



역삼투막을 이용한 가스하이드레이트 해수담수화 공정 내 용존 가스의 제거 가능성 평가

Removal potential of dissolved gas in gas hydrate desalination process by reverse osmosis

유현욱¹·김민석¹·임준혁²·김종하³·이주동³·김수한^{1*}

Hyunwook Ryu¹·Minseok Kim¹·Jun-Heok Lim²·Joung Ha Kim³·Ju Dong Lee³·Suhan Kim^{1*}

¹부경대학교 토목공학과, ²부경대학교 화학공학과, ³한국생산기술연구원

¹Department of civil engineering, Pukyong National University, ²Department of chemical engineering, Pukyong National University, ³Korea Institute of Industrial Technology

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 low temperature and a high 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. The salt rejection of GH based desalination process appeared 60.5-93%, post treatment process is needed to finally meet the product water quality. This study adopted reverse osmosis (RO) as a post treatment. However, the test about gas rejection by RO process have to be performed because the guest gas will be dissolved in a GH product (RO feed). In this research, removal potential of dissolved gas by RO process is performed using lab-scale RO system and GC/MS analysis. The relation between RO membrane characteristics and gas removal rate were analyzed based on the GC/MS measurement.

Key words: gas hydrate, guest gas, removal rate, reverse osmosis, seawater desalination

주제어: 가스하이드레이트, 객체가스, 제거율, 역삼투, 해수담수화

1. 서 론

전 세계적으로 지구온난화로 인해 생태계의 변화 등에 어려움을 겪고 있는 실정이기 때문에 물과 에너지는 연구와 사업의 가장 중요한 핵심 키워드로 부각되고 있다. 그렇기에 지구상에 존재하는 수자원 중 97%를 차지하고 있는 해수를 통한 수자원 확보는 매우 중요한 의미를 지닌다. 해수담수화의 가장 대표적

이고 주로 사용하는 기술에는 증발법(Evaporation system)과 역삼투법(Reverse osmosis, RO)이 있다. 하지만, RO의 경우 에너지 소모량이 3-5 kWh/m³ (1 m³ 담수생산량 당 전력 소모량)로 현재 기술적 한계에 직면한 상태이다. 이를 해결하기 위해 기술개선과 함께 에너지 절감을 위한 끊임없는 연구개발이 진행되고 있다(Kim and Oh, 2008; Kim et al., 2009).

새로운 담수화 공정 중 가스하이드레이트(Gas hydrate, GH) 형성원리를 이용한 해수담수화 기술은 전처리 없이 단일공정으로 CO₂ 가스를 이용하였을 때 용존된 이온의

Received 6 July 2016, revised 30 September 2016, accepted 14 October 2016

*Corresponding author: Suhan Kim (E-mail: suhankim@pknu.ac.kr)

pp. 623-634

pp. 635-643

pp. 645-652

pp. 653-662

pp. 663-671

pp. 673-682

pp. 683-690

pp. 691-698

pp. 699-705

pp. 707-714

pp. 715-723

pp. 725-736

pp. 737-744

pp. 745-753

pp. 755-764

제거효율이 72-80% (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , B^{3+} , Ca^{2+})로 나타나 대안이 될 수 있는 기술로 고려되고 있으며(Park et al., 2011), 제조, 탈수, 해리공정을 거쳐 담수를 얻을 수 있다. GH는 물 분자로 이루어진 격자 내에 객체가 되는 저분자 가스가 포집되어 형성되는 외관상 얼음과 유사한 고체상의 물질로써 저온, 고압조건에서 형성된다. GH 형성에는 순수한 물 분자와 객체가스 분자만이 반응에 관여하므로, 탈수공정까지 거친 순수 GH를 상온, 저압조건에서 해리시켜 담수와 가스로 분리하게 된다. 이렇게 GH 형성과 해리과정에서 자연스럽게 염 성분을 제거시키는 것이 GH를 이용한 해수담수화 이다(Cha and Seol, 2013). 하지만 해수조건에서 GH 공정의 염제거율은 최소 60.5%에서 GH 세척 및 원심분리를 통해 최대 93%의 제거율을 보이고 있다(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 공정은 객체가스의 종류에 따라 GH 형성온도와 압력조건이 달라진다. 따라서, 다른 가스들에 비해 상온, 상압에 가까운 온도와 압력조건에서 GH를 형성할 수 있는 객체가스를 선택하는 것이 기술의 핵심이라 할 수 있다(Park et al., 2011). 여기서, 객체가스의 종류에 따라서는 GH 생산수 내에 가스가 용존된 형태로 남아있을 수 있다. 만약, GH를 이용한 해수담수화의 목적이 먹는 물 생산이라면, 객체가스를 완전히 제거할 수 있는 후속공정이 필요하다(용존 객체가스는 일반적인 상수원에서 존재할 수 없는 물질이므로 일부라도 존재하면 곤란함). 따라서, 부족한 염제거율을 보완하기 위해 사용되는 RO 후처리 공정에서 객체가스가 제거된다면 일거양득의 효과를 얻을 수 있을 것이다.

본 연구는 해수담수화를 위해 새롭게 고안된 GH-RO 융합공정에서 GH 생산수 내 용존되어 있을 객체가스가 후단의 RO 공정을 통해 제거가 될 수 있는지 파악하기 위해 수행되었다. 본 연구에서는 문헌조사를 통해 하이드레이트 형성조건이 유리한(즉, 상대적으로 높은 온도와 낮은 압력에서 하이드레이트가 형성되는) R134a (CH_2FCF_3)가스를 선택하였다(Makino et al., 2010). 본 연구에서는 R134a 가스가 포화된 인공 염수를 원수로 한 랩스케일 RO 실험을 통해 얻은 생산수를 가스크로마토그래피-질량분석기(Gas Chromatography/Mass Spectrometry, GC/MS)를 이용하여 분석한 후 가스 제거 여부를 확인하였다. 연구결과를 통해 GH-RO 융합

공정에서 RO 막 종류 선택 시 고려해야 될 사항(즉, 객체가스를 완전히 제거할 수 있는 RO 막 선정이 필수적임) 이 제시될 수 있을 것이다.

2. 연구 방법

2.1 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 형성속도 또한 달라질 수 있기 때문에 가스선택은 중요한 요소이다(Lippmann et al., 1995). 예를 들어 메탄(CH_4)의 경우 $0^\circ C$ 에서 약 27 bar, $10^\circ C$ 에서 약 75 bar 이상의 압력이 요구되는 반면에, 이산화탄소(CO_2)는 $6^\circ C$ 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.

2.2 랩스케일 RO 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. 아래 Fig. 1은 랩스케일 RO 장치의 모식도를 나타낸 것이다. 원수는 온도조절장치를 이용해 $20^\circ C$ 로 유지하였고 농축수 유량은 1.5 L/min, 플럭스는 GH-RO의 설계조건인 $20 L/m^2h$ 에 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 $20 L/m^2h$ 가 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 - $120^\circ C$), 전기전도도는 0 - $2,999 \mu S/cm$ 이다.

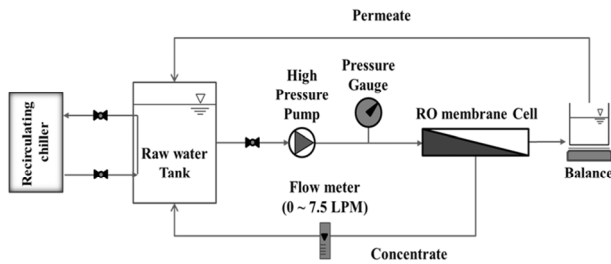


Fig. 1. The flow diagram of lab scale RO process.

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 (Lee, 2014)와 Park et al.(2011)의 연구결과를 기반으로 도출된 자료를 참조하여 후단의 RO 공정에서 농축수가 회수되는 운전조건까지 고려하여 염수의 농도를 설정하였다.

2.3 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 m × 0.25 mm × 0.25 μm)를 사용하였고, 운반기체(Carrier gas)는 고순도의 He를 사용하였다. 이때 운반기체의 유속은 0.91 ml/min으로 일정하게 유지하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 선정된 객체가스

Fig. 2는 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. Fig. 2는 (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)

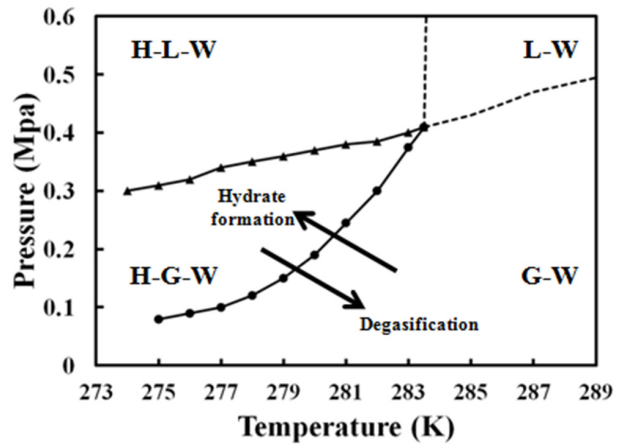


Fig. 2. The conceptual diagram of three-phase equilibrium for a guest gas and water.

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.

Table 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 최소압력을 의미하고, $P_{H,SW}$ 는 원수가 염수조건(3.5% NaCl)일 때를 의미한다. 문헌조사를

pp. 623-634
pp. 635-643
pp. 645-652
pp. 653-662
pp. 663-671
pp. 673-682
pp. 683-690
pp. 691-698
pp. 699-705
pp. 707-714
pp. 715-723
pp. 725-736
pp. 737-744
pp. 745-753
pp. 755-764

Table 1. The characteristics of guest gases for hydrate formation by three-phase equilibrium diagram

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

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 보고 되었다. 그리고 동일한 온도조건에서 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 우수 하지만, 본 연구에서는 온실가스로 사용 제재를 받지 않고 있는 R134a를 선택하였다(Cassandra, 2011).

Fig. 2와 Table 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.

3.2 RO 실험조건 및 결과 데이터 분석

3.2.1 GH-RO 융합공정 개념을 통한 RO 원수 농도 설정

Fig. 3은 GH-RO 융합공정의 모식도를 나타낸 것이

다. 앞서 설명하였던 대로 유입해수에서 객체가스에 따른 GH 형성온도와 압력조건인 만족시켜주면 GH 가 형성되게 된다. 이 후 탈수공정을 통해 염수는 배출되고 순수한 GH가 해리온도 및 압력조건에서 해리 되어 GH 생산수와 가스로 분리된다. 이때, GH 공정의 염제거율은 문헌조사 결과 최대 93% 정도를 보이고 있으므로 후처리로서 RO 공정을 두게 되었다. RO 공정의 농축수는 GH 원수축으로 회수하여 전체 GH-RO 공정의 회수율을 높일 수 있다(Lee et al., 2016).

Fig. 3에 나타났듯이, 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 Table 2와 같은 GH 생산수(즉, RO 원수)의 이온농도값을 얻게 된다.

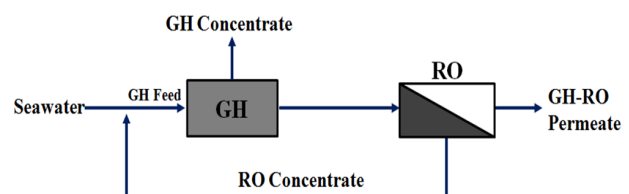


Fig. 3. The flow diagram of GH-RO hybrid process.



Table 2. The ion concentration of seawater and GH product water when GH removal rate is 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

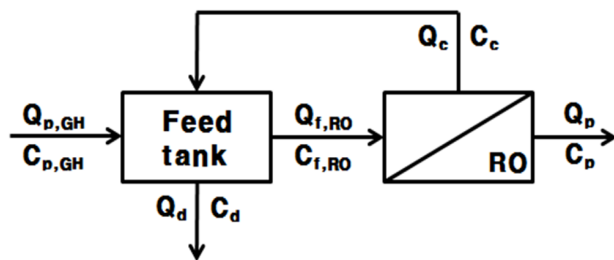


Fig. 4. The mass balance of the RO system in GH-RO hybrid process.

Fig. 4는 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 농축수를 해수 수준으로 농축하여 GH 공정의 원수로 회수하기 위해 RO 공정 회수율(*r_{RO}*)을 80%로 설정하였다(Lee et al., 2015). 2 m³/d 규모에 회수율 80%를 실현하기 위해 RO 농축수는 원수탱크로 회수하는 방식을 사용하였다.

Fig. 4에서 *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.

설계된 RO의 *Q_p*가 2 m³/d, *r_{RO}*가 80% 이기 때문에 *Q_{p,GH}*는 식 (1)에 의해서 계산 가능하다.

$$Q_{p,GH} = \frac{Q_p}{r_{RO}} \quad (1)$$

정상 상태로 가정하면 원수탱크 내의 원수 농도인 *C_f*는 식 (2)를 통해 계산된다.

$$C_f = \frac{(Q_{p,GH} \times C_{p,GH}) + (Q_c \times C_c)}{Q_f + Q_{f,RO}} \quad (2)$$

*Q_{p,GH}*는 식 (1)을 통해 2.5 m³/d, *C_{p,GH}*는 Table 2의 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(파일럿 플랜트에 설치된 고압펌프의 용량을 고려했을 때), *Q_c*는 5.5 m³/d가 되게 된다. 이 과정을 통해 식 (2)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.

3.2.2 랩스케일 RO 실험결과

Table 3은 사용된 막들의 플럭스와 염 제거율을 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.

Table 3. The summary of lab scale RO experiments: Average flux and salt rejection, Salt rejection by specification.

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

pp. 623-634

pp. 635-643

pp. 645-652

pp. 653-662

pp. 663-671

pp. 673-682

pp. 683-690

pp. 691-698

pp. 699-705

pp. 707-714

pp. 715-723

pp. 725-736

pp. 737-744

pp. 745-753

pp. 755-764

3.3 가스 제거율 분석

3.3.1 GC/MS 측정 데이터 분석

Fig. 5는 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 실험결과 또한 Fig. 5와 같이 원수의 강도가 가장 높고 생산수와 초순수는 거의 차이가 없는 경향을 보였기 때문이다(Table 4 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 주입 되었다면 각 가스의 고유 특성에 따라 retention time이 달라질 것이므로 가시적인 Peak 곡선이 다수 나타날 가능성이 높을 것이다. 본 연구에서는 앞서 2.2절에서 언급한 것처럼 제조된 26,000 ppm 농도의 원수에 R134a 만을 주입하였기 때문에 Fig. 5에 retention time 1.50분 근처에

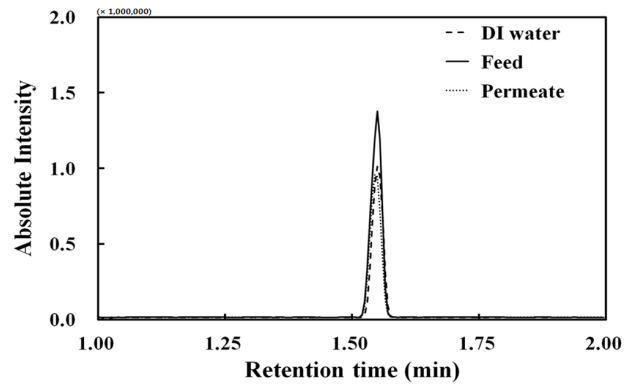


Fig. 5. The representative result of chromatogram in GC/MS.

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 활용 할 수 있을 것이라 판단하였다.

Table 4는 실험에 사용된 모든 막들과 초순수의 GC/MS

Table 4. The summary of GC/MS measurement depending on the membrane type: Retention time, Height and 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



측정결과를 정리하여 나타낸 표이다. 언급하였던 것처럼 실험에 사용된 모든 막이 Fig. 5와 같은 경향을 보이고 있는 것을 확인할 수 있다. 특히할만한 점은, 각 실험에서 원수의 가스 농도를 일관적으로 유지하는 데는 실패하고 있다는 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 Table 4와 같은 데이터는 큰 가치가 없다고 볼 수도 있지만, 서론에서 언급된 바와 같이 RO 막 선택에 따른 R134a의 완전한 제거여부를 알아보는 것이 본 연구의 주목적이므로 Table 4에 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.

RO 생산수(LCLE-4040, RE4040-SHN)와 초순수의 Peak 곡선 면적값의 유사성 여부는 Microsoft Excel을 이용하여 two tailed t-test를 수행함으로써 확인하였다. 초순수의 면적값이 포함된 집단과 RO 생산수의 면적값만으로 구성된 집단의 각 평균차이가 0인 가설에 대해 t-test를 실시한 결과, LCLE-4040의 경우 p-value가 0.65, RE4040-SHN(1)의 경우는 0.63, RE4040-SHN(2)의 경우는 0.63, RE4040-FEN의 경우는 0.02로 각각 나타났다. 이는 두 집단의 평균값이 통계학적으로 동일할 확률이 각각 65, 63, 63, 2% 범위 내에 있다는 의미이다. 실제 통계검정에 많이 사용되는 p-value가 0.05(신뢰수준 95%에 해당) 혹은 0.1(신뢰수준 90%에 해당) 임을 고려한다면(즉, p-value가 0.05, 또는 0.1 미만일 경우 두 집단의 평균값이 다르다고 판단함), 상당히 유사한 범위에 있다고 볼 수 있으므로, 초순수의 Peak 곡선 면적값과 LCLE-4040, RE4040-SHN 막 생산수의 면적값은 통계학적으로 동일하다고 볼 수 있다.

3.3.2 가스 제거율 분석

Fig. 6은 특정 시간에 샘플링 된 원수와 생산수의

GC/MS 측정결과를 바탕으로 가스의 제거율을 나타낸 그래프이다. 가스 제거율은 Peak 곡선의 면적을 의미하는 Area를 이용하여 식 (3)을 통해 산정되었다.

$$R_{gas} = \left(1 - \frac{A_p - A_{DI}}{A_f - A_{DI}}\right) \times 100 \quad (3)$$

A_f 는 원수의 Area, A_p 는 생산수의 Area, A_{DI} 는 초순수의 Area를 의미한다. A_p 와 A_{DI} 의 비교 시 3.3.1절에서 나타낸 바와 같이 two tailed t-test를 거쳐 평균값이 동일하다고 통계학적으로 판단되는 경우는 동일한 것으로 간주하였다. 제거율을 정확하게 구하기 위해서는 식 (3)에 나와있는 면적값 변수들을 농도 변수로 환산하는 것이 합리적이거나, R134a 용존가스의 표준용액을 구하기가 매우 어려운 여건 상, calibration 과정을 거치지 못해서 그러지 못하였다. 하지만, 본 연구의 목적은 R134a 용존가스를 완전히 제거할 수 있는 RO 막을 선정하는 것이기 때문에, 제거율 구분을 100%와 100% 미만인 것, 두 가지로만 나뉘도록 충분하므로 식 (3)으로도 충분히 목적을 달성할 수 있다고 본다.

Fig. 6에 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

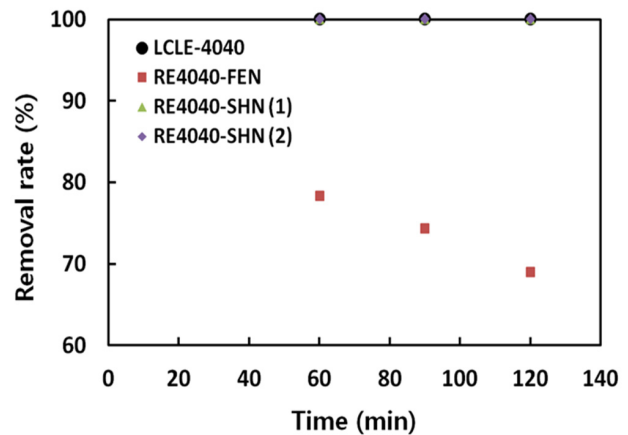


Fig. 6. The gas removal rate on sampling time by RO membranes.

pp. 623-634
 pp. 635-643
 pp. 645-652
 pp. 653-662
 pp. 663-671
 pp. 673-682
 pp. 683-690
 pp. 691-698
 pp. 699-705
 pp. 707-714
 pp. 715-723
 pp. 725-736
 pp. 737-744
 pp. 745-753
 pp. 755-764

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.

4. 결 론

본 연구는 해수담수화를 위해 새롭게 제시된 가스하이드레이트-역삼투 융합공정에서 후단의 역삼투 공정을 통해 용존된 객체가스가 제거될 수 있는지 파악하기 위해 랩스케일 RO 테스트와 GC/MS 측정을 통해 수행되었다.

가스하이드레이트 공정은 선정된 객체가스의 종류에 따라 하이드레이트 형성온도와 압력조건이 달라지므로, 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 막들에 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 이루어질 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 완벽하게 제거할 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

사 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2016년)에 의하여 연구되었음.

References

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 properties 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.

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.

CSM, <http://www.csmfilter.com/csm/03result/Software.asp> (July 4, 2016)

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.

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

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.

Handa, Y.P. (1986). Calorimetric studies of laboratory synthesized and naturally occurring gas hydrates, *AIChE J.*, 28, 2-7.

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⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, B³⁺, Cl⁻, SO₄²⁻), *Desalination*, 353, 84-90.

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.



- 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.
- Kim, I.S., Oh, B.S. (2008). Technologies of seawater desalination and wastewater reuse for solving water shortage, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 30(12), 1197-1202.
- Kim, S., Cho, D., Lee, M.S., Oh, B.S., Kim, J.H., Kim, I.S. (2009). SEASHERO R&D program and key strategies for the scale-up fo a seawater reverse osmosis (SWRO) system, *Desalination*, 238, 1-9.
- Korea Ocean Research Development Institute (2015), Development of key technology in seawater desalination using gas hydrate process, Report No. 20110141-1, 99-100.
- Kubota, H., Shimizu, K., Tanaka, Y., Makita, T. (1984). Thermodynamic properties of R13 (CCIF3), R23 (CHF3), R152a (C2H4F2), and propane hydrates for desalination of seawater, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 17(4), 423-428.
- 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., Tsuju, 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.
- 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.
- 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.
- 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. (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.
- Shimadzu, <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=gcmssolution> (July 4, 2016)
- Sloan, E., Fleyfel, F. Jr. (1992). Hydrate dissociation enthalpy and guest size, *Fluid. Phase. Equilibr.*, 76, 123-140.
- 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.