

정삼투식 담수공정의 유도용질 회수를 위한 흡수용액 성능 평가

김 영 · 이종훈 · 이공훈[†] · 김유창 · 오동욱 · 이정호

한국기계연구원 열공정극한기술연구실
305-343 대전 유성구 가경북로 156
(2012년 11월 10일 접수, 2012년 12월 9일 채택)

Performance Evaluation of Absorbent Solution for Draw Solute Recovery in Forward Osmosis Desalination Process

Young Kim, Jong Hoon Lee, Kong Hoon Lee[†], Yu-Chang Kim, Dong Wook Oh and Jungho Lee

Department of Thermal Systems, Korea Institute of Machinery & Materials, 156 Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 10 November 2012; accepted 9 December 2012)

요 약

정삼투식 담수화 기술은 차세대 담수 방법으로 주목을 받고 있으나, 상용화를 위해서는 유도용액 처리과정에서의 에너지 효율 향상을 필요로 한다. 중탄산암모늄을 유도용질로 이용하는 정삼투식 담수화 시스템은 정삼투 막모듈, 유도용액 분리공정, 유도용액 회수공정으로 이루어진다. 담수 생산을 위한 유도용액 분리공정에서 발생하는 암모니아와 이산화탄소의 혼합기체는 연속운전 및 경제성 향상을 위하여 회수되어 중탄산암모늄 용액으로 재농축되어야 한다. 이러한 유도용액 회수공정의 흡수액으로 희석된 중탄산암모늄 용액을 이용하는 방법이 있다. 본 연구에서는 용액의 농도에 따른 흡수성능 및 특성을 관찰하기 위한 실험을 수행하였고, 정삼투식 담수 공정에서 중탄산암모늄 용액을 분리된 암모니아와 이산화탄소 재농축에 이용할 수 있음을 확인하였다. 본 연구의 결과는 파일럿급 정삼투식 담수 공정의 설계 및 운전에 활용될 예정이다.

Abstract – Although forward osmosis desalination technology has drawn substantial attention as a next-generation desalination method, the energy efficiency of its draw solution treatment process should be improved for its commercialization. When ammonium bicarbonate is used as the draw solute, the system consists of forward-osmosis membrane modules, draw solution separation and recovery processes. Mixed gases of ammonia and carbon dioxide generated during the draws solution separation, need to be recovered to re-concentrate ammonium bicarbonate solution, for continuous operation as well as for the economic feasibility. The diluted ammonium bicarbonate solution has been proposed as the absorbent for the draw solution regeneration. In this study, experiments are conducted to investigate performance and features of the absorption corresponding to absorbent concentration. It is concluded that ammonium bicarbonate solution can be used to recover the generated ammonia and carbon dioxide. The results will be applied to design and operation of pilot-scale forward-osmosis desalination system.

Key words: Draw Solute Recovery, Forward Osmosis Desalination, Ammonium Bicarbonate, Absorbent

1. 서 론

차세대 해수 담수화 및 폐수 처리 기술로서 정삼투식 담수공정이 주목을 받고 있다. 정삼투식 담수 공정은, 삼투압에 반하는 압력이 필요한 역삼투식 담수공정과 달리 고압의 힘을 가하기 위한 전기 에너지가 소요되지 않는 장점이 있다. 또한, 역삼투 공정은 유입수의 수질이 나쁘면 가해지는 압력에 의해 이물질이 막의 여과기능을 저하하기 쉬운 단점이 있는 반면, 정삼투 공정은 이물질에 비교적 강

하고 막 성능이 저하된 후에 세척이 용이한 장점이 있어서 수질이 나쁜 해수 및 폐수에의 활용이 기대되고 있다[1].

정삼투식 담수공정에서는, 원수보다 삼투압이 높은 용액을 유도용액으로 사용하여 삼투압 차에 의해 원수로부터 유도용액으로 담수가 자연히 확산되도록 한다. 따라서 역삼투식 담수공정에 비해 삼투막에서 담수의 확산에 소요되는 에너지가 훨씬 적다. 그러나 유도용액으로부터 물을 생산하는 분리공정이 추가적으로 필요하며, 유도용액의 회수 및 재사용을 위한 공정도 필요하다. 이러한 유도용액의 분리 및 회수 공정은 유도용액의 선정에 따라 전혀 다르게 설계될 수 있으며, 정삼투식 담수공정 전체 시스템의 에너지효율을 결정하는 중요한 공정이다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: konghoon@kimm.re.kr

[‡]이 논문은 KAIST 박선원 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

정삼투식 담수공정의 개념은 1960년대 후반부터 이미 제시되었으나[2-4], 그 동안 상용화되지 못한 이유도 이러한 분리 및 회수공정에 충분히 유리한 유도용질이 없었기 때문이다. 그러던 중 2002년 미국 예일대에서 발표된 특허 및 논문에서 중탄산암모늄과 암모니아수의 혼합용액을 이용한 암모니아-이산화탄소 시스템을 유력한 후보로 제시하였고[5,6], 이어진 다른 기관의 연구들에서도 열을 이용하는 유도용액 분리시스템으로서 중탄산암모늄 또는 중탄산암모늄과 암모니아수의 혼합용액이 가장 좋은 성능을 나타내는 것으로 보고되었으며, 현재까지 개발된 막을 이용한 상용화에 가장 근접한 것으로 나타났다[7].

본 연구에서는 유도용액으로 사용되는 중탄산암모늄 및 암모니아수에서 분해된 암모니아와 이산화탄소 기체의 반응 및 용해 특성을 알아보고, 이를 중탄산암모늄의 회수를 위한 파일릿 공정 설계에 반영하고자 하였다.

2. 이 론

2-1. 정삼투식 담수 시스템

정삼투식 담수 시스템의 개략도는 Fig. 1과 같다. A의 정삼투막으로 유입된 유도용액은 해수로부터 확산된 담수와 섞여 희석된 유도용액이 된다. B에서는 이 희석된 유도용액으로부터 담수를 분리하여 생산한다. 본 연구에서 유도용액으로 사용하는 중탄산암모늄 용액의 경우, 용액에 포함된 암모늄이온, 탄산이온 등이 물의 끓는점보다 낮은 온도에서 암모니아, 이산화탄소 및 수증기로 배출되며 담수와 분리된다. 고체 중탄산암모늄은 36~60 °C에서 암모니아와 이산화탄소 기체로 분해되나, 수용액 상태에서는 암모늄과 탄산 등의 이온으로 바뀌므로 물과의 분리온도는 이보다 높다. 60 °C에서도 암모니아 기체의 용해도는 여전히 160 g/kg water로, 100 °C 근처가 되어야 물과 분리되어 담수를 생산할 수 있다. 이 분리공정에서의 에너지소비를 낮추기 위하여 막증류, 침전법, 잔류 암모니아 제거를 위한 후처리 공정 등이 제시되기도 하였으나, 현재로서는 모두 연구 단계에 있다[5,8,9]. 암모니아가 물에 쉽게 용해되고 이산화탄소가 암모니아수 용액에 쉽게 흡수되는 특성으로 인하여 물과의 분리온도가 높은 편이지만, 증발식 담수화에서처럼 물이 기화되기 위한 잠열은 필요하지 않다.

시스템의 연속운전 및 경제성향상을 위하여 발생한 기체는 회수되어 C의 유도용액 재생과정을 거쳐야 한다. 물에 쉽게 용해되는 특성은 C 공정에서 발생기체의 회수를 용이하게 하기도 하므로 중탄산암모늄 용액은 여전히 유력한 유도용액 후보로 주목을 받고 있다.

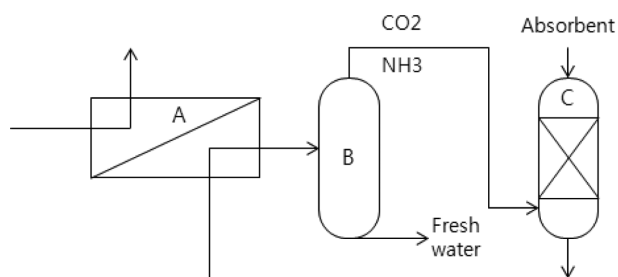


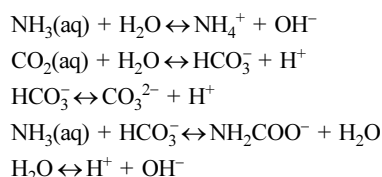
Fig. 1. Forward osmosis desalination system; A: membrane module, B: separation column, C: solution regeneration.

2-2. 정삼투식 담수를 위한 유도용액 회수공정

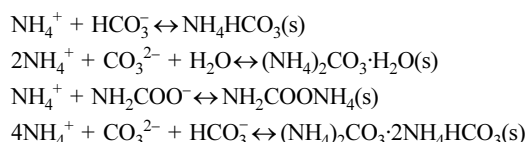
앞서 언급된 바와 같이, 암모니아와 이산화탄소 기체는 비교적 물에 잘 녹으므로 흡수탑을 이용한 회수과정이 제시되었다[9]. 흡수액으로는 물을 사용하는 것이 가장 흡수효과가 좋으나, 전체 시스템이 담수생산을 위한 것으로, 생산되는 물을 다시 사용하는 것은 바람직하지 않다. 물 대신 시스템에 존재하는 다른 용액을 이용할 수 있으며, 이에 대한 타당성 검토를 위하여 흡수성능 및 특성에 대한 확인이 필요하였다.

이산화탄소는 물에 대한 용해도가 암모니아에 비해 떨어지는 반면, 고농도 암모니아수에 대한 용해도가 높다. 이 때문에, 중탄산암모늄 용액 외에도 중탄산암모늄과 암모니아수의 혼합용액이 흡수액으로 더 유리하다는 의견이 제시되었는데[7], 미국 예일대의 특허에서도 유도용액의 농도를 중탄산암모늄의 최대 용해도 이상으로 높이기 위하여 이 혼합용액의 활용할 것을 제시한 바 있다[5].

중탄산암모늄 및 중탄산암모늄과 암모니아수의 혼합용액은 암모니아-이산화탄소-물의 평형반응[10]으로 이해될 수 있으며, 용액 내에 존재하는 이온 및 용존기체들은 다음의 평형반응식들을 따른다.



담수공정 조건에서의 주성분은 암모늄이온(NH_4^+)과 탄산이온(CO_3^{2-}), 중탄산이온(HCO_3^-)이며, 온도조건에 따라 다음의 고체염이 생성될 수 있다[11].



3. 실험장치 및 방법

정삼투 담수시스템의 분리공정에서 생성되는 암모니아와 이산화탄소 혼합기체의 반응 및 특성을 알아보기 위하여 실험실 규모 실험을 수행하였다. 물, 중탄산암모늄, 중탄산암모늄과 암모니아수의 혼합용액 각각에 혼합기체를 주입하며 흡수량 및 속도를 측정하는 실험을 수행하였다. 이러한 실험장치 및 방법은 고농도 암모니아수를 이용한 이산화탄소의 흡수량 측정 실험과 유사하나[10] 흡수시키고자 하는 기체종이 암모니아 및 이산화탄소의 2종이며, 두 기체가 비슷한 부피비율로 공존함에 따라 암모늄 염이 훨씬 더 잘 생성될 수 있다는 차이가 있다. 기체의 흡수량은 전도도계를 이용하여 용액의 농도로 측정하였다.

흡수반응기에는 기체 유량에 따라 2 L 또는 3 L의 흡수액을 넣고 항온조를 통과한 물을 이용하여 일정한 온도로 유지되도록 하였다. 기체가 주입되는 동안 흡수반응기의 용액에서 샘플을 채취하여 농도의 변화를 관찰하였다. 용액에 따라 측정농도 범위가 넓어 샘플 용액은 1:4로 물에 희석하여 농도를 측정하였고, 추후 보정하였다. 온도에 따라 측정되는 농도의 값에 차이가 있으므로 측정온도는 23~25 °C 범위 내에서 유지되도록 하였다.

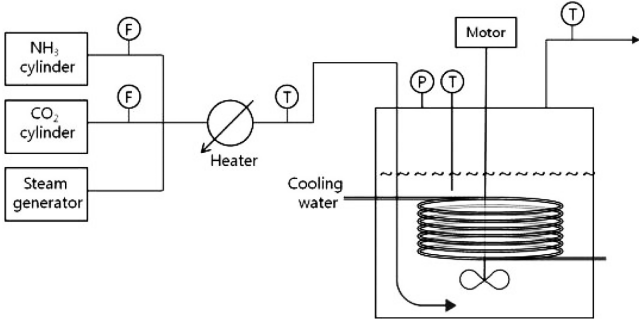


Fig. 2. Experimental setup.

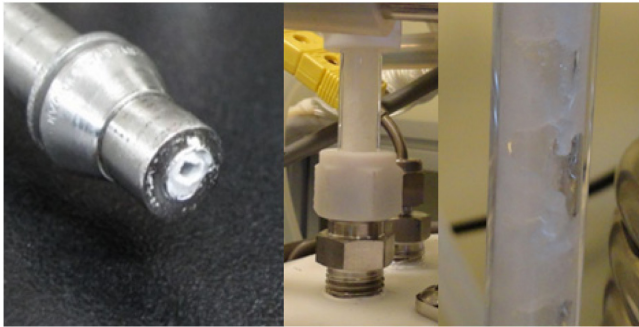


Fig. 3. Flowlines blocked by ammonium salts.

암모니아와 이산화탄소의 혼합기체가 흐르는 배관에는 히팅테이프를 감아 40~60 °C로 가열하도록 하였다. 이 배관을 통과하며 상온에서 30~40 °C로 승온된 기체를 흡수반응기에 주입하였다. 혼합기체를 가열하는 이유는 그 이하의 온도에서 수분이 충분히 공급되지 않으면 Fig. 3과 같이 고체 상태의 암모늄염이 쉽게 생성되어 배관을 단시간에 막아버리기 때문이다. 정삼투 담수공정에서도 담수생산을 위한 유도용액 분리공정에서 생성된 기체의 온도는 배열 회수를 거친 후에도 상온까지는 떨어지지 않으므로, 실제 공정에서도 30~40 °C로 유지된다고 볼 수 있다. 배관 내에 암모늄염이 소량 생성된 경우에는 증기발생기에서 발생한 증기를 주입하여 생성된 염을 제거하는 것이 가능하였다. 생성된 염은 물에 잘 녹는 수용성이었으며, 따라서 탄산암모늄 또는 중탄산암모늄으로 구성된 것을 알 수 있다.

최대 흡수가능 농도를 알아보기 위하여 중탄산암모늄 3 M 용액 3 L에 암모니아와 이산화탄소 기체를 각각 5 L/min씩 주입하는 흡수 실험을 수행하였다. 1,000 rpm의 교반기를 이용하여 3 M의 용액 2 L를 만드는 데 1시간 정도 시간이 소요되었다.

4. 결과 및 고찰

3 L의 흡수액에 각 1 L/min의 암모니아와 이산화탄소 기체를 혼합하여 주입하였을 때, 흡수액 농도는 Fig. 4~5에서 볼 수 있듯이 용액의 선정에 따라 큰 차이가 없었다. 기체의 유량이 적은 경우, 절대적인 흡수량이 적어 용액에 따른 차이의 분별이 어려울 수 있으므로, 5 L/min을 2 L 흡수액에 주입하는 실험을 추가로 수행하였다. 예상대로 5 L/min의 기체를 주입하였을 때에는 Fig. 6에서 보인 바와 같이 용액의 농도에 따라 흡수량에 차이가 있었다.

Fig. 7~8에서는 물을 흡수액으로 사용할 때를 기준으로 두고, 이에 비해 각 용액의 흡수능이 달라지는 정도를 계산하였다. Fig. 7

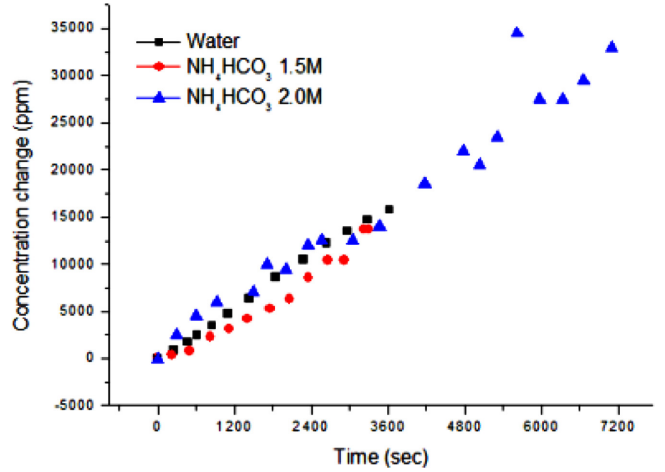


Fig. 4. Concentration change by gas mixture absorbed in water, 1.5 M NH₄HCO₃, and 2.0 M NH₄HCO₃ solutions.

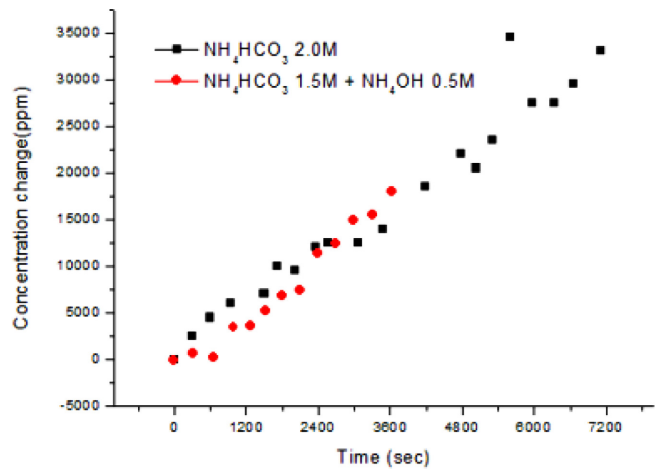


Fig. 5. Concentration change by gas mixture absorbed in 2.0 M NH₄HCO₃ solutions and 1.5 M NH₄HCO₃ mixed with 0.5 M NH₄OH.

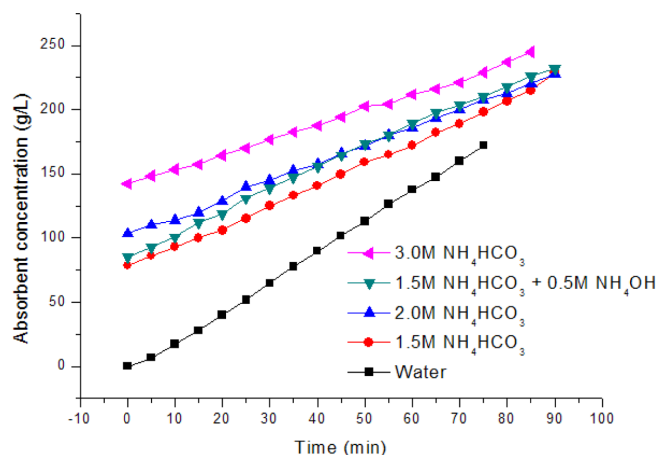


Fig. 6. Concentration change by gas mixture absorbed in water, 1.5 M, 2.0 M NH₄HCO₃, and 1.5 M NH₄HCO₃ mixed with 0.5 M NH₄OH.

은 각 시점에서 용액 농도를, 물을 흡수액으로 이용하였을 때의 농도로 나누어 표시한 것으로, 시간이 갈수록 흡수액의 농도가 포화되어 1시간 30분 정도의 시간 후에는 230 g/L 근처의 비슷한 농도값을

4. 결 론

중탄산암모늄을 유도용액으로 이용하는 정삼투식 담수 공정에서, 중탄산암모늄이 분해되어 생성되는 암모니아와 이산화탄소가 물, 중탄산암모늄 용액, 중탄산암모늄과 암모니아수의 혼합용액에 각각 흡수되는 정도를 실험적으로 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 정삼투식 담수 공정에서 유도용액으로 사용되는 중탄산암모늄 용액을 분리된 암모니아와 이산화탄소의 재농축에 이용할 수 있으며, 농도에 따라 상온에서 물에 비해 50~70%의 흡수성능을 보인다.

(2) 용액의 시작 농도에 관계없이 일정 시간 이후에는 비슷한 농도 값으로 수렴하였으며, 이후의 농도에서는 고체 암모늄염의 생성이 진행되기 시작한다.

(3) 중탄산암모늄과 암모니아수의 혼합용액은 초기에 중탄산암모늄 용액보다 흡수성능이 좋으나 시간이 지날수록 이산화탄소가 농도가 포화되면서 중탄산암모늄 용액과 비슷한 성능을 보인다.

이와 같이 유도용질의 흡수를 위하여 선정 가능한 용액들의 성능을 평가하여 이를 흡수액 선정에 반영하였다. 그러나 연속공정의 설계를 위해서는 흡수되지 않고 배출되어 손실되는 암모니아와 이산화탄소 기체를 궁극적으로 없애거나 최소화하여야 한다. 유도용질의 손실이 없는 공정은, 평형반응을 가정한 시뮬레이션 상으로는 달성 가능하나, 실제 공정에서도 구현이 가능한지, 어떠한 운전조건에서 가능할지에 대한 성능실험이 추가적으로 필요하며, 이에 대한 연구가 진행되고 있다.

감 사

이 연구는 지식경제부 플랜트엔지니어링원천기술개발사업(10034709, 한국산업기술평가관리원)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Marinas, B. J. and Mayes, A. M., "Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades," *Science*, **452**, 301-310 (2008).
- Tribus, M. and Pezier, J. P., "Concerning the Economic Value of Experimentation in the Design of Desalting Plants," *Desalination*, **8**, 311-349(1970).
- Kravath, R. E. and Davis, J. A., "Desalination of Sea Water by Direct Osmosis," *Desalination*, **16**, 151-155(1975).
- Dhaliwal, B. S., Snyder, J. P. and Baker, R. A., "Distillation of Ammonia from Water and Wastewater," *J. WPCF*, **57**, 10361039 (1985).
- McGinnis, R., "Osmotic Desalination Process," WO02-060825 A2 (2002).
- McCutcheon, J. R., McGinnis, R. L. and Elimelech, M., "A novel Ammonia-carbon Dioxide Forward (direct) Osmosis Desalination Process," *Desalination*, **174**, 1-11(2005).
- Kim, T., Kim, Y., Yun, C., Jang, H., Kim, W. and Park, S., "Systematic Approach for Draw Solute Selection and Optimal System Design for Forward Osmosis Desalination," *Desalination*, **284**, 253-260 (2012).

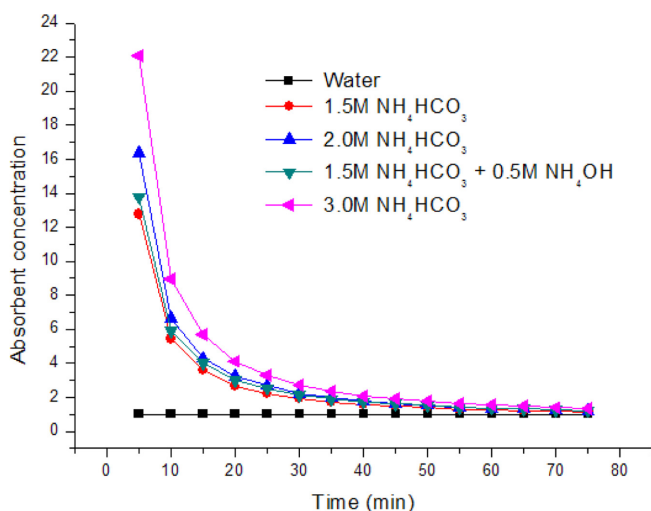


Fig. 7. Concentration of absorbent solutions divided by absorbent water concentration.

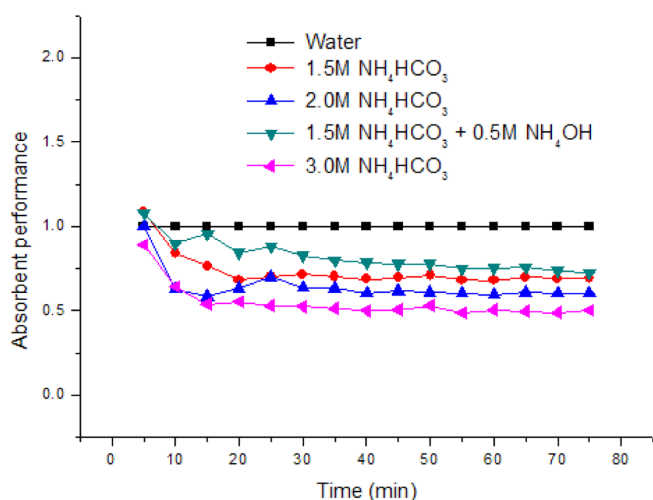


Fig. 8. Performance of absorbent solutions expressed by ratio to absorption performance of water.

가진다. 배관 가열 등의 열생성 방지 조치에도 불구하고, 대부분의 실험에서 이 시간 이후에는 배관이나 흡수반응기 내부의 용액면 상부 벽면에 고체염의 생성이 시작되었다. Fig. 8은 최대 흡수성능을 가지는 물에 비해 후보 용액들이 농도에 따라 50~70%의 흡수 성능을 가지는 것을 보여주고 있다. 1.5 M 용액을 사용하였을 때 70%, 2 M 용액에서 60%, 3 M 용액에서 50% 정도의 성능을 보인다.

Fig. 8에서는, 1.5 M 중탄산암모늄과 0.5 M 암모니아수의 혼합 용액을 이용하였을 때, 1.5 M 중탄산암모늄 용액보다 흡수 성능이 높은 것을 볼 수 있다. 그러나 시간이 지날수록 1.5 M 중탄산암모늄의 수준으로 다시 떨어지는 경향을 보인다. 이는 과량의 암모니아로 인해 초기에는 이산화탄소가 1.5 M 용액에서보다 더 많이 흡수되다가, 점점 암모니아에 비하여 이산화탄소의 농도가 높아지면서 중탄산암모늄 용액에 가까워져 성능이 비슷해지는 것으로 판단된다. 온도 변화에 따른 실험은 수행하지 않았으나, 일반적으로 온도상승에 따라 기체에 대한 흡수성능은 떨어지므로 상온 실험의 결과보다 낮은 농도를 보일 것이다.

8. Lee, S. J., Kim, T. J., Choi, Y. E. and Koo, J. W., "Forward Osmotic Desalination Device Using Membrane Distillation Method," WO2011-136572 A2(2011).
9. Kirts, R. E., "Method and Apparatus for Producing Potable Water from Seawater Using Forward Osmosis," US 2009/0308727 A1 (2009).
10. Darde, V., van Well, W. J. M., Stenby, E. H. and Thomsen, K., "Modeling of Carbon Dioxide Absorption by Aquous Ammonia Solution Using the Extended UNIQUAC Model," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 12663-12674(2010).
11. Resnik, K. P., Yeh, J. T. and Pennline, H. W., "Aqua Ammonia Process for Simultaneous Removal of CO₂, SO₂, and NO_x," *Int. J. Environ. Tech. and Manag.*, **4**, 1/2(2004).