



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0014945
(43) 공개일자 2017년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/22 (2006.01) C02F 1/38 (2006.01)
C02F 103/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C02F 1/22 (2013.01)
C02F 1/38 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0109025

(22) 출원일자 2015년07월31일

심사청구일자 2015년07월31일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

권영남

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

한상우

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 프렌즈드림

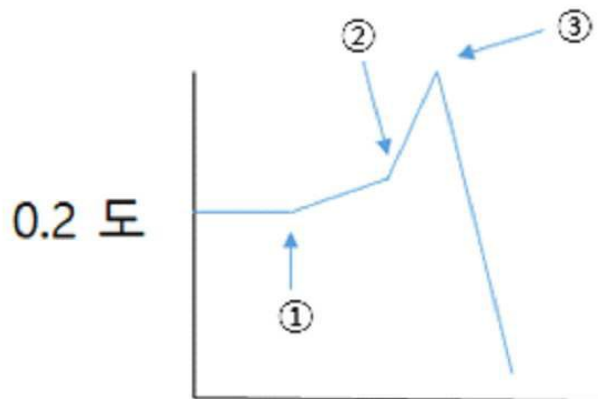
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 하이드레이트 해리열을 이용한 해수 담수화 방법

(57) 요약

본 발명은 a) 해수에 25 내지 30 bar의 압력으로 CO₂를 주입하여 CO₂ 하이드레이트(Hydrate)를 생성시키는 단계; 및 b) 상기 CO₂ 하이드레이트(Hydrate)가 생성된 해수를 상압으로 감압하여 얼음을 생성하는 단계;를 포함하는 하이드레이트 해리열을 이용한 해수 담수화 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C02F 2103/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 해수에 25 내지 30 bar의 압력으로 CO₂를 주입하여 CO₂ 하이드레이트(Hydrate)를 생성시키는 단계; 및
- b) 상기 CO₂ 하이드레이트(Hydrate)가 생성된 해수를 상압으로 감압하여 얼음을 생성하는 단계;를 포함하는 하이드레이트 해리열을 이용한 해수 담수화 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 a) 단계에서 해수의 반응온도는 0 내지 5℃인 것을 특징으로 하는 하이드레이트 해리열을 이용한 해수 담수화 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 a) 단계는 30분 내지 8시간 동안 하이드레이트(Hydrate) 반응시키는 것을 특징으로 하는 하이드레이트 해리열을 이용한 해수 담수화 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 a) 단계의 해수는 살균 처리된 것을 특징으로 하는 하이드레이트 해리열을 이용한 해수 담수화 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 b) 단계의 상압은 0.9 내지 1.1 기압의 압력인 것을 특징으로 하는 하이드레이트 해리열을 이용한 해수 담수화 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 b) 단계 후에, c) 상기 b) 단계에서 생성된 얼음을 회수하여 탈이온화하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 하이드레이트 해리열을 이용한 해수 담수화 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 탈이온화는 원심탈수기를 이용하는 것을 특징으로 하는 하이드레이트 해리열을 이용한 해수 담수화 방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 c) 단계에서 얼음이 해동할 때 발생하는 흡열반응을 이용하여 상기 a) 단계의 해수를 냉각시키는 것을 특징으로 하는 하이드레이트 해리열을 이용한 해수 담수화 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하이드레이트 해리열을 이용한 해수 담수화 방법에 관한 것으로서, 보다 자세하게는 해수에 이산화탄소 하이드레이트를 생성시킨 후, 이를 감압하여 얼음을 생성하는 방법으로 해수를 담수화시키는 해수 담수화 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전 세계가 겪고 있는 물 부족 문제를 해결하기 위해 지구에 존재하는 물의 가장 높은 비중을 차지하고 있는 해수를 식수나 여러 가지 용수로 만들어주는 해수담수화 기술의 개발이 활발히 진행되고 있었다. 먼저, 1960년대 후반에서 1970년대 초반까지는 주로 증발법을 상업적으로 사용하였지만 그 비용이 비싸다는 문제가 있었다. 현재까지 상용화되어 보편적으로 쓰이고 있는 해수담수화 방법은 증발법(Distillation)과 역삼투법(RO)이 존재하는데, 이중 역삼투법은 최근 급속한 기술발전을 통해 그 점유율을 높여가고 있다.

[0003] 이 이외에, 오랜 역사를 가지고 있는 해수담수화 방법으로 동결법(Freezing)이 있다. 동결법은 얼음 생성시 순수한 물분자 이외의 불순물과 이온이 배제되는 원리를 이용해 원수에 있는 이온을 제거하는 방식이다. 1600년대 덴마크의 물리학자인 Thomas Bartholinus의 보고서를 시작으로 계속 연구가 진행되고 있다. 또한, 이렇게 얼음을 이용해 깨끗한 물을 만드는 기술은, 현재 중국에서 대규모 파일럿을 지어 연구가 진행될 정도로 그 연구가 더욱 활발히 진행되고 있어, 많은 관심을 받고 있다.

[0004] 이러한 동결법의 한 방식으로 하이드레이트(hydrate)를 생성해 해수를 담수화 시키는 공정이 있다. 하이드레이트(hydrate)란 심해와 같은 고압과 저온의 환경에서 기체가 물 분자의 동공으로 둘러 쌓여지는 얼음과 비슷한 형태의 고체를 의미한다. 이때 물분자 내에 갇히는 분자를 게스트(guest)라 부르고 guest는 메탄, 이산화탄소, 시클로펜탄 등 다양한 종류가 존재하고 guest의 종류에 따라 하이드레이트가 녹는 조건이 다양하게 바뀌게 된다. 하이드레이트도 얼음과 마찬가지로 형성 시 이온과 불순물이 배제되기 때문에 동결법을 이용한 해수 담수화 공정으로 그 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 특히, 지금 지하에 묻혀있는 메탄 하이드레이트(Methane hydrate)의 개발기술이 확대되면서 하이드레이트(hydrate)를 이용한 해수담수화 기술도 그 연구가 점점 활발해지고 있다.

[0005] 하이드레이트를 이용하는 기술의 장점은, 예를 들어 cyclopentane과 같은 guest를 이용해 하이드레이트를 생성시킬 시, 예를 들어 0 ℃ 이상의 온도 조건에서 가압없이 해수담수화 공정을 진행시킬 수 있다는 장점이 있다. 이러한 장점 때문에 현재 다양한 연구그룹이 cyclopentane을 이용해 해수담수화를 진행하는 연구를 진행하고 있으나, cyclopentane은 인체에 해로운 물질이라는 점, 가열 증발을 통한 회수공정을 추가시킬 시에는 비용이 늘어난다는 점 등의 문제점을 가지고 있다.

[0006] 따라서, 환경 보호 등을 고려할 때, 인체에 무해한 물질인 CO₂를 guest로 사용하는 방법이 많이 연구되고 있다.

[0007] 다만, CO₂를 guest로 사용하는 경우, 하이드레이트의 붕괴를 막기 위하여, 전 공정에 저온 고압 상태를 유지해야 할 뿐만 아니라, 가스 하이드레이트를 따로 분리하는 공정 및 가스를 하이드레이트로 부터 분리하는 공정을 별도로 거쳐야 한다는 공정상의 번거로움을 가지고 있었다.

[0008] 따라서, 이러한 공정 상의 문제점을 해결하기 위하여, 상온에서 진행되는 하이드레이트 공정의 장점은 살리면서도, 원심분리기(centrifuge)나 압력을 이용한 탈수공정을 진행시킬 시 고압조건 유지를 극복할 수 있도록, 공정상의 번거로움을 해결한 indirect방식의 장점과 하이드레이트 자체를 냉매로 이용하여 열손실을 낮춘 direct 방

식의 장점을 결합한 담수화방법의 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2011-0084615호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 종래 기술에서 저온, 고압의 상태를 유지해야 하는 것과 달리, 하이드레이트가 생성된 해수를 감압하는 공정을 통하여, 가스와 하이드레이트를 분리하는 동시에 얼음 결정을 생성함으로써, 가스 하이드레이트를 따로 분리하는 공정 및 가스를 하이드레이트로부터 분리하는 공정을 따로 실시할 필요가 없이 바로 해수를 담수화할 수 있는, 하이브리드형 해수 담수화 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위해 본 발명은,
- [0012] a) 해수에 25 내지 30 bar의 압력으로 CO₂를 주입하여 CO₂ 하이드레이트(Hydrate)를 생성시키는 단계; 및 b) 상기 CO₂ 하이드레이트(Hydrate)가 생성된 해수를 상압으로 감압하여 얼음을 생성하는 단계;를 포함하는 하이드레이트 해리열을 이용한 해수 담수화 방법을 제공한다.
- [0013] 상기 a) 단계에서 해수의 반응온도는 0 내지 5℃일 수 있다.
- [0014] 상기 a) 단계는 30분 내지 8시간 동안 하이드레이트(Hydrate) 반응시키는 것일 수 있다.
- [0015] 또한, 상기 b) 단계는, 상기 단계 a)에서 제조된 혼합물에 백린을 첨가한 후 150 내지 400 온도로 가열함으로써 열분해 반응시키는 단계일 수 있다.
- [0016] 상기 a) 단계의 해수는 살균 처리된 것일 수 있다.
- [0017] 상기 b) 단계의 상압은 0.9 내지 1.1 기압의 압력인 것일 수 있다.
- [0018] 상기 b) 단계 후에, c) 상기 b) 단계에서 생성된 얼음을 회수하여 탈이온화하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 탈이온화는 원심탈수기를 이용하는 것일 수 있다.
- [0020] 상기 c) 단계에서 얼음이 해동할 때 발생하는 흡열반응을 이용하여 상기 a) 단계의 해수를 냉각시키는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 하이브리드형 해수 담수화 방법을 이용하는 경우, 하이드레이트가 생성된 해수를 감압하는 공정을 통하여, 가스와 하이드레이트를 분리하는 동시에 얼음 결정을 생성하기 때문에, 가스 하이드레이트를 따로 분리하는 공정 및 가스를 하이드레이트로부터 분리하는 공정을 따로 실시할 필요가 없기 때문에, 저온, 고압의 상태를 유지해야 했던 기존의 방법보다 훨씬 편리하게 해수를 담수화할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 담수화 방법의 단계별 온도 변화를 설명하는 그래프이다.
- 도 2는 본 발명에 따라 원수에 CO₂가압시 압력 변화에 따른 온도 상승의 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따라 감압시 용액의 압력 변화에 따른 온도 하강의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따라 담수화된 용액의 NaCl의 제거율과 최종 처리수의 질량을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따라 담수화된 용액의 유기물 농도에 따른 제거율을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따라 담수화된 용액을 찍은 사진이다.

도 7은 본 발명에 따라 NaCl의 농도에 따른 담수화된 용액의 유기물 제거율을 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따라 담수화된 용액의 이온 제거율을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따라 담수화된 용액에서 drain된 물의 질량을 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명에 따라 담수화된 용액에서 drain된 물의 이온 농도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0024] 본 발명의 해수 담수화 방법은 a) 해수에 25 내지 35 bar의 압력으로 CO₂를 주입하여 CO₂ 하이드레이트(Hydrate)를 생성시키는 단계; 및 b) 상기 CO₂ 하이드레이트(Hydrate)가 생성된 해수를 상압으로 감압하여 얼음을 생성하는 단계;를 포함한다.
- [0025] a) 인듐 전구체, 계면활성제 및 용매를 반응기에 넣어 혼합한 후, 진공화하는 단계에 먼저, 본 발명의 하이드레이트 해리열을 이용한 해수 담수화 방법은 a) 단계에서, 해수에 25 내지 30 bar의 압력으로 CO₂를 주입하여 CO₂ 하이드레이트(Hydrate)를 생성시킨다.
- [0026] 상기 CO₂ 하이드레이트(CO₂ Hydrate)란 이산화탄소(CO₂) 가스가 저온·고압하에서 물분자(2H₂O)와 결합하여, 수소 결합을 하는 물 분자의 고체상 격자(lattice) 내에 포집되어 들어가는 기체 분자로 구성된 결정화합물을 말한다. 외형적인 형태는 얼음과 유사하고, 천연가스를 고에너지로 압축 저장하여 경제적으로 수송 또는 직간접적인 연료로 안전하게 사용할 수 있는 물질이다.
- [0027] 본 발명에서 사용되는 CO₂ 하이드레이트법은 수소 결합을 하는 물의 격자(host) 내에 이산화탄소의 저분자 가스(guest)를 주입하여, 저분자 가스(guest)가 물의 격자 내부에 포획되어 CO₂ 하이드레이트라고 하는 결정체(수화물)를 형성시킨다. 즉, 반응기 내의 온도와 기압을 CO₂ 하이드레이트가 생성되는 특정 조건으로 유지시킨다면, 온도와 기압의 작용에 의해 반응기 내에서 해수에 포함된 물 분자와 이산화탄소 가스가 반응하여 이산화탄소 하이드레이트가 생성되며, 이러한 이산화탄소 하이드레이트를 고염도의 염수와 분리하여 담수화하는 방법이다.
- [0028] 상기 a) 단계에서 사용하는 해수는 해수 수집조에 집수되어 사용하거나 바다에서 바로 취수되어 사용될 수도 있다. 상기 해수는 바로 사용될 수도 있으나, 바람직하게는 여과시설 등을 통과하여 해수 내에 존재하는 부유 물질을 제거할 수도 있으며, 더욱 바람직하게는 살균처리 과정을 통하여 살균 처리된 것을 사용할 수도 있다.
- [0029] 상기 a) 단계에서 해수의 반응온도는, CO₂ 하이드레이트(Hydrate)를 생성할 수 있는 온도라면 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 0 ~ 5℃일 수 있다.
- [0030] 상기 a) 단계에서 하이드레이트 반응을 위하여 소요되는 반응온도는 특별한 제한이 있는 것은 아니나, 25기압에서는 바람직하게는 30분 내지 8시간 동안 하이드레이트(Hydrate) 반응시킬 수 있다. 적용하는 압력이 높아질수록 시간을 짧아진다.
- [0031] 본 발명의 a) 단계의 하이드레이트 반응을, 도 1의 그래프를 통하여 보다 구체적으로 설명하도록 하겠다. 먼저, 0.2℃의 반응온도의 해수에 30 bar의 압력으로 CO₂를 주입하게 되면, CO₂의 가압으로 인하여 단열압축이 일어나기 때문에 온도가 상승하게 되며(줄 톨슨 효과), 또한 CO₂ 가스가 물에 녹게 됨에 따라서 하기 반응식 1과 같은 발열반응이 일어나게 되므로 해수의 온도가 상승하게 된다(도 1의 ①).
- [0032] [반응식 1]
- [0033] CO₂ (g) → CO₂ (aq)

- [0034] $\text{CO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}^+$
- [0035] 이 후, 하이드레이트가 생성되기 시작하면, 하이드레이트 생성에 따른 발열반응에 의하여 내부의 온도가 다시 상승하게 된다(도 1의 ②).
- [0036] 상기 도 1의 ① 및 ②의 시점은 온도계로 온도 상승의 정도를 측정하여, 하이드레이트가 형성되는 시점을 확인할 수 있다.
- [0037] 예를 들어, 30 bar의 경우 대략 10분 내외의 시점에서 하이드레이트가 형성된다.
- [0038] 다음으로, 본 발명의 하이드레이트 해리열을 이용한 해수 담수화 방법은 b) 단계에서, 상기 CO_2 하이드레이트(Hydrate)가 생성된 해수를 상압으로 감압하여 얼음을 생성한다.
- [0039] 상기 b) 단계에서 CO_2 하이드레이트(Hydrate)가 생성된 해수를 감압하는 경우, 반응기의 밸브를 열어 상압(대기압)으로 감압을 하게 되는데, 이 경우의 압력은 상압(대기압)이라면 충분하며, 보다 구체적으로는 0.9 에서 1.1 기압의 압력일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 b) 단계의 감압 반응을, 도 1의 그래프를 통하여 보다 구체적으로 설명하도록 하겠다.
- [0041] 상기 a) 단계에서 하이드레이트 반응을 진행시킨 후 얼음을 생성시켜 주기 위하여 압력을 빼준다. 반응기의 밸브를 열어 압력을 빼주게 되면 반응기 내부의 압력이 감소함과 동시에 단열팽창에 의해 온도가 내려간다(줄 톰슨 효과). 또한 반응기 내부의 압력이 낮아지며 물에 녹아있던 CO_2 가 기포를 일으키며 물 밖으로 나오며 흡열반응에 의해 온도를 낮춰주며 동시에 압력이 낮은 압력조건이 되어 반응기 내부의 CO_2 하이드레이트가 녹게 된다. 이러한 하이드레이트의 해리는 흡열반응이기 때문에, 상기 세 가지의 흡열반응이 더해져 온도가 해수의 빙점(-1.8℃) 이하로 떨어지게 되며(도 1의 ③), 온도가 떨어짐에 의해 반응기 속의 원수는 얼음으로 얼려지게 된다. 따라서 상기 b) 단계에서는 얼음이 생성된다.
- [0042] 또한, 본 발명의 하이드레이트 해리열을 이용한 해수 담수화 방법은, 상기 b) 단계 이후에, 상기 b) 단계에서 생성된 얼음을 회수하여 탈이온화하는 c) 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 b) 단계에서 얼음이 열게 되면 발열반응이 일어나기 때문에, 온도가 일정수준으로 떨어지다가 다시 발열반응에 의해 온도가 상승하게 된다. 압력이 모두 빠져나가면 생성된 얼음을 원심탈수기(centrifuge)에 넣어 얼음 내부에 존재하고 있는 이온들을 제거시켜주는 작업을 수행한다. 이때 원심탈수기(centrifuge)의 속도는 예를 들어, 1000 내지 2500rpm으로 돌려주고 이 작업을 3분 내지 10분 동안 수행할 수 있다. 상기 원심탈수기에 의해 탈수된 얼음을 꺼내 상온에 녹이게 되면 최종적으로 처리된 깨끗한 물을 얻게 된다.
- [0044] 상기 c) 단계에서, 상기 원심탈수기에 의해 탈수된 얼음을 해동할 때 발생하는 흡열반응을 이용하여 상기 a) 단계의 해수를 냉각시킬 수도 있으며, 이를 통하여 전체 공정에 있어서 에너지를 효율적으로 사용할 수 있다.
- [0045] 이하 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시으로써, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 표시되었고, 더욱이 특허 청구범위기록과 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경을 함유하고 있다. 또한, 이하의 실시예, 비교예에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.

[0046] 실시예

[0047] (1) 사용된 시약들

[0048] 본 발명의 실시예에서는 해수(sea water)와 NaCl 용액, 휴믹산(humic acid) 용액, NaCl과 휴믹산(humic acid) 용액을 사용하였다. 먼저, 해수는 울산의 앞바다(일산지)에서 sampling하여 필터레이션을 한번 거친 것을 사용하였다. NaCl 용액 (dejung chemical사)은 0.05, 3.5, 7.0wt%로 준비하였다. 휴믹산(humic acid) 용액 (Alfa

Aesar사)은 10, 20, 50ppm의 농도로 준비하였다. NaCl과 휴믹산(humic acid) 용액은 NaCl 0.05wt% + 휴믹산(humic acid) 50ppm, NaCl 3.5wt% + 휴믹산(humic acid) 50ppm, NaCl 7.0wt% + 휴믹산(humic acid) 50ppm solution이 사용되었다. CO₂ 가스와 N₂ 가스는 순도 99.999%로 한국 SEM의 것을 이용했다.

(2) 압력에 따른 하이드레이트 생성 비교 실험

하이드레이트를 생성시키기 위한 저온 고압의 조건으로, 0.2℃로 반응기를 안정화 시킨 후, 고압의 조건으로 CO₂ gas를 각각 10, 15, 20, 25, 30기압으로 주입시켜 주었다. 이후 이와 동반되는 온도 변화를 확인하여 하기 표 1 및 도 2에 나타내었다.

표 1

	실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
CO ₂ 압력 (bar)	25	30	10	15	20
시작 온도(℃)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
최고 온도(℃)	3.1	5.6	1.2	1.7	2
상승폭(℃)	2.9	5.4	1.0	1.5	1.8

먼저, 10 bar의 CO₂를 공급한 비교예 1은 최고온도가 1.2℃로 1.0℃의 온도 상승을 보여주었다. 1.2℃로 최고점을 찍은 후 0.2℃로 고정되어 있는 서큐레이터의 영향으로 인해 반응기는 냉각되어 초기온도인 0.2℃를 향해 내려가게 된다. 15기압과 20기압으로 CO₂를 공급한 비교예 2 및 비교예 3은, 온도상승 최고점이 각각 1.7℃와 2.0℃로 시작온도로부터 온도가 상승되었다가 냉각으로 인해 온도가 하강하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 비교예 1 내지 비교예 3에서의 온도상승은 단일압축과정으로 인한 온도상승 효과 및 CO₂가 물에 녹아 HCO₃⁻를 생성하며 발열반응을 함에 따른 온도상승임을 확인할 수 있었다.

이에 비하여, 25기압과 30기압으로 CO₂를 공급한 실시예 1 및 실시예 2의 상승온도의 최고점은 각각 3.1℃와 5.4℃까지 올라가게 되며 상승폭은 각각 2.9℃, 5.4℃로 비교예 1 내지 비교예 3에 비하여 훨씬 높은 상승폭을 기록하는 것을 확인할 수 있다. 이는 비교예 1 내지 비교예 3과 마찬가지로 단일 압축과정에 의한 온도상승 효과, CO₂가 물에 용해되며 발열반응에 의한 온도 상승 효과뿐만 아니라, CO₂하이드레이트가 생성되며 하이드레이트 생성시 동반되는 발열반응에 의해 온도가 상승하기 때문에 비교예 1 내지 비교예 3에 비하여 훨씬 높은 온도의 상승이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 상기 실시예 1 및 실시예 2와 같이, 25 bar와 30bar는 하이드레이트가 생성되는 조건이라는 것을 확인할 수 있었다.

(3) 압력에 따른 하이드레이트 해리의 비교 실험

상기 CO₂를 주입한 실시예 1 내지 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 3의 해수를 4시간 동안 Reactor내에서 반응을 진행시켰다. 4시간이 지난 후, ventilation valve를 일정한 간격으로 열어 동일한 조건에서 압력을 빼주어 상압으로 만든 후, reactor 내의 온도 변화를 관찰하여, 도 3에 나타내었다.

도 3에서 살펴보면 10, 15, 20기압 조건인 비교예 1 내지 비교예 3은 하이드레이트가 형성되지 않은 상황이기 때문에, 앞에서 설명한 3가지 흡열반응 중 증발에 의한 온도하강과, 물속에 용해되어 있던 CO₂가 방출되어 흡열반응을 일으키는 온도하강 효과의 영향만으로 벤틸레이션 시 온도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

이에 비하여, CO₂ 25, 30기압의 조건인 실시예 1 내지 실시예 2의 온도하강을 확인해 보면 하이드레이트의 생성이 안되었던 비교예 1 내지 비교예 3에 비해 온도하강 폭이 크고 얼음이 생성되어 발열반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. CO₂ 25, 30기압의 조건인 실시예 1 내지 실시예 2에서 온도하강의 최저점은 각각 -2.8℃, -4.4℃로 나타났으며 온도 하강 폭은 0.2℃로 온도를 유지시켜 줘도 불구하고 3.0℃, 4.7℃로 비교예 1 내지 비교예 3에 비해 그 크기가 훨씬 크다는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상의 이유는 CO₂ 하이드레이트가 해리되며 흡열반응을 일으켜 반응기 내부의 온도를 떨어뜨려 주는 반응이 발생했기 때문이다. 또한, CO₂ 25, 30기압의 조건

인 실시예 1 내지 실시예 2의 또 다른 특징이 얼음이 생성된다는 것이다.

[0058] 얼음이 생성되었을 때는 발열 반응이 일어난다. 그로 인해 온도가 낮아지다가 온도가 빙점 이하로 떨어지게 되면 얼음이 생성되고 얼음이 생성되며 발열반응에 의해 하이드레이트가 녹으며 흡열에 의한 온도하강 에너지와 상충하게 된다. CO₂ 25, 30기압의 조건인 실시예 1 내지 실시예 2의 온도 그래프를 살펴보게 되면 초기에는 온도가 빠르게 내려가게 되고 하이드레이트가 녹으며 일어나는 흡열반응과 얼음이 얼게 되어 일어나는 발열반응이 동시에 일어나게 되면서, 온도가 흔들렸다가 안정화 되는 것을 확인할 수 있다. 얼음이 얼게 되는 것을 확인하였으므로, CO₂하이드레이트 해리에 의한 에너지가 얼음을 얼릴 만큼 크다는 것을 확인할 수 있었다.

[0059] 상기 실시예 1 내지 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 3의 결과로부터, CO₂를 주입한 경우 ventilation에 의해 반응기 내부의 압력이 감소해 단일 팽창에 의한 (줄뜸) 온도 하강의 효과를 기대할 수 있고, 두 번째로 물에 녹아있던 CO₂가 방출되며 흡열반응을 일으키는 효과를 기대할 수 있고, 마지막으로 하이드레이트가 생성된 25, 30기압(실시예 1 내지 실시예 2)에서는 상평형 이하로 압력이 떨어지게 되면서 하이드레이트가 해리(흡열반응)됨에 따른 온도하강 효과를 기대할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0060] (4) 해수 내의 NaCl 제거 실험

[0061] 다양한 산업분야의 폐수나 다양한 지역의 해수는 염의 농도가 다르다. 염의 농도가 낮은 기수, 지구상에 가장 많은 물의 비중을 차지하고 있는 해수, 해수담수화 공정 시 배출되는 RO농축수, 현재 이슈가 되고 있는 shale gas 생산 시 나오는 폐수는 고농도의 염이 포함되어 있다. 이러한 다양한 농도의 raw water를 처리했을 시, 본 발명의 해수 담수화 방법의 성능을 평가해 보고자 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0062] 0.05wt% (brackish water), 3.5wt%(sea water), 7.0wt%(RO brine)을 모사한 용액을 만들어 실시예 2에서와 같이, CO₂ 기체를 30bar, 온도를 0.2℃로 유지시켜준 후 4 시간 동안 반응시켰다. 그 후 원심탈수기에 의해 4분 30초 동안의 과정의 거친 후, 남은 얼음을 상온에서 녹여 최종 생산된 용액의 NaCl의 제거율(rejection)과 최종 처리수의 질량(mass)을 측정하여 도 4에 나타내었다. 그 결과, 도 4에서와 같이, rejection은 농도가 가장 높은 7.0wt%에서 78.77%, 중간인 3.5wt%는 66.93%, 0.05wt%는 56.44%순으로 낮게 나왔다. 반면에 최종 처리수의 질량은 0.05wt%에서 287.94g으로 가장 높게 나타났고, 3.5wt%에서 184.25g, 7.0wt%에서 96.75g순으로 나타났다. 여기서 원수의 농도에 따른 처리수의 rejection과 mass의 관계는 반비례 관계임을 확인할 수 있다.

[0063] 여기에 대한 이유는 NaCl의 농도가 높아지면 이온들의 인히비팅 작용에 의해 하이드레이트의 상평형점은 처음의 조건에 비해 이동하게 되고, 하이드레이트는 생성이 어려워짐에 따라 그 생성량이 작아진다. 하이드레이트의 생성량은 녹았을 때 얼음을 얼리는 흡열에너지의 양과 같기 때문에 상대적으로 인히비팅효과가 적은 0.05wt%의 경우는 4시간 동안 하이드레이트의 생성이 비교적 많아지게 되고 그에 따라 많은 양의 흡열에너지를 가지게 되어 많은 양의 얼음을 형성하게 된다. 반면에 7.0wt%의 경우는 인히비팅 효과가 비교적 높기 때문에 하이드레이트 생성량이 적게 되고 그에 따라 상대적으로 적은 양의 흡열에너지를 가지게 되어 결국 적은 양의 얼음을 형성하게 된다.

[0064] rejection의 측면에서 살펴보면 7.0wt%의 경우 에너지의 크기가 상대적으로 적기 때문에 얼음이 형성되었을 때 상대적으로 밀도가 낮은 슬러시 형태의 얼음이 형성된다. 일정한 속력으로 탈수를 진행했을 시 얼음 속에 갇혀 있는 농축액들이 쉽게 빠져나가게 되는 것이다. 또한 비교적 녹는 속도 역시 농도가 낮은 얼음보다 빠르기 때문에 농도가 높은 부분의 이온용액은 녹음과 함께 빨리 빠져나올 수 있게 되는 것이다. 반대로 0.05wt% 경우 7.0wt%에 비해 상대적으로 밀도가 높은 단단한 얼음이 형성되고 탈수를 시켰을 시 농축 이온들이 얼음에서 잘 빠져 나오지 않게 된다. 이러한 현상 때문에 rejection은 상대적으로 낮게 나오게 된다.

[0065] (5) 해수 내 유기물의 제거 실험

[0066] 해수에는 다양한 형태의 유기물이 포함되어 있고 이러한 유기물들이 다량으로 포함되어 있을 때 음용수로 사용하였을 시 인체에 해로울 수 있으며 Membrane을 이용한 담수화 과정으로 이러한 유기물이 포함되어 있는 막에 투과시키면 fouling 현상을 발생시킨다. 이러한 문제는 현재 Membrane을 이용하는 공정에서 membrane 성능 저하

뿐만 아니라, 세척이나 교체로 인한 많은 비용문제를 유발시킨다. Membrane공정의 전처리로서 본 발명의 해수 담수화 방법이 fouling 문제를 저감시키는 효율을 알아보고자 휴믹산(humic acid)을 이용해 용액을 제조하고 이를 본 발명의 해수 담수화 공정을 거쳐 유기물 제거 성능을 평가해 보았다. UV 를 이용하여 원수의 농도와 제거율을 측정하였으며 254nm 파장의 흡광도에서 측정하였다.

[0067] 먼저, 10, 20, 50ppm의 humic acid를 solution 500ml에 첨가한 후, 실시예 2에서와 같이, CO₂ 기체를 30bar, 온도를 0.2℃로 유지시켜준 후 4 시간 동안 반응시켰다. 그 후 원심탈수기에 의해 4분 30초 동안의 과정의 거친 후, 남은 얼음을 상온에서 녹여 최종 생산된 용액의 휴믹산(humic acid)의 제거율을 확인하였다. 그 결과, 도 5에서와 같이, 10ppm에서는 68.93%, 20ppm에서는 69.98%, 50ppm에서는 70.50%의 제거율을 보였다. 이러한 결과로 세가지 농도 모두 70% 정도의 제거율을 보여 유기물을 분리해낼 수 있는 가능성을 보여주었으며 농도에 따라 큰 차이를 보이고 있지 않고 Membrane process의 전처리로서 가능성을 보여주었다. 도 6에, 50ppm 휴믹산(humic acid) 용액과 이를 본 발명의 해수 담수화 방법을 거친 후 처리된 solution을 비교해 놓은 사진을 나타내었다. 육안으로도 용액의 탁도가 개선된 것을 확인할 수 있다.

[0068] 두번째 실험으로는 0.05wt%, 3.5wt%, 7.0wt%의 NaCl 용액에 휴믹산(humic acid) 50ppm을 녹여 NaCl과 휴믹산의 혼합용액 500g을 만든 후, 이를 실시예 2에서와 같이, CO₂ 기체를 30bar, 온도를 0.2℃로 유지시켜준 후 4 시간 동안 반응시켰다. 그 후 원심탈수기에 의해 4분 30초 동안의 과정의 거친 후, 남은 얼음을 상온에서 녹여 최종 생산된 용액의 휴믹산(humic acid)의 제거율을 확인하였다. 그 결과 도 7에서와 같이, 0.05wt%에서는 56.12%의 제거율을 나타내었고 3.5wt%에서는 47.7wt%, 7.0wt%에서는 35.93%의 제거율을 나타내었다. 실험결과 NaCl 용액의 농도가 상승할수록 휴믹산(humic acid)의 제거율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 NaCl의 농도가 상승할수록 휴믹산(humic acid)의 제거율이 조금씩 줄어들게 되는 이유는, 휴믹산(humic acid)과 NaCl이 만나면 염을 형성하게 되어 구조가 더 커지게 된다. 이러한 입자들은 얼음이 생성되었을 시 하이드레이트 내부에 갇히게 되어 탈수 시 얼음에서 완벽하게 빠져나가기 힘들게 되고, 그 입자가 클수록 빠져 나오기 더 힘들어지기 때문에, 농도가 높아질수록 휴믹산(humic acid)의 제거율은 은 낮게 측정되는 것이다.

[0069] (6) 해수 내 이온의 제거 실험

[0070] 울산 일산지 해수욕장의 해수를 떠서 본 발명의 해수 담수화 실험을 진행하였다. 실험방법은 앞의 실험들과 마찬가지로 500g의 sea water를 45의 필터로 걸러준 후, 이를 실시예 2에서와 같이, CO₂ 기체를 30bar, 온도를 0.2℃로 유지시켜준 후 4 시간 동안 반응시켰다. 그 후 원심탈수기에 의해 4분 30초 동안의 과정의 거친 후, 남은 얼음을 상온에서 녹여 최종 생산된 용액의 이온 제거율을 확인하였다. 이를 위하여, 처리 전 해수 의 주요 양이온(B, Ca, K, Sr, Mg, Na)의 농도를 ICP-MES를 통해 측정한 후 최종 처리수의 주요 양이온의 농도를 측정하여 제거율을 확인하였다.

[0071] 제거율을 확인해 보면 도 8에서와 같이, 각 이온 별로 B 55.23%, Na 63.42%, Ca 64.61%, Mg 64.32%, K 70.53%로 나타났다. B와 K를 제외하면 65%대의 비슷한 제거율(rejection)을 형성하고 있었다. K는 높은 제거율을 나타내고 있고 B의 경우 타 이온들보다 낮은 제거율을 보여주고 있다. 높은 제거율을 확보하기 위해서, 해당 하이드레이트 해리열을 이용한 해수담수화 공정을 연속으로 운전하여 제거율을 더욱 낮출수 있다.

[0072] K같은 경우 온도가 낮아질수록 석출되기에 가장 힘들다. 급속냉동을 실시했을 시 다른 이온들은 염으로 석출되거나 고농도로 존재하여, 탈수 시 물과 함께 녹아있는 K의 경우 다른 이온들보다 잘 빠져나가기에 되어 제거율이 높게 측정된다.

[0073] 또한, B의 경우 다른 이온들에 비해 얼음에 incorporation되는 비율이 높게 나타나기 때문에, 다른 이온들에 비해 비교적 적은 농도로 빠져나가는 것을 확인할 수 있었다.

[0074] (7) 해수 내 이온의 제거 실험

[0075] 해수를 CO₂ 30기압에 4시간 동안 반응시킨 후 생성된 얼음을 꺼내 원심탈수기에 넣고 5분간 탈수시키며 1분 간격으로 drain된 물을 샘플링한 결과이다. 샘플들의 질량과 이온의 농도를 분석한 결과를 도 9 및 도 10에 나타

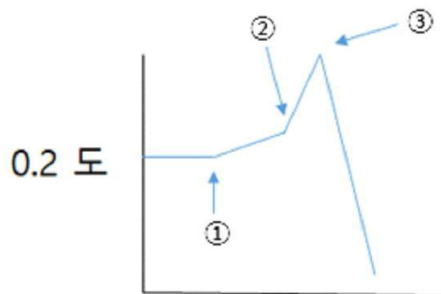
내 주었다.

[0076] 먼저, 3번 반복 후 질량의 평균을 낸 결과, 도 9와 같이, 1, 2, 3, 4, 5min에서 탈수된 질량은 각각 105.22g, 15.71g, 12.16g, 11.05g, 11.11g으로 나타났다. 초기에는 얼음으로 완벽히 형성되지 못한 물과 고농도의 염이 포함되어 있는 얼음 표면이 빨리 녹으며 탈수되어 많은 질량이 나오게 되고 일정시간이 흐르면서 탈수된 용액의 양은 일정하게 녹으며 11g대를 유지하게 되었다. 슬러시 상태의 얼음은 초기에 모두 녹으며 탈수되었고 시간이 흐르며 나온 용액은 얼음에서 이온들이 많이 배제되었기 때문에 녹는점이 초기의 얼음보다 높아지게 되었기 때문이다.

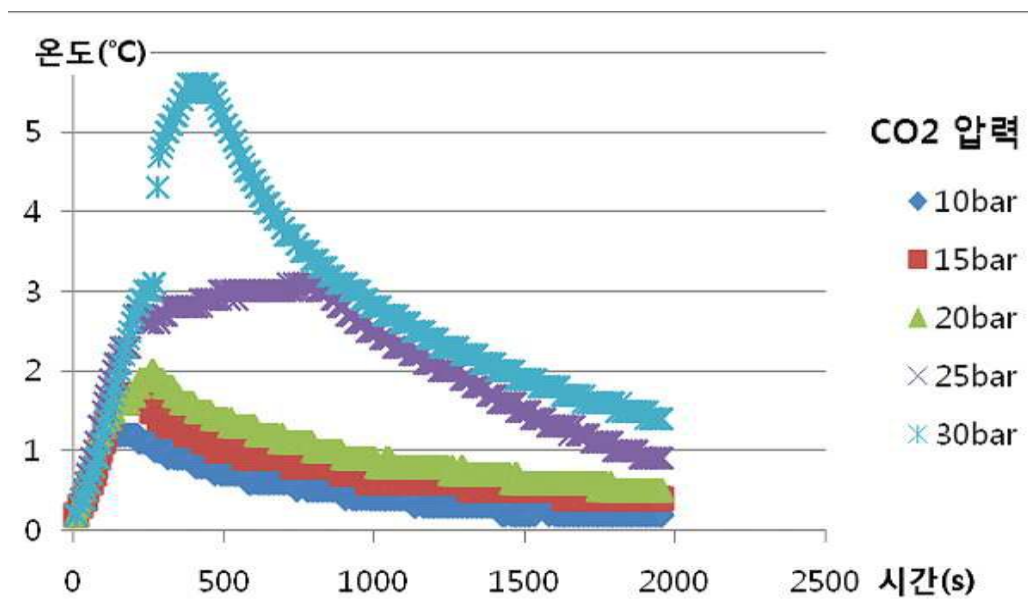
[0077] 또한, Conductivity data를 통하여 농도를 확인하면, 도 10에서와 같이, 시간이 흐를수록 용액의 이온 농도가 낮아지기 때문에 전도도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 이것은 얼음 내부의 이온이 다량 빠져나가고 얼음은 점점 이온이 배제된 순수한 얼음이 되어간다는 것을 확인할 수 있다.

도면

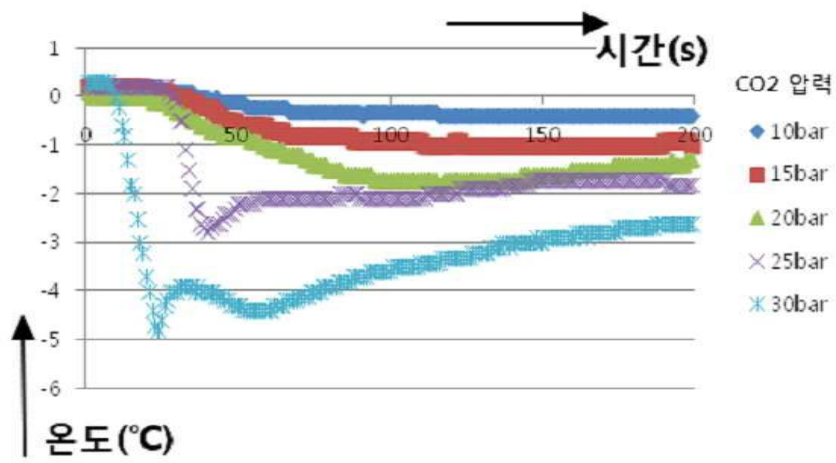
도면1



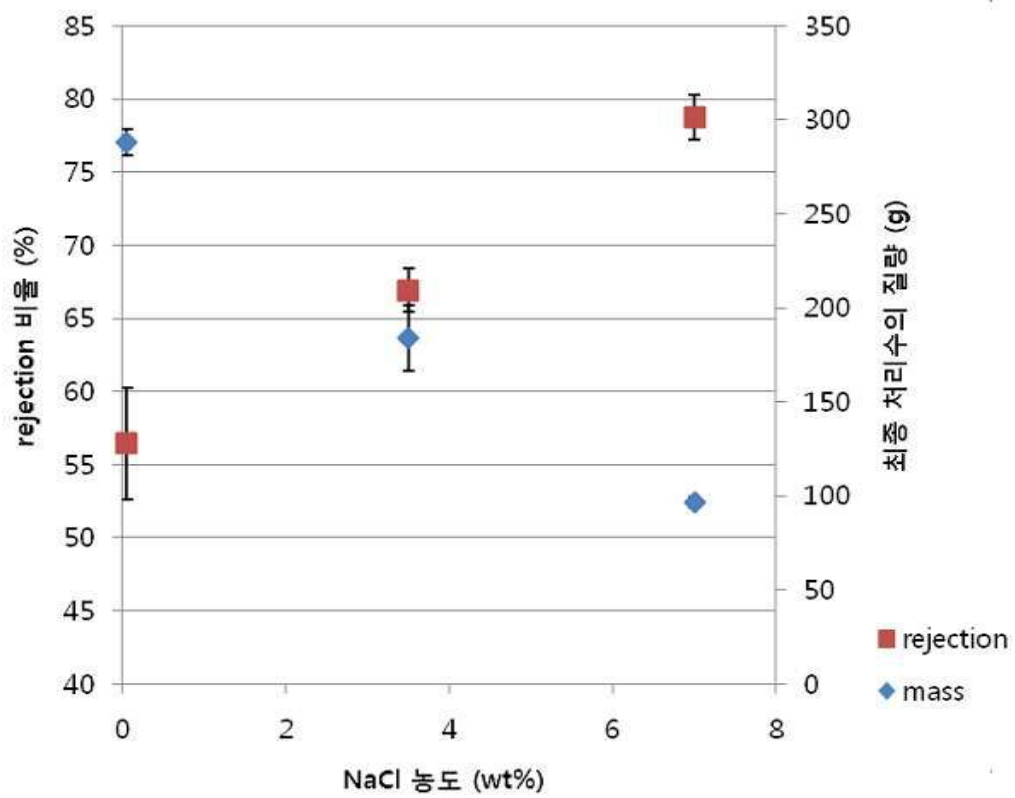
도면2



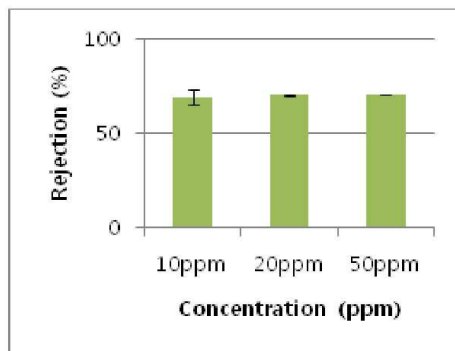
도면3



도면4



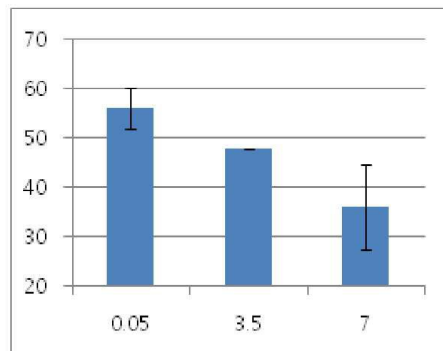
도면5



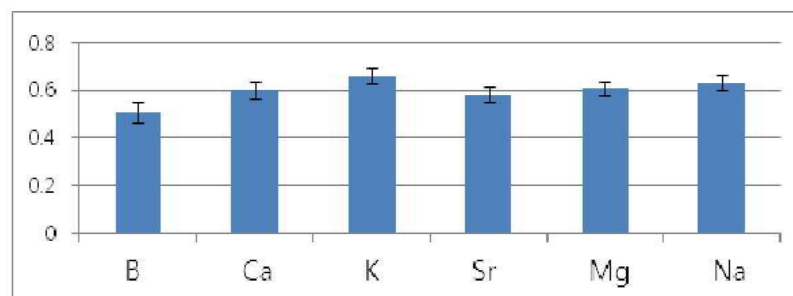
도면6



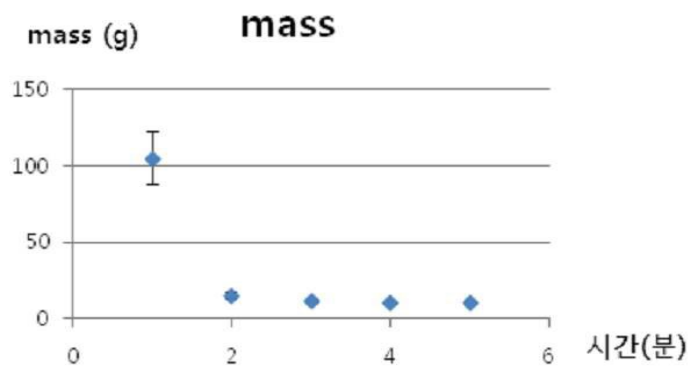
도면7



도면8



도면9



도면10

