

이 주 동 한국생산기술연구원 에너지플랜트그룹 수석연구원
 홍 상 연 한국생산기술연구원 에너지플랜트그룹 연구원
 서 성 덕 한국생산기술연구원 에너지플랜트그룹 연구원

| e-mail : julee@kitech.re.kr
 | e-mail : redplus7@kitech.re.kr
 | e-mail : sdseo86@kitech.re.kr

이 글에서는 가스하이드레이트 형성원리를 이용한 신개념 해수담수화 및 수처리 응용기술을 소개하고 이에 대한 연구 동향에 대해 소개하고자 한다.

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.

지금까지 해수담수화 시장을 주도하고 있는 상용화 기술은 증발법과 역삼투법(RO)이다. 증발법은 해수에 열을 가해서 형성된 수증기를 응축시켜 담수를 생산하는 기술이고, 에너지 소비량이 많은 것이 단점이며 이 때문에 발전설비 주변에서 폐열 등을 이용하는 방식으로 통합운영되기도 한다. 역삼투법은 삼투압보다 높은 압력을 가해서 해수로부터 이온을 분리하여 담수를 생산하는 막 분리 기술이다. 이러한 막 분리방법은 시설비 및 운전비가 저렴한 장점은 있으나 해수의 담수화 시 막에 부하되는 압력이 통상 50-80기압에 이르며, 각종 부유물로 인하여 막이 쉽게 오염되기 때문에 오염방지를 위한 pH조절 및 약품첨가 등의 꼼꼼한 전처리 공정이 필요하며 궁극적으로 분리막을 주기적으로 교체해야만 하는 단점이 있다. 초기에는 연료비가 저렴한 중동지역을 중심으로 증발법이 시장을 주도하였으나, 에너지 효율이 강

조되기 시작한 2000년 이후에는 역삼투법이 시장을 주도하고 있다. 현재 역삼투 해수담수화 기술은 완숙기에 들어서고 있으나 더 효율적이고 경제적인 차세대 해수담수화 기술을 개발하기 위하여, 글로벌 시장에서 치열한 경쟁이 진행되고 있다. 현재 가장 주목받고 있는 차세대 해수담수화 기술은 정삼투 기술(FO: Forward Osmosis)과 막증발 기술(MD: Membrane Distillation), 그리고 결정법 등이 대표적이다. 국내의 경우, 미래시장에 대한 빠른 대응을 위해 차세대 기술개발을 위한 3개의 연구단(해수담수화 플랜트 사업단, 공정고도화 연구단, 정·역삼투 연구단)을 발족하여 연구가 진행 중에 있다.

이 글에서는 기존 해수담수화 기술의 단점을 보완하는 가스하이드레이트 형성원리를 이용한 해수담수화 및 수처리기술과 연구 동향에 대해 소개하고자 한다.

가스하이드레이트 원리를 이용한 해수담수화 방법

가스하이드레이트 형성원리를 이용한 해수담수화 기술은 결정법의 원리로서, 보다 유리한 조건에서 해수를 담수화 할 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 100여 종 이상의 기체 분자가 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려져 있으며, 이 기술은 특정온도와 압력 조건 하에서 gas와 바닷물을 반응시켜 바닷물을 가스하이드레이트 결정체로 만든 다음 염분이 많이 포함된 여액을 분리해 순수한 담수를 얻어내는 메커니즘이다. 쉽게 말하면 바닷물이 얼어서 만들어진 빙하가 염분을 포함하지 않는 순수한 물 결정만으로 이루어진 것과 같은 이치다.

가스하이드레이트 형성원리를 이용한 담수화 반응은 그림 1에서 보는 것과 같이 하이드레이트 형성 gas와 물의 표면에서 시작되며, 특정 압력과 온도 조건에서 순수한 물과 gas로 이루어진 하이드레이트 결정체가 형성되면서, 해수 중 존재하는 NaCl 등 불순물이 자연스럽게 배제된다. 이렇게 형성된 고체형태의 하이드레이트를 분리한 후, 다시 적절한 온도와 압력 조건에서 하이드레이트를 해리시키면 순수한 물을 얻을 수 있는 방법이다. 이러한 하이드레이트 형성 원리를 이용한 담수화 과정은 기존의 증발법, 역삼투법 등에 비해 운전 조건이 까다롭지 않아 경제적이고 간편한 방법이라 할 수 있다. 특히 하이드레이트를 형성하는 기체를 잘 선택한다면 영상의 온도와 그다지 높지 않은 압력에서 가스하이드레이트를 형성시켜 해수로부터 순수한 물을 분리해 낼 수 있다.

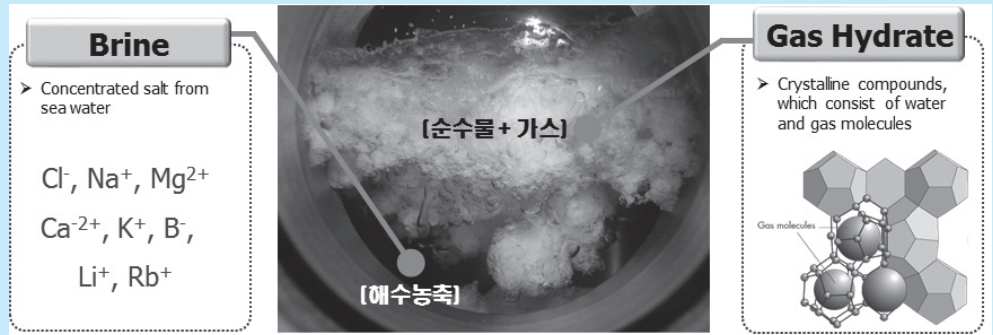


그림 1 가스하이드레이트 구조와 불순물 배제 원리

가스하이드레이트 형성 원리를 이용한 탈염 공정 구성을 위해서는 가스별 상평형 특성을 파악하고 공정 구성에 유리한 대상 가스를 선정하는 것이 중요하다. 일반적인 역삼투 공정 압력은 약 50bar 이상인 반면, 적절한 가스를 선택한 가스하이드레이트 공정인 경우에는 3bar 미만에서도 해수담수화가 가능하다. 전체 공정의 특성에 맞게 최적의 가스 선정 및 하이드레이트 형성 조건 확립이 매우 중요한 요소라 할 수 있다. 또한, 가스하이드레이트 상평형과 마찬가지로 중요한 분야는 하이드레이트 반응속도 분야로 전체 담수 생산량에 영향을 주는 중요한 인자이므로 최적 조건 확립이 필수적이다. 일반적으로 하이드레이트가 형성되는 속도는 반응 장치의 형태, 가스 종류, 불순물 함유 여부, 교반 형식 및 속도, 온도 및 압력 조건 등 거의 대부분의 외부 환경에서 영향을 받으므로 실험을 통한 데이터 확보가 중요하다.

가스하이드레이트 결정법을 이용한 해수담수화 기술은 1942년에 처음 제시되었으며, 이후, 프로판, R-12, R141b 등 여러 가지 기체분자(guest molecule)를 적용시켜 물과 가스의 기-액 접촉면을 늘려 쉽게 하이드레이트를 생성시키는 연구 또는 염수로부터 하이드레이트 형성 후 하이드레이트 계면에 흡착된 염의 제거 공법개발 등 다양한 연구들이 개발되어 왔다. 가스하이드레이트 해수담수기술 개발의 핵심은 결정을 빠르고 쉽게 생성시킬 수 있는 고효

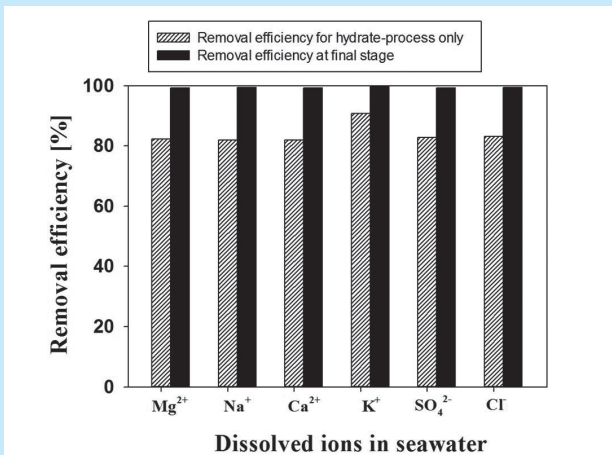
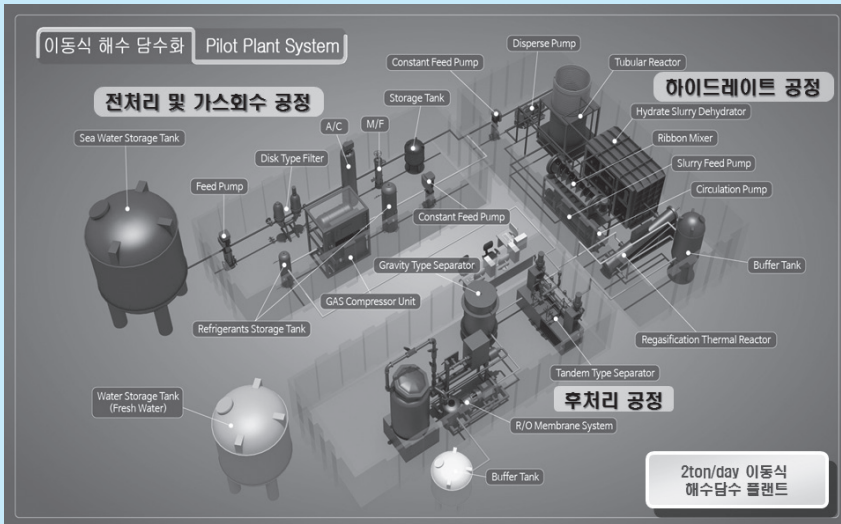


그림 2 해수담수화 Pilot Plant(KITECH) 설비 및 탈염효율

울 생성원(former)의 개발로부터, 다양한 상평형 및 동역학 실험 및 공정설비 개발 등이 주요 골자이다.

그림 2는 국내에서 최초로 개발된 가스하이드레이트 방법을 이용한 해수담수화 공정(2ton/day)에 대한 pilot plant 모식도를 나타낸 것이다. 하이드레이트 생성 원리를 이용한 해수담수화시스템은 먼저 해수의 부유물이나 미생물 제거하는 전처리 공정, 전처리된 해수를 R-134a를 이용하여 하이드레이트를 생산하고, 하이드레이트와 해수를 분리하는 탈수부, 탈수된 펠렛을 해리하여 담수와 가스로 분리하는 재기화부로 구성된 하이드레이트 공정(생산/탈수/재기

화), 하이드레이트 공정으로 생산한 저농도의 염을 제거하는 후처리 공정의 세 가지로 구분할 수 있다.

전처리 공정은 취수펌프와 해수 저장탱크로 구성된 해수 취수부, 버큀디스크 필터, 카본 필터, 마이크로 필터로 구성된 부유물 및 미생물 처리부로 구성되어 있으며, 전처리된 해수는 1차 저장탱크에 저장하여 필요 시 하이드레이트 공정으로 공급한다. 하이드레이트 공정에서는 반응기에 해수를 공급하는 정유량 펌프, 반응기의 온도를

제어하는 항온조, 해수를 냉각하는 열교환기, 하이드레이트 생성반응이 일어나는 분산펌프, 하이드레이트 슬러리 생산을 위한 관형반응기, 내부 순환 완충용 리본 믹서, 생성된 하이드레이트를 탈수하여 펠렛을 만드는 탈수기, 펠렛을 해리하는 재기화장치 등으로 구성된 하이드레이트 공정부로 이루어져 있으며, 생산된 저염농도 담수를 처리하기 위하여 후처리 공정으로 보낸다. 후처리 공정은 하이드레이트 공정으로 생산한 담수에 포함된 저농도 염을 제거하기 위하여 RO 장치 중에서 RO막 비용이 저렴하고 펌프 소비동력이 낮은 BWRO, 재기화 장치에서 발생한 가스를 회수하는 냉매가스 회수장치, 최종 생산된 담수를 저장하는 담수저장 탱크로 구성된다.

가스하이드레이트 원리의 해수담수화 pilot plant 는 담수 생산단가가 상대적으로 높거나 고염수 적용 등 처리한계를 가지는 기존의 방법을 대체할 수 있는 새로운 방법을 모색하기 위해 개발되었으며, 선박탑재용이나 도서 지역 등에서 실험할 수 있도록 이동이 적합한 형태(3개의 컨테이너 내에 설치)로 설비를 구성하여 테스트하고 있는 상황이다. 역삼투법과 같은 분리막 공정은 해수 담수화를 포함한 다양한 수처리 공정에서 그 사용이 급증하고 있지만, 해수의 염성분

등이 역삼투 공정을 거치면서 4~10배 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. 또한 역삼투방법의 최대 문제점은 염농도 5% 이상에서는 적용이 힘들다는 한계점을 가지고 있다. 하지만 가스하이드레이트 형성원리를 이용한 담수화 방법은 하이드레이트 공정 단계에서 약 80% 정도의 탈염을 거쳐 상대적으로 부담이 적은 BWRO 공정을 연계하여 고염 상황에서도 99%의 염을 제거할 수 있는 방법임을 확인하고 있는 상황이다. 현재 다단 공정 개발 및 탈수기의 탈염효율 개선을 위한 추가 연구를 진행하고 있으며 탈염효율을 극대화 시킨다면 별도의 유지 비용이 최소화될 수 있으며 매우 경제적이고 간편한 방법으로 세계 담수화 시장에 대한 새로운 장을 펼칠 수 있을 것으로 기대된다.

가스하이드레이트 형성원리를 이용한 수처리 응용 기술

육상 광물 자원의 고갈에 따라 대체자원으로 해수에 용존되어 있는 유용원소들에 대한 관심이 높아지고 있다. 해수 중에 용존된 용존염의 양은 약 3.5%(=35,000ppm)이며 지구에 존재하는 거의 모든 원소들이 포함되어 있다. 해수에는 다양한 종류의 금속 및 비금속 원소들이 미량으로 용존되어 있지만, 전체의 해수로부터 회수할 수 있는 원소들의 양은 아래 표에서 보는 바와 같이 실로 막대할 뿐만 아니라 자원

순환 형태로 존재하여 고갈되지 않는 특성이 있다.

해수 중에 존재하는 원소들의 단위 농도당 회수단가를 책정하여 경제성이 높은 물질을 회수해야 되는 제한성이 있다. 따라서 미량원소들 중에서 가장 유망한 금속원소 중의 하나인 리튬의 회수에 대한 연구가 1980년대부터 일본을 중심으로 수행되고 있다(Ooi et al., 1989; Miyai et al., 1996).

이외에도 미국은 염수(brine)에서 리튬의 상업적 회수와 우라늄 추출용 흡착제 개발 연구를 진행하고 있으며 칠레의 경우, 염호수로부터 리튬을 추출하여 생산하고 있다. 그러나 자원회수를 위한 흡착제는 환경오염 및 경제성 문제 때문에 사업화가 이루어지지 못하고 있다. 염호(brine)의 경우에도 유용자원을 농축시키기 위해 염수를 증발 못(Evaporation Pond)에 가둔 후 1년 이상의 장시간에 걸쳐 자연 증발을 통해 자원을 수습 배로 농축 후, 회수하고 있는 실정으로 특히 날씨 및 증발량 등 외부 요건에 영향을 많이 받는다.

가스하이드레이트 결정법은 역삼투와는 다른 방식이므로 단시간에 해수의 고농도 농축이 가능하며, 농축된 여액을 선택적 희소금속 흡착제, 이온교환법 등을 이용하는 유용자원 회수시스템 구성을 통해 효율적인 자원 확보 기술과도 연계를 할 수 있다. 그러므로 하이드레이트 형성 원리를 이용한 저에너지/고효율의 해수담수화 기술이 상용화에 이르게 된다면 해수담수화의 새로운 시장을 창출할 수 있어 경제 산업적인 측면에서 효과는 상당할 것으로 예상된다.

상기 설명했던 가스하이드레이트 결정법을 역이용할 경우 수처리도 가능하다. 하이드레이트 결정을 용해시키면 정제된 물을 얻을 수 있다. 이를 이용하면

표 1 해수 용존자원 성분 및 농도

성분	Sr	B	Si	Li	Pb	P	Ba
함량 (10 ⁹ T)	109,600	63,020	41,000	2,330	1,600	960	410
성분	In	Mo	U	V	Mn	Ti	Au
함량 (10 ⁹ T)	270	140	40	30	30	10	0.05

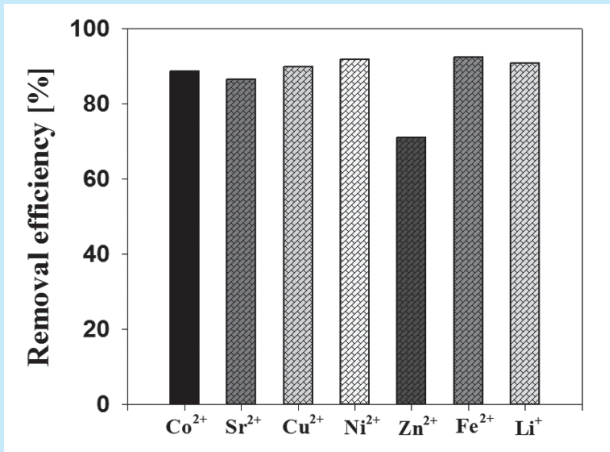


그림 3 가스하이드레이트 결정법을 이용한 방사성핵종 Co, Sr 및 기타 중금속 제거 선행 테스트 결과

도금산업, 원자력 발전소(방사성 핵종 폐수), 세일가스 폐수 수처리 등 다양한 분야에 접목시켜 수처리 응용이 가능할 것으로 예상된다.

최근 북미를 중심으로 생산 붐이 일어난 세일가스 생산 현장에서 고농도 TDS(Total Dissolved Solid)를 가진 폐수가 발생한다. 기존의 세일가스 폐수 처리기술로는 증발농축법(Thermal techniques), 이온교환법(Ion exchange), 막분리법(Membrane techniques) 등 물리·화학적처리가 보편적으로 이용되고 있으나, 다양한 오염물질이 존재하고, 원수 농도가 변화하는 세일가스 발생 폐수의 특성상 단일 수처리 공정 구성이 불가능하므로, 세일가스 채산성을 악화시키는 주요 원인이 되고 있는 실정이다. 고농도의 염이나 유/무기물 등이 함유된 폐수의 처리를 위해 기존의 수처리 방식을 적용할 경우 경제성 확보가 어렵지만, 원수의 성분과 농도에 크게 영향을 받지 않는 가스하이드레이트법을 이용할 경우 처리 비용을 절감할 수 있다.

특히 해수 내 방사성 물질은 염분농도가 높아 단일

공정으로는 제거가 어려워 복합공정이 불가피한 실정이나 상기 그림 3에 나타난 바와 같이 가스하이드레이트 결정법을 이용할 경우 단 한 번의 공정으로 85% 이상의 제거 효율을 얻을 수 있었다.

세계에서 가장 많이 사용되는 해수담수화기술인 막 분리법(역삼투막법)의 경우, 에너지 소모는 적지만 빈번한 필터 교체로 인한 유지비용 증가와 더불어 무엇보다도 바닷물의 염분 농도가 5% 이상의 바닷물에는 적용할 수 없다는 맹점이 있다. 따라서 염분농도가 5% 이상의 고염분의 바닷물을 담수로 만들기 위해서는 증발법을 사용해야 하지만 막대한 비용이 큰 부담이 되고 있는 실정이다. 이에 반해 가스하이드레이트 방법은 고농도 염분을 포함한 다양한 성상의 수처리 및 유용자원(리튬, 보론 등)회수에도 적용 가능한 장점을 가지고 있다. 대부분의 중동지역은 TDS 100,000mg/L가 넘는 막대한 대수층(지하수의 90%에 염분 포함)이 존재하여 해당 기술이 완성단계에 도달한다면 대체기술로써 수자원 및 유용자원 시장로의 확대 가능성이 높을 것으로 판단된다. 또한, 1ton의 LNG(770MJ)를 기화시키기 위해서 약 40 ton의 바닷물을 사용하고 있으며 이러한 이유로 전세계 LNG 터미널은 해안가에 위치하고 있다. 이에 버려지는 냉열을 이용하게 되면 해수담수 및 자원회수에 매우 경제적인 것으로 판단된다.

이 글에서는 가스하이드레이트 형성원리를 이용한 해수담수화 공정기술과 수처리 응용기술 등에 대해 알아보았다. 상기 언급한 것과 같이 고염수 및 폐수처리, 자원 회수, 식음료 및 제약 등 여러 분야에 수처리 및 자원 회수에 적용이 가능하며 아직까지 사업화 단계로 진행된 기술이 없기 때문에 상용화가 이루어진다면 에너지 안보 및 확보뿐만 아니라 산업·경제적 파급효과도 막대할 것으로 판단하고 있다.