scanning electron microscope (SEM) to examine the fouling. The experiment with organics has shown the formation of thin film over the membrane surface, while the experiment with inorganics has shown only the formation of inorganic crystals. The results indicated the organic matter as the major foulants and that the organics affected the formation of the crystals. Permeate water conductivity of all conditions verified the quality of the water to be better if not similar to that of RO.

Key words: $CaSO_4$, crystallization, foulant, hydrophobic membrane, MD

주제어: 결정화, 막오염물질, 막증류, 유기막오염, 황산칼슘

1. 서 론

지구온난화와 같이 환경의 변화가 일어나면서 물 부족 현상이 갈수록 심화되고 있다. 특히 지역별 물이용 편중화 현상이 나타나면서 건조지역에서는 물 부족현상을 더욱 극심하여 이를 극복하기 위한 기술로 담수화 기술이 각광받고 있다. 담수화 공정은 지하수, 하천수, 해수 등 다양한 수원 중 수량이 가장 많은 해수가 대체 수자원으로 용이하여 해수담수화 기술 발전에 많은 연구가 진행되고 있다. 현재 해수담수화 시장은 지속적으로 증가해 현재 약 하루 7천만m^3이 생산되고 있으며 그 중 SWRO(Seawater Reverse Osmosis)는 약 63% 차지하고 있으며, 하루 4천3백만m^3의 담수를 생산하고 있다. 이처럼 SWRO 시장이 급격히 성장하고 시장의 요구도 막을 이용한 해수담수화로 넘어가고 있는 실정이다(Godino et al., 1997).

해수담수화의 기술변화는 1940년대 초기에 유전이 많은 중동지역에서 석유 에너지를 기반으로 한 MSF(Multistage Flash), MED(Multi-Effect Distillation)가

Received 21 April 2016, revised 3 June 2016, accepted 7 June 2016
*Corresponding author: June-Seok Choi (E-mail: jschoi@kict.re.kr)

pp. 225-231
pp. 233-240
pp. 241-251
pp. 253-261
pp. 263-270
pp. 271-278
pp. 279-284
pp. 285-291
pp. 293-297
pp. 299-312
pp. 313-319
pp. 321-325
pp. 327-334
pp. 335-341
pp. 343-350

중점적으로 발전되어 왔으며 현재까지 높은 신뢰도를 얻어 왔지만 중동지역이 아닌 유럽, 미국, 아시아 지역에서는 적용성이 낮아 에너지 효율이 높은 막을 사용하는 RO(Reverse Osmosis) 기술이 주목받아 발전되어 왔다(Desalination in History, 2005). 하지만 RO 기술에도 여전히 에너지 소비율의 문제가 야기되었고 1 m^3의 물을 생산할 때 소모되는 전력량의 지대한 관심을 갖게 되었다. 현재 m^3당 소모량을 비교해보면 MSF는 10-16 kWh/m^3, SWRO는 3-4 kWh/m^3 소모된다고 보고되었다(Noreddine et al., 2013). 최근 MSF 공정과 같이 높은 에너지를 필요로 하지 않으면서 막을 이용하는 FO(Forward Osmosis)와 MD(Membrane Distillation)가 차세대 기술로 연구가 진행되어 논문 및 특허가 점차적으로 증가추세에 있다.

기본적으로 MD는 유입수의 높은 온도에서 만들어진 증기가 막을 통과해 차가운 생산수를 만나 응축되면서 생산수를 생산하는 방식인데 이때 물이 아닌 증기만이 막을 통과하여야 하고 이에 따라 소수성 막을 사용하여 물의 이동을 막으면서 증기의 이동을 제어하는 기술이다(Park, 2013). MD는 유입수와 생산수의 온도차에 의한 증기압차를 구동력으로 하는 기술이기 때문에 높은 압력을 필요로 하진 않지만 구동력을 높이기 위해 유입수에 다소 높은 온도를 필요로 하고 또한 생산수의 냉각장치가 요구된다. 이에 따라 온도에 대해 플럭스가 굉장히 민감히 반응하며 플럭스 조절을 위해서는 온도조절이 관건이 된다. 하지만 고압펌프를 사용하지 않음으로써 상당한 비용절감의 효과를 볼 수 있으며 전통적인 증류법과 비교하여 상대적으로 낮은 온도에서 운전이 가능하므로 에너지 소요가 더 적다(Al-Karaghouli and Kazmerski, 2013). 이에 더해 증발법에 비해 멤브레인의 유효 접촉 면적이 넓어 부지를 더 효율적으로 사용 할 수 있고 오염물의 배출량도 적다(Elbourawi et al., 2006). 또한 염화나트륨과 같은 비휘발성 물질에 대해서는 거의 100%에 가까운 제거율 성능을 보인다(Khayet and Matsuura, 2011).

RO는 고농도 농축수의 높은 염분 함유량이나 미열로 인해 온도나 염분과 같은 환경조건 변화에 취약한 해양 생태계에 큰 악영향을 미치는데(Roberts et al., 2010) MD는 이런 RO 농축수에도 적용성이 높고 다른 담수화 기술과 달리 유입수의 염도에 있어서도 영향이 적다(Préz-González et al., 2012). 또한 MD 공정에서 사용된 막은 일반 MF 공정에 사용되는 막을 친수화 과정을 거치지 않은 채 사용하기 때문에 적용성이 높다.

막과 관련된 기술이라면 막의 막힘 현상을 항상 꼬리표처럼 언급할 수밖에 없게 되는데 MD 분야도 기존 막 기술의 막 막힘 현상을 나타낼 것으로 사료되며 그 현상에 대해 정확히 규명하기 위해 온도와 막 재질에 대한 플럭스와 여러 유입 물질에 의한 막 막힘을 알아보고 이 새로운 기술의 적용성을 타진해 보고자 이 연구를 진행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료 및 장치

유입수로 NaCl 35g/L의 합성 해수와 국내 부산연안 지역에 실해수를 적용하였으며 그 성상은 Table 1과 같다. 온도에 따른 플럭스 영향을 보기 위해 유입수 온도 50, 60 그리고 70˚C와 생산수 온도 20˚C의 조건으로 운전하였고 PE(Polyethylene)와 PVDF(Polyvinylidene fluoride)의 2가지 재질의 중공사 막을 사용하였다. 중공사막 국내 막 제조회사의 막을 공급받아 적용하여 실험을 진행하였고 막 성상은 Table 2와 같다.

막 양단의 실험온도유지를 위해 항온 수조(Lab Companion, Korea)를 사용하여 필요한 온도 조건을 유지하면서 실험을 진행하였다. 막 모듈은 연구실에서 직접 제작하였으며 1.5L의 아크릴 반응조로 실험을 진행하였다. 생산수량은 컴퓨터와 연결된 저울(Ohaus Explorer Pro, USA)을 사용하여 데이터를 수집하였다. 유입수와 생산수의 전기전도도는 전기전도도 미터(WTW, Germany)를 사용하였다.

Table 1. Composition of the synthetic seawater

Salt	g/kg, ‰
NaCl	27.21
$MgCl_2$	3.81
$MgSO_4$	1.66
$CaSO_4$	1.26
K_2SO_4	0.86
$CaCO_3$	0.12
$MgBr_2$	0.08
Total	35.00

Table 2. Properties of the membranes

	PE	PVDF	
Material	Polyethylene	Polyvinylidene fluoride	
Type	Hollow fiber	Hollow fiber	Flat-sheet
Produced by	Econity	Econity	Milipore
Pore size	0.4 micron	0.1 micron	0.22 micron
Porosity	77%	81%	75%
Out/inner	0.65/0.41 mm	1.2/0.7 mm	-
Membrane area	0.0408 m^2	0.0754 m^2	0.0067 m^2

Table 3. Operational conditions

Mem. material	w/ NaCl (35 g/L)	w/ seawater	Experimental time
PE	50, 60, 70/20℃	50, 60, 70/20℃	2 hrs
PVDF (hollow fiber)	50, 60, 70/20℃	50, 60, 70/20℃	2 hrs
Mem. material	60/20℃ (w/ NaCl 35 g/L)		Experiment time
PVDF (flat)	Inorganic (CaSO4, Kaolin), organic (Humic acid), SW		20 hrs

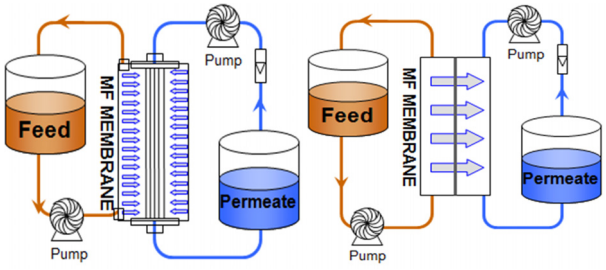


Fig. 1. Schematics of MD operation (hollow fiber and flat sheet).

막 막힘 실험은 NaCl 35 g/L의 합성 해수에 각 물질별 영향을 보기 위해 무기물으로 카올린(Showa, Japan), 황산칼슘($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)과 유기물으로 휴믹산(Humic acid)을 첨가하였고 최종적으로 실해수를 적용하였다. 첫 번째 무기물 영향 실험은 탁도로 인한 영향 조사를 위해 Kaolin을 실해수 탁도와 같이 12.8 NTU로 합성해수를 제조하여 실험하였고, 두 번째 무기물 영향 실험은 황산칼슘 1.26 mg/L을 용해시켜 실험을 수행하였다. 유기물질은 TOC 1 mg/L의 해수를 나타내기 위해 휴믹산 1 mg/L의 유입수를 제조하여 사용하였다. 실험조건은 Table 3과 같다. 막은 PVDF 재질의 Milipore 사의 평막을 사용하였고 그 성상은 Table 2에 나타내었다. 막 막힘 분석을 위해 SEM 분석을 실시하여 실험 후 약 하루 건조시킨 후 막 표면의 공극을 살펴보았다.

MD 공정은 유입수 및 생산수 저장조(Reservoir)를 항온 순환 수조와 열교환기(박인배관, Korea)를 이용하여 Fig. 1과 같이 설치하였다.

2.2 MD 막에서 기체 투과 메커니즘

투과량은 증기압차에 비례하므로 Darcy의 법칙에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다. ΔP는 막 양단의 온도차에 의해 수반되는 증기압차이며 기공의 양단의 압력이다.

$$J = C_m \cdot \Delta P = C_m \cdot (P_1 - P_2)$$

$$P_i = \exp\left(23.328 - \frac{3841}{T_i - 45}\right)$$

$$i = 1, 2$$

MD 공정에서 기공을 통한 증기의 추진력은 막양단의 온도차이다. MD 공정은 막양단의 온도차에 의해 증기가 막을 통과하여 담수를 생산한다. 이때 용액과 막 경계면 온도차에 의해 열손실이 발생한다. 막 표면에서 용액의 농도가 상승하면서 막 양단의 온도분극(temperature polarization)이 발생한다. 이 현상을 온도분극현상이라고 하며 아래 식으로 표현할 수 있다.

$$TPC = \frac{T_{m1} - T_{m2}}{T_{b1} - T_{b2}}$$

열전달은 막 양단의 온도차에 막의 유효열전달계수

pp. 225-231
pp. 233-240
pp. 241-251
pp. 253-261
pp. 263-270
pp. 271-278
pp. 279-284
pp. 285-291
pp. 293-297
pp. 299-312
pp. 313-319
pp. 321-325
pp. 327-334
pp. 335-341
pp. 343-350

곱하여 계산할 수 있다. 이는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$q_p = h_p(t_{pm} - t_p)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 온도와 재질에 영향

구동력으로 압력을 기반으로 하지 않은 MD는 타 막기술에 비해 낮은 플럭스를 보이는데 본 연구에서 PE 중공사막을 사용하여 약 130분간 운전한 결과(Fig. 2.), 합성해수에서는 각 온도별로 평균 1.5, 2.8 그리고 5.1 LMH가 나왔고 실해수는 1.1, 2.3 그리고 4.2 LMH로 합성해수보다 낮은 플럭스를 나타냈다.

PVDF를 적용하였을 경우(Fig. 3), 다소 PE에 비해 안정적으로 나오진 않았지만 각 온도별로 평균 1.0, 2.1 그리고 3.1 LMH가 나왔고 실해수는 0.8, 1.1 그리고 2.0 LMH로 합성해수보다 낮은 플럭스를 나타냈다. 두 재질 모두 온도차가 클수록 따라 높은 플럭스를 보이는 것을 알 수 있었고 재질은 PVDF보다 PE에서 높은 플럭스를 나타내는 것을 알 수 있었다(Table 4).

온도에 따른 영향은 PE 및 PVDF 막에서 고온일수록 높은 플럭스를 보였다. 해수의 경우 합성해수보다 낮은 플럭스 값을 보였는데 이는 NaCl 이외 탁질물질과 여러 염성분 및 유기물에 대한 영향으로 판단된다. 이와 관련하여 영향을 알아보기 위해 평막으로 실험을 진행하였다.

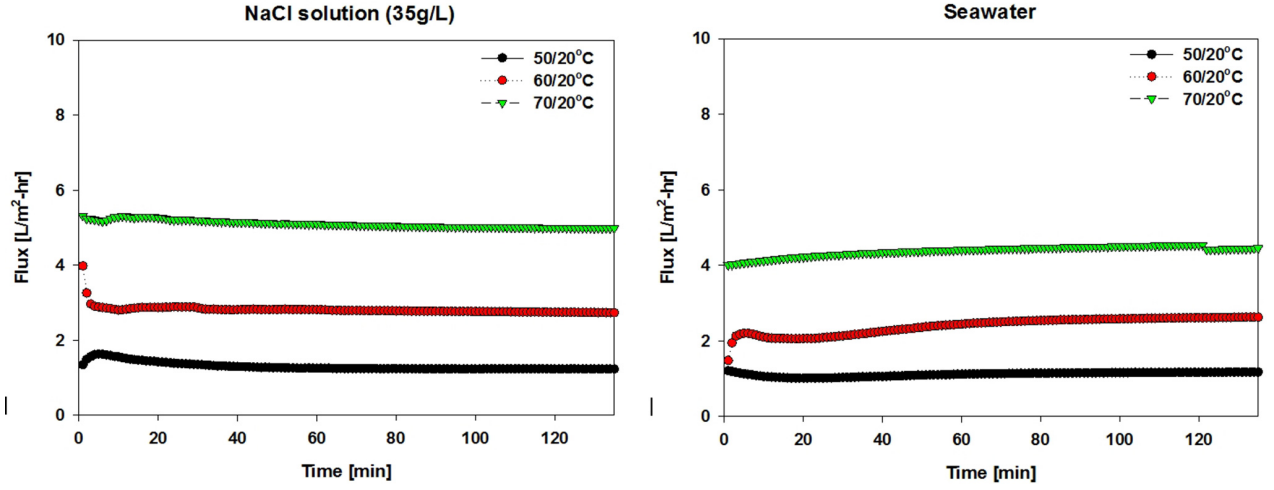


Fig. 2. PE hollow fiber membrane performance at various temperature differences (flow rate: 0.6 L/min).

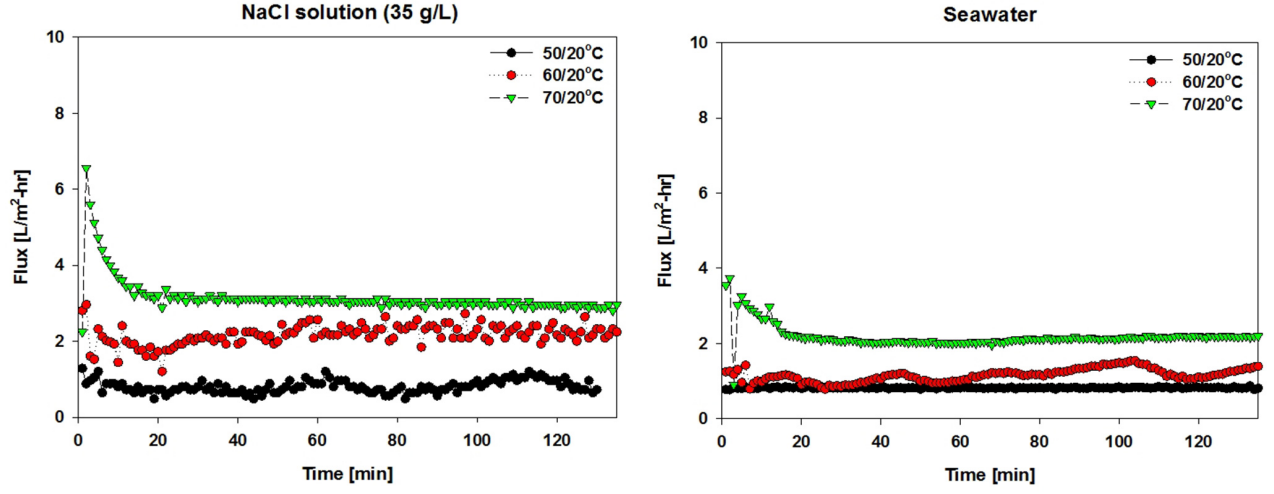


Fig. 3. PVDF hollow fiber membrane performance at various temperature differences.

Table 4. Permeate flux at various temperature differences of PE and PVDF membrane

Membrane Type	PE		PVDF	
	NaCl	Seawater	NaCl	Seawater
50/20°C	1.5 LMH	1.1 LMH	1.0 LMH	0.8 LMH
60/20°C	2.8 LMH	2.3 LMH	2.1 LMH	1.1 LMH
70/20°C	5.1 LMH	4.2 LMH	3.1 LMH	2.0 LMH

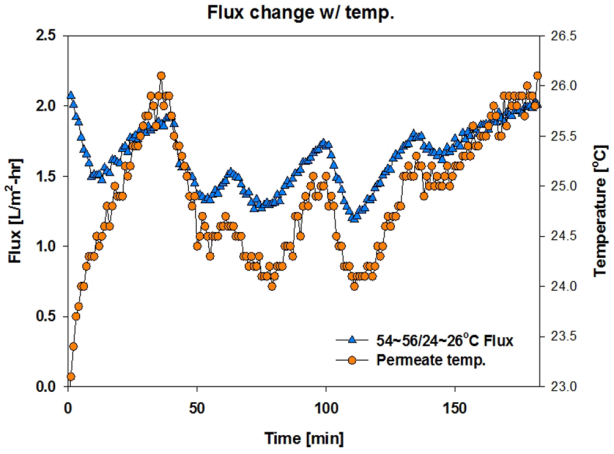


Fig. 4. Flux change with temperature.

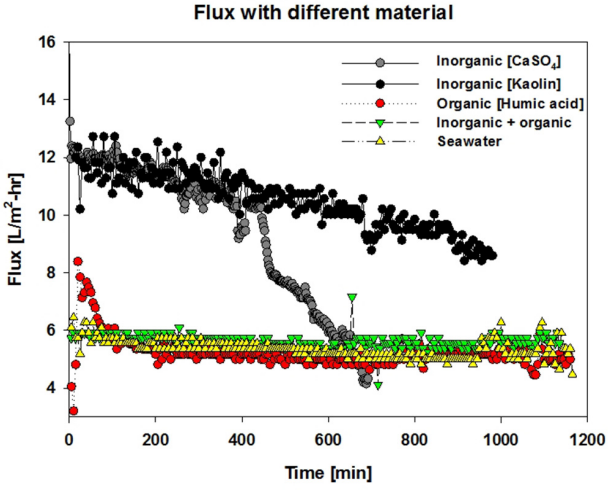


Fig. 5. Flux trend with different foulants

온도에 따른 민감도를 알아보기 위해 유입수 온도를 54~56°C까지 변동을 주면서 생산수 온도와 플럭스에 변화를 관찰하였다. 유입수 온도와 생산수의 온도차는 일정하게 약 30°C 차이로 운전하였다. Fig. 4와 같이 유입수 온도 변화에 따라 생산수 온도도 동시에 변동하면서 플럭스에 즉각적인 증감을 보였다. 또한 플럭스 변동은 생산수 온도보다 다소 적게 변함을 알 수 있어 민감도에 있어서는 생산수 온도보다 민감도가 적은 수준이었다. 이론상으로 동일한 30°C 차에 있어서 열 전도가 다르기 때문에 높은 온도에서 높은 플럭스가 나오는 것이다(Qtaishat et al., 2008).

3.2 막 막힘 영향

Fig. 5는 막 막힘 실험 결과이다. 막 막힘 현상을 알아보기 위해 해수 염도 35 g/L NaCl를 용해한 후 탁도물질 및 2가 이온의 영향을 보기 위해 카올린과 $CaSO_4$를 사용하였다. 카올린 실험 경우 초기의 12 LMH에서 시간이 지남에 따라 플럭스가 감소되는 것이 관찰되었고 이는 카올린이 점차적으로 고농도로 변해가면서 막 공극을 폐색했기 때문으로 판단된다. $CaSO_4$만 합성 해수에 넣은 경우 카올린 실험 결과와 비슷하게 12 LMH에서 시작하여 점차적으로 비슷하게 플럭스가 감소하다가 450분이 지나면서 급격히 떨어지는 현상을 보였다. 이는 어느 일정 농도 이상의 $CaSO_4$가 되었을 시 결정화가 급격히 진행되어 막을 폐색 시켰기 때문인 것으로 판단된다. $CaSO_4$는 해수가 농축됨에 따라 해수 내 무기물 중 두번째로 결정화되는 물질이며 온도가 높을수록 용해도가 떨어져 MD 공정의 스케일 인자로 알려져 있다(Raymond et al., 2013).

Fig. 6에 보이는 SEM 분석 결과 실제 카올린은 막 공극을 폐색시키는 것으로 보이며 $CaSO_4$는 결정화가 진행되어 막 표면에 결정들이 쌓여 있는 것을 관찰할 수 있었다. 유기물의 경우 평막의 유입수 부분의 막 표면에 케익층이 형성되어 대부분의 공극을 막은 것을 판단할 수 있었다. 나머지 부분에서는 케익층이 발견되지 않고 $CaSO_4$의 결정을 확인할 수 있었다.

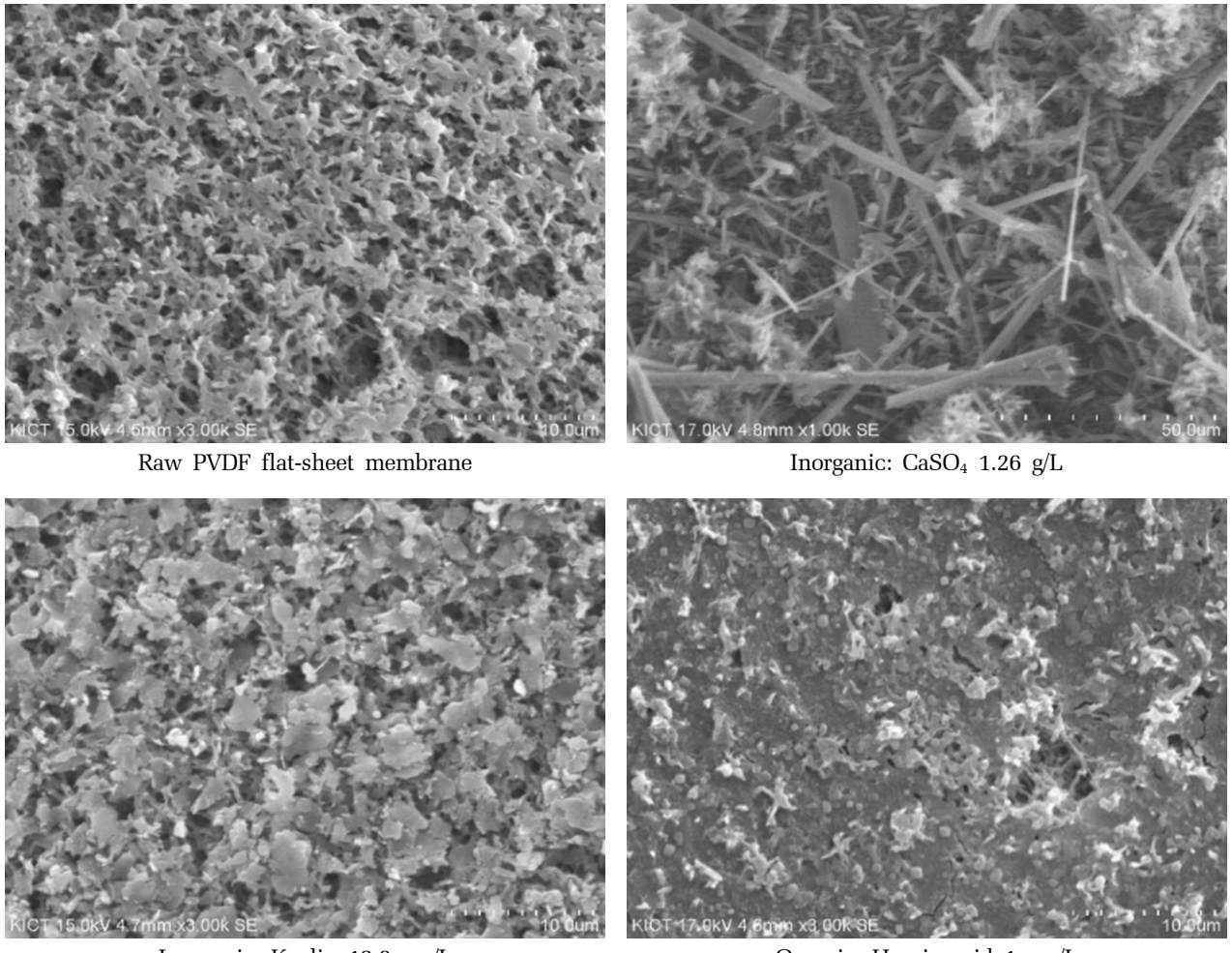
$CaSO_4$ 실험과 해수성상과 가장 비슷한 All(NaCl, Kaolin, $CaSO_4$ 및 Humic acid)의 실험을 비교해 보았을 때 초기 플럭스와 운전 현상도 다름을 알 수 있었다. 초기 All의 경우 약 5.8 LMH을 보였으며(Table 6) 한 사이클이 끝날 때까지 플럭스의 변화가 거의 없었

으며 유기물만 넣은 경우와 비슷한 경향을 보였고 $CaSO_4$만 첨가된 인공해수의 플럭스보다 낮기 때문에 만약 실험을 계속 진행해 VCF 값으로 환산한다면 비슷한 시기에 플럭스가 급감할 수 있지만 현재로서는 확인 가능하지 않다. 해수의 무기물이 결정화될 때 해수 내 유기물의 결정화 억제효과에 의해 무기물의 계면에너지가 낮아져 결정화 유도시간(Induction time)이 증가되고 결정형태도 깁스에너지가 낮은 불균일 결정화(Heterogeneous crystallization) 되어 균일 결정 상태(Homogeneous crystallization) 보다 용해도에 변화를 주었다(Efrem et al., 2010). 따라서 결정화에 유기물이 방해를 일으켜 결정화 되지 못함으로써 무기물 의한 막 오염보다는 유기물에 의해 막 표면에 케익층이 형성되어 증기 이동이 방해된 것으로 판단할 수 있다. Table 6의 플럭스를 보면 해수에 있어서도 유기물만 넣은 경우나 모든 물질을 넣은 경우와 비슷한 경향을 나타내 유기물의 영향이 가장 큰 것으로 판단되고 초기 플러스와 실험 종료 플럭스의 변화가 거의 없는 것으로 보아 초기 유기물의 케익층 형성이 빠르게 일어나는 것을 알 수 있었고, 이는 이전의 연구에서도 확인된 바 있다(Srisurichan et al., 2004).

Table 5. Flux at the beginning of the operation

Humic acid	Synthetic seawater (NaCl, Kaolin, $CaSO_4$, Humic acid)	Real seawater
5.2 LMH	5.8 LMH	5.4 LMH

Fig. 6과 Fig. 7에서 $CaSO_4$의 결정형태가 상이한 것을 볼 수 있다. $CaSO_4$는 섬유처럼 길게 자라나면서 결정화되는데 유기물에 의해 불균질 결정화되어 Fig. 7과 같이 다양한 형태로 결정화되었다(Takanori et al., 2015).



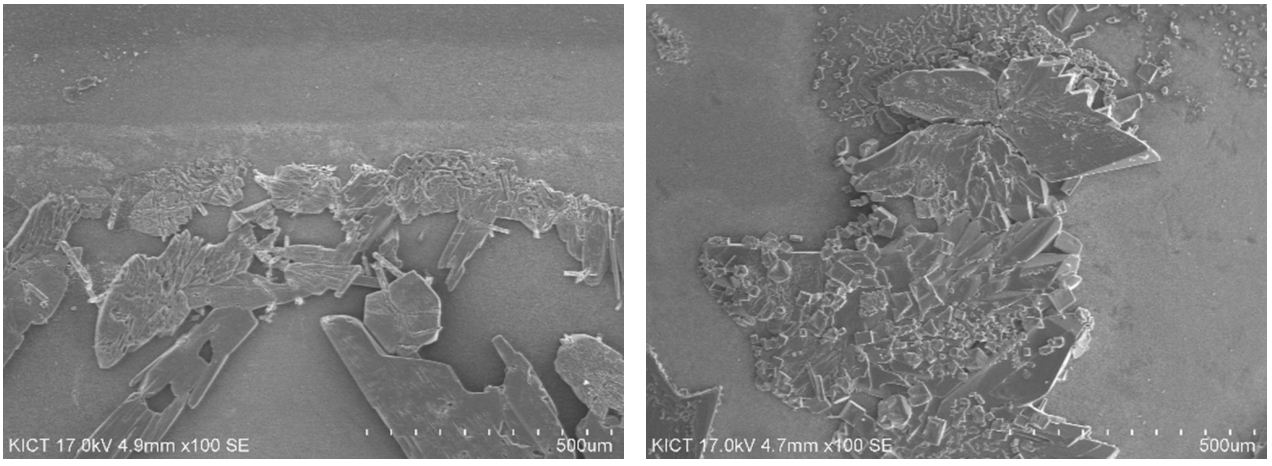
Raw PVDF flat-sheet membrane

Inorganic: $CaSO_4$ 1.26 g/L

Inorganic: Kaolin 12.8 mg/L

Organic: Humic acid 1 mg/L

Fig. 6. SEM of PVDF and PVDF with various foulants



Synthetic seawater　　Real seawater

Fig. 7. SEM images of synthetic and real seawater.

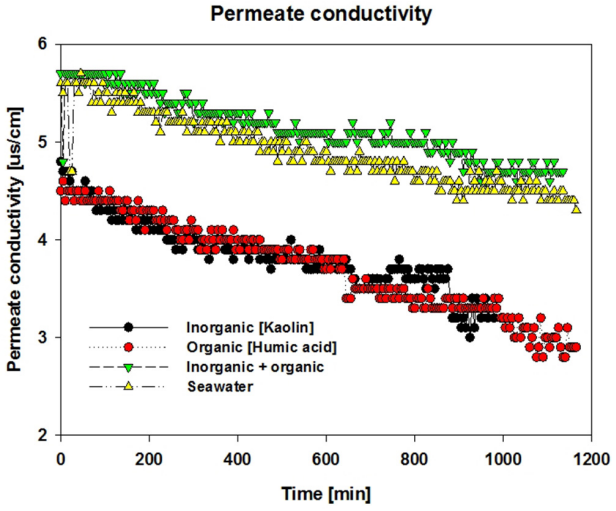


Fig. 8. Permeate conductivity trend

또한 유기물이 전체적으로 막 표면에 부착되고 그 위에서 표면결정들이 자라는 것을 볼 수 있어 MD공정의 플럭스 향상을 위해서는 유기물 제어가 필요하다고 판단된다.

본 MD 실험에서는 냉각수로 초순수를 순환시키고 증기를 응축시키며 실험을 진행하였는데 초기 초순수의 전기전도도 값이 매우 낮았음에도 불구하고 실험과정에서 지속적으로 떨어지는 것을 확인하였다(Fig. 8). RO 공정의 경우 초순수 적용분야에는 2단 공정을 적용하였지만 MD의 경우에는 생산수의 수질이 RO 2단 여과 생산수의 전기전도도 값보다 낮거나 비슷하다고 판단되기 때문에 MD의 생산수 수질은 단일 공정으로 초순수를 생산할 수 있어 강점이 있다고 사료된다.

4. 결　론

본 연구는 해수 중에 용해되어 있는 유·무기물질에 의한 막오염 특성 및 영향을 연구하였다. PE와 PVDF 재질의 중공사막에 대해서 합성해수 NaCl 35 g/L와 실해수의 성능을 각 온도별로 실험 비교하였다. 두 재질 모두 온도차가 클수록 높은 플럭스를 보였고 고온에서 PVDF보다 PE막에서 더 높은 플럭스를 보였고 이는 다른 연구에서도 확인된 결과이다(Min et al, 2015). 유기물이 포함된 실해수와 유기물이 포함되지 않은 합성해수를 비교한 실험 결과 실해수를 이용한 실험에서 두 막 모두 더 낮은 플럭스를보였고, 이는 무기물만이 막오염물질로 작용해 플럭스 차이가 크지 않아 유기물에 의한 막오염에 대한 영향을 확인할 수 있었다. 유·무기물의 영향을 확인하기 위해 무기물, 유기물, 유·무기물, 해수로 플럭스 변화추이를 확인하였고, 막오염에 있어서 무기물보다 유기물의 의한 막 막힘 현상이 심한 것을 확인하였다. 무기물의 경우 결정화에 따른 막 폐색과 급격한 플럭스 감소를 관찰할 수 있었고 유·무기물 실험의 경우 유기물이 무기물의 결정화를 방해하는 것을 볼 수 있었다. 막증류 실험 종료 후 오염된 멤브레인의 표면에 대한 주사 현미경 관찰(SEM)을 진행하였다. 이를 통해 운전조건별 생성된 막오염층의 성상이 달라짐과 무기물, 유기물, 무기물과 유기물, 해수의 막오염층을 확인하였다. 원수에 유기물이 포함되어 있는 경우에서 막표면의 성상은 무기물과 상이하였다. 생산수의 전기전도도 측정 결과 MD 생산수는 RO와 비교하여 강점이 있다고 판단할 수 있었다.

사 사

본 연구는 국토교통부 플랜트연구개발사업의 연구비지원(과제번호 15IFIP-B065893-03)에 의해 수행되었습니다.

References

Al-Karaghouli, A. and Kazmerski, L. L. (2013). Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 24, 343-356.

Desalination in History. (2005). Halcrow Water Services.

Efrem, C., Xiaosheng, J., Gianluca, D. P., Al, O. S., Enrica, F. and Enrico, D. (2010). Membrane distillation operated at high seawater concentration factors: Role of the membrane on $CaCO_3$ scaling in presence of humic acid, Journal of membrane science, 346, 263-269.

Elbourawi, M., Ding, Z., Ma, R. and Khayet, M. (2006). A framework for better understanding membrane distillation separation process, Journal of membrane science, 285, 4-29.

Godino, M. P., Peña, L., Rincón, C., and Mengual, J. I. (1997). Water production from brines by membrane distillation, Desalination, 108, 91-97.

Khayet, M., & Matsuura, T. (2011). Membrane Distillation: Principles and Applications: Elsevier.

Min, J. H., Park, M. S., and Kim, J. (2015). Measurement of liquid entry pressure of PE and PVDF hollow fiber membranes in membrane distillation process, Membrane Journal, 25, 216-222

Noreddine, G., Thomas, M. M., and Gary, L. A. (2013). Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenge for better water supply sustainability, Desalination, 309, 197-207.

Park, Y. S. (2013). Membrane fouling by inorganic salts in treatment of seawater reverse osmosis brine using membrane distillation, Master's Thesis, UST, Daejeon, South Korea.

Perez-Gonzaliz, A., Urtiage, A. M., Ibanez, R., and Ortiz, I. (2012). State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates, Water research, 46, 267-283.

Qtaishat, M., Matsuura, T., Kruczek B., and Khayet, M. (2008). Heat and mass transfer analysis in direct contact membrane distillation, Desalination, 219, 272-292.

Raymond, C., Jolanda, V. M., Mark, R., Alex, V. R. V. D., Jan, H. H., and Robin, V. L. (2013). Integrated membrane distillation-crystallization: Process design and cost estimations for seawater treatment and fluxes of single salt solutions, Desalination, 323, 8-16.

Roberts, D. A., Johnston, E. L., Knott, N. (2010). Impacts of desalination plant discharges on the marine environment: A critical review of published studies, Water research, 44, 5117-5128.

Srisurichan, S., Jiraratananon, R., and Fane, A. G. (2004). Humic acid fouling in the membrane distillation process, Desalination, 174, 63-72.

Takanori, F., Shuta, T., Keiko, N., and Chitoshi, Y. (2015), Synthesis, crystal structure, and thermal properties of $CaSO_4 \cdot H_2O$ single crystals, International journal of chemistry, 7, 12-20.