

막중류 공정에서 소수성 막의 특성이 투과플럭스와 한계조업온도에 미치는 영향

이철행 · 홍원희[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1998년 5월 14일 접수, 1998년 9월 3일 채택)

The Influence of Characteristics of Hydrophobic Membrane on Flux and Upper Limit of Operating Temperature in Membrane Distillation Process

Chul Haeng Lee and Won Hi Hong[†]

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology(KAIST),
373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701, Korea
(Received 14 May 1998; accepted 3 September 1998)

요 약

본 연구에서는 공급부와 응축부의 온도변화 및 막의 특성에 따른 플럭스의 변화와 투과액의 전도도를 측정하여 막중류 공정의 전반적인 분리성능을 조사하였다. 공급액의 초기 조성은 3.5 wt% NaCl 수용액을 사용하였으며 미세기공의 소수성막을 사용하였다. 조업온도 및 공급액의 조성변화에 무관하게 100 % 가까운 배제율을 보였다. 막의 기공의 크기 및 표면 에너지는 한계조업온도(즉, 조업온도의 상한값)와 반비례한다. 투과플럭스나 투과액의 조성은 막의 재질 및 기공의 크기에 무관하다. 막하부의 공기층의 두께는 에너지 사용의 효율을 높이나 물질전달저항을 증가시키는 원인이 된다.

Abstract—The effects of operating temperature and characteristics of membranes on the flux and the conductivity of permeate in membrane distillation were investigated. 3.5 wt% NaCl aqueous solution was used as a feed and hydrophobic microporous membranes were used. In spite of the variation of operating conditions, the NaCl was almost rejected. Both the pore size and the surface energy of membrane were inversely proportional to the range of operating conditions(i.e. upper limit of operating temperature). Both the flux and the permeate concentration were not affected by polymeric material and pore size of membranes. Although the air gap on the permeate side increases the efficiency of heat utilization, however, the mass transfer resistance also increases.

Key words: Membrane Distillation, Pore Size, Surface Energy, Air Gap, Conductivity, Flux, Operating Temperature

1. 서 론

대부분의 막분리공정은 증온공정으로 막의 상부와 하부의 농도, 압력 또는 전기적인 차이를 구동력으로 하여 분리가 이루어진다. 현재 수처리 공정에 이용되고 있는 분리막의 기술에는 한외여과, 역삼투 등이 주공정으로 사용되고 있으며, 이 공정에서 압력차에 의해 투과되는 물은 확산, 수착 또는 점성 흐름의 형태로 막을 선택적으로 통과하게 된다. 이때 친수성의 막을 사용하여 투과물의 수착과 동시에 확산을 일으켜 분리효율을 증대시킨다. 또 정밀여과와 같이 입자의 크기와 기공의 크기에 따라 분리하는 경우에는 소수성 막을 사용하여 분리 효율을 증대시킬 수 있다. Polytetrafluoroethylene(PTFE), polyvinylidene fluoride(PVdF), polypropylene(PP) 등은 소수성이며 내구성 및 내화특성이 우수하여 이 목적으로 사용된다. 소수성막을 사용하는 이유는 막의 기공입구에 물의 젖음 현상을 줄임으로서 미세 입자들의 기공막음 현상을 감소시킬 수 있다. 또한 물과 반발하면서

막표면의 오염도를 줄일 수 있다[1].

막중류는 역삼투와 달리 소수성 고분자를 분리막으로 이용한다. 평균기공은 0.1-0.5 μm , 두께는 100 μm 내외인 정밀여과 수준의 막이 사용된다[2]. 수용액이 소수성막을 거치면 액상의 비휘발성 용매 또는 용질은 막표면에서 반발되고 막의 기공입구에서 증발되는 증기 상만이 기공안에서 확산하여 투과되고 막하부에서 응축된다. 이때의 추진 구동력은 온도차이며 동시에 증기압 차가 수반되어 상분리를 촉진시킨다. 그래서 중류보다 낮은 온도와 역삼투보다 낮은 압력의 조건에서 운전된다. 막중류는 열병합 발전소에서 냉각수의 제조에 적용될 수 있으며 모든 화학공정에서 발생하는 폐열을 이용하여 폐수처리와 보일러 공급수의 탈염, 미량의 휘발성 유기물질의 제거 등에 효과적으로 응용될 수 있다[3-5]. 특히 일조량이 많은 지역에서는 태양열을 이용한 막중류에 의한 해수담수화가 가능하다. 막중류에서 쓰이는 막재질이 소수성이므로 역삼투에서 쓰이는 친수성막과는 달리 공정수의 영향을 덜 받아 오염 발생이 감소된다. 이는 전처리공정이 필수적인 수처리 공정에서 전처리 과정을 간소화시킬 수 있다. 막의 형태와 종류에 영향을 받지만, 높은 공급액의 조성 영역에서는

[†]E-mail: whhong@hanbit.kaist.ac.kr

역삼투에 비해 높은 플럭스와 배제율을 보이고 있으며 막의 하부를 감압할 경우 플럭스를 더욱 증가시킬 수 있다고 보고되고 있다[6].

일반적인 막증류 공정의 형태는 막하부에서 발생된 투과액을 처리하는 방법에 따라 다음과 같이 네 종류로 분류된다[2]. 첫째로 막의 하부의 응축수가 막과 직접적으로 접촉하는 방식(Direct Contact Membrane Distillation; DCMD), 둘째 막하부의 표면과 응축표면이 공기 확산층으로 분리된 방식(Air Gap MD; AGMD), 셋째 막으로 투과된 증기상을 sweeping 기체를 이용해 처리하는 방식(Sweeping Gas MD), 마지막으로 막의 하부를 감압하는 방식(Vacuum MD; VMD)이 있다. DCMD방식은 가장 간단한 장비만을 필요로 하며 탈염공정과 수용액의 농축에 주로 사용된다. SGMD나 VMD는 높은 투과 플럭스를 얻을 수 있으며 미량으로 용해되어 있는 휘발성 유기 오염물질의 처리에 적용된다. AGMD의 경우 다른 방식으로 전환이 용이하며 막증류 공정에서의 기초자료를 얻는데 유용한 방식이다.

일반적으로 막증류 공정에서의 주된 막의 역할은 기액접촉을 안정적으로 시키는데 있다. 막상부의 기공입구에서의 안정된 기액접촉은 투과액의 낮은 전기전도도(즉, 낮은 NaCl의 농도)를 유지하는데 필수적이다. 기액계면의 형성은 막과 액체와의 친화도를 감소시킴으로 용이해진다. 따라서 막의 재질과 기공의 크기가 분리성능에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 고찰하는 것이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 공급액의 온도 및 조성변화를 통해 투과플럭스와 투과액의 전기전도도를 측정하였다. 공급액의 온도가 변할 때 막의 재질 및 기공의 크기가 투과플럭스와 투과액의 전기전도도에 미치는 영향을 고찰하였다. 실험에서는 대표적인 소수성 고분자 재질인 PTFE, PVdF, PP 막을 사용하였으며 AGMD형태를 선택하여 air gap 크기가 투과플럭스에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2-1. 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 두

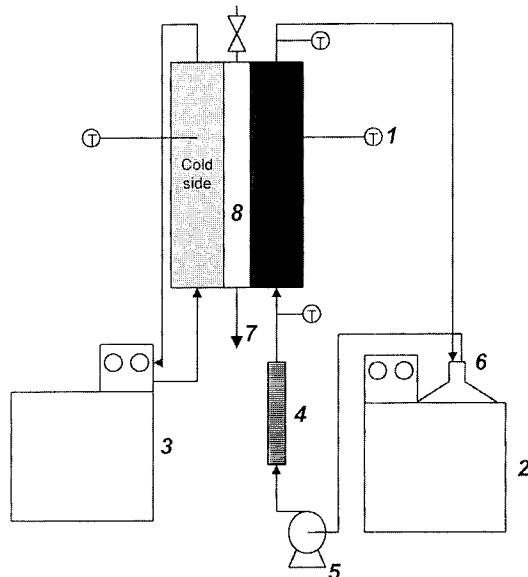


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|-----------------|--------------------|
| 1. Thermocouple | 5. Pump |
| 2. Water bath | 6. Feed tank |
| 3. Circulator | 7. Permeate outlet |
| 4. Flowmeter | 8. Air gap |

Table 1. Characteristics of the membranes used

Membrane	Pore size(μm)	Porosity	Thickness(μm)
Polytetrafluoroethylene	0.2	0.67	100
	0.5	0.73	120
Polyvinylidene fluoride	0.22	0.60	100
	0.45	0.65	100
Polypropylene	0.2	0.63	120
	0.4	0.68	100

개의 항온조를 사용하여 공급부와 응축부의 온도를 조절하였다. 온도는 공급액의 출입부와 공급부 내부 및 응축수를 직접 측정하였다. 모듈은 원판형으로 사용한 막의 재원은 Table 1에 나타내었다. 공급액과 접촉하는 막의 유효면적은 78.5 cm^2 이며 air gap의 크기를 조절할 수 있도록 간격판의 두께를 여러 종류로 제작하여 사용하였다.

2-2. 재료 및 실험조건

본 실험에 사용된 NaCl(Aldrich사)은 순도 98%이며 탈이온수(de-ionized water)를 사용하였다. 초기 공급액의 양은 1.5 L였다. 조업변수로는 공급부와 응축부의 온도, 공급액의 조성을 변화시키고 모듈 내의 air gap의 크기와 막의 재질을 변화시켜 가며 실험하였다. 사용된 막은 Millipore사에서 구입한 제품으로 재질은 정밀여과 수준의 PTFE, PVdF, PP막을 사용하였다. 기공의 크기에 대한 영향을 관찰하기 위해 각각의 막의 재질에 대해 두 종류의 기공을 사용하였다. Table 1에 표시한 기공의 크기와 막의 두께는 제조사로부터 얻은 자료에 의한 것이며 막의 기공도는 mercury porosimeter(micromeritics auto pore III)를 이용하여 직접 측정하여 평균값을 나타내었다.

실험시작전에 건조공기를 air gap에 공급하여 공기 중의 수분을 제거한다. 공급부와 응축부의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 1시간 동안 공급액과 응축수를 순환시킨 후 30분마다 응축되어 나오는 응축량을 측정하였다. 일정한 값이 나올 때까지 반복하여 무게와 조성을 측정한 뒤 다시 공급탱크에 섞어서 조성의 변화를 최소화했다. 공급액의 온도는 $30\text{--}90^\circ\text{C}$ 에서 조업하였으며 응축수의 온도는 $4\text{--}14^\circ\text{C}$ 까지 변화를 주어 실험하였다. 공급액의 흐름에서 펄스의 영향을 최소화하기 위해 기어펌프(Scherzinger)를 사용하였다. 투과액의 전도도는 conductivity meter(Orion model 162)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 공급부의 온도 및 조성에 의한 효과

막증류에 있어서 공급부와 응축부의 온도차이는 물질전달을 일으키는 구동력으로 작용하게 된다. Fig. 2에 나타난 것처럼 응축부의 온도(T_c)를 일정하게 고정시켜 놓고 공급부의 온도를 증가시키면 공급부의 증기압의 증가로 플럭스가 증가하게 된다. 반대의 경우 즉 공급부의 온도를 일정하게 하고 응축부의 온도를 낮게 하는 경우도 플럭스의 증가를 볼 수 있으나 응축부의 온도를 낮추는 것보다 공급부의 온도를 높이는 것이 플럭스의 증가에 유리하게 작용한다. 또한 실제 공정에서도 공장의 폐열을 사용하여 공급부의 온도를 증가하는 것이 응축부의 온도를 낮추는 것보다 에너지 소모 측면에서 유리하다.

공급부와 응축부의 온도차이가 투과물의 조성에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 막분리공정은 플럭스와 선택도는 반비례하는 경우가 많은데 막증류의 경우 구동력의 증가에 따른 플럭스의 증가에도 불구하고 일정한 전도도(약 $2\mu\text{S/cm}$)를 나타냄을 알 수 있다. 막의 기공안으로 증기상만이 확산 투과되어 낮은 전도도를 나타낸다. 일반적으로 낮은 농도 영역에서는 전도도와 NaCl의

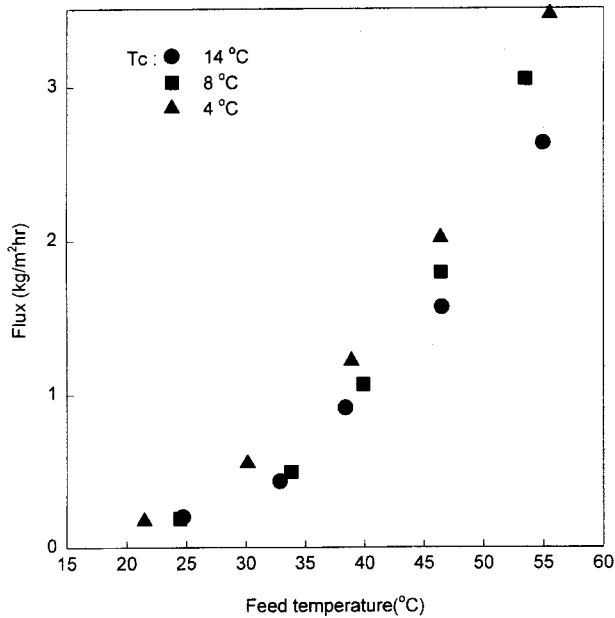


Fig. 2. Increment of flux as a function of feed temperature with varying cooling water temperature (0.2 μ m PTFE, air gap size 7 mm, 3.5 % NaCl).

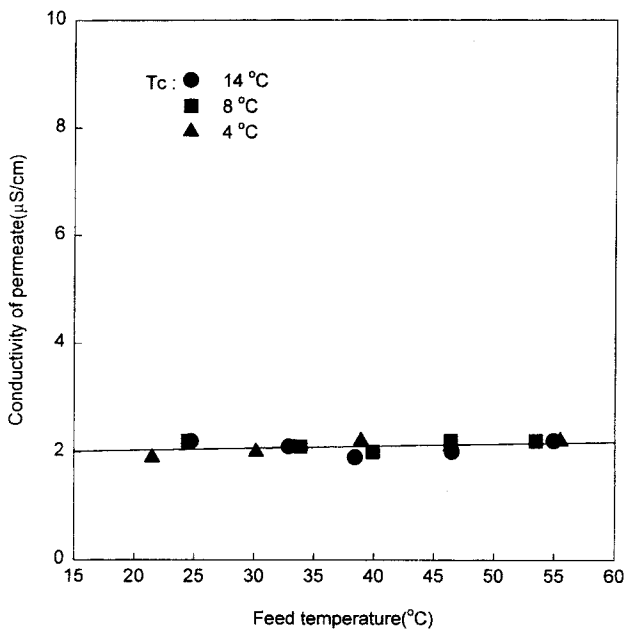


Fig. 3. Influence of feed and cooling water temperature on conductivity of permeate (0.2 μ m PTFE, air gap size 7 mm, 3.5 wt% NaCl).

농도는 비례하게 된다. 전도도 2 μ S/cm은 탈이온수에 해당하는 값으로 매우 순수한 물이 얻어짐을 알 수가 있다. 해수의 전도도는 약 $2 \times 10^4 \mu$ S/cm이다.

막증류의 경우 Fig. 4에 나타낸 것처럼 공급액의 조성하고 온도에 무관하게 일정한 전도도를 나타내고 있다. 반면에 플렉스의 경우 막상부의 기공입구에서 용질의 농도증가에 의한 농도분극현상, 기공막힘현상 그리고 이온과 물분자간의 하이드레이트(hydrate)[7]의 형성으로 약 10 wt% 이상에서는 감소하는 현상이 나타나게 된다. 역삼투공정의 경우 공급액의 조성에 따라 투과액의 조성이 비례한다[8]. 또

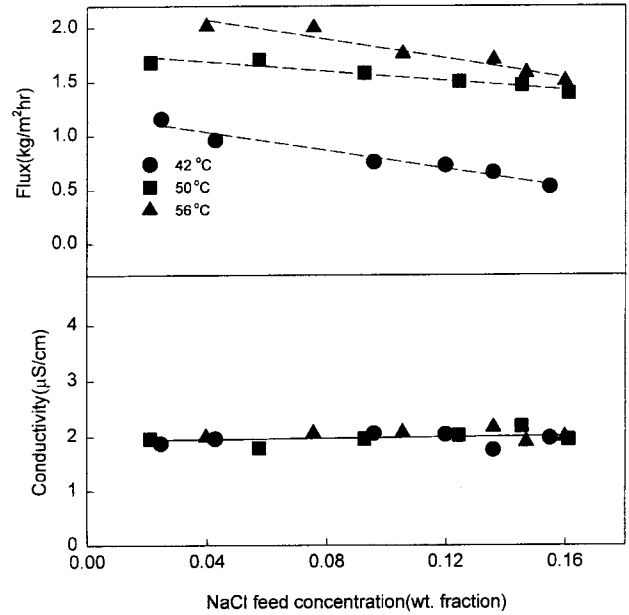


Fig. 4. Feed concentration dependence of flux and conductivity with varying feed temperature (0.2 μ m PTFE, air gap size 11 mm, T_c 4 °C).

Table 2. Surface energies of some polymers

Polymer	Surface energy (10^3 N/m)
Polytetrafluoroethylene	19.1
Polyvinylidene fluoride	30.3
Polypropylene	30.0
Polystyrene	42.0

한 공급액의 조성이 증가되면 막에 걸리는 삼투압의 증가로 플렉스를 유지하기 위한 에너지 소모가 증가된다.

3-2. 막의 성질에 따른 효과

공정에 크게 영향을 미치는 막의 특성으로는 접촉각의 함수인 표면에너지, 기공의 크기 그리고 기공도이다. 막증류의 특성상 막표면에서 젖음현상이 발생하는 것을 최소화해야 한다. 막의 젖음현상의 정도는 접촉각을 측정함으로서 알 수가 있다. 막증류에서의 일반적인 액체-고체 접촉각은 90° 이상 되며 가장 이상적인 경우가 180°에 근접하는 경우로 친수성이 가장 적은 경우로 알려져 있으며 이러한 접촉각은 막의 표면에너지와 반비례한다[9]. 본 실험에서 사용한 PTFE, PVdF, PP재질의 표면에너지를 Table 2에 나타내었는데 PTFE의 경우 물에 대해 젖음현상이 적음을 알 수 있다. 또한 젖음현상이 적을수록 막의 오염을 감소시킬 수 있다[10].

다공성 표면에서의 임계투과압력차(ΔP_{entry})와 표면에너지의 관계는 다음의 Laplace식으로

$$\Delta P_{entry} = \frac{-2\gamma_l \cos\theta}{r_{max}} \quad (1)$$

표현된다[2].

임계투과압력차 이상으로 온도차이가 발생될 경우 기공안으로 액체가 투과되어 막의 배제율이 현저하게 낮아진다. 최대기공크기(r_{max})와 임계투과압력차이는 반비례의 경향을 나타내며 액체의 계면장력(γ_l)과 접촉각($\cos\theta$), 막의 형태지수(B)에 비례한다. 일반적으로 막증류 공정에서 막의 젖음현상을 예방하기 위해서는 최대기공의 크기

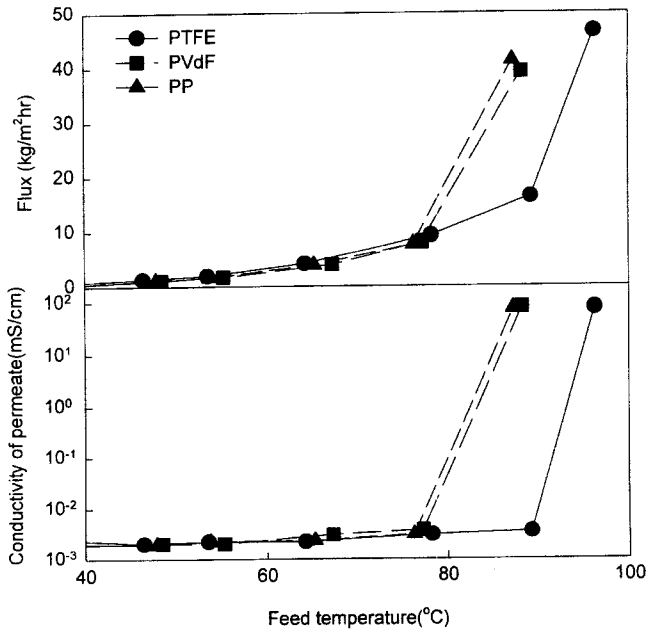


Fig. 5. Influence of surface energy of membrane materials on flux and conductivity as a function of feed temperature(T_f 4 °C, 3.5 wt% NaCl).

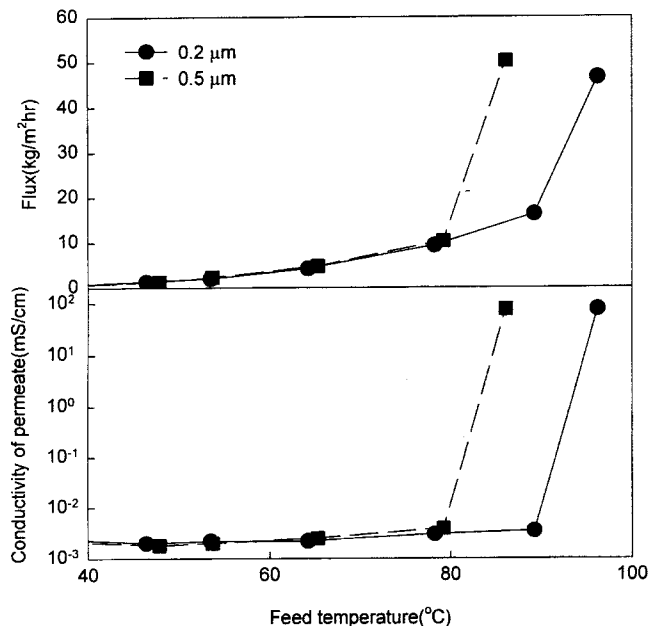


Fig. 6. Influence of pore size of membrane on flux and conductivity as a function of feed temperature(PTFE, T_f 4 °C, 3.5 wt% NaCl).

가 $0.6\mu\text{m}$ 이하인 막이 사용되어야 한다[11].

기공의 크기가 일정한 세 종류의 막을 사용하여 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. PVdF나 PP의 경우 약 80°C 이상의 높은 온도에서는 플럭스와 전도도가 급격한 증가를 보인다. PTFE의 경우 약 90°C 이상에서 이러한 현상이 나타난다. 고온에서 플럭스와 전도도의 급격한 증가현상은 액체가 기공안으로 투과될 수 있는 임계투과압력 차에 도달했기 때문이다. 고분자의 표면에너지가 낮을 경우 기공입구와 기공내의 젖음현상이 적어 액체가 투과할 수 있는 임계압력차가 증가된다. 즉 공급부의 온도를 더 높게 유지할 수 있게 된다. 따

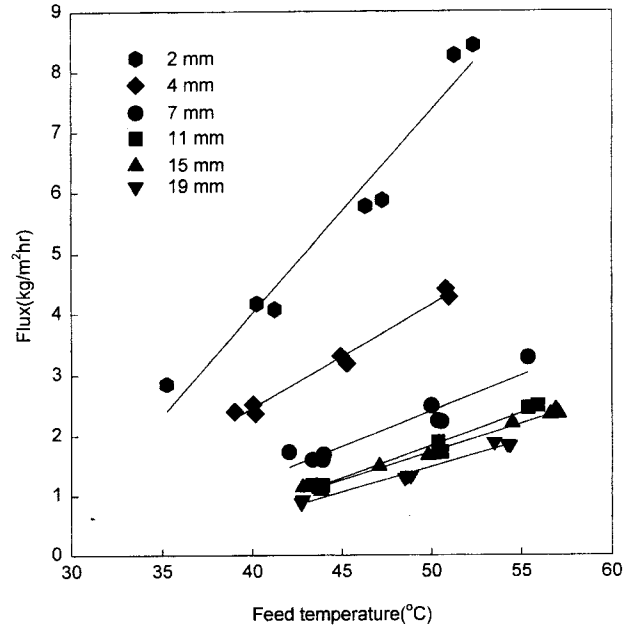


Fig. 7. Increment of flux as a function of feed temperature with varying air gap size($0.2\mu\text{m}$ PTFE, T_f 4 °C, 3.5 wt% NaCl).

라서 표면에너지가 낮은 PTFE막을 사용할 경우 높은 조업온도를 유지시킴으로서 플럭스를 증가시킬 수 있다.

Fig. 6에는 막의 기공의 크기에 따른 전기전도도와 플럭스를 나타내었다. 기공의 크기가 약 0.2 에서 $0.5\mu\text{m}$ 으로 증가시켜 비교해 보았다. 임계압력차 이하의 조업조건에서는 투과액의 전도도와 플럭스에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 투과액의 전도도의 경우 투과물질의 기-액 평형에 주로 지배를 받기 때문에 정밀여과수준의 막의 경우 기공의 크기와는 무관하며 플럭스 역시 기공의 크기보다는 전체증발면적과 밀접한 관계를 갖는 막의 기공도에 영향을 더 받게 된다. 그러나 (1) 식에 나타난 것처럼 기공의 크기가 커질수록 안정적으로 조업할 수 있는 범위가 감소하게 된다. 따라서 비슷한 기공도의 막일 경우 기공의 크기가 $0.1\text{--}0.2\mu\text{m}$ 인 소수성막을 사용하는 것이 막증류에서는 유리하다.

3-3. 공기 확산층의 효과

DCMD는 물질전달저항을 최소화하여 높은 플럭스를 얻을 수 있지만 고분자막에서의 열전도에 의한 열손실이 큰 공정이다. 지금까지 보고된 바에 의하면 DCMD공정으로 $75\text{ kg/m}^2\text{hr}$ 정도의 플럭스를 얻을 수 있다고 보고되고 있다[12]. 이 성능 결과에서 배제율은 100% 근접하며 역삼투에서는 볼 수 없는 우수한 결과를 보였다. 그러나 DCMD의 경우 높은 수준의 플럭스를 얻을 수 있지만 공급액의 열손실과 함께 투과되는 물질을 다시 용매에 섞게 된다. 따라서 막의 하부표면과 응축표면사이에서 air gap을 형성하면 고순도의 투과물을 따로 분리할 수 있고 공급액의 온도강하를 감소시킬 수 있다. 이러한 AGMD의 경우 다른 종류의 막증류공정보다 플럭스는 감소될 수 밖에 없다. AGMD 공정은 초순수의 생산 및 다양한 비휘발성물질의 농축에도 유용하게 사용될 수 있다[13]. 본 연구에서의 AGMD의 플럭스는 약 $10\text{ kg/m}^2\text{hr}$ 정도로 DCMD에 비해 떨어짐을 알 수가 있다. 그러나 AGMD의 경우 확산층과 다공성막을 이용하여 공비혼합물의 분리[13,14]와 미량의 휘발성 유기오염물질 제거에 적용할 수 있다.

Fig. 7에 air gap의 크기가 플럭스에 미치는 영향을 나타내었다. 확산층의 두께가 작아질수록 플럭스는 급격하게 증가하였다. Air gap의 크기에 플럭스와 열손실이 반비례하기 때문에 air gap의 크기는 공정

의 경제성에 큰 영향을 미친다. 따라서 공정의 상용화를 위해서는 모듈디자인이 선행되어 최적의 air gap의 크기를 산출할 필요가 있다.

4. 결 론

역삼투의 경우 공급액의 조성이 증가할수록 투과액의 조성이 증가되는 경향을 보인다. 반해 막증류는 공급부와 응축부의 온도변화와 공급액의 조성변화에 무관하게 매우 낮은 일정한 전기전도도를 나타낸다.

(1) 막의 표면에너지와 기공의 크기는 한계조업온도에 영향을 주었다. 특히 막의 표면에너지는 젖음현상과 비례하게 된다. 따라서 막의 소수성이 증가될수록 공급부에 가할 수 있는 압력의 한계가 높아져 높은 플렉스를 얻을 수 있다.

(2) 공장의 폐열을 사용하여 공급부의 온도를 조절할 경우 막을 통한 열전도에 의한 온도강하는 크게 중요하지 않다. 따라서 높은 플렉스를 얻을 수 있는 DCMD를 사용하는 것이 유리하다. 그러나, 폐열을 사용하지 않을 경우나 특정 성분을 따로 분리해야 할 경우 막의 하부에 공기층을 도입하여 투과액을 따로 분리하는 것이 유리하다. 공기층을 도입할 경우 플렉스의 감소는 불가피하나 에너지의 사용이 보다 효율적이 된다. 따라서 최적의 공기층 두께를 산출하여 모듈디자인에 반영하는 것이 필요하다.

감 사

본 연구는 한국과학재단에서 시행한 '97 핵심전문연구과제 지원에

의해 수행된 결과의 일부로 이에 감사드립니다(KOSEF 971-4401-049-2).

참고문헌

1. Cho., H. W. and Shin, W. C.: *Membrane Journal*, **7**, 57(1997).
2. Lawson, K. W. and Lloyd, D. R.: *J. Memb. Sci.*, **124**, 1(1997).
3. Calabro, V., Drioli, E. and Matera, F.: *Desalination*, **83**, 209(1991).
4. Bandini, S., Saavedra, A. and Sarti, G. C.: *AIChE J.*, **43**, 398(1997).
5. Banat, F. A. and Simandl, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 1257(1996).
6. Lawson, K. W. and Lloyd, D. R.: *J. Memb. Sci.*, **120**, 111(1996).
7. Rautenbach, R. and Albrecht, R.: "Membrane Processes", John Wiley & Sons(1989).
8. Calabro, V., Pantano, G., Kang, M., Molinari, R. and Drioli, E.: *Desalination*, **78**, 257(1990).
9. Van Krevelen, D. W.: "Properties of Polymers", Elsevier(1990).
10. Mulder, M.: "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers(1991).
11. Schneider, K., Holz, W. and Wollbeck, R.: *J. Memb. Sci.*, **39**, 25(1988).
12. Schofield, R. W., Fane, A. G., Fell, C. J. D. and Macoun, R.: *Desalination*, **77**, 279(1990).
13. Lee, D. W. and Hong, W. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 344(1997).
14. Kim, S. C., Lee, D. W. and Hong, W. H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 275(1996).