



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

해수담수화를 위한
가스하이드레이트-역삼투
융합공정의 에너지 소모량 및 용존
가스 제거 가능성 평가

2017년 2월

부경대학교 대학원

토 목 공 학 과

유 현 욱

공학석사 학위논문

해수담수화를 위한
가스하이드레이트-역삼투
융합공정의 에너지 소모량 및 용존
가스 제거 가능성 평가

지도교수 김 수 한

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2017년 2월

부경대학교 대학원

토 목 공 학 과

유 현 욱

유현욱의 공학석사 학위논문을
인준함.

2017년 2월



주 심 공학박사 서 용 철 (인)
위 원 공학박사 이 종 섭 (인)
위 원 공학박사 김 수 한 (인)

목 차

표 목차.....	vi
그림 목차.....	viii
Abstract.....	x
1. 서론.....	1
1.1 연구 배경.....	1
1.2 연구 가설.....	3
1.2.1 가스하이드레이트 공정 도입에 따른 기존 역삼투 공정과의 차이점.....	3
1.2.2 역삼투 막을 통한 용존 가스 제거 가능성.....	4
1.3 연구 내용.....	5
2. 문헌연구.....	8
2.1 해수담수화.....	8
2.1.1 해수 담수화를 위한 공정.....	9
2.1.2 해수 담수화 현황.....	11
2.2 역삼투(RO).....	12
2.2.1 역삼투(RO) 공정.....	12
2.2.2 역삼투(RO) 공정의 에너지 소모량.....	14
2.2.3 역삼투(RO) 공정의 에너지 절감 방안.....	16
2.3 가스하이드레이트(GH).....	19
2.3.1 가스하이드레이트 소개.....	19
2.3.2 가스하이드레이트의 구조.....	19
2.3.3 가스하이드레이트 기반 해수 담수화 연구.....	22
2.4 가스크로마토그래피-매스 스펙트로메트리(GC/MS).....	26

목 차(계속)

3. 연구 내용 및 방법	29
3.1 객체가스 선정	29
3.2 역삼투 공정의 최적 회수율 파악	29
3.2.1 산정방법	29
3.2.2 Mass balance	30
3.2.3 역삼투 공정의 원수수질	32
3.2.4 시뮬레이션	33
3.3 가스하이드레이트 공정의 소요 에너지량	35
3.3.1 산정방법	35
3.3.2 열에너지	36
3.3.3 동력 에너지	36
3.4 램스케일 역삼투 장치를 통한 실험	37
3.5 GC/MS 분석	39
4. 연구 결과	40
4.1 선정 객체가스	40
4.2 시뮬레이션 결과	43
4.3 가스하이드레이트 공정의 소요 에너지량 산정 결과	48
4.4 가스하이드레이트 공정의 에너지 절감 방안	50
4.5 융합공정의 최종 소요 에너지 평가	52
4.6 램스케일 역삼투 실험조건 및 결과 데이터 분석	54
4.6.1 램스케일 실험 원수 농도 설정	54
4.6.2 램스케일 실험결과	56
4.7 가스 제거율 분석	57
4.7.1 GC/MS 측정 데이터 분석	57

목 차(계속)

4.7.2 가스 제거율 분석	61
5. 결론 및 요약	63
참고문헌	64
감사의 글	74



표 목차

표 2.1 담수화 방법과 규모에 따른 해수담수화 시설 현황	11
표 2.2 가스하이드레이트의 구조 특성	22
표 3.1 이온들의 초기농도(C_i)와 가스하이드레이트 공정 제거율(R_{GH})에 따른 이온 제거율	33
표 3.2 RO 시뮬레이션에 사용된 막 종류 및 사양	34
표 3.3 업체별 벨트 프레스 형식 탈수기의 제원	37
표 4.1 상평형 그래프를 기반으로 조사된 객체가스들의 동일한 온도조건에 대한 형성압력	43
표 4.2 RO 시뮬레이션 결과를 통한 mass balance 데이터	44
표 4.3 RO 시뮬레이션 결과 요약: 최종 생산수 수질 및 펌프 압력의 평균, PV 배열	46
표 4.4 가스하이드레이트 공정의 에너지 소모량 산정 결과: 전기 에너지 사용 ..	50
표 4.5 가스하이드레이트 공정의 에너지 소모량 산정 결과: 에너지 절감 방안 적용	52

표 목차(계속)

표 4.6 해수의 이온농도 및 가스하이드레이트 공정 생산수 수질($R_{GH} = 80\%$) 54

표 4.7 랩스케일 역삼투 실험 결과: 평균 플럭스 및 염제거율, 막 사양서의 염제거율 57

표 4.8 막 종류에 따른 GC/MS 분석 결과 요약: Retention time, Height, Area 60



그림 목차

그림 2.1 지구 상의 물 분포	8
그림 2.2 역삼투 이론 개념도	10
그림 2.3 전세계 해수담수화 시설의 비율	12
그림 2.4 역삼투(RO) 막 분리의 개념도	12
그림 2.5 해수 담수화 플랜트 설비	14
그림 2.6 역삼투(RO) 공정의 단위 공정별 에너지 소비량과 생산비용	15
그림 2.7 Pressure Exchanger 구조	17
그림 2.8 Turbo Charger 모식도	18
그림 2.9 가스하이드레이트의 구조	21
그림 2.10 가스하이드레이트 형성에 의한 해수담수화의 원리	23
그림 2.11 가스하이드레이트 형성 가스별 상평형 그래프 비교	24
그림 2.12 염수조건에 따른 CO ₂ 객체가스의 가스하이드레이트 형성속도	25
그림 2.13 GC 장비의 모식도	27

그림 목차(계속)

그림 2.14 GC/MS 장비	28
그림 3.1 가스하이드레이트-역삼투 융합공정의 Mass balance 모식도	30
그림 3.2 랩스케일 역삼투 장치의 모식도	38
그림 4.1 순수를 이용한 R134a 가스의 상평형 그래프	41
그림 4.2 가스하이드레이트 공정 염제거율 별 역삼투 회수율에 따른 역삼투 공정의 소요 에너지	47
그림 4.3 가스하이드레이트 공정의 모식도: 전기 에너지 사용	48
그림 4.4 가스하이드레이트 공정의 모식도: 에너지 절감 방안	51
그림 4.5 가스하이드레이트-역삼투 공정에서 후단 역삼투 공정의 Mass balance 모식도	55
그림 4.6 GC/MS 분석을 통한 크로마토그램 결과	58
그림 4.7 샘플링 시간에 따른 RO 막의 가스 제거율	62

Evaluation of energy consumption and removal potential of dissolved gas in gas hydrate and reverse osmosis hybrid system for seawater desalination

Hyunwook Ryu

Department of Civil Engineering, Graduate School
Pukyong National University

Abstract

Gas hydrate (GH) based desalination process have a potential as a novel unit desalination process. GHs are nonstoichiometric crystalline inclusion compounds formed at low temperature and a high pressure condition by water and a number of guest gas molecules. After formation, pure GHs are separated from the remaining concentrated seawater and they are dissociated into guest gas and pure water in a high temperature and a low pressure condition. The condition of GH formation is different depending on the type of guest gas. This is the reason why the guest gas is a key to success of GH desalination process. But, the salt rejection of GH based desalination process appeared to be 60.5–93%, post treatment is needed to finally meet the product water quality. This study adopted reverse osmosis (RO) as a post treatment.

The energy consumption of the GH system is based on unit process like hydration, dehydration, and dissociation. Also, the cooling

and heating of seawater and the heat of reaction of GH formation is needed to calculate the main GH energy. The pressure and flow rate of high pressure pump, product flow rate are required to calculate the RO energy consumption. It can be found from simulation results using commercial RO software. As a result, the energy consumption of GH-RO and conventional RO system is compared to find out the competitiveness of GH-RO hybrid system. Also, the gas rejection test by RO process were performed because the guest gas is dissolved in a GH product (i.e., RO feed).

Keywords: energy consumption, gas hydrate, reverse osmosis, hybrid system, guest gas, removal rate, seawater desalination

1. 서론

1.1 연구 배경

전 세계적으로 물 부족 문제가 심각해짐에 따라 수자원 확보를 위한 다양한 방식의 해수담수화 공정이 개발되었다. 해수담수화를 위한 대표적인 공정으로는 다단 플래시 증발법(Multi-stage flash distillation, MSF), 다중효용법(Multi-effect distillation, MED)과 같은 증발법과 역삼투법(Reverse osmosis, RO)과 같은 막 분리법으로 분류가능하다. 위 공정들은 상용화 공정에 이용되고 있을 만큼 해수담수화 능력이 우수하지만, RO의 경우 최소 에너지 소모량이 3-5 kWh/m³ (1 m³ 담수생산량 대비 전력 소모량)로 현재 기술적 한계에 직면한 상태이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존의 기술개선과 동시에 에너지 소모량 절감을 위해 끊임없는 연구개발이 진행되고 있다(Kim et al., 2009; Kalogirou, 2005; Khawaji et al., 2008).

새로운 담수화 공정 중 정삼투(Forward osmosis, FO), 막 증발법(Membrane distillation, MD)은 에너지 소모량 문제를 해결해 줄 수 있을 것이라 기대되는 만큼 랩 스케일 실험 및 파일럿 테스트가 한창 진행되고 있는 중이다(Cath et al., 2006; Khayet and Matsuura, 2011). 가스하이드레이트(Gas hydrate, GH) 형성원리를 이용한 해수담수화 기술은 전처리 없이 단일공정으로 CO₂와 R141b 가스를 이용하였을 때 용존된 이온의 제거효율이 각각 72-80% (K⁺, Na⁺, Mg²⁺, B³⁺, Ca²⁺), 59-70% (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)로 나타나 기존의 담수화 공정들의 대안이 될 수 있는 기술로 고려되고 있다.

본 연구는 앞서 소개한 새로운 담수화 공정 중 다소 생소할 수 있는 GH 담수화 기술을 소개하고자 한다. GH는 물분자로 이루어진 격자 내에 객체가 되는 저분자 가스가 포집되어 형성되는 외관상 얼음과 유사한 고체상의 물질로써 저온, 고압조건에서 형성된다. GH 형성에는 순수한 물 분자와 객체 분자만이 반응에 관여하므로, 해수를 이용할 경우에도 순수 물 분자와 객체가스만으로 GH가 형성되게 되고 이 후 탈수공정을 거친 뒤 상온, 저압조건에서 해리되어 담수와 가스로 분리되게 된다. 이렇게 GH 형성과 해리과정에서 자연스럽게 염 성분을 제거시키는 것이 GH를 이용한 해수담수화의 기본 메커니즘이라 할 수 있다. 해당 공정은 객체가스의 종류에 따라 GH 형성 압력과 온도조건이 달라진다. 따라서, 상온, 상압에 가까운 온도와 압력조건에서 빠른 속도로 많은 양의 GH를 형성할 수 있는 객체가스를 선택하는 것이 기술의 핵심이라 할 수 있다(Park et al., 2011).

문헌조사에 따르면 해수조건에서 GH 공정의 염제거율은 최소 60.5%에서 GH 세척 및 원심분리 등을 통해 최대 93%의 제거율을 보이고 있다. 탈수공정을 거치더라도 염분 농축액이 완전히 씻긴 순수 GH 얻는 것은 쉽지 않기 때문에 세척 등의 후처리를 통해 염제거율을 상승시킨 것이다(Park et al., 2011; Kang et al., 2014; Han et al., 2014). 해당 연구에서는 GH 공정의 후처리로 해수담수화 공정의 50%이상을 점유하고 있는 RO 공정과 연계하여 부족한 염제거율을 보완하고자 하였다. GH 공정의 단위 생산 당 에너지 소모량은 해수의 온도, 객체가스 선택에 따른 GH 형성온도 및 압력조건에 따라 1.58-47.9 kWh/m³ 으로 다양하게 조사되었다(Youssef et al., 2014; Javanmardi and Moshfeghian, 2003).

본 연구는 새롭게 제시된 GH-RO 융합공정이 기존의 단독 SWRO 해수담수화 공정과 비교해 충분히 경쟁할만한 공정인지 검증하기 위해 최종

생산수의 단위 생산 당 소요되는 에너지(kWh/m^3)를 산정하여 비교·분석하였다. 또한, 본 공정의 목적이 먹는 물 생산이라면 GH 생산수(RO 원수) 내 용존되어 있는 객체가스를 완전히 제거할 후속 공정이 필요하게 되는데(용존 객체가스는 일반적인 상수원에서 존재할 수 없는 물질이므로 일부라도 존재하면 곤란), 이를 후처리 공정인 RO를 통해 제거 될 수 있는지 실험을 통해 확인해 보았다. 부족한 염제거율을 보완하기 위해 사용되는 RO 후처리 공정에서 객체가스가 제거된다면 일거양득의 효과를 얻을 수 있을 것이다. 해당 연구를 통해 GH-RO 공정의 경제성 및 후단 RO 공정에서 막 종류 선택시 고려해야 될 사항(객체가스를 완전히 제거할 수 있는 RO 막 선정)이 제시될 수 있을 것이다.

1.2 연구 가설

1.2.1 가스하이드레이트 공정 도입에 따른 기존 역삼투 공정과의 차이점

RO 공정은 해수에 용해되어 있는 이온성 물질을 반투막을 통과시켜 배제하는 담수 생산기술이다. 해수에서 이온성 물질을 분리시키기 위해서는 삼투압 이상의 높은 압력이 필요하게 되고, 일반적으로 42-80 bar의 높은 압력이 요구된다.

GH 공정은 1.1 절에서 설명하였듯이 염제거율이 최소 60.5에서 하이드레이트 세척을 통해 최대 93%의 범위를 가진다. 이럴 경우, 후단 RO 막 유입수의 농도가 현저히 감소되기 때문에 삼투압이 줄어 RO 운전에 필요한 압력을 줄일 수 있게 된다. 고압펌프의 압력이 감소하면 자연스럽게 소요 에너지 또한 감소하게 된다(Akashah et al, 1987). 하지만, 후단 RO

의 에너지를 절감할 수 있다고 하더라도 본 연구에서 채택된 조건들을 기반으로 GH 공정의 에너지를 산정해보아야 결과를 알 수 있기 때문에 다음과 같은 의문을 제시할 수 있다.

- 가스하이드레이트-역삼투 융합공정은 기존의 단독 역삼투 공정과 비교해 경제성을 가질 수 있을 것인가?

GH 공정의 에너지를 최소화하기 위해서는 최적의 객체가스 선정이 필수일 것이다. 이 또한, 연구배경에서 설명하였듯이 사용되는 객체가스의 종류에 따라 하이드레이트 생성에 필요한 온도와 압력 조건이 상이하게 달라지기 때문이다. GH 공정의 에너지가 최소 1.58 kWh/m^3 을 나타내는 연구결과가 있었기 때문에(연구배경 참조) 본 연구에서 온도나 압력 조절에 추가적인 에너지가 소요되지 않도록 비교적 상온·상압에서 하이드레이트 형성이 가능한 객체가스를 선정하게 된다면 GH 공정의 소요 에너지를 최소화 할 수 있을 것이다. 이를 기반으로 다음과 같은 가설을 설정할 수 있다.

- 가스하이드레이트 공정에서 하이드레이트 생성에 유리하도록 최적의 조건을 선정한다면, 본 가스하이드레이트-역삼투 융합공정은 기존의 단독 역삼투 공정과 비교해 경제성을 떨 수 있을 것이다.

1.2.2 역삼투 막을 통한 용존 가스 제거 가능성

GH 공정은 하이드레이트 생성, 탈수, 해리 공정을 거쳐 생산수를 얻을 수 있다. 만약 객체가스의 용해도가 높다면 GH 생산수(RO 원수) 내 객체

가스가 용존되어 있을 것이다. 이는 일반 해수나 상수에는 있을 수 없는 성분이므로 반드시 제거 되어야 최종 생산수가 먹는 물로 사용될 수 있다. 그러므로 다음과 같은 의문이 제시될 수 있다.

- 가스하이드레이트-역삼투 공정에서 후단 역삼투 공정을 통해 용존된 객체가스가 제거될 수 있는가?

GH-RO 융합공정은 선행된 연구사례가 없는 새로운 방식의 해수담수화 공정이기 때문에 객체가스가 RO 막에 의해 제거가 되는지는 문헌조사를 통해 찾을 수 없었다. 그러므로 본 연구에서는 용존된 객체가스가 RO 막에 여과되어 제거될 것이라는 다음과 같은 가설을 세웠다.

- 가스하이드레이트 공정 생산수 내 용존되어 있을 객체가스는 RO 막 여과에 의해 제거될 수 있을 것이다.

1.3 연구 내용

본 연구의 목적은 해수담수화를 위해 새롭게 제시된 GH-RO 융합공정이 기존의 단독 역삼투 공정과 비교해 경제성을 떨 수 있는지 파악하고, 후단 RO 원수 내 용존되어 있을 객체가스가 RO 막에 의해 제거될 수 있는지 파악해보는 것이다. 목적에 맞는 연구진행을 위해 다음과 같은 문헌조사를 실시하였다.

- 일반적인 RO 공정의 소요 에너지 및 에너지 절감 방법
- 최적의 객체가스 선정을 위한 각 가스종류 별 가스하이드레이트 형

성 조건 및 특성

- 가스하이드레이트 공정 기반 해수담수화 연구 사례
- 용존 가스 측정을 위한 가스 크로마토그래피-매스 스펙트로메트리 (Gas chromatography-Mass spectrometry, GC/MS)의 원리

조사한 문헌자료를 바탕으로 연구를 다음과 같이 수행하였다.

(1) 가스하이드레이트-역삼투 공정의 단위 생산 당 소요 에너지 산정

GH 공정의 염제거율을 문헌조사에 따른 수치로 가정 후, 상용 RO 설계 소프트웨어(Dow Filmtec 사의 ROSA, Toray Chemical Korea 사의 CSM Pro, Hydranautics(Nitto) 사의 IMSDesign 2015)를 통해 시뮬레이션을 실시하여 RO 에너지가 최소가 되는 최적 RO 회수율을 파악하였다. 그리고 GH 공정의 핵심이라 할 수 있는 제조, 탈수, 해리 공정을 중심으로 GH 담수화 공정만의 단위 생산 당 전력 에너지량을 직접 산정하여 최적 회수율 조건에서 최종 GH-RO 공정의 소요 에너지량을 파악하였다. 이때, GH 공정에서 객체가스 종류에 따라 달라지는 하이드레이트 형성 조건 및 특성 즉, 온도 및 압력, 엔탈피(Enthalpy) 등은 에너지 산정에 직접적인 영향을 주는 인자라 판단되기 때문에 조사 가능한 모든 객체가스에 대한 형성 조건 및 특성을 파악하여 최적 객체가스 선정을 최우선적으로 실시한 후에 에너지 산정이 수행되었다.

(2) RO 막을 통한 용존 객체가스 제거 효과

실험을 위해서는 가스하이드레이트 공정 생산수가 필요하였기 때문에

(1)번 연구결과를 통해 얻은 예상 가스하이드레이트 생산수 수질농도에 맞춘 염수에 선정된 객체가스를 주입하여 인공 가스하이드레이트 공정 생산수를 제조하였다. 이를 원수로 하여 랩스케일 RO 실험을 실시하였고, 운전시간 동안 원수와 생산수를 샘플링 하였다. 이후 GC/MS를 이용한 원수와 생산수의 측정결과 비교분석을 통해 제거 가능성에 대해 평가하였다.



2. 문헌연구

2.1. 해수 담수화

물과 에너지는 인간이 삶을 영위하고 현대 문명사회를 유지하는 가장 기본적인 요소라 할 수 있다. 물은 생명을 영위하는데 필수적임에도 불구하고 물 부족 현상은 전 세계적으로 발생하고 있는 상황이다. 2005년을 기준으로 11억 명의 인구가 물 부족에 고통 받고 있으며, 2025년에는 30억 명의 인구가 물 부족 상황에 직면할 것으로 예상되고 있다. 지구는 표면의 70%를 바다가 차지할 정도로 물이 풍부한 행성이지만, 지구상의 전체 수자원 중 대부분이 바닷물로 존재하고 있기 때문에 인류가 이용할 수 있는 담수는 3% 가량에 불과하다(손진식, 2011).

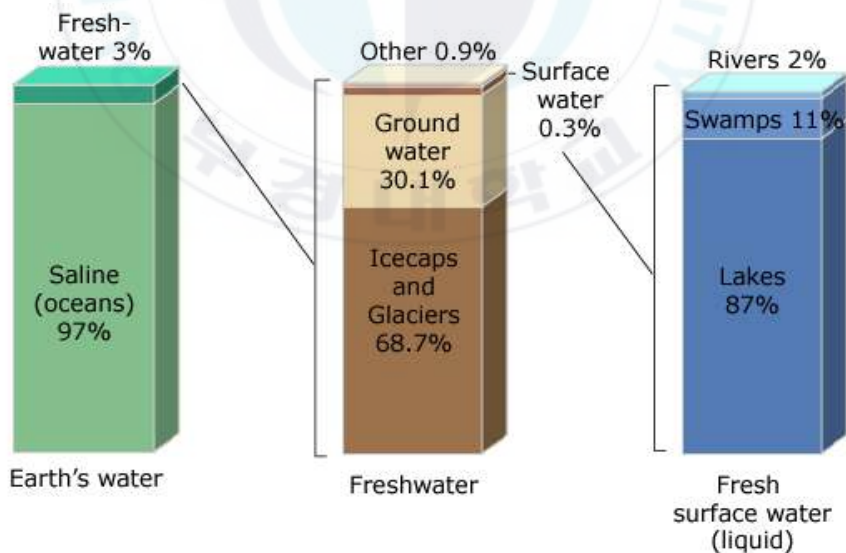


그림 2.1 지구 상의 물 분포(United States Geological Survey)

해수담수화(Seawater desalination)는 무한한 수자원인 바닷물을 담수로 이용할 수 있다는 측면에서 물 부족 문제를 해결하는 강력한 대안으로 간주되고 있고, 2009년 이후 해수담수화가 세계적으로 규모가 큰 산업 중 하나가 될 것으로 전망하고 있다(World Future Society, 2008).

2.1.1 해수 담수화를 위한 공정

해수 담수화 방법에는 특수한 막을 이용하는 막분리법 및 전기투석법, 해수를 증기로 변화시켜서 담수화 하는 증발법, 그 외에 냉동법, 태양열 이용법 등이 있다. 그러나 이 중 주로 증발법과 막분리법이 사용되고 있다. 증발법에는 다중효용증발법(Multi effect distillation, MED), 다단플래시법(Multi stage flash, MSF)이 있고, 막분리법에는 대표적으로 역삼투법(Reverse osmosis, RO)과 정삼투법(Forward osmosis, FO) 등이 있다(정형호, 2008; 박광규, 2008).

(1) 증발법

증발법은 기원전 4세기부터 알려져 온 해수담수화 기술 중 가장 역사가 오래된 기술로 현재까지 널리 사용되고 있다. 증발식으로 만들어진 담수의 염도는 이론적으로 0에 가까우므로 초순수 제조 등 다양한 방면에 응용되어 이용되고 있다(정형호, 2008). 산업혁명의 증기기관 운용과 더불어 높은 성능과 큰 증발용량을 갖는 다중 효용 증발법(Multiple effect distillation; MED)과 열에너지보다 기계적 에너지를 사용하는 증기 압축식 증발법(Vapor compression distillation; VCD)이 개발되었고, 이후 2-3개의 단을 갖는 다단 플래시 방식(Multi stage flash; MSF)이 개발되었다(박광규 2008; Konstantinos et al., 2014). 이 기술은 타지역에 비해 에

너지 비용이 안정적이고 값이 싼 중동지역에서 주로 이용되고 있으며, 순도 높은 담수 생산이라는 장점을 가지고 있지만 에너지 소모가 비교적 높아 사용이 줄어들고 있는 추세이다(이원태, 2011).

(2) 막분리법

막분리법은 삼투현상을 이용하여 해수에 존재하는 이온성 물질을 반투막을 통과시켜 배제하는 담수 생산기술이다. 반투막을 사이에 두고 동일한 양의 저농도 용액(담수)과 고농도 용액(해수)을 일정한 시간동안 두면 고농도의 용액 양이 증가하게 되어 수위차가 발생하게 되는데 이 수위차를 삼투압이라 하고 이 현상을 삼투현상이라 한다(박광규, 2008; H.T. El-Dessouky et al 2002). 본 기술을 이용한 해수 담수화의 대표적인 방법은 해수의 이온성 물질을 분리시키기 위해 해수의 삼투압 이상의 높은 40-80 bar의 압력을 이용하는 역삼투(Reverse osmosis, RO) 방법이 있다.

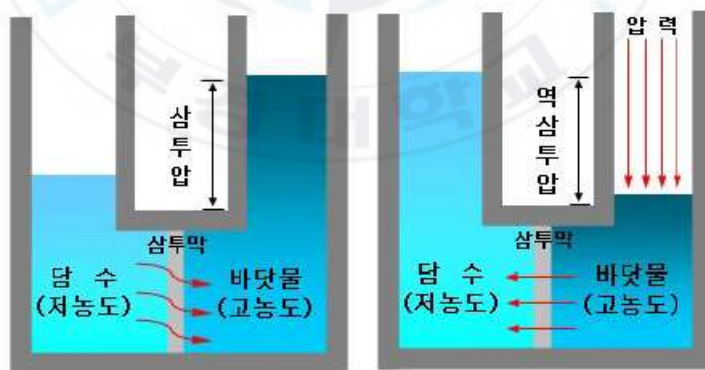


그림 2.2. 역삼투 이론 개념도(수도기술처, 2010)

정삼투(Forward osmosis, FO) 방법은 유도용질을 이용하여 해수농도 이상의 고농도 용액(draw solution)을 분리막 반대쪽에 주입하여 해수 내

의 물 이온이 고농도 용액으로 투과되는 막 간 삼투압 차이만을 이용하여 담수를 얻는 공정이다(McGinnis et al 2007).

2.1.2. 해수 담수화 현황

전 세계에 있는 담수화 시설은 10,350개 시설에 17,348 unit의 37,750,000 m³/일의 용량을 가지고 있다. 근래에 2,115 unit의 4,810,000 m³/일의 용량이 증가하였는데 이는 이전과 비교하여 30%의 unit 증가가 이루어진 것이지만, 오히려 26%의 용량은 감소하였다. 표 2.1과 그림 2.3에서 보면 전 세계 700 m³/일 이상 담수화 용량은 34,651 천m³/일로 이중 아시아가 약 63%를 차지하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 주로 절대적 물 부족 국가로 분류되는 중동지역에 시설이 집중되어 있기 때문이다 (김충환 등, 2006; 김환승 등, 2006; 건설교통부.한국수자원공사, 2005).

표 2.1 담수화 방법과 규모에 따른 해수담수화 시설 현황

구 분	계	아시아	북아메리카	남아메리카	유 럽	아프리카	오세아니아
전용량	34,650,970	21,933,343	5,992,869	268,438	4,440,206	1,713,960	302,154
비율	100.00%	63.30%	17.30%	0.80%	12.80%	4.90%	0.90%
전기투석법	1,376,602	295,614	565,637	48,085	274,119	109,858	83,289
증발법	14,250,024	12,436,136	221,308	33,301	724,731	826,991	7,557
역삼투법	15,816,815	7,757,814	4,030,151	169,548	3,071,099	604,655	183,548
기 타	3,207,529	1,443,779	1,175,773	17,504	370,257	172,456	27,760

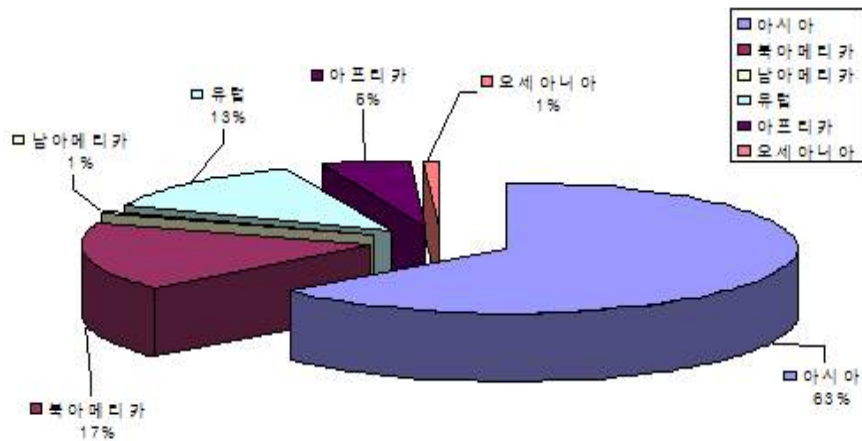


그림 2.3. 전세계 해수담수화 시설의 비율

2.2. 역삼투(RO)

2.2.1. 역삼투(RO) 공정

RO 공정은 앞서 설명하였듯이 해수의 삼투압보다 높은 42-80 bar의 압력을 원수인 해수에 가하여 이온성 물질을 배제하는 반투막을 통과시켜 담수화 하는 가압식 막여과 방법이다.

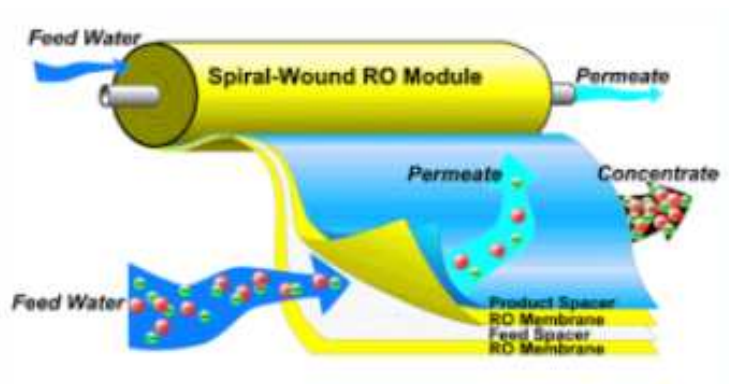


그림 2.4. 역삼투(RO) 막 분리의 개념도(Sapphire water)

ASTM (American Society for Testing Materials)은 역삼투(RO) 해수 담수화 막을 NaCl 또는 TDS 농도가 3.0×10^4 에서 6.0×10^4 mg/l의 범위에서 조작압력 50~100 bar의 평가조건 하에서 평균 농도 기준의 NaCl 제거율 99.0% 이상, 혹은 입구농도 기준의 NaCl 98.8% 이상으로 막 면적 1m^2 , 1일, 유효압력 (10 bar) 당 0.01 m^3 이상의 성능을 가지는 막으로 정의하고 있다(최광훈, 2012).

역삼투(RO) 공정을 이용한 해수 담수화 플랜트 구성은 생산수의 목적에 따라 플랜트 구성이 결정된다. 일반적인 해수 담수화 역삼투(RO) 공정 플랜트는 원수 취수, 전처리 공정, 고압 역삼투(RO) 공정, 후처리 공정으로 이루어져 있다. 해수 원수의 취수는 환경변화에 대해 안정적이고 일정한 원수 취수가 가능하여야 하고, 원수의 성상에 따른 막 오염 발생을 최대한 방지하기 위한 적합한 전처리 공정이 운영되어야 한다. 고압이 필요한 역삼투(RO) 공정에서는 해수 원수의 수질, 수온, 압력 등에 큰 영향을 받으며 전체 공정에서의 가장 중요한 담수를 생산하는 역할을 한다. 역삼투(RO) 막을 통과한 생산수의 특성은 pH가 낮고 이온성 물질이 거의 없어 음용수로 부적합하다. 따라서 pH와 경도 이온 조정 등의 후처리 과정을 음용수로서의 목적을 달성한다(이병준, 2012).

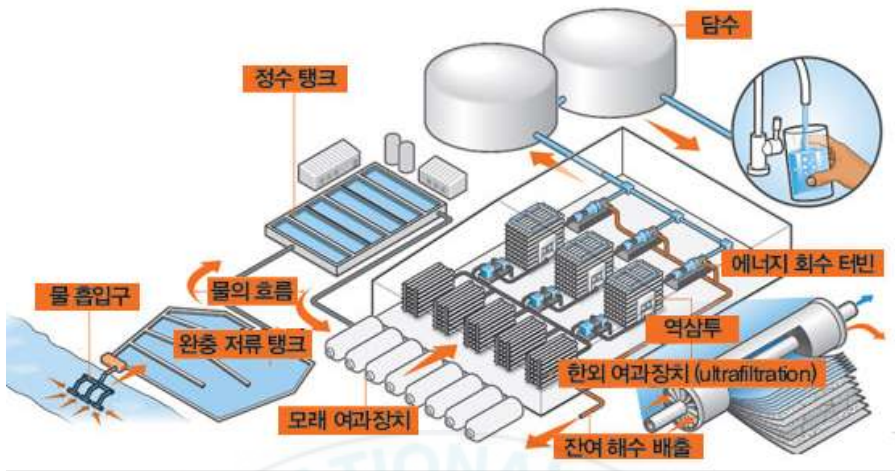


그림 2.5. 해수 담수화 플랜트 설비(과폴리사이언스, 2010)

2.2.2. 역삼투(RO) 공정의 에너지 소모량

역삼투(RO) 공정의 에너지 소비는 취수부터 최종 생산수 생산단계까지 포함하여 고압 펌프가 대부분의 비율을 차지한다. 전체 담수화 생산단가를 줄이기 위해서는 고압 공정의 에너지를 감소시키는 노력이 필요할 것이다.

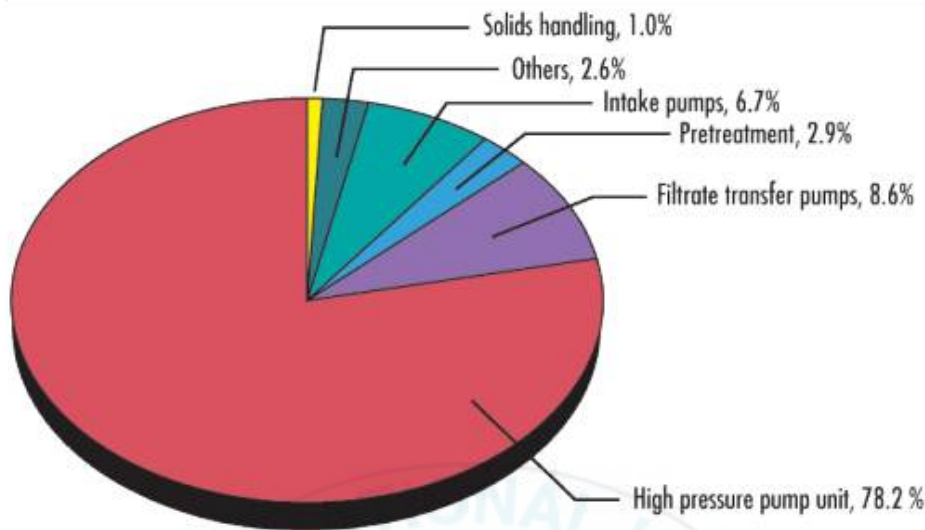


그림 2.6. 역삼투(RO) 공정의 단위 공정별 에너지 소비량
(Jill et al., 2011)

에너지 소비 문제를 해결하기 위해서 높은 투과성을 가지는 역삼투(RO) 막의 개발과 손실 에너지를 회수할 수 있는 기술이 개발되어 역삼투(RO) 에너지 효율은 점점 증가할 것으로 예상되나, 2008년까지 보고된 실제 역삼투(RO) 공정 운전 소모 에너지는 1.8 kWh/m^3 으로 최소 에너지 요구량인 1.06 kWh/m^3 에 매우 근접한 것으로 알려져 있다. 그러나 더 높은 투과성을 가지는 막 개발에 한계가 있으며 에너지 회수율도 이미 95% 이상으로 현재보다 훨씬 높은 에너지 효율을 가지는 공정 구성은 어려운 것으로 인식되고 있다(이상호 등, 2013; Elmelech et al, 2011). 또한 역삼투(RO) 공정에서는 원수에 비하여 농도의 2-5배 높고 전처리시 주입되는 화학약품을 포함하는 농축수가 발생하게 된다. 농축수는 해수 원수의 포함된 오염물질들은 더 높은 농도로 농축되어 난분해성 유기물과 독성 물질들이 포함되어 있다. 이러한 농축수는 농도와 환경 규제, 주변 환경을 고려하여 해상에 배출하거나 농축수 처리시설을 두어 처리후 배출한다.

역삼투(RO) 공정에서 발생한 농축수는 재사용 할 수 없다는 인식이었지만 최근에는 농축수를 이용한 유가 희귀 금속 추출 등 재사용에 대한 연구가 진행되고 있다(홍승관, 2011; 이병준, 2012).

2.2.3. 역삼투(RO) 공정의 에너지 절감 방안

역삼투(RO) 공정을 이용한 해수 담수화는 고압 에너지를 사용하며 전체 생산비의 54% 이상이 에너지 비용으로 에너지 소모량 절감이 전체 플랜트 운영에 큰 영향을 주는 인자이다(Akashah et al, 1987). 역삼투(RO) 공정에서 에너지를 절감하는 방법은 고압의 에너지를 가지고 있는 농축수의 에너지를 다시 회수하기 위해 에너지 회수장치(Energy Recovery Device; ERD)를 이용하는 방식과 회수율 증가 또는 고압펌프의 운전을 최적상태로 제어해주는 시스템을 이용한 에너지 저감 방법을 사용한다.

일반적으로 역삼투 방식의 해수담수화 과정에서 필요한 에너지의 80% 가량을 고압펌프가 소비하게 되는데(그림 2.6 참조) 에너지회수장치는 이 고압펌프의 에너지 소비율을 50-60% 가량 절감시킬 수 있다(권순광 등 2011) RO 공정이 해수 담수화 시장에서 급격하게 성장할 수 있었던 이유 또한 기존의 증발법인 다단플래쉬법(MSF), 다중 효용법(MED)등에 비해 적은 에너지 소모와 에너지 회수장치(ERD)가 개발되었기 때문이다(윤종섭, 2005).

1980년대에 들어 Francis Turbine과 Pelton Turbine을 이용하여 농축수 에너지를 회수하기 시작하였으며, 1990년대 이후 Turbocharger와 용적형 에너지 회수 장치(Isobaric ERD)가 개발되어 현재 고효율 SWRO 플랜트의 경우 2-3 kWh/m³ 대의 낮은 단위 생산당 에너지 소모량을 보이고 있다. 근래에 고유가로 인한 발전비용이 높아지면서 고효율 SWRO 플

랜트에 대한 요구가 많아지고, 이와 동시에 높은 효율의 에너지 회수장치에 대한 관심이 높아지고 있다(권순광 등, 2011).

(1) Pressure Exchanger

Pressure Exchanger는 2020년부터 널리 적용되고 있으며, 그림 2.7과 같이 Rotor는 내충격성 알루미늄 옥사이드(Aluminum oxide) 세라믹 재질로서 두 개의 세라믹 end cover 사이에 위치하며 중심의 tension rod 원형 주변에 axial ducts가 있는 구조로 되어 있다. 작동원리는 고압의 농축수가 유압시 hydrodynamic bearing 효과로 rotor가 마찰없이 초당 20회 정도의 속도로 회전한다. 이때, 상부 ducts는 고압 농축수로, 하부 ducts는 저압의 공급수로 순간적으로 채워지게 된다. Rotor가 회전하면 ducts 내의 저압 공급수는 고압 농축수에 의해 밀리면서 가압되어 순환펌프로 유입하게 된다. 고압의 농축수가 rotor의 윤활수로 사용되기 때문에 유압수의 유량보다 조금 많아지게 되며, 5% 정도의 혼합효과가 발생하여 공급수의 염분 농도가 증가하고 처리수의 수질이 악화되는 단점이 있다. 그러나 에너지 효율은 96-98%의 범위로 높은 것으로 알려져 있다(강신경 등, 2012).

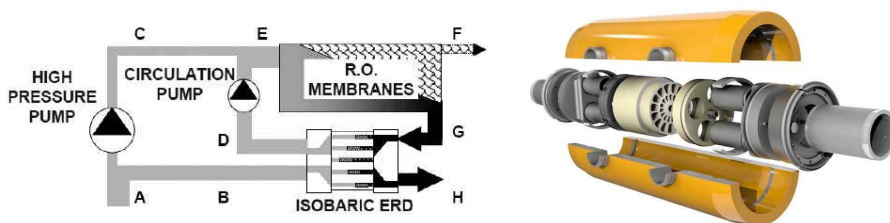


그림 2.7. Pressure Exchanger 구조

(2) Turbocharger

Turbocharger는 유량 및 압력이 다른 두 유체 흐름 중 한쪽의 압력에너지를 회수하여 다른 유체흐름으로 전달하여 압력을 높인다. 농축수의 수리학적 에너지를 기계적 에너지로 변화한 후 다시 수리학적 에너지로 전환하는 방식으로 앞서 소개한 Pressure Exchanger 방식에 비하여 에너지 효율이 낮은 것으로 알려져 있다. 또한, 적용 용량이 제한적이고 좁은 흐름 및 압력 조건에 적합하다. 전형적으로 소요량 담수화 시설에 적합하다. 그러나 별도의 순환펌프와 같은 에너지 공급 없이 에너지 회수장치의 부착으로 역삼투(RO) 막으로 유입되는 원수를 가압시키는 고압펌프의 부하를 줄일 수 있어 부지 활용에 효율적인 설비 구성이 가능하다.

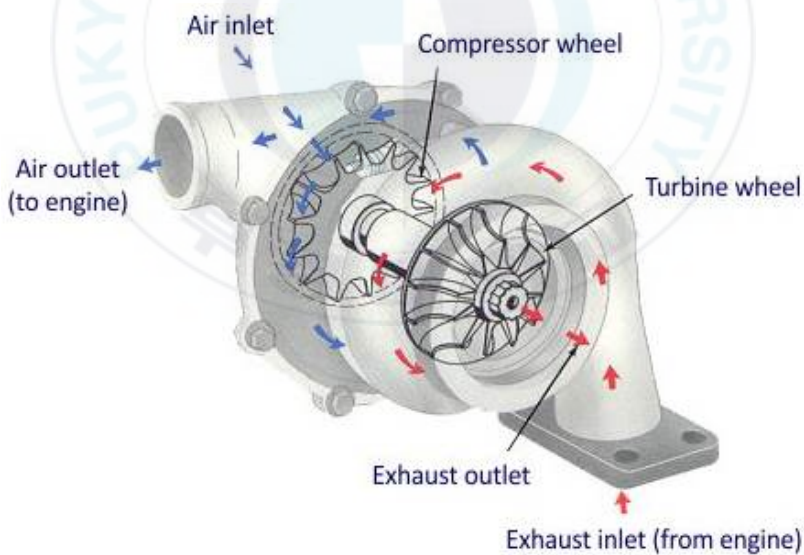


그림 2.8. Turbo Charger 모식도(Schwitzer)

2.3. 가스하이드레이트(GH)

2.3.1. 가스하이드레이트 소개

클러스트레이트 하이드레이트(clathrate hydrate)는 “barrier”를 의미하는 그리스어 “khlatron”에서 유래한 말로 주체(host) 분자들이 수소결합을 통해 형성하는 3차원의 격자구조에 객체(guest) 분자들이 화학적 결합 없이 물리적으로 포획되어 있는 결정성 화합물이다. 이 때, 주체분자들이 물 분자이며, 객체분자들이 저분자량의 가스(CH_4 , CO_2 등)인 경우가 가스하이드레이트로 분류된다. GH에 대해서는 2007년 11월 동해에서 발견된 대규모의 GH 퇴적층으로 인해 차세대 에너지 자원으로서 주로 부각되었지만, 19세기부터 연구되어진 긴 연구 역사와 여러 산업적인 응용 분야는 국내에 아직 널리 알려지지 못한 실정이다(서유탉 등, 2008)

GH에 관한 많은 연구가 진행되어 왔지만, 주된 연구분야는 상평형과 생성/해리조건, 결정구조, 다결정의 공존현상, 동공 내의 경쟁적 조성 변화 등이 있다(정국, 2014). 그리고 현재까지 주로 연구되어지고 있는 산업 분야로는 파이프 라인에서의 막힘 현상을 위한 유동 안정성, 차세대 천연가스 공급원, 지구 온난화 문제에 대처하기 위한 이산화탄소 포집 기술, LNG 대체를 위한 천연가스 저장 및 운반, 그리고 해수 담수화 등이 있다(서유탉 등, 2008).

2.3.2. 가스하이드레이트의 구조

GH의 구조는 구조 I(structure I, S-I), 구조 II(structure II, S-II) 그리고 구조 H(structure H, S-H)의 총 3개의 구조가 있는 것으로 밝혀졌다(Sloan Jr et al., 2007). GH는 물 분자와 객체가스간의 화학적 결합이 아

닌 물리적인 결합(수소결합)을 이루고 있는 구조이다. 따라서 이 때 형성되는 구조는 얼음(ice)의 형태와 유사하나, 생성될 때 참여하는 객체가스의 종류에 따라서 그 구조가 서로 달라지게 된다. 이 때 형성되는 GH의 형태는 마치 축구공과 유사하게 생긴 것이 특징이다. GH 구조의 명명법은 Jeffrey에 의해 제안이 되었고, 가장 기본적인 형태인 5각형 12개로 이루어진 gas hydrate의 구조는 5^{12} 형태로 표기한다. 이와 같은 방법으로 5각형 12개, 6각형 2개인 구조는 $5^{12}6^2$ 의 꼴로 표기할 수 있다(Jeffrey et al., 1967).

(1) 구조 I, II

Gas hydrate 구조I은 1965년 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)의 연구에 의해, 그리고 구조II 또한 1965년 XRD의 연구에 의해 밝혀졌다(McMullan et al., 1965). 구조 I은 2개의 동공으로 이루어져 있는데, 작은 동공은 2개의 12면체(5^{12})이며, 큰 동공은 6개의 14면체($5^{12}6^2$)로 구성되어 있다. 평균 분자간의 거리는 각각 $3.95 \text{ \AA}$, $4.33 \text{ \AA}$ 이다. 구조 I을 만드는 객체가스로는 methane, ethane, carbon dioxide 등이다. 구조 II의 경우 역시 2개의 동공으로 이루어져 있다. 작은 동공은 16개의 12면체(5^{12})와 큰 동공은 8개의 16면체($5^{12}6^4$)로 이루어져 있다. 평균 분자간의 거리는 각각 $3.91 \text{ \AA}$, $4.73 \text{ \AA}$ 이다. 구조 II를 만드는 객체가스로는 propane, iso-butane 등이 있다.

(1) 구조 H

구조 H는 1987년 핵 자기 공명 분광법이나 X-선 회절 분말분석

(X-ray powder diffraction)에 의해 밝혀졌다(Ripmeester et al., 1987). 구조 H는 작은 동공, 중간 동공, 큰 동공 3가지의 동공이 이루어진 형태이다. 먼저 작은 동공은 3개의 12면체(5^{12}), 중간 동공은 2개의 12면체($4^3 5^6 6^3$), 큰 동공은 1개의 20면체($5^{12} 6^8$)로 이루어져 있다. 분자간의 평균 거리는 각각 3.91 Å, 4.06 Å, 5.71 Å 이다. 구조 H를 만드는 객체가스로는 methane + neohexane, methane + cycloheptane 등이 있다(Sloan, 2003). 구조H는 구조I, II와는 달리 안정하게 존재하기 위해서는 크기가 다른 두 개의 객체분자가 있어야 한다. Xe, CH₄, N₂ 같은 보조 가스는 small, medium 크기의 동공을 채우고, neo-hexane과 같은 크기가 큰 객체 분자들이 large 크기의 동공을 채워 전체적으로 구조를 안정화 시킬 수 있다(서유탉 등, 2008).

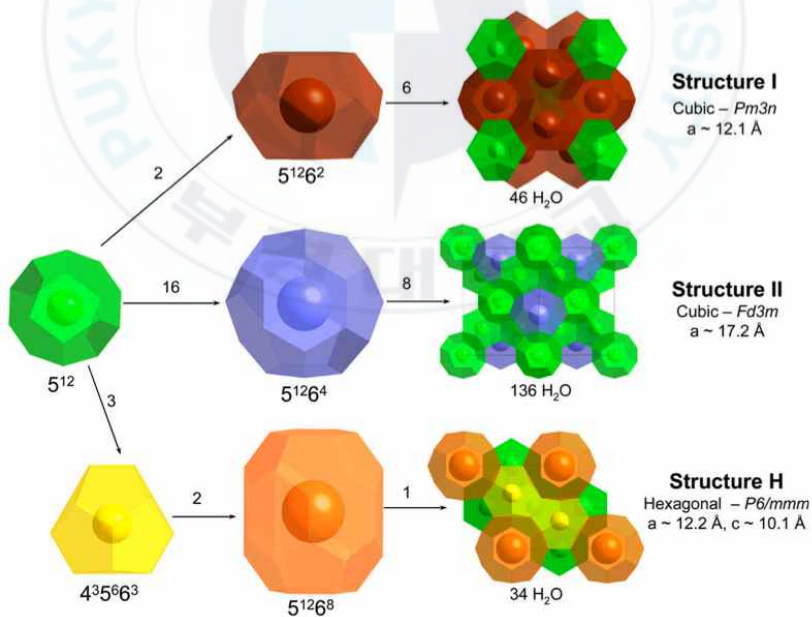


그림 2.9. 가스하이드레이트의 구조(Strobel et al., 2009)

표 2.2 가스하이드레이트의 구조 특성(Sloan, 2003)

Structure	I		II		H		
Cavity	Small	Large	Small	Large	Small	Medium	Large
Description	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	6^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Number of cavity per unit cell	2	6	16	8	3	2	1
Average cavity radius(Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
Number of water per unit cell	46		136		34		

2.3.3. 가스하이드레이트 기반 해수담수화 연구

GH 형성원리를 이용한 담수화 반응은 GH 형성 gas와 물의 표면에서 시작되며, 특정 압력과 온도 조건에서 GH가 형성되기 시작하면 해수 중 존재하는 NaCl은 배제되고 순수한 물에 의해 gas가 포집되면서 GH가 형성된다.

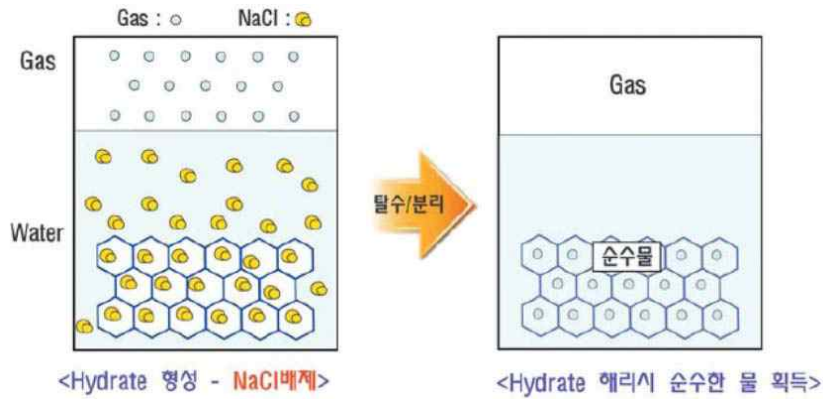


그림 2.10. 가스하이드레이트 형성에 의한 해수담수화의 원리
(임동하 등, 2014)

이렇게 형성된 GH를 탈수기를 통해 여액에서 탈수 및 분리한 후에 다시 적절한 온도와 압력 조건에서 해리시키면 이론적으로 99% 이상 탈염된 순수한 물을 얻을 수 있으며, 이러한 GH 형성 원리를 이용한 담수화 과정은 기존의 증발법, 막분리법 등에 비해 운전 조건이 까다롭지 않아 경제적이고 간편한 방법이라 할 수 있다(임동하 등, 2014).

(1) 상평형 연구

다양한 염성분에 대한 GH 형성시 저해 효과에 대한 연구는 꾸준히 수행되어왔다(Sloan Jr et al., 2007). 주로 NaCl을 중심으로 염농도에 따라 GH 상평형이 어떻게 이동하는지에 대한 연구가 이루어졌으며, 염농도가 높을수록 GH가 형성될 때 더 높은 압력과 더 낮은 온도 조건이 요구되는 것으로 보고되고 있다(Lu et al., 2001). GH를 형성시키는 가스에 대한 연구도 많이 수행되었는데 주로 메탄과 이산화탄소를 중심으로 한 단일가스

와 메탄+에탄, 메탄+질소, 메탄+이산화탄소 등의 복합가스에 대해 염 성분 함유 시 GH 상평형 연구가 수행되었다(Park et al., 2011; Cha et al., 2013).

GH 형성 원리를 이용한 탈염 공정 구성을 위해서는 설명하였던 가스별 상평형 특성을 파악하고 공정 구성에 유리한 객체가스를 선정하는 것이 중요하다. 그림 2.11은 CH_4 , CO_2 , SF_6 의 상평형 그래프를 나타낸 것이다. 일반적인 RO 공정이 공정 운영에 필요한 압력을 50 bar 이상이라고 하였을 때, RO 공정 대비 GH 형성 가스별로 CO_2 의 경우 약 35 bar, SF_6 는 47 bar 만큼 소요 압력이 낮아지므로 경제적인 공정 구성이 가능해진다. 그러므로 최적의 객체가스를 선정하는 것은 공정의 경제성을 좌우하는 중요한 인자라 할 수 있다.

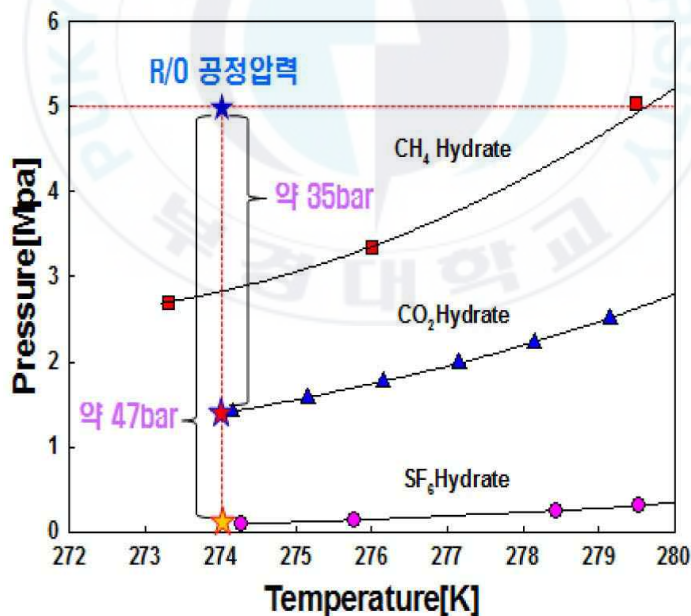


그림 2.11. 가스하이드레이트 형성 가스별 상평형 그래프 비교
(임동하 등, 2014)

(2) 반응속도 연구

GH 상평형과 마찬가지로 중요한 분야는 GH 형성 반응속도 분야라 할 수 있다. GH 탈염 공정에서 반응속도는 전체 담수 생산량에 영향을 주는 중요한 인자이므로 최적 조건 확립에 필수적이다. 일반적으로 하이드레이트가 형성되는 속도는 반응 장치의 형태, 객체가스의 종류, 불순물 함유 여부, 교반 형식 및 속도, 온도 및 압력 조건 등 거의 대부분의 외부 환경에서 영향을 받으므로 실험을 통한 데이터 확보가 중요하다(임동하 등, 2014). 그림 2.12는 CO_2 를 객체가스로 하였을 때, 염수조건에 따른 형성속도를 비교한 그래프이다. 염의 농도가 높을 때(세모와 네모 모양) 객체가스의 소비량이 더 적어 GH 형성 속도가 느리다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 염수의 농도가 높을수록 형성 속도가 감소함을 의미한다. 이는 염수가 GH 생성 억제제로 작용하여 열역학적 상평형 조건에 영향을 줌으로써 GH 형성 속도가 감소하게 되는 것이다(임동하 등, 2014).

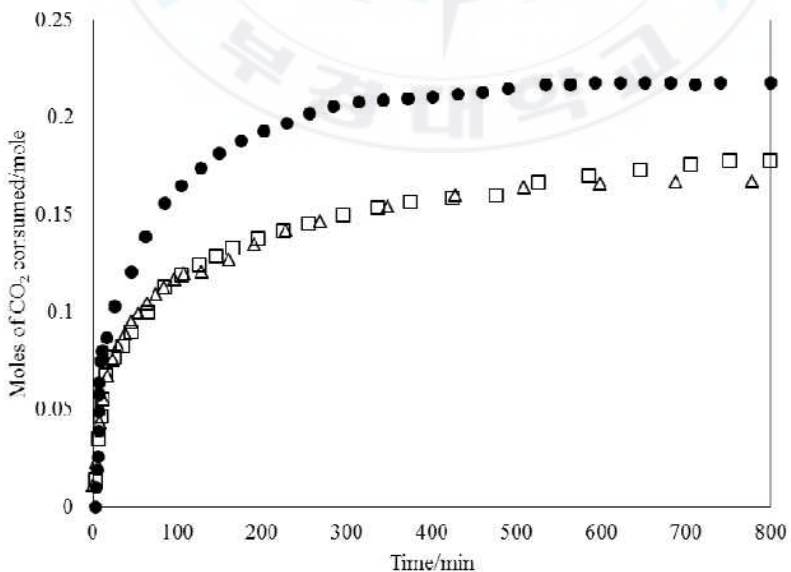


그림 2.12. 염수조건에 따른 CO₂ 객체가스의 가스하이드레이트
형성속도(Hassan et al., 2016)

GH 공정을 이용한 해수 담수화 연구에 있어 해수 냉각, GH 해리, 가스 회수, 가스 냉각 등 다양한 공정에서 온도 및 압력 조건이 필요하므로 GH 생성 및 해리 공정의 냉각과 가열에 대한 에너지 시스템 최적화에 대한 연구도 필수적으로 필요한 사항이다. 본 연구에서는 GH 형성이 가능한 객체가스의 상평형과 구조 특성을 파악하여 최적 객체가스와 그때의 설계 조건(온도, 압력 그리고 엔탈피)을 선정하여 에너지 소모량을 산정에 사용할 것이다.

2.4. 가스 크로마토그래피-매스 스펙트로메트리 (Gas chromatography-Mass spectrometry, GC/MS)

기체 크로마토그래피는 고정상 (Column) 위로 측정하고자 하는 기체를 흘려보내 휘발성을 가진 물질을 분리하는 기술을 의미한다. 본 장비의 분석흐름을 크게 5가지로 나누면, Carrier gas → Injector → Column → Detector → Data System으로 표현할 수 있고 각각의 구성들을 요약하여 아래와 같이 설명할 수 있다.

- Carrier gas: 시료 주입구에서 기화된 시료를 Column으로 이동시켜 주는 기체
- Injector: 분석하고자 하는 시료를 주입하는 곳이며, 주입한 시료를 기화시켜 Column으로 보내는 역할을 수행
- Column: 다양한 재질의 용기내에 충전제가 채워져 있으며 시료 성분들을 각각의 단일 화합물로 분리시켜 주는 역할

- Data system: 검출기에서 나온 신호값을 Y축에, 시간을 X축에 나타내어 크로마토그램을 그려냄

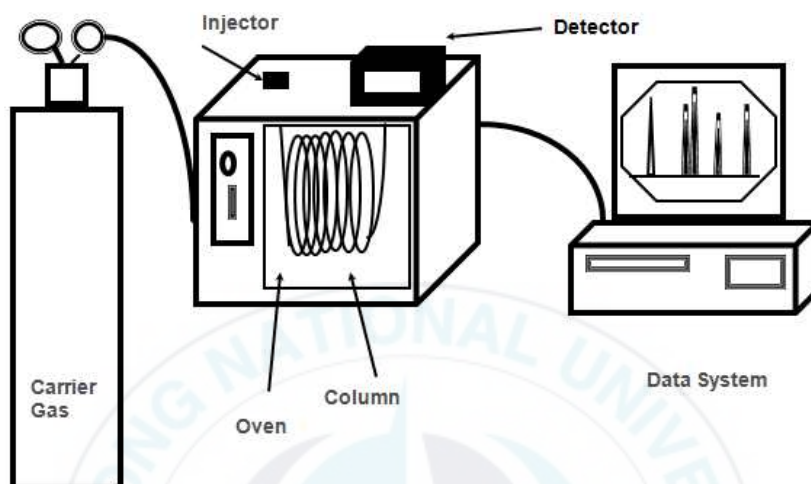


그림 2.13. GC 장비의 모식도
(Basic of Gas Chromatography, Agilent Technologies)

기체 크로마토그래피는 고정상 (Column) 위로 측정하고자 하는 기체 즉, 분석하고자 하는 시료를 주입구에 투입하면 고순도의 수소, 헬륨 등의 Carrier gas가 시료를 Column으로 이동시켜주고 여기에서 혼합성분의 시료가 단일성분으로 분리, 이 후 전기적인 신호로 변환되어 크로마토그램으로 나타내어지게 된다. Column에서는 열을 가해주게 되는데 Column에 들어가기 전 기체와 나온 후 기체의 열전도율을 비교하여 검출된다. 이때 시료 주입 이 후 성분이 검출될 때까지의 시간을 보유시간(retention time)이라고 하며, 정성분석의 지표로 이용한다. 그리고 각 성분에 대응하는 검출기의 응답 곡선(Peak)의 기록을 앞서 이야기한 대로 크로마토그램이라고 하며, 응답곡선의 높이 또는 면적(Area)으로부터 정량 분석이 가능하다. 흔히 GC라는 약칭으로 통용하며, 향료를 비롯한 유기화학 혼합물

의 기본 분석 외에 자연과학·공학·농학·의학·약학 등 여러 분야에 걸쳐 널리 사용되고 있다.

시료 내 화합물이 많은 경우 내용물 구분이 어렵고, 다양한 화합물질이 사용되는 작업장에서 간혹 미지 물질이 발견되는 경우도 있어 Retention time 만을 이용하여 어떤 물질인지 확인하기 어려운 경우도 있다. 이 경우, 질량분석기 (Mass Spectrometer, MS)를 이용하면 쉽고 정확하게 화합물질을 확인할 수 있다. 질량분석법은 화합물로부터 여러 이온을 만든 다음 그 이온들을 질량 대 전하비(m/z)에 따라 분석하는 방법으로, 각 이온들의 상대 세기를 질량 대 전하비로 기록한 것을 질량 스펙트럼(Mass Spectrum)이라 한다. MS는 GC와 별도로 분리되어 있으며 Column으로 연결된다. Column에서 분리된 분자는 진공상태의 MS에서 이온화되어 분자구조가 깨지는데, 이 때 각 물질마다 고유한 질량 스펙트럼을 가지게 되고 이 정보들이 표시된 질량 스펙트럼 표를 이용해 어떤 성분인지 알 수 있게 된다.



그림 2.14. GC/MS 장비(Shimadzu Corp.)

3. 연구 내용 및 방법

3.1 객체가스 선정

GH 공정에서 어떤 객체가스를 선택하느냐에 따라 GH 형성조건이 확연하게 달라진다. 그에 따라 온도와 압력조건을 만족시키기 위한 전기에너지 및 동력에너지가 영향을 받을 수 있고, GH 형성속도에도 또한 달라질 수 있기 때문에 가스선택은 중요한 요소이다(Lippmann et al., 1995). 예를 들어 메탄(CH_4)의 경우 0°C 에서 약 27 bar, 10°C 에서 약 75 bar 이상의 압력이 요구되는 반면에, 이산화탄소(CO_2)는 6°C 에서 26 bar 가량만 되어도 GH를 형성시킬 수 있으므로 메탄에 비해 형성조건이 더 유리하다고 할 수 있다(Qazi Nasir and Lau, 2014). 본 연구에서는 GH 형성이 가능하다고 알려진 가스들을 다방면으로 조사하여 각 가스들의 상평형 특성을 파악한 후 객체가스를 선택하였다.

3.2. 역삼투 공정의 최적 회수율 파악

3.2.1 산정방법

Lee et al.(2016)은 최적 RO 회수율을 파악하기 위해 3가지 단계로 나누어 실시하였다. 차례대로 (1) GH-RO 융합공정의 Mass balance 파악, (2) 후단 RO 공정의 원수수질(GH 공정의 생산수 수질) 예측, (3) 예측된 수질조건과 GH 염제거율, RO 공정의 회수율 등 다양한 설계조건을 기반으로 Toray Chemical Korea의 상용 RO 설계 소프트웨어인 CSM Pro를 통해 시뮬레이션 실시로 정리할 수 있다. 본 연구에서는 추가적으로 Dow

Chemical의 ROSA, Hydranautics (Nitro)의 IMSDesign 2015 소프트웨어를 통해 Lee et al.(2016)의 결과 데이터를 한번 더 검증하였다.

3.2.2 Mass balance

그림 3.1 에는 GH-RO 융합공정의 mass balance 모식도를 나타내었다. 해당 공정의 총 회수율을 높이기 위해서는 후단 RO의 농축수가 GH 공정의 원수 측으로 회수되어야 한다(Lee et al., 2016).

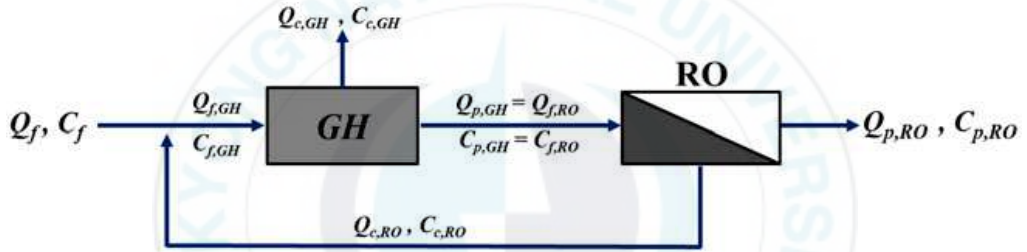


그림 3.1. 가스하이드레이트-역삼투 융합공정의 Mass balance 모식도

GH 공정 생산수의 총용존고형물(Total Dissolved Solids, TDS) 농도인 $C_{p,GH}$ 는 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$C_{p,GH} = (1 - R_{GH}) C_{f,GH} \quad (1)$$

R_{GH} 는 GH 공정의 염제거율, $C_{f,GH}$ 는 GH 공정 원수의 TDS 농도를 의미한다. RO 공정 농축수의 TDS 농도인 $C_{c,RO}$ 는 R_{GH} 와 RO 회수율인 r_{RO} 를 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_{c,RO} = \frac{C_{p,GH}}{1-r_{RO}} = \left(\frac{1-R_{GH}}{1-r_{RO}} \right) C_{f,GH} \quad (2)$$

여기서, 회수되는 RO 농축수와 유입해수의 혼합과정에서 다음과 같은 전개가 가능하다.

$$(Q_f + Q_{c,RO}) C_{f,GH} = Q_f C_f + Q_{c,RO} C_{c,RO} \quad (3)$$

Q_f 와 C_f 는 유입해수의 유량 및 TDS 농도를, $Q_{c,RO}$ 는 RO 농축수의 유량을 의미한다. 위 식 (1)-(3)까지의 과정을 통해 $C_{f,GH}$ 와 $Q_{c,RO}$ 를 식 (4)와 (5) 같이 표현할 수 있다.

$$C_{f,GH} = \frac{C_f Q_f}{Q_f + Q_{c,RO} \left(\frac{R_{GH} - r_{RO}}{1 - r_{RO}} \right)} \quad (4)$$

$$Q_{c,RO} = \frac{1}{r_{RO}} Q_{p,RO} - Q_{p,RO} = \left(\frac{1}{r_{RO}} - 1 \right) Q_{p,RO} \quad (5)$$

r_{GH} 는 GH 공정의 회수율을 의미한다. 여기서 공정의 최종 mass balance를 고려하여 식 (6)과 같은 식을 도출할 수 있다.

$$Q_f = \left[1 + \frac{1}{r_{RO}} \left(\frac{1}{r_{GH}} - 1 \right) \right] Q_{p,RO} \quad (6)$$

$Q_{p,RO}$ 는 최종 생산수, $Q_{c,GH}$ 는 GH 공정의 농축수 유량, $Q_{f,GH}$ 와 $Q_{p,GH}$ 는 GH 원수와 생산수 유량을 각각 의미한다(Lee et al., 2016).

3.2.3 역삼투 공정의 원수수질

먼저 유입해수(C_f)의 이온종류는 DOW Chemical의 Filmtec RO membrane technical manual을 참조하여 RO 설계에 중요하다고 판단되는 이온들을 선택하였다. 이때, $C_{f,GH}$ 는 $C_{f,GH}$ 와 C_f 의 비율($C_{f,GH}/C_f$)을 C_f 에 적용하여 계산하였다(Lee et al., 2016).

GH 공정의 염제거율은 사전 문헌조사를 통해 찾은 제거율 범위를 참조하여 임의로 78%, 84%, 90% 3가지 경우로 선정하였다. 여기서, Park et al.(2011)의 연구결과를 참조하여 제거율이 78% 일 때 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , B^{3+} , Ca^{2+} 이온들의 제거율을 80.4, 78.7, 76.6, 73.3, 72.0%로 적용한 후 진행하였다(위 특정이온 외 나머지는 78% 적용). 표 3.1은 위 내용을 바탕으로 설계에 쓰인 각 이온들의 초기농도와 제거율을 정리하였다.

표 3.1 이온들의 초기 농도(C_f)와 가스하이드레이트 공정 제거율(R_{GH})에 따른 이온 제거율

Ion	C_f (mg/l)	R_{GH} (%)		
		78	84	90
Ca	410	72.0	77.5	83.1
Mg	1,310	76.6	82.5	88.4
Na	10,900	78.7	84.8	90.8
K	390	80.4	86.6	92.8
Ba	0.05	78.0	84.0	90.0
Sr	13.0	78.0	84.0	90.0
Fe	0.02	76.6	82.5	88.4
Mn	0.01	78.0	84.0	90.0
Si	4.0	73.3	78.9	84.6
Cl	19,700	78.0	84.0	90.0
SO ₄	2,740	78.0	84.0	90.0
F	1.4	78.0	84.0	90.0
Br	65.0	78.0	84.0	90.0
NO ₃	0.7	78.0	84.0	90.0
HCO ₃	152	78.0	84.0	90.0
B	5.0	73.3	78.9	84.6
TDS	35,691	78.0	84.0	90.0

3.2.4 시뮬레이션

앞서 언급하였던 상용 RO 설계 소프트웨어들의 입력 값은 RO 공정의 원수수질, 사용되는 RO 막 모델 명, 압력 베셀에 들어가는 모듈 수, 압력 베셀의 배열, 목표 생산수량, 회수율 등이 있다(Kim and Lim, 2013). 본 연구에서 RO 공정의 회수율은 전처리인 GH 공정이 78-90%의 염제거율을 가지고 있다는 연구결과에 따라 50-90% 범위로 적용, 최종 생산수량은 대용량 상용화 시설의 용량 범위인 5,000 m³/day, 생산수 플럭스 17 LMH, 온도 10℃, GH 공정의 회수율은 50%로 가정하여 실시하였다. 이

때, 막 종류 및 배열, 원수수질 정보는 GH 염제거율과 RO 회수율 조건에 따라 변하므로 상황에 맞게 입력하였다. 표 3.2에는 시뮬레이션에 사용된 막의 종류와 사양을 나타내었다. 추가 검증을 위해 실시한 ROSA와 IMSDesign 2015 시뮬레이션에서는 Lee et al.(2016)이 사용한 Toray Chemical 막과 최대한 동일한 사양의 막을 선택하여 진행하였다.

표 3.2 RO 시뮬레이션에 사용된 막 종류 및 사양

RO	Toray chemical (CSM Pro)	Dow chemical (ROSA)	Nitto (IMSDesign2015)
BWRO	RE8040-BN	BW30-365	CPA2
Permeate flow rate	36.0 m ³ /d	36.0 m ³ /d	37.9 m ³ /d
Nominal salt rejection	99.7 %	99.5 %	99.7 %
Effective membrane area	33.9 m ²	34 m ²	33.9 m ²
SWRO	RE8040-SHN	SW30HR-380	SWC4B-LD
Permeate flow rate	22.7 m ³ /d	23.0 m ³ /d	24.6 m ³ /d
Nominal salt rejection	99.75 %	99.7 %	99.8 %
Effective membrane area	34.4 m ²	35 m ²	37.1 m ²

시뮬레이션 결과를 통해 얻을 수 있는 데이터는 최종 생산수 수질과 원수압력 이다. 여기서, 생산수의 TDS와 보론 농도는 먹는물 수질기준에 맞추어 500 mg/l와 1 mg/l 이하가 되게 각각 조정하였다. 그리고 얻어진

원수압력은 식 (7)을 이용하여 RO의 단위 생산 당 소요 전력 에너지로 산정할 수 있다(Park et al., 2015).

$$E_{RO}(kWh/ton) = \frac{Q_{HP}P_{HP} + \sum_{n=1}^n Q_{BPn}P_{BPn}}{36\eta Q_{p,RO}} \quad (7)$$

Q_{HP} , P_{HP} , Q_{BP} , P_{BP} 는 각각 고압펌프(High Pressure Pump)와 부스터 펌프(Booster Pump)의 송출유량(m^3/day) 및 압력(bar)를 의미하고, η 는 펌프의 효율(%)을 의미한다.(본 연구에서는 70%로 가정)

3.3. 가스하이드레이트 공정의 소요 에너지량

3.3.1 산정방법

GH의 주요 단위공정이라 판단되는 GH 생성, 탈수, 해리 공정, GH 형성속도 향상을 위한 분산펌프 그리고 생성된 GH 운반하기 위한 이송펌프들을 기반으로 에너지를 산정하였다. 산정된 에너지는 열에너지와 동력 에너지로 분류하였으며, 열에너지는 GH 생성 및 해리에 필요한 냉각과 가열 에너지원, 동력 에너지는 펌프, 벨트프레스 형식 탈수기, 재기화 장치 등의 에너지이다. 계산에는 GH-RO 융합공정의 설계유량 및 제원을 참고하였고, 객체가스로는 다른 가스 대비 비교적 상온, 상압에서 GH 형성이 가능한 R134a 가스를 이용하였다(Makino et al., 2010).

3.3.2 열에너지

GH 생성은 발열반응이고 해리는 흡열반응이기 때문에(Nam et al., 2008) 생성열과 해리열 즉, 반응열만큼의 냉각 및 가열 등 전기적인 에너지가 필요하다. 반응열은 R134a 객체가스를 이용해 GH를 생성할 때 가스 분자와 물 분자의 반응비율과 분자량, 엔탈피(Enthalpy)값을 바탕으로 GH의 단위 생산수 당 반응열(kcal/m³)로 계산하였다. 여기서 생성과 해리시의 엔탈피는 같다고 가정하였다. 그리고 비교적 높은 유입해수 온도를 GH 생성온도까지 낮춰주기 위한 냉각과 탈수 이후 해리시키기 위한 가열이 추가적으로 고려되어야 한다. 이는 식 (8)로 계산가능하다.

$$E_{cooling, heating} (kWh/m^3) = \frac{cm\Delta T}{860Q_{p, GH}} \quad (8)$$

c 는 해수의 비열(kcal/g°C), m 은 설계유량을 바탕으로 한 단위공정에 소요되는 물의 양(kg), ΔT 는 공정 전 후의 온도변화(°C)를 의미하며, kcal와 kWh 간의 단위환산을 위해 860을 나누어 주었다.

3.3.3 동력 에너지

분산펌프 및 이송펌프의 에너지 소모량은 식 (9)를 통해 계산하였다.

$$E_{Pump} (kWh/ton) = \frac{QP}{36\eta Q_{p, RO}} \quad (9)$$

식 (9)과 마찬가지로 Q 와 P 는 펌프들의 송출유량(m^3/day)과 압력(bar)을, η 는 펌프의 효율(%)을 의미한다. 마찬가지로 효율은 70%로 가정하였다. 여기서, 재기화 장치의 경우 가열해주는 열에너지를 제외한 주요 전력원은 펌프라 판단되어 위와 같은 방식으로 계산되었다. 표 3.3에는 업체별 벨트 프레스 형식 탈수기의 제원을 정리하여 나타내었다. 이 정보와 GH 설계유량을 이용하여 소요 에너지가 계산될 것이다.

표 3.3 업체별 벨트 프레스 형식 탈수기의 제원

	Capacity (m^3/hr)	Capacity Average (m^3/hr)	Power (kW)
D 사	0.5-3.5	2.0	0.4
	1.5-5.0	3.25	0.4
	3.0-7.0	5.0	0.75
Y 사	0.5-3.5	2.0	0.4
	1.5-4.5	3.0	0.4
	3.0-6.5	4.75	0.75
J 사	0.5-3.5	1.75	0.4
	1.5-4.5	3.0	0.4
	4.0-7.5	5.75	0.75

3.4. 랩스케일 역삼투 장치를 통한 실험

RO 실험에는 랩스케일 RO 장치에 막을 쿠폰 형태로 잘라 고압 RO 셀에 설치하여 진행하였다. 사용된 막은 Toray 사의 RE4040-SHN (SWRO), RE4040-FEN (BWRO), Dow 사의 LCLE-4040 (BWRO)이다. Dow의 BWRO 막은 4인치 엘리먼트 형식의 막을 분해하여 사용하였고, Toray 막은 제조사 측에서 직접 샘플로 받은 평막 형태의 막을 사용하였다. 그림 3.2는 랩스케일 RO 장치의 모식도를 나타낸 것이다. 원수는 온

도조절장치를 이용해 20℃로 유지하였고 농축수 유량은 1.5 L/min, 플럭스는 GH-RO의 설계조건인 20 L/m²h에 맞추어 농축수 및 생산수 회수 조건에서 각 막 당 2시간 동안 실험을 실시하였다. 이때, 본 랩스케일 장비에는 생산수 유량계가 없었기 때문에 실험시작 직전에 분 당 생산량을 직접 측정하여 플럭스가 20 L/m²h가 되는 압력으로 선택하여 실험을 시작하였다. 실험 중에는 원수의 온도가 일정하게 유지되는지 체크하기 위해 온도와 염제거율 산정을 위한 전기전도도를 측정하였다. 측정에는 Milwaukee 사의 MI-180을 사용하였으며, 측정범위는 수온 (-)20-120℃, 전기전도도는 0-2,999 $\mu S/cm$ 이다.

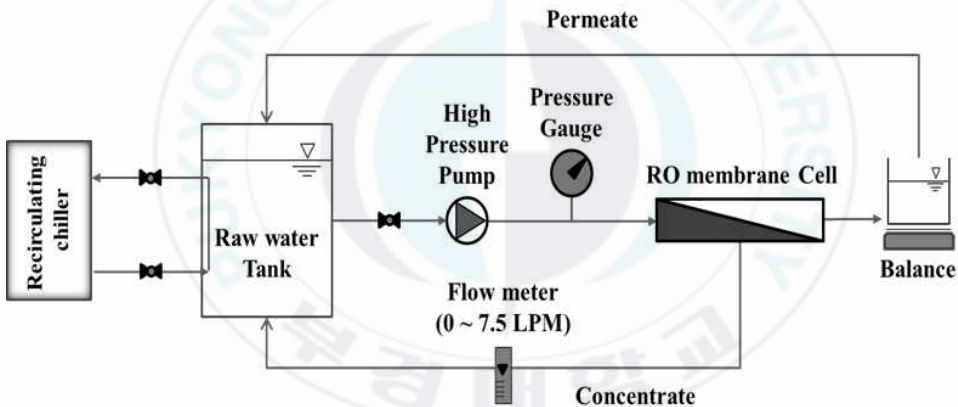


그림 3.2. 랩스케일 역삼투 장치의 모식도

RO 원수는 앞서 설명한대로 염수에 R134a 가스를 직접 주입하여 인위적으로 포화시킨 제조수를 사용하였다. 이때, 가스가 새어나가지 않게 확실하게 밀봉하여 약 2시간 동안 주입하여 R134a를 포화시켜 주었다. 또한 GH 염제거율은 한국생산기술연구원의 실험결과(Korea Ocean Research Development Institute, 2015)와 Park et al.(2011)의 연구결과를 기반으로 도출된 자료를 참조하여 후단의 RO 공정에서 농축수가 회수되는 운전조

건까지 고려하여 염수의 농도를 설정하였다.

3.5. GC/MS 분석

랩스케일 RO 실험에서 원수는 0분, 60분, 120분에 샘플링을 하였고, 생산수는 60분, 90분, 120분(RE4040-FEN 막은 30분, 60분, 120분)에 샘플링을 실시하였다. 총 샘플량은 초순수까지 포함하여 25개가 준비되었다. 측정에 사용된 GC/MS 장비는 Shimadzu 사 (Japan)의 GCMS-QP2010 Ultra이다. 컬럼(Column)은 DB-5MS ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)를 사용하였고, 운반기체(Carrier gas)는 고순도의 He를 사용하였다. 이때 운반기체의 유속은 0.91 ml/min 으로 일정하게 유지하였다.

4. 연구 결과

4.1. 선정 객체가스

그림 4.1은 순수를 이용한 R134a 가스의 상평형 그래프를 나타낸 것이다(Korea Ocean Research Development Institute, 2015). H는 GH, G는 기상의 객체가스, W는 액상의 물, L은 액상의 객체가스를 표현한 것이다. 이는 (1) G-W, (2) H-G-W, (3) G-W 또는 (1) L-W, (2) H-L-W, (3) L-W 등으로 GH 담수화 과정에 빗대어 설명할 수 있다. 예를 들어, 해당 객체가스가 283 K, 0.2 Mpa 조건에 있을 때 기상의 객체가스와 해수(G-W) 상태로 존재한다. 온도를 279 K 까지 낮춰주게 되면 GH 형성이 시작되면서 GH와 기상의 객체가스, 해수가 동시에 존재(H-G-W)하게 된다. 반응이 완료되고 난 후에 온도를 다시 283 K 까지 올려주게 되면 GH가 해리되면서 객체가스와 담수로 분리(G-W)된다. 여기서, 객체가스는 꼭 기상에서 반응시켜주는 것이 아니라 가스의 특성에 따라 액상일 때 GH 형성속도가 더 빠를 수 있으므로 실험 또는 문헌조사를 통해 사전에 파악하여야 한다. 정리하면, 상평형 그래프에서 H-G-W 구간에 들 수 있는 최소한의 온도와 압력조건을 갖추어야 GH가 형성될 수 있을 것이기 때문에 이를 기준으로 양호한 조건의 객체가스를 선택한다.

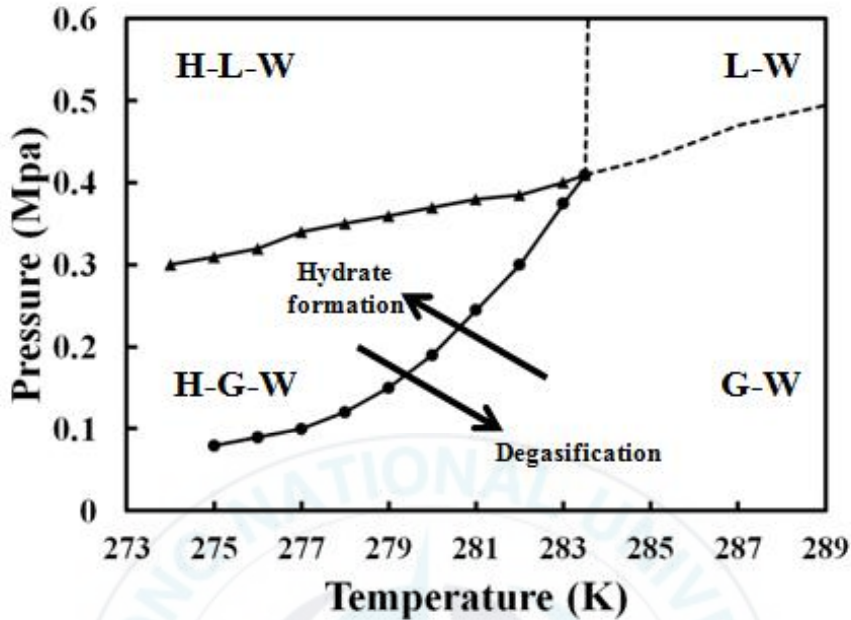


그림 4.1. 순수물을 이용한 R134a 가스의 상평형 그래프

표 4.1은 문헌조사를 통해 찾은 모든 객체가스들의 동일한 온도조건에 대한 형성압력을 정리한 것이다(Ripmeester, 2000; Handa, 1989; Dyadin et al., 1997; Kawazoe et al., 2009; Sloan and Fleyfel, 1992; Mohammadi and Richon, 2009; Barrer and Edge, 1967; Sugahara et al., 2006; Lederhos et al., 1996; Shide et al., 2013; Nixdorf and Oellrich, 1997; Morita et al., 2000; Kang et al., 2001; Anderson, 2003; Bozzo et al., 1975; Liang et al., 2001; Akiya et al., 1999; Eslamimanesh et al., 2011; Miyauchi et al., 2010; Sugahara et al., 2004; Mooijer-van den Heuvel et al., 2000; Sugahara et al., 2011; Kubota et al., 1984). 형성온도는 상온조건인 275 K, 280 K 을 기준으로 설정하였다. $P_{H, PW}$ 는 순수(Pure water, PW)조건 일 때 설정한 형성온도에서 GH를 형성할 수 있는 최소

압력을 의미하고, $P_{H,SW}$ 는 원수가 염수조건(3.5% NaCl)일 때를 의미한다. 문헌조사를 통해서도 찾을 수 없었던 항목들에 대해서는 N.A.로 표기하였다.

결과를 보면, 같은 가스를 사용하더라도 원수의 염 농도가 높아지게 되면 GH 형성을 위한 압력조건도 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 Lu et al.(2001)의 연구결과를 통해 염농도가 높을수록 GH 형성에 더 높은 압력과 더 낮은 온도조건을 요구하는 것으로 보고되었다. 그리고 동일한 온도 조건에서 그린하우스 계열의 가스(R134a, SF₆, R141b 등)가 GH 생성을 위해 큰 압력을 요구하지 않는 것을 볼 수 있었기 때문에 GH 담수화 공정을 위해서는 객체가스를 그린하우스 계열 중에서 선택하는 것이 유리할 것이라 판단되었다. 성능으로만 보았을 때는 R141b 가스가 가장 우수하지만, 본 연구에서는 온실가스로 사용 제재를 받지 않고 있는 R134a를 선택하였다(Cassandra, 2011).

그림 4.1과 표 4.1에서 형성조건을 설정한 것은 GH 형성과 해리를 설명하기 위한 이론적인 접근이기 때문에 실제 공정에서 일생산량을 도달하기 위해서는 GH 형성 시 온도를 더 낮추거나 압력을 더 올리는 등의 실험을 통한 설계조건을 확실하게 설정하는 것이 중요할 것이다.

표 4.1 상평형 그래프를 기반으로 조사된 객체가스들의 동일한 온도조건에 대한 형성압력

Gas	$P_{H,PW}$ at 275 K (MPa)	$P_{H,SW}$ at 275 K (MPa)	$P_{H,PW}$ at 280K (MPa)	$P_{H,SW}$ at 280K (MPa)
Kr	1.7-1.8	N.A.	2.9-3.1	N.A.
N ₂ O	1.1-1.2	N.A.	2.0-2.1	N.A.
Xe	0.13	N.A.	0.13-0.15	N.A.
SF ₆	0.13	N.A.	0.36	N.A.
H ₂ S	1.2	N.A.	2.2-2.5	N.A.
CH ₄	3.0-3.3	3.6-3.8	5.0-5.7	5.8-6.0
C ₂ H ₆	0.5-0.7	1.7-2.2	1.1-1.2	1.4
CO ₂	1.1-1.5	1.4-1.9	2.6-2.9	3.4-3.5
R134a (CH ₂ FCF ₃)	0.060- 0.080	0.17	0.2	0.33
R32 (CH ₂ F ₂)	0.19	N.A.	0.36	N.A.
R14 (CF ₄)	2.8-4.3	N.A.	5.0-11	N.A.
R141b (Cl ₂ FC-CH ₃)	0.010	N.A.	0.03	N.A.
R152a (F ₂ HC-CH ₃)	0.080	0.10	0.16-0.17	0.19

4.2. 시뮬레이션 결과

표 4.2는 RO 시뮬레이션 결과를 통한 mass balance 데이터를 정리한 표이다. GH의 원수 TDS는 GH 염제거율이 높을수록 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 RO 농축수와 유입해수가 혼합되어 GH 원수가 되고, GH 생산수가 곧 RO 원수이기 때문이다. RO 회수율이 증가할 때 농축수

들(그림 3.1에서 $C_{f,GH}$, $C_{p,GH}$, $C_{c,RO}$)의 농도가 증가하는 것은 회수율이 높을수록 더 농축된 염수가 GH 원수로 회수되기 때문이다. 고회수율이 가지는 단점이라 할 수 있지만, 원수유량(Q_f , $Q_{f,GH}$, $Q_{f,RO}$)을 감소시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다.

표 4.2 RO 시뮬레이션 결과를 통한 mass balance 데이터

r_{RO}	R_{GH}	$C_{f,GH}$ (mg/l)	$C_{p,GH}$ (mg/l)	$C_{c,RO}$ (mg/l)	Q_f (m ³ /d)	$Q_{f,GH}$ (m ³ /d)	$Q_{p,GH}$ (m ³ /d)	$Q_{c,GH}$ (m ³ /d)	$Q_{c,RO}$ (m ³ /d)
0.50	0.78	30,080	6,617	13,235	15,000	20,000	10,000	10,000	5,000
	0.84	29,090	4,655	9,311					
	0.90	28,180	2,818	5,636					
0.55	0.78	31,083	6,838	15,196	14,090	18,181	9,090	9,090	4,090
	0.84	30,069	4,811	10,691					
	0.90	29,120	2,912	6,471					
0.60	0.78	32,086	7,058	17,647	13,333	16,666	8,333	8,333	3,333
	0.84	31,039	4,966	12,415					
	0.90	30,059	3,005	7,514					
0.65	0.78	33,088	7,279	20,798	12,692	15,384	7,692	7,692	2,692
	0.84	32,009	5,121	14,633					
	0.90	30,998	3,099	8,856					
0.70	0.78	34,091	7,500	25,000	12,142	14,285	7,142	7,142	2,142
	0.84	32,979	5,276	17,589					
	0.90	31,938	3,193	10,646					
0.75	0.78	35,094	7,720	30,882	11,666	13,333	6,666	6,666	1,666
	0.84	33,949	5,431	21,727					
	0.90	32,877	3,287	13,151					
0.80	0.78	36,096	7,941	39,706	11,250	12,500	6,250	6,250	1,250
	0.84	34,919	5,587	27,935					
	0.90	33,817	3,381	16,908					
0.85	0.78	37,099	8,161	54,412	10,882	11,764	5,882	5,882	882
	0.84	35,889	5,742	38,282					
	0.90	34,756	3,475	23,170					
0.90	0.78	38,102	8,382	83,824	10,555	11,111	5,555	5,555	555
	0.84	36,859	5,897	58,975					
	0.90	35,695	3,569	35,695					

표 4.3은 3개 프로그램의 RO 시뮬레이션 결과를 통해 얻어진 최종 생산수 수질과 펌프의 압력 데이터들의 평균값을 정리하여 나타내었다. 각 소프트웨어 모두 비슷한 경향을 나타냈기 때문에 평균값으로 대표하였다. RO 회수율이 60% 이상일 때 single-stage 만으로는 설계가 불가능 하였으므로, multi-stage로 설계하여 베셀을 분배하였다. 여기서 최종 생산수의 TDS 및 보른 농도를 맞추기 위해 BWRO 막 뿐만 아니라 SWRO 막을 부분적으로 사용하였다. 펌프의 압력은 RO 회수율은 증가하고 GH 염 제거율은 감소함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 RO 원수와 농축수의 농도 증가로 삼투압이 커졌기 때문이다.



표 4.3 RO 시뮬레이션 결과 요약: 최종 생산수 수질 및 펌프 압력의 평균, PV 배열

r _{RO}	R _{GH}	PV array ^{a)}	Product water quality		HP		BP1		BP2	
			TDS (mg/l)	Boron (mg/l)	P _{HP} (bar)	Q _{HP} (m ³ /d)	P _{BP1} (bar)	Q _{BP1} (m ³ /d)	P _{BP2} (bar)	Q _{BP2} (m ³ /d)
0.50	0.78	45:0:0	67.84	0.62	19.65	9999.65				
	0.84	45:0:0	47.48	0.47	17.34	9999.65				
	0.90	45:0:0	25.42	0.30	15.04	9999.65				
0.55	0.78	45:0:0	74.69	0.70	20.23	9090.58				
	0.84	45:0:0	51.56	0.50	17.56	9090.58				
	0.90	45:0:0	28.57	0.32	15.18	9090.58				
0.60	0.78	45:0:0	82.92	0.75	20.95	8333.02				
	0.84	45:0:0	57.10	0.53	18.03	8333.02				
	0.90	45:0:0	31.74	0.37	15.34	8333.02				
0.65	0.78	30:15:0	92.19	0.78	22.82	7692.03	1.00	3760.88		
	0.84	30:15:0	65.64	0.60	20.12	7692.03				
	0.90	45:0:0	35.33	0.40	15.62	7692.03				
0.70	0.78	30:15:0	93.83	0.82	19.93	7142.64	10.00	3937.34		
	0.84	30:15:0	71.73	0.64	20.44	7142.64				
	0.90	45:0:0	40.73	0.43	16.08	7142.64				
0.75	0.78	30:15:0	97.38	0.82	17.99	6666.46	17.00	3962.30		
	0.84	30:15:0	83.38	0.69	21.46	6666.46				
	0.90	30:15:0	46.40	0.45	17.54	6666.46				
0.80	0.78	25:15:5	88.66	0.73	29.67	6249.78	8.00	2058.75		
	0.84	30:15:0	100.14	0.75	22.68	6249.78	1.00	2163.05		
	0.90	30:15:0	55.12	0.49	18.22	7249.78				
0.85	0.78	25:15:5	98.93	0.74	28.89	5882.18	17.67	1935.41	11.00	907.28
	0.84	21:13:11	128.27	0.80	23.33	5882.18	4.33	2729.07	5.33	1402.19
	0.90	28:12:5	64.94	0.55	16.76	5882.18	7.00	2563.75		
0.90	0.78	25:12:8	69.99	0.30	51.20	5555.39	7.33	1833.64	14.00	760.68
	0.84	23:14:8	75.11	0.56	25.83	5555.39	12.33	1810.97	14.00	923.59
	0.90	24:13:8	94.38	0.63	19.29	5555.39	5.00	2160.49	5.00	825.82

a) 45:0:0 (BWRO), 30:15:0 (BWRO:BWRO), 25:15:5 (BWRO:SWRO:SWRO), 25:12:8 (SWRO:SWRO:SWRO), 21:13:11 (BWRO:BWRO:BWRO), 23:14:8 (BWRO:SWRO:SWRO), 28:12:5 (BWRO:BWRO:BWRO), 24:13:8 (BWRO:BWRO:BWRO)

그림 4.2는 표 4.2의 RO 시뮬레이션 결과를 바탕으로 RO 회수율에 따른 RO 에너지를 GH 염제거율 별로 나타낸 것이다. 그래프에는 사용된

소프트웨어 종류에 따른 RO 소요 에너지의 표준편차를 구해 표시하였고, RO 에너지 경향이 크게 차이나지 않는 것을 확인하였다.

GH 염제거율에 따라 RO 에너지가 최소가 되는 최적 RO 회수율은 각각 60% ($R_{GH}=78\%$), 75% ($R_{GH}=84\%$), 80% ($R_{GH}=90\%$)였다. 다만, Toray의 CSM Pro 소프트웨어의 경우 GH 염제거율이 84% 일 때 근소한 차이로 RO 회수율 80%에서 최소점을 나타내었다. 여기서 GH 염제거율 78% 조건에서 RO 회수율이 90%를 넘었을 때, RO 에너지가 증가하는 것은 1 mg/l로 설정해둔 보론 농도를 맞추기 위한 것으로 판단된다. 정리하면 RO 최소 에너지는 GH 염제거율이 78%에서 90%로 증가함에 따라 1.35 kWh/m³에서 0.86 kWh/m³ (CSM Pro), 1.43 kWh/m³에서 0.93 kWh/m³ (ROSA), 1.38 kWh/m³에서 0.92 kWh/m³ (IMSDesign 2015)로 감소하였다.

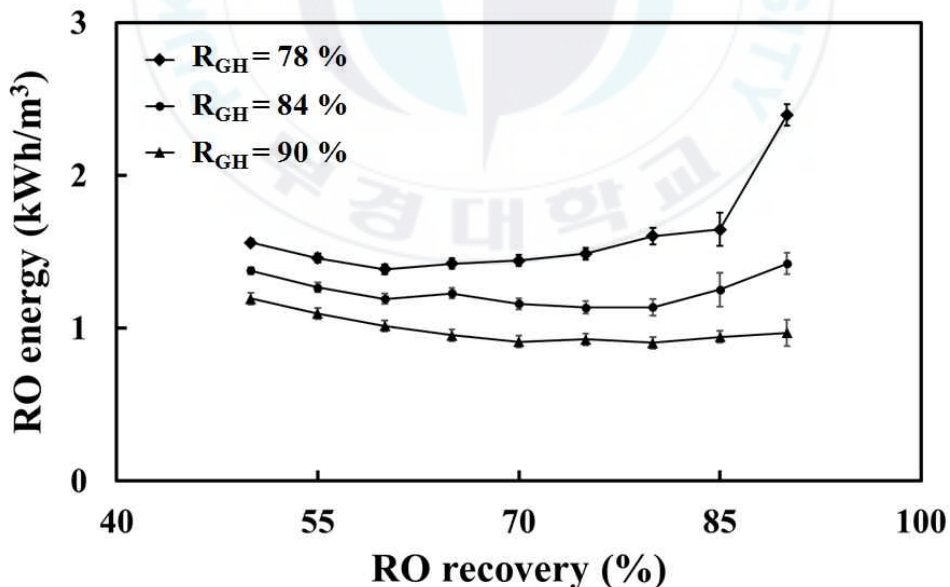


그림 4.2. 가스하이드레이트 공정 염제거율 별 역삼투 회수율에 따른 역삼투 공정의 소요 에너지

4.3. 가스하이드레이트 공정의 소요 에너지량 산정 결과

그림 4.3은 GH 공정의 모식도를 나타낸 것이다. 15℃라 가정한 원수(해수)가 유입되면 객체가스에 따라 결정되는 GH 형성온도까지 낮춰주기 위해 냉각(Cooling)이 필요하게 된다. 여기서, 객체가스로 R134a가 사용되었기 때문에 형성조건은 온도 및 압력을 6℃, 3 bar로, 해리 조건으로는 14℃, 대기압으로 설정하였다(Makino et al., 2010). 이 형성조건은 한국생산기술연구원에서 R134a 가스를 이용해 가스하이드레이트 형성 실험을 진행한 조건인 5℃, 3 bar와 유사한 것을 확인할 수 있다(Lee, 2015). 이후 반응기과 탈수공정을 거친 GH를 14℃까지 가열(Heating)하여 해리시키게 되고 최종적으로 객체가스와 담수(생산수)로 분리하여 얻을 수 있게 된다.

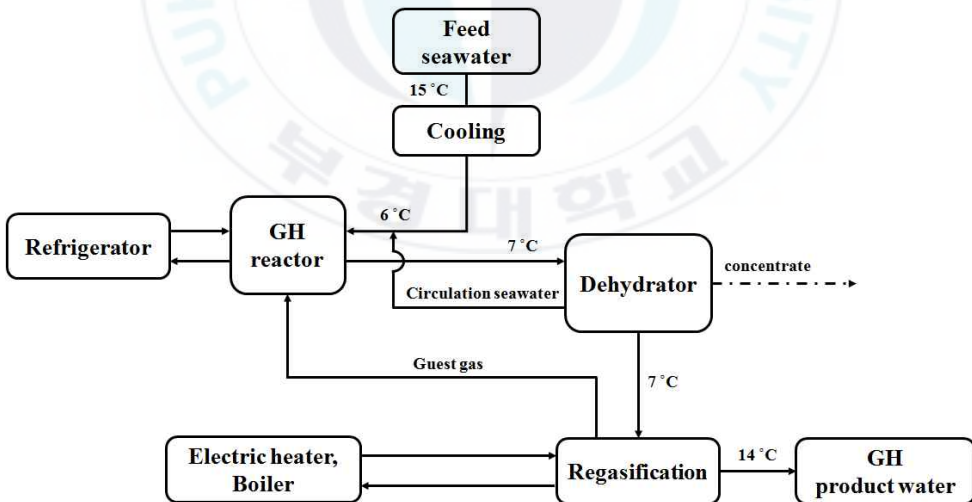


그림 4.3. 가스하이드레이트 공정의 모식도: 전기 에너지 사용

반응기와 해리 및 재기화 공정에는 냉각장치와 가열장치가 동반되는 것을 볼 수 있다. 이는 GH 생성열과 해리열을 해결하기 위해 설치되었다. GH 생성과 해리 시에는 반응열(생성열 및 해리열)이 발생하게 되는데 원활한 GH 형성 및 해리를 위해서는 형성온도와 해리온도를 일정하게 유지시켜 주어야한다. 그러므로 냉각과 가열이 반드시 필요하기에 별도의 전기에너지원을 설치하였다. 반응열은 2.2.2절에서 설명한 방법을 기반으로 다음의 과정을 통해 산정되었다. R134a를 객체가스로 한 GH는 가스와 물의 비율이 1:17(Makino et al., 2010)로 형성되므로, GH의 분자량(g/mol)은 1개의 R134a 가스의 분자량과 17개의 물 분자량을 합한 408.03 g/mol 이 된다. 여기서 GH와 물의 비율은 0.75로 얻을 수 있으므로 물 1 ton 당 GH는 1.33 ton 생성된다는 점을 알 수 있다(객체가스 0.33 ton 필요). 이때 객체가스의 물 수는 질량과 분자량 값을 이용해 3,267.9 mol/ton으로 계산가능하다. R134a의 엔탈피 값은 142 kJ/mol (Makino et al., 2010)이므로, 단위 생산수 당 GH 반응열은 111,015 kcal/m³으로 도출되게 된다.

표 4.4는 그림 4.3 모식도에 대한 에너지 산정 결과를 나타낸 것이다. 살펴보면 열에너지가 압도적으로 높은 것을 볼 수 있고, 동력에너지는 전체 에너지에 큰 영향이 없는 것으로 보인다. 15℃로 유입되는 해수를 GH 생성온도인 6℃까지 냉각하는 전기에너지와 탈수 이후 7℃의 GH 슬러리를 해리온도인 14℃까지 가열시키는 전기에너지의 합이 이미 단독 SWRO 공정 대비 약 5배가 높다. 더욱이 GH 반응열이 상당히 크기 때문에 그에 따른 전기에너지 소요가 더해지면서 에너지량이 늘어나게 되는 것이다. 정리하면 GH 공정은 열에너지가 전부라 해도 과언이 아니기 때문에 이를 해결하는 것이 곧 GH 공정의 경제성을 좌우하는 것이라 판단된다.

표 4.4 가스하이드레이트 공정의 에너지 소모량 산정 결과: 전기 에너지 사용

Unit process		Energy (kcal)	Energy consumption (kWh/m ³)
Heat energy	Cooling	31,320	15.2
	Reaction heat	111,015	129.1
	Heating	21,840	10.6
	Dissociation heat	111,015	129.1
		Electric power (kW)	Energy consumption (kWh/m ³)
Belt press dehydrator system		0.4	0.4
Separator system		1.1	0.2
Dispersion pump		-	0.2
Total energy consumption			284.7

4.4. 가스하이드레이트 공정의 에너지 절감 방안

앞서 4.3절에서 구한 GH 공정의 소요 에너지 산정량이 너무 높기 때문에 이를 해결할 방안이 필요하였다. 본 절에서는 열교환기를 통해 열원으로서 아주 우수하고 부존량이 무한하다고 볼 수 있는 표면해수와 심층수의 해수열(Kim et al., 2012)을 이용하여 에너지를 절감하는 방안을 제시해보았다.

그림 4.4는 열교환기와 해수열을 이용한 GH 공정의 모식도이다. 심층수의 연간 평균수온은 5℃ 이하(Kim et al., 2012)이기 때문에 심층수를 원수로 하는 본 개념도에서는 GH 형성온도인 6℃까지 낮춰줄 냉각

(Cooling)에너지를 고려하지 않아도 될 것이다. 또한, 반응기에서의 GH 생성열을 전기에너지 대신 열교환을 통한 심층수의 냉열로 대체하여 형성 온도를 유지하게 된다. 같은 원리로 탈수 이후 7℃로 유입되는 하이드레이트 슬러리를 해리시키기 위해 14℃까지 가열(Heating)하는 에너지와 이때 발생하는 해리열을 표면 해수열의 열 교환을 통해 대체할 수 있을 것이다. 본 공정의 개념이 동력 에너지 산정결과에 크게 영향을 주지 않기 때문에 Table. 6과 같지만, 열 교환 시 원활한 유체이동을 위한 이송펌프(Transfer pump. T.P)을 추가로 설치하였다.

제안된 공정은 기존에 사용량이 많았던 전기에너지를 부존량이 무한하다고 볼 수 있는 해양심층수 및 해수열로 대체하였기 때문에 에너지 측면에서 경제성을 가질 수 있을 것이다. 뿐만 아니라, 표층해수를 원수로 쓰는 단독 SWRO 공정과 비교해 파울링의 우려를 덜어줄 수 있을 것으로 예상된다.

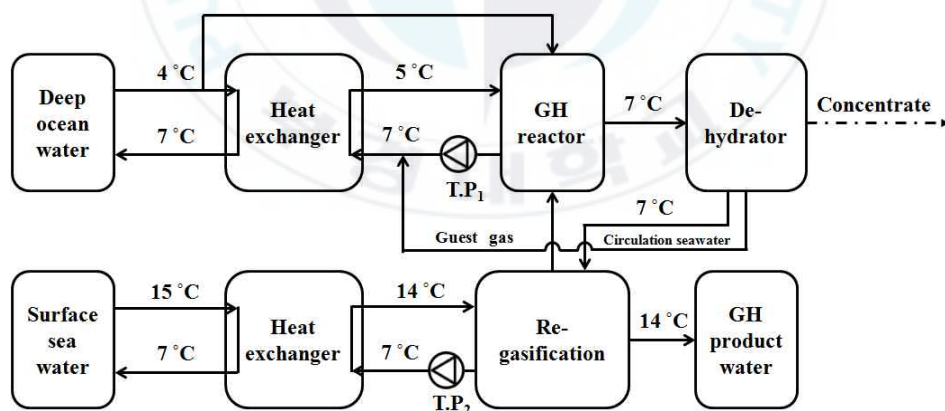


그림 4.4. 가스하이드레이트 공정의 모식도: 에너지 절감 방안

표 4.5는 그림 4.4 모식도 개념을 바탕으로 산정된 GH 공정의 소요 에너지를 나타내었다. 앞서 언급한대로 열에너지는 해양심층수 및 표층해수

열로 대체되었고, 열교환 시 원활한 유체이동을 위한 이송펌프 (Transfer pump, T.P)가 동력 에너지에 추가되었다. 산정결과, GH 공정의 최종 에너지는 1.8 kWh/m³으로 전기에너지를 이용하여 산정된 결과와 비교해 대폭 절감되는 것을 확인하였다.

표 4.5 가스하이드레이트 공정의 에너지 소모량 산정 결과: 에너지 절감 방안 적용

Unit process		Energy (kcal)	Energy consumption (kWh/m ³)
Heat energy	Cooling	0	0
	Reaction heat	0	0
	Heating	0	0
	Dissociation heat	0	0
		Electric power (kW)	Energy consumption (kWh/m ³)
Belt press dehydrator system		0.4	0.4
Separator system		1.1	0.2
Dispersion pump		-	0.2
Transfer pump 1		-	0.7
Transfer pump 2		-	0.3
Total energy consumption			1.8

4.5. 융합공정의 최종 소요 에너지 평가

본 GH-RO 융합공정의 소요 에너지는 GH 공정에 전기에너지를 사용했을 경우와 해수열원을 사용했을 경우로 나누어 산정해보았다. 여기서

RO 회수율은 RO 소요 에너지가 최소가 되는 최적 회수율을 적용하였고, 이때의 소요 에너지는 각 소프트웨어 결과들이 거의 차이를 보이지 않았기 때문에 평균을 구해 사용하였다.

기존의 단독 SWRO 공정 소요 에너지는 2.1절에서 설명한 RO 시뮬레이션 내용과 동일하나 회수율은 50%로 가정하여 식(7)을 통해 계산되었고, 에너지 회수장치(Energy Recovery Device, ERD)를 사용한 SWRO 공정 에너지 계산에는 식 (10)이 사용되었다.

$$E_{ERD} (kWh/m^3) = \frac{\eta_{ERD} Q_{c,RO} P_{c,RO}}{36 Q_{p,RO}} \quad (10)$$

$Q_{c,RO}$ 는 RO 농축수 유량(m^3/d), $Q_{p,RO}$ 는 RO 생산수 유량(m^3/d), $P_{c,RO}$ 는 RO 농축수의 압력(bar), η_{ERD} 는 ERD의 효율(%)을 의미하며, 효율은 90%로 가정하였다.

먼저, 전기에너지를 사용할 경우, GH 염제거율 조건에 따라 $286.1 kWh/m^3 (R_{GH}=78\%)$, $285.9 kWh/m^3 (R_{GH}=84\%)$, $285.6 kWh/m^3 (R_{GH}=90\%)$ 로 산정되어 상당히 높은 에너지량을 보였다. 하지만, 냉각과 가열에 쓰이는 전기에너지를 해수열원으로 대체할 경우, $3.19 kWh/m^3 (R_{GH}=78\%)$, $2.93 kWh/m^3 (R_{GH}=84\%)$, $2.70 kWh/m^3 (R_{GH}=90\%)$ 로 전자에 비해 대폭 절감할 수 있었다. 이는 단독 SWRO 공정의 에너지인 $4.56 kWh/m^3$ 뿐만 아니라 ERD를 사용한 SWRO 에너지량인 $2.74 kWh/m^3$ 와 비교하여도 충분히 경쟁력을 가질 수 있는 에너지량이라 판단된다.

4.6. 랩스케일 역삼투 실험조건 및 결과 데이터 분석

4.6.1 랩스케일 실험 원수 농도 설정

그림 3.1에서 GH-RO 융합공정의 모식도를 나타내었었다. RO 원수는 GH 생산수와 동일하다. 따라서, RO 원수의 수질(이온농도)을 결정하기 위해서는 해수의 이온농도와 GH 공정의 이온제거특성을 고려해야 한다. 해수의 이온농도는 Dow Chemical의 Filmtec RO membrane technical manual을 참조하여 결정하였다(Dow liquid separations, 2015), GH 공정의 이온제거 특성은 참고문헌(Park et al., 2011)을 참고로 하여 최종적으로 표 4.6 같은 GH 생산수(즉, RO 원수)의 이온농도 값을 얻게 된다.

표 4.6 해수의 이온농도 및 가스하이드레이트 공정 생산수 수질($R_{GH}=80\%$)

Ion	Seawater (mg/l)	GH product (mg/l)
Ca	410	74.80
Mg	1,310	230.12
Na	10,900	1947.70
K	390	105.98
Cl	19,700	3,394.60
SO ₄	2,740	402.75
B	5.0	0.63
TDS	35,455	6156.58

그림 4.5는 GH-RO 융합공정에서 후단 RO의 물질균형(Mass balance)을 나타낸 그림이다. 융합 파일럿 플랜트 규모를 2 m³/d로 결정하였고(Korea Ocean Research Development Institute, 2015), RO 공정의 농축수

를 해수 수준으로 농축하여 GH 공정의 원수로 회수하기 위해 RO 공정 회수율(r_{RO})을 80%로 설정하였다(Lee et al., 2016). 2 m³/d 규모에 회수율 80%를 실현하기 위해 RO 농축수는 원수탱크로 회수하는 방식을 사용하였다.

그림 4.5에서 $Q_{p,GH}$ 와 $C_{p,GH}$ 는 가스하이드레이트 공정 생산수의 유량(m³/d)과 농도(mg/L), Q_d , C_d 는 원수탱크에서 배출되는 원수의 유량(m³/d)과 농도(mg/L), $Q_{f,RO}$, $C_{f,RO}(=C_f)$ 는 막 유입수의 유량(m³/d)과 농도(mg/L), Q_c , C_c 는 농축수, Q_p , C_p 는 생산수의 유량(m³/d)과 농도(mg/L)를 의미한다. 이때, 농축수의 농도(C_c)는 해수 수준의 농도인 35,000 ppm을 넘지 않도록 하였다.

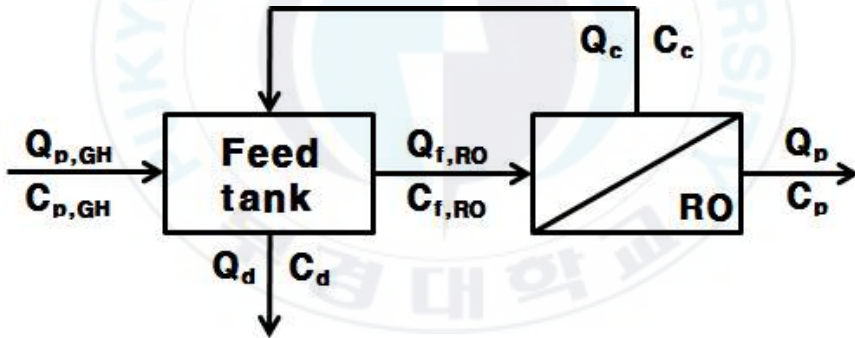


그림 4.5. 가스하이드레이트-역삼투 공정에서 후단 역삼투 공정의

Mass balance 모식도

설계된 RO의 Q_p 가 2 m³/d, r_{RO} 가 80% 이기 때문에 $Q_{p,GH}$ 는 식 (11)에 의해서 계산 가능하다.

$$Q_{p,GH} = \frac{Q_p}{r_{RO}} \quad (11)$$

정상 상태로 가정하면 원수탱크 내의 원수 농도인 C_f 는 식 (12)를 통해 계산된다.

$$C_f = \frac{(Q_{p,GH} \times C_{p,GH}) + (Q_c \times C_c)}{Q_f + Q_{f,RO}} \quad (12)$$

$Q_{p,GH}$ 는 식 (11)을 통해 2.5 m³/d, $C_{p,GH}$ 는 표 4.6의 결과를 통해 6156.58 mg/L, C_c 는 본 RO 설계의 조건에서 설명하였던 내용대로 최대 농도인 35,000 mg/L, Q_f 는 $Q_{p,GH}$ 와 Q_p 를 빼주어 0.5 m³/d이다. 여기서, $Q_{f,RO}$ 를 7.5 m³/d로 결정해주면(과일릿 플랜트에 설치된 고압펌프의 용량을 고려했을 때), Q_c 는 5.5 m³/d가 되게 된다. 이 과정을 통해 식 (12)를 계산하면 C_f 는 약 26,000 mg/L이 된다. 그러므로 본 연구에서 랩스케일 RO 실험에 쓰일 원수는 인공해수염인 코랄라이프를 이용하여 농도를 26,000 ppm으로 맞추어 제조한 뒤 R134a 가스를 주입하였다. 가스 주입 시, 밀봉(Sealing)을 확실히 하여 포화시켰다.

4.6.2 랩스케일 실험결과

표 4.7은 사용된 막들의 플럭스와 염제거율을 운전시간에 따라 나타내었다. 전체적으로 염 제거율이 제조사에서 제공하는 막 사양서에 비해서 낮은 것으로 나타났다. 이는 막 보관 방법 등의 외부적인 영향인 것으로 보이며, 막 손상이 일부 진행되었을 것으로 판단된다. 하지만 RO 막을 통해 R134a 가스가 제거되는지 알아보기 위한 본 연구의 목적상 큰 지장을

주지 않을 것으로 판단하였다.

표 4.7 랩스케일 역삼투 실험 결과: 평균 플럭스 및 염제거율, 막 사양서의 염제거율

Membrane type	Average flux (LMH)	Average salt rejection (%)	Feed pressure (bar)	Salt rejection by specification (%)
RE4040-SHN	18.8	97.7	33	99.75
	18.1	97.6	30	
RE4040-FEN	18.6	92.6	25	99.70
LCLE-4040	13.7	97.2	55	99.20

4.7. 가스 제거율 분석

4.7.1 GC/MS 측정 데이터 분석

그림 4.6은 초순수와 RE4040-SHN 실험의 원수 60분, 생산수 60분 샘플 측정결과를 대표로 하여, Shimadzu 사의 GC/MS 분석 소프트웨어인 GCMSsolution을 통해 얻은 크로마토그램(TIC)을 나타낸 것이다. 크로마토그램을 하나의 실험결과로 대표한 이유는 나머지 막 들을 이용한 실험 결과 또한 그림 4.6과 같이 원수의 강도가 가장 높고 생산수와 초순수는 거의 차이가 없는 경향을 보였기 때문이다(표 4.8 참조). 그래프에서 x축은 장비에 시료를 주입하고 나서 칼럼을 통과해 유출할 때까지 걸리는 시간(retention time)을 의미하고, y축은 검출기를 통한 신호강도(Absolute intensity)를 나타낸다. 만약 혼합가스가 주입되었다면 각 가스의 고유 특성에 따라 retention time이 달라질 것이므로 가시적인 Peak 곡선이 다수

나타날 가능성이 높을 것이다. 본 연구에서는 제조된 26,000 ppm 농도의 원수에 R134a 만을 주입하였기 때문에 그림 4.6에 retention time 1.50분 근처에 나타난 Peak 곡선은 R134a 일 것이라 예상할 수 있다. 초순수에서도 동일한 위치에 Peak이 나타난 것으로 보아 실험실의 대기나 칼럼이 R134a로 오염된 것으로 보이지만, 초순수의 Peak 곡선 면적값이 대부분의 RO 생산수의 그것과 차이가 나지 않기 때문에 background 값으로 활용할 수 있을 것이라 판단하였다.

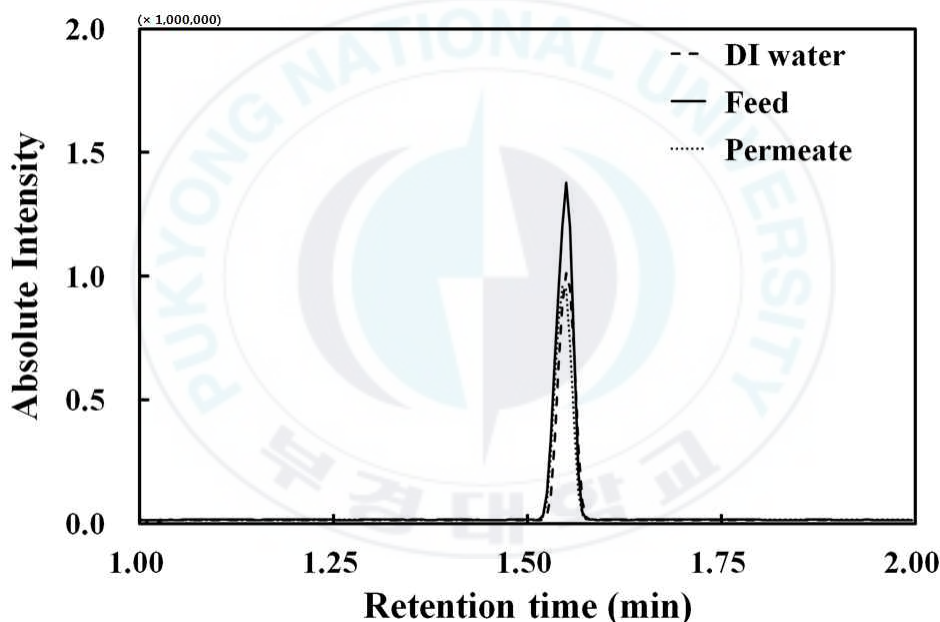


그림 4.6. GC/MS 분석을 통한 크로마토그램 결과

표 4.8은 실험에 사용된 모든 막들과 초순수의 GC/MS 측정결과를 정리하여 나타낸 표이다. 언급하였던 것처럼 실험에 사용된 모든 막이 그림 4.6과 같은 경향을 보이고 있는 것을 확인할 수 있다. 특기할만한 점은, 각 실험에서 원수의 가스 농도를 일관적으로 유지하는 데는 실패하고 있

다는 점이다. 본 랩스케일 RO 운전에서의 회수율은 1% 내외이므로 농축율이 거의 없다는 상황을 고려하면, 원수 가스농도는 운전이 진행해나감에 따라 아주 서서히 증가하는 경향을 보여야 하나 실제 결과는 그와 다르게 나타났다. 원수 탱크로부터 가스가 기화했거나, 시료 채취 후 샘플을 보관하는 과정에서 가스가 손실되는 상황 등이 의심된다.

만약, 본 연구의 목적이 R134a의 정확한 제거율을 구하는 것이라면 표 4.8과 같은 데이터는 큰 가치가 없다고 볼 수도 있지만, 서론에서 언급된 바와 같이 RO 막 선택에 따른 R134a의 완전한 제거여부를 알아보는 것이 본 연구의 주목적이므로 표 4.8에 제공된 데이터는 ‘(1) RO 원수에 R134a 용존 가스가 존재한다 (2) 특정 RO막(즉, LCLE-4040, RE4040-SHN)을 사용했을 때는 RO 생산수와 초순수의 면적값이 유사하므로 상기 막을 사용했을 때는 R134a 용존 가스가 100% 제거될 수 있다’라는 사실에 초점을 맞추고자 한다.

표 4.8 막 종류에 따른 GC/MS 분석 결과 요약: Retention time, Height, Area

Type	Group	Sampling time (hr)	Ret. Time	Height	Area
LCLE-4040	Feed	0	1.544	0.921514	1352350
		60	1.544	1.081993	1642706
		120	1.553	1.536619	2181994
	Permeate	60	1.537	0.958446	1462210
		90	1.544	0.939299	1402278
		120	1.548	0.938600	1412313
RE4040-FEN	Feed	0	1.554	8.364783	8894753
		60	1.555	2.783287	3416537
		120	1.546	2.194915	2925167
	Permeate	30	1.551	1.470735	2111891
		60	1.550	1.295893	1896310
		120	1.549	1.326380	1925733
RE4040-SHN (1)	Feed	0	1.553	3.166321	3901511
		60	1.550	1.364314	1999834
		120	1.548	1.172430	1772876
	Permeate	60	1.547	0.943853	1432651
		90	1.542	0.908928	1374986
		120	1.550	0.972461	1438307
RE4040-SHN (2)	Feed	0	1.543	1.117667	1716356
		60	1.546	1.073559	1640926
		120	1.546	1.046817	1605951
	Permeate	60	1.546	0.945881	1410864
		90	1.546	0.942199	1405456
		120	1.549	0.964843	1415361
DI water	-	-	1.551	0.999961	1476481

4.7.2 가스 제거율 분석

그림 4.7은 특정 시간에 샘플링 된 원수와 생산수의 GC/MS 측정결과를 바탕으로 가스의 제거율을 나타낸 그래프이다. 가스 제거율은 Peak 곡선의 면적을 의미하는 Area를 이용하여 식 (13)을 통해 산정되었다.

$$R_{gas} = \left(1 - \frac{A_p - A_{DI}}{A_f - A_{DI}}\right) \times 100 \quad (13)$$

A_f 는 원수의 Area, A_p 는 생산수의 Area, A_{DI} 는 초순수의 Area를 의미한다. 제거율을 정확하게 구하기 위해서는 식 (13)에 나와 있는 면적값 변수들을 농도 변수로 환산하는 것이 합리적이거나, R134a 용존가스의 표준 용액을 구하기가 매우 어려운 여건 상, Calibration 과정을 거치지 못해서 그러지 못하였다. 하지만, 본 연구의 목적은 R134a 용존 가스를 완전히 제거할 수 있는 RO 막을 선정하는 것이기 때문에, 제거율 구분을 100%와 100% 미만인 것, 두 가지로만 나뉘어도 충분하므로 식 (13)으로도 충분히 목적을 달성할 수 있다고 판단하였다.

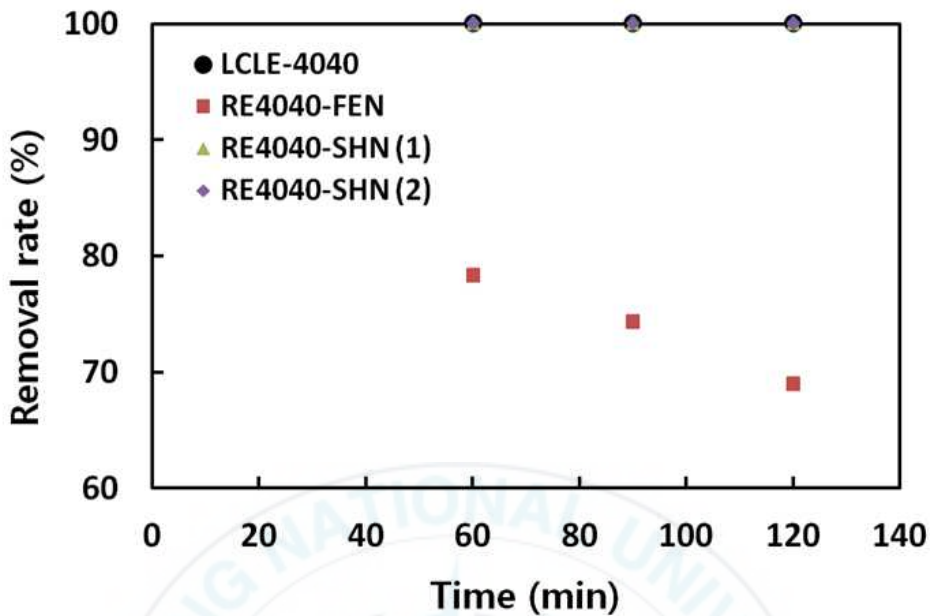


그림 4.7. 샘플링 시간에 따른 RO 막의 가스 제거율

그림 4.7에 따르면, 염제거율이 97% 이상인 RE4040-SHN과 LCLE-4040막의 경우 100%의 가스 제거율을 보이고 있고, 염제거율이 92.6%인 RE4040-FEN 막의 경우 약 70-78%의(즉 100% 미만의) 가스 제거율을 보였다. 본 실험결과로 판단해보면, GH 해수담수화 공정 생산수에 존재할 수 있는 R134a 용존가스는 염제거율이 97% 이상인 RO막을 사용하면 완전히 제거될 수 있다는 사실을 알 수 있다. 대부분의 기수용 RO(Brackish Water Reverse Osmosis) 막의 경우 97% 이상의 염 제거율을 얻을 수 있기 때문에, 가스하이드레이트 후속 공정으로 BWRO 공정을 적용함으로써, 잔류객체가스를 완전히 제거할 수 있다. BWRO 막을 채택했을 때의 추가 장점은, 높은 투수율로 인해 SWRO 막 대비 에너지 소모량이 적다는 점이다.

5. 결론 및 요약

본 연구에서는 해수담수화를 위한 GH-RO 융합공정이 기존의 SWRO 공정과 비교해 경제성을 가질 수 있는지 그리고 RO 막을 통해 GH 공정 생산수 내 용존 되어 있을 객체가스의 제거 가능성에 대해 평가하였다.

가스하이드레이트 공정의 생산수 수질을 예측하였고 그를 기반으로 시 물레이션을 실시하여 역삼투 공정의 에너지가 최소가 되는 최적 회수율을 선정하였다. 그 결과 가스하이드레이트 염제거율이 증가함에 따라 최적 회수율은 60%에서 80%로 증가하였고, 최소 역삼투 소요 에너지는 1.39 kWh/m³에서 0.90 kWh/m³로 감소하였다. 다음으로 가스하이드레이트 공정의 소요 에너지 산정 결과 284.7 kWh/m³라는 상당한 양의 결과를 얻어 기존의 SWRO 공정과 경제성을 논하기가 난해하였다. 하지만, 가장 큰 비중을 차지하던 냉각과 가열에 필요한 전기적인 에너지를 심층수와 표면 해수열원으로 대체하는 방안을 제시하여 소요 에너지량을 1.8 kWh/m³까지 현저하게 절감시킬 수 있었다. 최종적으로 본 융합공정의 총 소요 에너지량은 가스하이드레이트 염제거율에 따라 2.70-3.19 kWh/m³로, ERD가 장착된 SWRO 공정과 비교하여도 경제성에서 우위를 가질 수 있었다.

다음으로 RO 막을 통한 가스 제거율 평가를 위해 다양한 객체가스들 중 하이드레이트 형성 조건이 유리한(즉, 상온, 상압에 가까운 조건에서 하이드레이트 형성이 가능한) R134a를 선정하여 RO 테스트를 실시하였다. GC/MS 분석 결과, 염제거율이 97% 이상이었던 RO 막들은 용존된 객체가스를 100% 제거시킬 수 있는 것으로 판단되었으나 나머지 막 들에 비해 염제거율이 92.6%로 다소 낮았던 막의 경우 100% 미만의 가스 제거율을 보였다. 이를 통해 가스 제거율이 RO 막의 염제거율과 밀접한 관련이 있는 것으로 확인되었으므로, 용존된 가스도 여과에 의한 제거가 이

루어질 것이라 추측하였다. 비록 좀더 다양한 사례 분석을 통한 검증이 추가로 필요하지만, 본 실험의 결과만으로도 염제거율이 97% 이상인 BWRO막으로도 충분히 가스하이드레이트 후속 공정에 적용하여 객체가스가 잔류하지 않도록 완벽히 제거할 수 있을 것이라는 결론을 얻을 수 있었다.

본 연구를 통해 가스하이드레이트 담수화 공정 연구시에 고려해야할 주요 Paramete라 할 수 있는 (1) 최적 객체가스 선정 정보, (2) 공정의 주요 연구사항(열에너지 저감) 등을 제시할 수 있었다. 또한, 이전에 없던 새로운 방식의 담수화 연구를 시도하였다는 점에서 해수담수화 공정 연구에 기여할 수 있었다고 판단된다. 하지만 본 연구결과에서 주의해야할 사항은 산출된 가스하이드레이트-역삼투 공정의 최종 산정된 에너지량은 특수한 조건(심층수 및 해수열 사용)이 전제 되었을 때의 결과이므로, 추가 연구를 통해 가스하이드레이트 공정의 열에너지 절감을 위한 방안이 다양하게 제시될 필요가 있을 것이란 점이다.

참고문헌

강신경, 문정기, 진상준, 김관엽, 이병준 (2012), 저에너지 역삼투 해수담수화 기술, RIST 연구논문, 26(1), 32-38.

건설교통부.한국수자원공사 (2005), 중·대규모 해수담수화 기본조사 보고서

권순광, 강만곤, 최현철, 전상규 (2011), 역삼투압식 해수담수화 플랜트용 용적형 에너지회수장치 개발, 유공압건설기계학회 학술대회논문집, 6, 50-55.

김충환, 김한승, 김범수, 김형수 (2006), 정수막, 동화기술

김한승, 김충환, 오정익, 정범석 (2006), 수도막, 동화기술

박광규(2008), 담수화 기술의 현황 및 기술개발 동향, 물과 미래, 41(6), 23.

서유탉, 강성필, 이재구, 이훈 (2008), 가스하이드레이트: 차세대 에너지 자원으로서의 가치, 현황, 그리고 전망, NICE, 26(3), 324-344.

손진식 (2011), 해수담수화 산업동향 및 해외 진출 방안

윤종섭 (2005), 역삼투법 해수담수화 시설의 회수율 증가 및 적조제거 전 처리공정 최적화에 관한 연구, 경남대학교 대학원 공학박사학위논문.

이병준 (2012), 해수담수화 기술 동향과 신기술 소개, 포스코 엔지니어링 기술보, 28(1), 38-47.

이상호, 최준석, 황태문, (2013), 최근 이슈가 되고 있는 차세대 해수 담수화 기술 연구에 대하여 토목환경분야가 어떤 형태로 분야발전을 이룰 수 있을까요?, 대한토목학회지, 61(5), 102-107.

이원태 (2011), 막을 이용한 담수화 기술

정국 (2014), 염분 변화에 따른 가스하이드레이트의 상평형 변화에 관한 연구, 부경대학교 대학원 공학석사학위논문.

정형호 (2008), 증발법에 의한 해수담수화, 설비저널, 37(1), 40-44.

최광훈 (2012), 역삼투법(RO) 해수담수화에서 응집-UF membrane 공정의 최적화, 부경대학교 대학원 공학석사학위논문.

홍승관, 이상호, 김준하, 김정훈, 주영길 (2011). 그린 미래를 향한 역삼투 공정의 진화, 공업화학 전망, 14(6), 9-20.

Akashah S., Abdel-Jawad M., Abdelhalim M.M., Dahdah J. (1987),

Cost and economic analysos of Doha reverse osmosis plant(Kuwait), Desalination, 64, 65-82.

Akiya, T., Shimazaki, T., Oowa, M., Matsuno, M., Yoshida, Y. (1999). Formation conditions of clathrates between HFC alternative refrigerants and Water, Int. J. Thermodyn., 20, 1753 - 1763.

Anderson, G.K. (2003). Enthalpy of dissociation and hydration number of carbon dioxide hydrate from Clapeyron equation, J. Chem. Thermodyn., 35, 1171-1183.

Barrer, R.M., Edge, A.V.J. (1967). Proc. Roy. Soc., London, 1, A300.

Bozzo, A.T., Chen, H.S., Kass, J.R., Barduhn, A.J. (1975). The proprieties of Hydrate of chlorine and carbon dioxide, Desalination, 16, 303-320.

Cassandra, P. (2011). An investigation into the use of fluorinated hydrating agents in the desalination of industrial wastewater, Mater's Thesis, University of Kwa-Zulu Natal, Durban, Republic of South Africa.

Cath, T.Y., Childress, A.E., Elimelech, M. (2006), Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments, J. Membr. Sci., 281, 70-87.

Cha, J.H., Seol, Y. (2013), Increasing gas hydrate formation temperature for desalination of high salinity produced water with secondary guests, ACS Sustainable Chem. Eng., 1, 1218-1224.

Dow liquid separations, Filmtec reverse osmosis membrane technical manual, The Dow Chemical Company Form No. 609-00071-0705, 2005.

Dyadin, Y.A., Larionov, E.G., Mirinslij, D.S., Mikina, T.V., Alakado, E.Y., Starostina, L.I. (1997). Phase diagram of the Xe-H₂O system up to 15 kbar, J. Inclus. Phenom. Mol., 28, 271-285.

EI-Dessouky, H.T., Ettouney, H.M. (2002), Fundamentals of salt water desalination, Elsevier science, 409-437.

Elimelech M., Phillip W.A. (2011), The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment. Science 333(6043), 712-717.

Eslamimanesh, A., Mohammadi, A.H., Richon, D. (2011). Thermodynamic model for predicting phase equilibria of simple clathrate hydrates of refrigerants, Chem. Eng. Sci., 66, 5439-5445.

Gude, V.G. (2011), Energy consumption and recovery osmosis, Desalination and Water Treatment, 36, 239-260.

Han, S., Shin, J.Y., Rhee, Y.W., Kang, S.P. (2014), Enhanced efficiency of salt removal from brine for cyclopentane hydrates by washing, centrifuging, and sweating, Desalination, 354, 17-22.

Hassan, P., Mehrdad, K., Amir, H.M. (2016), Clathrate hydrate formation in (methane, carbon dioxide or nitrogen+tetrahydropyran or furan+water) system: Thermodynamic and kinetic study, J. Chem. Thermodyn., 92, 168-174.

Javanmardi, J., Moshfeghian, M. (2003), Energy consumption and economic evaluation of water desalination by hydrate phenomenon, Appl. Therm. Eng., 23, 845-857.

Jeffrey, G., McMullan, R. (1967), The clathrate hydrates, Progress in Inorganic Chemistry, 8(43)

Jill, M.H., Mark, W., Jarrett, K. (2009), Feasibility of seawater

treatment in the united state: Domestic challenges and solutions for implementation,

http://arizonaenergy.org/News_10/News_Jan10/Feasibility%20of%20Seawater%20Treatment%20in%20the%20United%20States%3B%20Domestic%20Challenges%20and%20Solutions%20for%20Implementation.htm,
2016.08.24

Kalogirou, S.A. (2005), Seawater desalination using renewable energy sources, Prog. Energy Combust. Sci., 31, 242–281.

Kang, S.P., Lee, H., Ryu, B.J. (2001). Enthalpies of dissociation of clathrate hydrate of carbon dioxide nitrogen, (carbon dioxide+nitrogen), and carbon dioxide+nitrogen+tetrahydrofuran), J. Chem. Thermodyn., 33, 513–521.

Kang, K.C., Linga, P., Park, P., Choi, S.J., Lee, J.D. (2014), Seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved ions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-}), Desalination, 353, 84–90.

Karamoddin, M., Varaminian, F. (2014), Water desalination using R141b gas hydrate formation, Desal. Water Treat., 52, 2450–2456.

Kawazoe. A., Sugahara, K., Ohgaki, K., Sugahara. T. (2009). High-pressure phase equilibrium and raman spectroscopic studies on the nitrous oxide hydrate system, J. Chem., Eng., 54, 2301–2303.

Khawaji, A.D., Kutubkhanah, I.K., Wie, J.M. (2008), Advances in seawater desalination technologies, Desalination, 221, 47–69.

Khayet, M., Matsuura, T. (2011), Membrane Distillation Principles and Applications, Elsevier, Oxford.

Kim, J.H., Kim, G.T., Park, S.H., Oh, W.Y., Kim, H.J. (2012). A Feasibility Study on Thermal Energy Resource in Deep Ocean Water, *Journal of the Korean Society for Marine Environmental Engineering*, 15(1), 9-18.

Kim, S., Cho, D., Lee, M.S., Oh, B.S., Kim, J.H., Kim, I.S. (2009). SEAHERO R&D program and key strategies for the scale-up fo a seawater reverse osmosis (SWRO) system, *Desalination*, 238, 1-9.

Kim, S., Lim, J.H. (2013), Effect of gas hydrate process on energy saving for reverse osmosis process in seawater desalination plant, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, 27(6), 771-778.

Konstantinos Z., Emmanuel G.D., Nikolaos M., Andreas N.A.(2014), Desalination technologies: Hellenic experience, *Water*, 6, 1134-1150.

Korea Ocean Research Development Institute (2015), Development of key technology in seawater desalination using gas hydrate process, Report No. 20110141-1.

Lederhos, J.P., Long, J.P., Sum, A., Christiansen, R.L., Sloan, E.D. (1996). Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrate, *Chem. Eng. Sci.*, 51, 1221-1229.

Lee, H., Ryu, H., Lim, J.H., Kim, J.O., Lee, J.D., Kim, S. (2016), An optimal design approach of gas hydrate and reverse osmosis hybrid system for seawater desalination. *Desal. Water Treat.*, 57, 9009-9017.

Liang, D., Guo, K., Wang, R., Fan, S. (2001). Hydrate equilibrium data of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), 1,1-dichloro-1-fluoroethane (HCFC-141b) and 1,1-difluoroethane (HFC-152a). *Fluid. Phase. Equilibr.*, 187-188, 61 - 70.

Lippmann, D., Kessel, D., Rahimian, I. (1995), Gas hydrate nucleation and growth kinetics in multiphase transportation system, Proceeding of the Fifth International Offshore and Polar Engineering Conference, 11-16 June, 1995, Hague, Netherlands, International Society of Offshore and Polar Engineers.

Lu, H., Matsumoto, R., Tsuji, Y., Oda, H. (2001), Anion plays a more important role than cation in affecting gas hydrate stability in electrolyte solution—a recognition from experimental results, *Fluid. Phase. Equilibr.*, 178, 225-232.

Makino, T., Inoue, Y., Ohgaki, K., Hashimoto, S. (2010), Three-Phase Equilibrium Relations and Hydrate Dissociation Enthalpies for Hydrofluorocarbon Hydrate System: HFC-134a, -125, and -143a Hydrates, *J. Chem. Eng.*, 55, 4951-4955.

McGinnis, R.L., Elimelech, M. (2007), Energy requirements of ammonia-carbon dioxide forward osmosis desalination, *Desalination* 207(1-3), 370-382.

McMullan, R., Jeffrey, G. (1965), Polyhedral clathrate hydrate IX. Structure of ethylene oxide hydrate, *J. Chem. Phys.*, 42, 2725.

Miyauchi, H., Inoue, Y., Ohgaki, K., Hashimoto, S. (2010). Thermodynamic and raman spectroscopic studies on difluoromethane (HFC-32) + water binary system, *J. Chem. Eng.*, 55, 2764-2768.

Mohammadi, A.H., Richon, D. (2009). Equilibrium data of nitrous oxide and carbon dioxide clathrate hydrates, *Journal of Chemical and Engineering*, 54, 279-281.

Mooijer-van den Heuvel, M.M., Peters, C.J., de Swaan Arons, J. (2000). Influence of water-insoluble organic components on the gas

hydrate equilibrium conditions of methane. *Fluid. Phase. Equilibr.*, 172, 73–91.

Morita, K., Nakano, S., Ohgaki, K. (2000). Structure and stability of ethane hydrate crystal, *Fluid. Phase. Equilibr.*, 169, 167–175.

Nam, S.C., Linga, P., Englezos, P. (2008), Formation and Decomposition of Methan Hydate Using Silica Sand, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 19(6), 680–684.

Nixdorf, J., Oellrich, L.R. (1997). Experimental determination of hydrate equilibrium conditions for pure gases, binary and ternary mixture and natural gases, *Fluid. Phase. Equilibr.*, 139, 325–333.

Park, K.N., Hong, S.Y., Lee, J.W., Kang, K.C., Lee, Y.C., Ha, M.G., Lee, J.D. (2011), A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , B^{3+}), *Desalination*, 274, 91–96.

Park, S.H., Park, B., Shon, H.K., Kim, S. (2015), Modeling full-scale osmotic membrane bioreactor systems with high sludge retention and low salt concentration factor for wastewater reclamation, *Bioresour. Technol.*, 190, 508–515.

Qazi Nasir, K.K., Lau, B.L. (2014), Enthalpies of dissociation of pure methane and carbon dioxide gas hydrate, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 8(8).

Ripmeester, J.A., John, S.T., Ratcliffe, C.I., Powell, B.M. (1987), A new clathrate hydrate structure, *Nature*, 325, 135–136.

Ripmeester, J.A. (2000). Hydrate research—from correlations to a knowledge based discipline, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 16, 912.

Shide, M., Jiawen, H., Dehui, Z., Yongquan L. (2013) Thermodynamic modeling of ternary $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ fluid inclusions, *Chemical Geology*, 335, 128–135.

Sloan, E., Fleyfel, F. Jr. (1992). Hydrate dissociation enthalpy and guest size, *Fluid. Phase. Equilibr.*, 76, 123–140.

Sloan, E.D. (2003), Fundamental principles and applications of natural gas hydrate, *Nature*, 426, 353–363.

Sloan Jr, E.D., Koh, C. (2007), *Clathrate hydrates of natural gases* 3rd edition, CRC press.

Strobel, T.A., Hester, K.C., Koh, C.A., Sum, A.K., Sloan Jr, E.D. (2009), Properties of the clathrates of hydrogen and developments in their applicability for hydrogen storage, *Chem. Phys. Lett.*, 478, 97–109.

Sugahara, K., Yoshida, M., Sugahara, T., Ohgaki, K. (2004). High-pressure phase behavior and cage occupancy for the CF_4 hydrate system, *J. Chem. Eng.*, 49, 326–329.

Sugahara, K., Yoshida, M., Suhagara, T., Ohgaki, K. (2006). Thermodynamic and Raman Spectroscopic Studies on Pressure-Induced Structural Transition of SF_6 Hydrate, *J. Chem. Eng.*, 51, 301–304.

Sugahara, T., Endo, A., Miyauchi, H., Choi, S.A., Matsumoto, Y., Yasuda, K., Hashimoto, S., Ohgaki, K. (2011). High-pressure phase equilibrium and raman spectroscopic studies on the 1,1-Difluoroethane (HFC-152a) hydrate system, *J. Chem. Eng.*, 56, 4592–4596.

The Futurist World Future Society (2008)

Youssef, P.G., AL-Dadah, R.K., Mahmoud, S.M. (2014), Comparative analysis of desalination technologies, Energy Procedia, 61, 2604-2607.



감사의 글

대학원이라는 제 선택에 대해 네가 하고 싶어 하는 것은 뭐든 응원한다며 다독여주시고, 그 길을 묵묵히 지켜보시며 끝까지 응원해주신 부모님께 진심으로 감사드립니다. 말씀 올립니다. 그리 쉽지 만은 않은 길이었던 만큼 힘이 들 때 저에게 정말 큰 힘이 되어 주셨습니다. 그리고 남에게는 말 못할 고민들도 허심탄회하게 이야기할 수 있는 하나밖에 없는 동생 현재에게도 고맙다고 말하고 싶습니다. 가족이 곁에 있다는 사실 하나만으로도 제 2년은 정말 풍족했습니다.

학부 시절 참여했던 교내 프로그램이 인연이 되어 저를 이끌어 주셨던 지도교수님, 김수한 교수님께는 감사드립니다. 아직 많이 부족하고 배울 것이 더 많지만, 교수님의 가르침 아래 석사기간 동안 많은 것을 배웠고 성장하였습니다. 무엇보다도 어떤 마음가짐으로 살아가야 하는지 그 모토를 확실하게 잡을 수 있어 느낀 바가 많습니다. 그 어떤 것과도 바꿀 수 없을 만큼 값진 시간들이었다고 자신있게 말할 수 있습니다. 앞으로 나아갈 길에 그간 주신 가르침이 초석이 되어 더욱 더 발전할 수 있는 사람이 되도록 하겠습니다.

논문의 부족한 점이 무엇인지 짚어주시고 방향을 잡아주시며 더 나은 논문이 될 수 있게 세심히 논문을 심사해주신 서용철 교수님, 이종섭 교수님께도 감사의 말씀을 올립니다.

그리고 가스하이드레이트 해수담수화 라는 주제로 논문을 쓸 수 있게 연구에 많은 도움을 주신 화학공학과 임준혁 교수님, 한국생산기술연구원의 김종하 박사님, 이주동 박사님 그리고 Sophi, Devi에게 감사의 말씀을 전합니다. 이분들이 계시지 않았다면 논문을 완성시킬 수 없었을 것입니다. 따로 시간을 내어 모자란 부분을 채워주시고 가르쳐주신 덕분입니다.

다시 한번 감사드립니다.

연구실에서 가족같이 지냈던 홍주형, 민석이형, 범석이형, 재학이, 옥현이, 대학원 생활의 활력소였던 석사 동기 종민이, 준서, 그리고 같은 수업을 들으며 조언을 아끼지 않았던 영규형, 길현이형, 동현이형, 광훈, 영욱에게 감사합니다. 그리고 새로 연구실에 들어온 누리에게 정말 환영한다는 말을 전해주고 싶습니다.

대학원은 저 자신을 되돌아 볼 수 있었던 소중한 시간이었습니다. 그 끝자락에 선 지금 성취감보다는 아쉬움이 많이 남는 것이 사실입니다. 수행했던 일에 대한 아쉬움, 배움에 대한 아쉬움, 사람에 대한 아쉬움 등.. 성취한 일보다는 아쉬웠던 일들이 더 생각나는 것은 어쩔 수 없는 것 같습니다. 하지만, 이 또한 배움이라 생각합니다. 새로 자리 잡을 곳에서는 지금 느꼈던 이 아쉬움들을 성취로 채워보도록 마음을 잡아봅니다. 감사의 글을 쓰는 이 순간 2년의 시간들이 주마등처럼 스쳐지나가며 많은 분들이 떠오릅니다. 그 분들 한분 한분의 성함을 올려드리지는 못했지만 그 분들 모두에게 가슴속에서 맴도는 한마디를 전해드리며 감사의 글을 마치도록 하겠습니다. 덕분에 행복했고, 진심으로 감사드립니다.