

液体天然가스·LNG에 의한 海水의 淡水化(Desalting)

LNG의 Cold 에너지 活用과 純粹한 메탄의 分離

現在 우리나라에서는 LNG(Liquefied Natural Gas) 導入을 考慮하고 있는바, 그 Cold 에너지 活用도 重要視되고 있다. LNG의 組成은 气体的 生産地에 따라 約千씩 差異가 나지만 大部分 메탄(80%~99%)으로서 약 -160°C 程度로 液化되어 있다. LNG를 熱料 혹은 化工 原料로서 使用하기 위해서는 再氣化 되어야 한다.

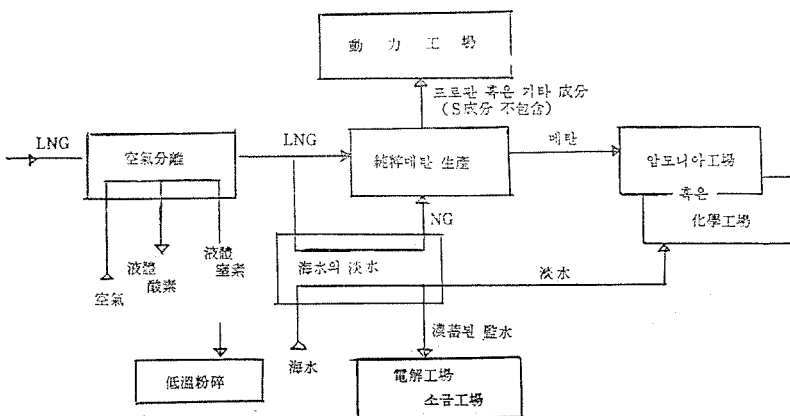
이에 必要한 熱의 大部分을 海水로 부터 얻으며 結局 LNG의 Cold 에너지를 外氣에 放出하고 있다. 이러한 LNG의 Cold 에너지를 Cryogenic System에 利用하게 되면 에너지와 生産費를 줄일 수 있게 된다. 代表的인 LNG Cold의 利用은 空氣 分離, 에틸렌 分離, 암모니아 生産工場

등에서 Cold에너지源으로서 活用하는 것이다.

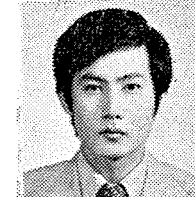
空氣 分離의 境遇(2,200 ton/day-liquid) 最高 67%의 에너지 節約과 40%의 生産費 切減을 가져올 수 있는 것으로 發表되고 있다.¹⁾ 또한 LNG Cold를 使用할 수 있는 工程으로서 海水의 淡水化, 食品冷凍, 動力回收 등이 있으며 地域的인 條件에 따라 各各에 對한 特性을 考慮하여야 한다.

LNG에 메탄 以外的 成分이 많이 包含되어 있을 境遇, 化工 原料로서 使用되기 위해서 再氣化된 天然가스에 包含된 다른 成分(에탄, 프로판 등)을 分離하고 純粹한 메탄을 生産하는 것도 LNG의 再氣化와 同時에 考慮되어야 할 것이다. 따라서 LNG의 Cold 에너지를 利用한 Cryogenic System과 純粹한 메탄을 生産하기 위한 複合體(cold plex)의 流通圖는 다음(그림 1)과 같이 表示 될 수 있다.

그림 1 : LNG Coldplex



과학원 교수 兪亨德



安秉星

表 1: 一般의 海水의 淡水化 方法

方 法	推 進 力	海水로 부터 分離되는成分	分離되는成 分の狀態
蒸溜法	엔탈피 (혹은壓力)	물	氣體
逆參透壓法	壓 力	물	液體
冷凍法	엔탈피 (혹은壓力)	물	固體
電氣透析法	電氣的	소금	液體
이온交換法	化學的	소금	固體

一般의인 海水의 淡水化 方法

實用的規模의 淡水化工場을 計劃하는데 가장 重要한 것은 生産된 물의 生産費를 最小로 하는 것이다. 지금까지 많은 淡水化方法이 提示되었고 그에 對한 經濟性與 否를 檢討하였으나 아직까지 在來式 方法(自然 淡水의 使用)에 의한 供給 價格에 미치지 못하는 實情이다. 지금까지 研究되어온 代表的인 海水의 淡水化 方法은 表 1과 같다.

海水로 부터 淡水를 生産하기 위한 最小 에너지는 2.9kw-hr/1000 gallons이고, 現在 冷凍法에 의해 消費되는 에너지는 約 40kw-hr/1000 gallons으로 最小 에너지의 14배 程度이다.

앞에서 列擧한 여러 方法 中에서 Cold 에너지를 利用할 수 있는 海水의 淡水化 方法은 冷凍法이다. 지금까지 研究된 冷凍法은 Vacuum Freeze Vacuum Compression (VFVC) 法과 Secondary Refrigerant Freezing(SRF)法 등이 있다. 蒸溜法과 比較하면 물의 融解熱이 氣化熱의 약 1/7程度이므로 에너지 面에서 매우 有利하며 實際的인 工場의 資料에서도 冷凍法에 消費되는 에너지는 蒸溜法의 約 1/2 程度이다. SRF法은 1970年 부터 本格的으로 Avco corp-systems div에서 試驗 工場 規模로 研究되었으며 工程은 그림 2-a와 같다. Avco에서 使用된 SRF法(Crystalex Process)의 內用은 다음과 같다.

1. 冷媒로서 Freon-114 (CClF₂-CClF₂)使用
2. Pressurized Wash Column 使用
3. Indirect Slurry Melter(F-114 Vapor & Ice-water Slurry)
4. Crystallizer(結晶罐)의 밑에서 液體狀의 冷媒를 投入 시키면서 Mechanical Agitation 시킴.

使用된 冷媒, F-114는 非可燃性 物質이므로 運轉 및 設備가 簡便하나 大單位의 경우에는 Butane이 더욱 有利하다. 冷媒의 選擇에서 重要한 것은 價格, 純粹한 얼음의 生成 速度, 뿐

만아니라 Butane이나 F-114의 液體가 Brine(혹은 물)에서 Emulsion 現狀을 일으키는 점이다. 結晶罐에서의 純粹한 물(얼음)의 結晶生成, 結晶의 크기등은 冷凍法에서 가장 重要한 問題이며, 이것에 對한 繼續的인 研究가 進行中이다. 結晶의 크기는 洗滌工程에 많은 影響을 주며, Avco에 採擇된 Pressurized Washing Column은 이러한 問題를 많이 解決하였다. Ice-Melting 工程으로서는 Δt 를 줄이기 위해 普通 直接接觸 方法이 쓰이며 間接接觸 方法은 廢水의 경우에 많이 使用 된다.

SRF法에서 氣化된 冷媒를 LNG의 Cold 에너지를 利用, 凝縮하게 되면 이 工程을 더욱 改善할 수 있으며(특히 제1, 제2 壓縮器의 除去 혹은 縮小) 에너지 面에서 매우 有利하게 된다. SRF法에 의한 "LNG Desalting"은 現在 여러 개의 特許 및 學術誌를 통해 公開되었고 또한 繼續 研究가 進行되고 있다. "LNG Desalting"에 對해서는 뒤에 仔細하게 論議하기로 한다.

LNG Cold에 의한 海水의 淡水化

LNG Cold 에너지에 의한 淡水化 方法은 冷凍法 뿐만 아니라 이와 工程이 類似한 Hydrate Process 혹은 Vacuum Flash Evaporation process등이 特許로서 紹介되고 있다. Cold 에너지를 利用한 冷凍法은 에너지 消費가 작고 熱 傳達面積을 줄이고 특히 낮은 溫度에서 運轉하기 때문에 scale 혹은 corrosion 問題를 解決할 수 있으며 前處理 裝置를 줄일 수 있다. Avco, colt industries, 뿐만 아니라 Carrier, Struth-

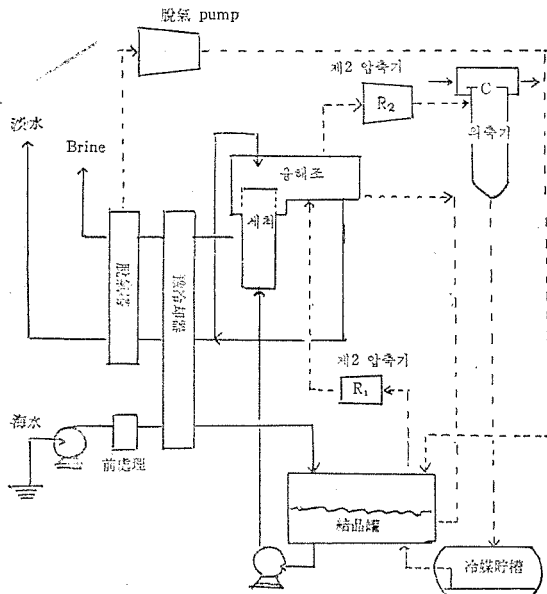
海水의 淡水化

ers, Blaw-Knox등에서도 冷凍法 혹은 Hydrate Process에 對한 研究 및 試驗工場에 의한 實驗이 OSW(U.S. office of Saline Water Conversion)의 主導 아래 繼續되고 있다. LNG의 再氣化工程에서 必要한 熱源으로서 海水가 利用되는 境遇와 우리나라의 地域的 條件(여천, 아산만, 울산 등의 輸入 可能 地域)에 비추어 "LNG Desalting"은 必히 研究되어야할 課題이다.

(1) 冷凍法에 의한 海水의 淡水化

SRF法에 LNG Cold 에너지를 活用하기 위해 冷凍法에 對한 에너지 balance를 살펴보자. 工程은 그림 2-a와 같이 海水는(溫度: T_s) 豫冷却器에서 熱交換된 후 結晶罐으로 들어가 T_f (結晶生成 溫度)까지 冷却 혹은 結晶化된다. 이때 消

그림 2-a : SRF 工程圖



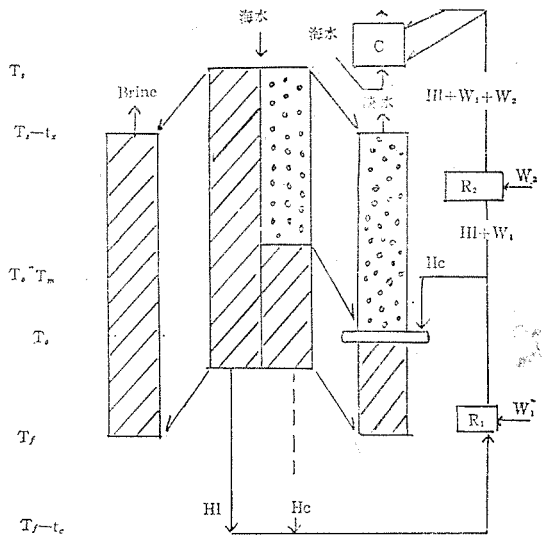
LNG와 間接接觸으로 凝縮하게 된다. 한편 洗滌된 얼음 結晶은 海水와 間接接觸(다른 工場의 cooling water이던 直接接觸되어 融解하게 된다. (H_c : 融解熱 供給)

LNG cold 利用의 中間 段階로서 제 1 壓縮器만을 使用하는(제 2 壓縮器 除去) 工程도 可能

要되는 cold 에너지는 冷媒의 氣化에 의한 것이며 結晶化에 必要한 cold 에너지와 冷却 혹은 損失에 의한 cold 에너지(H_c)로 區分된다. 제 1 壓縮器에서 壓縮된(溫度: $T_c + t_m$) 冷媒는 融解槽로 들어가 一部分이 凝縮(融解熱, H_c 供給), 循環되며 나머지는 제 2 壓縮器에서 다시 壓縮, 凝縮되어 제 1 冷凍 cycle을 循環하게 된다. (에너지 balance는 그림 2-b)

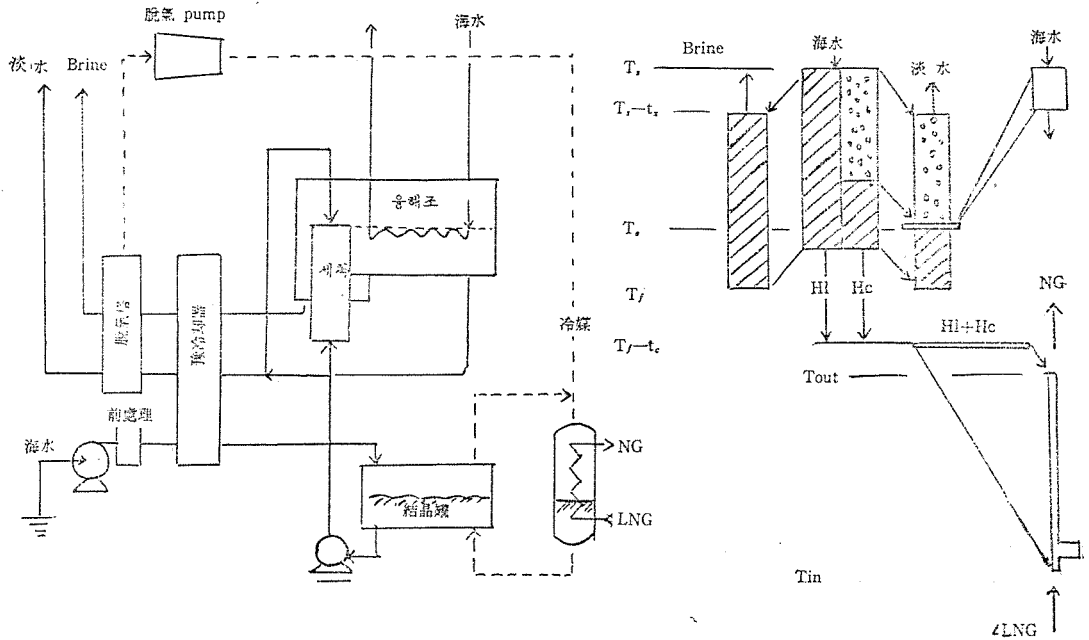
이와 같은 工程에 LNG Cold를 얼음을 만들기 위한 cold 에너지源으로서, 또한 녹이기 위한 熱源으로서는 海水(혹은 다른 工場의 cooling water)를 使用하면 제 1, 제 2 壓縮器는 除去되며 工程은 그림 3-a, b로 表示된다. 즉 冷媒는 $T_f - t_c$ 의 溫度로 冷媒貯槽에서 結晶罐으로 들어간 후 氣化($H_c + H_i$ 의 cold 에너지 供給), 다시

그림 2-b : SRF 工程의 에너지 Balance



하여 각 工程을 長短點을 比較하여 選擇하여야 할 것이다. 小規模 試驗工場의 結果 혹은 推定值을 比較하면³⁾ LNG cold를 利用하지 않은 경우 41.7~45.5 kwh/1000 gallons, LNG cold를 使用하여 제 2 壓縮器만을 除去시킨 경우 30.3~34.1 kwh/1000 gallons, 제 1, 제 2 壓縮器를 모

그림 3-a : LNG cold에 의한 SRF 工程圖 그림 3-b : LNG cold에 의한 SRF 工程에 에너지 Balance



두 除去시킨 경우 11.4~15.2kwh/1000 gallons 의 에너지가 消費된다. LNG cold 에너지를 利用한 SRF法의 改善 方法은 最近 여러 特許^{6),7)} 들에 의해 發表되고 있다.

Evaporation)은 冷凍法보다 効率的이지 못한 다.

(2) Vacuum Flash Evaporation⁸⁾

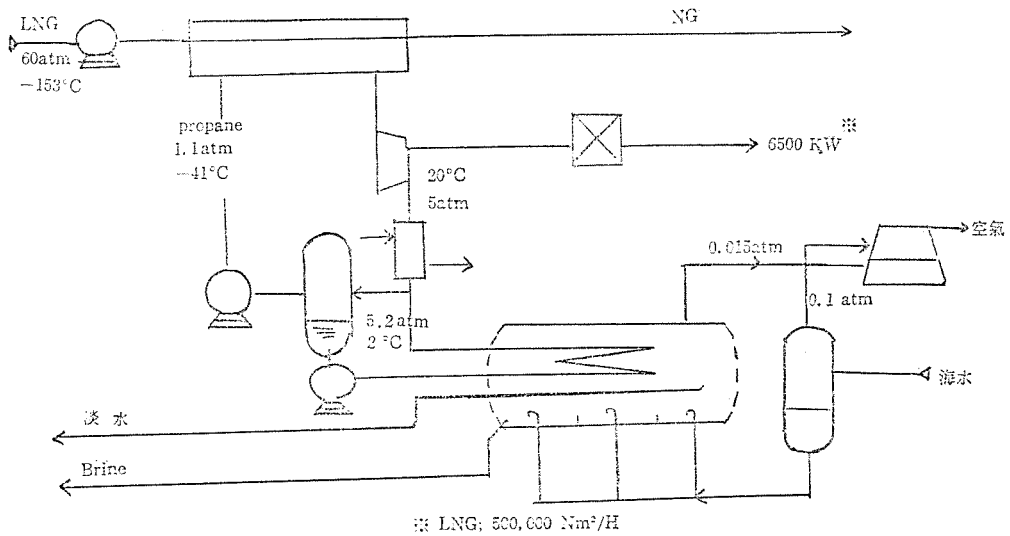
LNG의 再氣化와 動力回收, 淡水를 同時에 生産할 수 있는 方法으로는 1970年 Linde의 方法이 特許化되었다. 이뿐만 아니라 다른 特許^{4),5)} 로도 Vacuum Flash Evaporation에 對해 發表되었다. Linde의 工程은 그림 4와 같이 海水가 0.015 atm 程度로 減壓됨에 따라 Flash Evaporization되고 프로판(熱傳達 媒體). 間接接觸으로 液化되어 淡水가 生産된다. 그러나 淡水는 전체 海水의 약 2% 程度이고 LNG의 Cold 에너지는 大部分 動力回收에 所要된다. 生産物의 價格을 比較하면 98% 정도가 動力이고 나머지가 淡水의 價格이다. 따라서 海水의 淡水化만은 考慮한다면 Linde의 方法(혹은 Vacuum Flash

(3) Hydrate Process

Hydrate Process는 1959年 Koppers Co., Inc.에서 프로판을 媒體로 한 工程에 대해 檢討되기 시작하여 Syracuse 大學에서 研究^{9),10)}가 繼續 中이고 OSW, Koppers Co.에서도 試驗工場을 통한 實驗이 進行이다. Hydrate Process는 앞에서 說明한 SRF法과 類似하나 冷媒로 使用된 物質이 海水와 接觸하여 熱轉達媒體 뿐만 아니라, Hydrate(Clathrate Hydrate)를 形成하는 agent의 役割을 하는 것이다. Clathrate Hydrate는 普通 두개의 形態(structure I & II)로 分類되며, 純粹한 물(host molecule)이 unstable crystal lattice를 形成하고 hydrating agent(guest molecule)에 의해 meta stable 하게 된다.

structure I의 경우 1mole의 guest molecule

그림 4 : Vacuum Flash Evaporation (H.Linde et al)



당 5 $\frac{3}{4}$ mole의 host molecules들이 physical bond만으로 結合되어 있다. Structure II의 경우에는 1 mole당 17 mole의 host molecule들이 clathrate compound를 形成하며 反應熱은 얼음의 融解熱과 비슷하다. 지금까지 밝혀진 Clathrate Hydrate는 100여 가지가 있으나 海水의 淡水化에 使用될 수 있는 物質로서는 propane, freon gas(F-12, F-12B1, F-21, F-22, F-31, F-142b, F-152a), methyl bromide 등이 있다. Hydrate Process는 冷凍法 보다 더욱 複雑한 System(結晶罐에서의 反應)이 되나 冷凍法에 비해 運轉 溫度가 높고(一般的으로 3~15°C) 壓力이 낮다(1~4 atm). 이에 따라 cold 에너지源(LNG cold등) 없이도 제2 壓縮器를 除去, 혹은 縮小시킬 수 있게 된다. Hydrating Agent의 選擇에 있어서도 檢討가 繼續中이며, Hydrate Process도 앞에서 說明된 SRF法과 같이 LNG cold를 cold 에너지源으로서 使用하면 에너지 消費를 더욱 減少시킬 수 있게 된다.

參 考 文 獻

1. J.G. Witwer, et al. 'Energy conversion

with LNG cold', CEP vol 72, pp. 50~55 (1976)

2. A.J. Barduhn, 'The status of Freeze Desalination' CEP vol 71, pp.80~88(1975)

3. 長島義悟, 冷凍法にとる 海水の 淡水化, 化學工學 第40卷, pp. 191~194 (1976)

4. Ganiaris, U.S. Patent 3,675, 436(July 11, 1972)

5. F.A. Woodhead, Brit 1290,767 (June 29, 1971)

6. Johnan Paul Van de Water, Brit.1377782

7. Joseph Seliber, et al., Def Publ., U.S. pat off T 937,004(Aug 5, 1975)

8. H. Linde, et al., U.S. pat 3535210(Oct 20 1970)

9. A.J. Barduhn, et al., 'The properties of some Hydrates and Their use in Dimineralizing sea Water', Alche J. vol 8, pp. 176~183

10. A.J. Barduhn, et al., 'Desalination by Crystallization Processes', CEP vol 63 pp. 98~103

11. Ronald F. Probst, 'Desalination' American Scientist vol 61, pp. 280~293