

## 신개념 해수담수 플랜트 적용을 위한 장치개발 및 적용기술<sup>§</sup>

이 주 동<sup>\*†</sup> · 강 경 찬<sup>\*</sup>

\* 한국생산기술연구원 해양플랜트기자재R&D센터

### Novel Apparatus for Seawater Desalination and Its Application

Ju Dong Lee<sup>\*†</sup> and Kyung Chan Kang<sup>\*</sup>

\* Offshore Plant Resources R&D Center, Korea Institute of Industrial Technology

(Received October 15, 2013 ; Revised February 25, 2014 ; Accepted March 3, 2014)

**Key Words:** Gas Hydrate(가스하이드레이트), Seawater Desalination(해수담수), Removal of Dissolved Ions(염 제거), Water Treatment(수처리)

**초록:** 가스하이드레이트 원리를 이용한 신개념의 해수담수화 장치를 제안하였다. 본 연구의 연속식 장치는 하이드레이트를 제조하고, 듀얼실린더의 압축공정에 의해 해수로부터 순수의 하이드레이트 펠릿화가 가능하다. 해수 샘플로부터 용존된 각 이온들의 제거 효율이 유도결합플라즈마분광광도계(ICP-AES)와 이온크로마토그래피(IC)에 의해 분석되었다. 본 연구에서 제안된 방법과 장치를 이용한 해수담수화시 형성된 하이드레이트 결정과 고농도의 염농축액과의 분리에 어려움이 있지만, 이를 해결함으로써 좀더 효율적인 해수담수화 공정 적용이 가능할 것으로 판단된다.

**Abstract:** A new apparatus for seawater desalination, based on the principle of gas hydrates, is suggested. The equipment continuously produces and pelletizes gas hydrates by a squeezing operation in a dual cylinder unit, which is able to extract pure hydrate pellets from the seawater-containing reactor. Desalination efficiency for each dissolved ion from seawater samples was tested by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and ion chromatography (IC) analysis. This study demonstrates that the suggested method and the stated apparatus may solve the difficulty of separating hydrate crystals from concentrated brine solutions, and therefore may be applied to improve the efficiency of existing desalination processes.

### 1. 서 론

인구 증가와 산업 발달에 따라 삶의 질을 향상시키기 위한 물 수요량은 지속적인 증가 추세에 있으나 우리나라를 포함한 많은 나라들이 물 부족 현상에 어려움을 겪고 있는 실정이다.

전 세계 인구 중 40%가 현재 식수난을 겪고 있으며 중국과 동남아 지역, 중동지역의 물 부족 사태는 지구온난화와 더불어 매년 더욱더 심각해지고 있는 실정이다.

해수는 지구상에 존재하는 물의 97%를 차지하고 있으나 생활용수로 바로 이용할 수 없기 때문에 염분을 제거해 음용이 가능한 담수로 바꾸는 해수담수화 기술이 매우 오랫동안 연구되어 왔으며, 해수담수화 기술은 물 부족 현상을 해결하기 위한 최후의 보루로 인식되고 있다.<sup>(1)</sup>

증발법(Distillation)과 역삼투법(Reverse Osmosis)은 이미 해수담수플랜트에서 성숙된 기술로 자리매김하고 있으나 해수담수 단가를 절감하거나 공정을 개선하기 위한 수많은 연구가 행해지고 있다.<sup>(2)</sup> 증발법은 해수를 증발시켜서 염분과 수증기를 분리하고 수증기를 응결시켜 담수를 얻는 방법이다. 에너지 소비량이 많은 것이 단점이며 이 때문에 발전설비 주변에서 폐열 등을 이용하는

§ 이 논문은 대한기계학회 2013년도 학술대회(2013. 12. 18.-20., 강원랜드 컨벤션센터) 발표논문임.

† Corresponding Author, [julee@kitech.re.kr](mailto:julee@kitech.re.kr)

© 2014 The Korean Society of Mechanical Engineers

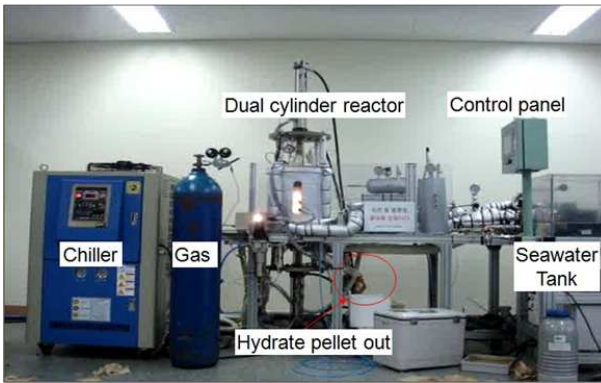


Fig. 1 Experimental apparatus for Desalination

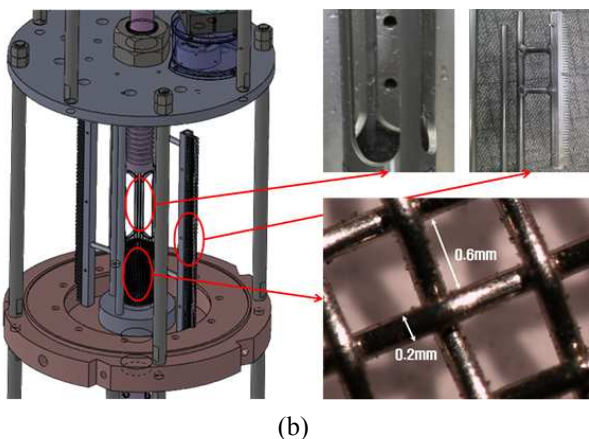


Fig. 2 (a) Exterior view of main reactor, (b) Scraper, main hole of the connection pipe, and metallic mesh (0.6mm) in the reactor

방식으로 통합운영 되기도 한다. 역삼투법은 물을 통과하지만 물 속에 녹아있는 염분 등은 투과하지 않는 역삼투막에 해수를 삼투압 이상으로 가압하

여 담수를 얻는 방법이다. 이러한 막 분리 방법은 시설비 및 운전비가 저렴한 장점은 있으나 해수의 담수화시 막에 부하되는 압력이 통상 80기압에 이르며, 각종 부유물로 인하여 막이 쉽게 오염되기 때문에 오염방지를 위한 pH조절 및 약품첨가 등의 전처리 공정이 필요하며, 궁극적으로 분리막을 주기적으로 교체해야만 하는 단점이 있다.

가스하이드레이트 형성원리를 이용한 해수담수화 기술은 보다 유리한 조건에서 해수를 담수화할 수 있다. 가스하이드레이트는 고압과 저온의 조건에서 물 분자에 의해 형성되는 동공(Cavity) 내에 메탄, 이산화탄소 등 저분자량의 기체 분자가 물리적으로 결합하여 생성되는 결정체를 일컫는다. 저온과 고압의 조건에서 수소 결합을 하는 물 분자(Host Molecule)의 고상 격자(Lattice)내에 기체분자(Guest Molecule)가 포집된 것으로 현재 100여종 이상의 기체 분자가 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려져 있다.<sup>(3)</sup> 특히 하이드레이트를 형성하는 기체를 잘 선택한다면 영상의 온도와 그다지 높지 않은 압력(10bar 미만)에서 가스하이드레이트를 형성시켜 해수로부터 순수한 물을 분리해 낼 수 있다. 실제로 미국에서 정부의 지원을 받아 하이드레이트 형성 원리를 이용한 해수담수화 공정 개발을 시도한 사례가 있다.<sup>(4-6)</sup> 하이드레이트 형성 압력이 낮은 가스를 이용하고, 해수를 이용한 열교환 장치를 구성하였지만, 하이드레이트와 여액의 분리, 열교환 효율, 경제성 확보 등의 문제로 상용화되지는 못했다.

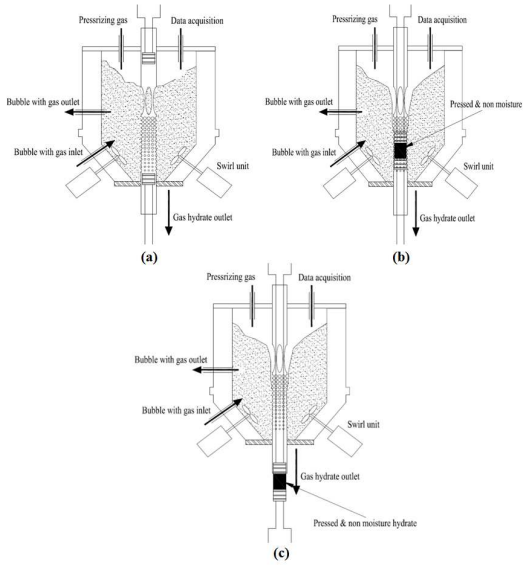
하이드레이트 형성 원리를 이용한 해수 탈염을 위한 기초연구와 장치개발을 위해 본 연구에 사용된 장비의 초기 모델을 이용한 실험을 수행하였고,<sup>(7)</sup> 전처리가 없는 하이드레이트 단일 공정을 통해 대표적인 양이온들이 약 75% 이상 제거되는 것을 확인하였다.

본 연구에서는 기존 해수담수화 기술의 단점을 보완하는 가스하이드레이트 형성 원리를 이용한 해수담수화 장치를 개발하였고, 해수를 이용한 하이드레이트 형성 및 탈수 과정을 통해 염분의 제거 효율을 알아보았다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험 장치

가스하이드레이트 형성원리를 이용하여 해수를 담수화하기 위한 새로운 개념의 반응기를 설계/



**Fig. 3** Procedure to pelletize gas hydrate slurry in the reactor; reactor; (a) forming gas hydrate and flowing into the connection pipe, (b) pelletizing hydrate slurry, and (c) releasing the pellet

제작하여 실험에 이용하였다(Fig. 1).

하이드레이트가 형성되는 주 반응기는 재킷 Type의 반응기로서 스테인레스 스틸 316 재질을 사용하여 온도와 압력 조절이 가능하도록 설계하였고, 또한, 용기 내부 관찰이 용이하도록 폴리카보네이트 윈도우를 앞뒤로 설치하였다. 기존 반응장치의 열교환 성능과 탈수 효율 향상을 위해 장치를 개선하였다.

주 반응기 내부에서 하이드레이트 형성시 열교환 성능 향상을 위한 스크래퍼를 설치하고, 슬러리 탈수가 가능하도록 상하부 피스톤과 연결되어 있는 내부 커넥션 파이프에는 하이드레이트 슬러리 압축 탈수시 고/액 분리가 잘 이뤄지도록 금속성 메시(Mesh, 0.6 mm)를 설치하였다.

또한, 반응기 외부에는 해수와 가스의 공급라인, 그리고 기포생성을 유도하는 스테틱 믹서(Static Mixer) 및 고압순환펌프, 하이드레이트 슬러리를 탈수시켜 케이크화 할 수 있는 듀얼실린더 형태의 상하피스톤 및 펠릿배출 장치가 설치되어 있다. 모든 반응은 정압반응으로 물속에 용해되거나 하이드레이트 형성으로 인해 소모된 가스의 공급을 위해 압력계와 Control Valve를 설치하였다. 또한 반응기내에 수면높이가 일정하게 유지될 수 있도록 수위조절 센서를 장착하였고, 터치패드 방식의 제어판을 이용하여 실험조건들

의 모니터링 및 제어가 가능하도록 장치를 구성하였다.

본 장치를 이용한 하이드레이트 펠릿 제조는 크게 다음의 3단계 과정을 통해 이뤄진다. (i) 주 반응기로 해수 및 가스 주입되어 정압/정온에서 하이드레이트 생성되고, (ii) 슬러리 상태의 하이드레이트가 내부 커넥션 파이프를 유입되어 상하 피스톤으로 압축/펠릿화된 후, (iii) 반응기 하부를 통해 외부(상압 조건)로 펠릿이 배출된다.

### 2.2 실험 방법

가스하이드레이트 형성에 사용된 기체는 CO<sub>2</sub>(99.8%, SEM Co. Korea)였으며 본 실험에서는 부산 동남지역(35° 5' 1" north, 128° 47' 11" east)의 해수를 직접 채취하여 실험에 사용하였다.

280K, 2.9MPa 조건에서 해수와 가스를 반응기에 연속적으로 주입하여 하이드레이트 슬러리를 먼저 생성시켰으며 반응기내에서 형성된 슬러리는 듀얼실린더 형태의 피스톤 왕복운동에 의해 여분의 해수가 탈수된 펠릿을 반응기 외부로 유출 시킨 후 해리시켰다.

이를 초기 해수 염농도와 탈수/해리된 sample의 염농도를 비교하여 담수효율을 조사하였다. 해수에 용존되어 있는 양이온(Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, B<sup>3+</sup> 등) 정량분석에는 Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy(ICP-AES)를 사용하였으며 음이온(Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등)에는 Ion Chromatography(IC)를 사용하였다.

### 2.3 해수담수 기술 원리

가스하이드레이트를 이용한 해수담수 기술은 바닷물이 하이드레이트로 결정화될 때 해수의 각종 염성분이 자연스럽게 결정외부로 배제되는 결정법의 원리를 이용한 것이다. 염용액으로부터 분리되는 고체는 순수한 물이라는 점을 이용한 것이다. 특정 압력과 온도 조건에서 하이드레이트가 형성되기 시작하면 해수 중 존재하는 NaCl과 같은 각종 염들은 하이드레이트 결정 외부로 밀려나가게 되고 순수한 물과 가스만으로 이루어진 하이드레이트가 형성된다. 이렇게 형성된 하이드레이트를 해수와 탈수/분리한 후 하이드레이트를 해리시키면 순수한 물과 가스가 분리되어 순수한 물을 얻을 수 있다. 또한 해리된 가스는 재이용할 수 있기 때문에 기존의 해수담수 방법

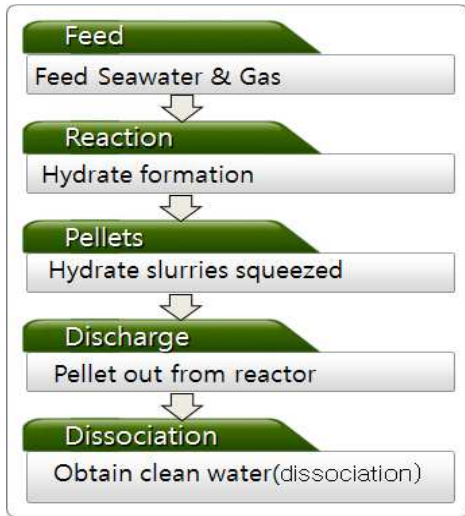


Fig. 4 Experimental procedure

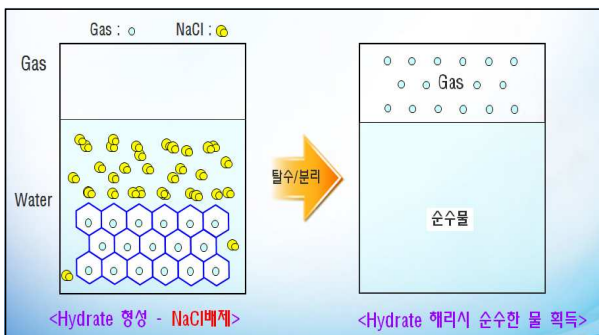


Fig. 5 Desalination by gas hydrate principle



Fig. 6 Hydrate pellet from seawater

보다는 유지관리비가 거의 들지 않는다.

특히 역삼투법과 같은 분리막 공정은 해수 담수화를 포함한 다양한 수처리 공정에서 그 사용이 급증하고 있지만, 해수의 염성분 등이 역삼투 공정을 거치면서 4~10 배 정도 농축이 되어져 분리막 표면에 스케일링을 형성하고, 또한 전하를 띠는 분리막과 유기오염물들 사이에 가교 역할을

하여 분리막의 막오염을 가중시키는 등 운전시간에 따른 플럭스 감소라는 본질적인 문제를 가지고 있다. 하지만 가스하이드레이트 형성 원리를 이용한 담수화 방법은 이러한 막오염 문제등을 고려하지 않아도 되며 또한 운전 조건이 까다롭지 않아 매우 경제적이고 간편한 방법이라 할 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

해수담수 적용을 위한 가스하이드레이트 실험에서 해수와 CO<sub>2</sub>로부터 하이드레이트 펠렛이 연속적으로 잘 배출 되었으며, 반응기로부터 유출된 Sample은 비이커에 담아 자연스러운 해리과정을 거친 뒤 각 이온을 분석 하였다.

Fig. 6은 해수로부터 탈수/분리되어진 하이드레이트 펠렛을 보여주는 사진이며, 이를 실온과 대기압 상황에 두게 되면 자연스럽게 물과 가스로 다시 해리 되기 때문에 해리된 Sample을 기존의 해수와 비교분석하여 담수효율을 조사 하였다. 해수에 가장 풍부하게 존재하는 양이온(Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, B<sup>3+</sup>)과 음이온(Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)을 각각 ICP-AES와 IC를 이용하여 분석하였다. 특히 보론(B<sup>3+</sup>)은 비금속성의 원소로서 해수내에서는 약 5 mg/l 정도이지만, 높은 보론 농도는 농작물 및 인체의 생식기능에 치명적인 영향을 미치게 되어, 현재 관개 용수 및 음용수의 보론 함유 농도를 규제하는 기준이 설정되어 있다.

WHO에서 제시하는 보론의 먹는물 수질 기준은 0.5 mg/l이며, EU 및 국내 먹는물 수질기준은 1.0 mg/l 이하이다. 역삼투공정에서는 다른 원소보다 보론이 잘 제거되지 않는다고 보고 되고 있으며 본 연구에서는 이를 확인하기 위해 보론을 포함시켜 분석을 진행하였다.

Fig. 7에는 해수에 포함된 각종 이온의 농도와 가스하이드레이트로 담수화된 펠렛내의 각 이온 농도를 나타낸 그래프이다. 초기 해수내에는 Cl<sup>-</sup>이온이 약 19,400 mg/l로 가장 농도가 높았으며 그 다음은 Na<sup>+</sup>이온으로서 약 10,400 mg/l 그리고 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>이온 순으로 높은 농도를 나타내었다. 해수담수화 과정 중 이온별 제거효율에는 다소 차이가 있지만 평균 75-80%의 염이 제거되는 것을 확인하였다. 실험과정에서 외부로 유출되는 하이드레이트 펠렛을 면밀히 관찰한 결과, 분리/

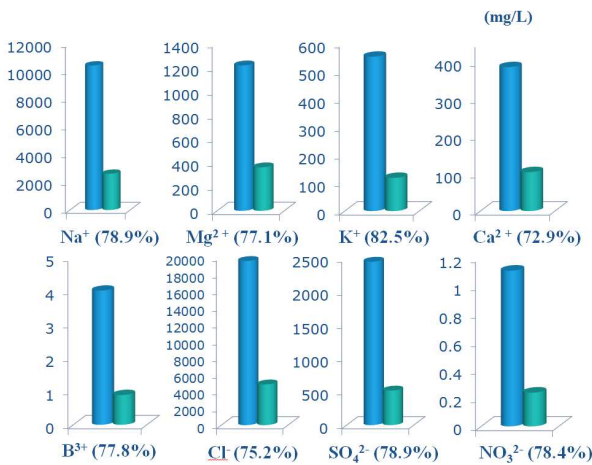


Fig. 7 Dissolved ion concentration from seawater(blue) and hydrate pellet(green)

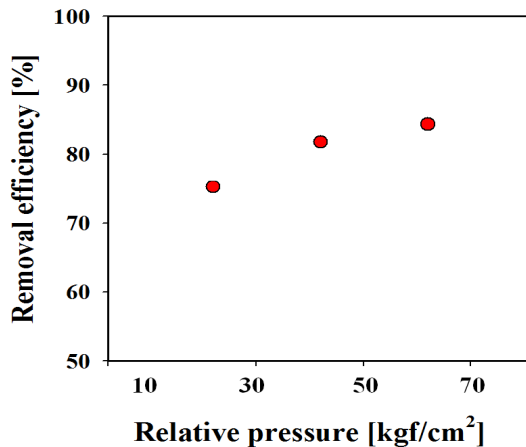


Fig. 8 Desalination efficiency with hydraulic pressure in the piston

탈수 과정에서 충분한 탈수가 이루어지지 않아 완벽한 수질의 담수를 확보하지 못한 것으로 파악되었으며, 듀얼실린드 피스톤의 유압을 증가시킴에 따라 평균 담수효율도 상승함을 고찰하였다.

염도계로 조사한 결과에서는 피스톤의 유압을 상승시켜 탈수기능을 개선함에 따라 최고 87% 염이 제거됨을 고찰하였다(Fig. 8).

본 연구에서 진행한 실험은 아무런 전처리 없이 직접 해수를 한단계(1-Stage)의 하이드레이트 공정에 적용한 결과이며, 기존 역삼투법이나 증발법등에서는 통상 다단계(Multi-stage)공정을 거쳐 해수를 처리하고 있으며, 이를 고려했을 때 상당히 고무적인 결과라고 사료된다. 가스하이드레이트 원리를 이용한 해수담수공정은 아직 성숙되지 않은 초기단계의 기술이며 기존의 해수담수

공정(역삼투 및 증발법)이 수십년의 개발기간을 거쳐 경제성 있는 상용화공정이 이루어졌음을 고려했을 때, 탈수효율 개선 등의 몇몇 기자재 및 공정 개선이 이루어진다면 기존 상용화 공정과 견주어 보다 높은 효율의 해수담수화 공정을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 기존의 역삼투법이나 증발법의 단점을 보완 할 수 있는 가스하이드레이트 원리를 이용한 해수담수화 장치를 개발하였으며, 이를 활용하여 실제 해수를 채수하여 적용실험을 수행하였다. 본 연구에서 진행한 실험에서는 75-80%의 염제거효율을 보였으며, 탈수공정을 일부 개선함에 따라 염제거 효율도 상승됨을 고찰하였다.

다단계 공정과 탈수공정 개선, 그리고 열역학적으로 가스하이드레이트의 생성 조건이 온화한 객체가스(Guest Molecule)를 이용한 보다 경제적인 추가 연구를 진행하고 있다.

가스하이드레이트 방법은 일부 가스의 보충 비용 이외에 별도의 유지 비용이 최소화될 수 있어서 저비용 담수생산이 가능할 것으로 사료되며 추가적인 효율향상연구(다단계 및 탈수공정, 객체가스선정 등)를 통해 세계 담수화 시장에 대한 새로운 장을 펼칠 수 있을 것으로 기대된다.

#### 후 기

본 논문은 해양수산부 “가스하이드레이트 형성 원리를 이용한 해수담수화 기반기술개발”사업 및 한국생산기술연구원 기관주요사업의 지원으로 수행된 연구이며, 연구지원에 대한 감사를 드립니다.

#### 참고문헌 (References)

- (1) Kalogirou, S. A., 2005, "Seawater Desalination Using Renewable Energy Sources," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol 31, pp. 242~281.
- (2) Khawaji, A. D., Kutubkhanah, I. K. and Wie, J.-M., 2008, "Advances in Seawater Desalination Technologies," *Desalination*, Vol. 221, pp. 47~69.
- (3) Sloan Jr., E.D., 1998, "Clathrate Hydrates of

- Natural Gases," Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, NY
- (4) McCormack, R. A. and Andersen, R. K., 1995, Clathrate Desalination Plant Preliminary Research Study, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Reclamation.
- (5) McCormack, R.A., A., N.G., 1998, Build and Operate Clathrate Desalination Pilot Plant, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Reclamation.
- (6) McCormack, R.A., A., N.G., 2000, Investigation of High Freezing Temperature, Zero Ozone, and Zero Global Warming Potential, Clathrate Formers for Desalination, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Reclamation.
- (7) Park, K. N., Hong, S. Y., Lee, J. W., Kang, K. C., Lee, Y. C., Ha, M. G. and Lee, J. D., 2011, "A New Apparatus for Seawater Desalination by Gas Hydrate Process and Removal Characteristics of Dissolved Minerals (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, B<sup>3+</sup>)," *Desalination*, Vol. 274, pp. 91~96.