



직접 접촉식 막 증발공정에서 무기 막오염 특성 분석 및 저감방법

Inorganic fouling and its fouling reduction in direct contact membrane distillation process

이태민·김승현*

Tae-Min Lee·Seung-Hyun Kim*

경남대학교 토목공학과

Department of Civil Engineering, Kyungnam University

pp. 093-104

pp. 105-114

pp. 115-125

pp. 127-137

pp. 139-147

pp. 149-159

ABSTRACT

This study was aimed to examine inorganic fouling and fouling reduction method in direct contact membrane distillation(DCMD) process. Synthetic seawater of NaCl solution with CaCO_3 and CaSO_4 was used for this purpose. It was found in this study that both CaCO_3 and CaSO_4 precipitates formed at the membrane surface. More fouling was observed with CaSO_4 (anhydrite) and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (bassanite) than $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypsum). CaCO_3 and gypsum were detected at the membrane surface when concentrates of SWRO(seawater reverse osmosis) were treated by the DCMD process, while gypsum was found with MED(multi effect distillation) concentrates. Air backwash(inside to out) was found more effective in fouling reduction than air scouring.

Key words: Membrane distillation, Seawater brine, Fouling, Scale, Air scrubbing

주제어: 막증발, 해수 농축수, 막오염, 스케일, 공기세정

Received 31 January 2020, revised 2 March 2020, accepted 5 March 2020.

*Corresponding author: Seung-Hyun Kim (E-mail: shkim@kyungnam.ac.kr)

- 이태민 (박사과정) / Tae-Min Lee (Ph.D. Student)
경상남도 창원시 마산합포구 경남대학교 7, 51767
7, Gyeongnamdaehak-ro, Masanhappo-gu, Changwon-si, Gyeongsangnam-do 51767, Republic of Korea
- 김승현 (교수) / Seung-Hyun Kim (Professor)
경상남도 창원시 마산합포구 경남대학교 7, 51767
7, Gyeongnamdaehak-ro, Masanhappo-gu, Changwon-si, Gyeongsangnam-do 51767, Republic of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

막 증발(Membrane distillation ; MD)공정은 막 양단의 증기압 차를 구동력으로 사용하며, 막분리공정을 기초로 한다 (Zhang et al., 2010). MD는 뜨거운 공급수에서 발생된 증기가 상대적으로 압력이 낮은 응축부로 확산/이동하여 응축되는 과정을 통해 물을 생산한다 (Mahbuboor et al., 2019). 막증발 공정의 분류는 응축부의 구성에 따라 DCMD(Direct contact MD), AGMD(Air gap MD), SGMD(Sweep gas MD), VMD(Vacuum MD)로 구분할 수 있다 (El-Bourawi, 2006; Lawson and Lloyd, 1997). MD에 사용되는 막은 다공질 소수성의 고분자 물질로 제막된 정밀여과 정도의 공극을 갖는 막을 사용한다. 막 재료로는 PTFE, PVDF, PE, PP 재질을 주로 사용한다.

MD는 기존 증발공정(Multi stage flash; MSF, Multi effect distillation; MED 등)과 같이 증기를 생산하기 위해 열이 필요하지만 운전온도가 50~90°C로 낮다 (Gryta, 2011a). 따라서 재생에너지 같은 폐열을 이용할 수 있는 장점이 있다 (Banat and Jwaied, 2008; Dongare, 2017; Gingerich, 2015). 또한, 기체만 통과할 수 있는 소수성 막을 사용하여 비휘발성 물질과 이온을 100% 제거하는 것이 이론적으로 가능하며, 원수의 수질에 대한 영향이 작아 다른 막과 비교할 때, 상대적으로 막오염에 대한 저항성이 있다 (Alkhudhiri et al., 2012; Lawson and Lloyd, 1997; Tomaszewska, 2000). 이러한 이유로 MD 공정은 고농도 폐수를 처리할 수 있고 역삼투(Rivers osmosis ; RO) 농축수의 배출을 최소화할 수 있으며, 회수율을 높일 수 있는 유망한 기술이라고 보고했다 (Mahbuboor et al., 2019; Mericq et al., 2010; Song et al., 2007). 그러나 원수에 녹아있는 무기물의 농도가 과포화지수(Supersaturation index) 보다 크면 막 표면에서 무기염류의 결정이 발생하거나 미립자에 의해 scale 또는 막오염이 발생할 수 있다 (Gryta, 2008a; Gryta, 2008b; Warsinger et al., 2015). 역삼투(RO) 농축수의 경우 염분 농도는 원수보다 약 1.4~1.7배 농축되며, 공급수의 약 55%가 농축수로 배출된다 (Mericq et al., 2010; Song et al., 2007). 역삼투 농축수에는 Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} 등 scale 발생 물질과 고농도 NaCl를 포함하고 있다.

MD 공정에 고농도 해수를 적용할 경우 $CaCO_3$ 와 $CaSO_4$ scale이 주로 발생한다 (Curcio et al., 2010; Gryta, 2011b). 또한, 무기염에 의해 막오염이 발생할 경우 투과유량을 감소시키고, 막 젖음(Membrane wetting) 현상이 발

생하여 MD의 성능을 저하시킬 수 있다 (Chen et al., 2017; Gryta, 2007; Gryta, 2008b; Gryta, 2011b; Guillén-Burrieza et al., 2016; Leonard et al., 2015; Qtaishat et al., 2015; Rezaei et al., 2018; Warsinger et al., 2015). Scale은 heterogeneous nucleation mechanisms을 촉진시켜 막 표면을 오염시키고, 이로 인해 투과유량을 감소시키는 주된 원인이 되기도 한다 (Curcio et al., 2010; He et al., 2008; Perez-Gonzalez et al., 2012).

이에 MD에서 발생하는 막오염을 저감하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. Gryta (2008b)는 DCMD를 이용해 $CaCO_3$ 에 의한 막 오염 실험을 진행하였고 공급수의 온도는 70°C이하, 모듈 내 유속은 0.6m/s 이상일 때 scale에 의한 막오염을 감소시킬 수 있다고 보고 하였다 (Gryta, 2008a). 그리고 Hou et al. (2016)은 초음파를 DCMD 모듈에 적용하여 silica scale을 저감하는 연구를 진행하였다. 따라서, 본 연구에서는 조제수, 해수 및 농축수를 DCMD에 적용하여 무기물에 의한 막오염 평가를 실시하였다. 또한, 막오염 발생 유형을 분석하고 이를 저감할 수 있는 방안을 모색하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 막 증발 장치의 구성

실험 장치는 직접접촉식 막 증발장치를 Fig. 1과 같이 구성하였다. 공급수와 응축수의 온도 유지를 위해 항온수조(C-WBA1, BNF)와 냉각기(DH-0013H, DAEHO)를 이용하였으며, 기어펌프(GY-74013-45, Master-flex®)를 이용하여 공급수와 응축수를 공급하였다. 또한, 유량계(LF-101, Unicell)를 이용하여 유량을 조절하였으며, 전자 온도계(Center 309)를 이용하여 MD 모듈의 공급수와 응축수 입구 및 출구의 온도를 측정하였다. 처리수는 전자저울(EK-4100i, AND)을 이용하여 측정하였다. 실험장치에서 측정된 실험값은 SE309와 Rs-key software를 이용하여 실험 데이터를 저장하였다. MD막 세정은 공기세정 방식을 적용하였으며, 압축공기를 불어 넣기 위해 air-compressor를 사용하였다. 공기압력은 gas-regulator(IR2000, SMC)를 이용해 조절하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 분리막 및 공급수 특성

본 실험에는 polyethylene(PE, Econity) 재질의 증공

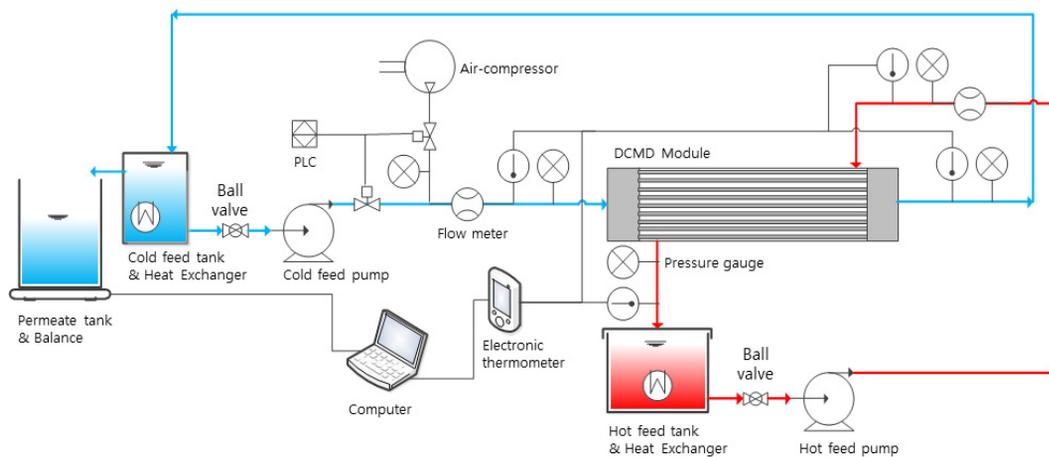


Fig. 1. Schematic of direct contact membrane distillation system.

사형 막을 적용하여 MD공정 모듈을 제작하였다. PE 막의 특성은 공극 크기 0.4 μm , 공극률 70%, 접촉각 90°, 내경 및 외경은 각각 650 μm 와 410 μm 이다. MD 막모듈의 집적도는 25%이고 막 면적은 0.0102 m^2 이다.

실험에 사용된 원수는 조제수, 해수, 해수 농축수를 적용하였다. 해수 농축수의 경우 역삼투(Revers osmosis: RO) 및 다단효용증발(Multi-effect distillation; MED) 파 일릿 플랜트 농축수를 적용하였다. 조제수는 NaCl 용액과 인공해수 농축수를 적용하였으며, NaCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , Na_2SO_4 (Sigma Aldrich)를 증류수에 녹여 조제하였다. NaCl의 경우 0.1 mol/L(N1)와 0.6 mol/L(N2)의 농도로 제조하였으며, 저농도 조제수는 모듈 및 장치의 최적 운전조건 도출에 사용하였다. 인공해수는 scale 발생 물질을 이용해 조제하였으며, 일반 해수에 함유된 농도를 기준(Ca^{2+} : 410 mg/L, HCO_3^- : 152 mg/L, Na^+ : 10,900 mg/L, Cl^- : 19,700 mg/L, SO_4^{2-} : 2,740 mg/L)으로 조제하였다. 인공해수 농축수는 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , Na_2SO_4 의 농도는 각각 22 mM, 5.6 mM, 62.5 mM로 제조하여 무기물에 의한 막 오염을 평가하였다. 그리고 HCl과 NaOH을 각각

0.025N로 조제하여 공급수 pH 8.0~8.3 범위에서 조정 후 실험에 적용하였다. 조제수의 조성에 따른 구분 및 수질은 Table 1과 같다.

2.2.2 DCMD 운전 방법

DCMD에서 공급수와 응축수는 교차흐름(Counter flow) 방식으로 평가를 실시하였다. 장치 및 모듈의 성능평가를 위해 공급수와 응축수의 유량 및 온도 조절하여 DCMD의 최적 운전조건을 도출하였으며, 막오염 실험에 적용하였다. 공급수와 응축수의 유량은 각각 1.8 L/min과 1.0 L/min으로 유지하였으며, 공급수와 응축수의 온도는 각각 50°C와 20°C에서 실험을 실시하였다. 막오염 저감 실험은 공기세정을 실시하였으며, in-out방식과 air scrubbing 두 가지 방식을 적용하였다. 세정 주기는 1.5시간에 1회 1분 동안 세척을 실시하였으며, 공기압력은 1.0~1.3 bar 범위에서 조정하였다.

2.2.3 분석방법

공급수 및 처리수의 염소이온(Cl^-) 농도측정을 위해

Table 1. Artificial seawater characteristics

Sample name	Sample Composition	pH	Conductivity, mS/cm
D	Deionized water	7.28	0.6-2.0(1.4) $\mu\text{S/cm}$
N1	0.1M NaCl	7.40-7.61	10.5-11.2(10.8)
N2	0.6M NaCl		45.8-48.1(47.7)*
C1	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$	8.09-8.33	5.01-5.21(5.09)
S1	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$		13.72-13.79(13.75)
CS1	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$		13.42-13.92(13.73)

이온크로마토 그래피(790 Personal IC, Metrom)와 음이온컬럼(Metrosep A supp5, Metrom)를 이용하였다. 측정범위는 최대 10 mg/L이며, 공급수의 경우 1,000~4,000배 희석하여 측정하였다. 또한, 전기전도도기(30/10 FT, YSI)를 이용해 처리수의 전기전도도를 측정하였으며, 막 젖음 현상 및 이온 농도를 관찰하였다. 그리고 MD 막 표면에 부착된 오염물의 형상 및 성분을 분석하기 위해 전자주사현미경(Scanning electron microscope ; SEM, S-4200, Hitachi)과 에너지 분산 X선 분광기(Energy dispersive spectroscopy ; EDS, MS2, Hitachi)를 사용하였다. 그리고 X선 회절분석기(XRD, X'Pert APD system, Philips)를 사용하여 MD공정의 운전과정에서 발생된 침전물의 결정성분을 분석하였다. 용존 유기탄소(DOC)는 TOC-V_{CPH/CPN}(SHIMADZU)를 이용해 측정하였으며, 시료를 0.45 µm 필터로 여과 후 분석하였다. 또한, 흡광광도법(Absorptionmetric analysis)을 이용하여 254 nm의 UV파장에서 휴믹 성분의 용존성 유기물을 측정하였다. 그리고 UV/DOC 비를 이용하여 용존유기물을 구성하는 유기화합물 중 소수성 유기물과 친수성 유기물 비를 상대적으로 나타내는 SUVA (Specific ultra-violet absorbance)값을 계산하였다.

MD에 적용된 PE막의 최소 임계 유입 압력(LEP ; Liquid entry pressure)을 측정하였으며, still cell에 NaCl 0.1 M의 염수를 넣고 N₂가스를 이용해 압력을 가하였다. 가스 압력은 gas-regulator를 이용해 0.01 bar 단위로 조절하였으며, 막을 통해 유출된 염수로 인해 증류수의 전기전도도 값이 변화할 때 압력을 LEP값으로 사용하였다 (Alkudhiri et al., 2012; Zhangg et al., 2010).

3. 결 과

3.1 해수 및 농축수 수질특성

MD 공정 막오염 실험을 위해 해수 및 해수 농축수에 대해 무기오염 및 유기오염을 고려하여 수질분석을 실시하였다. 전기전도도는 해수가 47.3 mS/cm로 나타났으며, RO와 MED농축수는 해수보다 1.8~2.1배 높게 측정되었다. 알칼리도는 해수와 농축수가 2.5~4.4 mM로 유사한 값을 나타냈으며, Cl⁻와 SO₄²⁻ 농도는 해수보다 농축수가 약 2배 높게 나타났다. 반면, 농축수의 경도는 해수보다 27배 높게 측정되어 scale을 발생시킬 수 있는 Ca²⁺ 및 Mg²⁺이온의 농도가 해수담수화 과정에서 증가한 것을 확인 할 수 있었다. 또한, 용존성 총 부유물(TDS)은 농축수가 해수보다 약 2배 높게 측정되었다. 농축수의 용존성 유기물(DOC)의 경우 농도가 약 3배 높았다. UV-254는 RO 농축수의 경우 약 4배 높게 나타났으며, MED농축수는 약 2배 높게 측정되었다.

3.2 DCMD 막 오염 실험

3.2.1 공급수에 따른 투과유량 비교

실험실 규모의 DCMD 장치는 막오염 실험 전 최적 운전 조건을 도출하였으며, 공급수와 응축수 유량을 각각 1.8 L/min과 1.0 L/min으로 유지하여 24시간 동안 공급수에 따른 투과유량 비교 실험을 진행하였다.

투과유량 비교 실험에는 0.6 M NaCl 조제수, 해수, RO 농축수를 공급수로 적용하여 실험을 진행하였다. 0.6 M NaCl 조제수의 경우 scale 및 유기물 등에 의한 오염물질의 영향을 배제하여 대조군으로 실험을 진행하였다. 해수 및 RO농축수는 이온농도 및 오염물질의 농도가

Table 2. Seawater & Brine quality

Parameter	Seawater	RO brine	MED brine
pH	7.81-7.95	7.84-8.28	8.15-8.47
Conductivity, mS/cm	45.8-47.3	84.6-90.9(87.0)	95.6-101.0
Total Dissolved Solids, g/L	34.9-35.1(34.9)	76.3-80.3(77.9)	77.4-80.7(78.5)
COD _{Mn} , mg/L	1.0-2.6(1.9)	6.0-6.6(6.3)	3.8-6.0(4.9)
UV ₂₅₄ , m ⁻¹	1.2-1.9(1.6)	7.3-8.4(7.75)	3.6-4.0(3.8)
DOC, mg/L	1.6-2.4	7.32	6.95
Hardness, as CaCO ₃ mM	4.0-5.8	152.5-153.8	150-160
Alkalinity, as CaCO ₃ mM	2.5-3.8	3.1-4.4	3.8-4.4
Chloride(Cl ⁻) g/L	17.4-19.3	39.4-40.2	38.6-39.9
Sulfate(SO ₄ ²⁻), g/L	2.4-2.7	5.7-5.8	5.4-5.6

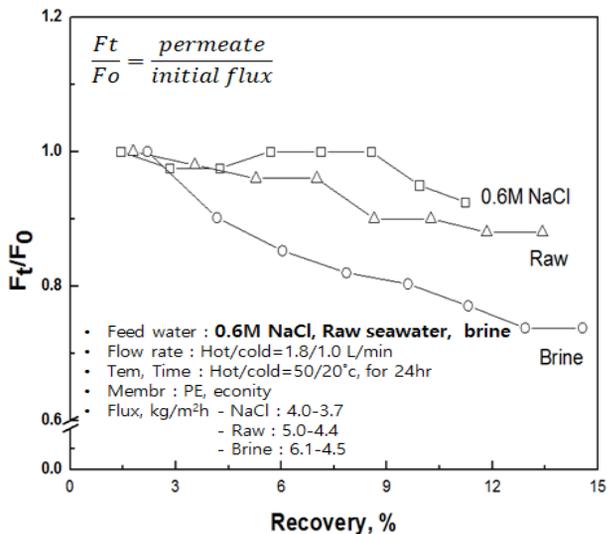


Fig. 2. Comparison of flux by feed type(F_t/F_0).

다를 때 소수성 분리막의 투과유량에 미치는 영향을 알아보기 위해 실험을 진행하였다. 해수와 RO농축수의 초기 염소(Cl)농도는 각각 0.76 M과 1.68 M로 측정되었다.

실험결과는 투과유량(F_t)을 초기 투과유량(F_0)으로 나누어 모듈에 따른 투과유량의 오차를 보정하여 비교하였다. 실험결과 대조군인 0.6 M NaCl 조제수는 4.0 $\text{kg/m}^2\text{h}$ 에서 24시간 후 3.7 $\text{kg/m}^2\text{h}$ 로 투과유량 7.5% 감소하였다. 0.6 M NaCl 조제수의 회수율은 11.2% 측정되었으며, 공급수의 염소농도는 0.72 M로 초기농도보다 20% 증가하였다. 해수는 5.0 $\text{kg/m}^2\text{h}$ 에서 3.7 $\text{kg/m}^2\text{h}$ 로 투과유량이 12.0% 감소하였으며, 회수율은 13.4%로 염소농도는 초기농도보다 14.5% 증가한 0.87 M로 측정되었다. RO농축수의 초기 투과유량은 6.1 $\text{kg/m}^2\text{h}$ 에서 4.5 $\text{kg/m}^2\text{h}$ 로 투과유량이 26.0% 감소하였다. 회수율은 14.6%로 측정되었으며, 공급수 염소농도는 1.89 M로 초기농도보다 12.5% 증가하였다. 실험결과를 비교할 때 해수 및 RO농축수의 투과유량은 0.6 M NaCl 조제수보다 3.7~18.5% 크게 감소하였다. 이러한 결과는 해수 및 RO농축수가 포함하고 있는 오염물질 및 고농도 이온으로 인해 막오염 발생을 확인하였다 (Fig. 2).

3.2.2 Scale 물질에 의한 막오염 평가

DCMD 공정에서 scale에 의한 막오염을 평가하기 위해 조제수 C1, S1, CS1을 이용하여 실험을 진행하였다. Scale에 의한 막오염의 경우 scale 물질에 따라 막오염 경향이 다르게 나타날 수 있으며, 해수를 이용한

실험을 진행하기 전 대조군으로 실험을 진행하였다. C1 시료는 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 NaHCO_3 를 증류수에 각각 10 mM과 2.7 mM 첨가하여 조제 하였으며, CaCO_3 scale에 의한 막오염을 평가하였다. S1 시료는 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 Na_2SO_4 를 증류수에 각각 22 mM과 62.5 mM 첨가하여 조제 하였으며, CaSO_4 scale에 의한 막오염을 평가하였다. 그리고 CS1시료의 경우 CaCO_3 와 CaSO_4 가 형성될 수 있는 물질이 함께 존재할 때 scale에 의한 막오염의 주요 원인 물질을 평가하기 위해 실험을 진행하였다.

C1 시료를 이용한 CaCO_3 scale에 의한 막오염 실험 결과 Fig. 3(a)과 같이 투과유량은 7.4 $\text{kg/m}^2\text{h}$ 에서 회수율이 약 75%일 때 3.1 $\text{kg/m}^2\text{h}$ 까지 일정한 기울기로 약 58.1% 감소하였다. 그리고 회수율이 75% 이상 증가하였을 때 투과유량은 급격히 감소하였으며, 80%에 도달하였을 때 투과유량이 발생하지 않았다. SEM을 이용한 이미지 분석결과 막 표면에 calcite형태의 CaCO_3 침전물로 인해 막 공극이 막혀 있는 것을 확인할 수 있었다. XRD 분석결과 CaCO_3 이 검출되었다.

S1 시료를 이용한 CaSO_4 scale에 의한 막오염 실험에서는 Fig. 3(a)과 같이 투과유량이 5.0 $\text{kg/m}^2\text{h}$ 에서 3.0 $\text{kg/m}^2\text{h}$ 까지 급격히 감소하였으며, 이 때 회수율은 3%로 나타났다. 이후 회수율이 약 33% 될 때까지 일정한 기울기로 투과유량이 2.0 $\text{kg/m}^2\text{h}$ 로 감소하였다. SEM을 이용한 이미지 분석결과 막 표면에 CaSO_4 침전물을 확인할 수 있었으며, XRD 분석결과 CaSO_4 이 검출되었다. 하지만, S1 시료의 경우 앞서 진행된 조제수 및 해수, RO 농축수 그리고 C1 시료의 투과유량 감소 경향이 다르게 나타났으며, 막표면에 발생된 CaSO_4 scale에 대해 구성 성분을 세밀하게 분석하였다. CaSO_4 는 Fig. 3(c)의 예시와 같이 수화물 결합상태에 따라 가늘고 긴 바늘 형태의 CaSO_4 (Anhydrite)과 육각 기둥 모양의 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite) 그리고 넓고 얇은 꽃잎 모양의 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum)로 구분된다. S1 시료에서 검출된 결정에서는 3가지 종류의 CaSO_4 가 모두 검출되었다.

CS1 시료를 이용한 실험에서는 CaCO_3 와 CaSO_4 가 혼합되어 있을 때 scale 형성과 막 투과유량에 미치는 영향을 조사하기 위해 실험을 진행하였으며, Fig. 3(b)와 같은 결과를 얻었다. 실험결과 Fig. 3(b)과 같이 CaSO_4 결정의 수화물 결합상태에 따라 투과유량 감소 경향이 다르게 나타났다. 막 표면에서 gypsum이 형성되었을 때는

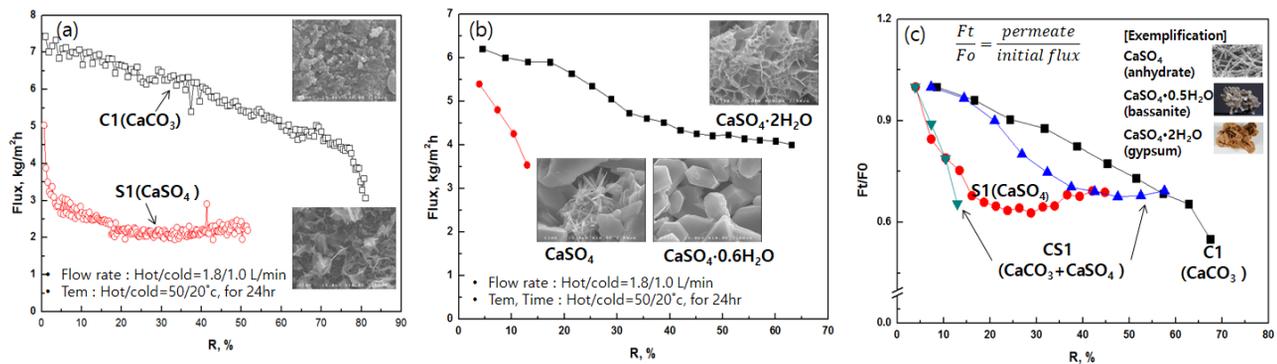


Fig. 3. SEM image and XRD analysis results of DCMD membrane fouling comparison experiment by scale material; (a) comparison of flux between artificial seawater C1 and S1 by different scale materials, (b) comparison of flux by hydrate bonding of CaSO₄ crystals, (c) comparison of flux and scale forming material using CS1 artificial seawater.

투과유량은 회수율이 57%가 될 때까지 6.1 kg/m²h에서 4.1 kg/m²h까지 약 32% 일정한 기울기로 감소하였다. 그러나 막 표면에서 anhydrite와 bassanite가 형성되었을 경우 투과유량이 급격히 감소하였다. 초기 투과유량은 5.9 kg/m²h에서 3.2 kg/m²h로 약 45% 감소하였으며, 회수율 13% 이후로 투과유량이 발생하지 않았다.

Fig. 3(c)에서 같이 C1과 S1, 그리고 CS1 시료를 이용한 실험결과를 비교할 때 DCMD 공정에서 scale에 의한 투과유량 감소현상은 CaCO₃ 보다 CaSO₄가 더 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 CaCO₃과 CaSO₄가 혼합되어 있을 경우 CaCO₃에 의한 막오염은 나타나지 않았으며, CaSO₄ 결정의 수화물 결합상태가 막오염에 직접적인 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

CS1 시료의 경우 동일한 조건의 실험에서 다른 수화물 형태의 CaSO₄ 결정이 막표면에 형성되었다. 이러한 현상은 CaSO₄ 수화물의 결합상태에 따른 용해도와 결정의 형성 속도를 이용해 설명할 수 있다. CaSO₄ 수화물의 결합상태에 따른 용해도는 넓은 온도 범위(약 25~300°C)를 갖는 것으로 알려져 있으며, 온도가 낮을수록 용해도가 높은 역행 용해도의 특성을 갖는다 (Horacio and Roberto, 1984). 물의 온도가 50°C 일 때, anhydrite의 용해도는 0.54 g/L이며, bassanite와 gypsum의 용해도는 0.67 g/L로 3가지 종류의 CaSO₄ 수화물이 동일한 용액에 공존한다. 이때, anhydrite와 bassanite 핵이 먼저 형성되며(Krönert and Haubert), 두 종류의 핵종은 중간단계 없이 수화물 전환을 통해 가장 안정적인 형태인 gypsum 결정으로 성장한다 (Franz, 2012). 따라서 본 실험에서는 anhydrite와 bassanite 핵이 완벽한 수화물 전환이 이루어지지 않아 anhydrite와 bassanite 결정이 막 표면에 형성

되었으며, 이로 인해 gypsum이 형성되었을 때보다 막오염이 심각하게 발생한 것으로 판단하였다.

3.2.3 해수 농축수를 이용한 막오염 평가

해수 농축수는 고농도 이온과 유기물을 포함하고 있어 실제 공정에서 발생할 수 있는 막오염 현상을 예측하기 위하여 실험을 진행하였다. 실험에는 RO와 MED 농축수를 적용하였으며, 농축수 수질은 Table 2와 같다. 실험은 공급수와 응축수의 온도차를 30°C로 유지하여 7일간 진행되었다.

DCMD를 이용한 RO농축수 처리 실험에서 회수율이 50%에 도달할 때 까지 투과유량은 일정한 기울기로 감소하였다. 초기 투과유량은 5.7 kg/m²h로 측정되었으며, 회수율이 50%일 때, 투과유량은 약 31% 감소한 3.9 kg/m²h로 측정되었다. 하지만, 회수율이 50% 이상 증가했을 때 투과유량은 0.4 kg/m²h로 급격히 감소하는 경향을 나타냈다. 공급수의 Cl⁻ 이온과 SO₄²⁻ 이온의 초기농도는 각각 39.4 g/L와 5.6 g/L였으나 실험 종료 후 약 2배 증가한 85.4 g/L와 11.3 g/L로 측정되었다. 또한, SEM 이미지 분석을 실시한 결과 Fig. 4(b)와 같이 막 표면이 scale 물질로 오염된 것을 확인할 수 있었다. XRD 분석결과 막 표면 침전된 scale 물질은 gypsum과 CaCO₃로 확인되었다.

MED 농축수 처리 실험의 경우 회수율이 64%에 도달할 때 까지 투과유량은 일정한 기울기로 감소하였다. 초기 투과유량은 6.2 kg/m²h로 측정되었으며, 회수율이 64% 일 때, 투과유량은 약 44% 감소한 3.9 kg/m²h로 측정되었다. 하지만, 회수율이 64%에서 72%에 도달했을 때 투과유량은 0.2 kg/m²h로 급격히 감소하는

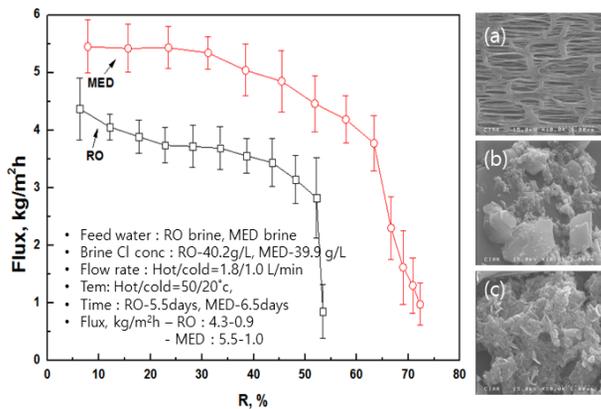


Fig. 4. Results of DCMD membrane fouling and SEM image analysis using RO and MED brine; (a) image of PE film used as control, membrane surface after RO brine(b) and MED brine(c) treatment using DCMD.

경향을 나타냈다. 공급수의 Cl^- 이온과 SO_4^{2-} 이온의 초기농도는 각각 38.6 g/L와 5.4 g/L였으나 실험 종료 후 약 2~3배 증가한 77.3 g/L와 16.1 g/L로 측정되었다. 또한, SEM 이미지 분석을 실시한 결과 Fig. 4(c)와 같이 막 표면이 scale 물질과 형태를 알 수 없는 오염물질로 오염된 것을 확인할 수 있었다. XRD 분석결과 막 표면 침전된 scale 물질은 gypsum이 확인되었다.

DCMD 처리수의 Cl^- 이온과 SO_4^{2-} 이온은 RO농축수가 각각 0.82 mg/L와 0.6 mg/L로 측정되었으며, MED 농축수가 각각 1.7 mg/L와 0.1 mg/L로 측정되어 해수 기준 5 log의 염 제거율을 나타냈다.

3.2.4 투과유량 감소에 따른 막오염 경향 분석

앞선 실험에서는 조제수와 해수 농축수를 DCMD 공정에 적용했을 때 발생할 수 있는 막오염에 대해 조사하였다. 하지만, 해수 농축수의 경우 CaSO_4 조제수와 달리 유기물 등 기타 오염물질을 포함하고 있어 투과유량 감소 경향이 다르게 나타났다 (Fig. 5). 따라서, Fig. 3(b)와 Fig. 4의 결과를 Fig. 5와 같이 투과유량 (F_t)을 초기 투과유량(F_0)으로 보정하여 그 결과를 비교하였다. 조제수 S1시료의 경우 막 표면에서 3가지 종류의 CaSO_4 결정이 모두 검출되었으며, 초기 투과유량이 급격히 감소한 후 일정한 투과유량을 유지하였다. 반면, RO 농축수와 MED 농축수의 경우 회수율이 각각 50%와 64%까지 일정한 비율로 감소하였다. 또한, 막 표면에서는 RO농축수의 경우 gypsum과 CaCO_3 이 검출되었으며, MED 농축수는 gypsum만 검출되었다.

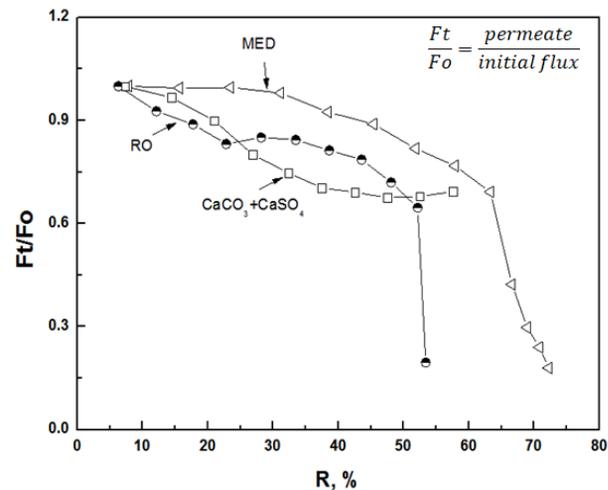


Fig. 5. Comparison of flux according to recovery rates of artificial seawater(CS1) and seawater brine in DCMD process(F_t/F_0).

이러한 결과는 Fig. 3(b)의 CS1 시료에서 gypsum이 막 표면에 침전되었을 때와 유사하였다. 하지만 투과유량은 회수율이 일정 비율 이상 증가했을 때 급격히 감소하였다. 조제수와 해수 농축수의 수질특성 차이는 용존성 유기물의 존재 여부이다. Table 2 해수 및 농축수 수질 자료를 토대로 SUVA 값을 계산한 결과 해수는 0.47~1.0 L/(mg/m)였으며, RO와 MED 농축수는 각각 1.1 L/(mg/m)과 0.6 L/(mg/m)로 나타났다. SUVA 값은 3을 기준으로 소수성과 친수성 유기물로 구분한다. 본 실험에서 측정된 값은 모두 3 이하이므로 친수성 유기물이 주를 이루고 있다. 따라서, 본 연구에서는 친수성인 CaSO_4 침전물이 먼저 침전된 후 그 위에 친수성 유기물이 침전되어 해수 농축수를 처리한 MD 막 표면의 오염이 심하게 발생한 것으로 판단하였다.

3.3 공기세정을 이용한 막오염 저감

조제수와 해수 농축수를 이용한 막오염 실험에서 막 표면을 오염시키는 물질은 CaSO_4 침전물에 의한 scale 형성이 주요 막오염 인자로 도출되었다. 따라서, 공기세정이 막오염 저감에 미치는 영향을 평가하기 위해 S1시료를 적용하였다. 또한, 실제 공정의 적용 가능성을 평가하기 위해 RO 및 MED 농축수에도 적용하여 막오염 저감에 대한 영향을 평가하였다.

공기세정 방식으로는 air scrubbing과 in-out 방식을 적용하였다. Air scrubbing은 공급수와 air를 함께 모듈로

흘러보낼 때 막 표면에서 발생 되는 전단력을 이용해 오염물질을 제거하는 방식으로 수처리 공정에 널리 사용되고 있다. In-out 방식은 응축수가 흐르는 중공사 내부로 공기를 불어 넣어 공기가 공극을 통해 막 표면으로 분출될 때의 전단력으로 오염물을 제거하는 방식이다. 따라서, 두 가지 세정방법에 대해 실험을 진행하였으며, 투과유량과 SEM이미지 그리고 EDS를 이용한 막 표면 성분 분석을 통해 막오염 저감 성능을 비교하였다.

3.3.1 공기세정 방법에 따른 투과유량 비교

공기세정이 분리막에 미치는 영향을 평가하기 위해 2,000 mg/L의 NaCl 조제수를 air scrubbing과 in-out 방식을 적용하여 투과유량 변화를 평가하였다. 실험결과

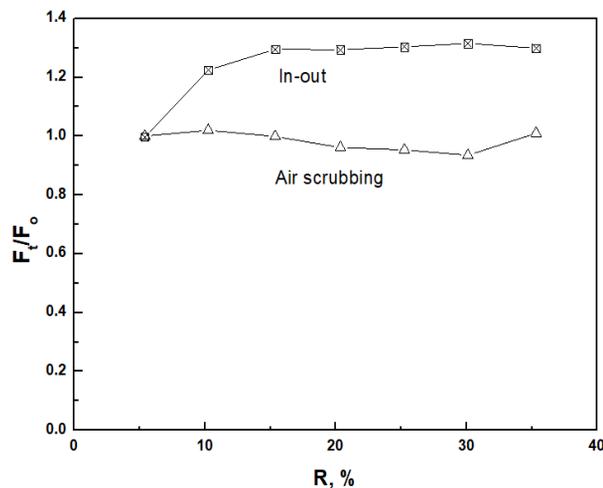


Fig. 6. Comparison of flux by Air scrubbing and In-out backwashing method in DCMD process(F_t/F_o).

Fig. 6과 같이 in-out 방식을 적용했을 때 투과유량이 증가하는 것으로 나타났다. Air scrubbing과의 경우 회수율이 30%일 때 약 4 kg/m²h의 투과유량을 유지하였다. 하지만 in-out 방식의 경우 3.9 kg/m²h에서 회수율이 20% 일 때 5.6 kg/m²h로 약 31% 증가하였으며, 평균 5.5 kg/m²h의 투과유량을 유지하였다. 염 제거율은 또한 3 log로 측정되어 NaCl 조제수가 투과된 것은 아니었다. 따라서, 본 실험자는 분리막 제조 및 운반 과정에서 유입된 오염물질이 공기의 압력에 의해 배출되면서 공극률이 증가하여 투과유량이 증가한 것을 판단하였다.

최적의 공기세정 방법을 도출하기 위하여 CaSO₄ 침전물에 대한 공기세정을 실시하였다. 실험은 CaSO₄ 침전물로 오염된 막을 대조군으로 설정하였으며, 2가지 방식의 공기세정을 적용한 막에 대해 투과유량과 SEM-EDS 분석 결과를 비교하였다. 실험결과 공기세정을 적용했을 때 Fig. 7.의 그래프와 같이 투과유량이 증가하는 경향을 나타냈으며, 세정방식에 따라 투과유량과 SEM-EDS 분석 결과가 다르게 나타났다.

Air-scrubbing을 실시한 막의 경우 초기 투과유량은 5.3 kg/m²h로 측정되었으며, 회수율이 40%일 때 3.4 kg/m²h로 약 35.8% 감소하였다. 그리고 운전기간 동안 투과유량에 대한 수치가 심하게 변동하였다. SEM 이미지를 비교할 때 Fig. 7(a) 이미지에서는 gypsum으로 보이는 scale 물질이 막 표면에 침전된 것을 확인할 수 있었으나, Fig. 7(b) 이미지에서는 꽃잎처럼 생긴 부분이 보이지 않았다. 하지만 scale로 보이는 물질이 여전히 막 표면에 부착되어 공극을 확인할 수 없었다. Fig. 7(a)와 (b)의 EDS 분석결과를 비교해 보면 오염물질의

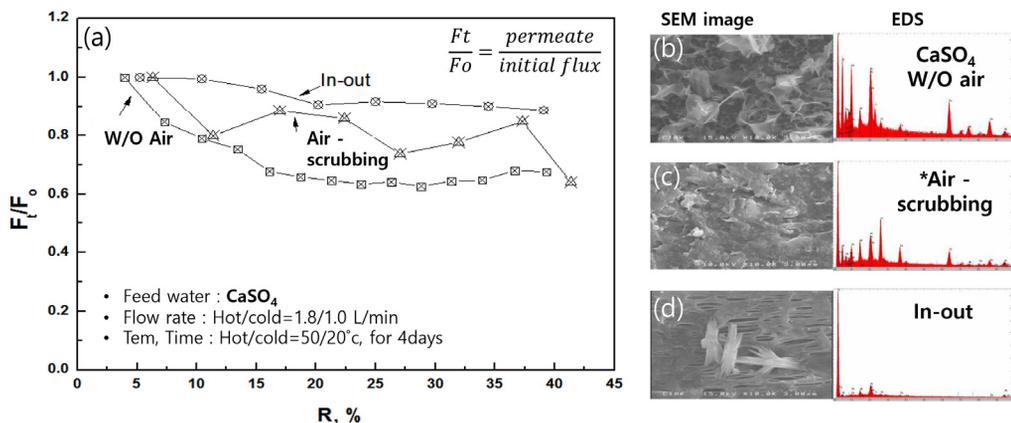


Fig. 7. Comparison of flux by air cleaning method(a), and analysis of SEM image and EDS components on membrane surface, (b) membrane contaminated by gypsum, (c) membrane with air scrubbing, (d) membrane with In-out air cleaning.

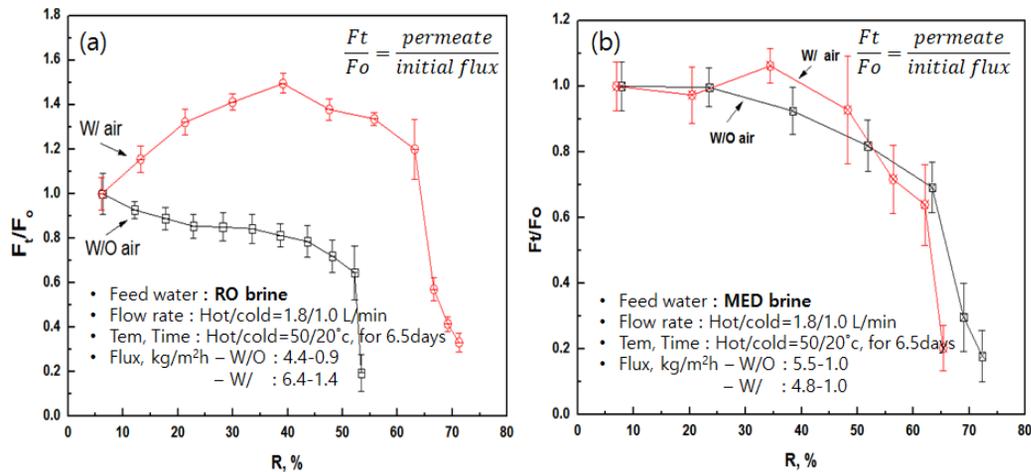


Fig. 8. Comparison of flux in seawater brine treatment using air cleaning; (a) RO brine, (b) MED brine.

성분 함량이 대조군보다 감소한 것을 확인할 수 있으나 여전히 많은 양의 오염물질이 막 표면에 침전되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

In-out 방식의 공기세정의 경우 초기 투과유량은 $4.4 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 로 측정되었으며, 회수율이 40%일 때 $3.9 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 로 약 11.4% 감소하였다. SEM 이미지 분석결과 Fig. 7(c) 이미지에서는 scale로 보이는 물질이 막 표면에 부분적으로 침전된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 막의 공극을 확인할 수 있었으며, EDS 분석결과를 비교해 보면 대조군인 Fig. 7(a)보다 Fig. 7(c)의 오염물질 성분 함량이 많이 감소한 것을 확인할 수 있었다.

3.3.2 공기세정을 적용한 해수 농축수 처리

CaSO_4 침전물에 대한 공기세정 방법 도출 실험에서 압축공기를 이용한 In-out 방식의 공기세정 방식이 효율적인 것으로 나타났다. 따라서, 친수성 유기물을 포함하고 있는 해수 농축수를 In-out 방식의 공기세정을 적용한 DCMD를 이용해 처리했을 때 투과유량 및 회수율 변화에 대해 평가하였다.

RO 농축수의 경우 초기유량은 $5.2 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 로 측정되었으나, 회수율이 40%일 때 투과유량은 23.1% 증가한 $6.4 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 로 측정되었다. 또한, 기존 막오염 실험에서는 회수율이 50%일 때 투과유량이 급격히 감소한 반면, 공기세정을 적용한 실험에서는 회수율 60%까지 운전시간을 연장되었다. 회수율 60%일 때, 투과유량은 $4.4 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 로 측정되었으며, 이후 투과유량은 $1.4 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 까지 급격하게 감소하였다 (Fig. 8(a)).

MED 농축수의 경우 초기유량은 $4.8 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 로 측

정되었으며, 회수율이 40%일 때 투과유량은 10% 증가한 $5.3 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 로 측정되었다. 하지만 RO 농축수와 달리 공기세정 후 투과유량이 급격히 증가하지 않았으며, 앞서 평가한 막오염 실험의 투과유량과 유사한 경향을 나타냈다. 또한, 공기세정을 적용한 경우 회수율 60% 일 때 투과유량이 $1.0 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 까지 급격히 감소하였으며, 전체 회수율은 기존 막오염 실험보다 약 7% 감소하였다 (Fig. 8(b)).

4. 결론

본 연구에서는 DCMD 공정에서 막오염 및 막오염 저감 방법에 대해 조사하였다. Scale 물질에 대한 영향을 조사하기 위해 CaCO_3 와 CaSO_4 조제수를 DCMD에 적용하였다. 또한, 고농도 염분과 유기물을 함유한 해수 농축수에 대한 영향을 평가하기 위해 RO 및 MED 농축수를 DCMD에 적용하였다. 그리고 막 오염 발생 시 이를 저감하기 위해 두 가지 방식의 공기세정을 적용하여 막오염 저감 효율 및 투과유량 변화를 평가하였다.

1) Scale 물질에 대한 막 오염 영향 평가에서는 DCMD 막 표면에서 CaCO_3 와 CaSO_4 에 대한 침전물이 모두 발생하였으며, CaSO_4 침전물이 막오염 및 투과유량 감소에 직접적인 영향 인자임을 확인하였다. 또한, CaSO_4 침전물중 막 표면에 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum)이 생성되었을 때보다 CaSO_4 (Anhydrite)과 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite)결정이 생성되었을 때 심각한 막오염이 발생하였다.

2) DCMD 공정에 RO 및 MED 농축수를 적용한 막

오염 평가에서는 CaCO_3 와 CaSO_4 침전물에 의한 막오염을 확인할 수 있었다. RO 농축수의 경우 막 표면에서 CaCO_3 와 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum)이 검출되었으며, MED 농축수에서는 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gypsum)이 검출되었다. 또한, 두 종류의 농축수에서 SUVA값 3 L/(mg·m) 이하의 친수성 유기물이 검출되었으며, 친수성인 침전물(CaCO_3 와 CaSO_4)이 침전된 후 그 위에 친수성 유기물이 침전되어 MD 막 표면의 오염이 심하게 발생한 것으로 판단된다.

3) 공기세정은 air-scrubbing보다 in-out 방식의 공기세정이 효율적인 것으로 평가되었다. 또한, CaSO_4 시료를 이용한 실험에서 대조군보다 투과유량이 약 20% 향상되었으며, SEM-EDS 분석결과 막 표면의 오염 물질이 대부분 제거되었음을 확인하였다. 특히, RO 농축수의 경우 운전시간이 10% 향상되어 물리적 세정방법인 공기세정의 세정 효과가 확인되었다.

사 사

본 결과물은 환경부의 한국환경산업기술원의 플랜트연구사업의 지원을 받아 연구되었습니다.[146667]

References

- Alkhudhiri, A., Darwish, N. and Hilal, N. (2012). Membrane distillation: A comprehensive review, *Desalination*, 287, 2-18.
- Banat, F. and Jwaied, N. (2008). Economic evaluation of desalination by small-scale autonomous solar-powered membrane distillation units, *Desalination*, 220(1-3), 566-573.
- Chen, Y., Wang, Z., Jennings, G.K. and Lin, S. (2017). Probing pore wetting in membrane distillation using impedance: early detection and mechanism of surfactant-induced wetting, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 505, 10.
- Choudhury, M. R., Anwar, N., Jassby, D., and Saifur Rahaman, M. (2019). Fouling and wetting in the membrane distillation driven wastewater reclamation process - A review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 269, 370-399.
- Curcio, E., Ji, X., Di Profio, G., Sulaiman, A.O., Fontananova, E. and Drioli, E. (2010). Membrane distillation operated at high seawater concentration factors: role of the membrane on CaCO_3 scaling in presence of humic acid, *J. Membr. Sci.*, 346(2), 263-269.
- David Martin, W., Swaminathan, J., Chung, H.W., Jeong S.P., and Lienhard, J.H. (2015). "The effect of filtration and particulate fouling in membrane distillation for desalination", *2015 International Desalination Association World Congress on Desalination and Water Reuse*, September, 2015, IDAWC15- Warsinger-51667.
- El-Bourawi, M.S., Ding, Z., Ma, R. and Khayet, M. (2006). A framework for better understanding membrane distillation separation process, *J. Membr. Sci.*, 285, 4-29.
- Gingerich, D.B. and Mauter, M.S.Q. (2015). Quality and availability of waste heat from united states thermal power generation, *Environ. Sci. Technol.*, 49(8297-306).
- Gryta, M. (2007). Influence of polypropylene membrane surface porosity on the performance of membrane distillation process, *J. Membr. Sci.*, 287(67-78).
- Gryta, M. (2008a). Alkaline scaling in the membrane distillation process, *Desalination*, 228, 128-134.
- Gryta, M. (2008b). Calcium sulphate scaling in membrane distillation process, *Chemical Papers*, 63, 146-151.
- Gryta, M. (2011a). Water desalination by membrane distillation, *Trends and Technologies*, Michael Schorr (Ed.), *Desalination*, 978-953-307-311-8.
- Gryta, M. (2011b). The influence of magnetic water treatment on CaCO_3 scale formation in membrane distillation process, *Sep. Purif. Technol.*, 80, 293-299.
- Guillén-Burrieza, E., Mavukkandy, M.O., Bilad, M.R. and Arafat, H.A. (2016). Understanding wetting phenomena in membrane distillation and how operational parameters can affect it, *J. Membr. Sci.*, 515(163-74).
- He, F., Gilron, J., Lee, H., Song, L. and Sirkar, K.K. (2008). Potential for scaling by sparingly soluble salts in crossflow DCMD, *J. Membr. Sci.*, 311, 68-80.
- Horacio, R.C. and Roberto, F.P. (1984). Thermodynamics of solution of gypsum and anhydrite in water over a wide temperature range, *Can. J. Chem.*, 62, 484-488.
- Hou, D., Zhang, L., Zhao, C., Fan, H., Wang, J., and Huang, H. (2016). Ultrasonic irradiation control of silica fouling during membrane distillation process, *Desalination*, 386, 48-57.
- Kronert, W., Haubert, P. (1972). Rasterelektronenmikroskopische Beobachtungen bei der Hydratation von Alpha- und Beta-Calciumsulfat-Halbhydrat (German), *Zem. Kalk Gips* 25, 553-558.
- Lawson, W.K. and Lloyd, R.D., (1996). Membrane distillation II, Direct contact membrane distillation, *J. Membr. Sci.*, 120, 123-133.



- Lawson, W.K. and Lloyd, R.D. (1997). Membrane distillation-Review, *J. Membr. Sci.*, 124, 1-25.
- Leonard D.T., Woo Y. C., Choi J. S., Lee S. H., Kim S. H., and Shon H. K. (2015). Fouling and its control in membrane distillation - A review, *J. Membr. Sci.*, 475, 215-244.
- Mericq, J., Laborie, S. and Cabassud, C. (2010). Vacuum membrane distillation of seawater reverse osmosis brines, *Water Res.*, 44, 5260-5273.
- Perez-Gonzalez, A., Urtiaga A.M., Ibanez, R. and Ortiz, I. (2012). State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates, *Water Res.*, 46, 267-283.
- Pratiksha, D.D., Alessandro, A., Seth, P., Katherine, R.Z., Nathaniel, J.H., Oara, N., Jinjian, W., Tianxiao, W., Akshay, D., Menachem, E., Qilin, L., Peter, N. and Naomi, J.H. (2017). Nanophotonics enabled solar membrane distillation for off-gridwater purification, *Natl. Acad. Sci.*, 114, 6936-6941.
- Qtaishat, M. R., and Matsuura, T. (2015). Modelling of pore wetting in membrane distillation compared with pervaporation, *Pervaporation, Vap. Permeat. Membr. Distill.*, 385-413.
- Rezaei, M., Warsinger, D.M., Lienhard, V.J.H., Duke, M.C., Matsuura, T. and Samhaber, W.M. (2018). Wetting phenomena inmembrane distillation: mechanisms, reversal, prevention, *Water Res.*, 139, 329-352.
- Song, L., Li, B., Sirkar, K.K. and Gilron, J.L. (2007). Direct contact membrane distillation based desalination; novel membranes, devices, larger scle studies, and a model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 2307.
- Tomaszewska, M. (2000). Membrane distillation examples of applications in technology and environmental protection, *Environ. Stud.*, 9, 27.
- Wirsching, F. (2000). Calcium sulfate, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Warsinger, D.M., Swaminathan, J., Chung Hyung W., Jeong Seongpil, Lienhard V. J. H., (2015). The effect of filtration and particulate fouling in membrane distillation for desalination applications: a review, *Desalination*, 356, 294-313.
- Zhang, J., Dow, N., Duke, M., Ostarcevic, E., Li, J. D., and Gray, S. (2010). Identification of material and physical features of membrane distillation membranes for high performance desalination, *J. Membr. Sci.*, 349(1-2), 295-303.

pp. 093-104

pp. 105-114

pp. 115-125

pp. 127-137

pp. 139-147

pp. 149-159