Journal of Korean Society on Water Environment, Vol. 37, No. 6, pp. 442-448 (November, 2021)
pISSN 2289-0971 eISSN 2289-098X https://doi.org/10.15681/KSWE.2021.37.6.442

해수담수화 농축수 처리를 위한 한국 해수 특성 및 결정화 연구

정상현[1a,†] · David von Eiff[2a] · 변시영[1b] · 이지은[3a] · Alicia Kyoungjin An[2b]

[1]부산대학교 사회환경시스템공학과 · [2]School of Energy and Environment, City University of Hong Kong · [3]부산대학교 환경 · 에너지 연구소

Study on Korean Seawater Characterization and Crystallization for Seawater Desalination Brine Treatment

Sanghyun Jeong[1a,†] · David von Eiff[2a] · Siyoung Byun[1b] · Jieun Lee[3a] · Alicia Kyoungjin An[2b]

[1]Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University
[2]School of Energy and Environment, City University of Hong Kong
[3]Institute for Environment and Energy, Pusan National University

(Received 31 August 2021, Revised 1 November 2021, Accepted 8 November 2021)

Abstract

Seawater desalination is a technology through which salt and other constituents are removed from seawater to produce fresh water. While a significant amount of fresh water is produced, the desalination process is limited by the generation of concentrated brine with a higher salinity than seawater; this imposes environmental and economic problems. In this study, characteristics of seawater from three different locations in South Korea were analyzed to evaluate the feasibility of crystallization to seawater desalination. Organic and inorganic substances participating in crystal formation during concentration were identified. Then, prediction and economic feasibility analysis were conducted on the actual water flux and obtainable salt resources (i.e. Na2SO4) using membrane distillation and energy-saving crystallizer based on multi-stage flash (MSF-Cr). The seawater showed a rather low salinity (29.9~34.4 g/L) and different composition ratios depending on the location. At high concentrations, it was possible to observe the participation of dissolved organic matter and various ionic substances in crystalization. When crystallized, materials capable of forming various crystals are expected. However, it seems that different salt concentrations should be considered for each location. When the model developed using the Aspen Plus modular was applied in Korean seawater conditions, relatively high economic feasibility was confirmed in the MSF-Cr. The results of this study will help solve the environmental and economic problems of concentrated brine from seawater desalination.

Key words : Brine treatment, Crystallizer, Membrane distillation, Salt, Seawater desalination

[1a] Corresponding author, 교수(Professor), sh.jeong@pusan.ac.kr, https://orcid.org/0000-0001-8995-3497
[2a] 박사후연구원(Post-doc), david.voneiff@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3793-5892
[1b] 석사 대학원생(Master Student), bco030606@naver.com, https://orcid.org/0000-0002-7799-4758
[3a] 연구교수(Research Professor), 99atkins07@pusan.ac.kr, https://orcid.org/0000-0003-4731-1415
[2b] 교수(Professor), alicia.kjan@cityu.edu.hk, https://orcid.org/0000-0003-0041-2817

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. Introduction

담수화(Desalination)는 원수에서 용해된 용질(무기와 유기)을 제거하는 공정을 말하며, 오늘날 많이 쓰이는 두 가지 해수 담수화 기술에는 분리막 기반 역삼투압(Reverse osmosis, RO)과 열 기반 다단식 플래시 증류(Multi stage flash, MSF)가 있다. 최근 출판된 IDA Water Security Handbook 2020-2021 (IDA, 2020)에 따르면 전 세계에 설치된 총 담수화 용량은 하루 9,740만 세제곱미터(m^3/d)이고 전 세계 누적 계약 용량은 1억 470만 m^3/d로 많은 양의 담수가 담수화 공정으로 생산되고 있다. 그러나 해수 담수화 공정은 에너지 절감 및 운전상의 이유(스케일링 발생 등)로 회수율은 35~45% 정도로 제한적이며 나머지 55~65%는 농축수(brine 또는 concentrate)로 다시 바다로 배출되어 담수화 과정에서 발생하는 고농도의 농축수는 문제점으로 대두되고 있다. 연안에 있는 담수화 플랜트의 경우에는 이러한 농축수가 대부분 직접 바다로 배출되기 때문에 해양 생태계에 심각한 영향이 우려되고 환경친화적인 배출을 위해서는 운영비용이 증가할 수 있다(Elimelech and Phillip, 2011). 따라서 이러한 2차 처리 문제를 제거하기 위해서는 적절한 후처리를 통해 농축수를 처리하는 것이 필요하다.

담수화 기술의 상당한 발전이 있었음에도 농축수의 높은 처리 비용으로 인해 잠재적인 환경 문제에 대한 우려가 커지고 있다(Liu et al., 2013). 농축수에는 고농도의 염과 담수화 과정에서 반응하지 않은 전처리 화학물질들이 포함되어 있다(Ariono et al., 2016). 또한, 관 및 챔버 벽 재료의 부식으로 인해 미량의 중금속들이 포함될 수도 있다. 따라서 담수화의 가장 큰 환경 문제는 담수화 플랜트의 농축수 배출구에서 발생한다. 해수 담수화 농축수의 증가된 염도(회수율에 따라 다르지만, 일반적으로 RO의 경우 해수의 약 2배), 전처리 및 후처리와 세정에 사용되는 화학물질 및 담수화 플랜트 재료의 중금속은 해양으로 배출될 때 해양 생태계에 환경적 영향을 초래한다. 농축수가 바다로 방류되면 염수와 해수의 밀도 차이에 의해 농축수는 분산되지 않고 바닥층으로 내려가 안정적인 염도 환경에 서식하는 저서 군집에 영향을 줄 수 있다. 이 영향의 크기는 담수화 플랜트와 그 주변 해수의 특성뿐만 아니라 주변 해양 환경의 물리적 특성(예: 수심 측정, 유체 역학 등) 및 생물학적 조건에 따라 달라진다. 담수화 플랜트에서 배출되는 주요 화학물질은 살균제, 스케일 방지제, 응집제 및 세정제(예: 계면활성제, 알칼리 및 산성 용액, 금속 킬레이트제)이다. 이러한 폐수를 포함한 담수화 플랜트 농축수의 부정적인 환경 영향에 대한 가능성과 영향을 평가하기 위해 실험실 테스트 또는 현장 모니터링의 유용한 실험 데이터를 사용하여 연구되었다(Elsaid et al., 2020). 하지만, 해양 생물이 장기간 노출을 견딜 수 있는 염도 수준을 설정하기에는 부적절하여 추가적인 연구를 통해 정확한 위험성의 연구가 필요하다고 보고되었다. 그러나 위험성을 최소화하고 고염도 농축수의 영향을 피하고자 담수화 플랜트 농축수는 발전소 냉각수 및 처리된 생산수 또는 이용 가능한 해수와 같은 다른 폐수 흐름으로 희석하여 배출하는 것이 필요하다는 결론은 얻게 되었다. 그러나 이를 위해서는 비용이 많이 발생하는 등 추가적인 문제점이 발생하고 있다(Mauter and Fiske, 2020). 연안 담수화 플랜트의 총 담수화 비용의 5~33% 범위라고 보고되고 있고, RO 해수 담수화 플랜트의 경우 초기 건설비용의 4~5%로 추정된다(Miller et al., 2015). 또한, 상황에 따라 농축수 처리 비용이 담수화 비용의 더 큰 부분(10~25%)을 차지할 수 있다. 농축수 처리 비용은 염수 특성, 전처리를 포함한 담수화 유형, 처리방법, 환경 및 염수양에 따라 다르다. 현재의 일반적인 처리방법에는 직접 해수 배출, 우물 주입 및 증발 연못이 있다. 전자의 두 가지 옵션의 직접 비용은 0.05~0.06 US$/$m^3$의 생산수인 반면 후자의 경우 0.56 US$/m^3로 추정되지만, 이것이 자원 회수를 허용하는 유일한 방법이다. 간접 폐기 비용은 불확실하며 환경 피해 발생 여부에 크게 좌우된다. 내륙 담수화 처리 비용은 해안에서 멀리 떨어져 있으므로 농축수가 바다로 배출되는 연안 플랜트보다 높다. 특히 내륙 담수화 플랜트는 해안에서 멀리 떨어진 곳에 있으므로 염수 관리가 큰 과제이다. 또한, 담수화 염수(농축액)의 폐기 또는 관리는 대부분 플랜트에 주요 환경 문제를 나타내며 비용이 더 많이 든다.

그러므로 농축수 처리의 주요 목적은 농축수에 의한 환경 및 경제적 영향의 위험을 줄이면서 회수율 또는 물 생산 속도를 높이고 농축수로부터 귀중한 자원을 회수하여 유용하게 사용하는 것이다. 따라서 농축수 처리는 필수적인 공정이라고 할 수 있다. 따라서 최근에는 이용 가능한 염분과 에너지원을 추출하고 추가로 정제수를 회수하기 위한 대체 접근법이 개발되었다. 다단 플래시 증발법(MSF), 역삼투압(RO) 방식 등과 같은 기존의 담수화 플랜트에서 발생된 다량의 농축수를 처리 및 배치하기 위한 완벽한 기술을 제시하는 것은 매우 어려운 일이다. 그러나 결정화(crystallization)를 포함한 막증류(membrane distillation, MD), 정삼투(forward osmosis, FO) 및 흡착 담수화(adsorption desalination, AD) 등과 같은 몇 가지 대체 기술이 더 나은 농축수 관리 기술로 제안되어 액체 배출 제로(zero liquid discharge, ZLD)까지 농축수 부피를 감소시킬 수 있다. 증발식 열 담수화 플랜트는 해수의 주변 온도보다 5~10°C 높은 온도로 다량의 염수를 배출한다. 이러한 뜨거운 염수는 일반적으로 바다로 다시 배출되기 전에 냉각되기 때문에 잠재적으로 낮은 등급의 폐열원으로 간주할 수 있다(Alkhudhiri et al., 2012). 이 뜨거운 농축수를 추가로 담수화하는 데 적용할 수 있고 발전소에서 사용 가능한 저 등급 폐열을 활용하여 해당 지역의 담수 공급을 늘릴 수 있으므로 MD를 이용한 농축수 처리가 많이 연구되었다. MD는 담수화(Francis et al., 2013) 및 농축수 처리를 위한 대안적이고 매력적인 신기술 중 하나로 간주되는 열 구동 막 기반 공정이다. MD 공정에서 소수성 미세 다공성 분리막은 contactor 역할을 하여 고온 공급 흐름과 저온 흐름을 분리한다. 막간 온도 차이는 분리막을 통과하는 증기압 차이를 생성하고 이는 분리막 기공을 통해 증기를 뜨거운 쪽에서 차가운 쪽으로 이동시킨다. MD는 대기압과 낮은 온도(50~70°C)에서 작동하므로 태양열, 폐열 및 지열과 같은 낮은 등급의 열원이 작동에 충분할 수 있다. 또한, 확장성과 설치를 위한 저렴한 고분자 재료 및 이론적으로 100% 염분 제거가 MD

가 매력적인 담수화 공정이 되게 하는 이유이다. 그 외에도 많은 연구자가 고염도 염수를 처리하기 위한 MD의 가능성을 조사했다(Khayet and Matsuura, 2011).

다양한 MD 방식에서 연구가 되었고, 스케일링 제어 및 온도 분극효과 저감과 고농도 염을 처리하는 방식에 관한 연구를 진행하였다(Drioli et al., 2015). 특히 최근 많이 사용하고 있는 RO에서 발생하는 RO 농축수에서 담수 회수를 극대화하기 위해 Qu et al. (2009)은 RO 농축수의 연화법을 구현했다. RO 농축수에 수산화나트륨과 방해석(calcite)을 첨가하여 pH를 조절한 후 정밀 여과하여 MD 분리막 모듈 내부에 결정이 막힐 가능성이 줄어드는 것을 확인하였고, MD 공정의 전체 회수율은 300시간 작동 후에도 플럭스 감소가 20%에 불과하였다. Mariah et al. (2006)은 RO 농축수를 처리하기 위해 MD crystallizer (MDC) 공정이라고 하는 직접접촉식 MD에 결정화기를 결합했으며, RO 농축수를 포화 수준에 가깝게 농축하여 순수한 결정질을 회수했다. Lee et al. (2015)은 MD가 산업용 RO 염수를 농축하는 데 적합한 방법이라고 보고했고, 이 연구에서는 실제 RO 농축수를 FO 공급 용액으로 사용하고 3M $MgCl_2$를 유도 용액으로 활용하는 통합 FO-MD 공정을 제안했다. 최근 MDC 공정은 고염도 염수를 처리하기 위해 연구자들에게 큰 관심을 받고 있다(Edwie and Chung, 2013; Guan et al., 2012). MDC 공정에서 적절한 작동 매개변수의 선택은 분리막 모듈 내부의 결정화를 방지하기 위해 매우 중요하다. Adham et al. (2013)에서는 농축수 담수화를 위한 MD 공정의 성능을 조사했으며 MD는 아라비아만에서 운영되는 증발 담수화 플랜트의 농축수를 담수화하는 것이 가능하며 고품질 생산수를 지속적으로 생산할 수 있다고 보고했다. 유사한 연구(Minier-Matar et al., 2014)에서 증발 플랜트 농축수 처리를 위해 vacuum enhanced 다단식 MD 및 공기 간극형 MD 공정을 사용하는 두 개의 다른 파일럿 규모 플랜트를 사용하여 조사를 수행했으며 MD가 담수화 플랜트에서 배출되는 염수에 잠재적으로 MD 분리막 젖음을 유발할 수 있는 화학물질이 존재할 수 있으므로 전처리가 중요하다고 보고되었다. Morillo et al. (2014)은 담수화 플랜트의 농축 관리 기술에 관한 비교 연구를 수행했으며 MD가 유망한 기술이며 스케일링 문제가 있는 담수화 플랜트의 염수를 처리하는 데 기술적으로 실현 가능하다는 것을 관찰했다. 최근 여러 연구에서 농축수와 같은 높은 염도를 처리하는 실험과 모델링 연구를 진행하였다(Choi et al., 2018a; Naidu et al., 2014). RO 농축수에서 선택적 흡착제를 MD 공정과 함께 사용함으로써 추가적인 농축과 함께 유용자원인 루비듐 등을 회수를 하였고(Naidu et al., 2017), 농축수 처리를 위해서 침지식 MD 공법들도 실험적으로 비교 평가 연구되었다(Choi et al., 2017). 또 다른 연구에서는 새로운 디자인의 침지식 MD 방식을 사용하여 효율적인 열 교환과 스케일링 제어를 통해 추가적인 염 회수의 가능성을 확인하였다(Choi et al., 2018b).

농축수 처리가 일으킬 수 있는 환경 문제와 높은 처리 비용으로 인해 추가적인 회수 공정을 통한 처리 기술이 많이 개발되었지만, 농축수의 양을 줄이고 추가적인 용수 회수 및 재사용을 이용하기 위해서는 여전히 더 많은 연구가 필요하다. 지금까지 농축수의 특성이 처리에 미치는 영향에 대한 몇 가지 연구가 보고되었기 때문에 (Panagopoulos et al., 2019), 본 연구에서는 농축 특성에 따라 농축수 처리 방안을 준비할 수 있도록 한국 해수의 농축수 특성을 분석하고, 새롭게 개발된 다단식 MDC 공정에서 분리막을 제외한 MSF 기반의 에너지 절감형 결정화기(MSF-Cr)의 실험 및 모델링 연구를 진행하고자 하였다.

2. Materials and Methods

2.1 Seawater

한국의 해수를 농축할 경우, 고려해야할 점을 알아내기 위해서 한국 남해안의 3개의 다른 지점에서 해수를 같은 시기에 채취하여 분석하였다. 해수의 경우 채수(sampling) 시기는 최근 일주일간 비가 오지 않고 안정된 기후를 가진 날을 선정하였다. 채수는 총 세 지점에서 채취하였고, Table 1에 지점 및 채수 후 검사된 기본 항목을 나타내었다. 채취된 세 개의 해수의 pH는 7.8~8.0의 범위로 차이가 작았지만, 염도를 나타내는 용존 고형물(total dissolved solids, TDS)의 농도의 경우 30.0~34.4 g/L까지 위치에 따라 뚜렷한 차이를 보였다. 해수의 유기물 농도를 나타내는 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC)는 SE의 경우 1.5 mg/L이었으나, SS와 SW는 약 1.9 mg/L의 농도를 보였다.

2.2 Seawater Concentrating

해수 농축에서 입자성 물질의 영향을 배제하기 위해 Whatman GF/C (1.2 μm)로 여과한 후, 진공 회전 농축기(vacuum rotary evaporator. Rotavapor® R-300, Buchi, Switzerland)를 이용하여 농축을 1~6배까지 진행하였다. 고온으로 인한 유기물과 다른 이온성 물질들의 변화를 막기 위해서 300 mL의 여과된 해수를 30°C에서 100 mbar에서 농축을 진행하였다.

2.3 Substances participating in crystal formation

해수의 농축에 따른 이온성 물질 및 유기물의 농축에 따라 고형물로 침전되는 물질을 Polyethersulfone (PES) Membrane Filters (0.45 μm, 47 mm, Sterlitech, US)로 여과한 후, 남아있는 농도를 측정하여 농축 및 결정화에 참여하는 이온성 및 유기물 성분을 알아보고자 하였다.

Table 1. Basic characteristics of the Korean seawater samples

Sample name	Location	pH (at 20.7±0.03°C)	TDS (g/L)	DOC (mg/L)
SE	Busan (35.07, 125.08)	7.99±0.02	34.40±0.15	1.476
SS	Yeosu (34.77, 127.74)	7.83±0.03	32.50±0.15	1.909
SW	Mokpo (34.79, 127.36)	8.03±0.02	29.99±0.05	1.907

염소이온(Chloride, Cl^-)과 황산이온(Sulfate, SO_4^{2-}) 농도는 Ion Chromatography (IC, Thermo Dionex/ICS-5000 model)로 측정하였고, 중탄산염(Bicarbonate, HCO_3^-)은 Total Organic Carbon (TOC) analyzer (TOC-L, Shimadzu, Japan)로 분석하였다. 칼륨(Potassium, K^+), 칼슘(Calcium, Ca^{2+}), 마그네슘(Magnesium, Mg^{2+}), 실리카(Silica, SiO_2)와 나트륨(Sodium, Na^+) 이온은 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES, Optima 8300 model, Perkin Elmer)로 측정하였다. 망간이온(Manganese, Mn^{2+})의 경우에는 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS, ThermoScientific/iCap-TQ model)로 측정하였다. 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC)의 경우에는 Total Organic Carbon (TOC) analyzer (TOC-L, Shimadzu, Japan)를 이용하여 측정하였다.

2.4 MSF-Cr

에너지 절감형 결정화기(MSF-Cr)는 맞춤형으로 설계된 MSF-Cr 모듈로 구성되며, 여기에는 통합 진공 펌프, 히터 및 냉각기가 포함된다. 진공 펌프는 시스템을 200 mbar 미만의 압력으로 유지하고, 압력 차이로 인해 원수는 먼저 뜨거운 증기로 가열될 예열 채널로 이동한다. 예열된 원수는 히터로 이동하여 55~65°C로 더 가열된다. 뜨거운 증기와 액체의 혼합물은 가열된 공급 채널로 이동하여 열을 방출하고 농축물로 배출된다. 예열에서 나온 응축된 증기는 증류수 채널에 의해 수집되며, 초기 원수보다 염도가 더 높은 농축액은 분석을 위해 염분이 수동으로 분리되는 냉각기로 이동한다. 자세한 장치에 대한 설명은 이전 연구(von Eiff et al., 2021)에서 볼 수 있다.

2.5 Modelling of MSF-Cr using Aspen plus

ASPEN Custom Modeler를 사용하여 MSF-Cr의 1차원 평형 상태 모델을 개발하여 열과 물질 전달을 계산하여 시스템의 생산 속도와 효율성을 추정했다. 자세한 모델에 대한 설명은 이전 연구(von Eiff et al., 2021)에서 확인할 수 있으며, Gained Output Ratio (GOR)는 새로운 시스템을 평가하는 일반적인 방법이며, GOR은 수처리 프로세스의 에너지 효율을 나타내는 일반적으로 사용되는 매개변수이다. MSF-Cr에서 GOR은 가열 과정 중 총 입력 열에 대한 증류수의 생산으로 인한 증발 잠열의 비율로 정의할 수 있다.

3. Results and Discussion

3.1 Korean seawater characteristics

Table 2에서 나타내었듯이, SE 해수의 경우는 K^+와 Mn^{2+}의 농도가 다른 해수보다 높았다. K^+는 다른 해수에 비해 약 2배 정도 높았고(737 mg/L), Mn^{2+}의 경우에는 특히 0.840 mg/L로 높았다. SiO_2의 농도는 SS가 다른 해수에 비해서 약 2배 정도(0.761 mg/L) 높았다. SW 해수는 다른 해수에 비해 Na^+와 Cl^-의 농도가 다소 낮았다. 그리고 황화이온(SO_4^{2-})의 농도는 전반적으로 높은 수준을 나타내었다.

Table 2. The concentration of ionic substances in three different Korean seawater samples

Samples	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SiO_2	Na^+	M^{2+}	Cl-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
SE (Busan)	737	341	1,021	0.381	9,553	0.840	18,349	3,839	34
SS (Yeosu)	371	397	1,161	0.761	9,993	0.189	18,811	3,687	32
SW (Mokpo)	374	375	1,094	0.403	9,277	0.077	16,706	3,619	33

3.2 Korean seawater concentrating characteristics

Fig. 1은 해수 농축에 따른 DOC 농축비(x 농축비에서 DOC 농도/처음 DOC 농도) 변화를 나타내었다. 유기물의 경우에는 해수가 농축되는 과정에서 결정 생성에 참여하여 6배 농축이 이루어졌을 때는 처음 DOC 농도의 5분의 1 이하의 DOC 농도만이 남은 것을 확인할 수 있었다. 2배의 농축이 이루어졌을 때도 약 50% 정도의 DOC가 결정화에 참여한 것으로 볼 수 있었다. 이는 이온성 물질이 결정화되는 순간에 포집이 되는 경우가 생기고 또한 결정 표면이나 내부로 흡착이 되면서 결정화에 참여하는 것을 알 수 있다. 또한, 처음 농축이 진행되면서 생기는 결정들은 유기물과 용해도가 낮은 이온성 물질들의 결합에 의한 핵을 형성시켜 결정화에 참여하는 것이라고도 유추해볼 수 있다(Fortunato et al., 2020).

결정형성에 참여한 이온성 물질들은 기대한 것과 같이 더 활발하게 참여를 하여, 이온성 물질들의 변화가 컸다. 농도와 부피를 곱하여 남은 물질이 얼마나 농축이 되었는지를 정량해보았고, 그 결과는 Fig. 2와 같다. 이온성 물질의 농도는 위치에 따라서 달랐지만, 농축되는 정도는 크게 다르지 않아 여기에는 중간 정도의 농도를 가진 SS 해수의 결과만을 나타내었다. 이온성 물질 중에서는 대부분 mg/L 이상의 높은 농도를 차지하고 있는 것들은 모두 결정화에 참여한 것을 알 수 있었다. NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$, $MnSO_4$, KCl, $CaCO_3$, $NaHCO_3$와 SiO_2 등으로 농축 정도에 따라서 결정들로 석출될 가능성을 가지고 있다고 볼 수 있다(Jeong et al., 2016). 결정화기에서 분리된 물질에는 혼합된 물질이 포함될 수 있으므

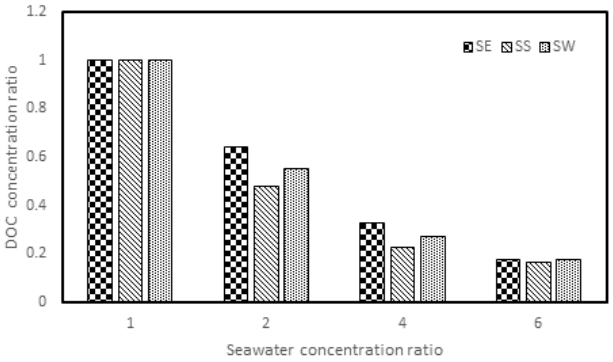

Fig. 1. Variation of DOC concentration ratio (DOC concentration at X seawater concentration ratio/initial DOC concentration) depending on the seawater concentration ratio.

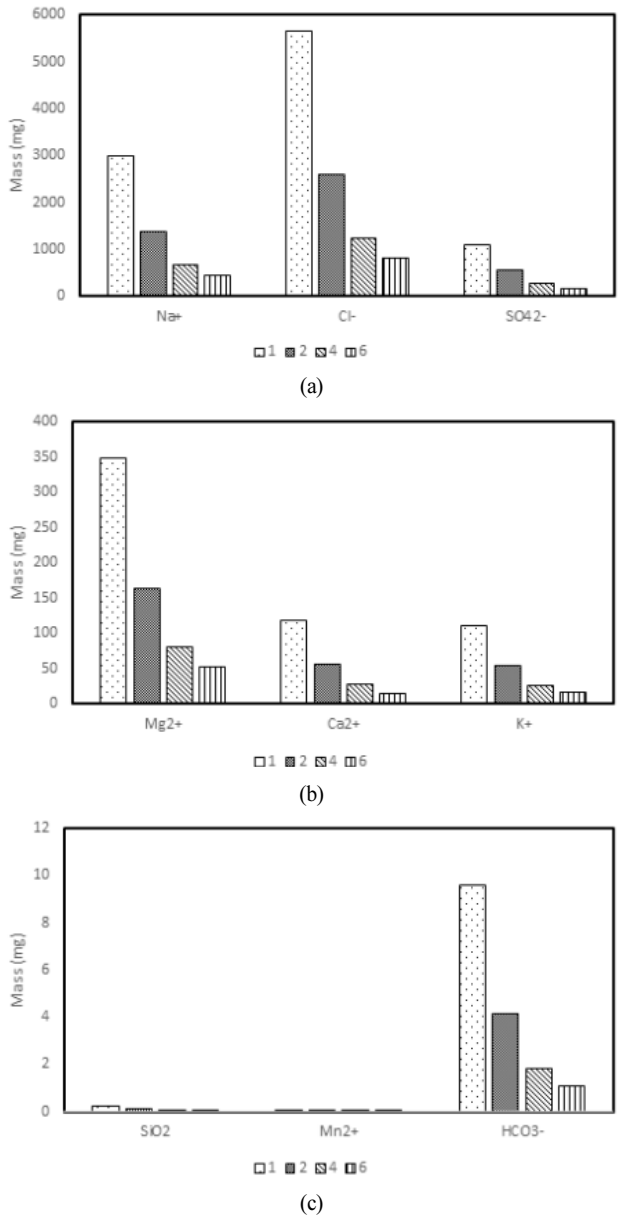

Fig. 2. The remaining mass of ionic substances after crystal formation during the concentration (1, 2, 4, and 6 show the concentration factor).

로 추가적인 분리를 위해서는 농축비율별 물질 수지가 필요할 것으로 보인다.

3.3 MSF-Cr with Korean seawater

Table 2 및 Fig. 2에 나타낸 것처럼 Na^+, Cl^-와 SO_4^{2-}가 해수에 높은 농도로 존재하고 농축기를 통한 결정화에 높은 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다. 결정화기(crystallizer)를 운전함에 있어서, 조건은 한국에서의 가열과 냉각 성분에 기반을 둔 ASPEN을 이용하여 선택하였다(von Eiff et al., 2021). 운전 조건은 세 가지 다른 연속적인 유량 (60, 90, 120 L/h), 세 가지 가열기 온도 (60, 65, 70°C)였으며, 운전 시간은 각각 1일이었다.

Table 3. Results of crystallization using Korean seawater conditions

Flow rate (L/h)	Heating Temperature (°C)	Experimental flux (L/h)	ASPEN estimated flux (L/h)	Relative error* (%)
60	65	1.84	1.98	8
60	70	2.23	2.08	7
60	75	2.66	2.82	6
90	65	2.64	2.48	6
120	65	2.94	2.67	9

* Relative error between experimental flux and ASPEN estimated flux

결정화기가 운전하는 동안에 분리조는 농축과정에서 결정들을 분리하였다. 재순환된 원수의 140 mS/cm가 되었을 때까지 운전하였고 결정은 20°C까지 냉각이 되었으며 XRD 분석에 의해 Na_2SO_4가 대부분의 결정을 구성하는 것을 확인하였다. 운전 동안 플럭스는 측정되었고, Aspen Plus 예측치와 비교하였다. 실험치와 예측치의 상대적인 오류는 약 6~9%로 확인되었다(Table 3). 이 결과는 모델이 결정화기의 결과를 잘 나타낼 수 있음을 의미한다.

ASPEN 모델은 다양한 구성(병렬 모듈 수)에서 결정화기의 성능을 추정하기 위해 한국의 해수 수질을 기반으로 업데이트되었다. 시뮬레이션 결과(Table 4)에 따르면 Gained Output Ratio (GOR)은 총 모듈 수와 공급 온도에 따라 약 2.42~4.13인 것으로 나타났다. GOR이 클수록 에너지 효율이 향상됨을 의미하므로 60°C에서 모듈 수를 4개에서 80개로 늘리면 GOR이 2.42개에서 3.56개로 증가하는 GOR에 상당한 긍정적인 영향을 미치는 것으로 나타났다. 그러나 모듈의 수를 추가로 증가할수록 효과는 줄어들고, 모듈의 수를 80개에서 160개로 두 배로 늘렸을 때 GOR은 0.03만 증가했다. ASPEN 모델링은 (1) 대규모 수처리에서 결정화기의 설계를 최적화하고, (2) 에너지 비용을 결정하기 위한 기술 경제 분석을 알리는 데 필요한 에너지 효율성 정보를 제공할 수 있었다. 실제로는 대규모 장치로의 운전이 어려우므로 이러한 예측은 농축기 운전의 가능성을 확인할 수 있게 한다.

기술 경제성 분석 시험에서 보고된 결과를 반영하도록 하였다(Table 5). 기본적으로 자본 비용은 크게 변하지 않았지만 낮은 전기 비용은 Pumping의 운영비용을 낮췄다. 또한, 낮은 전기 비용은 MD 재농축 비용을 5%까지 낮췄다. ASPEN 모델링 결과에 따르면 Na^+ 및 SO_4^{2-} 농도가 더 높아 많은 염의 수집이 예상되었다. 이러한 결과, 기본 사례 시나리오에서는 소금 판매를 고려한 후 $1.90로, 비용이 $0.08 감소했다. 그러나 폐열 시나리오에서는 낮은 에너지 가격으로 인한 혜택이 적기 때문에 비용이 $0.03 정도 더 절감되었다. 나머지 시나리오에서는 각 시나리오에 대해 $0.07~0.08의 감소와 함께 유사한 가격 변동이 있었다. 이러한 결과에 기초하여 결정화기는 여전히 경제적인 공정인 것으로 보이며, 폐열 시나리오의 처리 비용은 염분 판매를 고려할 때 $1.00로 절감될 것으로 기대되었다. 그러나 한국 해수의 경우에는 비교적 해수 염분

Table 4. Unit performance at different heating temperatures (a) 60°C, (b) 65°C and, (c) 70°C (flow rate = 700 L/min)

(a)	Total Module (s)					
	4	40	80	120	160	200
Distillate (L/h)	1620.49	1822.77	1830.03	1833.61	1835.85	1837.71
Na_2SO_4 (kg/h)	1552.45	1557.01	1557.23	1557.30	1557.33	1557.35
GOR	2.42	3.49	3.56	3.58	3.59	3.60
(b)	Total Module (s)					
	4	40	80	120	160	200
Distillate (L/h)	1959.48	2190.06	2198.99	2201.10	2205.49	2203.74
Na_2SO_4 (kg/h)	1559.98	1564.97	1565.20	1565.28	1565.32	1565.34
GOR	2.61	3.77	3.84	3.87	3.88	3.89
(c)	Total Module (s)					
	4	40	80	120	160	200
Distillate (L/h)	2302.30	2561.58	2570.05	2577.44	2578.47	2581.65
Na_2SO_4 (kg/h)	1567.25	1572.60	1572.85	1572.93	1572.97	1573.00
GOR	2.77	4.00	4.08	4.11	4.12	4.13

Table 5. Treatment costs for RO brine based on Korean seawater conditions

	MD + Cr* (20 stage Module, 400 L/h, 65°C basis)	Waste heat	High flow rate (600 L/h)	High temperature (70°C)	100 Cells in Parallel
Cost of MD to treat RO brine ($/m^3 of freshwater produced)	$1.68	$0.58	$1.	$1.68	$1.68
Cost of Cr* treatment ($/m^3 of MD concentrate)					
MSF-Cr Capital Cost ($/m^3)	$0.43	$0.45	$0.38	$0.48	$0.47
MSF-Cr Operating Cost ($/m^3)	$2.65	$2.59	$2.91	$2.67	$3.25
Total Cost of Treatment (MD+MSFCr) ($/m^3 RO Brine)	$1.90	$1.00	$1.91	$1.90	$2.01
Materials Recovered					
Water Recovery (%)	88.6%	8.6%	91.2%	89.5%	88.6%
Na_2SO_4 (kg/m^3)	38.91	38.91	38.91	39.09	38.91
Value of Materials ($/m^3 of freshwater produced)					
Water @0.6/m^3	$0.513	$0.513	$0.499	$0.507	$0.513
Na_2SO_4 @ $90/tonne	$0.251	$0.241	$0.247	$0.240	$0.241
Net treatment Cost ($/m^3 of freshwater produced)	$1.14	$0.24	$1.16	$1.14	$1.25

*Cr: crystallizer

농도가 낮고 위치에 따라서 다른 성분비를 가질 수 있으므로 이를 고려해야 할 필요성이 있다.

4. Conclusion

해수 담수화에서 발생하는 농축수는 환경적인 경제적인 문제점을 가지고 있다. 현재 농축수의 처리방법은 추가적인 환경오염을 일으킬 수 있고 경제적이지 않아 새로운 기술적인 대안이 필요한 상황이다. 그중에서 막 증류와 결정화기를 결합한 방법이 에너지 절감형 자원 (물과 염)을 회수할 수 있는 기술로서 주목을 받고 있다. 이를 위해 한국 해수의 특성을 파악하였고, 한국 해수를 결정화기로 운전을 하고 모델링 연구를 통해 경제성을 확인할 수 있었으나, 실제 해수를 연속적으로 큰 규모로 운전을 해서 추가적인 도출을 해야 할 필요성이 있다. 이 연구결과는 농축수의 환경적이고 경제적인 문제의 해결을 도와 향후 해수 담수화의 발전에 더 이바지할 수 있을 것이다.

Acknowledgement

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

Adham, S., Hussain, A., Matar, J. M., Dores, R., and Janson, A. (2013). Application of membrane distillation for desalting brines from thermal desalination plants, *Desalination*, 314, 101-108.

Alkhudhiri, A., Darwish, N., and Hilal, N. (2012). Membrane distillation: A comprehensive review, *Desalination*, 287, 2-18.

Ariono, D., Purwasasmita, M., and Wenten, I. G. (2016). Brine effluents: Characteristics, environmental impacts, and their handling, *Journal of Engineering & Technological Sciences*, 48(4), 367-387.

Choi, Y., Naidu, G., Jeong, S., Lee, S., and Vigneswaran, S. (2018a). Effect of chemical and physical factors on the crystallization of calcium sulfate in seawater reverse osmosis brine, *Desalination*, 426, 78-87.

Choi, Y., Naidu, G., Jeong, S., Lee, S., and Vigneswaran, S. (2018b). Fractional-submerged membrane distillation crystallizer (F-SMDC) for treatment of high salinity solution, *Desalination*, 440, 59-67.

Choi, Y., Naidu, G., Jeong, S., Vigneswaran, S., Lee, S., Wang, R., and Fane, A. G. (2017). Experimental comparison of submerged membrane distillation configurations for concentrated brine treatment, *Desalination*, 420, 54-62.

Drioli, E., Ali, A., and Macedonio, F. (2015). Membrane distillation: Recent developments and perspectives, *Desalination*, 356, 56-84.

Edwie, F. and Chung, T. S. (2013). Development of simultaneous membrane distillation - crystallization (SMDC) technology for treatment of saturated brine, *Chemical Engineering Science*, 98, 160-172.

Elimelech, M. and Phillip, W. A. (2011). The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment, *Science*, 333(6043), 712-717.

Elsaid, K., Kamil, M., Sayed, E. T., Abdelkareem, M. A., Wilberforce, T., and Olabi, A. (2020). Environmental impact of desalination technologies: A review, *Science of The Total Environment*, 748, 141528.

Fortunato, L., Alshahri, A. H., Farinha, A. S., Zakzouk, I., Jeong, S., and Leiknes, T. (2020). Fouling investigation of a full-scale seawater reverse osmosis desalination (SWRO) plant on the Red sea: Membrane autopsy and pretreatment efficiency, *Desalination*, 496, 114536.

Francis, L., Ghaffour, N., Alsaadi, A. A., and Amy, G. L. (2013). Material gap membrane distillation: A new design for water vapor flux enhancement, *Journal of membrane science*, 448, 240-247.

Guan, G., Wang, R., Wicaksana, F., Yang, X., and Fane, A. G. (2012). Analysis of membrane distillation crystallization system for high salinity brine treatment with zero discharge using Aspen flowsheet simulation, *Industrial & engineering chemistry research*, 51(41), 13405-13413.

International Desalination Association (IDA). (2020). *IDA Water Security Handbook, 2020-2021,* GWI/IDA/Water Desalination Report, 2020.

Jeong, S., Naidu, G., Vollprecht, R., Leiknes, T., and Vigneswaran, S. (2016). In-depth analyses of organic matters in a full-scale seawater desalination plant and an autopsy of reverse osmosis membrane, *Separation and Purification Technology*, 162, 171-179.

Khayet, M. and Matsuura, T. (2011). *Membrane distillation: Principles and applications,* Elsevier, Netherlands.

Lee, J. G., Kim, Y. D., Shim, S. M., Im, B. G., and Kim, W. S. (2015). Numerical study of a hybrid multi-stage vacuum membrane distillation and pressure-retarded osmosis system, *Desalination*, 363, 82-91.

Liu, T. K., Sheu, H. Y., and Tseng, C. N. (2013). Environmental impact assessment of seawater desalination plant under the framework of integrated coastal management, *Desalination*, 326, 10-18.

Mariah, L., Buckley, C. A., Brouckaert, C. J., Curcio, E., Drioli, E., Jaganyi, D., and Ramjugernath, D. (2006). Membrane distillation of concentrated brines－Role of water activities in the evaluation of driving force, *Journal of Membrane Science*, 280(1-2), 937-947.

Mauter, M. S. and Fiske, P. S. (2020). Desalination for a circular water economy, *Energy & Environmental Science*, 13(10), 3180-3184.

Miller, S., Shemer, H., and Semiat, R. (2015). Energy and environmental issues in desalination, *Desalination*, 366, 2-8.

Minier-Matar, J., Hussain, A., Janson, A., Benyahia, F., and Adham, S. (2014). Field evaluation of membrane distillation technologies for desalination of highly saline brines, *Desalination*, 351, 101-108.

Morillo, J., Usero, J., Rosado, D., El Bakouri, H., Riaza, A., and Bernaola, F. J. (2014). Comparative study of brine management technologies for desalination plants, *Desalination*, 336, 32-49.

Naidu, G., Choi, Y., Jeong, S., Hwang, T. M., and Vigneswaran, S. (2014). Experiments and modeling of a vacuum membrane distillation for high saline water, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2174-2183.

Naidu, G., Jeong, S., Johir, M. A. H., Fane, A. G., Kandasamy, J., and Vigneswaran, S. (2017). Rubidium extraction from seawater brine by an integrated membrane distillation-selective sorption system, *Water research*, 123, 321-331.

Panagopoulos, A., Haralambous, K. J., and Loizidou, M. (2019). Desalination brine disposal methods and treatment technologies - A review, *Science of the Total Environment*, 693, 133545.

Qu, D., Wang, J., Fan, B., Luan, Z., and Hou, D. (2009). Study on concentrating primary reverse osmosis retentate by direct contact membrane distillation, *Desalination*, 247(1-3), 540-550.

von Eiff, D., Wong, P. W., Gao, Y., Jeong, S., and An, A. K. (2021). Technical and economic analysis of an advanced multi-stage flash crystallizer for the treatment of concentrated brine, *Desalination*, 503, 114925.