

# 염분 제거를 위한 가스하이드레이트 형성 원리의 적용

강민수<sup>\*\*\*</sup>, 이주동<sup>\*</sup>, 김양도<sup>\*\*</sup>, 강경찬<sup>\*</sup>, 박경남<sup>\*</sup>, 류영복<sup>\*</sup>, 이만식<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>한국생산기술연구원 동남권기술지원본부

<sup>\*\*</sup>부산대학교 재료공학부

## Application of Gshydrate Formation Principle for Desalination

Min-Su Kang<sup>\*\*\*</sup>, Ju Dong Lee<sup>\*</sup>, Yang Do Kim<sup>\*\*</sup>, kyung Chan Kang<sup>\*</sup>,  
Kyeong Nam Park<sup>\*</sup>, Young Bok Ryu<sup>\*</sup>, Man Sig Lee<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Dongnam Technology Service Center, Korea Institute of industrial Technology

<sup>\*\*</sup>School of Materials Science and Engineering, Pusan National University

### 요 약

본 논문에서는 해수 중에 존재하는 염분을 제거하기 위하여 가스하이드레이트 형성 원리를 이용하였다. 하이드레이트 형성을 위한 **guest molecule**는 이산화탄소를 사용하였으며, **host molecule**로는 3.5% NaCl 물을 사용하였다. 염수에 강한 반응기를 만들기 위하여 스테인레스 강에 epoxy 수지를 코팅하여 실험을 수행하였다. 실험한 결과 70% 이상의 염제거율을 얻을 수 있었으며, 2단 공정이나 3단 공정을 적용할 경우 더욱 높은 염제거율을 얻을 수 있을 것이라고 판단된다.

### 1. 서론

인구의 증가와 산업화로 인한 공업단지 개발 때문에 이용 가능 물 부족 현상이 심화되고 있으며, 도시화로 인하여 수자원의 질은 날로 악화되고 있다. 또한 하천수의 해양 유실로 인한 원활한 수자원의 확보가 어려운 실정이기 때문에 대체 수자원의 개발이 절실히 요구되고 있다.

정부는 이런 물 부족을 극복하기 위해 수자원 개발계획의 일환으로 광역상수도 등 대규모 물 관련 사업을 전국적으로 추진하고 있으나 다음과 같은 문제점을 가지고 있다. 댐 건설 등에 따른 수몰민의 반발, 지가상승 등의 사회적 문제점과 대단위 사업으로 인해 많은 예산이 필요한 경제적 문제점이 바로 그것이다.

따라서 이제는 보다 원활하게 물 부족을 해결하기 위해 지구상에 존재하는 물의 97%를 차지하는 해수 쪽으로 관심을 확대시켜야 한다. 해수는 양적으로 무한하고 계절적으로 부존량의 변화가 없기 때문에 안정적인 수자원 공급이 가능하여 물 부족 해결책의 적절한 방법이 될 것이다. 또한, 우리나라는 삼면이 바다로 둘러싸여 있기 때문에 접근성에서 매우 유리한 고지를 취하고 있다.

그러나 해수는 지구상에 존재하는 물의 97%를 차지하고 있지만 염수로 이뤄져 있어 식수로 이용이 곤란하다. 따라서 해수의 염분을 제거해 음용이 가능한 담수로 바꾸는 해수담수화 기술이 최근 각광받고 있으며 매년 악화되고 있는 물 부족 현상을 해결하기 위한 최후의 보루로 인식되고 있다.

현재 해수담수화 시장에서 주류를 이루고 있는 방식은 표 1에서 보듯이 증류식과 막분리식이다.

[표 1] 대표적인 해수담수 기술 비교

구분	증류식	막분리식
장점	-단순 전처리 과정 -낮은 수질의 원수 사용 가능 -세척, 부품교체 등을 위한 공정 중단이 불필요 -세척액에서 고농도 폐기물 미발생	-모듈 형태로 확장성 용이 -에너지 저소비 -배출수 온도가 낮아 환경 부담 최소화 -공정에 필요 공간 최소화 -초기 설치비 및 생산원가 저렴
단점	-에너지 다소비 -부식 심각 -많은 부지 소요	-원수 수질에 민감 -세척액에서 고농도 폐기물 발생

하지만, 본 연구에서는 해수담수화 시장에서 서서히 감소하고 있는 증류법과 원천 기술 대부분이 해외에 있는 막분리식을 대신할 수 있는 새로운 해수담수 기술을 연구하고자 한다. 이를 위해 고압·

저온 상태에서 저분자량의 가스와 액체가 물과 화학적인 결합이 아닌 구조적 영킴과 유사한 물리적 결합에 의해 고체상태의 결정으로 존재하는 가스하이드레이트 형성 원리를 이용하여 탈염 제거효율 및 가스하이드레이트 형성 조건을 관찰하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험 장치

그림 1은 본 연구에서 탈염 제거를 위해 제작한 가스하이드레이트 반응 장치이다. 염분에 대한 부식을 고려하여 스테인레스 강에 epoxy 수지로 반응기 내부를 코팅하여 내부식성을 높였다. 충분한 고압에 견디며 온도와 압력 조절이 가능하도록 설계하였고, 용기 내부 관찰이 용이하도록 석영창을 세로로 설치하였다.



[그림 1] Gashydrate reactor

### 2.2 재료 및 방법

표 2는 염분 제거율 측정을 위한 salt-meter의 제원을 타나낸 것이다.

[표 2] 염분 측정기 제원

구분	분석 특성
측정 범위	0.00~5.00% of salt concentration
분해능	0.01% for salt concentration of 0.00~2.99 0.1% for salt concentration of 3.00~5.00
정확도	Displayed value ±0.05% (0.00~1.00%) Relative precision ±less than 5% (1.01~5.00%)
온도 조건	10~40℃
분석 시간	3seconds

Guest molecule는 이산화탄소를 사용하였으며, host molecule로는 NaCl 3.5%로 맞춘 물을 사용하여 실험을 수행하였다. 내부에 존재하는 다른 가스를 배출하기 위해 이산화탄소 기체를 용기 내부에 충전하고 방출하는 플러싱 과정을 반복(3회 이상)하였다. 하이드레이트 형성에 따른 CO<sub>2</sub> 소모량 계산은 가스공급 챔버(Supply Vessel)의 압력변화를 이용하였으며 이때 압축인자(Compressibility factor) 계산은 아래의 Pitzer's correlation 방법을 이용하였다.

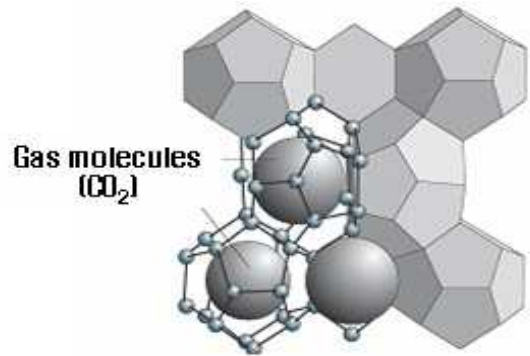
$$\Delta n = V_{SV} \left( \frac{P}{zRT} \right)_0 - V_{SV} \left( \frac{P}{zRT} \right)_t$$

반응기 내에서 하이드레이트 펠렛으로 만든 후, 상온에서 하이드레이트를 완전히 해리시켜 반응물의 염도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

가스하이드레이트는 보통 고압, 저온 상태에서 형성이 이루어진다. 그림 2는 이산화탄소 하이드레이트 형성 모형을 나타낸 것으로 수소 결합을 하는 물 격자 내에 이산화탄소가 포집되어 함유화합물을 이루며 외형적인 형태는 얼음과 거의 유사하다.

본 연구에서는 28bar, 11℃에서 이산화탄소 하이드레이트를 만들었고 이산화탄소 하이드레이트 펠렛을 그림 3에 나타내었다.

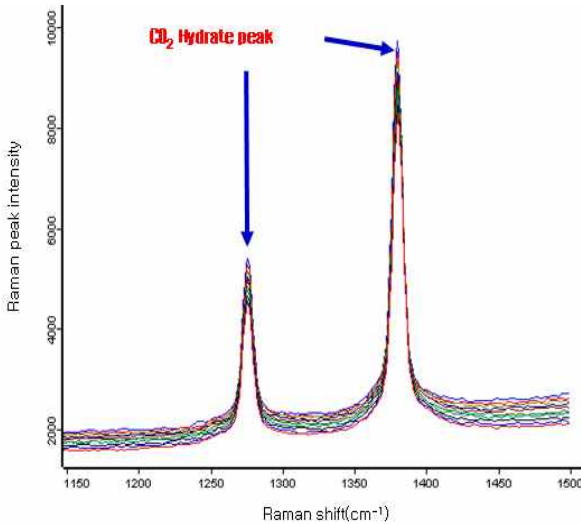


[그림 2] Carbon dioxide hydrate formation



[그림 3] Carbon dioxide hydrate pellet

이산화탄소 하이드레이트가 생성된 것을 확인하기 위하여 그림 4와 같이 Raman 분석을 실시하였다. 라만 피크는 결합의 길이와 형태에 따라서 순수한 이산화탄소 피크와 하이드레이트 내부에 있는 이산화탄소의 위치가 다르게 나타난다. 본 연구에서는 하이드레이트 내부에 있는 이산화탄소만 측정할 결과 두 개의 피크가 나타났다. 이는 1276  $\text{cm}^{-1}$  피크는 symmetric stretching에 의한 것이고, 1380  $\text{cm}^{-1}$  피크는 bending vibration 의한 것이다.



[그림 4] Raman peak intensity of carbon dioxide hydrate

이산화탄소 하이드레이트 형성에 의한 염분 제거율은 표 3에 나타내었는데, 초기 염분 농도는 3.5% NaCl이었다. 이산화탄소 하이드레이트 펠릿을 해리시킨 후 염분의 농도를 측정하였으며, 염제거율은 70% 이상을 나타내었다. 펠릿에 묻어있는 염분을 고려했을 경우 보다 높은 염제거율이 예상되기 때문에 해수담수 적용이 가능하다고 판단된다.

[표 3] 염분 제거율

초기 농도 (wt%)	pellet 무게 (g)	물 무게 (g)	hydrate 농도(wt%)	염분제거율 (%)
3.5	5.773	5.356	1.02	71
3.5	5.705	4.843	0.87	75

현재까지의 연구는 순수에 NaCl을 첨가하여 제조한 물을 사용하였으나 추후 실험에서는 직접 해수를 채취하여 염분제거율 및 유기물의 제거까지도 확인할 계획이다.

#### 4. 결론

가스하이드레이트 형성 원리를 이용한 염분 제거 실험 결과 70% 이상의 높은 제거효율을 얻을 수 있었다. 이를 통해 해수담수화를 위한 새로운 기술 도출이 가능할 것이라고 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 국토해양부 해양과학기술연구개발사업의 기획연구비 지원(20090239-1)에 의해 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] 홍대석, “해수담수화 공정의 비교 및 에너지 저감화”, 대한설비공학회, 제37권, 제1호, pp. 45-49, 1월, 2008.
- [2] 이현주, 김양도, 이주동, Peter Englezos, “가스하이드레이트 형성을 이용한 CO<sub>2</sub> 분리 및 회수 연구”, Journal of Energy & Climate Change, 제3권, 제1호, pp. 65-71, 4월, 2008
- [3] D. Lisitsin et al, “The potential of CO<sub>2</sub> stripping for pretreating brackish and wastewater desalination feeds”, Desalination, vol 222, pp. 50-58, 2008.
- [4] C. Fritzmann et al, “State-of-the-art of reverse osmosis desalination”, Desalination, Vol 216, pp. 1-76, 2006.
- [5] O.A. Hamed, “Overview of hybrid desalination systems-current status and future prospects”, Desalination, Vol 186, pp. 207-214, 2006.
- [6] Park et al, “Sequestering carbon dioxide into complex structures of naturally occurring gas hydrates”, PNAS, Vol 103, No 34, pp. 12690-12694, 2006.
- [7] E. Dendy Sloan, “Clathrate hydrates of natural gases, Marcel Dekker Inc, third edition, 2007.