

직접접촉식 막증발법에서의 막 젖음 현상에 관한 연구

신용현* · 구재욱* · 한지희* · 이상호*†

The Study of Wetting in Direct Contact Membrane Distillation

Yonghyun Shin*, Jaewuk Koo*, Jihee Han*, Sangho Lee*†

Key Words : Membrane distillation(막증발법), Wetting(막젖음), Liquid entry pressure (액체 투과 압력)

ABSTRACT

Membrane distillation (MD) is a thermal driven separation process in which separation a hydrophobic membrane is a barrier for the liquid phase, letting the vapor phase pass through the membrane pores. Therefore, a porous and hydrophobic membrane should be used in membrane distillation. MD cannot work if water penetrates into the pores of the membrane (membrane wetting). Accordingly, it is necessary to prevent wetting of MD membranes and to remove water inside the pores of the wetted membranes if possible. In this context, our study aimed to develop methods to recover wetted membranes in MD processes. Poly-vinylidene fluoride (PVDF) membranes were used in this study. A laboratory-scale direct contact MD (DCMD) system was used to examine the effect of operating parameters on wetting. For dewetting the wetted membranes, specific techniques including the use of high temperature air were applied. The performances of the membranes before and after dewetting were compared in terms of flux, salt rejection and liquid entry pressure(LEP). The surface morphology of dewetted membrane was confirmed by scanning electron microscope (SEM).

1. 서 론

해수담수화 공정으로 증발법, 전기투석법, 역삼투법(Reverse osmosis: RO) 등이 많이 사용되고 있고, 특히 역삼투법이 많이 연구되고, 운전 중에 있다. 하지만 증발법은 해수를 끓는점 이상으로 열을 가해야하기 때문에 석유, 석탄과 같은 화학에너지 자원이 풍부한 국가에서 많이 사용되고 있다.^(1,2) 이로 인해 점차적으로 에너지 소비량이 적은 역삼투법이 중점적으로 연구되고, 또 운전중에 있다. 역삼투법은 전처리 후 고압펌프를 이용하여 유입수에 삼투압 이상의 압력을 가하여 담수를 얻어 내는 공정으로써 소비동력이 크고 친수성 막을 사용해야 하기 때문에 부유입자 및 유기물에 의해 쉽게 막이 오염된다는 단점이 있다.^(3,4) 하지만 막증발 공정은 60~80°C 사이의 뜨거운 해수와 상온의 처리수 사이에 발생하는 증기압의 차이를 구동력으로하여 소수성의 다공성 막을 증기가 투과하여 담수를 얻어내는 공정으로써 전처리를 필

요로 하지 않고 운전을 할 수 있기 때문에 부지면적을 줄일 수 있고 기존의 해수담수화 공정에 비해 낮은 에너지로 운전된다.⁽⁵⁾ 또한 소수성막을 이용해야 하기 때문에 유기물질과 부유입자에 의한 막오염 현상 또한 적게 발생한다는 장점이 있다.

막 증류법에는 직접접촉식 막증발법(Direct contact membrane distillation:DCMD), 공기층 전달식 막증발법(Air gap membrane distillation:AGMD), 진공식 막 증류법(Vacuum membrane distillation:VMD), 동반 기체식 막 증발법(Sweep gas membrane distillation:SGMD)이 사용되고 있다. 다음과 같은 공정중 DCMD 공정이 분리막 표면에서 응축과 증발 현상이 동시에 발생하기 때문에 물의 투과율이 좋고 다른 공정에 비해 단순하다.⁽⁵⁻⁷⁾

하지만 막 양단에 해수와 담수가 직접적으로 접촉하고 있는 상태에서 선택적으로 증기만 투과해야 초순수만 얻을 수 있지만 분리막에 액체 투과 압력(Liquid entry pressure)

* 국민대학교 건설시스템공학과 (Department of Civil and Environmental Engineering, Kookmin Univ.)

† 교신저자(Corresponding Author), E-mail : sanghlee@kookmin.ac.kr

이상의 압력이 가해지면 분리막의 공극 내부로 염분을 포함한 해수가 투과하게 되어 처리수질의 심각한 악화를 초래한다. LEP는 막의 접촉각, 표면장력, 공극 크기 등에 의해 결정되고 이는 많은 연구들을 통해 증명되었다.

또한 LEP 이상의 압력으로 인해 막젖음 (Wetting) 현상이 발생한 분리막은 공극 내부에 물이 차게 되고 이를 완전히 말리기 위해선 상온에서 24시간 이상 건조시켜야 성능을 회복하게 되는 단점이 있다.

본 연구에서는 이러한 막의 젖음 현상을 파악하고 보다 효과적인 방법으로 성능을 회복시키는 방법에 대해 실험하였다. 젖음 현상이 발생한 막의 성능회복을 알아보기 위해 LEP와 투과도, 염제거율을 살펴보고 분리막의 표면을 Scanning electron microscope (SEM)을 통해 분석하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료 선정

2.1.1. 분리막 선정

DCMD 공정에서는 소수성이 강한 PTFE, PVDF, PP 등의 재질의 공극크기 0.1~1.0 μ m의 분리막을 사용한다. 본 연구에서 분리막은 소수성이고 다공성인 정밀여과용 분리막인 Poly-vinylidene fluorid (PVDF, Millipore) 재질의 막을 사용하였다. 선택한 막의 공극 크기는 0.22 μ m이고 두께 125 μ m, 공극률 75%의 분리막을 사용하였다.

2.1.2. Wetting, Dewetting 방법

분리막을 전체적으로 wetting 시키기 위해 그림 1과 같이 물보다 표면장력이 낮은 에탄올에 5분간 침지시켜 분리막의 공극 내부를 에탄올로 치환시키고, 그 후 흐르는 물에 막 표면을 충분히 씻어내고 증류수에 2시간 이상 침지시켜 공극을 다시 물로 치환시킨다. 이 과정을 통해 분리막은 wetting 되게 된다.

Wetting 된 막은 통상적으로 상온에서 24시간 동안 건조시키면 막 성능을 회복할 수 있지만, 본 연구에선 보다 효과적인 de-wetting 방법에 대해 연구하였다.

본 연구에서의 Dewetting 방법은 열풍기와 진공펌프를 이용하여 고온의 공기를 단시간동안 공극 내부에 주입하는 방법으로 표 1에 나타냈다. 표 1에서 보이는 바와 같이 공기의 온도는 50, 60, 70 $^{\circ}$ C로 하였고, 공기유량은 240 mL/min으로 주입하였다. 또한 주입시간을 5, 10, 20분으로 다르게 실험하여 최적의 dewetting 방법을 강구하였다.

다음과 같은 방법으로 분리막을 Dewetting 시킨 후 LEP를

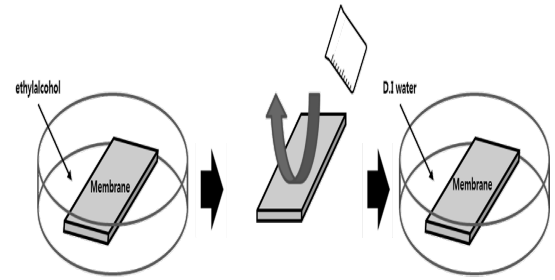


Fig. 1 wetting method

Table 1 Dewetting condition

Dewetting 조건	
공기 온도	50, 60, 70 $^{\circ}$ C
공기 유량	240 mL/min
공기 주입 시간	5, 10, 20 min

측정하였고 DCMD 공정으로 투수율과 염제거율을 확인하였다.

2.1.3. LEP 측정 방법

Liquid entry pressure (LEP)는 물이 분리막을 투과할 수 있는 최소의 압력으로써 다음과 같은 식으로 계산된다.

$$LEP = \frac{-2B\gamma\cos(\theta)}{r_{max}}$$

여기서 B는 분리막의 형상계수, γ 는 액체의 표면장력이고 θ 는 분리막과 액체사이의 접촉각이다. 또한 r 는 분리막의 공극 크기로 r_{max} 는 최대 공극의 크기이다. 식에서와 같이 분리막의 소수성도가 높을수록 LEP가 커지고 최대 공극크기가 클수록 LEP는 작아지는 것을 알 수 있다.⁽⁸⁻¹⁰⁾

실제로 DCMD 공정에서 LEP이상의 압력이 막에 직접적으로 가해지진 않지만, 유입수의 성상과 막의 표면변화에 의해 LEP값이 낮아지면서 wetting현상이 발생하게 된다. 또한 LEP값은 운전 시에 wetting현상이 발생 할 수 있는 위험도를 측정하는 방법이기도 하다.

본 논문에서는 LEP를 측정하는 장치를 그림 2와 같이 제작하여 3.5 wt% NaCl 수용액과 dewetting 전 후의 분리막의 LEP를 측정하여 dewetting 조건에 따른 LEP의 변화를 살펴보았다.

LEP의 측정장치는 질소가스를 이용하여 용액에 압력을 가하는 방법으로 분리막 표면에 액체가 투과되는 순간의 압력을 측정하였고, 각각 분리막 당 세 번씩 측정하여 이의 평균값을 LEP값으로 하였다.

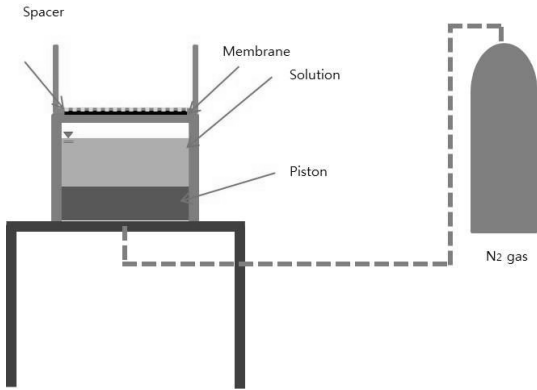


Fig. 2 LEP measurement schematic diagram

2.1.4. 직접접촉식 막증발법(DCMD) 실험 방법

Dewetting 전, 후 분리막의 투수도와 염제거율 성능을 DCMD 공정을 이용하여 분석하였다. DCMD 실험조건은 다음 표2과 같고, 그림3은 DCMD 실험 장치의 모식도 이다.

유입수는 해수와 같은 농도인 3.5 wt% NaCl 수용액을 사용하였고 유량 및 온도 조건은 일반적으로 운전되는 DCMD 운전조건을 선택하였다.

2.1.5. 분리막 표면 분석

고온의 공기를 주입한 dewetting 한 결과 wetting전의 분리막과 비교해 높은 투수율을 보였다. 이는 dewetting 과정

Table 2 DCMD operating condition

DCMD(Direct Contact Membrane Distillation)	
유입수	3.5wt% NaCl solution
유효 막면적	3.14cm ²
유량	유입수 : 0.6 L/min 처리수 : 0.4 L/min
온도	유입수 : 60℃ 처리수 : 20℃

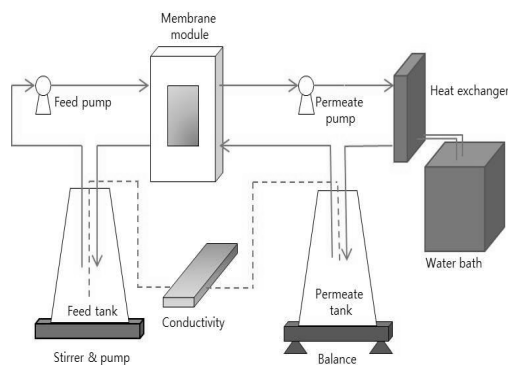


Fig. 3 DCMD process schematic diagram

에서 분리막 표면이 변화하여 나타난 결과이고 Scanning electron microscope (SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. LEP 측정

실험실에서 직접 제작한 LEP 측정장치를 이용하여 Dewetting한 분리막의 LEP를 측정하였다. 정확한 실험을 위해 각각의 조건에서 세 번씩 측정하여 이를 평균하였다. 대부분의 결과는 작은 오차범위 내에서 측정 됐다.

실험 결과 표 3에서 보이는 바와 같이 wetting 전의 분리막은 평균 2.37 bar로 측정 되었고 dewetting 후의 분리막의 결과에서 50℃ 공기를 이용해 5분 동안 건조시킨 분리막에서의 0.46bar를 제외하고 모두 2.35~2.44 bar로 wetting 전의 분리막의 LEP를 회복하는 것을 알 수 있었다.

하지만 표 3과 그림 4-(a),(b),(c)를 보면 60,70℃ 공기를 이용한 결과에서 dewetting 시간이 20분일 때 LEP가 wetting 전 분리막의 측정값에 비해 낮아지는 현상이 발생한다. 이는 고온의 공기가 일정시간 이상 주입됨에 따라 분리막의 표면에 변화가 발생된 것으로 추정되고 이는 DCMD test와 SEM을 통하여 분석하였다.

3.2. DCMD 실험결과

실험실 규모의 DCMD 실험장치를 이용해서 wetting 전의 상용막과 dewetting 후의 분리막의 Flux와 염제거율을 확인하였다.

실험결과 LEP 측정값과 같이 50℃의 공기로 5분간 건조한 방법을 제외하고 모두 wetting 전의 성능을 보였다. 또한 분리막 성능이 회복된 dewetting 실험결과에서 평균 Flux 17.6kg/m²*hr와 유사한 Flux를 보였고 염제거율 또한 99.9%로 측정되었다.

Table 3 LEP measurement value

Dewetting	1	2	3	Avg(bar)
Control	2.36	2.39	2.37	2.37
50℃ - 5min	0.45	0.51	0.47	0.46
- 10min	2.37	2.35	2.36	2.36
- 20min	2.39	2.38	2.39	2.39
60℃ - 5min	2.34	2.35	2.35	2.35
- 10min	2.40	2.41	2.41	2.41
- 20min	2.39	2.40	2.38	2.39
70℃ - 5min	2.38	2.36	2.35	2.36
- 10min	2.43	2.45	2.45	2.44
- 20min	2.36	2.35	2.34	2.35

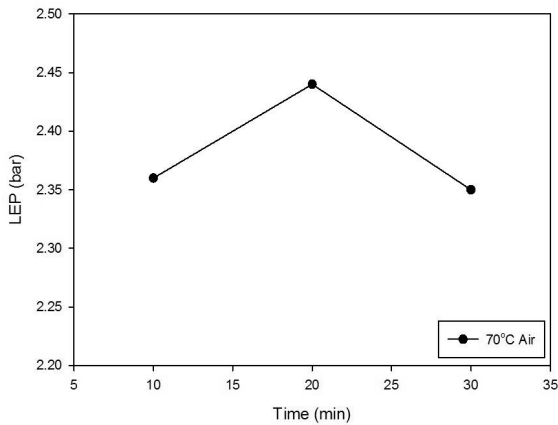
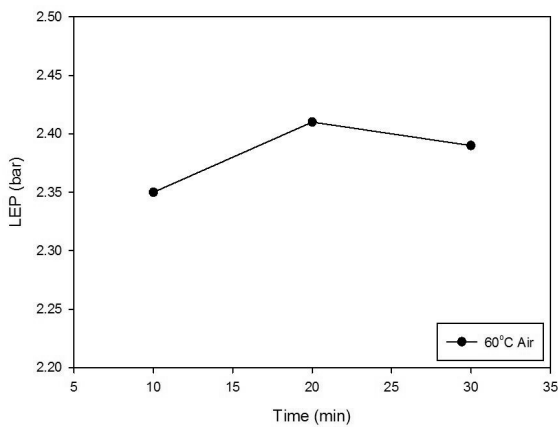
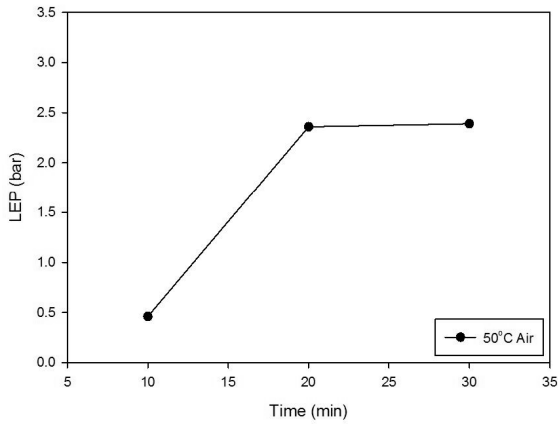


Fig. 4-(a),(b),(c) LEP measurement value graph

실험에서 Flux는 3시간동안 운전 후의 평균 Flux를 기준으로 측정하였다. 그림 5는 dewetting 온도 조건별로 건조 시간에 따른 분리막의 flux 변화를 나타낸 그래프이다.

그림 5에서 50, 60, 70°C의 공기를 이용하여 dewetting 하였을 때, dewetting 시간이 길어질수록 높은 플럭스를 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 50, 60°C특히 70°C의 공기로 20분간 건조한 분리막은 상용막에 비해 약 4kg/m²*hr 정도 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이는 LEP 측정값과 비교

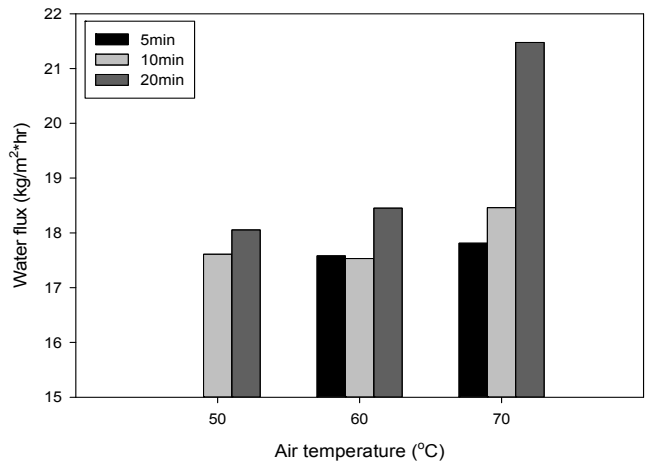


Fig. 5 Water flux of dewetted membrane

해 보았을 때, 고온의 공기에 노출되는 시간이 많을수록 LEP 값이 작아지는 경향을 보였고, 또 flux가 증가 한 것으로 보아 고온의 공기를 이용한 dewetting 시에 분리막의 표면이 변화하는 것으로 추정할 수 있다.

3.3. 표면 분석

분리막 표면의 변화를 알아보기 위해 Scanning electron microscope (SEM)을 통하여 분석하였다. 그림 6의 (a),(b), (c)는 각각 PVDF 0.22um 상용막, 50°C-20min, 70°C-20min의 결과이다. 그림 6에서와 같이 고온의 공기에 비교적 장시간동안 노출된 결과 분리막 표면의 형태가 변하는 것을 알 수 있고 이는 LEP 측정값과 Flux 결과를 비교해 보았을 때, 분리막의 공극 크기가 커졌기 때문에 LEP값이 wetting 전의 분리막보다 크게 특정되고 flux가 증가하는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구를 통하여 다음과 결론을 도출할 수 있다.

LEP 측정은 분리막의 dewetting 여부를 쉽게 알 수 있는 방법이고, 이를 통해 분리막의 거동을 대략적으로 예측할 수 있다. LEP 측정값이 상용막에 비해 약간 작아진 것은 고온의 공기에 노출되면서 분리막 표면의 형상이 달라진 것을 알 수 있다.

이러한 결과들을 통해 가장 이상적인 dewetting 방법은 막표면의 변화가 발생하지 않고, dewetting 후에도 Flux 및 염제거율을 회복할 수 있는 60°C의 공기로 5~10분간 건조하는 방법이고, 이는 상온에서 24시간 이상 방치하여 건조하는 방법에 비해 시간을 절감 할 수 있다.

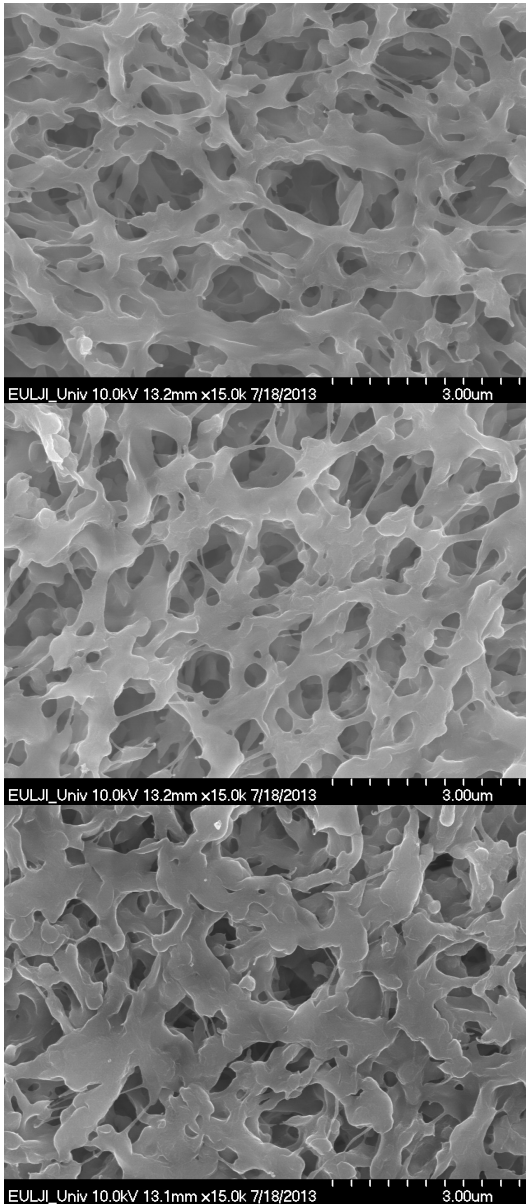


Fig. 6-(a),(b),(c) Scanning electron microscope (SEM) image of dewetted membrane
 (a) PVDF 0.22μm membrane, (b) dewetted membrane @ 50°C-20min, (c) dewetted membrane @ 70°C-20min

후 기

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

REFERENCES

- (1) M. P.Godino, L.Peña, C.Rincón and J.I.Mengual “Water production from brines by membrane distillation”, *Desalination*,108,91-97(1997)
- (2) Escobar,I.C.,and Shafter,A.I.(Eds.), “Sustainable Water for the Future : Water Recycling versus Desalination”, *Sustainability Science and Engineering*,2, 416(2010).
- (3) Curcio, E., and Drioli, E., “Membrane Distillation and Related Operations-A Review. Separation and Purification Reviews”, 34(1),35-86 (2005).
- (4) Kalmykov, G. P., 2000, Critical Speed of Shaft/ Stress Analysis of Pumps and Turbine (2D/3D), KeRC Report Contract No. HYSA-99-S001 Annex IV (1) Design, Manufacturing and Test of TPU.
- (5) Kevin W, Lawsons and Douglas R, Lloyd,“Membrane distillation”, *Journal of Membrane Science*,124,1-25(1997).
- (6) K.Sakai, T.K.Ano and T.Murai et al.,Effect of temperature polarization on water vapor permeability for blood in membrane distillation, *Chem.Eng.Jpn.*38(1988)833
- (7) Y.Fujii, S.Kigoshi, H.Iwatani and M.Aoyama, Selectivity and characteristics of direct contact membrane distillation type experiments.I. Permeability and selectivity through dried hydrophobic fine porous membranes, *J.Membr.Sci.* 72(1992)53 - 72
- (8) K.W.Lawson, D.R.Lloyd, Membrane distillation, *J.Membr. Sci.* 124(1997) 1 - 25.
- (9) Z.D.Hendren, J.Brant, M.R.Wiesner, Surface modification of nanostructured ceramic membranes for direct contact membrane distillation, *J.Membr.Sci.* 331 (2009)1 - 10.
- (10) Rasha B.Saffarin, Hassan A.Arafat, Effect of temperature-dependent microstructure evolution on pore wetting in PTFE membranes under membrane distillation conditions, *Journal of Membrane Science* 429 (2013)282 - 294