

<응용논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-B.2015.39.3.279>

ISSN 1226-4881(Print)
2288-5324(Online)

셰일가스 플랜트 용수 처리를 위한 정삼투(FO)와 막증발(MD) 공정의 성능 비교

구재욱* · 이상호**† · 신용현** · 윤택근**

* 한국건설기술연구원 환경·플랜트연구소, ** 국민대학교 건설시스템공학부

Comparison of Performances of Forward Osmosis and Membrane Distillation Processes for Shale Gas Plant Water Treatment

Jaewuk Koo*, Sangho Lee**†, Yonghyun Shin** and Taekgeun Yun**

* Environmental & Plant Engineering Institute Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

** Dept. of Civil and Environmental Engineering, Kookmin Univ.

(Received January 23, 2014 ; Revised January 6, 2015 ; Accepted January 12, 2015)

Key Words: Shale Gas(셰일가스), Water Treatment(수처리), Membrane Distillation(막증발법), Forward Osmosis(정삼투법), Plant(플랜트)

초록: 전 세계적으로 셰일가스와 같은 비전통 석유자원이 널리 개발되고 있다. 이에 따라 셰일가스 채굴과정에서 발생하는 폐수의 적절한 처리가 중요해지고 있다. 그러나, 폐수 내의 오일 및 유기 물질, 유해성 화학물질, 무기 이온과 같은 물질이 고농도로 함유하고 있기 때문에 기존 처리 방법으로 많은 어려움을 겪고 있다. 본 연구에서는 셰일가스 폐수에 대한 새로운 처리방법으로 정삼투 공정 및 막증발법에서의 가능성을 연구하였다. 실험실 규모의 정삼투 및 막증발법 장치를 제작하여 실험을 실시하였다. 그 결과, 합성 폐수를 처리하는데, 정삼투 공정에서 적용 가능하다고 판단되었다. 유도용액으로 5M의 염화나트륨수용액을 사용하였고, 낮은 범위의 폐수(66,000mg/L TDS)에서 약 6 L/m²-hr의 플럭스를 나타냈다. 그럼에도 불구하고, 높은 범위의 폐수(261,000mg/L TDS)에서 막증발법으로 처리하는 것이 더 효과적이었다.

Abstract: As non-conventional oil resources such as shale gas have been widely developed, proper treatment of flowback and produced water is becoming important. However, application of conventional water treatment techniques is limited due to high concentration of pollutants such as oil and grease, organics, harmful chemicals, and inorganic ions. In this study, we examined the feasibility of using forward osmosis (FO) and air gap membrane distillation (AGMD) as novel treatment options for shale gas wastewater. Laboratory-scale FO and MD devices were fabricated and used for the experiments. Results showed that FO could be used to treat the synthetic wastewater. Using 5 M NaCl as the draw solution, the flux was approximately 6 L/m²-hr during the treatment of low range wastewater (TDS: 66,000 mg/L). Nevertheless, AGMD was more effective to treat high range wastewater (Total Dissolved Solid: 260,000 mg/L) than FO.

1. 서론

셰일가스는 기존 천연가스에 비해 깊은 암석층인 진흙퇴적암층(Shale)에 매장되어 있는 천연가스를 지칭한다.

최근 기존 석유자원의 고갈가능성이 높아짐에 따라서 셰일가스 등의 비전통 석유자원을 채굴하기 위한 플랜트 기술이 전 세계적으로 적용되고 있으며, 앞으로 그 규모는 더욱 커질 것으로 전망되고 있다. 특히 셰일가스는 2000년대 들어서 수평시추법과 수압파쇄법등 기술 발전과 함께 채산성이 개선되어 북미지역을 중심으로 활발하게 개발되고 있으며, 향후 국제 석유 시장에 미치는

† Corresponding Author, sanghlee@kookmin.ac.kr

© 2015 The Korean Society of Mechanical Engineers

과급력이 커질 것으로 기대되고 있다.^(1,2) 지금까지 비전통 석유자원 관련기술은 오일이나 가스를 효율적으로 수집하는 측면만 강조되어 왔다. 그러나 기술의 확대 적용으로 인하여 용수의 공급과 폐수의 배출이 환경에 미치는 악영향에 대한 관심이 높아지고 있다. 셰일가스의 생산과정에서 필요한 수압과쇄는 화학물질에 의한 지하수 오염을 야기할 수 있으며, 다량의 물 사용으로 인한 수자원 고갈 및 발생한 폐수의 불완전한 처리로 수계의 오염 등이 발생할 수 있다. 따라서 환경규제가 엄격한 유럽의 국가에서는 셰일가스의 많은 매장량에도 불구하고 개발이 활발하게 진행되지 못하고 있으며, 미국의 경우에도 점차 규제 수준이 계속 높아지고 있다. 따라서 향후에는 셰일가스와 관련된 폐수처리 문제를 해결하지 못할 경우 실제 현장에 적용이 불가능할 것으로 전망된다.^(1~4) 셰일가스의 채굴과정에 사용된 물은 다량의 이온을 포함하고 있어 기존의 방법으로는 처리가 어려운 것으로 알려져 있다.^(5~8) 이러한 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 셰일가스 플랜트 용수 처리를 위한 기술로서 정삼투법(Forward Osmosis)과 막증발법(Membrane Distillation)을 적용하고자 하였다. 정삼투압법(FO)은 반투과성막 사이의 농도차이로 발생하는 삼투압을 구동력으로 사용하는 공정이다. 고농도의 유도용액은 높은 삼투압을 가지게 되며 상대적으로 낮은 농도의 유입수는 낮은 삼투압을 가지게 된다. 따라서 저농도의 유입수의 물이 반투과성막을 통과하여 유도용액 쪽으로 넘어가게 된다. 구동력으로 삼투

압 차이를 이용하기 때문에 기존의 역삼투법(RO)과 달리 물을 투과시키는데 필요한 에너지 소모량이 거의 없으며, 이를 이용한다면 수처리에 필요한 비용을 대폭 낮출 수 있는 가능성이 있다. 한편, 막증발법(MD)은 유입수의 다공성 소수성 막의 양쪽면의 온도차에 따른 증기압차를 이용하여 다공성 소수성 막의 미세 공극을 통해 원하는 물질을 분리 또는 제거할 수 있고, 고순도의 물을 얻을 수 있다. 또한, 기존 역삼투 공정과 달리 유입수의 삼투압에 의한 영향을 적게 받는다는 장점을 가지고 있다.⁽¹⁰⁾ 막증발법(MD)은 막에서 증기가 투과되는 면의 증기압을 낮추는 방식에 따라 직접접촉식 막증발법(Direct Contact MD), 공기간극 막증발법(Air Gap MD), 진공 막증발법(Vacuum MD), 스위프가스 막증발법(Sweep Gas MD) 네 가지로 분류할 수 있다. 본 연구에서는 정삼투법(FO)과 공기간극 막증발법(AGMD)을 이용한 셰일가스 폐수의 처리효율에 대한 실험을 실험실 규모에서 각각 수행하였으며, 이를 통하여 실제 현장으로의 적용가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 셰일가스 플랜트 인공폐수 제조

셰일가스 플랜트의 인공폐수는 Table 1⁽⁹⁾과 같이 USA의 Marcellus주에서 실제 발생하는 폐수의 성분들의 농도를 고려하여 제조하였다. 농도범위에 따라 3가지 종류의 합성 유입수를 각각 조제하여 실험을 실시하였다.

Table 1 Range of constituents in flowback water from development in the Marcellus Shale, USA⁽⁹⁾

Constituent	Low (mg/L)	Medium (mg/L)	High (mg/L)
Total dissolved solids	66,000	150,000	261,000
Total suspended solids	27	380	3200
Hardness (as $CaCO_3$)	9100	29,000	55,000
Alkalinity (as $CaCO_3$)	200	200	1100
Chloride	32,000	76,000	148,000
Sulfate	-	7	500
Sodium	18,000	33,000	44,000
Calcium	3000	9800	31,000
Strontium	1400	2100	6800
Barium	2300	3300	4700
Bromide	720	1200	1600
Oil and grease	10	18	260

Table 2 Summary of experimental conditions on FO system

Item	Condition	
Operation type	FO	
membrane	HTI - CTA	
membrane orientation	AL-FS	
Effective membrane area	30.6 cm ²	
Cross-flow velocity	Feed	90 L/hr
	Draw Solution	60 L/hr
Solution	Feed	D.I water, Low, Medium, High range flowback water
	Draw Solution	5M NaCl solution
Temperature	Feed side	25°C
	Draw Solution	25°C

Table 3 Summary of experimental conditions on MD system

Item	Condition	
Operation type	DCMD	
membrane	PVDF 0.22µm	
Effective membrane area	12.2 cm ²	
Cross-flow velocity	24 L/hr	
Air gap length	1 mm	
Feed Solution	D.I water, Low, Medium, High range flowback water	
Temperature	Feed side	60, 70, 80°C
	Cool side	20°C

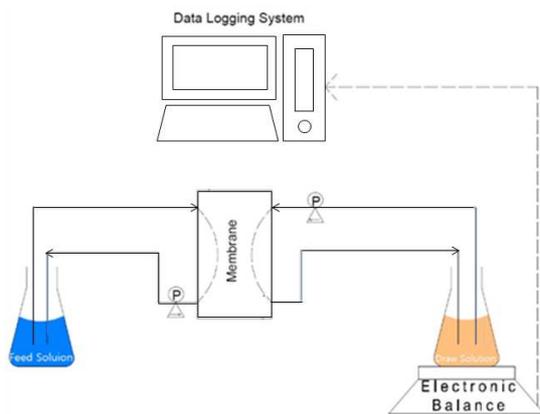


Fig. 1 Schematic diagram for laboratory-scale FO system

2.2 정삼투법(FO) 장치 제작

본 연구에서 정삼투법(FO)은 실험실 규모로 수행되었고, 실험장치 구성은 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 사용된 모듈은 유효 막 면적이 30.6cm²인 소형의 평판형 모듈을 직접 제작하여 사용하였다.

정삼투법(FO)를 위한 분리막으로는 HTI사의 CTA(Cellulose Tri Acetate)막을 사용하였으며, 유도용액은 5M NaCl 수용액을 사용하였다. 또한, 유입수의 유량은 90L/hr, 유도용액의 유량은 60L/hr으로 순환하여 실험을 실시하였다. 유입수와 유도용액은 Conter current flow 방식으로 교차하여 흐르게 하였다. 자세한 실험 조건은 Table 2에 나타났다.

2.3 막증발법(MD) 장치 제작

막증발법(MD)은 실험실 규모로 수행되었으며, 실험장치 구성은 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 사용된 모듈은 유효 막 면적이 12.2cm²인 소형의 평판형 모듈을 직접 제작하여 사용하였다. 막증발법(MD)을 위해 사용된 분리막으로는 Millipore사의 polyvinylidene fluoride 막 (세공크기 0.22µm)을 사용하였으며, 유입수의 유입온도는 60~80°C로 유지하였다. 또한 펌프로 순환되는 유입수의 유량은 24L/hr로 고정하여 실험을 실시하였다. 공기간극

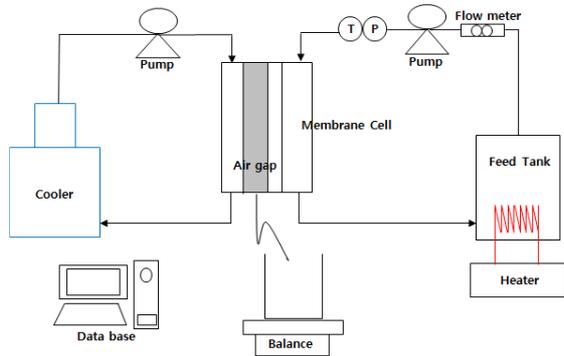


Fig. 2 Schematic diagram fro laboratory-scale AGMD system

의 길이는 1mm의 스테인리스 재질로 직접 제작하였고, 공기간극 면의 온도는 냉각기를 통하여 20℃ 물을 순환시켜 유지하였다. 자세한 실험 조건은 Table 3에 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3.1 정삼투법(FO)의 적용

정삼투(FO) 실험의 초기 단계는 실험실 조건에서 정삼투(FO) 장치에 의해 생성된 플럭스 결과에 초점을 맞추었다. 본 실험에 앞서 정삼투 막의 기초 성능을 평가하기 위해, 정삼투 공정에서 가장 많이 사용되는 AL-FS(active layer against feed solution) membrane orientation과 압력지연 삼투 (pressure retarded osmosis, PRO)공정에서 사용되는 AL-DS(active layer against draw solution) membrane orientation으로 기초 실험을 진행하였다. 실험결과는 Fig. 3과 같이 AL-FS membrane orientation에는 약 12L/m²-hr의 플럭스가 나왔으며, AL-DS membrane orientation에서는 약 26L/m²-hr의 플럭스를 보여주었다. 농도분극(concentration polarization, CP)현상은 정삼투 플럭스에 가장 많은 영향을 미치는 현상 중 하나인데, AL-DS membrane orientation의 경우에 발생하는 농도분극현상은 support layer 안에서 유입수가 농축되어 발생하는 내부농도분극(internal concentration polarization, ICP)과 active layer 표면에서 유도용액이 회석되어 발생하는 외부농도분극(external concentration polarization, ECP)이 있다. 정삼투에서 유도용액 회석에 의해 발생하는 농도분극이 플럭스가 가장 큰 영향을 미치는 현상이며, AL-FS membrane orientation의 경우 유도용액 회석에 의해 발생하는 농분극이 support layer 안에서 발생하기 때문에 AL-DS membrane orientation에

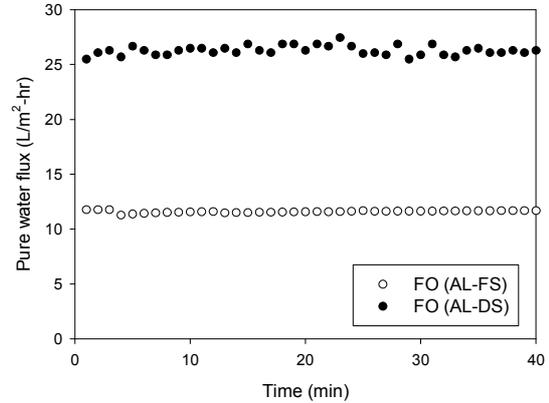


Fig. 3 Pure water flux in FO system

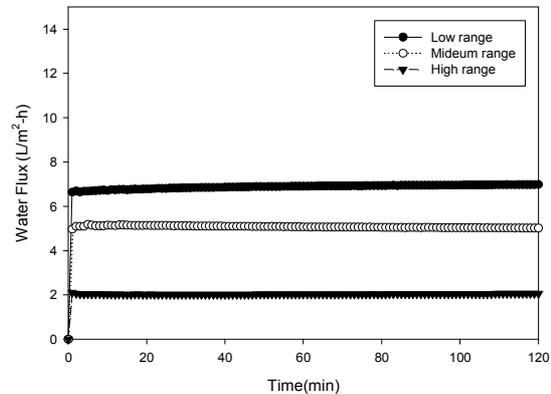


Fig. 4 Effect of constituents range on water flux FO of synthetic wastewater

비해 실제 구동력으로 작용하는 유효삼투압이 AL-DS membrane orientation에 비해 크게 감소하게 된다. 따라서 AL-DS membrane orientation에서 플럭스가 더 높게 나타난 것은 유도용액 회석에 의해 발생하는 농도분극현상이 AL-FS membrane orientation에 비해 상대적으로 적게 나타났기 때문으로 보여진다. 그러나 AL-DS membrane orientation이 비록 순수플럭스는 높지만 세일가스용수를 유입수로 하였을 경우, 세일가스용수에 고농도로 포함되어 있는 무기물질에 의해 지지층 내부에 스케일링 (scaling)이 심각하게 발생할 우려가 있어 세일가스 용수처리를 위한 정삼투 실험에서는 AL-FS membrane orientation을 적용하여 실험하였다.

Fig. 4은 정삼투법에서 직접 제조한 세일가스 플랜트 용수의 성분 범위에 따라 물의 투과속도를 나타낸 결과이다. 유도용액은 5M NaCl 수용액을 사용하여 실험을 실시하였다. 그 결과, 합성 유입수의 농도가 증가함에 따라 정삼투법의 플럭스는 감소하는 현상을 나타냈다. 그 이유는, 합성 유입수의 농도가 증가함에 따라 반투과성막 사이

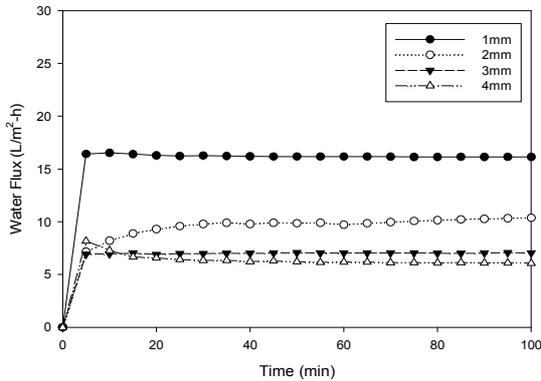


Fig. 5 Effect of Air gap length on water flux in AGMD system

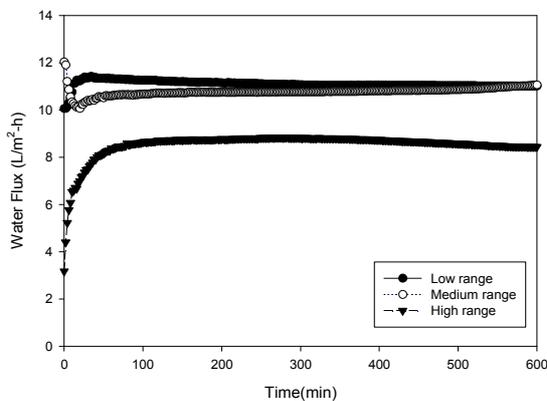


Fig. 6 Effect of constituents range on water flux and rejection in AGMD of synthetic wastewater

에 걸리는 삼투압이 감소하여 플럭스가 감소하는 현상을 나타냈다. Low range에서 최대 6 L/m²-hr의 플럭스를 나타냈다.

3.2 막증발법(MD)의 적용

AGMD를 적용하기 위해서는 먼저 최적의 효율을 보이는 공기간극(Air gap)의 길이를 결정하여야 한다. Fig. 5는 유입수로 증류수로 사용했을 때, 공기간극의 길이에 따른 플럭스 결과이다. 공기간극의 길이는 물리현상학적 인자는 아니지만 모듈의 성능과 관련이 있는 중요한 설계인자 중 하나이다. 실험결과, 공기간극의 길이가 짧아질수록 막증발(MD)의 플럭스가 향상되는 현상이 나타났다. 이는 공기간극 길이가 짧아짐에 따라 막의 투과되는 면에서의 증기압이 낮아지고, 이에 따라 증기압차이가 커져 막증발(MD)의 성능이 향상된 결과라고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 1mm의 공기간극을 가지는 유로를 사용하여 실험을 실시하였다.

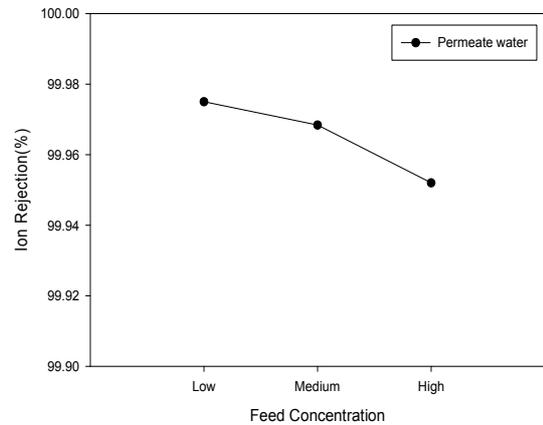


Fig. 7 Effect of constituents range on ion rejection in AGMD of synthetic wastewater

Fig. 6는 공기간극 막증발법(AGMD)에서 이온성분만 고려하여 제조한 세일가스 플랜트 용수의 성분 범위에 따라 물의 투과속도와 투과된 물의 전기전도도에 따른 염 제거율을 나타낼 결과이다. 유입수 성분 범위에 따라 AGMD로 처리한 결과, Low~Medium range(66,000~150,000mg/L)에서는 유입수의 농도에 영향을 받지 않고 비교적 동일한 물의 투과속도를 나타냈지만, Medium range 이상 High range로 농도가 높아짐에 따라 물의 투과속도가 감소하는 것을 나타냈다. 투과된 물의 전기전도도도 값을 측정된 결과, Fig. 7과 같이 모든 경우에서 99.95%이상의 높은 제거율을 나타냈다.

Table 1에 나타난 조성을 이용하여 3종류의 합성 유입수의 삼투압을 계산한 결과 각각 44 bar, 105 bar, 161 bar으로 나타났다. 따라서 Low range의 세일가스 플랜트 용수를 제외하면 역삼투(RO)의 적용 자체가 불가능한 것으로 판단되었다. 반면 AGMD를 적용한 결과 플럭스는 삼투압에 거의 영향을 받지 않고 8~11 L/m²-hr의 값을 나타냈다.

3.3 정삼투(FO)와 막증발(MD)의 성능 비교

Fig. 8은 실험실 규모의 두 장치에서의 직접 조제한 합성유입수의 농도에 따른 플럭스 결과를 비교하여 나타냈다. 실험 결과, 모든 합성 유입수 농도별 범위에서 정삼투(FO)보다 막증발(MD) 공정에서 2배이상 높은 플럭스를 나타냈다. 정삼투(FO)에서 유도용액의 농도를 높임에 따라 삼투압 차이를 증가시켜 플럭스 향상의 결과를 나타낼 수 있지만, 실제 공정에서 고농도의 유도용액의 한계성이 있기 때문에 세일가스 플랜트 용수 처

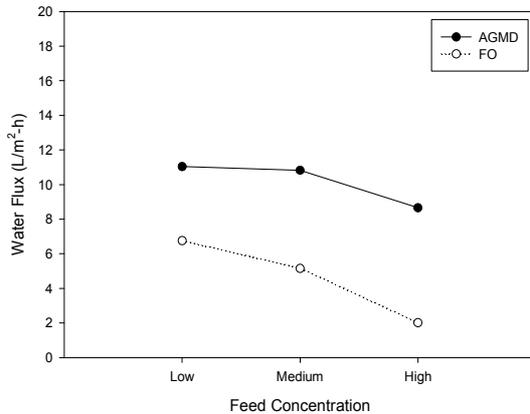


Fig. 8 Comparison of MD and FO flux on of synthetic flowback water in shale gas plants

리를 위한 단독 공정에서는 정삼투법 보다는 막증발법의 water flux가 높은 것을 나타냈다.

4. 결론

본 연구에서는 셰일가스 플랜트의 용수 처리를 위한 새로운 공정으로 FO와 MD를 적용하고 각 공정의 성능을 비교하였다. 정삼투(FO)에서 5M의 Draw solution을 적용하는 경우 구동력인 삼투압을 200 bar까지 높일수 있어 역삼투(RO)로 처리하기 어려운 셰일가스 폐수를 처리할 수 있음을 확인하였다. 그러나 유입수가 100,000 mg/L이상의 TDS를 가지는 경우 FO로 처리 시, 유도용액의 농도가 그 이상의 높은농도의 용매를 사용해야 하므로 한계가 있으므로 100,000 mg/L이상의 경우, 막증발법(MD)를 적용하여야 하며, 적용결과 8~11 L/m²-hr의 비교적 안정적인 플럭스를 나타냈다. 따라서 FO와 MD는 각각 유입수의 TDS(혹은 삼투압)를 고려하여 선택해야함을 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 국토교통부 플랜트연구개발사업의 연구비지원(과제번호 131FIP-B065893-01)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌 (References)

(1) Jenkins, C. D. and Boyer, C. M. I., 2008, Coalbed-

and Shale-Gas-Reservoirs, *Journal of Petroleum Technology*, Vol. 60, pp. 92~99.

(2) Gregory, K. B., Vidic, R. D. and Dzombak, D. A., 2011, "Global Water Sustainability: Water Management Challenges Associated with the Production of Shale Gas by Hydraulic Fracturing," *ELEMENTS*, Vol. 7, pp. 181~186.

(3) Arthur, J. D., Bohm, B., Coughlin, B. J. and Layne, M., 2009, "Evaluating the Environmental implications of Hydraulic Fracturing in Shale Gas Reservoirs," *SPE Americas E&P Environmental and Safety Conference. San Antonio, Texas, Society of Petroleum Engineers.*

(4) Hubbard, A. B., 1971, "Method for Reclaiming Waste Water from Oil Shale Processing," ACS Division of Fuel Chemistry, Preprint.

(5) Arthur, J., Bohm, B. and Cornue, D., 2009, "Environmental Considerations of Modern Shale Gas Development," *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 4~7.

(6) Lapidus, A., Krylova, A. and Tonkonogov, B., 2000, "Gas Chemistry: Status and Prospects for Development," *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, Vol. 36, pp. 82~88.

(7) Wood, R., Gilbert, P., Sharmina, M., Anderson, K., Footitt, A., Glynn, S. and Nicholls, F., 2011, "Shale Gas: a Provisional Assessment of Climate Change and Environmental Impacts," *Tyndall Centre for Climate Change Research.*

(8) Zoback, M., Kitasei, S. and Copithorne, B., 2010, "Assessing the Environmental Risks from Shale Gas Development," *The Role of Natural Gas in a Low-Carbon Economy, (Worldwatch Institute.)*

(9) Gregory, K. B., Vidic, R. D. and Dzombak, D. A., 2011, "Water Management Challenges Associated with the Production of Shale Gas by Hydraulic Fracturing," *ELEMENTS*, Vol. 7, pp. 181~186

(10) Lawson, K. W. and Lloyd, D. R., 1996, "Membrane Distillation. II. Direct contact MD," *Journal of Membrane Science*, Vol. 120, pp. 123~133.