



초음파 조사가 직접 접촉식 막증발 공정의 막오염과 막젖음에 미치는 영향

Effect of ultrasonic irradiation on membrane fouling and membrane wetting in direct contact membrane distillation process

장용선·최용준·이상호*

Yongsun Jang·Yongjun Choi·Sangho Lee*

국민대학교 건설시스템공학부

School of Civil and Environmental Engineering, Kookmin University, 77 Jeongneung-ro, Seongbuk-gu, Seoul, 02707, KOREA

ABSTRACT

Membrane distillation (MD) is a novel separation process that have drawn attention as an affordable alternative to conventional desalination processes. However, membrane fouling and pore wetting are issues to be addressed prior to widespread application of MD. In this study, the influence of ultrasonic irradiation on fouling and wetting of MD membranes was investigated for better understanding of the MD process. Experiments were carried out using a direct contact membrane distillation apparatus Colloidal silica was used as a model foulants in a synthetic seawater (35,000 mg/L NaCl solution). A vibrator was directed attached to membrane module to generate ultrasonic waves from 25 kHz (the highest energy) to 75 kHz (the lowest energy). Flux and TDS for the distillate water were continuously monitored. Results suggested that ultrasonic irradiation is effective to retard flux decline due to fouling only in the early stage of the MD operation. Moreover, wetting occurred by a long-term application of ultrasonic radiation at 75 kHz. These results suggest that the conditions for ultrasonic irradiation should be carefully optimized to maximize fouling control and minimize pore wetting.

Key words: Direct contact membrane distillation, Fouling control, Ultrasonic waves

주제어: 직접접촉식 막증발공정, 막오염 제어, 초음파

1. 서 론

급격한 인구증가와 환경오염으로 인한 기후변화로 전 세계적으로 물 부족 현상이 심화되고 있다. UN 보고서는 2025년에는 약 30억 명의 인구가 물 부족 상황에 직면할 것으로 예상하고 있다. 지역적으로는 중동과 아프리카 지역이 가장 심각한 물 부족에 직면하고 있다 (Choi. et al.,2016). 이런 상황에서 해수담수화는 무한한 수자원인 바닷물을 담수로 이용할 수 있다

는 측면에서 물 부족 문제를 해결하는 강력한 대안으로 간주되고 있다. 해수담수화 방법은 크게 증발법과 역삼투법으로 분류할 수 있다(S. Liyanaarachichi et al.,2016). 증발법은 에너지 가격이 안정적이고 값이싼 중동지역에서 주로 이용되고 있으나, 최근 막제조 기술 및 에너지회수기술의 발전으로 에너지 소비량을 크게 줄인 역삼투법이 주로 사용되고 있다(Hong. et al.,2011). 그러나 역삼투 방식의 해수담수화 방법 역시 지표수를 이용하는 시스템에 비해 상당히 많은 에너지를 소비하기 때문에 에너지 효율을 높이기 위한 다양한 공정 개발이 시도되고 있으며, 그 중에 대표적인 기

Received 25 April 2016, revised 31 May 2016, accepted 7 June 2016

*Corresponding author: Sangho Lee(E-mail: sanghlee@kookmin.ac.kr)

pp. 225-231

pp. 233-240

pp. 241-251

pp. 253-261

pp. 265-270

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

술이 온도차에 의한 증기압 구배를 이용하는 막증발 (Membrane Distillation, MD) 공정이다(Raja Bouchrit et al.,2015).

막증발 기술은 소수성을 가진 다공성인 분리막을 이용하여 원수로부터 순수한 증기 상태로 물을 분리하는 기술이다. 막증발 공정은 상변화를 통해 대상 원수를 처리하는 기술로서 해수에 있는 이온성 물질의 제거율이 100%에 가깝고, 폐열이나 신재생에너지를 구동력으로 사용하여 에너지 사용량을 크게 줄일 수 있는 장점이 있다(Duong. Et al., 2016). 그러나 막증발 공정 역시 역삼투 공정과 동일하게 해수담수화 과정 중에 막오염 현상이 발생하게 되고 이로 인해 분리막의 표면장력이 작아져, 기공으로 물이 직접 흘러 들어가는 막젖음 현상이 발생하게 된다(Kevin W.Lawson et al.1997). 이러한 문제를 해결하기 위해 최근 초음파 조사법에 대한 연구가 진행되고 있다(Chao Zhu et al.,2000). 초음파에 의한 막오염 억제는 초음파에 의해 생긴 기포가 붕괴할 때 발생하는 기계적인 에너지로 인한 탈착 효과에 기인하며 막분리공정의 여과플럭스에 영향을 주는 인자로는 주파수, 출력, 압력, 농도, 온도 등이 있다(Kim et al.,2006). 그러나 아직까지 초음파가 막증발 공정에 미치는 영향과 메커니즘에 대해서는 아직까지 알려진 바가 많지 않다. 따라서 본 연구에서는 주파수를 변화시키며 막증발 분리막 모듈에 초음파를 직접 조사하여 초음파가 막증발 공정의 막오염과 막젖음에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 실험 장치

본 연구에서는 분리막의 여과 측면에 낮은 온도의 냉각수를 직접 유입시켜 증기를 발생시키고 모듈 내부에서 증기를 응축하여 여과수를 얻는 직접 접촉식 막증발 공정(Direct Contact Membrane Distillation, DCMD)을 실험에 적용하였다. 직접 접촉식 막증발공정은 장치구성이 간단하며, 운전이 용이한 장점이 있다. Fig. 1은 실험 규모의 DCMD 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 평판형 타입의 모듈을 사용하였으며 모듈 양단에 흐름 채널을 형성하기 위해 0.3 mm의 빈 공간을 형성하였다. 원수와 냉각수는 기어펌프에 의해 흐름방향이 향류가 되도록 설정하였다. 실험 중 원수와

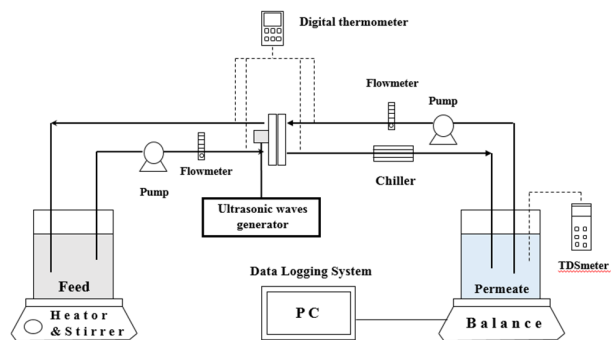


Fig. 1. Schematic diagram for laboratory scale DCMD equipped with ultrasonic wave generator

냉각수의 온도를 일정하게 유지하기 위해 평판형 히터와 냉각기를 사용하였다. 투과유량은 컴퓨터와 연결된 저울(Ohaus)을 사용하여 연속 측정하였으며, 여과플럭스는 시간-투과유량 직선의 기울기를 분리막 면적으로 나누어 산정하였다. 초음파 발생장치는 FLEXONIC 300 (MIRAE ULTRASONIC TECH.CO, Korea)을 사용하였으며, 모듈 상단에 진동자를 설치하였다.

2.2 실험 방법

본 연구에서는 미국 Milipore사의 PVDF(Poly-vinylidene fluoride, Milipore) 재질의 소수성을 지닌 다공성 분리막을 사용하였으며 분리막의 평균 공극 크기는 0.22 μm 이고 두께는 125 μm , 공극률 75%이다. 원수는 증류수에 콜로이드 실리카(LUDOX TMA-30, Sigma Aldrich)와 NaCl을 첨가하여 각각 농도가 10,000 mg/L과 35,000 mg/L되도록 조제하여 사용하였다. 실험에 사용한 콜로이드 실리카 입자의 평균 입도는 22 nm이다. 냉각수는 증류수를 사용하였으며 원수와 처리수의 부피는 각각 1 L로 설정하였다. 실험에 사용한 분리막의 막면적은 86.49 cm^2 (가로 9.3 cm, 세로 9.3 cm)이며 원수와 냉각수는 순환 유량은 각각 0.6 L/min과 0.4 L/min으로 설정하였다. 순환 유량을 이와 같이 설정한 이유는 위의 조건에서 운전 효율(여과플럭스, 제거율 등)이 가장 높게 나타났기 때문이다. 또한 원수의 순환유량이 냉각수의 순환유량보다 높을 때 막젖음 현상이 발생했을 경우 냉각수의 수질을 확인하여 즉각적인 대처가 가능하다. 실험에 적용된 초음파 조사 주파수는 각각 25, 45, 72 kHz이며 모든 주파수에서 출력은 30W로 고정하여 연속적으로 초음파를 조



사하였다. 원수와 냉각수의 온도는 각각 60°C와 20°C로 설정하였으며 모듈의 유입/유출부에 연결된 디지털 온도계로 측정하였다. 또한 처리수의 TDS를 측정하여 분리막의 이상 유/무를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 초음파 강도 기본 실험

먼저 초음파 조사에 의한 분리막의 손상 여부를 막 오염 실험 전에 판단하기 위하여 35,000 mg/L 농도의 NaCl 용액을 원수로 사용하고 가장 강한 강도인 25 kHz, 30W로 초음파를 조사하며 여과플렉스와 생산수의 TDS변화를 살펴보았다.

Fig. 2는 초음파를 조사한 경우와 조사하지 않은 경우의 여과플렉스와 여과수의 TDS변화를 나타낸 그래프이다. 초음파 조사 여부와 관계없이 여과플렉스는 5시간 동안 17 LMH로 안정적으로 유지되었으며 생산수의 TDS 역시 7.0 mg/L로 안정적으로 유지되었다. 일반적으로 초음파를 조사하면 유입수의 수온이 증가하고 이에 따라서 막증발의 투과 플렉스가 증가하는 현상이 나타나는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 분리막 모듈로 유입되는 원수의 온도를 60°C로 일정하게 유지하였으며, 이 경우에는 초기 플렉스의 증가현상은 나타나지 않았다. 본 실험결과 가장 높은 강도를 가지는 25 kHz 조건에서도 막의 손상이 나타나지 않았으므로, 더 낮은 강도를 가지는 45 kHz와 72 kHz 조건에서는 분리막의 손상이 발생하지 않을

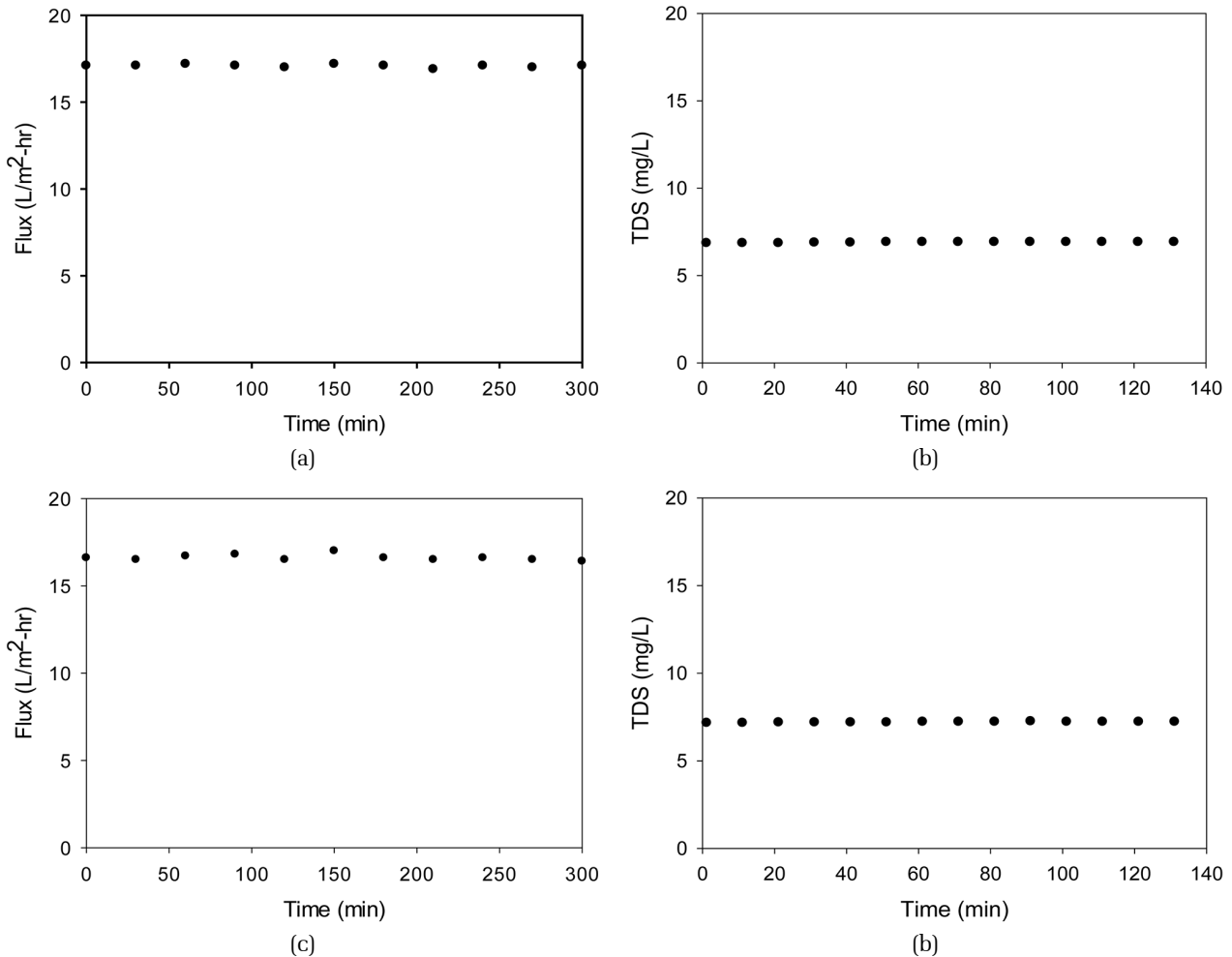


Fig. 2. Comparison of distillate flux and TDS in the DCMD treatment of 35,000 mg/L NaCl solution without and with ultrasonic irradiation. (a) Flux without ultrasonic irradiation (b) TDS without ultrasonic irradiation (c) Flux with ultrasonic irradiation (d) TDS with ultrasonic irradiation.

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

것으로 판단되었다. 따라서 본 연구에서의 초음파 조사 조건은 막의 손상을 유발하지 않는 것으로 확인되어 이를 바탕으로 막오염 제어 실험을 수행하였다.

3.2 초음파 조사에 따른 막오염 특성 변화

Fig. 3은 초음파 조사 전에 콜로이드 실리카에 의한 여과플럭스의 변화와 여과수 TDS의 변화를 나타낸 것이다. 콜로이드 실리카를 주입하기 전에 비해 초기 플럭스는 약 1.5 LMH 정도 감소하였으며, 여과시간 증가에 따라 선형적으로 여과플럭스가 감소하였다. 그러나 막젖음 현상은 발생하지 않아 여과수의 TDS가 안정적으로 유지되는 것을 알 수 있다. 초기 플럭스의 감소량은 적으나 총 140분의 여과시간 동안 31.2%의 여과플럭스가 감소하였기 때문에 안정적인 여과플럭스를 얻기 위해서는 적절한 세정방법의 도입이 필요한 것으로 판단된다.

Fig. 4는 초음파의 출력은 30 W로 고정하고 주파수를 각각 72, 45, 25 kHz로 변화시키며 여과실험을 진행한 결과이다. 실험결과 초음파의 주파수 변화에 관계없이 초기 플럭스는 일정한 것으로 나타났으며, 초음파를 조사하기 전과 비교하였을 때 초기 플럭스 향상 효과는 발생하지 않는 것으로 나타났다. 여과실험 시작 후 초기 70분 동안은 초음파의 주파수 변화에 관계없이 효과적으로 막오염이 제어되어 여과플럭스의 감소가 거의 발생하지 않았다. 그러나 이후부터는 여과플럭스의 감소 현상이 발생하여 초음파를 조사하기 전과 유사하거나 다소 빠르게 막오염이 진행되는

결과가 나타났다. 반면에 여과수의 TDS농도는 운전 기간 동안 안정적으로 유지되는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 초음파의 조사가 막오염을 제어하는 효과는 운전 초기에만 효과적이고 운전이 진행되면 그 효과가 줄어들기 때문에 나타나는 것으로 볼 수 있다.

이러한 경향을 보다 자세히 분석하기 위하여 시간 (t)에 따른 플럭스(J) 감소의 결과로부터 막오염 속도 (dJ/dt)를 계산하여 각 시간대별로 분석을 수행하였다. 막오염 속도는 다음의 식으로 계산하였다. Fig. 5는 전체 실험시간을 3구간으로 나누어 0~47분, 48~94분, 95~141분의 각각의 기간에 대하여 막오염 속도를 나타낸 것이다. 첫 번째 구간(0~47분)에서는 초음파를 조사한 경우보다 초음파를 조사하지 않은 경우에서 막오염 속도의 값이 큰 것을 확인할 수 있다. 그러나 두 번째 구간(48~94분)에서는 72 kHz와 45 kHz에서 막오염 속도가 오히려 초음파를 조사하지 않은 경우보다 큰 것으로 나타나고 있다. 세 번째 구간에서는 모든 경우에서 막오염 속도가 유사하였으나, 초음파를 조사한 경우가 그렇지 않은 경우보다 막오염 속도가 약간 큰 것으로 나타났다. 즉, 이러한 결과로부터 초음파 조사에 의한 막오염 제어 효과가 운전 초반에서만 나타나고 있는 것을 확인할 수 있었다. 초음파에 의한 막오염의 제어가 막증발 공정의 초반에서만 효과적인 이유는 초음파가 운전초기에 막오염을 유발하는 케이크층의 형성을 지연시키기는 하지만 완전히 방지할 수는 없기 때문으로 생각된다. 즉, 운전 후 약

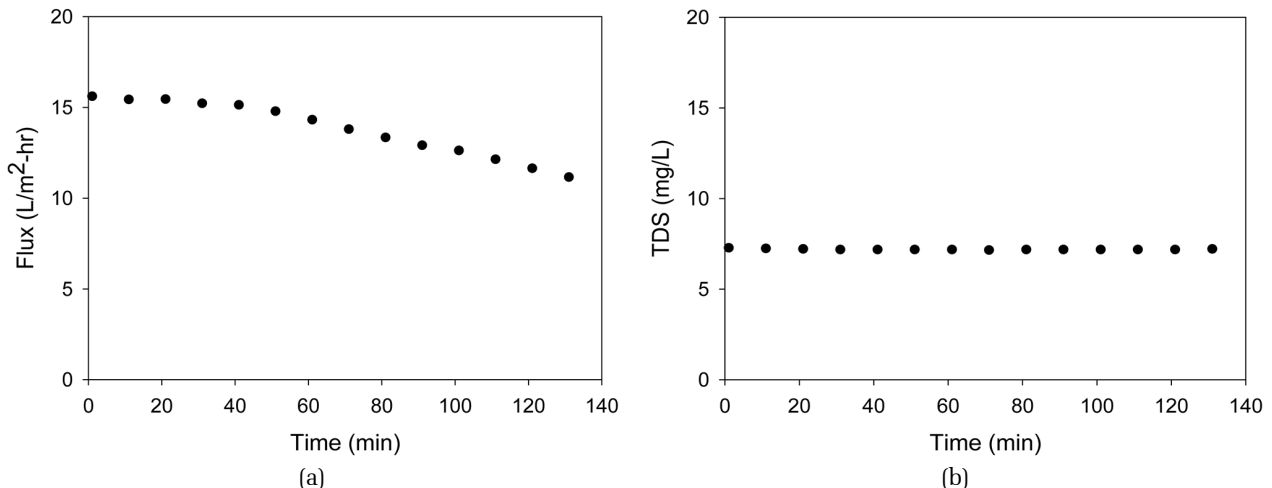


Fig. 3. Changes in distillate flux and TDS during the DCMD treatment of the solution of model foulant (10,000 mg/L colloidal silica and 35,000 mg/L NaCl) without ultrasonic irradiation. (a) Flux (b) TDS.

50~70분 사이에 케이크층의 형성이 진행되고 이후로는 초음파 조사로 케이크층을 제거할 수는 없기 때문

에 더 이상의 플럭스 향상 효과를 가져올 수 없는 것으로 추정된다.

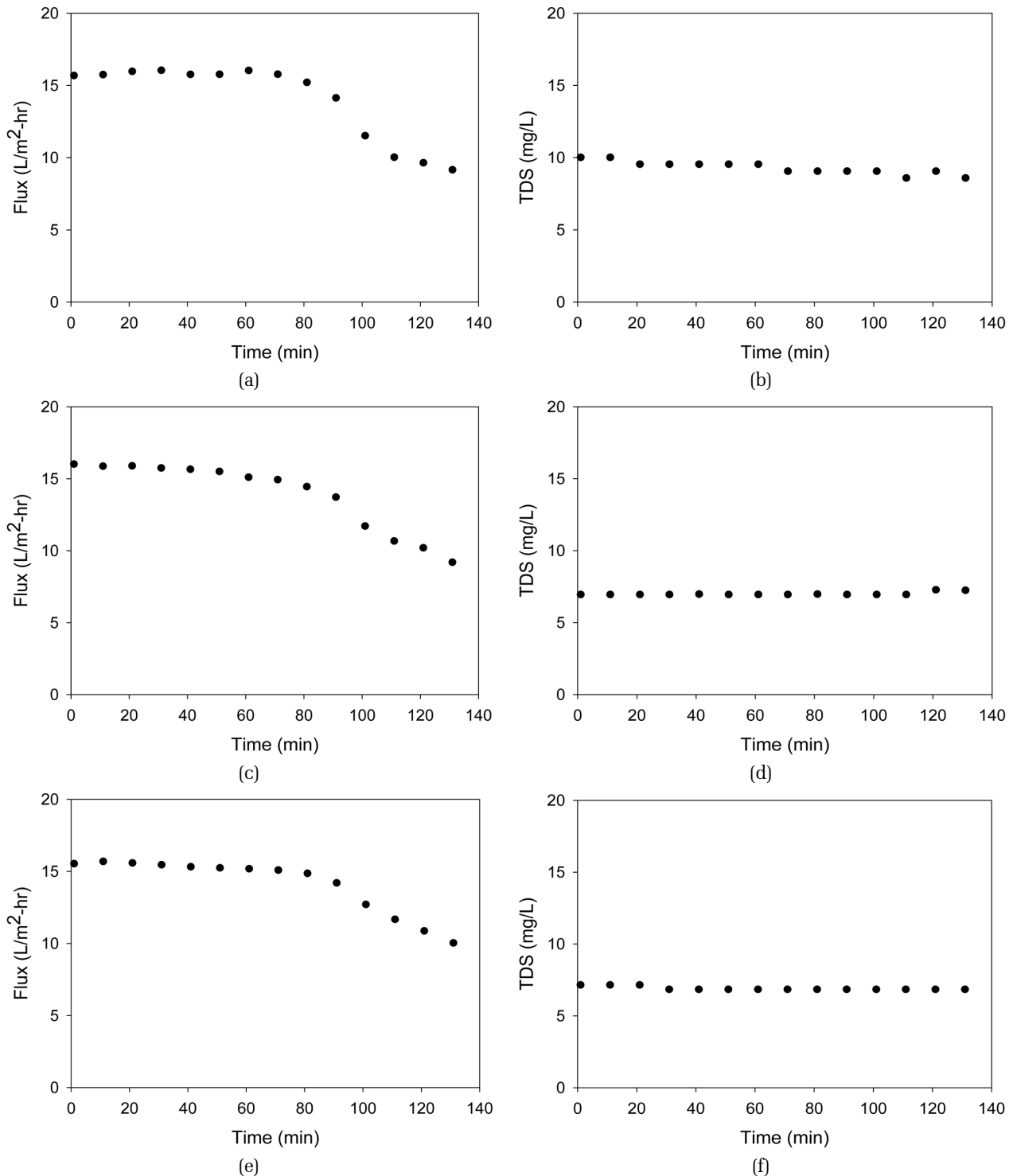


Fig. 4. Changes in distillate flux and TDS during the DCMD treatment of the solution of model foulant (10,000 mg/L colloidal silica and 35,000 mg/L NaCl) with ultrasonic irradiation. (a) Flux at 72 kHz-30W (b) TDS at 72 kHz-30W (c) Flux at 45 kHz-30W (d) TDS at 45 kHz-30W (e) Flux at 25 kHz-30 (f) TDS at 25 kHz-30.

- pp. 225-231
- pp. 233-240
- pp. 241-251
- pp. 253-261
- pp. 265-270
- 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

3.3 초음파 조사가 막젖음에 미치는 영향

Fig 6은 초음파를 장기적으로 조사하였을 때 막중발의 플럭스와 이온제거율에 미치는 영향을 보여준 것이다. 앞서 실험결과와 유사하게 운전 초기에는 초음파 조사를

통해 플럭스를 높게 유지할 수 있으나 이후에는 오히려 플럭스의 감소가 더 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 그리고 초음파 조사를 한 막중발 공정 운전에서 2.5시간 이후에는 여과수의 TDS가 큰 폭으로 증가하는 현상이

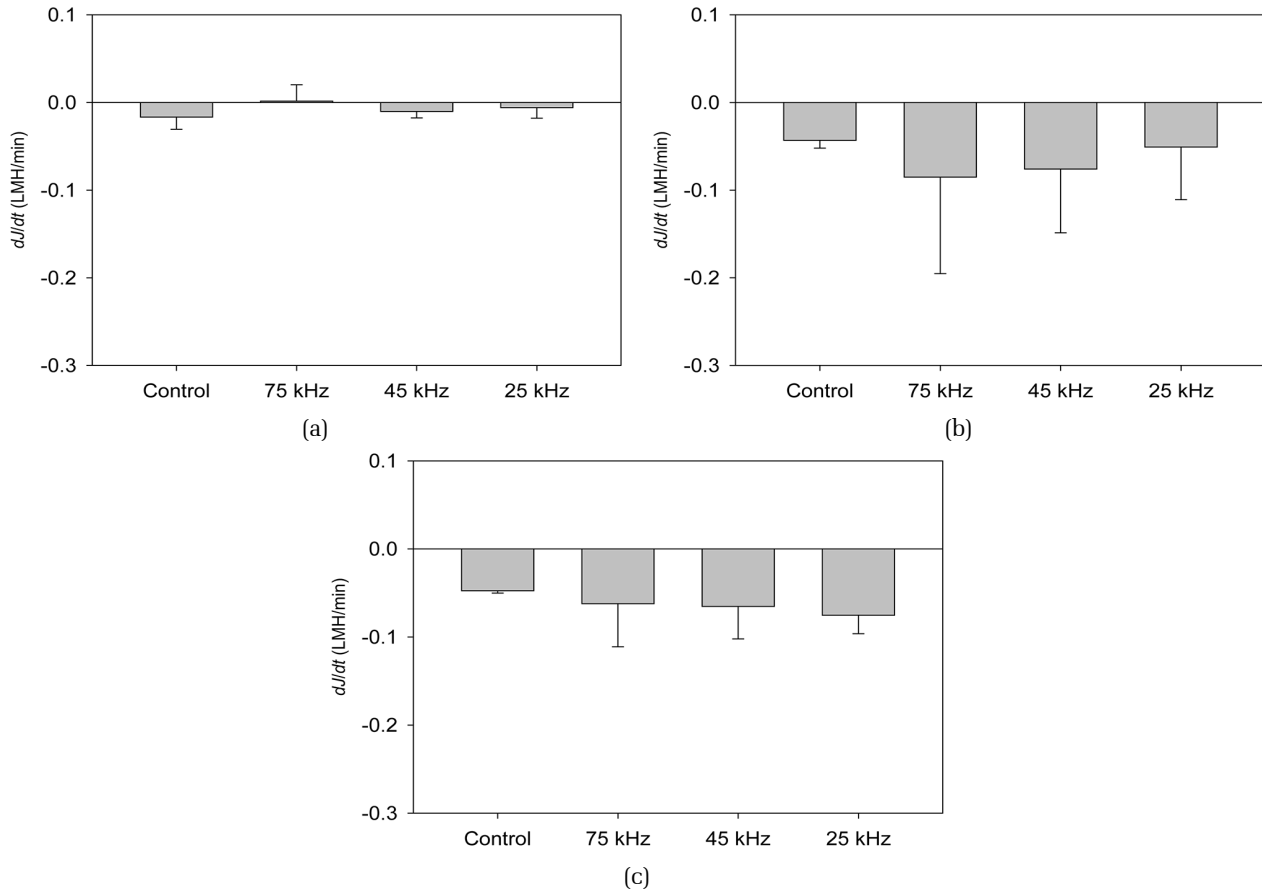


Fig. 5. Comparison of fouling rates (d/dt) in the DCMMD treatment of the solution of model foulants (a) 0~47 min (b) 48~94 min (c) 95~141 min.

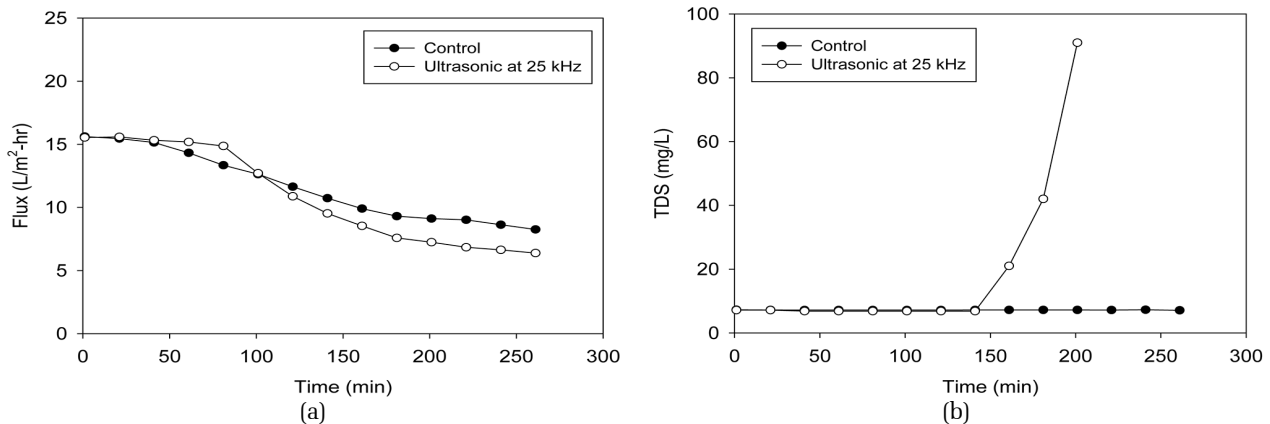


Fig. 6. Comparison of distillate flux and TDS during the DCMMD treatment of the solution of model foulant (10,000 mg/L colloidal silica and 35,000 mg/L NaCl) without and with ultrasonic irradiation at 25 kHz. (a) Flux (b) TDS



나타났다. 이러한 실험결과는 막오염과 동시에 막젖음 현상이 발생했음을 의미하는 것이다.

흥미로운 것은 콜로이드 실리카가 존재하지 않는 경우에는 초음파를 장기간 조사하여도 막젖음 현상이 발생하지 않는다는 사실이다. Fig 2의 결과를 볼 때 5시간 동안 초음파를 조사하여도 TDS의 변화는 없었으며, 이는 막의 손상이나 젖음이 막오염 물질인 콜로이드 실리카가 없는 경우에는 나타나지 않는다는 것을 의미한다. 이러한 현상은 초음파에 의하여 콜로이드 실리카가 진동하여 물이 막 세공 내부로 침투하는 것을 가속화되기 때문으로 추정되었다. 또한 막오염에 의하여 내부공극의 막힘현상이 발생하면, 부분적으로 세공의 막젖음을 유발할 수 있으므로 이러한 것도 원인 중 하나로 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 직접 접촉식 막증발 공정에서 초음파 조사 의한 막오염 제어의 가능성을 검토하기 위한 실험을 수행하였다. 실험결과 운전초기에는 초음파 조사로 콜로이드 실리카에 의한 막증발 분리막의 막오염을 완화시키는 현상이 나타났다. 그러나 장기간 초음파를 조사하게 되면 막오염의 속도가 오히려 증가하고 막젖음 현상도 같이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 막오염 물질이 존재하지 않는 경우에는 이러한 현상이 나타나지 않는 것으로 보아, 막젖음의 원인은 막오염 물질과 초음파와의 상호작용에 의한 막 세공 내부로의 물 침투에 기인하는 것으로 판단되었다. 또한 본 연구결과 고농도의 콜로이드 물질이 포함된 원수를 직접접촉식 막증발 공정으로 처리할 경우 막오염 제어를 위해 초음파를 적용할 때 조사시간이나 방법 등에 대한 최적화가 필요한 것으로 나타났다.

사 사

This subject is supported by Korea Ministry of Environment as Global Top Project. (Project No.: GT-14-B-01-003-0)

References

Abdullah Alkudhiri et al. (2012), Membrane distillation : A

comprehensive review, *Desalination*, 287, 2-18

Chi-Chuan Kan et al. (2016), Ultrasonic cleaning of polytetrafluoroethylene membrane fouled by natural organic matter, *J. Membr. Sci.*, 497, 450-457

Chao Zhu, Guangliang Liu. (2000), Modeling of ultrasonic enhancement on membrane distillation, *J.Membr.Sci.*, 176, 31-41

Dong Chen et al. (2006), Ultrasonic control of ceramic membrane fouling by particles : Effect of ultrasonic factors, *Ultrason Sonochem.*, 13, 379-387

Francois Zaviska, Youngpil Chun et al. (2015), Using FO as pre-treatment of RO for high scaling potential brackish water : Energy and performance optimization, *J.Membr.Sci.*, 492, 430-438

Hung C.Duong et al. (2016), Evaluating energy consumption of air gap membrane distillation for seawater desalination at pilot scale level, *Sep. Purif. Technol.*, 166, 55-62

Hong.S.K et al. (2011), Evolution of RO process for Green Future, *KIC News*, 14, 9-20

H.M. Kyllonen et al. (2005), Membrane filtration enhanced by ultrasound : a review, *Desalination*, 181, 319-335

Jian Zuo et al. (2016), Exploring the potential of commercial polyethylene membranes for desalination by membrane distillation, *J. Membr. Sci.*, 497, 239-247

Kim.S.W et al. (2006), Improvement of Fouling in Membrane Separation Process for Leachate Treating using Ultrasound (I) : Analysis of Ultrasonic Parameters, *Environmental Engineering Research*, 28, 197-206

Kim.S.W et al. (2006), Improvement of Fouling in Membrane Separation Process for Leachate Treating using Ultrasound (II) : Analysis of Membrane Material, Solutes and Multi-ultrasonic Effect, *Environmental Engineering Research*, 28, 207-215

Kevin W.Lawson. (1997), Douglas R.Lloyd, Membrane distillation, *J.Membr.Sci.*, 124, 1-25

Leonard D. Tijjng, Yun Chul Woo et al. (2015), Fouling and its control in membrane distillation-A review, *J. Membr. Sci.*, 475, 215-244

Mohammed Shadi S.Abuazar et al. (2016), The effect of design parameters on productivity performance of a solar still for seawater desalination : A review, *Desalination*, 385, 178-193

Mark A. Shannon et al. (2008), Science and technology for water purification in the coming decades, *nature*, 452, 301-310

Mikko O.Lamminen et al. (2004), Mechanisms and factor influencing the ultrasonic cleaning of particle-fouled

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

ceramic membranes, J.Membr.Sci, 237, 213-223
Raja Bouchrit et al. (2015), Direct contact membrane distillation
: Capability to treat hyper-saline solution, Desalination,
376, 117-129
S. Liyanaarachchi et al. (2016), L.Shu, Mass balance for a
novel RO/FO hybrid system in seawater desalination,

J.Membr.Sci, 501, 199-208
Yongjun Choi et al. (2016), A Feasibility Study on Sewage
Discharge Water Treatment for Water Reuse by Direct
Contact Membrane Distillation, Membrane Journal, 26,
70-75