



# 해수담수화 공정을 위한 가스하이드레이트-역삼투 공정의 에너지 소모량 평가

## Evaluation of energy consumption of gas hydrate and reverse osmosis hybrid system for seawater desalination

유현욱<sup>1</sup>·김민석<sup>1</sup>·임준혁<sup>2</sup>·김종하<sup>3</sup>·이주동<sup>3</sup>·김수한<sup>1\*</sup>

Hyunwook Ryu<sup>1</sup>·Minseok Kim<sup>1</sup>·Jun-Heok Lim<sup>2</sup>·Joung Ha Kim<sup>3</sup>·Ju Dong Lee<sup>3</sup>·Suhan Kim<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>부경대학교 토목공학과, <sup>2</sup>부경대학교 화학공학과, <sup>3</sup>한국생산기술연구원

<sup>1</sup>Department of civil engineering, Pukyong National University

<sup>2</sup>Department of chemical engineering, Pukyong National University

<sup>3</sup>Korea Institute of Industrial Technology

### ABSTRACT

Gas hydrate desalination process is based on a liquid to solid (Gas Hydrate, GH) phase change followed by a physical process to separate the GH from the remaining salty water. The GH based desalination process show 60.5-90% of salt rejection, post treatment like reverse osmosis (RO) process is needed to finally meet the product water quality. In this study, the energy consumption of the GH and RO hybrid system was investigated. The energy consumption of the GH process is based on the cooling and heating of seawater and the heat of GH formation reaction while RO energy consumption is calculated using the product of pressure and flow rate of high pressure pumps used in the process. The relation between minimum energy consumption of RO process and RO recovery depending on GH salt rejection, and (2) energy consumption of electric based GH process can be calculated from the simulation. As a result, energy consumption of GH-RO hybrid system and conventional seawater RO process (with/without energy recovery device) is compared. Since the energy consumption of GH process is too high, other solution used seawater heat and heat exchanger instead of electric energy is suggested.

**Key words:** energy consumption, gas hydrate, reverse osmosis, hybrid system, seawater desalination

**주제어:** 소요 에너지량, 가스하이드레이트, 역삼투, 융합공정, 해수담수화

## 1. 서 론

전 세계적으로 물 부족 문제가 심각해짐에 따라 수 자원 확보를 위한 다양한 방식의 해수담수화 공정이 개발되었다. 해수담수화를 위한 대표적인 공정으로는 다단 플래시 증발법(Multi-stage flash distillation, MSF), 다중효용법(Multi-effect distillation, MED)과 같은 증발

법과 역삼투법(Reverse osmosis, RO)과 같은 막 분리법으로 분류가능하다. 위 공정들은 상용화 공정에 이용되고 있을 만큼 해수담수화 능력이 우수하지만, RO의 경우 최소 에너지 소모량이 3-5 kWh/m<sup>3</sup> (1 m<sup>3</sup> 담수생산량 대비 전력 소모량)로 현재 기술적 한계에 직면한 상태이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존의 기술개선과 동시에 에너지 소모량 절감을 위해 끊임없는 연구개발이 진행되고 있다(Kim et al., 2009; Kalogirou, 2005; Khawaji et al., 2008).

Received 3 July 2016, revised 11 August 2016, accepted 13 August 2016

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

pp. 361-367

pp. 369-379

pp. 381-389

pp. 391-399

pp. 401-408

pp. 409-415

pp. 417-425

pp. 427-440

pp. 441-447

pp. 449-457

pp. 459-469

새로운 담수화 공정 중 정삼투(Forward osmosis, FO), 막 증발법(Membrane distillation, MD)은 에너지 소모량 문제를 해결해 줄 수 있을 것이라 기대되는 만큼 랩 스케일 실험 및 파일럿 테스트가 한창 진행되고 있는 중이다(Cath et al., 2006; Khayet and Matsuura, 2011). 가스하이드레이트(Gas hydrate, GH) 형성원리를 이용한 해수담수화 기술은 전처리 없이 단일공정으로 CO<sub>2</sub>와 R141b 가스를 이용하였을 때 용존된 이온의 제거 효율이 각각 72-80% (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, B<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>), 59-70% (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)로 나타나 기존의 담수화 공정들의 대안이 될 수 있는 기술로 고려되고 있다(Park et al., 2011; Karamoddin and Varaminian, 2014).

본 연구는 앞서 소개한 새로운 담수화 공정 중 다소 생소할 수 있는 GH 담수화 기술을 소개하고자 한다. GH는 물분자로 이루어진 격자 내에 객체가 되는 저분자 가스가 포집되어 형성되는 외관상 얼음과 유사한 고체상의 물질로써 저온, 고압조건에서 형성된다. GH 형성에는 순수한 물 분자와 객체 분자만이 반응에 관여하므로, 해수를 이용할 경우에도 순수 물 분자와 객체가스만으로 GH가 형성되게 되고 이후 탈수 공정을 거친 뒤 상온, 저압조건에서 해리되어 담수와 가스로 분리되게 된다. 이렇게 GH 형성과 해리과정에서 자연스럽게 염 성분을 제거시키는 것이 GH를 이용한 해수담수화의 기본 메커니즘이라 할 수 있다. 해당 공정은 객체가스의 종류에 따라 GH 형성 압력과 온도조건이 달라진다. 따라서, 상온, 상압에 가까운 온도와 압력조건에서 빠른 속도로 많은 양의 GH를 형성할 수 있는 객체가스를 선택하는 것이 기술의 핵심이라 할 수 있다(Park et al., 2011).

문헌조사에 따르면 해수조건에서 GH 공정의 염 제거율은 최소 60.5%에서 GH 세척 및 원심분리 등을 통해 최대 93%의 제거율을 보이고 있다. 탈수공정을 거치더라도 염분 농축액이 완전히 씻긴 순수 GH를 얻는 것은 쉽지 않기 때문에 세척 등의 후처리를 통해 염 제거율을 상승시킨 것이다(Park et al., 2011; Kang et al., 2014; Han et al., 2014). 해당 연구에서는 GH 공정의 후처리로 해수담수화 공정의 50% 이상을 점유하고 있는 RO 공정과 연계하여 부족한 염 제거율을 보완하고자 하였다. 그리고, 공정의 단위 생산 당 에너지 소모량은 해수의 온도, 객체가스 선택에 따른 GH 형성온도 및 압력조건에 따라 1.58-47.9 kWh/m<sup>3</sup>으로 다양하게 조사되었다(Youssef et al., 2014;

Javanmardi and Moshfeghian, 2003).

본 연구는 새롭게 제시된 GH-RO 융합공정이 기존의 RO 해수담수화 공정과 비교해 경제성을 가질 수 있는지에 대한 의문점을 시작으로 연구되었다. 먼저, (1) GH 공정의 염 제거율을 문헌조사에 따른 수치로 가정 후 RO 시뮬레이션을 실시하여 RO 에너지가 최소가 되는 최적 RO 회수율을 파악하였다. 그리고 (2) GH 공정의 핵심이라 할 수 있는 제조, 탈수, 해리 공정을 중심으로 GH 담수화 공정만의 단위 생산 당 전력 에너지량을 직접 산정하여 최적 회수율 조건에서 최종 GH-RO 공정의 소요 에너지량을 파악하였다. 결과를 통해 본 융합공정이 기존의 단독 SWRO 공정과 비교해 충분히 경쟁할만한 공정인지 확인해보았다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 역삼투 공정의 최적 회수율 파악

#### 2.1.1 산정방법

Lee et al.(2016)은 최적 RO 회수율을 파악하기 위해 3가지 단계로 나누어 실시하였다. 차례대로 (1) GH-RO 융합공정의 Mass balance 파악, (2) 후단 RO 공정의 원수수질(GH 공정의 생산수 수질) 예측, (3) 예측된 수질조건과 GH 염 제거율, RO 공정의 회수율 등 다양한 설계조건을 기반으로 Toray Chemical Korea의 상용 RO 설계 소프트웨어인 CSM Pro를 통해 시뮬레이션 실시로 정리할 수 있다. 본 연구에서는 추가적으로 Dow Chemical의 ROSA, Hydranautics (Nitto)의 IMSDesign 2015 소프트웨어를 통해 Lee et al.(2016)의 결과 데이터를 한번 더 검증하였다.

#### 2.1.2 Mass balance

Fig. 1에는 GH-RO 융합공정의 mass balance 모식도를 나타내었다. 해당 공정의 총 회수율을 높이기 위해서는 후단 RO의 농축수가 GH 공정의 원수 측으로 회수되어야 한다(Lee et al., 2016).

GH 공정 생산수의 총용존고형물(Total Dissolved Solid, TDS) 농도인  $C_{p,GH}$ 는 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$C_{p,GH} = (1 - R_{GH}) C_{f,GH} \quad (1)$$

$R_{GH}$ 는 GH 공정의 염 제거율,  $C_{f,GH}$ 는 GH 공정 원수의

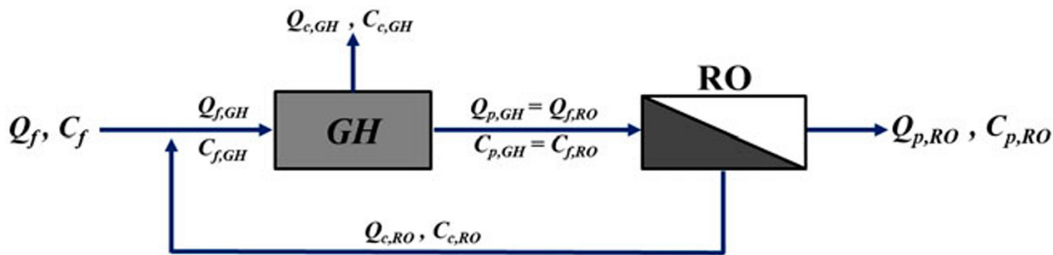


Fig. 1. The mass balance of gas hydrate-reverse osmosis hybrid system

TDS 농도를 의미한다. RO 공정 농축수의 TDS 농도인  $C_{c,RO}$ 는  $R_{GH}$ 와 RO 회수율인  $r_{RO}$ 를 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_{c,RO} = \frac{C_{p,GH}}{1-r_{RO}} = \left( \frac{1-R_{GH}}{1-r_{RO}} \right) C_{f,GH} \quad (2)$$

여기서, 회수되는 RO 농축수와 유입해수의 혼합과정에서 다음과 같은 전개가 가능하다.

$$(Q_f + Q_{c,RO}) C_{f,GH} = Q_f C_f + Q_{c,RO} C_{c,RO} \quad (3)$$

$Q_f$ 와  $C_f$ 는 유입해수의 유량 및 TDS 농도를,  $Q_{c,RO}$ 는 RO 농축수의 유량을 의미한다. 위 식 (1)-(3)까지의 과정을 통해  $C_{f,GH}$ 와  $Q_{c,RO}$ 를 식 (4)와 (5) 같이 표현할 수 있다.

$$C_{f,GH} = \frac{C_f Q_f}{Q_f + Q_{c,RO} \left( \frac{R_{GH} - r_{RO}}{1 - r_{RO}} \right)} \quad (4)$$

$$Q_{c,RO} = \frac{1}{r_{RO}} Q_{p,RO} - Q_{p,RO} = \left( \frac{1}{r_{RO}} - 1 \right) Q_{p,RO} \quad (5)$$

$r_{GH}$ 는 GH 공정의 회수율을 의미한다. 여기서 공정의 최종 mass balance를 고려하여 식 (6)과 같은 식을 도출할 수 있다.

$$Q_f = \left[ 1 + \frac{1}{r_{RO}} \left( \frac{1}{r_{GH}} - 1 \right) \right] Q_{p,RO} \quad (6)$$

$Q_{p,RO}$ 는 최종 생산수,  $Q_{c,GH}$ 는 GH 공정의 농축수 유량,  $Q_{f,GH}$ 와  $Q_{p,GH}$ 는 GH 원수와 생산수 유량을 각각 의미한다(Lee et al., 2016).

### 2.1.3 역삼투 공정의 원수수질

먼저 유입해수( $C_f$ )의 이온종류는 DOW Chemical의

Filmtec RO membrane technical manual을 참조하여 RO 설계에 중요하다고 판단되는 이온들을 선택하였다. 이때,  $C_{f,GH}$ 는  $C_{f,GH}$ 와  $C_f$ 의 비율( $C_{f,GH}/C_f$ )을  $C_f$ 에 적용하여 계산하였다(Lee et al., 2016).

GH 공정의 염 제거율은 사전 문헌조사를 통해 찾은 제거율 범위를 참조하여 임의로 78%, 84%, 90% 3가지 경우로 선정하였다. 여기서, Park et al.(2011)의 연구결과를 참조하여 제거율이 78% 일 때  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ 이온들의 제거율을 80.4, 78.7, 76.6, 73.3, 72.0%로 적용한 후 진행하였다(위 특정이온 외 나머지는 78% 적용). Fig. 1은 위 내용을 바탕으로 설계에 쓰인 각 이온들의 초기농도와 제거율을 정리하였다.

Table 1. The ion concentration of seawater( $C_f$ ) and removal rate by gas hydrate system( $R_{GH}$ )

Ion	$C_f$ (mg/l)	$R_{GH}$ (%)		
		78	84	90
Ca	410	72.0	77.5	83.1
Mg	1,310	76.6	82.5	88.4
Na	10,900	78.7	84.8	90.8
K	390	80.4	86.6	92.8
Ba	0.05	78.0	84.0	90.0
Sr	13.0	78.0	84.0	90.0
Fe	0.02	76.6	82.5	88.4
Mn	0.01	78.0	84.0	90.0
Si	4.0	73.3	78.9	84.6
Cl	19,700	78.0	84.0	90.0
SO <sub>4</sub>	2,740	78.0	84.0	90.0
F	1.4	78.0	84.0	90.0
Br	65.0	78.0	84.0	90.0
NO <sub>3</sub>	0.7	78.0	84.0	90.0
HCO <sub>3</sub>	152	78.0	84.0	90.0
B	5.0	73.3	78.9	84.6
TDS	35,691	78.0	84.0	90.0

pp. 361-367

pp. 369-379

pp. 381-389

pp. 391-399

pp. 401-408

pp. 409-415

pp. 417-425

pp. 427-440

pp. 441-447

pp. 449-457

pp. 459-469

### 2.1.4 시뮬레이션

앞서 언급하였던 상용 RO 설계 소프트웨어들의 입력 값은 RO 공정의 원수수질, 사용되는 RO 막 모델명, 압력 베셀에 들어가는 모듈 수, 압력 베셀의 배열, 목표 생산수량, 회수율 등이 있다(Kim and Lim, 2013). 본 연구에서 RO 공정의 회수율은 전처리인 GH 공정이 78-90%의 염제거율을 가지고 있다는 연구결과에 따라 50-90% 범위로 적용, 최종 생산수량은 대용량 상용화 시설의 용량 범위인 5,000 m<sup>3</sup>/day, 생산수 플럭스 17 LMH, 온도 10℃, GH 공정의 회수율은 50%로 가정하여 실시하였다. 이때, 막 종류 및 배열, 원수수질 정보는 GH 염제거율과 RO 회수율 조건에 따라 변하므로 상황에 맞게 입력하였다. Table. 2에는 시뮬레이션에 사용된 막의 종류와 사양을 나타내었다. 추가 검증을 위해 실시한 ROSA와 IMSDesign 2015 시뮬레이션에서는 Lee et al.(2016)이 사용한 Toray Chemical 막과 최대한 동일한 사양의 막을 선택하여 진행하였다.

시뮬레이션 결과를 통해 얻을 수 있는 데이터는 최종 생산수 수질과 원수압력이다. 여기서, 생산수의 TDS와 보론 농도는 먹는물 수질기준에 맞추어 500 mg/l와 1 mg/l 이하가 되게 각각 조정하였다. 그리고 얻어진 원수압력은 식 (7)을 이용하여 RO의 단위 생산 당 소요 전력 에너지로 산정할 수 있다(Park et al., 2015).

$$E_{RO}(kWh/ton) = \frac{Q_{HP}P_{HP} + \sum_{n=1}^n Q_{BPn}P_{BPn}}{36\eta Q_{p,RO}} \quad (7)$$

$Q_{HP}$ ,  $P_{HP}$ ,  $Q_{BP}$ ,  $P_{BP}$ 는 각각 고압펌프(High Pressure Pump)와 부스터 펌프(Booster Pump)의 송출유량(m<sup>3</sup>/day) 및 압력(bar)를 의미하고,  $\eta$ 는 펌프의 효율(%)을 의미한다.(본 연구에서는 70%로 가정)

**Table 2.** Selected membrane type and instruction in this simulation

RO	Toray chemical (CSM Pro)	Dow chemical (ROSA)	Nitto (IMSDesign2015)
<b>BWRO</b>	<b>RE8040-BN</b>	<b>BW30-365</b>	<b>CPA2</b>
Permeate flow rate	36.0 m <sup>3</sup> /d	36.0 m <sup>3</sup> /d	37.9 m <sup>3</sup> /d
Nominal salt rejection	99.7 %	99.5 %	99.7 %
Effective membrane area	33.9 m <sup>2</sup>	34 m <sup>2</sup>	33.9 m <sup>2</sup>
<b>SWRO</b>	<b>RE8040-SHN</b>	<b>SW30HR-380</b>	<b>SWC4B-LD</b>
Permeate flow rate	22.7 m <sup>3</sup> /d	23.0 m <sup>3</sup> /d	24.6 m <sup>3</sup> /d
Nominal salt rejection	99.75 %	99.7 %	99.8 %
Effective membrane area	34.4 m <sup>2</sup>	35 m <sup>2</sup>	37.1 m <sup>2</sup>

## 2.2 가스하이드레이트 공정의 소요 에너지량

### 2.2.1 산정방법

GH의 주요 단위공정이라 판단되는 GH 생성, 탈수, 해리 공정, GH 형성속도 향상을 위한 분산펌프 그리고 생성된 GH 운반하기 위한 이송펌프들을 기반으로 에너지를 산정하였다. 산정된 에너지는 열에너지와 동력 에너지로 분류하였으며, 열에너지는 GH 생성 및 해리에 필요한 냉각과 가열 에너지원, 동력 에너지는 펌프, 벨트프레스 형식 탈수기, 재기화 장치 등의 에너지이다. 계산에는 GH-RO 융합공정의 설계유량 및 제원을 참고하였고, 객체가스로는 다른 가스 대비 비교적 상온, 상압에서 GH 형성이 가능한 R134a 가스를 이용하였다(Makino et al., 2010).

### 2.2.2 열에너지

GH 생성은 발열반응이고 해리는 흡열반응이기 때문에(Nam et al., 2008) 생성열과 해리열 즉, 반응열만큼의 냉각 및 가열 등 전기적인 에너지가 필요하다. 반응열은 R134a 객체가스를 이용해 GH를 생성할 때 가스분자와 물 분자의 반응비율과 분자량, 엔탈피(Enthalpy)값을 바탕으로 GH의 단위 생산수 당 반응열(kcal/m<sup>3</sup>)로 계산하였다. 여기서 생성과 해리 시의 엔탈피는 같다고 가정하였다. 그리고 비교적 높은 유입 해수 온도를 GH 생성온도까지 낮춰주기 위한 냉각과 탈수 이후 해리시키기 위한 가열이 추가적으로 고려되어야 한다. 이는 식 (8)로 계산가능하다.

$$E_{cooling,heating}(kWh/m^3) = \frac{cm\Delta T}{860Q_{p,GH}} \quad (8)$$

$c$ 는 해수의 비열(kcal/g℃),  $m$ 은 설계유량을 바탕으로



로 한 단위공정에 소요되는 물의 양(kg),  $\Delta T$ 는 공정 전 후의 온도변화(°C)를 의미하며, kcal와 kWh 간의 단위환산을 위해 860을 나누어 주었다.

### 2.2.3 동력 에너지

분산펌프 및 이송펌프의 에너지 소모량은 식 (9)를 통해 계산하였다.

$$E_{Pump} (kWh/ton) = \frac{QP}{36\eta Q_{p,RO}} \quad (9)$$

식 (9)과 마찬가지로  $Q$ 와  $P$ 는 펌프들의 송출유량 ( $m^3/day$ )과 압력(bar)을,  $\eta$ 는 펌프의 효율(%)을 의미한다. 마찬가지로 효율은 70%로 가정하였다. 여기서, 재기화 장치의 경우 가열해주는 열에너지를 제외한 주요 전력원은 펌프라 판단되어 위와 같은 방식으로 계

산되었다. Table 3에는 업체별 벨트프레스 형식 탈수기의 제원을 정리하여 나타내었다. 이 정보와 GH 설계유량을 이용하여 소요 에너지가 계산될 것이다.

**Table 3.** The information of belt press dehydrator by manufacturer

	Capacity ( $m^3/hr$ )	Capacity Average ( $m^3/hr$ )	Power (kW)
D 사	0.5-3.5	2.0	0.4
	1.5-5.0	3.25	0.4
	3.0-7.0	5.0	0.75
Y 사	0.5-3.5	2.0	0.4
	1.5-4.5	3.0	0.4
	3.0-6.5	4.75	0.75
J 사	0.5-3.5	1.75	0.4
	1.5-4.5	3.0	0.4
	4.0-7.5	5.75	0.75

**Table 4.** Summary of RO simulation results: Mass balance data

$r_{RO}$	$R_{GH}$	$C_{f,GH}$ (mg/l)	$C_{p,GH}$ (mg/l)	$C_{c,RO}$ (mg/l)	$Q_f$ ( $m^3/d$ )	$Q_{f,GH}$ ( $m^3/d$ )	$Q_{p,GH}$ ( $m^3/d$ )	$Q_{c,GH}$ ( $m^3/d$ )	$Q_{c,RO}$ ( $m^3/d$ )
0.50	0.78	30,080	6,617	13,235	15,000	20,000	10,000	10,000	5,000
	0.84	29,090	4,655	9,311					
	0.90	28,180	2,818	5,636					
0.55	0.78	31,083	6,838	15,196	14,090	18,181	9,090	9,090	4,090
	0.84	30,069	4,811	10,691					
	0.90	29,120	2,912	6,471					
0.60	0.78	32,086	7,058	17,647	13,333	16,666	8,333	8,333	3,333
	0.84	31,039	4,966	12,415					
	0.90	30,059	3,005	7,514					
0.65	0.78	33,088	7,279	20,798	12,692	15,384	7,692	7,692	2,692
	0.84	32,009	5,121	14,633					
	0.90	30,998	3,099	8,856					
0.70	0.78	34,091	7,500	25,000	12,142	14,285	7,142	7,142	2,142
	0.84	32,979	5,276	17,589					
	0.90	31,938	3,193	10,646					
0.75	0.78	35,094	7,720	30,882	11,666	13,333	6,666	6,666	1,666
	0.84	33,949	5,431	21,727					
	0.90	32,877	3,287	13,151					
0.80	0.78	36,096	7,941	39,706	11,250	12,500	6,250	6,250	1,250
	0.84	34,919	5,587	27,935					
	0.90	33,817	3,381	16,908					
0.85	0.78	37,099	8,161	54,412	10,882	11,764	5,882	5,882	882
	0.84	35,889	5,742	38,282					
	0.90	34,756	3,475	23,170					
0.90	0.78	38,102	8,382	83,824	10,555	11,111	5,555	5,555	555
	0.84	36,859	5,897	58,975					
	0.90	35,695	3,569	35,695					

pp. 361-367  
pp. 369-379  
pp. 381-389  
pp. 391-399  
pp. 401-408  
pp. 409-415  
pp. 417-425  
pp. 427-440  
pp. 441-447  
pp. 449-457  
pp. 459-469

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 시뮬레이션 결과

Table 4는 RO 시뮬레이션 결과를 통한 mass balance 데이터를 정리한 표이다. GH의 원수 TDS는 GH 염제 거울이 높을수록 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 RO 농축수와 유입해수가 혼합되어 GH 원수가 되고, GH 생산수가 곧 RO 원수이기 때문이다. RO 회수율이 증가할 때 농축수들(Fig. 1에서  $C_{f,GH}$ ,  $C_{p,GH}$ ,  $C_{c,RO}$ )의 농도가 증가하는 것은 회수율이 높을수록 더 농축된 염수가 GH 원수로 회수되기 때문이다. 고회수율이

가지는 단점이라 할 수 있지만, 원수유량( $Q_f$ ,  $Q_{f,GH}$ ,  $Q_{f,RO}$ )을 감소시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다.

Table 5는 3개 프로그램의 RO 시뮬레이션 결과를 통해 얻어진 최종 생산수 수질과 펌프의 압력 데이터들의 평균값을 정리하여 나타내었다. 각 소프트웨어 모두 비슷한 경향을 나타냈기 때문에 평균값으로 대표하였다. RO 회수율이 60% 이상일 때 single-stage 만으로는 설계가 불가능 하였으므로, multi-stage로 설계하여 베셀을 분배하였다. 여기서 최종 생산수의 TDS 및 보론 농도를 맞추기 위해 BWRO 막 뿐만 아니라 SWRO 막을 부분적으로 사용하였다. 펌프의 압력은

**Table 5.** Summary of RO simulation results: Averaged value of product water quality, pump pressure, PV array.

$\Gamma_{RO}$	$R_{GH}$	PV array <sup>a)</sup>	Product water quality		HP		BP1		BP2	
			TDS (mg/l)	Boron (mg/l)	$P_{HP}$ (bar)	$Q_{HP}$ (m <sup>3</sup> /d)	$P_{BP1}$ (bar)	$Q_{BP1}$ (m <sup>3</sup> /d)	$P_{BP2}$ (bar)	$Q_{BP2}$ (m <sup>3</sup> /d)
0.50	0.78	45:0:0	67.84	0.62	19.65	9999.65				
	0.84	45:0:0	47.48	0.47	17.34	9999.65				
	0.90	45:0:0	25.42	0.30	15.04	9999.65				
0.55	0.78	45:0:0	74.69	0.70	20.23	9090.58				
	0.84	45:0:0	51.56	0.50	17.56	9090.58				
	0.90	45:0:0	28.57	0.32	15.18	9090.58				
0.60	0.78	45:0:0	82.92	0.75	20.95	8333.02				
	0.84	45:0:0	57.10	0.53	18.03	8333.02				
	0.90	45:0:0	31.74	0.37	15.34	8333.02				
0.65	0.78	30:15:0	92.19	0.78	22.82	7692.03	1.00	3760.88		
	0.84	30:15:0	65.64	0.60	20.12	7692.03				
	0.90	45:0:0	35.33	0.40	15.62	7692.03				
0.70	0.78	30:15:0	93.83	0.82	19.93	7142.64	10.00	3937.34		
	0.84	30:15:0	71.73	0.64	20.44	7142.64				
	0.90	45:0:0	40.73	0.43	16.08	7142.64				
0.75	0.78	30:15:0	97.38	0.82	17.99	6666.46	17.00	3962.30		
	0.84	30:15:0	83.38	0.69	21.46	6666.46				
	0.90	30:15:0	46.40	0.45	17.54	6666.46				
0.80	0.78	25:15:5	88.66	0.73	29.67	6249.78	8.00	2058.75		
	0.84	30:15:0	100.14	0.75	22.68	6249.78	1.00	2163.05		
	0.90	30:15:0	55.12	0.49	18.22	7249.78				
0.85	0.78	25:15:5	98.93	0.74	28.89	5882.18	17.67	1935.41	11.00	907.28
	0.84	21:13:11	128.27	0.80	23.33	5882.18	4.33	2729.07	5.33	1402.19
	0.90	28:12:5	64.94	0.55	16.76	5882.18	7.00	2563.75		
0.90	0.78	25:12:8	69.99	0.30	51.20	5555.39	7.33	1833.64	14.00	760.68
	0.84	23:14:8	75.11	0.56	25.83	5555.39	12.33	1810.97	14.00	923.59
	0.90	24:13:8	94.38	0.63	19.29	5555.39	5.00	2160.49	5.00	825.82

a) 45:0:0 (BWRO), 30:15:0 (BWRO:BWRO), 25:15:5 (BWRO:SWRO:SWRO), 25:12:8 (SWRO:SWRO:SWRO), 21:13:11 (BWRO:BWRO:BWRO), 23:14:8 (BWRO:SWRO:SWRO), 28:12:5 (BWRO:BWRO:BWRO), 24:13:8 (BWRO:BWRO:BWRO)

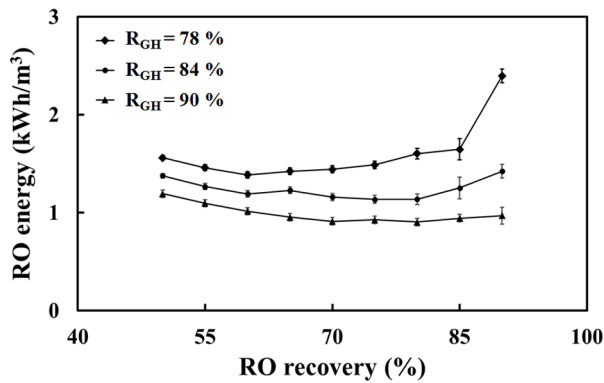


Fig. 2. Effect of RO recovery on RO energy consumption depending on rejection of gas hydrate system ( $R_{GH}$ )

RO 회수율은 증가하고 GH 염제거율은 감소함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 RO 원수와 농축수의 농도 증가로 삼투압이 커졌기 때문이다.

Fig. 2는 Table. 5의 RO 시뮬레이션 결과를 바탕으로 RO 회수율에 따른 RO 에너지를 GH 염제거율 별로 나타낸 것이다. 그래프에는 사용된 소프트웨어 종류에 따른 RO 소요 에너지의 표준편차를 구해 표시하였고, RO 에너지 경향이 크게 차이하지 않는 것을 확인하였다.

GH 염제거율에 따라 RO 에너지가 최소가 되는 최적 RO 회수율은 각각 60% ( $R_{GH}=78\%$ ), 75% ( $R_{GH}=84\%$ ), 80% ( $R_{GH}=90\%$ )였다. 다만, Toray의 CSM Pro 소프트웨어의 경우 GH 염제거율이 84% 일 때 근소한 차이

로 RO 회수율 80%에서 최소점을 나타내었다. 여기서 GH 염제거율 78% 조건에서 RO 회수율이 90%를 넘었을 때, RO 에너지가 증가하는 것은 1 mg/l로 설정해 둔 보론 농도를 맞추기 위한 것으로 판단된다. 정리하면 RO 최소 에너지는 GH 염제거율이 78%에서 90%로 증가함에 따라 1.35 kWh/m<sup>3</sup>에서 0.86 kWh/m<sup>3</sup> (CSM Pro), 1.43 kWh/m<sup>3</sup>에서 0.93 kWh/m<sup>3</sup> (ROSA), 1.38 kWh/m<sup>3</sup>에서 0.92 kWh/m<sup>3</sup> (IMSDesign 2015)로 감소하였다.

### 3.2 가스하이드레이트 공정의 소요 에너지량 산정 결과

Fig. 3.는 GH 공정의 모식도를 나타낸 것이다. 15°C 라 가정된 원수(해수)가 유입되면 객체가스에 따라 결정되는 GH 형성온도까지 낮춰주기 위해 냉각(Cooling)이 필요하게 된다. 여기서, 객체가스로 R134a가 사용되었기 때문에 형성조건은 온도 및 압력을 6°C, 3 bar로, 해리 조건으로는 14°C, 대기압으로 설정하였다 (Makino et al., 2010). 이 형성조건은 한국생산기술연구원에서 R134a 가스를 이용해 가스하이드레이트 형성 실험을 진행한 조건인 5°C, 3 bar와 유사한 것을 확인할 수 있다(Lee, 2015). 이후 반응기과 탈수공정을 거친 GH를 14°C까지 가열(Heating)하여 해리시키게 되고 최종적으로 객체가스와 담수(생산수)로 분리하여 얻을 수 있게 된다.

반응기와 해리 및 재기화 공정에는 냉각장치와 가

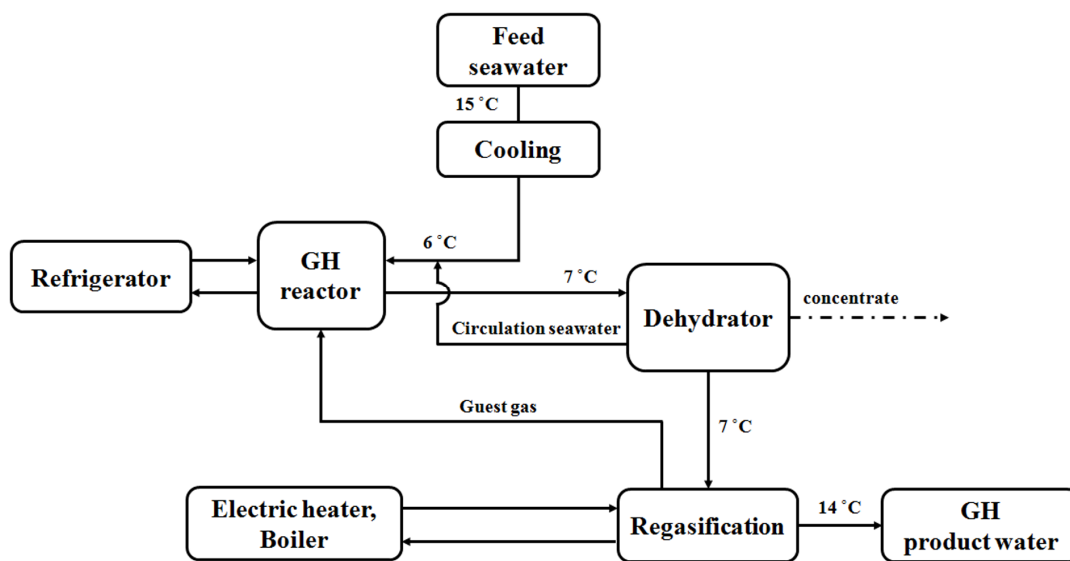


Fig. 3. Flow diagram of gas hydrate process when using electric energy

pp. 361-367

pp. 369-379

pp. 381-389

pp. 391-399

pp. 401-408

pp. 409-415

pp. 417-425

pp. 427-440

pp. 441-447

pp. 449-457

pp. 459-469

열장치가 동반되는 것을 볼 수 있다. 이는 GH 생성열과 해리열을 해결하기 위해 설치되었다. GH 생성과 해리 시에는 반응열(생성열 및 해리열)이 발생하게 되는데 원활한 GH 형성 및 해리를 위해서는 형성온도와 해리온도를 일정하게 유지시켜 주어야 한다. 그러므로 냉각과 가열이 반드시 필요하기에 별도의 전기 에너지원을 설치하였다. 반응열은 2.2.2절에서 설명한 방법을 기반으로 다음의 과정을 통해 산정되었다. R134a를 객체가스로 한 GH는 가스와 물의 비율이 1:17(Makino et al., 2010)로 형성되므로, GH의 분자량(g/mol)은 1개의 R134a 가스의 분자량과 17개의 물 분자량을 합한 408.03 g/mol이 된다. 여기서 GH와 물의 비율은 0.75로 얻을 수 있으므로 물 1 ton 당 GH는 1.33 ton 생성된다는 점을 알 수 있다(객체가스 0.33 ton 필요). 이때 객체가스의 몰 수는 질량과 분자량 값을 이용해 3,267.9 mol/ton으로 계산가능하다. R134a의 엔탈피 값은 142 kJ/mol (Makino et al., 2010)이므로, 단위 생산수 당 GH 반응열은 111,015 kcal/m<sup>3</sup>으로 도출되게 된다.

Table. 6은 Fig. 3 모식도에 대한 에너지 산정 결과를 나타낸 것이다. 살펴보면 열에너지가 압도적으로 높은 것을 볼 수 있고, 동력에너지는 전체 에너지에 큰 영향이 없는 것으로 보인다. 15°C로 유입되는 해수를 GH 생성온도인 6°C까지 냉각하는 전기에너지와 탈수 이후 7°C의 GH 슬러리를 해리온도인 14°C까지 가열시키는 전기에너지의 합이 이미 단독 SWRO 공정 대비 약 5배가 높다. 더욱이 GH 반응열이 상당히 크기 때문에 그에 따른 전기에너지 소요가 더해지면서 에너지량이 늘어나게 되는 것이다. 정리하면 GH 공정은 열에너지가 전부라 해도 과언이 아니기 때문

에 이를 해결하는 것이 곧 GH 공정의 경제성을 좌우하는 것이라 판단된다.

### 3.3 가스하이드레이트 공정의 에너지 절감 방안

앞서 3.3절에서 구한 GH 공정의 소요 에너지 산정량이 너무 높기 때문에 이를 해결할 방안이 필요하였다. 본 절에서는 열교환기를 통해 열원으로서 아주 우수하고 부존량이 무한하다고 볼 수 있는 표면해수와 심층수의 해수열(Kim et al., 2012)을 이용하여 에너지를 절감하는 방안을 제시해보았다.

Fig. 4는 열교환기와 해수열을 이용한 GH 공정의 모식도이다. 심층수의 연간 평균수온은 5°C 이하(Kim et al., 2012)이기 때문에 심층수를 원수로 하는 본 개념도에서는 GH 형성온도인 6°C까지 낮춰줄 냉각(Cooling)에너지를 고려하지 않아도 될 것이다. 또한, 반응기에서의 GH 생성열을 전기에너지 대신 열교환을 통한 심층수의 냉열로 대체하여 형성온도를 유지하게 된다. 같은 원리로 탈수 이후 7°C로 유입되는 하이드레이트 슬러리를 해리시키기 위해 14°C까지 가열(Heating)하는 에너지와 이때 발생하는 해리열을 표면해수열의 열 교환을 통해 대체할 수 있을 것이다. 본 공정의 개념이 동력 에너지 산정결과에 크게 영향을 주지 않기 때문에 Table. 6과 같지만, 열 교환 시 원활한 유체이동을 위한 이송펌프(Transfer pump, T.P)를 추가로 설치하였다.

제안된 공정은 기존에 사용량이 많았던 전기에너지를 부존량이 무한하다고 볼 수 있는 해양심층수 및 해수열로 대체하였기 때문에 에너지 측면에서 경제성을 가질 수 있을 것이다. 뿐만 아니라, 표층해수를 원

**Table 6.** Result of energy consumption of gas hydrate system: Electric energy

Unit process		Energy (kcal)	Energy consumption (kWh/m <sup>3</sup> )
Heat energy	Cooling	31,320	15.2
	Reaction heat	111,015	129.1
	Heating	21,840	10.6
	Dissociation heat	111,015	129.1
		Electric power (kW)	Energy consumption (kWh/m <sup>3</sup> )
Belt press dehydrator system		0.4	0.4
Separator system		1.1	0.2
Dispersion pump		-	0.2
Total energy consumption			284.7



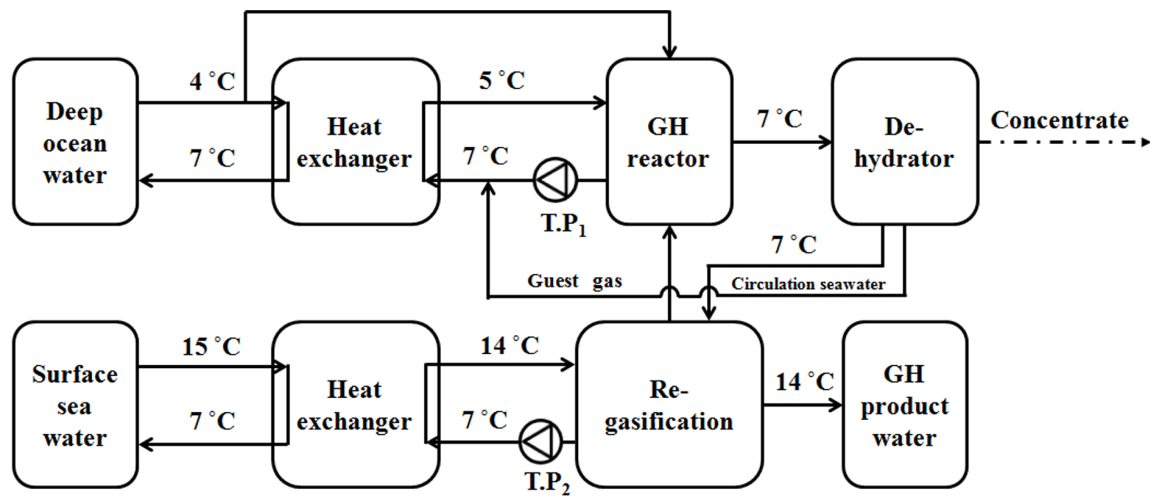


Fig. 4. Flow diagram of gas hydrate process adapting the energy saving method

Table 7. Result of energy consumption of gas hydrate system: Energy saving method

Unit process		Energy (kcal)	Energy consumption (kWh/m <sup>3</sup> )
Heat energy	Cooling	0	0
	Reaction heat	0	0
	Heating	0	0
	Dissociation heat	0	0
		Electric power (kW)	Energy consumption (kWh/m <sup>3</sup> )
Belt press dehydrator system		0.4	0.4
Separator system		1.1	0.2
Dispersion pump		-	0.2
Transfer pump 1		-	0.7
Transfer pump 2		-	0.3
Total energy consumption			1.8

수로 쓰는 단독 SWRO 공정과 비교해 파울링의 우려를 덜어줄 수 있을 것으로 예상된다.

Table. 7은 Fig. 4 모식도 개념을 바탕으로 산정된 GH 공정의 소요 에너지를 나타내었다. 앞서 언급한대로 열에너지는 해양심층수 및 표면해수열로 대체되었고, 열교환 시 원활한 유체이동을 위한 이송펌프 (Transfer pump, T.P)가 동력 에너지에 추가되었다. 산정결과, GH 공정의 최종 에너지는 1.8 kWh/m<sup>3</sup>으로 전기에너지를 이용하여 산정된 결과와 비교해 대폭 절감되는 것을 확인하였다.

### 3.4 융합공정의 최종 소요 에너지 평가

본 GH-RO 융합공정의 소요 에너지는 GH 공정에 전기에너지를 사용했을 경우와 해수열원을 사용했을 경우로 나누어 산정해보았다. 여기서 RO 회수율은

RO 소요 에너지가 최소가 되는 최적 회수율을 적용하였고, 이때의 소요 에너지는 각 소프트웨어 결과들이 거의 차이를 보이지 않았기 때문에 평균을 구해 사용하였다.

기존의 단독 SWRO 공정 소요 에너지는 2.1절에서 설명한 RO 시뮬레이션 내용과 동일하나 회수율은 50%로 가정하여 식(7)을 통해 계산되었고, 에너지 회수장치(Energy Recovery Device, ERD)를 사용한 SWRO 공정 에너지 계산에는 식 (10)이 사용되었다.

$$E_{ERD} (kWh/m^3) = \frac{\eta_{ERD} Q_{c,RO} P_{c,RO}}{36 Q_{p,RO}} \quad (10)$$

$Q_{c,RO}$ 는 RO 농축수 유량(m<sup>3</sup>/d),  $Q_{p,RO}$ 는 RO 생산수 유량(m<sup>3</sup>/d),  $P_{c,RO}$ 는 RO 농축수의 압력(bar),  $\eta_{ERD}$ 는 ERD의 효율(%)을 의미하며, 효율은 90%로 가정하였다.

pp. 361-367  
pp. 369-379  
pp. 381-389  
pp. 391-399  
pp. 401-408  
pp. 409-415  
pp. 417-425  
pp. 427-440  
pp. 441-447  
pp. 449-457  
pp. 459-469

먼저, 전기에너지를 사용할 경우, GH 염제거율 조건에 따라  $286.1 \text{ kWh/m}^3 (R_{GH}=78\%)$ ,  $285.9 \text{ kWh/m}^3 (R_{GH}=84\%)$ ,  $285.6 \text{ kWh/m}^3 (R_{GH}=90\%)$ 로 산정되어 상당히 높은 에너지량을 보였다. 하지만, 냉각과 가열에 쓰이는 전기에너지를 해수열원으로 대체할 경우,  $3.19 \text{ kWh/m}^3 (R_{GH}=78\%)$ ,  $2.93 \text{ kWh/m}^3 (R_{GH}=84\%)$ ,  $2.70 \text{ kWh/m}^3 (R_{GH}=90\%)$ 로 전자에 비해 대폭 절감할 수 있었다. 이는 단독 SWRO 공정의 에너지인  $4.56 \text{ kWh/m}^3$  뿐만 아니라 ERD를 사용한 SWRO 에너지량인  $2.74 \text{ kWh/m}^3$ 와 비교하여도 충분히 경쟁력을 가질 수 있는 에너지량이라 판단된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 해수담수화를 위한 가스하이드레이트-역삼투 융합공정이 기존의 SWRO 공정과 비교해 경제성을 가질 수 있는지 파악하기 위해 실시되었고, 총 소요 에너지량을 산정해봄으로써 이를 알아보았다.

가스하이드레이트 공정의 생산수 수질을 예측하였고 그를 기반으로 시뮬레이션을 실시하여 역삼투 공정의 에너지가 최소가 되는 최적 회수율을 선정하였다. 그 결과 가스하이드레이트 염제거율이 증가함에 따라 최적 회수율은 60%에서 80%로 증가하였고, 최소 역삼투 소요 에너지는  $1.39 \text{ kWh/m}^3$ 에서  $0.90 \text{ kWh/m}^3$ 로 감소하였다. 다음으로 가스하이드레이트 공정의 소요 에너지 산정 결과  $284.7 \text{ kWh/m}^3$ 라는 상당한 양의 결과를 얻어 기존의 SWRO 공정과 경제성을 논하기가 난해하였다. 하지만, 가장 큰 비중을 차지하던 냉각과 가열에 필요한 전기적인 에너지를 심층수와 표면 해수열원으로 대체하는 방안을 제시하여 소요 에너지량을  $1.8 \text{ kWh/m}^3$ 까지 현저하게 절감시킬 수 있었다.

최종적으로 본 융합공정의 총 소요 에너지량은 가스하이드레이트 염제거율에 따라  $2.70\text{-}3.19 \text{ kWh/m}^3$ 로, ERD가 장착된 SWRO 공정과 비교하여도 경제성에서 우위를 가질 수 있다고 판단되었다. 추 후 연구로 파일렛 플랜트 실험을 통한 가스하이드레이트 공정의 염제거율과 동시에 생산수의 수질을 파악하여 더 세밀한 경제성 평가가 필요할 것이고, 그를 기반으로 해수담수화 공정으로서의 본 융합공정의 경제성을 면밀하게 판단해 나가야 할 것이다.

## 사 사

본 연구는 2016년 국토해양부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원(가스하이드레이트 형성원리를 이용한 해수담수화 기반기술개발)을 받아 수행되었습니다.

## References

- Kalogirou, S.A. (2005). Seawater desalination using renewable energy sources, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 31, 242-281.
- Khawaji, A.D., Kutubkhanah, I.K., Wie, J.M. (2008). Advances in seawater desalination technologies, *Desalination*, 221, 47-69.
- Kim, S., Cho, D., Lee, M.S., Oh, B.S., Kim, J.H., Kim, I.S. (2009). SEAHERO R&D program and key strategies for the scale-up fo a seawater reverse osmosis (SWRO) system, *Desalination*, 238, 1-9.
- Cath, T.Y., Childress, A.E., Elimelech, M. (2006). Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments, *J. Membr. Sci.*, 281, 70-87.
- Khayet, M., Matsuura, T. (2011). Membrane Distillation Principles and Applications, Elsevier, Oxford.
- 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 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{B}^{3+}$ ), *Desalination*, 274, 91-96.
- Karamoddin, M., Varaminian, F. (2014). Water desalination using R141b gas hydrate formation, *Desal. Water Treat.*, 52, 2450-2456.
- 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 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), *Desalination*, 353, 84-90.
- 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.
- Youssef, P.G., AL-Dadah, R.K., Mahmoud, S.M. (2014). Comparative analysis of desalination technologies, *Energy Procedia*, 61, 2604-2607.
- Javanmardi, J., Moshfeghian, M. (2003). Energy consumption and economic evaluation of water desalination by hydrate phenomenon, *Appl. Therm. Eng.*, 23, 845-857.
- 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.
- CSM webpage. Available from: <<http://www.csmfilter.com>>.
- DOW webpage. Available from: <<http://www.dow.com>>.
- Nitto webpage. Available from: <<http://membranes.com>>.
- Dow liquid separations, Filmtec reverse osmosis membrane technical manual, The Dow Chemical Company Form No. 609-00071-0705, 2005.
- Kim, S., Lim, J.H. (2013). Effect of gas hydrate process on energy saving for reverse osmosis process in seawater desalination plant, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, 27(6), 771-778.
- Park, S.H., Park, B., Shon, H.K., Kim, S. (2015). Modeling full-scale osmotic membrane bioreactor systems with high sludge retention and low salt concentration factor for wastewater reclamation, *Bioresour. Technol.*, doi: 10.1016/j.biortech.2015.03.094.
- Lee, J.D., Korea Ocean Research Development Institute (2015) Development of key technology in seawater desalination using gas hydrate process, 20110141-1, 87-88.
- 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.
- Nam, S.C., Linga, P., Englezos, P. (2008). Formation and Decomposition of Methan Hydrate Using Silica Sand, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 19(6), 680-684.
- Kim, J.H., Kim, G.T., Park, S.H., Oh, W.Y., Kim, H.J. (2012). A Feasibility Study on Thermal Energy Resource in Deep Ocean Water, *Journal of the Korean Society for Marine Environmental Engineering*, 15(1), 9-18.

pp. 361-367

pp. 369-379

pp. 381-389

pp. 391-399

pp. 401-408

pp. 409-415

pp. 417-425

pp. 427-440

pp. 441-447

pp. 449-457

pp. 459-469