

직접접촉식과 동반기체식 막증류 공정의 투과수 변화에 따른 비교해석

엄 수 환* · Albert S. Kim*^{***} · 이 용 택*[†]

*경희대학교 공과대학 화학공학과, **하와이 주립대학교 토목환경공학과
(2011년 6월 21일 접수, 2011년 9월 21일 수정, 2011년 9월 21일 채택)

Permeate Flux Analysis of Direct Contact Membrane Distillation (DCMD) and Sweep Gas Membrane Distillation (SGMD)

Su Hwan Eum*, Albert S. Kim*^{***}, and Yong Taek Lee*[†]

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kyung Hee University, Gyeonggi-do 446-701, Korea

**Department of Civil and Environmental Engineering, College of Engineering, University of Hawaii at Manoa, 2540 Dole Street, Honolulu, Hawaii 96822, USA

(Received June 21, 2011, Revised September 21, 2011, Accepted September 21, 2011)

요 약: 본 연구에서는 기공의 크기가 0.4 μm 의 소수성 막인 폴리에틸렌 100가닥으로 모듈을 제작하여 직접접촉식과 동반기체식 막증류 과정에서 막의 양단의 온도차, 공급수의 염분농도, 그리고 냉각수/동반기체의 유량에 대해서 투과수의 플럭스를 측정하였다. 이론적으로는, 동반기체식 막증류는 직접접촉식 막증류 공정의 막의 투과측 표면과 냉각수 사이에 동반기체층이 추가된 것으로 간주하였다. 이 동반기체층은 새로운 저항층과 동반기체의 이동중 상변화된 수증기가 손실되는 것이 투과유속을 30% 정도 감소시키게 된다. 물질수지식을 이용하여, 기존의 식과는 다르게 보정계수(ω)를 넣어 직접접촉식 막증류와 동반기체식 막증류의 이론값을 실험값과 비교 분석하였다.

Abstract: In this study, we used prepared a cylindrical module consisting 100 hollow fibers of commercialized (hydrophobic) polyethylene membrane of 0.4 μm pore size and systematically studied performance of direct contact membrane distillation (DCMD) and sweep gas membrane distillation (SGMD) in terms of variation of permeate flux and salt rejection with respect to temperature drop across the membrane, salt concentrations in feed, and flow rates of cooling water and sweep gas. SGMD was regarded as DCMD with a sweep gas layer between permeate-side membrane surface and cooling water. Sweep gas flow decreases the permeate flux from that of DCMD by providing an additional gas-layer resistance. We compared DCMD and SGMD performance by using mass balance with a fitting parameter (ω), indicating fraction of permeate flow rate.

Keywords: membrane distillation, direct contact membrane distillation (DCMD), sweep gas membrane distillation (SGMD), permeate flux, salt rejection, mass balance equation

1. 서 론

막증류법(membrane distillation: MD)은 막의 공급측 표면에서 일어나는 증류를 이용하여, 증류수의 추출이나 고농도 용액의 농축을 위해서 널리 쓰이는 방법이다. MD에 주로 쓰이는 막은 기공 안으로 수분이 포화되지 않고 수증기를 투과측으로 원활하게 이동시키기

위하여 소수성 재질을 가져야 한다[1]. MD 공정에서 물의 투과유속(permeate flux)은 공급수의 온도와 화학적 성분 및 농도에 의해서 많은 영향을 받는다고 알려져 있다[2]. 일반적으로 역삼투(reverse osmosis: RO) 공정에서는 높은 압력을 공급하기 위하여 대량의 전기 에너지가 필요한 반면, 막증류 공정은 상온에서 공급수를 끓는점 이상으로 가열하지 않아도, 운전이 가능하기 때문에 에너지의 소비가 적다. 또한 투과유속과 제거율에 있어서도 역삼투 공정과 유사한 수준의 값들을 가진

[†]교신저자(e-mail: yongtlee@khu.ac.kr)

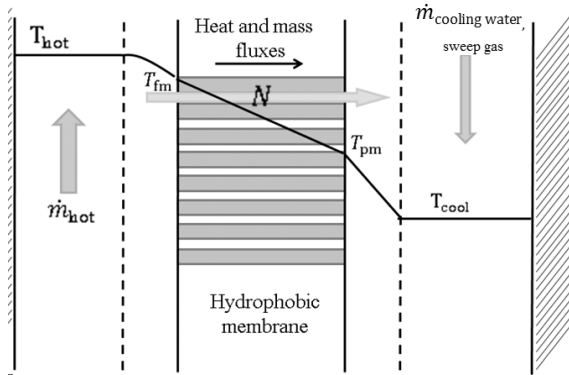


Fig. 1. Temperature profile of DCMD and SGMD.

다[3]. 공급액의 염 농도가 매우 높은 경우, 역삼투 공정은 막표면의 농도분극 현상에 의한 삼투압 증가로 인해 투과유속이 현저하게 감소한다. 그러나 막증류 공정에서는 공급수의 농도가 물의 증기압에 작은 영향을 미치므로 투과유속의 감소가 매우 점진적이다[4]. 따라서 공급수와 투과측의 온도차를 일정하게 유지하는 데 필요한 에너지가 폐열 또는 값싼 에너지 자원의 형태로 공급된다면, 투과유속과 제거율에 있어서 막증류는 역삼투에 비하여 매우 경쟁력 있는 공정이 될 수 있다.

일반적으로 MD는 다음과 같이 네 가지 공정으로 나눌 수 있다. 즉, (1) 고온의 공급액과 저온의 냉각수가 막의 양단에 접촉하는 직접접촉법(direct contact membrane distillation: DCMD), (2) 투과측에 동반기체를 공급하여 막을 투과한 수증기를 응집조로 이동시키는 동반기체법(sweep gas membrane distillation: SGMD), (3) 막의 투과면과 저온이 유지되는 응축표면 사이에 공기간극을 두는 공기간극법(air gap membrane distillation: AGMD), 그리고 (4) 간극의 공기를 제거하여 진공상태를 유지하는 진공법(vacuum membrane distillation: VMD) 등이다[1,5].

직접접촉법은 현재 가장 많이 쓰이는 방법으로 막의 두께가 수증기의 확산에 가장 큰 영향을 미친다. 공급액과 냉각수의 온도차를 적절히 조절함으로써 막젖음을 방지하고 투과유속을 최적화 시킬 수 있다. 동반기체법은 투과된 수증기가 화학적으로 비활성인 동반기체에 의해서 막 모듈 외부에 있는 응축기로 보내진다. 직접접촉법과 동반기체법은 투과측에서 각각 냉각수와 동반기체가 외부로부터 지속적으로 유입되어 막을 투과하여 나오는 수증기의 전송 저항을 낮게 유지한다[6]. 공기간극법과 진공법은 막의 투과 표면 가까이에서 저온

은 응축표면을 밀착시킬 때, 두 계면 사이에 공기층 또는 진공층을 만들어 수증기의 투과를 유도하는 방법이다. 공기간극법에서는 이미 투과된 수증기가 응축표면에서 액화하기 이전에 기체상으로 존재하게 되면서, 투과하여 나오는 물분자에게 저항으로 작용한다. 따라서 운전조건이 비슷한 경우 진공법의 투과유속이 공기간극법보다 높으며 공기간극법은 공급수의 온도가 충분히 높아서 투과측 공기층의 저항을 충분히 상쇄할 수 있는 경우에 주로 사용된다. 그러나 공기간극법과 진공법은 그 공정에 필요한 진공층 또는 공기층이 막을 투과한 수증기 전송에 저항으로 작용하기 때문에 직접접촉법과 동반기체법에 비해서 투과유속의 저하를 가져온다[6].

따라서 본 연구에서는 4가지 MD공정에서 투과유속이 큰 직접접촉법과 동반기체법을 선택하고 투과측에 액체/기체의 흐름을 공통으로 가지는 두 공정에 대한 이론식을 전개하고 비교 분석하였다. 소수성의 폴리테틸렌 중공사막의 모듈을 제작하여 직접접촉법과 동반기체법의 개별적 운전 성능 특성을 확인한 후, 공급측의 유사한 물리적 조건에서 두 공정의 물질 수송메카니즘을 보정계수(ω)를 넣어 실험값과 이론값을 비교 분석하였다.

2. 이론적 배경

Fig. 1은 직접접촉법과 동반기체식 막증류의 물질 수송 메카니즘에 대해 비교 분석을 알기 쉽게 하기 위하여 도식도를 나타내었다.

그림에서 10°C의 냉각수(m_{cool})와 그보다 상대적으로 높은 온도의 공급액(m_{hot})의 흐름을 나타내었다. 분리막은 소수성 막을 사용하였고 막의 기공을 통해서 물질 전달이 일어난다.

Fig. 1의 공급측 표면에서 증발한 수증기가 냉각수와 접촉하는 투과측 기공의 출구까지 확산적으로 전송되는 물질전달은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$N = B_m \frac{dP_v}{dx} [3,6] \tag{1}$$

N 은 기공 내를 통과하는 물 기체 선속이며, 기공 내에서의 B_m 은 물질전달 계수이다.

$$B_m = \frac{MD_c}{RT} [3,6] \quad (2)$$

M 은 분자량, D_c 는 효과적인 확산계수, R 은 기체상수, 그리고 T 는 온도이다. 기공의 양단에 걸린 수증기압 차이, $\Delta P_v = P_v(T_{fm}) - P_v(T_{pm})$ 가 N 을 유도하는 추진력이 된다. 막의 투과측 기공의 수증기 압력은 투과측 막표면의 온도(T_{pm})의 함수로 표현되며, 일반적으로 T_{pm} 은 냉각수의 유량에 의해서 변화한다. 즉, 냉각수의 유속을 빠르게 하면, T_{pm} 가 냉각수 온도에 근접하게 된다. 온도는 공급측에서부터 투과측으로 감소해 나간다. 따라서 수증기전속식 (1)은 기공 내의 위치에 따라 변화하나, 막중류의 성능을 쉽게 평가하는 데는 공급과 투과측의 평균 온도를 사용하여도 크게 변함이 없다[6].

막중류의 성능을 향상시키기 위해서는, 기본적 물질 전달 메카니즘에 대한 근본적 이해가 필요하다. 일반적으로, MD의 기공내 물질전달은 Knudsen 흐름, Brownian 확산, 그리고 점성 흐름의 세 가지로 나눌 수 있다[1]. 일반적으로 점성 효과는 무시되며, 수증기의 평균자유행로와 기공의 직경을 비교함으로써 Knudsen 또는 Brownian 확산의 상대적 중요성이 분석된다[7-9]. 직접접촉식 공정에서 공급수가 약 50°C인 경우 수증기의 평균자유행로는 그 두배인 0.14 μm 이다[8,9]. 막의 기공이 0.4 μm 인 것을 고려해 볼 때, 본 실험의 경우 Knudsen 확산이 상당히 중요한 위치를 차지하고 있음을 알 수 있다. 입자의 평균자유행로가 기공의 크기보다 큰 경우 일반적인 Brownian 확산은 쉽게 무시할 수 있다. 반면, 그 평균자유행로가 기공 직경의 10분의 1정도로 작더라도 Knudsen 효과를 완전히 무시할 수 없으며, Knudsen에서 Brownian 으로의 전이가 일어나는 영역이라고 볼 수 있다. 이러한 두 가지 중요한 확산 메카니즘을 고려해서 효과적인 확산 계수는 공극률 ϵ 과 뒤틀림 정도 τ 를 이용하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$D_e = \frac{\epsilon}{\tau} D_c^0 \quad (3)$$

여기서

$$\frac{1}{D_e^0} = \frac{1}{D_K} + \frac{P_a}{PD_B} \quad (4)$$

이고 D_K 는 Knudsen 확산계수, D_B 는 Brownian 확산 계수, P_a 는 기공 내 공기의 부분압, 그리고 P 는 총압력을 나타낸다. 기공의 길이가 그 직경에 비해 매우 큰 경우, Knudsen 확산 계수는

$$D_K = \frac{1}{3} \langle v \rangle d_p \quad (5)$$

인데, d_p 는 기공의 직경(0.4 μm)이고, $\langle v \rangle$ 는 Maxwell-Boltzmann 속도분포를 따르는 입자들의 평균속력이다[9].

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (6)$$

수증기와 공기의 혼합물에 대해서는 다음과 같은 표현이 가능하다.

$$PD_B = 1.895 \times 10^{-5} T^{2.072} \quad (7)$$

여기서, PD_B 의 단위는 $\text{Pa m}^2/\text{s}$ 이고, T 는 수증기-공기 혼합물의(기공 내) 온도이다. 온도에 따른 공급측과 투과측의 수증기압은 다음과 같이 Antoine식으로 계산될 수 있다[10].

$$P = \exp\left(23.238 - \frac{3841}{T-45}\right) \quad (8)$$

여기서 p 는 기공 내의 수증기의 부분압력(Pa)이고 T 는 수증기의 온도(K)이다. Antoine 식 (8)로 공급액의 온도가 증가하면 막 중류 공정의 추진력인 온도차가 증가하여 그 온도에 해당하는 만큼 증기압이 증가하게 된다. 따라서 수증기가 분리막을 통과하는 필요한, 분리막 양단의 유효압력차(effective trans-membrane pressure)가 증가하여 투과유속을 증가시키는 것을 설명할 수 있다[5]. 여기서 주의할 것은, 공급액의 온도 증가가 기공 내 수증기의 부분압력, 즉, 농도를 증가시키면서 평균자유행로에도 영향을 미친다는 것이다. 두 가지의 중요한 확산 계수들 역시 온도에 대해 (비)선형적으로 증가한다. 따라서 Knudsen과 Brownian 확산이 서로 경쟁하면서 수증기의 전달에 참여할 때, 온도 증가에 따른 기공 내 물의 유량(water flux) 변화는 물리적 운전요소들의 높은 상호의존성 때문에 단순한 설명이 쉽지 않다.

정상 상태에서 식 (1)에서의 물의 유량 N 은 상수이므로, 양변을 x 에 대해서 적분하면 다음과 같다.

$$\int_0^{\delta_m} N dx = \int_{T_{fm}}^{T_{pm}} B_m \frac{dP_v}{dT} dT \quad (9)$$

여기서 B_m 과 P_v 모두 온도에 대한 비선형적 함수이므로, 식 (9)를 해석적으로 적분하기는 쉽지 않다. 따라서, 계수 B_m 은 기공 내 온도의 대표값에서 계산되어야 하는데, 보통 공급수와 냉각수 온도의 평균으로 막 내부 기공의 온도를 산출한다. 즉,

$$T_m = \frac{1}{2}(T_{feed} + T_{perm}) \quad (10)$$

이고, 물의 유량은 다음과 같이 근사할 수 있다.

$$N \simeq \frac{B_m(T_m)}{\delta_m} \int_{T_{fm}}^{T_{pm}} \frac{dP_v}{dT} dT = -\frac{B_m(T_m)}{\delta_m} [P_v(T_{fm}) - P_v(T_{pm})] \quad (11)$$

공급측 막의 표면 온도 T_{fm} 은 실제로 공급액의 온도 T_{feed} 보다 낮고, 투과측 막의 온도 T_{pm} 은 냉각수의 온도보다 높다. 따라서, 물의 유량은 공급액 온도와 냉각수 온도의 차이에 해당하는 수증기압보다는, T_{fm} 과 T_{pm} 에 대한 수증기압의 차이에 연관을 가진다. 여기서, T_{fm} 과 T_{pm} 의 해석적 표현을 다음과 같이 가정한다.

$$T_{fm} = \alpha_f(T_{hot} - T_{pm}) + T_{pm} \simeq \alpha_f(T_{hot} - T_{cool}) + T_{cool} \quad (12)$$

$$T_{pm} = -\alpha_p(T_{fm} - T_{cool}) + T_{fm} \simeq -\alpha_p(T_{hot} - T_{cool}) + T_{hot} \quad (13)$$

여기서

$$\alpha_f = \frac{1}{1 + w + NA_m/m_{hot}} \quad (14)$$

$$\alpha_p = \frac{1}{1 + w + NA_m/m_{cool}} \quad (15)$$

이며, m_{hot} 는 공급수의 유량, 그리고 m_{cool} 은 냉각수의

유량이다. A_m 은 막의 실효 표면적이고, w 는 보정계수이다. 식 (12)와 (13)에서처럼, T_{fm} 과 T_{pm} 이 물의 유량 N 에 의존하기 때문에, 식 (11)은 반복적으로 해를 구해야 한다.

위 식에서 기술한 직접접촉법 이론은 동반기체법과 비교하기 위하여 기초적인 메카니즘을 제공한다. DCMD 이론에서 냉각수의 유량(m_{cool})대신에, 식 (16)에서처럼 동반기체의 유량(m_{gas})을 사용하고 새로운 보정계수 ω 를 구하면, 동반기체법의 물의 유량을 충분히 예상할 수 있다.

$$\alpha_p = \frac{1}{1 + w + NA_m/m_{gas}} \quad (16)$$

3. 실험재료 및 방법

3.1. 분리막 소재

본 연구에서 사용된 막은 국내 E사에서 스트레칭법으로 제조한 소수성 폴리에틸렌 정밀여과막이며 주사현미경(Scanning Electron Microscopy: SEM)을 이용하여 그 구조를 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 폴리에틸렌 막은 다른 막에 비하여, 원재료의 가격이 저렴하고, 제조가 용이하며, 내화학적 및 내염소성 뿐만 아니라 기체투과도 역시 높은 장점을 가지고 있다.

막의 평균 기공크기는 $0.4 \mu\text{m}$ 이고 단면의 PE 중공사막의 두께는 $120 \mu\text{m}$ 이다. 중공사막 한 가닥의 외경과 내경은 각각 0.65 mm 와 0.41 mm 이고, 인장강도는 $1,733 \text{ gf/fil.}$ 이며, 길이는 20 cm 이다. 모듈 안에는 총 100가닥의 중공사막을 장착시켰으므로, 이들 전체 막면적은 0.0408 m^2 이다. 공급업체에서 제시한 중공사막의 물에 대한 투과유속은 10 cmHg 의 감압을 걸었을 때 $550 \text{ L/m}^2\text{h}$ 이었다.

3.2. 분리막 모듈

본 실험에서 막모듈은 내부의 거동을 관찰할 수 있도록 투명한 아크릴 재질을 사용한 원통형 모듈이며 직경과 길이는 각각 3 cm 와 30 cm 로 만들었다. 중공사막 100 가닥을 모듈과 평행한 방향으로 모듈 양단에 에폭시(DEVCON, USA)를 이용하여 포팅(potting)하였다. 장치내의 온도를 약 40°C 로 유지하고 물을 모듈에 채워 누수가 없음을 확인하여, 모듈의 완성도를 확인하였다.

막증류에 사용된 분리막 모듈을 Fig. 3에 나타내었다

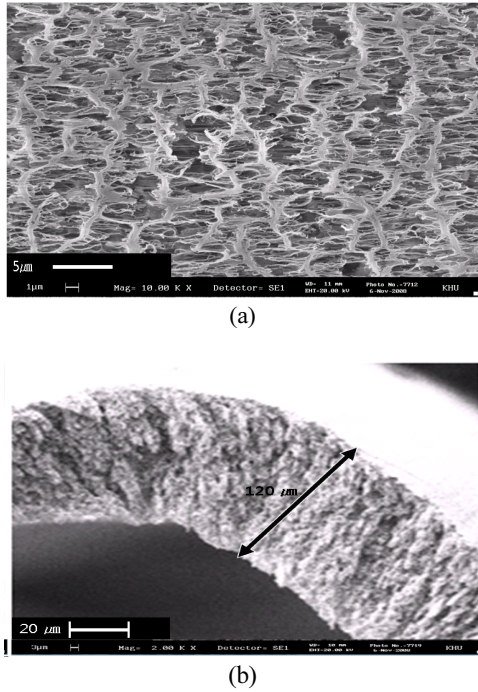


Fig. 2. SEM images for (a) surface and (b) cross-section of polyethylene hollow fiber membranes.

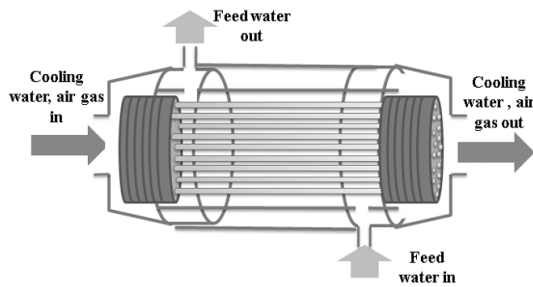


Fig. 3. Schematic of membrane module.

[11]. 원통형의 아크릴 용기에 중공사 막을 충전한 후, 형성된 중공사막 다발의 외부로는 더운 공급액을 흐르게 하고, 내부에서는 직접접촉법인 경우 냉각수를 또는 동반기체법인 경우 동반기체를 흘려주어 유체경로를 형성함으로써, 물분자가 중공사막의 기공을 통과하는 증류현상을 유도하였다.

냉각수(또는 동반기체)는 가는 중공사막 내부를 일직선으로 통과하면서, 막의 외부 표면에서 증발되어 기공을 통과한 수증기를 수반하여 전송시킨다. 직접접촉법의 경우는 투과측 유량의 증가로, 동반기체법의 경우는 응축되는 유량으로 최종 플럭스를 계산하였다. 공급수는 탈이온화수와 여기에 NaCl을 첨가하여 0.6 M (33,000

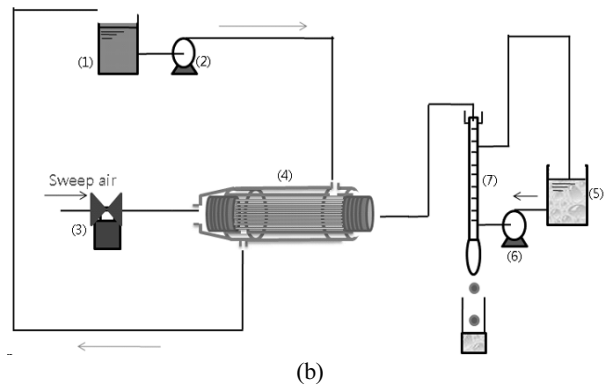
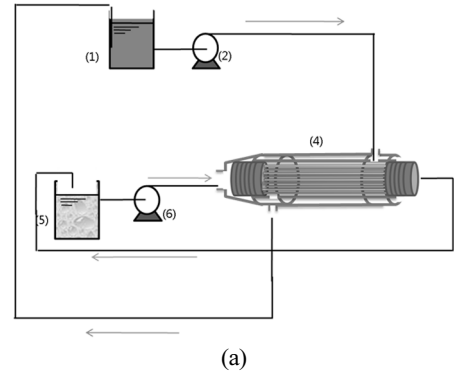


Fig. 4. Schematic flow diagram of (a) DCMD and (b) SGMD processes. (1) Feed water tank, (2) pump, (3) Air compressor, (4) Module, (5) cooling water tank, (6) pump, (7) condenser.

ppm)과 1.0 M (45,000 ppm)의 농도를 가진 용액을 제조하여 공급수로 사용하였다.

이러한 분리막 모듈을 사용한 DCMD와 SGMD 실험 장치의 공정도를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)의 DCMD 공정에서는 항온조(1)의 40~60°C의 공급용액이 모듈 (4) 안으로 투입되어 중공사막의 외부표면과의 충분한 접촉 시간을 거치는 동안, 공급액의 물 분자들이 기화(증발)하여 막의 기공을 통과하게 된다. 중공사막 가닥 각각의 내부로는 냉각수조(5)로부터 10°C의 냉각수를 순환시켜 공급수와 온도차를 만들고 공급측 막 표면에서 물의 증발을 유도하였다. 막의 기공을 통과한 수증기는 냉각수에 응축되어 모듈 외부에 있는 냉각수조 (5)에서 모아진다.

Fig. 4(b)의 SGMD는 DCMD의 공정에서 막 표면과 응축기의 응축표면 냉각수층 사이에, 흐르는 공기층이 하나 추가된 것으로 이해될 수 있다. 모듈(4)에 공기의 유량을 조절 할 수 있는 공기압축기(3)를 사용하여 20°C

Table 1. Water Flux of DCMD Experiment

Feed (NaCl) concentration	Cooling water flow rate (lpm)	Flux of feed temperature (LMH)		
		40°C	50°C	60°C
D.I water	0.4	1.72	2.49	3.57
	0.8	2.14	2.85	4.25
	1.2	2.53	3.17	5.86
0.6 M 33,000 ppm	0.4	1.23	2.05	3.24
	0.8	1.87	2.57	3.98
	1.2	2.15	2.89	4.97
1 M 45,000 ppm	0.4	1.02	1.87	2.87
	0.8	1.58	2.24	3.46
	1.2	2.02	2.72	4.64

의 건조한 공기가 모듈의 증공사 내부로 흐르게 하였다. 항온조(1)에 의하여 40~60°C의 온도로 가열된 공급액을 펌프(2)를 이용하여 유량 0.8 L/min으로 증공사 막외부에 순환시킨다. 한편 냉각 수조(5)에서 10°C로 유지되고 있는 4 L의 탈이온화수를 펌프(6)로 0.8 L/min의 유량으로 길이 40 cm인 응축기(7)에 순환을 시킨다.

따라서 모듈의 상기 증공사 다발의 내부로 20°C의 공기를 통과시킨다. 증공사막 외부의 표면에는 미세 기공을 통해 공급액의 물 분자만 증기 상으로 전이되어 기공 안으로 확산 및 투과된다. 증발된 수증기는 동반가스와 섞여서 이동하고 10°C의 냉각수가 순환되는 투과측 응축기와 접촉하여 응축 분리된다.

직접접촉법과 동반기체법 공정에서 정상적인 운전이 이루어지기 위해서는, 막의 기공이 물로 채워지는 막젖음이 방지되어야 한다. 이를 위해서 분리막의 재질은 반드시 소수성이어야 하며 공급측과 투과측의 온도차를 과도하게 유지해서는 안된다.

4. 결과 및 고찰

투과 실험은 다음과 같은 조건을 가지고 실행하였다. 공급액으로는 초기량이 20 L인 탈이온화수, 0.6 M (33,000 ppm)과 1.0 M (45,000 ppm)의 NaCl 용액을 준비하여 사용하였으며, 공급액 온도가 40, 50, 60°C일 때 막증류 공정의 성능을 측정하였다.

직접접촉법에서는 증공사막 내부 투과측로 10°C의 냉각수를 0.4, 0.8, 1.2 L/min (0.51, 1.01, 1.51 m/s)으로

변화시켜가며 순환시켰다. 순환되는 전체 냉각수량은 (초기에 냉각수조에 있는 것을 포함하여) 2 L였다. 동반기체법에서는 증공사 막 안으로 통과하여 증기를 운반해주는 20°C 동반기체의 유량은 1, 2, 3 L/min (1.27, 2.54, 3.81 m/s)으로 하였으며 응축기 내부의 응축 벽 표면은 10°C의 냉각수와 접촉시켰다.

실험이 진행되면서, 냉각수조에 증가하는 물의 양을 시간에 따라 측정하여 물의 유량을 계산하였으며, 제거율은 공급수와 투과수의 전기전도도 비율을 이용하여 계산하였다.

4.1. 직접접촉 막증류 실험

직접접촉법 실험을 통해 측정된 물의 유량 결과를 Table 1에 나타내었다. 순수한 물(DI water), 해수의 농도와 비슷한 NaCl 용액 0.6 M (35,000 ppm), 그리고 역삼투 공정의 농축수에 해당하는 고농도 용액 1 M (45,000 ppm)으로 이상적인 공급수를 준비하여 막증류 실험을 하였다. 냉각수 온도는 항상 10°C로 두었을 때, 냉각수의 유량과 공급수 온도에 따른 물의 유량은 예상한 것과 마찬가지로 공급수의 온도와 냉각수의 유량에 따라서 증가함을 볼 수가 있었다.

그 결과 공급수의 온도가 증가하면 공급수 측 막 표면의 온도가 증가함과 동시에, 기공 입구의 포화증기압이 증가한다. 따라서 식 (1)에서 의미하는 바와 같이, 막의 기공을 통과하는 수증기의 flux를 증가시킨다. 이때 냉각수의 온도는 항상 10°C로 유지시켰다. 물의 유량이 공급액 온도와 선형적으로 증가하지 않는 이유는, 식 (1)에서 설명되는 바와 같이 물의 유량이 기공 양단에 걸리는 수증기압의 차이에 비례하고 각각의 수증기압은 온도의 역수의 지수함수를 따르기 때문이다. 식 (2)에서 기공을 통과하는 물의 유량과 수증기압 차이의 비례 계수 B_m 역시 온도의 함수인 것을 알 수 있는데, 이는 Knudsen과 Brownian 확산계수 모두가 온도에 따라(비선형적으로) 증가하기 때문이다. 단, Brownian 확산계수는 수증기 입자의 운동에너지에 비례하고, Knudsen 확산계수는 벽에 충돌하는 입자의 속력에 비례하기 때문에, 그들 각각은 온도 T 와 \sqrt{T} 에 비례하게 된다. 원래의 공기층에 물이 증발하여 수증기가 더 하여진 막의 기공 내부에서 수증기 입자의 평균자유행로 (λ)는 Knudsen과 Brownian 확산현상 중에서 어느 메카니즘이 더 크게 작용하는지를 예상하는 데 중요한 요소이다. 1기압에서 공기의 평균자유행로는 약 68 nm 정

Table 2. Permeate Conductivity of DCMD Experiment

Feed (NaCl) concentration	Cooling water flow rate (lpm)	Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) and rejection (%) of permeate at feed temperature		
		40°C	50°C	60°C
0.6 M 33,000 ppm 58.5 mS/cm	0.8	121 (99.81)	81 (99.84)	72 (99.87)
	1.2	72 (99.87)	61 (99.88)	42 (99.92)
1 M 45,000 ppm 101.2 mS/cm	0.8	165 (99.80)	157 (99.81)	114 (99.84)
	1.2	132 (99.83)	109 (99.87)	84 (99.89)

도이다[6]. 기공 내 수증기의 평균자유행로는 온도에 따라 증가하나. 공급액 온도의 증가가 기공 내 수증기의 농도를 같이 증가시킴으로, 평균자유행로는 상온 대기압에서의 공기의 그것과 크게 다르지 않을 것이다. 막 기공의 평균 직경이 $0.4 \mu\text{m}$ 이므로, 기공내 수증기의 평균자유행로보다 약 10배 가까이 크다. 기체상에서 입자의 자유행로가 정규분포를 따르는 것을 고려하면, 본 실험결과에서 나타난 막증류 현상은 Knudsen과 Brownian 확산 모두에 비슷한 정도로 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있다[6].

막의 공급수 측에서 생성되어 기공을 투과해 나오는 수증기의 온도가 냉각수의 온도보다 더 높으므로, 투과측 막의 표면에는 냉각수보다 높은 온도를 가지는 얇은 경계층이 형성된다. 냉각수의 유속을 빠르게 하면, 응축된 수증기가 막의 투과측 표면에 체류하는 시간을 줄이므로, 경계층의 두께를 얇게 하거나 또는 경계층을 효과적으로 제거시키는 역할을 한다. 따라서 경계층에 의한 열적 저항이 줄어들고, 기공에 전송된 수증기의 투과측 막 표면에서 응축률이 높아져서, 최종적으로는 물의 유량이 증가한다.

최근에 막 증류법이 역삼투막을 이용한 해수담수화의 농축수를 유용한 공급수로 사용할 수 있을지의 가능성을 확인하기 많은 연구가 행하여지고 있다[12]. 먼저 해수에 해당하는 NaCl 0.6 M (33,000 ppm)용액을 공급수로 썼을 경우, 물의 유량은 일정량 감소하게 되는데, 이것은 용질이 물과 공기의 표면에서 표면장력을 증가시켜 수증기압을 감소시키기 때문이다[13]. 일반적으로 해수의 수증기압은 그 농도에 따라 실험한 결과가 정리되어 있으나, 대부분 실험의 경우 해수의 온도가 40°C 이하이므로, 이러한 결과들을 이용하여 막증류를 정량적으로 해석하기는 어렵다[4]. 역삼투 농축수에 상응하는 NaCl 1 M (45,000 ppm) 용액의 경우도 물의

유량의 공급액 온도와 냉각수 유속에 따른 변화 경향들이 이상적 해수의 성향들과 매우 유사한 것을 나타낸다. 이것은 막증류법이 역삼투 공정의 1차 농축수를 쉽게 처리 할 수 있다는 것을 의미한다.

해수와 역삼투 농축수를 공급액으로 사용했을 때 측정된 염 제거율을 Table 2에 나타내었다. 그 결과 공급액의 온도와 냉각수의 유속에 따라 막증류 공정의 염 제거율이 증가함을 보인다. 이것은 공급액의 온도가 높아지면, 막의 투과측 표면의 액상에 존재하는 물 분자에게 더 많은 운동에너지를 공급하여, 기공 내부로 보다 용이하게 증발되어 들어가도록 도와주기 때문이다. 냉각수의 유속이 증가하는 경우, 막의 투과측에서 수증기의 응축에 대한 저항을 유발하는 경계층의 두께가 감소하기 때문에, 물의 유량이 증가하게 된다. 실제로 NaCl 분자가 물 분자와 함께 증발하는 양은 온도와 수증기압에 따라 크게 변하지 않기 때문에 Table 2에서 보이는 제거율을 변화는 공급액 온도와 냉각수 유속에 따른 물의 유량의 변화에 주로 기인한다고 생각된다. 즉, 염의 투과량은 거의 변화가 없고, 물의 유량이 증가하면서, 염 제거율이 감소하는 것이다.

4.2. 동반기체 막증류 실험

SGMD 실험을 통해 측정된 물의 유량 결과를 Table 3에 나타내었다. 그 결과 동반기체의 속도는 냉각수의 속도보다 약 2배 이상 빠르게 설정을 하였음에도 Table 3에 있는 물의 유량은 그에 대응하는 Table 1의 값보다 적다. 즉, 직접접촉법이 제공하는 물의 유량은 동일한 실험 조건에 있어서, 동반기체법에서 얻어지는 flux보다 높다고 할 수 있다.

전체적으로 볼 때, 동반기체법의 성능의 경향은 직접접촉법과 유사하다. 즉, 공급수의 온도가 증가함에 따라, 동반기체의 속도가 증가함에 따라, 그리고 공급액의

Table 3. Water Flux of SGMD Experiment

Feed (NaCl) concentration	Gas flow rate (lpm)	Flux of feed temperature (LMH)		
		40°C	50°C	60°C
D.I water	1	0.38	1.11	1.88
	2	0.9	1.79	3.45
	3	1.48	2.26	5.05
0.6 M 33,000 ppm	1	0.31	0.72	1.22
	2	0.84	1.57	2.41
	3	1.27	2.03	4.28
1 M 45,000 ppm	1	0.16	0.41	0.86
	2	0.58	1.04	2.35
	3	1.17	1.78	3.58

Table 4. Permeate Conductivity of SGMD Experiment

Feed (NaCl) concentration	Cooling water flow rate (lpm)	Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) and rejection (%) of permeate at feed temperature		
		40°C	50°C	60°C
0.6 M 33,000 ppm 58.5 mS/cm	2	96 (99.82)	63 (99.88)	42 (99.92)
	3	65 (99.88)	45 (99.91)	17 (99.96)
1 M 45,000 ppm 101.2 mS/cm	2	142 (99.81)	126 (99.83)	98 (99.87)
	3	117 (99.84)	93 (99.87)	74 (99.90)

염 농도가 감소함에 따라 물의 유량이 증가한다. 이 동반기체층이 직접접촉법에서는 없는 추가의 저항층을 형성함으로써(공급수 측의 운전조건이 같은 경우) 낮은 물의 유량을 제공한다[14]. 따라서 동반기체법은 직접접촉법의 막의 투과측 표면과 냉각수 사이에 동반기체층을 삽입한 형태로써 이해될 수 있다.

동반기체법에서 염 제거율을 Table 4에 나타내었다. 그 결과 직접접촉법의 경우와 크게 다르지 않다는 것을 알 수 있다. 즉, 공급수의 온도가 증가함에 따라, 막을 통과하는 수증기의 양이 증가하여, 염의 제거율을 높이기 된다. 같은 맥락에서 동반기체의 속도를 높이는 것이 물의 유량을 증가시킴으로, 상대적으로 변화가 적은 염의 막 투과량으로 인해 그 제거율이 증가한다[15].

4.3. 공정시간에 따른 물의 유량과 전기전도도

공정 시간에 따라 직접접촉법과 동반기체법의 물의 유량과 전기전도도의 변화를 Figs. 5, 6에 나타내었다. 본 실험에서의 MD공정 염 제거율은 99.8% 이상이므로 투과수 제거율의 변화를 자세히 알아보기 위해 전기전

도도로 결과를 나타내었다. 이번 실험은 시간에 따른 변화를 나타내어 공정시간이 12시간이므로 공급액의 온도를 너무 높게 설정하면 예폭시로 포팅한 부분이 망가질 수 있기 때문에 공급액의 온도는 50°C로 하였다. 공정조건은 공급액을 NaCl 0.6 M, 냉각수는 10°C의 증류수를 사용하였다. 직접접촉법은 냉각수를 1.2 L/m, 동반기체법은 20°C의 gas를 3 L/m의 유량으로 12시간 동안 실험을 하였다.

실험 결과 물의 유량과 전기전도도는 처음 2시간일 때 직접접촉법은 2.75 LMH, 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 동반기체법은 1.97 LMH, 45 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 를 나타내었으며 12시간 후에는 각각 2.65 LMH, 61 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1.87 LMH, 54 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 결과가 나왔다. 그 결과 물의 유량은 약 5~6% 감소하는 것을 볼 수 있고, 전기전도도는 거의 변화가 없다는 것을 확인하였다.

4.4. 직접접촉법과 동반기체법의 투과수 실험값과 이론값 비교

이론에서 제시한 식 (11)을 이용하여 공급액이 탈이

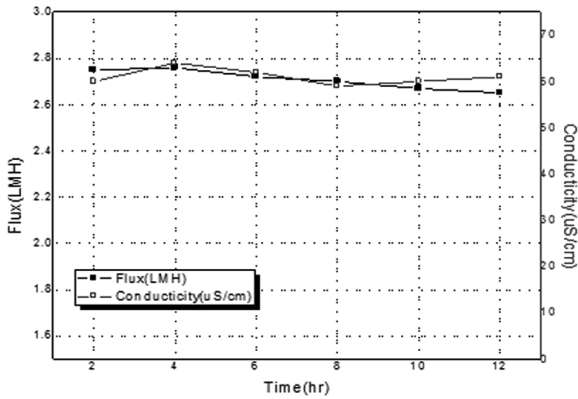


Fig. 5. DCMD experiment on permeation flux and conductivity with NaCl 0.6 mol for 12 hr (feed temp.: 50°C; cold temp.: 10°C; flowrate: 1.2 lpm).

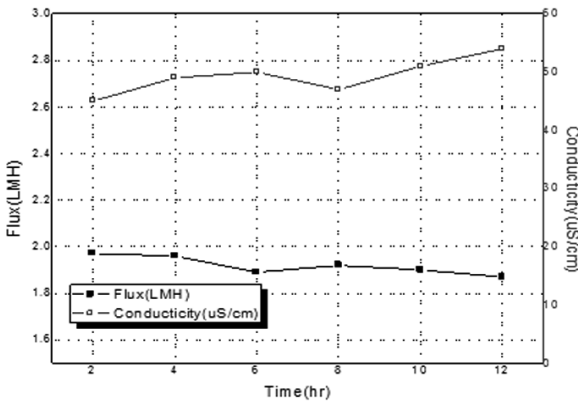


Fig. 6. SGMD experiment on permeation flux and conductivity with NaCl 0.6 mol for 12 hr (feed temp.: 50°C; cold temp.: 10°C; gas temp.: 20°C; gas flowrate: 3 lpm).

온화수일 때 직접접촉법과 동반기체법의 계산한 물의 유량값을 실험치와 같이 Figs. 7, 8에 나타내었다. 공급수의 온도와 냉각수 또는 동반기체의 유량에 대하여 실험값과 이론값을 1 : 1로 비교하였다. 이론식에서의 보정계수(ω)는 직접접촉법은 0.725, 동반기체법은 0.8125로 결정하여, 이론과 실험의 오차를 최소화 하였다.

본 연구에서는 공급측 기공 입구에서의 수증기 온도를 공급액의 원래 온도보다 낮게 하고, 비슷한 방법으로 투과측 기공 출구에서의 수증기의 온도를 냉각수/동반기체의 온도보다 높게 하는 현상론적인 식 (12)와 식 (13)을 가정하여 도입하였다.

Fig. 7의 직접접촉법 결과에서 온도에 따른 물의 유량의 변화는 위에서 말한 이론이 정량적인 설명을 하고 있다. 그러나 가정한 식 (14)와 식 (15)는 유량에 대한 물의 유량은 미세하게 증가하는 경향을 보이고는 있

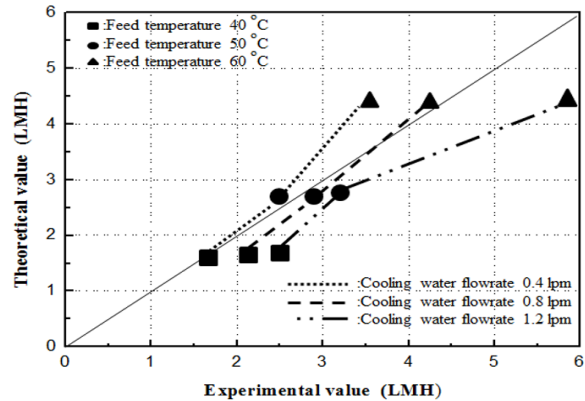


Fig. 7. Comparison of permeate fluxes between DCMD theory and experiment.

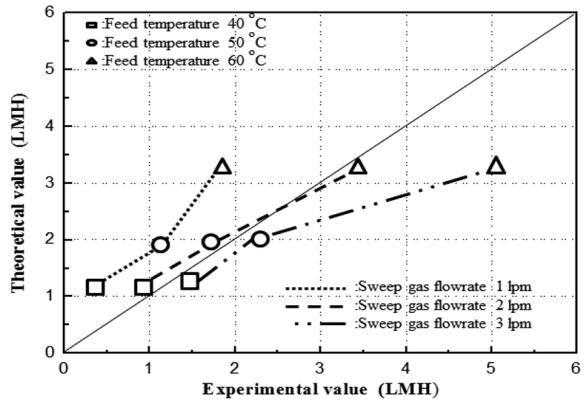


Fig. 8. Comparison of permeate fluxes between SGMD theory and experiment.

나, 실험값들과 비교했을 때, 그 변화량은 작은 수준이다. Fig. 8의 동반기체법에서도 같은 경향을 보인다. 본 연구에서 도입/수정한 이론이 기존의 이론들과 마찬가지로 온도에 의한 플럭스의 변화는 정량적으로 잘 기술하고 있으나, 유량에 의한 플럭스의 변화는 정성적인 해석에 초점을 맞추고 있다. 주어진 운전환경에 있어서 투과측 유량을 변화시켰을 때, 최종적인 투과 플럭스는 유량의 절대적 값에 거의 선형으로 비례하는 것을 관찰할 수 있다. 즉, 기공의 공급측 수증기 압력과 투과측 수증기 압력의 차이가 투과측 냉각수량/동반기체량에 따라 단순한 형태로 변화하는 것을 유추할 수 있다.

식 (14)와 식 (15)가 보다 정확히 기공내부에서의 온도 차이를 예측하기 위해서는 보다 미세적인 물질전달 이론이 필요하며 실험과 이론의 가정이 잘 부합하고 있는지도 생각해 보아야 한다. 투과측 유량변화가 이론적 예측보다 플럭스에 큰 영향을 주고 있는 것은, 모듈내

부에서 공급액의 흐름이 균일하지 않을 수 있다. 또한 일부의 유체가 채널링을 형성하거나, 모듈에 있는 중공사막 묶음의 중앙에 있는 막들과 공급수의 유입에 민감하게 되는 중공사막들 사이에 나타나는 상이한 투과현상이 이론이 실험과 차이를 보이는 원인이 될 수도 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 소수성이 강한 폴리에틸렌 중공사막을 사용하여 MD의 공정 중 직접접촉법과 동반기체법을 이용하여 공급액의 온도, 농도변화, 유량이 물의 유량과 염 제거율에 미치는 영향을 고찰하고 결과를 비교 분석하였다.

1) 직접접촉법과 동반기체법 공정 모두 공급액의 온도와 순수한 증기를 운반시키는 냉각수, 동반가스의 유량을 증가하면 열 전달계수와 증기압이 높아진다. 이로 인해 온도분극과 농도분극의 영향이 감소되어 응축 시 높은 물의 유량을 나타내게 되며 공급액의 농도를 증가시키면 포화 증기의 압력이 감소하여 물의 유량이 감소하였다.

2) 공급액의 온도가 60°C이고 농도가 0.6 M일 때, 동반기체법은 동반기체의 유량이 3 IL/m에서 99.98%, 직접접촉법은 냉각수 유량이 1.2 L/m에서 99.91%로 높은 염 제거율을 나타내었다.

3) 본 연구에서는 보정계수(ω)를 도입한 이론을 통해서 실험값을 예측하였다. 이론은 실험 현상을 정성적으로 설명할 수 있었으나 냉각수/동반기체의 유량에 대한 플러스의 변화를 정확히 정량적으로 설명하기 위해서는 좀 더 많은 실험값들을 필요로 하며 연구가 더 필요하다.

감 사

본 논문은 경희대학교 International Scholar Program의 지원에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- H. W. Cho and W. C. Shin, "The prospect of membrane distillation", *Membrane Journal*, **7(2)**, 57 (1997).
- I. C. Escobar and A. I. Shafer (Eds.), "Sustainable Water for the Future: Water Recycling versus Desalination", *Sus. Sci. and Eng.*, **2**, 416 (2010).
- E. Curcio and E. Drioli. "Membrane Distillation and Related Operations-A Review". *Sep. and Puri. Rev.*, **34(1)**, 35 (2005).
- M. H. Sharqawy, J. H. L. V, and S. M. Zubair, "Thermophysical properties of seawater: a review of existing correlations and data", *Des. and Wat. Treat.*, **16**, 354-380 (2010).
- K. Y. Chung, "Membrane distillation of the aqueous glucose solution", *Membrane Journal*, **10(4)**, 230 (2000).
- M. Khayet, "Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review", *Adv. in Colloid Interface Sci.*, **164(1-2)**, 56-88 (2011).
- M. Khayet, M. P. Godino, and J. I. Mengual, "Theoretical and experimental studies on desalination using the sweeping gas membrane distillation method", *Desalination*, **157**, 297 (2003).
- M. S. Chun and H. W. Kwak, "Study on hindered diffusion of single polyelectrolyte chain in micro-pores by employing Brownian dynamics simulations", *Membrane Journal*, **12**, 207 (2002).
- S. H. Suh, W. K. Min, and S. C. Kim, "Molecular simulation studies for Knudsen diffusion in the overlapping sphere pore model", *J. Kor. Ind. Chem. Eng.*, **37**, 557 (1999).
- T. Y. Cath, V. D. Adams, and A. E. Childress, "Experimental study of desalination using direct contact membrane distillation: a new approach to flux enhancement", *J. Membr. Sci.*, **228**, 10 (2004).
- D. K. Chang and Y. T. Lee, "Humidification characterization of water to gas membrane humidifier for polymer electrolyte membrane fuel cell", *Membrane Journal*, **20(4)**, 326-334 (2010).
- F. Macedonio and E. Drioli, "Membrane engineering progresses in desalination and water reuse", *Memb. Wat. Treat.*, **1**, 75 (2010).
- V. Calabro, G. Pantano, M. Kanga, R. Molinari, and E. Drioli, "Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and energy

- analysis”, *Desalination*, **78**, 257 (1990).
14. K. W. Lawson and D. R. Lloyd, “membrane distillation”, *J. Membr. Sci.*, **124**, 1 (1997).
15. H. J. Hwanga, K. Hea, S. Grayb, J. Zhangb, and I. S. Moona, “Direct contact membrane distillation (DCMD): Experimental study on the commercial PTFE membrane and modeling”, *J. Membr. Sci.*, **371**, 90 (2011).