19CTAP-C128926-03

보안 과제(  ), 일반 과제( √ )  /  공개( √ ), 비공개(  )발간등록번호(  )

국토교통기술촉진사업 제3차 연도 최종보고서

R&D / ∘∘∘∘-∘∘∘∘

# 1 kWh/m$^3$급 방향성 용매추출기반 탈염화 원천기술 개발 최종보고서

2020. 02. 12.

주관연구기관 /  고려대학교 산학협력단

(국제)공동연구기관 /  RTI International

국토교통부

국토교통과학기술진흥원

1kWh/m$^3$급 방향성 용매추출기반 탈염화 원천기술 개발 최종보고서

2019

국토교통과학기술진흥원

국토교통부

# 제 출 문

국토교통과학기술진흥원장 귀하

‘1 kWh/$m^3$급 방향성 용매추출기반 탈염화 원천기술 개발’(연구개발 기간 : 2017. 04. ~ 2019. 12.) 과제의 최종보고서 12부를 제출합니다.

2020. 02. 12.

주관연구기관명 : 고려대학교 산학협력단 허 준 (인)

주관연구기관책임자: 이 재 우

| |
|---|
| 국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제29조에 따라 최종보고서 열람에 동의합니다. |

# 보고서 요약서

<table>
<tr><td>과제 고유 번호</td><td>19CTAP-C128926-03</td><td>해당 단계<br>연구 기간</td><td>2017.04.05. -<br>2019.12.31</td><td>단계구분</td><td>(1단계) / (총1단계)</td></tr>
<tr><td rowspan="2">연구사업명</td><td>중사업명</td><td colspan="4">국토교통기술촉진연구사업</td></tr>
<tr><td>세부사업명</td><td colspan="4"></td></tr>
<tr><td rowspan="2">연구과제명</td><td>대과제명</td><td colspan="4"></td></tr>
<tr><td>세부과제명</td><td colspan="4">1 kWh/m$^3$급 방향성 용매추출기반 탈염화 원천기술 개발</td></tr>
<tr><td rowspan="2">연구책임자</td><td rowspan="2"></td><td>해당단계<br>참여연구원 수</td><td>총: 11명<br>내부: 7명<br>외부: 4명</td><td>해당단계<br>연구비</td><td>정부: 550,000천원<br>민간: 0천원<br>정부외: 0천원<br>상대국: 45,000천원<br>계: 595,000천원</td></tr>
<tr><td>총 연구기간<br>참여연구원 수</td><td>총: 11명<br>내부: 7명<br>외부: 4명</td><td>총 연구비</td><td>정부: 550,000천원<br>민간: 0천원<br>정부외: 0천원<br>상대국: 45,000천원<br>계: 595,000천원</td></tr>
<tr><td>연구기관명 및 소속 부서명</td><td colspan="2">고려대학교 산학협력단</td><td colspan="2">참여기업명: 해당없음</td></tr>
<tr><td>국제공동연구</td><td colspan="2">상대국명: 미국</td><td colspan="2">상대국 연구기관명: RTI International</td></tr>
<tr><td>위탁연구</td><td colspan="2">연구기관명: 해당없음</td><td colspan="2">연구책임자: 해당없음</td></tr>
<tr><td colspan="5">※ 국내·외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 갈음</td></tr>
<tr><td>연구개발성과의 보안등급 및 사유</td><td colspan="4">일반</td></tr>
</table>

9대 성과 등록·기탁번호

| 구분 | 논문 | 특허 | 보고서 원문 | 연구시설·장비 | 기술요약 정보 | 소프트웨어 | 화합물 | 생명자원 | | 신품종 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | 생명 정보 | 생물 자원 | 정보 | 실물 |
| 등록·기탁 번호 | | | | | | | | | | | |

국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황

| 구입기관 | 연구시설·장비명 | 규격 (모델명) | 수량 | 구입연월일 | 구입가격 (천원) | 구입처 (전화) | 비고 (설치장소) | NTIS 등록번호 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |

| | 보고서 면수 |
|---|---|
| | 135 |

## 요약문

| | |
|---|---|
| 연구의<br>목적 및 내용 | 단일 반응으로 90% 이상의 염분 제거 및 5% 이상의 물을 회수하는 비수용성 용매(Non-Aqueous Solvent, NAS) 개발 및 이를 이용한 저에너지형 담수화 공정 원천기술 개발<br>▪ 1차년도: 용매 발굴 및 특성 최적화의 기초이론 확립을 위한 문헌연구 수행 및 다양한 용매 후보군을 평가할 수 있는 screening protocol 개발을 통한 용매 후보군 선정<br>▪ 2차년도: 용매와 물의 흡수 및 분리 성능을 향상시키기 위한 반응 최적화 연구 및 이를 공정으로 구현하기 위한 설계기술 확보<br>▪ 3차년도: 공정 운전을 통해 최적 운전인자의 도출 및 에너지 효율 평가. 이 과정에서 용매회수 및 재사용방안 도출. 운전결과를 토대로 경제성, 에너지 효율성, 시장성 등을 검토하여 scale-up 및 실용화 방안 도출 |
| 연구개발성과 | ▪ 막 분리 또는 증발 공정을 사용하는 유럽 및 일본의 다른 경쟁업체들이 보유하지 못한 선도기술을 확보하고 이를 국내 기업에 기술이전 함으로써 기업의 차별화된 경쟁력 제고<br>▪ 고농도의 염분 및 중금속 등 고농도 TDS를 함유하는 산업폐수 처리 및 오염지역의 해수 담수화 등 그동안 기술적 난제로 여겨졌던 문제를 해결<br>▪ 국내 특허 등록 1건, 국내 특허 출원 1건, 국제 특허 출원 1건<br>▪ 국제 저명학술지(SCI급) 논문 게재 2건, 국내 학술지(KCI)급 논문 게재 1건 및 국제학술회의 성과 발표 5건 |
| 연구개발성과의<br>활용 계획<br>(기대효과) | ▪ 기존 기술대비 저에너지·저비용 해수 담수화 원천기술 확보<br>▪ 용매추출 기반의 해수 담수화 공정개발을 통해 파일럿 혹은 실규모 공정으로 확대하기 위한 기초 결과로 활용<br>▪ $CO_2$ 지중처리시 배출되는 고농도 TDS 지하수 및 오일함유 폐수의 처리기술로 활용<br>▪ 염분 이외의 중금속을 다량 포함하고 있는 하·폐수 처리 및 재이용 기술로 활용 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 국문 핵심어<br>(5개 이내) | 해수 담수화 | 에너지 | 용매추출 | 비수용성 용매 | 분리/회수 |
| 영문 핵심어<br>(5개 이내) | Desalination | Energy | Solvent Extraction | Non Aqueous Solvent | Separation/ Recovery |

※ 국문으로 작성(영문 핵심어 제외)

# 〈 목 차 〉


1. 연구개발과제의 개요 ····· 6

가. 연구개발 최종목표 ····· 6

(1) 최종목표 ····· 6

(2) 최종목표의 성격 및 설정 근거 ····· 6

나. 연구개발의 필요성 ····· 7

(1) 연구개발과제의 설명 ····· 7

(2) 연구개발의 중요성 ····· 9

(3) 국제협력 필요성 ····· 11

(4) 연구개발과제의 차별화 방안 ····· 12

2. 연구수행내용 및 성과 ····· 14

가. 연구수행 내용 ····· 14

(1) 용매추출 기술 동향 ····· 14

(2) 비수용성 용매선정을 위한 주요 평가 인자 검토 ····· 28

(3) 용매선정 평가기법 수립 ····· 34

(4) 선정 용매 대상 담수화 특성 평가 ····· 37

(5) 시뮬레이션 기법 활용 담수화 용매특성 평가 ····· 45

(6) 용매추출기반 반연속식 담수화 공정 설계 인자 검토 ····· 53

(7) 용매추출기반 반연속식 담수화 공정 반응 최적화 ····· 56

(8) 용매추출기반 연속식 담수화 공정 반응 최적화 ····· 62

(9) 유입 원수의 특성에 따른 용매추출기반 담수화 성능 평가 ····· 69

(10) 복합용매의 용매추출 담수화 적용 가능성 검토 ····· 73

(11) 신규 용매의 담수화 적용 가능성 평가 ····· 78

(12) 이원용매 이용 비가열식 용매-물 분리 기술 적용 가능성 검토 ····· 85

(13) 잔류용매 제거를 위한 현존기술 검토 ····· 91

(14) 담수화 잔류용매 제거기술 적용성 평가 ····· 97

(15) 용매추출기반 담수화 공정 에너지 효율 평가 ····· 108

(16) 용매추출기반 담수화 공정 종합 평가 ····· 116

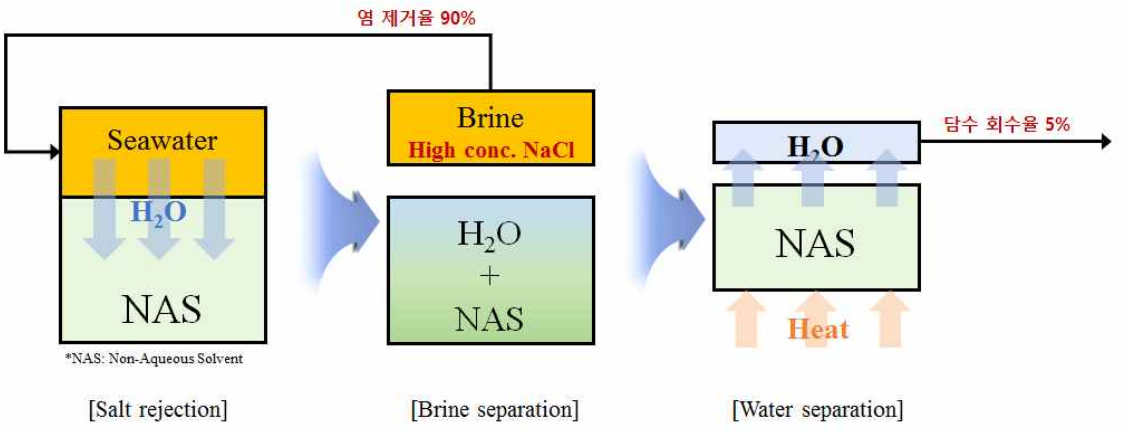
나. 연구개발 성과 ····· 122
(1) 논문 게재 성과 ····· 122
(2) 특허 성과 ····· 124
(3) 기술적 성과 ····· 125
(4) 경제적 성과 ····· 125
**3. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도 ····· 126**
가. 목표 ····· 126
나. 목표 달성 여부 ····· 126
다. 목표 미달성 시 원인(사유) 및 차후 대책 ····· 128
**4. 연구개발성과의 활용 계획 등 ····· 129**
가. 연구개발성과의 활용방안 ····· 128
(1) 기술개발 성숙도 ····· 129
(2) 연구개발성과 활용방안 ····· 129
나. 기대효과 ····· 132
**붙임. 참고문헌 ····· 133**

# 1. 연구개발과제의 개요

## 가. 연구개발 최종목표

### (1) 최종목표

| |
|---|
| 90%이상의 염분을 제거하고 동시에 5% 이상의 물을 회수하는 비수용성 용매 (Non-Aqueous Solvent, NAS) 개발 및 이를 이용한 담수화 공정개발 |




### (2) 최종목표의 성격 및 설정 근거

- 본 연구에서 개발하고자 하는 기술은 특정 조건에서 물을 흡수/분리하는 비수용성 용매의 특성을 이용하여 해수로부터 염과 같은 용존 물질을 분리하는 담수화 기술로서 이론적 아이디어를 구현할 수 있는 엔지니어링 기술이다.
- 본 기술은 아직 국내에서 연구가 진행된 바 없으며, 미국의 RTI (Research Triangle Institute) 연구소와 MIT (Massachusetts Institute & Technology) 연구팀에서 가능성이 확인된 바 있는 정도이나 담수 회수율이 3% 미만으로 실용화에는 다소 거리가 있는 수준이기 때문에 향후 집중적인 연구를 통해 기술 완성도를 향상시켜야 한다.
- 본 기술의 성공 여부는 크게 최적의 용매 발굴과 용매특성을 활용한 흡수/분리(회수) 기술 개발이다. RTI 연구소가 선행 연구로 확보한 용매 후보군을 보다 확대시켜 물 흡수/분리 특성과 염분 제거 특성이 우수한 최적의 용매를 선정하고, 이를 공정상에서 실현할 수 있는 흡수/분리(회수) 장치를 설계하고 최적화하는 것이 최종목표이다.
- 특히 주관연구기관이 보유한 용매 이용 하수슬러지 수분 분리 기술 경험을 공동연구기관인 RTI가 보유한 기술에 접목하여 최종목표를 달성하고자 한다.

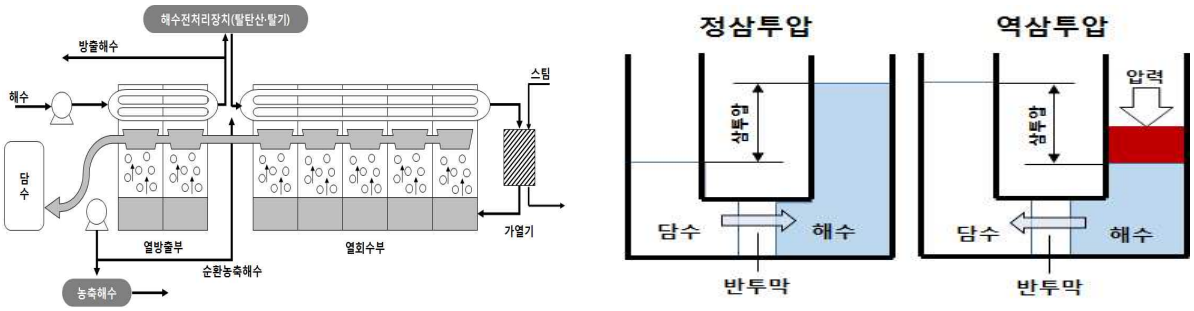
## 나. 연구개발의 필요성

### (1) 연구개발과제의 설명

- 해수 담수화란 해수에 포함된 염분 및 용해 물질을 제거하여 순도 높은 담수를 얻어내는 수처리 기술을 통칭한다.
- 담수화 기술은 해수를 증발시키는 다단증발법(Multi-Stage Flush, MSF), 고열의 튜브 표면에 해수를 분사해 수증기로 증발, 응축시키는 다단효용법(Multi-Effect Distillation, MED), 반투막을 이용해 염분과 물을 분리해내는 정/역삼투압법(Forward/Reverse Osmosis)으로 구분되며, 이중 다단증발법과 역삼투압법이 가장 대표적으로 사용되고 있다.

다단증발법 (Multi-Stage Flush, MSF): 순간적으로 증기를 방출하는 플래싱 현상을 이용해 해수를 증기로 만든 뒤 이를 응축시켜 담수를 생성하는 기술. 여러 단계에서 순차적으로 해수를 증발/응축시켜 대용량화가 용이한 장점이 있지만, 물을 끓이는 과정에서 많은 에너지를 소모하는 단점이 있다.

역삼투압법 (Reverse Osmosis, RO): 1 nm 크기의 나노 격자 막을 이용하여 60 ~ 70기압의 압력에서 소금 분자를 제외하고 순수한 물 분자만 통과시켜 담수를 생성하는 기술. 증발법과 달리 온도변화가 불필요하여 비교적 에너지 소모가 적은 장점이 있지만, 염 제거 효율의 제약으로 인해 여러 단계의 여과 공정 및 전처리 공정이 요구되는 단점이 있다.




다단증발 담수화 기술 정/역삼투압 담수화 기술

**그림 1.** 기존 해수 담수화 기술

- 이와는 달리, 본 연구에서 사용하고자 하는 용매추출법은 온도변화에 따른 물과 비수용성 용매 간의 용해도 차이를 이용하여 해수에 포함된 물을 분리해내는 방법이다.
- 가령, 그림 2에 제시된 바와 같이 1 kg의 용매는 20℃에서 213.8 g의 물을 흡수 가능하며, 80℃에서는 75.9 g의 물만 흡수할 수 있다. 즉 용매를 상온에서 물과 혼합시킨 후 80℃로 가열할 경우 1 kg 용매로부터 137.9 g의 물 회수가 가능하다. 또한, 특정 용매의 경우 물을 흡수하는 과정에서 $Na^+$나 $Cl^-$과 같은 염 이온은 배제시키고 물만 흡수하는 특성이 있어, 해수로부터 순수한 물의 분리가 가능하다.

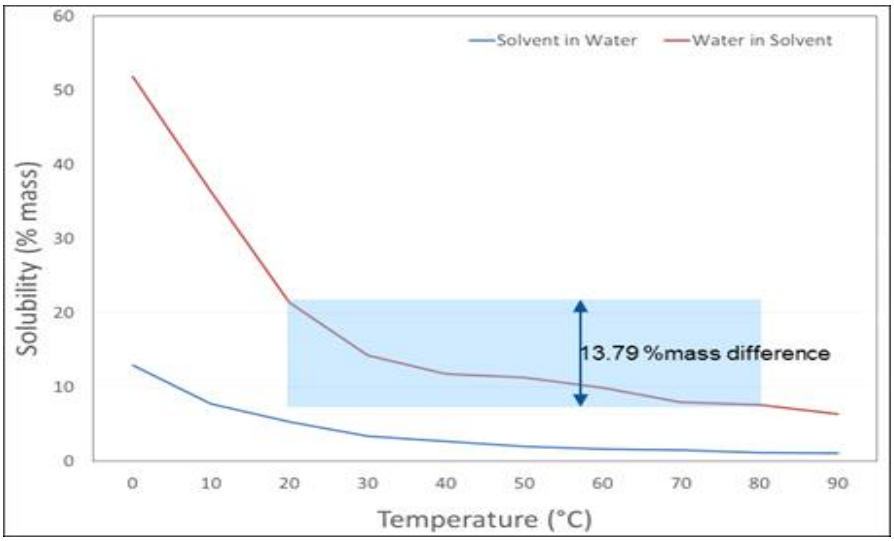



**그림 2.** 온도에 따른 물과 용매의 용해도 변화

- 이와 같은 비수용성 용매(Non-Aqueous Solvent)를 활용한 용매추출형 해수 담수화 연구는 1960년대 시작되었지만, 효과적인 용매선정 등이 이루어지지 않아 기술 개발이 답보상태에 있다.
- 본 연구에서는 상온에서 물을 흡수하고 물의 끓는 점 이하 온도(60 ~ 80℃)에서 흡수된 물을 회수 가능한 용매를 개발하고 이를 이용하여 해수로부터 5% 이상의 담수회수율과 90% 이상의 염 제거율이 가능한 새로운 해수 담수화 기술을 개발하고자 한다.
- 용매추출법을 이용한 해수 담수화 기술은 기존의 고압 시스템이 배제된 공정으로 소형 플랜트뿐만 아니라, 대형 담수화 플랜트까지 모두 적용이 가능한 새로운 개념의 기술로서 다양한 용량에 대해 유연하게 적용 가능한 기술이다. 높은 압력을 요구하거나 끓는점 이상의 고온을 필요로 하지 않기 때문에 에너지 소모를 대폭 낮출 수 있다는 장점이 존재한다.

### (2) 연구개발의 중요성

- 기후변화는 현재 사용되고 있는 지표수 및 지하수 등의 담수 자원의 고갈을 촉진시키고 많은 지역에 물 부족 현상을 야기하며, 새로운 수자원의 확보 및 물 재이용에 대한 관심을 증가시키고 있다.
- 현재 전 세계 40% 이상의 인구가 물 부족을 겪고 있으며, 2025년에는 전체 인구의 2/3가 물 스트레스를 겪을 것으로 예상하고 있다. 특히, 우리나라는 1인당 연 강수 총량이 세계 평균의 1/6 수준으로 물 스트레스 국가로 분류되고 있으며, 대부분의 수자원을 하천수에 의존하고 있어 이상 가뭄 등으로 인한 물 부족에 대응이 어려운 실정이다.

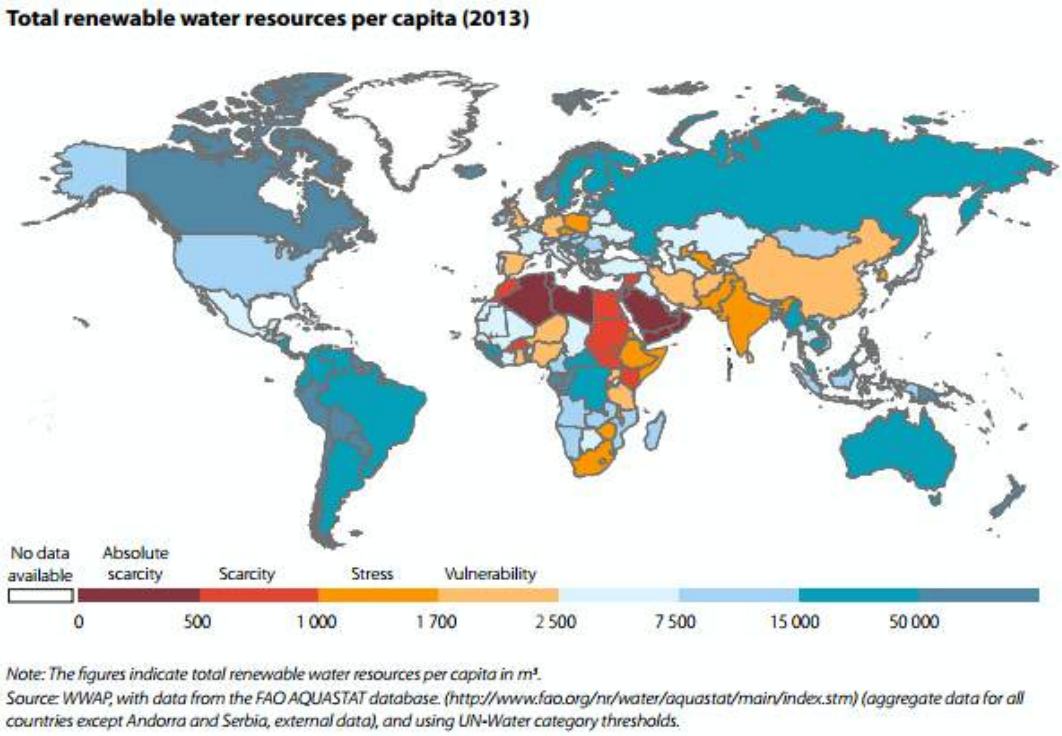



**그림 3.** 글로벌 물 스트레스 현황 (UNESCO, 2015)

- 현재 많은 나라에서는 내륙의 담수 이외에 해수를 담수화하여 수자원을 장기적으로 확보하는 기술에 많은 관심을 가지고 있으며 우리나라도 최근까지 해수 담수화 기술 개발에 많은 노력을 기울이고 있다.
- 해수 담수화 기술은 주로 증발법(Distillation) 및 역삼투압(Reverse Osmosis)이 상용되고 있으나, 높은 에너지 및 설비비용이 요구되는 단점이 있어서 이를 해결하기 위해 신재생에너지 활용 및 고농도 염수 재이용 등 다양한 연구개발이 진행되고 있는 상황이다.

▪ 본 연구에서는 기존 기술이 가지는 에너지 소모를 저감시키기 위하여 기존 통념을 깨고 그림 4와 같은 '발상의 전환'을 통해 새로운 개념의 해수 담수화 기술을 개발하고자 한다.




**그림 4.** 신개념 해수 담수화 기술 개발을 위한 전환적 사고

▪ 즉, 용해도 차이에 따라 담수 회수가 가능한 비수용성 용매(Non-Aqueous Solvent, NAS)를 발굴하고 최적화함으로써 기존과 비교하여 낮은 온도 및 압력조건에서 적용할 수 있는 1 kWh/$m^3$급 저에너지, 저비용 해수담수화 기술을 제안한다. 이 기술은 기존 기술과 비교하여 다음과 같은 중요한 이점이 있다.

**경제성**: 기존의 공정과 달리 해수의 전처리 과정이 불필요하며, 해수를 수증기로 상변화시키기 위한 에너지(수증기화시 필요 잠열 565 kJ/$m^3$)가 필요 없기 때문에 운전과정에서 소모되는 에너지와 비용을 대폭 저감할 수 있다. 또한 역삼투압방식과 비교하여 상압조건에서 적용이 가능하여 압력손실이 거의 없다. 기존의 GE 보고서에서는 용매추출방식 담수화 기술이 기존 기술에 비해 초기투자비 및 운전관리비 모두 매우 저렴한 것으로 평가하였다.

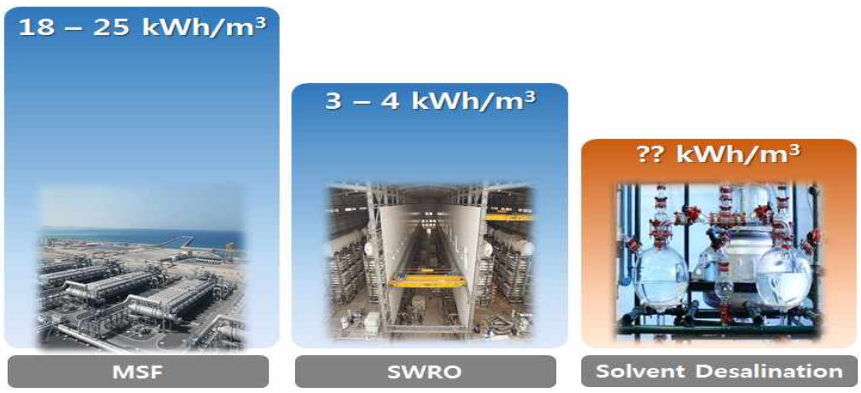



**그림 5.** 해수 담수화 기술 에너지 소모량 비교

**신규성**: 용매추출 기술은 미국의 RTI 연구소를 비롯하여 MIT 연구팀 정도의 선두 연구기관에서만 시도되는 매우 도전적인 기술로서 우수한 경제성뿐만 아니라 혁신적인 미래기술로 인정되어 미국 에너지부(Department of Energy; DOE)의 초기연구 지원을 받은 바 있다.

**적용성**: 용매추출 공정은 물과 용매의 혼합 및 회수를 위한 반응조로 구성되기 때문에 시설 확장이 매우 유리하며 필요에 따라 이동식 소규모 설비구성도 가능하다.

### (3) 국제협력 필요성

- 우리나라는 사우디아라비아, 쿠웨이트 등 많은 물 부족 국가에서 해수 담수화 플랜트 건설 및 운영을 통해 해수 담수화 시장에서 선진국들을 압도하는 기술력을 보유하고 있는 해수 담수화 기술 선도국이다. 그러나 미래를 선도해 갈 수 있는 새로운 돌파기술(Break-through technology) 개발은 부족한 상황이다.
- 국제공동연구기관인 RTI 연구소는 미국 동부 노스캐롤라이나에 위치한 3개 대학(Duke University, University of North Carolina, North Carolina State University)이 중심이 되어 중, 대규모 정부 연구 과제를 수행할 목적으로 설립한 전문연구기관이다. 미국 내 2위 규모의 비영리 기관으로 2016년 기준으로 4,723명의 연구원이 전 세계 22곳의 오피스에서 약 3,064개의 연구 프로젝트를 수행하고 있으며 연간 연구비 규모는 약 885백만 USD (약 1조원)에 육박한다. 특히 에너지와 환경 분야에 있어 탁월한 연구 성과를 보유하고 있는 RTI연구소는 최근 미국 에너지부(Department of Energy, DOE)의 지원을 통해 본 연구의 원천연구라 할 수 있는 고농도 용존고형물(Total Dissolved Solid, TDS) 함유 폐수를 대상으로 물을 회수할 수 있는 용매 추출기술 연구를 수행한 경험이 있다. RTI 이외에도 몇몇 선도연구기관에서 용매추출기술 개발이 시도되고 있으나 아직 기술 상용화를 위한 단계에 많이 미치지 못한 상황이다.
- 이러한 상황에서 우리나라도 더 이상 완성된 기술을 국내에 단순 적용시키는 추격자(Fast Follower) 위치를 탈피하여 선두 기관과의 공동연구를 통해 신규 핵심원천기술을 확보할 수 있는 선도자(First Mover)로의 전략적인 전환이 필요하다.
- 특히, 국제 공동기관인 RTI 연구소에는 공동연구책임자를 비롯하여 물 관련 산업 분야에서 다년간의 경험을 가진 연구원을 다수 보유하고 있어 담수화 시장 진출을 위한 다양한 경험과 기술노하우를 보유하고 있다. 또한 주관연구기관(고려대)은 불순물이 다량

포함된 하수슬러지로부터 유기용매를 이용하여 수분과 바이오디젤을 분리해 내는 연구를 통해 국제특허와 다수의 연구업적을 보유하고 있다. 이러한 두 기관이 각각 보유하고 있는 연구 노하우와 경험을 토대로 긴밀한 국제 협력을 통해 선진 기술을 공동으로 확보해 나감으로써 새로운 개념의 미래형 해수 담수화 기술 개발을 성공적으로 확보할 수 있을 것으로 기대한다.

### (4) 연구개발과제의 차별화 방안

- 기존 담수화 공정들은 TDS 5 ppm 이하의 깨끗한 물의 회수가 가능하지만, 물의 온도를 상승시키거나 압력을 유지하기 위해 많은 양의 에너지가 필요하다. 또한 이러한 조건에 견디기 위해 장치제작에 특수합금이 사용됨에 따라 초기 설비비용이 매우 높아지는 단점이 있다.
- 본 연구에서 개발하고자 하는 기술은 기존의 해수 담수화 기술에서 시도되지 않은 기술로 대체에너지 사용 없이도 에너지사용을 저감시킬 수 있다는 점이 가장 큰 차별점이라 할 수 있다. 이것은 물과 특정 용매 간의 혼합/분리 반응특성을 이용하기 때문에 가능한 것이며, 특히 RTI의 선행 연구를 통해 확보한 염분 배제가 가능한 특성을 가지 용매개발 또한 기존 기술과의 큰 차별성이라 할 수 있다.
- 그림 6에서 보듯이 에너지사용 이외에 복잡하지 않은 공정구조를 갖출 수 있기 때문에 설비비를 포함한 전체 소요비용을 대폭 저감시킬 수 있다.

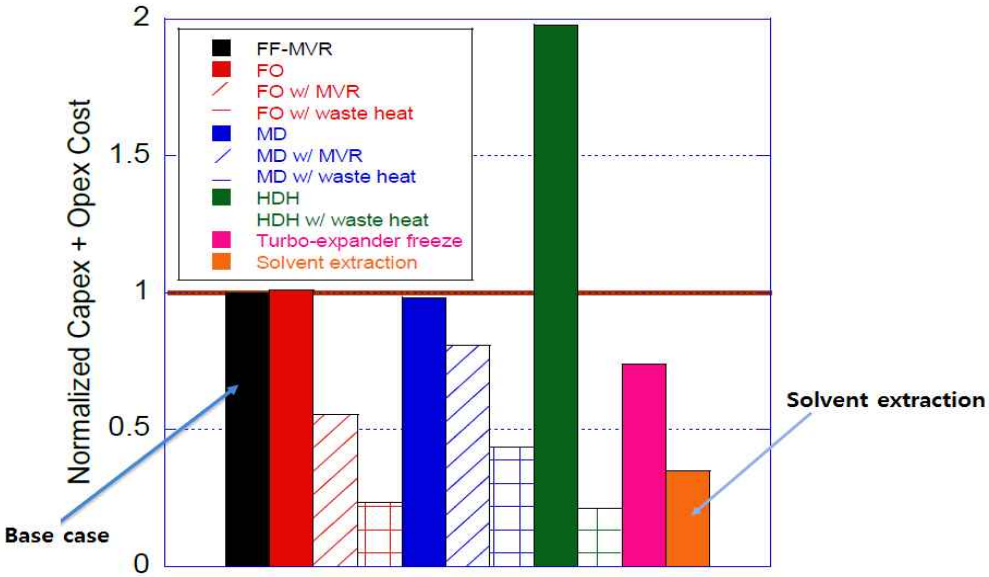



**그림 6.** 해수 담수화 기술 운영비용 비교 (GE, 2016)

- 유사한 목적을 가지고 미국의 MIT 연구팀에서는 옥탄산(Octanoic acid)을 용매로 사용하여 염수로부터 물을 회수하는 담수화 공정을 개발한 바 있다(Bajpayee et al., 2011; Sanap et al., 2015). 그러나 아직 용매로부터 3% 미만의 낮은 담수 회수율을 확보하는데 그치고 있으며, 염수와 용매를 모두 가열하고 냉각시키는 방법을 사용함으로써 에너지 측면에서 큰 효과는 얻지 못한 상태이다. 반면, 본 연구에서 개발하고자 하는 기술은 기존에 MIT가 발굴한 용매 후보군보다 우수한 성능을 가진 용매를 발굴하고 온도조건을 포함한 최적의 분리/회수 기술로써 에너지사용을 저감하고 담수 회수율을 최소 5% 이상 확보할 수 있어 실용화에 근접한 원천기술로 볼 수 있다.
- 기존 GE의 보고서에서도 보듯이 용매추출법을 통한 해수 담수화 기술은 현재까지 개발된 담수화 기술에 비해 설비투자 및 운영비(에너지사용)에서 매우 우수한 기술이라 볼 수 있다. 새로운 개념의 용매추출기반 담수화 기술의 핵심은 최적 용매선정과 용매로부터 물을 분리/회수할 수 있는 반응특성 및 공정기술이며, 이에 대한 원천기술을 공동연구기관인 미국 RTI가 선행 연구를 통해 일부 보유하고 있어 향후 공동연구를 통해 기술보완을 할 경우 세계 최초, 최고의 용매추출기반 해수 담수화 기술을 확보할 수 있을 것으로 기대한다.

# 2. 연구수행내용 및 성과

## 가. 연구수행 내용

### (1) 용매추출 기술 동향

(가) 연구수행 기간

- 2017년 4월 ~ 2017년 12월 (1차년도)

(나) 연구 목적

- 용매추출 공정을 적용한 담수화 기술 관련 국내·외 기술 동향 및 기존에 통용되는 탈염화 공정 조사 수행

(다) 연구수행 방법

- 본 절에서는 비수용성 용매(Non-Aqueous Solvent)를 사용하여 해수로부터 담수를 추출하는 용매추출 공정개발에 앞서 현재 개발되어 상용화되고 있는 탈염화 공정에 대한 국내·외 기술 조사를 수행하였다.

(라) 연구 내용

- 현재 상용화되고 있는 탈염화 공정은 크게 증발 공정(Distillation)과 막 분리(Membrane) 공정으로 구분된다. 증발 공정은 해수 혹은 염수 내의 액체를 증기 상태로 기화시킨 후 분리된 증기를 다시 액체 상태로 응축 상변화(Phase Change) 시킴으로써 해수 및 염수로부터 순수한 물을 분리하는 공정이다. 반면, 막 분리 공정은 액체 내에 이온 상태로 존재하는 성분들을 마이크로미터(μm) 이하의 크기를 가지는 미세구멍을 통과시킴으로써 분자 크기의 물질을 걸러내는 공정으로, 역삼투(Reverse Osmosis) 공정 및 전기투석법으로 다시 구분되며, 두 공정 모두 상변화 없이 해수로부터 담수를 생산할 수 있는 특징이 있다. 따라서 증발 공정은 본질적으로 상변화를 위한 열에너지와 유체이송을 위한 전기 에너지가 동시에 필요하며, 이에 반해 막 분리 공정은 전기 에너지만을 필요로 한다는 점이 주요한 차이점으로 볼 수 있다.
- 증발 공정은 공정의 구성에 따라 다중효용 방식(Multi Effect Distillation, MED)과 다단 플래시 방식(Multiple-Stage Flash, MSF)으로 구분된다. MED 방식은 단순 증류기를 시리즈로 배열한 형태로 첫 번째의 증발기에서 보일러로 열을 가하여 해수를 증발시키면, 발생한 증기는 다음 증발기에서 응축되어 담수가 되고 동시에 가열원으로 작용하여 증발기

내부의 해수를 증발시킨다. 또한, 이때 발생한 증기는 다시 증발기에서 가열원으로 작용한다. 이때 각 효용 증발기 내의 압력을 차례로 낮게 유지하여 해수의 증발이 진행됨에 따라 더 낮은 온도에서 증발이 일어나도록 한다. 각 증발기에서 생산된 담수의 온도가 상온보다 높아서 유입되는 해수와 상호 열 교환을 시켜 생산 담수의 열을 회수하는 방법도 사용되고 있다. 다중효용 방식은 해수의 온도가 높은 지역에 적합하고 설계와 시공이 단순하며, 큰 담수 용량에 적합하다. 증기를 가열원으로 재사용하기 때문에 다단 플래시 방식과 비교해 열효율이 뛰어나다. 그러나 운영에 필요한 열에너지가 높아 많은 유지비용이 요구된다. 다중효용 담수 공정은 아래 그림과 같다.

- 다단 플래시 방식은 다중효용 방식과 달리 순간적으로 증기를 방출하는 플래싱 현상으로 해수 혹은 염수를 증기로 기화시킨 후 재응축시켜 담수를 생산하는 차이가 있다. 다단 플래시의 내부는 진공상태로 염수의 포화 압력보다 낮아서 플래시 증발로 증기가 발생하며 이 증기는 증발기 상단에 위치한 열 교환기에 의해 응축되어 담수를 생산한다. 따라서 중동지역과 같이 온도가 높은 해수에 적합하고, 태양에너지 등 재생에너지와 결합능력이 뛰어나다. 또한, 생산 담수의 염도가 200 ppm 정도인 막 분리 공정과 달리 증발 공정 기술의 경우 생산 담수의 염도를 10 ppm 이하의 고순도로 유지할 수 있는 장점이 있다. 설계와 시공이 간단하며 담수화 수용량이 많은 장점이 있으나 해수를 증발시키기 위해 고온의 상태에서 진행되기 때문에 운영비와 유지비용은 높은 편이다.

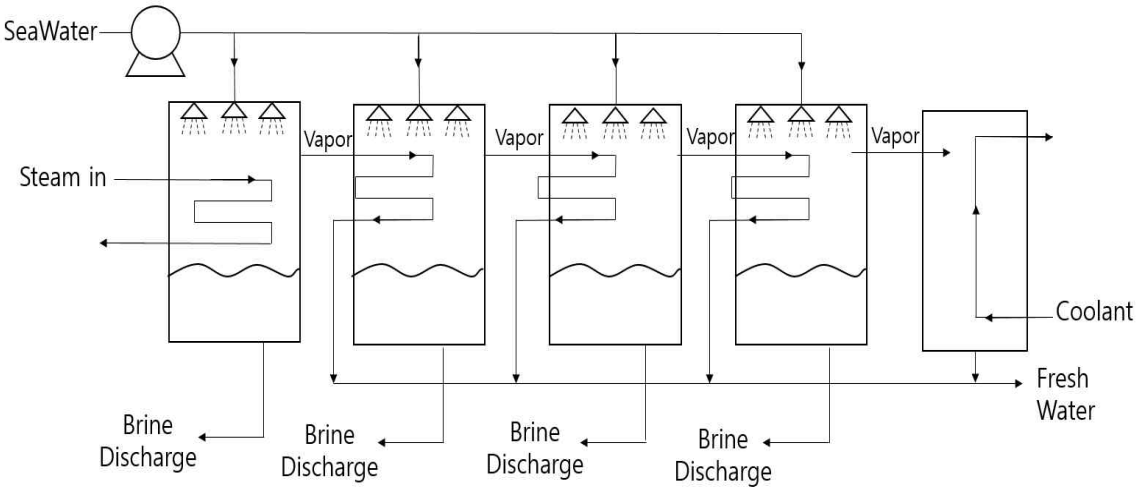



**그림 7.** 다중효용(MED) 담수 공정도

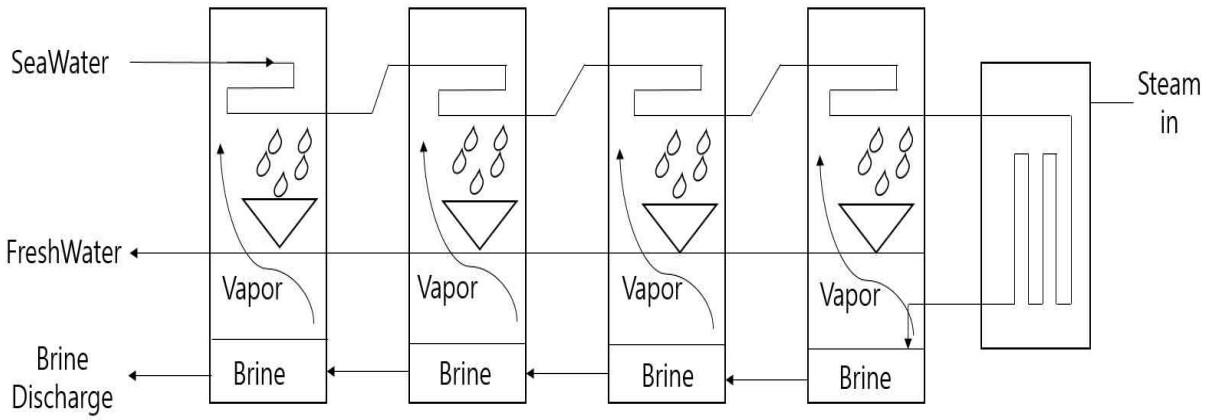



**그림 8.** 다단 플래시(MSF) 방식 담수 공정도

- 막 분리 공정에서 가장 널리 사용되는 역삼투(Reverse Osmosis) 공정은 역삼투압을 이용하여 담수를 생산하는 방법이다. 역삼투압이란 정상적인 삼투현상과 달리, 삼투압보다 높은 압력을 가하여 용액으로부터 순수한 용매가 반투막을 통해 빠져나오는 현상을 말한다. 역삼투 공정에 사용되는 분리막은 가장 작은 오염물질인 1가 이온을 효과적으로 제거할 수 있어 고순도의 담수를 생산할 수 있는 장점이 있다. 하지만 역삼투 해수 담수화 공정(Seawater Reverse Osmosis, SWRO)은 해수로부터 이온성 물질과 순수한 물을 분리하기 위해 42 ~ 60 bar 정도의 높은 압력이 요구된다. 또한, 염수가 농축됨에 따라 물을 회수하는데 필요한 압력이 증가하고 회수율이 낮아지는 경향이 있어 공정의 회수율이 40%에 불과한 단점이 있다.
- 역삼투 공정의 에너지 손실은 농축수에 압력을 주입하며 발생하지만, 대규모의 역삼투 공정에는 압축에너지를 회수할 수 있는 장치가 장착되어 있어 최대 95%의 에너지를 회수 가능한 것으로 알려져 있다. 역삼투막은 pH와 유기물, 산화제, 조류, 박테리아에 대해 민감하므로 전처리 과정이 중요하며, 상당한 비용이 발생한다. 전처리는 생물학적 오염을 피하고자 염소 제거제를 투입하여 염소를 제거하고 유기물 제거를 위해 Ultra-filtration (UF)을 많이 사용한다.
- 정삼투(Forward Osmosis) 공정은 삼투현상을 이용한 담수 공정으로 역삼투에 요구되는 압력이 없어 최근 활발히 연구와 개발이 진행되고 있는 공정이다. 정삼투 담수 공정은 원수로부터 물 분자를 끌어내기 위해 원수에 비해 높은 삼투압을 갖는 고농축 용액을 추출 용액(Draw solution)으로 사용하여 낮은 삼투압을 갖는 원수로부터 물의 배출을 유도한다. 정삼투 담수 공정이 진행되는 동안 원수는 농축되고 추출 용액은 시간에 따라 희석되며, 순수한 물은 분리 기술을 사용하여 용액으로부터 회수된다. 정삼투 담수 공정은 낮은 수압에서 운영되고 삼투압의 차이의 영향으로 담수화를 수행하기 때문에 에너지 소비가 적으며 RO 공정보다 높은 회수율로 인하여 에너지 소비량이 적은 편이다. 하지만 생산되는 담수의 수질이 RO 공정의 생산수보다 떨어지며, 추출 용액의 처리에 대한 문제가 해결되지 못하여 아직 상용화는 이뤄지고 있지 않은 실정이다.

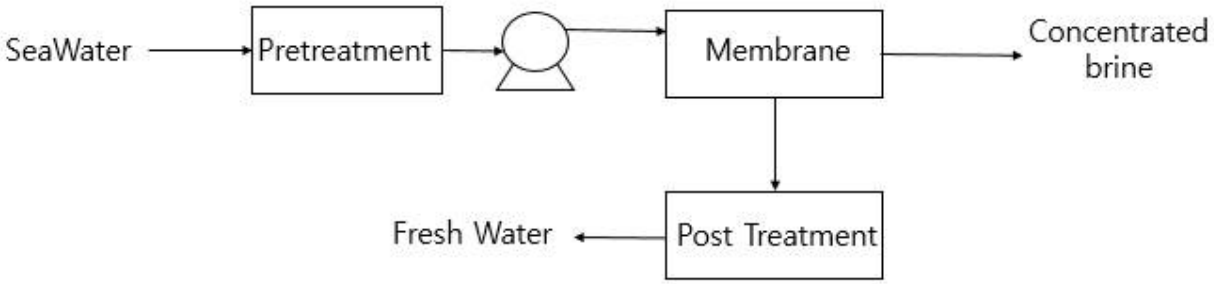



**그림 9.** 역삼투 담수 공정도

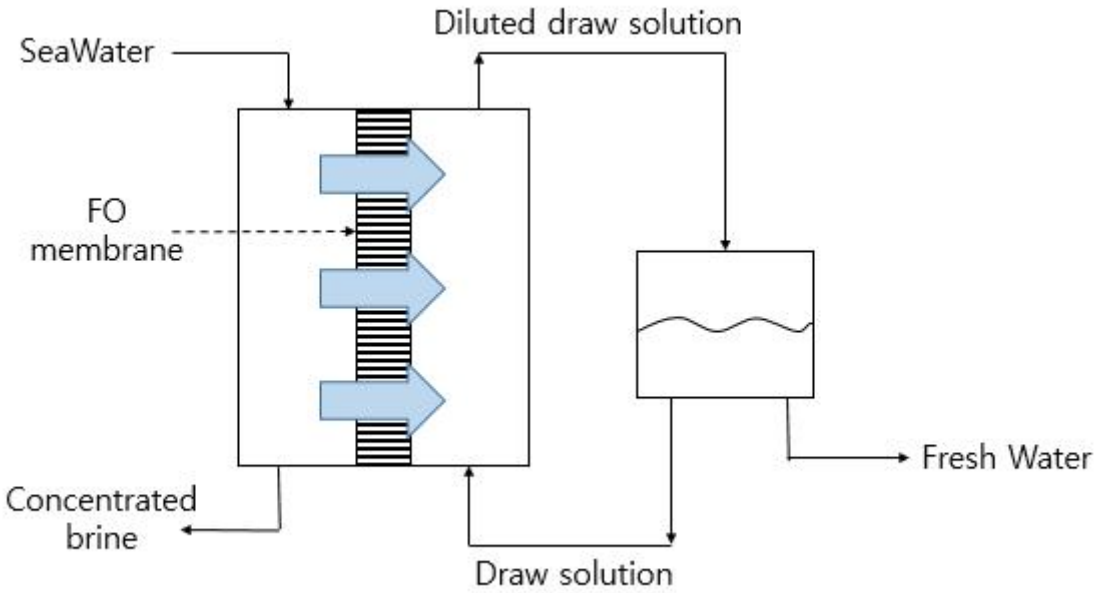



**그림 10.** 정삼투 담수 공정도

▪ 전기투석법은 물과 염을 분리하기 위해서 선택적 음이온 막과 선택적 양이온 막으로 분리된 다수의 유동 채널과 직류원을 사용하는 막 분리 공정이다. 전기장으로 분리가 진행되기 때문에 전기투석막 공정은 RO 공정, 증발 공정과 달리 용액에서 이온 성분만을 선택적으로 제거할 수 있는 특징이 있다. 전기투석막 공정에서 해수의 양이온과 음이온은 각 유동 채널로 이동하고 전압에 반응하여 양이온의 경우는 음이온 막으로, 음이온의 경우는 양이온 막으로 이동한다. 막의 극성은 한 시간에 여러 번 전환해 담수 채널과 염수 채널을 전환한다. 이러한 방법으로 침전물을 분해하여 배출하기 때문에 막 막힘(fouling) 현상을 제어하기에 용이한 장점이 있다. 전기투석막 공정은 선택적 막과 낮은 화학적 요구로 인해 담수화 및 질산염 제거에 높은 신뢰도를 가지고 있으나 높은 운영비로 인해 자주 사용되고 있지는 않다.

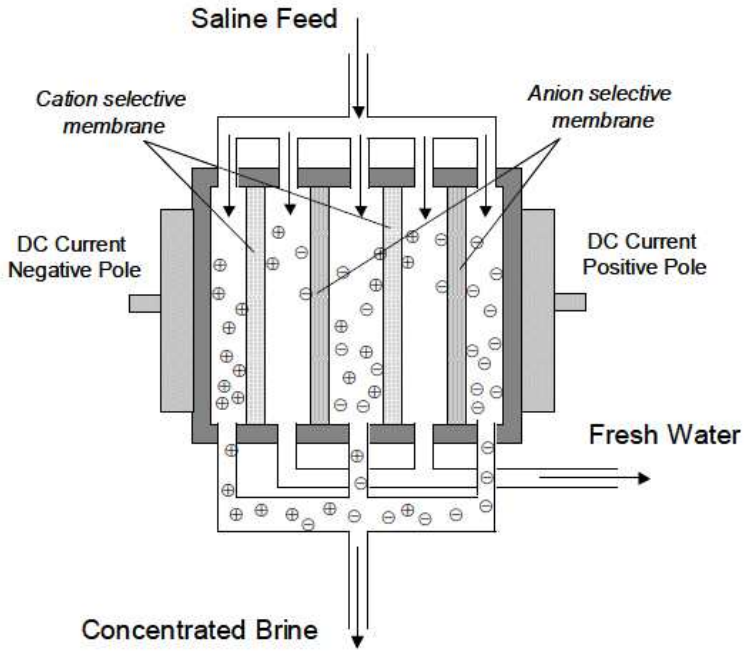



**그림 11.** 전기투석막 담수 공정도

▪ 증발 공정과 막 분리 공정 이외에도 해수를 빙점(약 -1.8℃) 이하로 냉각한 후 얼음의 결정을 석출하고 해수 중의 염분은 결정에서 배제하여 해수를 농축하는 냉동법이 있다. 냉동법은 결정 표면과 결정 사이에 있는 염수를 분리 및 세정하여 얼음을 녹이면 담수를 얻을 수 있다. 냉동 공정은 운영 온도를 낮추기 위해 냉매에 대한 의존도가 높으며 냉매의 위치에 따라 냉동법 공정의 유형은 직접과 간접으로 분류할 수 있다. 직접 냉동법 공정은 넓은 표면적 및 높은 열전달 계수로 간접 공정보다 우수하며 경제성이 높은 반면에 담수에 냉매로부터의 오염과 수화물 형성으로 인한 문제가 있다. 직접 공정과 간접 공정의 차이는 냉매와 염수를 분리하는 결정기의 포함 여부로 결정된다. 간접 공정은 냉매와 염수가 분리되어 있으므로 냉매의 오염으로부터 안전하지만, 결정을 형성하는 데 큰 비용이 소비되는 단점이 있다. 또한, 결정기로 인해 열전달이 효율적으로 이루어지지 않는다. 냉동 공정은 사전 냉각, 결정화, 분리 3단계로 진행된다. 냉동법은 열에너지소비가 낮으며 부식과 스케일, 침전이 다른 공정에 비해 적게 발생하는 장점이 있다. 하지만 구성 요소의 설계 및 작업 운영, 제어와 같은 실용적인 측면에 문제가 많아 대규모 담수화에 활용된 적이 없다.

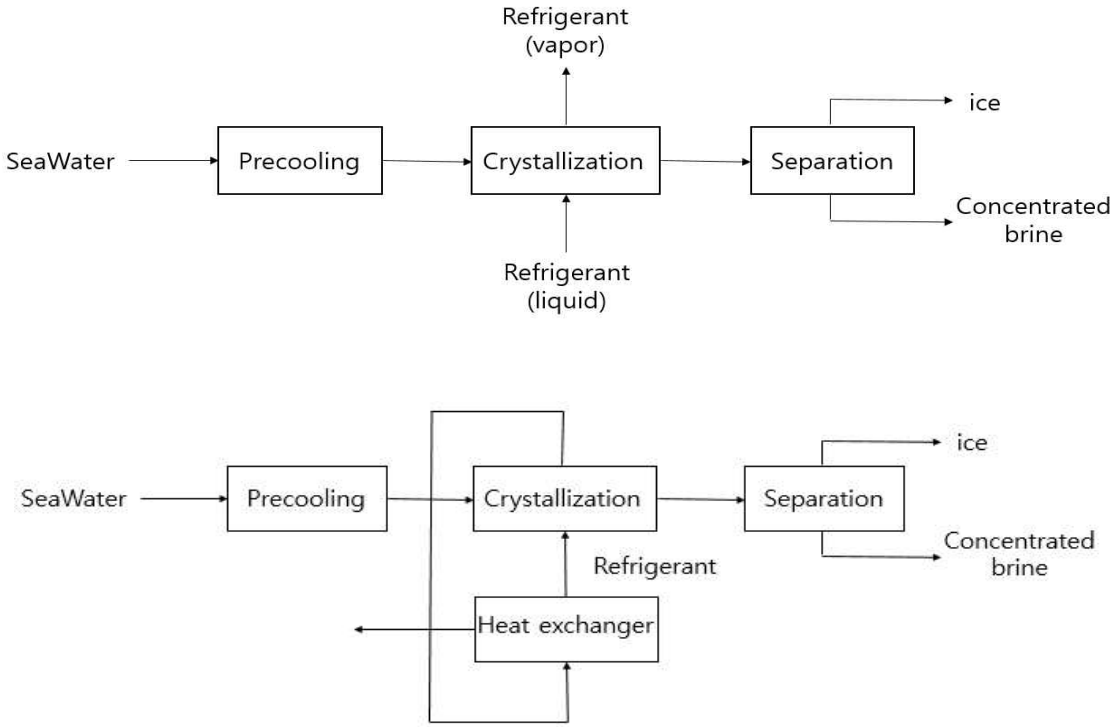



**그림 12.** 냉동법 담수 공정도

- 해수로부터 담수를 추출하기 위한 용매의 사용은 1960년대에 처음으로 연구가 시작되었다. 용매추출법에 사용되는 용매는 해수 내에 포함된 높은 농도의 염과 기타 용해성 용질(Total Dissolved Solvent; TDS)을 분리·배제하면서 순수한 물(Fresh water)을 추출할 수 있는 특성을 가져야 하며 특정한 조건에서 물과 분리될 수 있어야 한다.
- 용매추출법에서 사용하는 용매의 물성, 특히 온도에 따른 물의 용해도 차이가 중요하다. 용매와 해수의 혼합물은 온도의 증가/감소를 통해 용매로부터 물이 흡수되거나 분리된다. 이러한 용매별 온도 조건에 따른 물성 파악은 매우 중요하다.
- Davison et al. (1960)은 중-장쇄(Medium to long chained carboxyl acid), Amine, Glycerol ether 및 Amino-ethers의 물질들이 이러한 독특한 능력을 갖추고 있는 것을 확인한 바 있다. 이러한 물질들은 온도 조건에 따라 물에 대해 용해도 변화가 나타나며, 수소 결합을 형성하는 특성을 갖는 강한 음전위 원자를 함유하는 용매로 파악되었다. 온도에 따른 그래프는 아래와 같다.

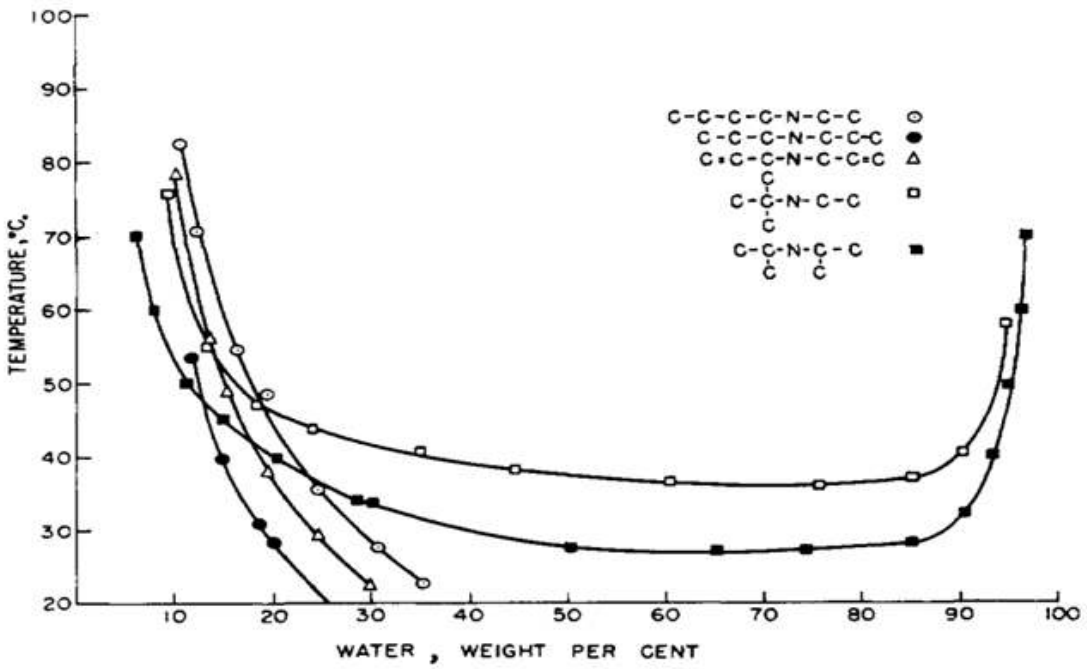
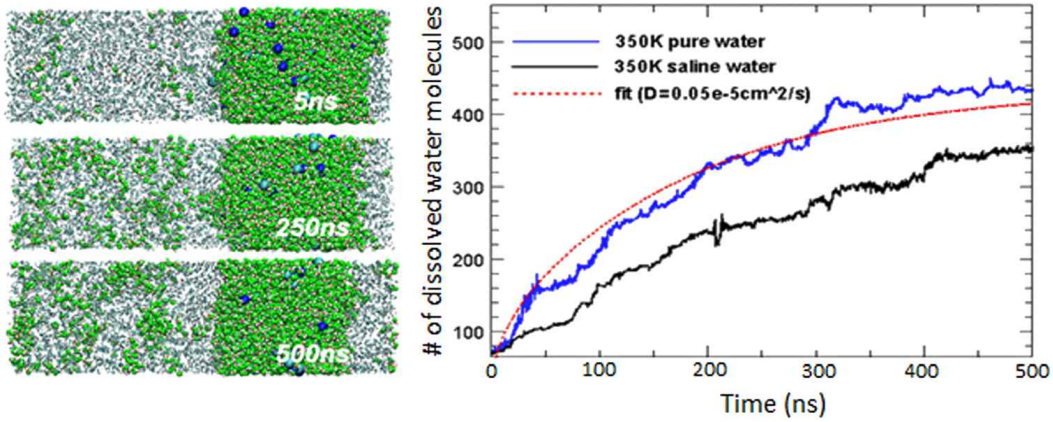


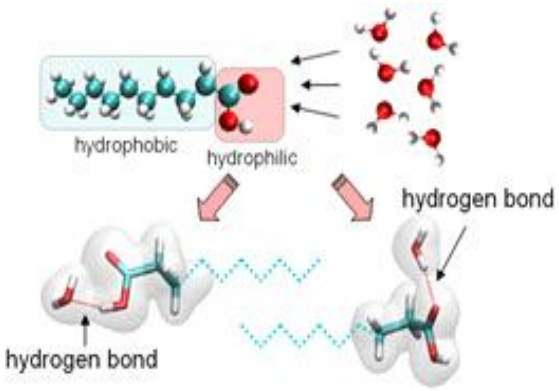

**그림 13.** 온도에 따른 아민 용매에 대한 물의 용해도 (Davison et al., 1960)

- Blair et al. (1994)은 Polyurethane, Polyethylene glycol 및 Polypropylene glycol 중합체 등을 물을 분리하기 위한 하이드로 겔로서 적용한 바 있다. 이 중합체의 경우 저온에서 물을 용해시키며, 열을 가하면 중합체의 고분자 사슬이 재구성되며 소수성이 되어 수분의 침전을 유도하게 되는 것을 증명하였다.
- Luo et al. (2011)은 Decanoic acid를 적용한 Bench-scale 시스템을 사용하여 고농도 해수로부터 담수를 회수하는 연구를 수행한 바 있다. 이 연구에서 사용되는 Decanoic acid는 염 이온을 거부하면서 일부 물을 용해시키는 성질을 가지고 있기 때문에 증발 혹은 막 분리 없이도 담수를 생산할 수 있다는 가설을 제시하였다. 이 연구에 사용된 Decanoic acid은 용매의 끝에 위치한 카르복시산군(COOH)의 C=O와 O-H 그룹이 물과의 수소 결합을 통해 물이 용해될 수 있는 것을 증명하였다.
- 이 연구에서 수행된 분자 역학 시뮬레이션(Molecular Dynamic Simulation)은 시간의 흐름에 따라 용매와 물이 혼합된 직후 최대 500 ns 까지 분자의 이동을 스냅샷으로 제시하였다. 시뮬레이션 결과는 물과 Decanoic acid가 혼합될 때 물 분자의 일부가 수소 결합을 통해 Decanoic acid 층으로 이동하는 것을 보여주었다. 본 시뮬레이션 결과를 통해 용해된 물 분자의 개수를 바탕으로 물의 용해도를 추정하였으며, 순수한 물과 염수의 경우 용해 한계치는 350 K에서 각각 8.8%, 7.1%로 나타났다.
- 반면, Decanoic acid는 염수와 혼합된 이후에도 수층으로 이동하지 않았으며, 이는 Decanoic acid와 물 분자의 거동을 용매화 자유에너지(Solvation Free Energy)의 계산을 통해 증명되었다. 용매화 자유에너지는 용질이 용매에 용해되는 정도를 수학적으로 판별할 수 있는 척도이며, 용매화 자유에너지가 높을수록(음수로 증가함에 따라) 용질이 용매에 더 안정적으로 존재할 수 있음을 의미한다. 즉, Decanoic acid와 물, $Na^+$, $Cl^-$에 대한 용매화 자유에너지가 그림 14(c)와 같을 때, 물과 물 사이의 용매화 에너지는 Decanoic acid에 용해된 물 분자의 용매화 자유에너지보다 낮아(0에 가까움) 물 분자의 일부가 Decanoic acid로 용해될 수 있음을 의미한다.
- Decanoic acid와 물의 용매화 자유에너지는 Decanoic acid 내에 용해되는 물 분자가 증가함에 따라 물-물 사이의 용매화 자유에너지를 가지는 값까지 증가하며 물과 같은 자유화 에너지값을 가질 때 Decanoic acid는 물의 최대 용해도를 가지게 된다. 반면, Decanoic acid는 물-물 분자보다 더 높은 용매화 자유에너지를 가지므로 물과 Decanoic acid가 혼합될 때 Decanoic acid는 물 쪽으로 거의 용해되지 않는다.

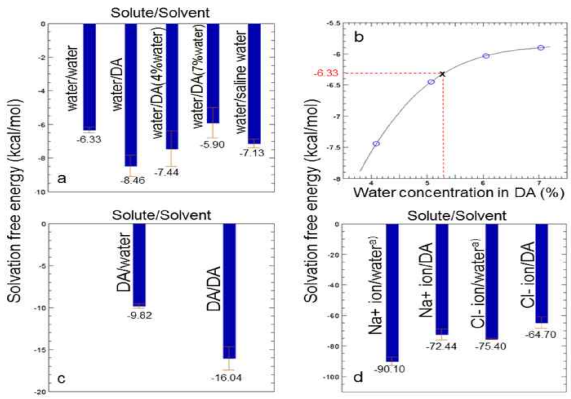
▪ 이러한 분자 간의 거동은 염 이온에도 동일하게 적용 가능하다. $Na^+$와 $Cl^-$에 대한 물과 Decanoic acid의 용매화 자유에너지는 두 이온 모두 물에 대한 용매화 자유에너지가 Decanoic acid보다 낮다. 즉, 염수와 Decanoic acid가 혼합될 때 $Na^+$와 $Cl^-$은 Decanoic acid보다 수층에 존재할 가능성이 큼을 의미한다.




(a)




(b)




(c)

**그림 14.** Decanoic acid의 수소 결합을 통한 수분의 결합 이론 및 실험 결과 (Luo et al., 2011)

▪ Sanap et al. (2015)은 방향성 용매인 Octanoic acid를 사용한 용매추출 담수화 공정에 관한 연구를 수행하였으며, 해당 공정의 흐름도는 그림 15와 같다. 각 공정은 해수 혹은 염수의 펌핑, 열 교환을 통한 예열, 접촉기 온도에 도달하기 위한 추가 가열, 접촉기, 교차 교환에 의한 예냉, 용매와 담수 분리를 위한 추가 냉각, 최종적으로 용매로부터 담수를 분리하는 과정으로 수행된다. 용매는 공정에서 재사용되고 접촉기에서 제거된 염수는 배출되며, 최종적으로 본 분리기로부터 담수를 생산한다. 본 연구에서는 염수의 농도는 3.5%의 NaCl 수용액을 사용하여 실험을 수행하였으며 339.16 K의 온도에서 Octanoic acid와 염수를 혼합한 후 299.15 K에서 담수를 생산하였다.

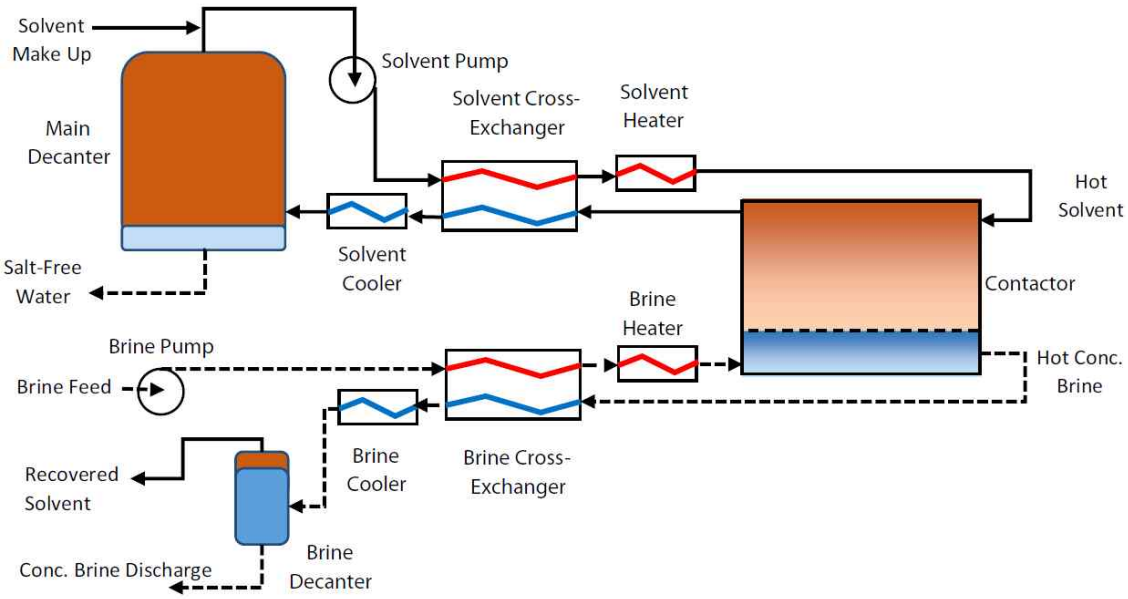



**그림 15.** Octanoic acid를 이용한 용매추출 적용 해수 담수화 공정 개요 (Sanap et al., 2015)

- Alotaibi et al. (2017)은 방향성 용매인 Decanoic acid와 Octanoic acid를 이용한 용매추출 담수화 공정에서 열 회수의 유/무에 따른 열에너지소비 비교를 통해 열 회수에 대한 중요성을 증명하였다. 열 회수 공정이 없는 경우 용매추출 담수화 공정의 에너지 소비량은 Decanoic acid 1,740 ~ 2,300 kWh/$m^3$, Ocatnoic acid 800 ~ 900 kWh/$m^3$로 조사되었다.
- 반면, 열 회수 공정이 추가되어 80%의 열에너지가 열 교환기를 통해 회수된다고 가정하였을 때 열에너지소비는 Decanoic acid 350 ~ 460 kWh/$m^3$, Octanoic acid 160 ~ 180 kWh/$m^3$로 감소하였다. 90%의 열 회수율을 갖는 열 교환기의 경우에는 Decanoic acid 175 kWh/$m^3$, Octanoic acid 80 kWh/$m^3$ 까지 에너지 효율의 감소가 가능했다. 이에 따라 공정의 총 전기 에너지 소모량은 Decanoic acid 5 ~ 9 kWh/$m^3$, Octanoic acid 13 ~ 21 kWh/$m^3$ 로 추정되었다.
- 이 연구 결과 Octanoic acid가 Decanoic acid보다 에너지 소비량이 적은 것을 증명했으며 다른 해수 담수화 방법인 다단 플래시(MSF)와 다중 효용(MED)과 비교해 용매추출법이 에너지 효율이 높은 것을 보여주었다.

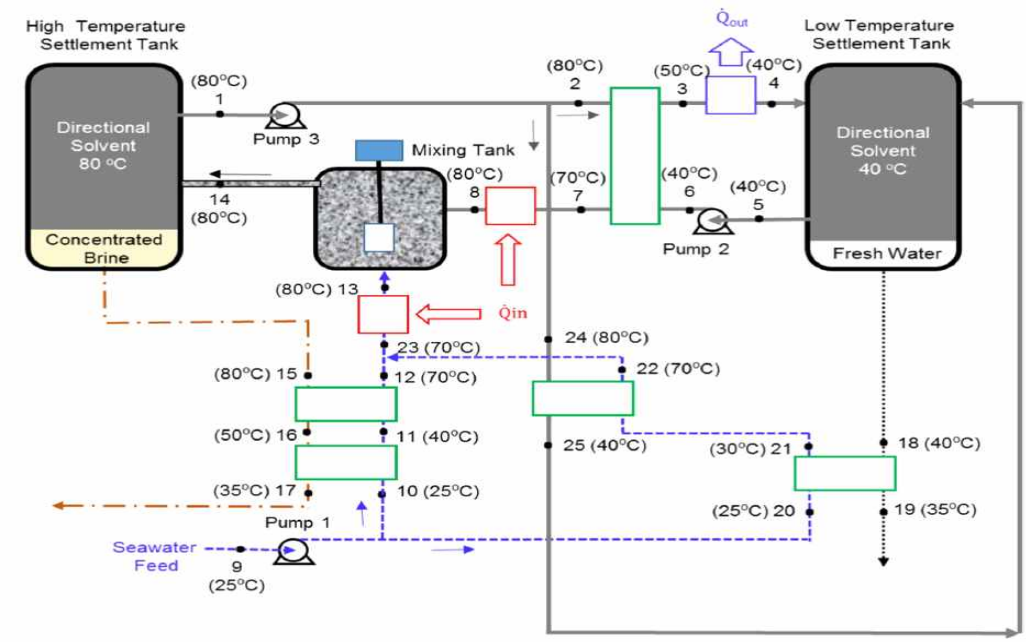



**그림 16.** Decanoic acid와 Octanoic acid의 용매추출형 해수 담수 공정도 (Alotaibi et al., 2017)

- Thanapalan et al. (2011)은 본 용매추출기반 탈염 시스템의 에너지 소비를 분석하기 위한 체계적인 접근 방법에 관한 연구를 수행하였다. 실험 방법은 담수화 시스템의 질량 및 에너지 균형과 위상 관계를 통합한 다음 수학 모델을 개발하고 이를 사용하여 에너지 소비량을 산출하였다. 모델을 기반으로 저온 담수화의 가능성을 연구하였다. 연구 결과 보편적인 담수화 기술에서는 저온에서의 담수화가 불가능하지만, 용매추출기법을 통해서는 가능함을 증명하였다.
- 표 1과 표 2에는 현재까지 용매추출 공정에서 적용된 비수용성 용매들에 대한 기초 특성을 조사하고 온도변화에 따른 물의 용해도 변화를 비교하였다. 일반적으로 물에 대한 용해도가 낮은 용매는 대부분 높은 Octanol-Water partition coefficient ($K_{ow}$) 값을 가지게 되는데, 이러한 특성 역시 온도 조건에 따라 변화가 생긴다(표 2). 카르복실기를 포함하는 용매는 온도가 증가하면서 용해도가 증가하는 반면, 아민류의 경우 반대 현상을 나타낸다.
- 또한, 담수인 경우와 해수인 경우, 용매에 대한 물 용해도는 차이가 있으며 이러한 복합적인 특성이 모두 고려될 필요가 있다.

**표 1.** 비수용성 용매들의 화학적 특성

| Name | Molar mass (g/mol) | Density ($g/cm^3$) | Melting Point (℃) | Boiling Point (℃) | Solubility in water (g/L) | $K_{ow}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Decanoic acid | 172.27 | 0.893 | 31.6 | 268.7 | 0.15 | 4.09 |
| Octanoic acid | 144.21 | 0.910 | 16.7 | 239.7 | 0.68 | 3.05 |
| N-Methylbutyl amine | 87.16 | 0.764 | -75 | 91 | Miscible | 1.33 |
| Diethylmethylamine | 87.16 | 0.720 | -196 | 65 | - | 0.96 |
| N-Ethylpropylamine | 87.16 | 0.72 | - | 80 | Miscible | 1.01 |

**표 2.** 문헌 조사를 통해 조사된 비수용성 용매들의 담수화 효율 평가

| Name | Temp. range (℃) | Solubility (%) | Water separation efficiency (%) | | Reference |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pure water | Saline water | |
| Decanoic acid | 34 → 80℃ | 3.8% → 5.9% | Max. 2.1% | Max. 1.3% | Sanap et al., 2015 |
| Octanoic acid | 26 → 60℃ | 2.7% → 5.3% | Max. 2.6% | Max. 1.6% | Bajpayee, 2011 |
| N-Methylbutyl amine | 43 → 90℃ | 69.1% → 32.7% | - | - | Davison et al, 1960 |
| Diethylmethylamine | 54 → 64℃ | 38.3% → 25.4% | Max. 7.0% | - | Stephenson, 1993 |
| N-Ethylpropylamine | 49 → 79℃ | 52.4% → 25.3% | - | - | Stephenson, 1993 |

### (2) 비수용성 용매선정을 위한 주요 평가 인자 검토

(가) 연구수행 기간

- 2017년 4월 ~ 2017년 12월 (1차년도)

(나) 연구 목적

- 비수용성 용매를 사용하여 해수로부터 염분을 배제하고 순수한 물을 분리하는 방법은 시도된 지 오래되었지만 분명한 원리나 기작이 설명되고 있지 못하다. 다만 이러한 현상은 용매-물-이온($Na^+$, $Cl^-$)간의 결합력 차이에 기인하기 때문에 세 가지 물질의 상호결합 특성 및 기작을 파악하고 담수화 공정에 적용 가능한 적정 용매를 선정하기 위한 주요 평가 인자를 도출하는 것을 목적으로 한다.

(다) 연구수행 방법

- 본 절에서는 문헌 조사를 통해 용매추출기반 해수 담수화를 위한 비수용성 용매선정 시 필요한 주요 물리·화학적 기작을 조사하였다. 이 연구는 무수히 많은 용매 중 최적의 용매를 효과적으로 발굴하기 위한 기초단계로서 중요하다.
- 특히, 물질 간의 물리·화학적 결합과 관련된 기작들의 검토를 통하여 본 연구에 적용 가능성이 높은 용매를 선정하기 위한 주요 평가 인자들을 도출함으로써 용매선정을 위한 screening protocol에 필요한 기초자료로써 활용하고자 하였다.

(라) 연구 내용

① 비수용성 용매와 수분의 결합 관련 주요 기작

㉮ 분자 간의 힘 (Intermolecular Forces)

- 분자 간의 힘은 분자와 다른 유형의 인접한 입자(원자 또는 이온) 사이에서 작용하는 인력 또는 반발력을 포함하여 분자 간의 상호작용을 조정하는 힘을 나타낸다.
- 분자 간의 힘에 관한 연구는 분자 수준에서 힘의 존재와 작용을 나타내는 거시적 관측으로부터 출발한다. 이러한 관측에는 증기압, 점성, 표면장력 및 흡수력 등의 데이터에 의해 반영된 비 이상기체(non-ideal gas)의 열역학적 거동이 포함된다.
- 수용액상에서 분자 간의 힘은 다음과 같은 결합력에 따라 결정된다.

  이온-쌍극자 결합 (Ion-Dipole Forces): 이온과 극성 분자 사이의 상호작용에 적용되는 힘. 이온 쌍극자 힘은 쌍극자-쌍극자 사이의 상호작용과 유사하며, 극성 및 비극성 분자뿐만 아니라 이온을 모두 포함한다. 이온 쌍극자와 이온 유도 쌍극자 힘은

쌍극자-쌍극자 사이의 상호작용보다 강하며, 이온-쌍극자 결합은 수소 결합보다 강하게 작용한다. 물과 소금 화합물의 결합을 예로 들면, 소금 화합물의 결합은 음전하를 띠고 있는 염소이온과 양전하를 띠고 있는 나트륨 이온으로 구성된다. 따라서 물에 염 이온이 용해될 때, 음전하인 염소이온은 물 분자 중 양전하로 대전 되어있는 수소이온 부분으로 끌리게 되며 반대로 양전하인 나트륨 이온은 물 분자 중 음전하로 대전 되어있는 산소 이온 부분으로 끌리게 된다. 따라서 물 분자는 나트륨과 염소이온이 결합하여 있는 이온결합을 끊고 물 분자에 의해서 이온-쌍극자 결합을 구성하게 되어 소금이 용해(Solvation)된다.

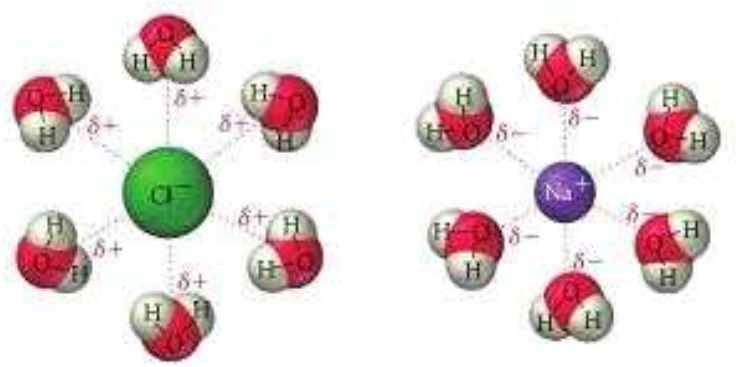


**그림 17.** 물과 소금 화합물의 이온-쌍극자 결합

**수소 결합 (Hydrogen Bonding Forces)**: 수소 결합은 전기 음성적인 원자와 질소(N), 산소(O) 또는 불소(F) 중 하나에 결합한 수소 원자 사이에 발생하는 인력이다. 특히, 물 분자와 같은 극성 분자는 분자의 영역에서 부분적으로 음전하와 양전하를 띠고 있다. 따라서 물 분자들이 서로 가깝게 있을 때, 양전하와 음전하로 대전 되어있는 분자는 반대로 대전 된 영역에 끌리게 된다. 그림 18에서 점선으로 표시된 인력을 수소 결합이라고 부르며, 각 물 분자는 4개의 다른 물 분자와 수소 결합 되어있다. 물 분자 사이에 형성되는 수소 결합은 Van der Waals 힘보다 강하게 작용하며 방향성이 강한(벡터) 특징이 있다. 수소 결합은 공유결합 강도의 5% 정도에 불과하지만, 많은 수소 결합이 형성되는 경우 이 결합은 충분히 안정적으로 존재할 수 있다. 일반적으로 분자 간의 수소 결합이 클수록 끓는점과 녹는점이 증가하는 특성을 가진다.

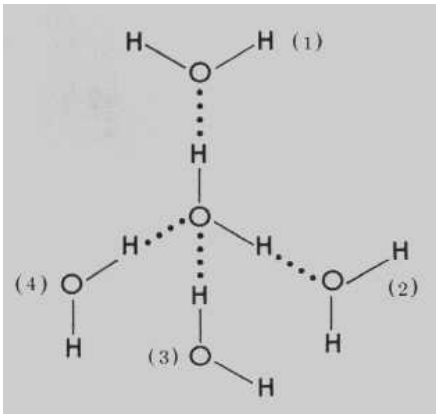



**그림 18.** 물 분자 사이의 수소 결합

**분산력** (London Dispersion Forces): 분산력은 비극성 분자와 전자 사이에 나타나는 상호작용으로 온도가 충분히 낮아질 때 액상의 비극성 물질이 고형화되도록 만드는 인력이다. 서로 인접해 있는 비극성 분자로부터 전자들이 교환될 때 서로 끌어당기는 순간 쌍극자의 형태로 전환되며 발생하는 일시적인 인력이다. 이러한 런던 분산력은 이온결합과 수소 결합보다는 약한 인력이지만, 원자의 크기가 커질수록 강해지는 경향이 있다. 크고 무거운 원자는 가벼운 원자보다 더 강한 분산력을 가지게 된다. 이는 큰 원자의 전자가 핵으로부터 더 멀리 위치하게 되어 전자들이 비교적 느슨하게 고정되며, 유도 쌍극자를 쉽게 형성하게 된다.

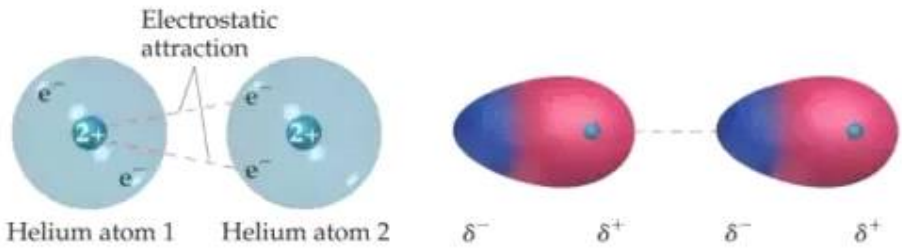



**그림 19.** 헬륨 분자 사이의 분산력

㈏ 용해도 인자 (Solubility Parameter)

- 물질 사이의 용해성(Solubility)이나 혼화성(Miscibility)을 판단하기 위한 하나의 지표로써 사용된다. 이는 각 물질이 갖는 여러 가지 고유한 물성 중 물질 내의 결합(Interaction) 정도를 정량적으로 표현한 인자이다. 즉, 각 물질은 고유한 용해도 인자 값을 가지고 용해도 인자 값이 유사한 물질들은 서로 잘 용해되거나 혼합된다.
- 다양한 이론이나 개념에 근거해 용해도 인자가 제안되어 사용되고 있지만, 그중에서도 1967년에 C. Hansen이 제안한 용해도 인자(Hansen Solubility Parameter; HSP)가 가장 정확하게 용해도 특성을 나타낼 수 있다고 알려져 있다.
- HSP에서는 물질 내 결합 정도를 다음과 같은 세 가지 인자로 세분화하려 고려한다.
  - Dispersion Forces ($\delta_D$)
  - Dipole-Dipole force ($\delta_P$)
  - Hydrogen bonding force ($\delta_H$)

$$\delta_T = (\delta_D^2+\delta_P^2+\delta_H^2)^{1/2} \quad (1)$$

- 이와 같이 HSP는 다른 용해도 인자보다 더 자세하게 물질 내의 결합 정보를 제공해 주기 때문에 더 정확하고 체계적으로 물질의 용해성이나 혼합성을 평가할 수 있다.
- HSP는 크기와 방향성을 가지는 벡터(Vector)값이며, $\delta_T$는 HSP 벡터의 크기(Magnitude)를 나타낸다. HSP의 기본단위는 [$Mpa^{1/2}$]이며, 이러한 HSP값은 일반적으로 Hansen이 개발한 HSPiP (Hansen Solubility Parameters in Practice)라는 프로그램을 사용하여 계산한다.

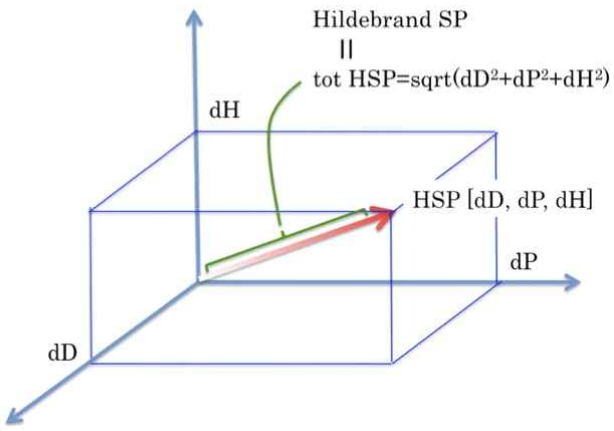



**그림 20.** Hansen Solubility Parameter의 정의

- 두 물질의 HSP값이 유사하면 서로 잘 용해되는 특성이 있다. HSP는 벡터값이기 때문에 서로 유사하다고 판단하기 위해서는 각 물질의 세 가지 HSP 성분과 HSP의 크기가 모두 유사해야 한다. 모든 물질은 고유의 HSP를 가지고 두 물질의 HSP가 서로 유사하면 잘 용해된다.
- 주요 물질들의 Hansen Solubility Parameter를 다음 표 3에 정리하였다. 특히, 이들 물질 중 물과 혼합성이 높은 물질들의 HSP는 20 이상으로 물의 HSP ($\delta_T$=47.8)와 유사하게 높은 수치를 가지는 것을 알 수 있었으며, 이러한 물질들의 H-bonding force ($\delta_H$)는 대부분 10 이상의 특성을 가지는 것으로 나타났다.

**표 3.** 다양한 물질들의 Hansen Solubility Parameter

| Name | $\delta_D$ ($MPa^{1/2}$) | $\delta_P$ ($MPa^{1/2}$) | $\delta_H$ ($MPa^{1/2}$) | $\delta_T$ ($MPa^{1/2}$) |
|---|---|---|---|---|
| Acetaldehyde | 14.7 | 8.0 | 11.3 | 20.2 |
| Acetic acid | 14.5 | 8.0 | 13.5 | 21.4 |
| Acetic anhydride | 16.0 | 11.7 | 10.2 | 22.3 |
| Acetone | 15.5 | 10.4 | 7.0 | 19.9 |
| Amyl acetate | 15.8 | 3.3 | 6.1 | 17.3 |
| Ascorbic Acid | 18.0 | 12.6 | 27.6 | 35.3 |
| Benzene | 18.4 | 0.0 | 2.0 | 18.5 |
| Benzoic acid | 18.2 | 6.9 | 9.8 | 21.8 |
| Benzyl alcohol | 18.4 | 6.3 | 13.7 | 23.8 |
| Bromoform | 21.4 | 4.1 | 6.1 | 22.6 |
| Butyl acetate | 15.8 | 3.7 | 6.3 | 17.4 |
| Butylamine | 16.2 | 4.5 | 8.0 | 18.6 |
| Chlorobenzene | 19.0 | 4.3 | 2.0 | 19.6 |
| Chloroform | 17.8 | 3.1 | 5.7 | 18.9 |
| Cyclohexane | 16.8 | 0.0 | 0.2 | 16.8 |
| Cyclohexanone | 17.8 | 6.3 | 5.1 | 19.6 |
| Decane | 15.7 | 0.0 | 0.0 | 15.7 |
| Di-(2-Chloro-isopropyl) ether | 19.0 | 8.2 | 5.1 | 21.3 |
| Di-2-Chloro-isopropyl ether | 19.0 | 8.2 | 5.1 | 21.3 |
| Diethyl carbonate | 16.6 | 3.1 | 6.1 | 18.0 |
| Diethyl ether | 14.5 | 2.9 | 5.1 | 15.6 |
| Diethyl ketone | 15.8 | 7.6 | 4.7 | 18.2 |
| Diethylamine | 14.9 | 2.3 | 6.1 | 16.3 |
| Diethylene glycol | 16.6 | 12.0 | 20.7 | 29.1 |
| Di-isobutyl ketone | 16.0 | 3.7 | 4.1 | 16.9 |
| Di-isopropylamine | 14.8 | 1.7 | 3.5 | 15.3 |
| Dimethoxyethyl ether | 15.7 | 6.1 | 6.5 | 18.1 |
| Dimethyl phthalate | 18.6 | 10.8 | 4.9 | 22.1 |
| Dimethylformamide | 17.4 | 13.7 | 11.3 | 24.9 |
| Dioctyl phthalate | 16.6 | 7.0 | 3.1 | 18.3 |
| Dipropylamine | 15.3 | 1.4 | 4.1 | 15.9 |
| Dodecanol | 15.5 | 6.5 | 10.8 | 20.0 |

표 3. 다양한 물질들의 Hansen Solubility Parameter (계속)

| Name | $\delta_D$ ($MPa^{1/2}$) | $\delta_P$ ($MPa^{1/2}$) | $\delta_H$ ($MPa^{1/2}$) | $\delta_T$ ($MPa^{1/2}$) |
|---|---|---|---|---|
| Dried oil (estimate) | 16.0 | 6.0 | 7.0 | 18.5 |
| Ecstasy | 18.0 | 5.1 | 6.1 | 19.7 |
| Ethanol | 15.8 | 8.8 | 19.4 | 26.5 |
| Ethyl acetate | 15.8 | 5.3 | 7.2 | 18.2 |
| Ethyl acrylate | 15.5 | 7.1 | 5.5 | 17.9 |
| Ethylene glycol | 17.0 | 11.0 | 26.0 | 33.0 |
| Formamide | 17.2 | 26.2 | 19.0 | 36.7 |
| Glycerol | 17.4 | 12.1 | 29.3 | 36.2 |
| Dioctyl phthalate | 16.6 | 7.0 | 3.1 | 18.3 |
| Dipropylamine | 15.3 | 1.4 | 4.1 | 15.9 |
| Dodecanol | 15.5 | 6.5 | 10.8 | 20.0 |
| Dried oil (estimate) | 16.0 | 6.0 | 7.0 | 18.5 |
| Ecstasy | 18.0 | 5.1 | 6.1 | 19.7 |
| Ethanol | 15.8 | 8.8 | 19.4 | 26.5 |
| Ethyl acetate | 15.8 | 5.3 | 7.2 | 18.2 |
| Ethyl acrylate | 15.5 | 7.1 | 5.5 | 17.9 |
| Ethylene glycol | 17.0 | 11.0 | 26.0 | 33.0 |
| Formamide | 17.2 | 26.2 | 19.0 | 36.7 |
| Glycerol | 17.4 | 12.1 | 29.3 | 36.2 |
| Heptane | 15.3 | 0.0 | 0.0 | 15.3 |
| Heptanol | 15.1 | 8.0 | 13.0 | 21.5 |
| Hexyl acetate | 15.8 | 2.9 | 5.9 | 17.1 |
| Isobutyl chloride | 14.7 | 5.3 | 0.9 | 15.7 |
| Isopropyl acetate | 14.9 | 4.5 | 8.2 | 17.6 |
| Mesitylene | 18.0 | 0.0 | 0.6 | 18.0 |
| Methyl benzoate | 17.0 | 8.2 | 4.7 | 19.5 |
| Methyl chloride | 15.3 | 6.1 | 3.9 | 16.9 |
| Methyl isobutyl ketone | 15.3 | 6.1 | 4.1 | 17.0 |
| Methylcyclohexane | 16.0 | 0.0 | 1.0 | 16.0 |
| Nonylphenol | 16.5 | 4.1 | 9.2 | 19.3 |
| Octanoic acid | 15.1 | 3.3 | 8.2 | 17.5 |
| Octanol | 17.0 | 3.3 | 11.9 | 21.0 |
| Oleic acid | 16.2 | 3.1 | 5.5 | 17.4 |
| Propylene glycol | 16.8 | 9.4 | 23.3 | 30.2 |
| p-Xylene | 17.4 | 1.0 | 3.1 | 17.7 |
| Stearic acid | 16.3 | 3.3 | 5.5 | 17.5 |
| Toluene | 18.0 | 1.4 | 2.0 | 18.2 |
| Triethylamine | 17.8 | 0.4 | 1.0 | 17.8 |
| Water | 15.5 | 16.0 | 42.3 | 47.8 |

### (3) 용매선정 평가기법 수립

(가) 연구수행 기간

- 2017년 4월 ~ 2017년 12월 (1차년도)

*주요 연구실적: 국제 학술회의 발표 1건, KCI급 논문 게재 1건

(나) 연구 목적

- 본 절에서는 다양한 용매 중 해수 담수화 적용 가능한 비수용성 용매(Non-Aqueous Solvent; NAS)를 합리적으로 선정하기 위하여 이론적 가설과 실험적 검증 방법이 포함된 Screening Protocol을 수립하는 것을 목적으로 한다.

(다) 연구수행 방법

- 수용성 용매(NAS)를 이용한 담수화 이론은 용해도 인자 중 물-이온 간의 결합력인 수소 결합력과 쌍극자 결합력으로부터 기인할 수 있다는 가설을 바탕으로 수행되었다. 1단계 절차로 1) 물과 용매의 결합력인 수소 결합에 기반을 둔 물 용해성(Solubility) 기작, 2) 용매와 물의 결합력의 상관관계인 수소 결합력에 대한 검토를 통해 이론적으로 가능성이 높은 용매들을 선별하고자 하였으며, 2단계 절차로서 선정된 용매 후보군을 대상으로 담수화 실험을 통한 확인을 수행하였다.
- 이러한 실험적 절차는 Karl-Fischer 분석 방법을 통한 용매의 물 회수율 및 회수된 담수 내에 잔류하는 용매와 염분의 분석을 통하여 선정 용매의 적정성을 평가하였으며, 이론적 단계와 실험적 단계를 통해 선정된 용매들은 최종적으로 독성 및 경제성에 대한 평가를 통해 담수화 공정의 적용 가능성을 평가하였다.

(라) 연구 내용

- 상기 기재한 바와 같이 물질 사이의 용해성과 혼합성은 각 물질이 가지고 있는 용해도 인자에 따라 결정되게 되며, 물질 고유의 용해도 인자는 HSP에 의하여 세 가지 인력 (수소결합, 비극성결합, 극성결합)의 값으로 정의될 수 있다. 용매추출 방법을 이용한 담수화 공정을 위해 요구되는 적정 용매는 물과 완전히 혼합되지 않지만, 특정 온도 조건에서 일정량의 수분을 흡수할 수 있는 가변적인 용해성(Solubility)을 갖는 비수용성 용매이어야 하며, 용매와 물의 결합 과정에서 물과 염 이온($Na^+$, $Cl^-$)의 결합력을 약하게 하여 수분흡수 과정에서 염분을 배제하는 능력을 갖추는 특성을 가지는 용매를 선정하여야 한다.
- Hansen이 제시한 용해도 인자 중 수소 결합력은 물질을 구성하는 원자 중 N, O, F와 같이

전기음성도가 강한 원자와 수소를 갖는 분자 사이에서 발생하는 정전기적 인력으로 일반적으로 수소 결합이 큰 물질일수록 물과 쉽게 결합하는 특성이 있다. 수소 결합이 큰 물질은 일반적으로 높은 녹는점과 끓는점을 가지며, 온도가 증가함에 따라 수소 결합이 감소하여 고온에서 수분과의 결합력이 감소하는 특성을 가진다. 상기 표 3에서 제시된 물질들의 용해도 인자 중 수소 결합력에 대한 물과의 혼화성을 비교해보면 정확하게 일치하지는 않으나, 대략 수소 결합력이 10.0 이상일 경우 물과의 혼합성이 증가하여 대부분 완전히 혼합되는 형태임을 알 수 있다. 즉, 용매추출 공정에 적용하기 위한 물질의 수소 결합력은 물과 완전히 혼합되지 않으면서 충분한 수소 결합력을 가지고 있는 물질들을 대상의 선정을 통하여 비수용성 용매가 수분과 결합하는 물질을 선별하여야 한다.

- 수중에서 염분($Na^+$, $Cl^-$)의 용해 과정은 그림 17에 나타낸 바와 같이 이온-쌍극자 결합 때문에 염분이 이온화하게 된다. 즉, 이는 HSP의 값에서, 쌍극자 결합력과 밀접한 관련이 있는 것으로 보이며, 비수용성 용매의 특성 중 두 가지 인력이 작을수록 두 물질이 결합하는 과정에서 염 이온의 흡수 효율이 감소하게 될 것으로 판단된다.
- 상기 용매의 용해도 인자에 기반을 둔 첫 번째 이론적 분류 단계를 수행한 후, 선정된 용매들은 일련의 실험을 통하여 실제 담수화 효율을 평가할 수 있다. 이러한 두 단계의 이론적-실험적 screening 과정을 거쳐 실제 적용 가능성이 있는 비수용성 용매를 선정하고자 하였으며, 이러한 기초연구를 토대로 향후 (반)연속식 담수화 공정개발이 용이할 것으로 판단되었다.

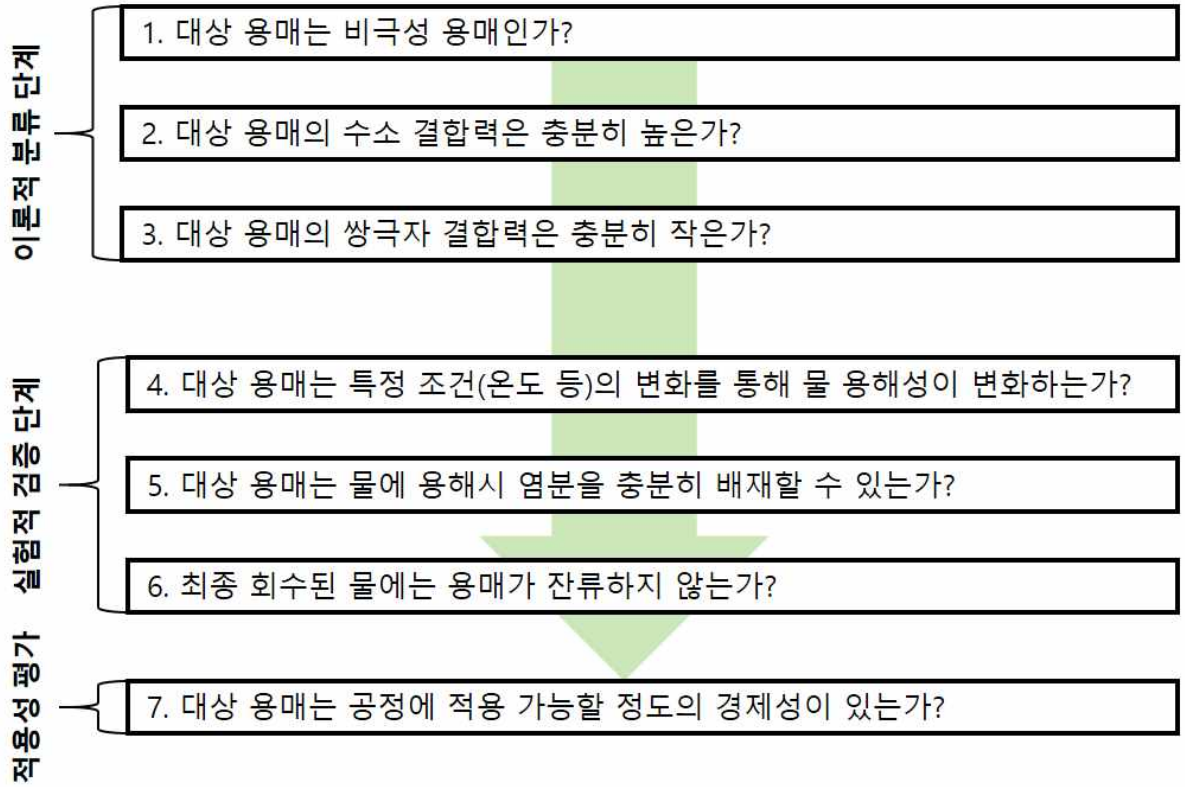



**그림 21.** Screening protocol을 이용한 비수용성 용매선정 단계

### (4) 선정 용매 대상 담수화 특성 평가

(가) 연구수행 기간

- 2017년 4월 ~ 2017년 12월 (1차년도)

*주요 연구실적: 국제 학술회의 발표 1건

(나) 연구 목적

- 본 절에서는 기존 문헌에서 발표되었던 용매 및 상기 제시된 Screening Protocol을 통해 선별된 용매들을 대상으로 실험실 규모의 담수화 공정을 통한 물 회수 효율을 평가하였다.

(나) 연구수행 방법

- 본 연구에는 용매의 특성에 기반을 둔 세 가지 다른 유형의 담수화 메커니즘을 다음과 같이 설정하였다: 1) $CO_2$ 치환 가능 용매 ($CO_2$-Switchable solvent), 2) 고온 담수 흡수 용매 (High-Temperature Water-Absorbing Solvent) 및 3) 저온 담수 흡수 용매 (Low-Temperature Water-Absorbing Solvent). 각 그룹의 용매들에 대한 담수화 간이 평가실험을 통해 용매추출기반 담수화 공정에 적용이 가능한 용매를 최종 선정하였다.
- 비수용성 용매를 이용한 담수화 실험은 그림 22와 같은 순서로 수행되었으며, 사용된 용매로부터 회수된 물의 양(Water recovery, %)과 염 제거율(Salt rejection, %)을 비교하여 각 용매의 효율을 평가하였다.

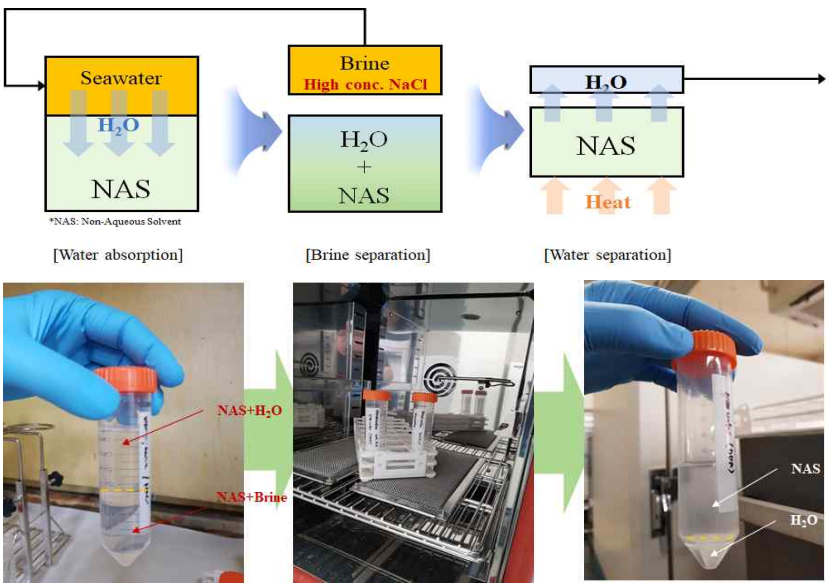



**그림 22.** 용매추출 해수 담수화 Process 및 실험 사진

▪ 용매추출법 해수 담수화의 세 가지 메커니즘의 실험 방법은 다음과 같다.

① $CO_2$ 치환 용매 ($CO_2$-Switchable Solvent)

▪ $CO_2$ 치환 용매들은 N-Ethylbenzylamine, N-Isopropylbenzylamine, N-Benzylbutylamine 등과 같은 용매들로, $CO_2$와의 화학적 결합을 통해 용매의 친수성이 급격하게 증가하는 특성이 있어 $CO_2$의 주입에 따라 물의 흡수 효율이 증가하게 된다. 이후 용매와 물의 분리는 80℃의 고온에서 질소($N_2$)와 같은 불활성 기체의 주입을 통해 용매 내의 $CO_2$를 제거함으로써 친수성을 다시 감소시키는 절차에 따라 물을 분리하게 된다.

▪ 본 메커니즘에 대한 실험 절차는 다음과 같다.

- 40℃에서 30분 동안 $CO_2$를 용매에 주입한다.
- $CO_2$가 함유된 용매와 0.5 M NaCl의 수용액을 완전히 혼합한다.
- 80℃에서 30분 동안 $N_2$를 주입하여 $CO_2$를 제거하고 용매로부터 흡수된 물을 분리한다.

② 고온 물 흡수 용매 (High-Temperature Water-Absorbing Solvent)

▪ 고온 물 흡수 용매들은 Octanoic acid, Decanoic acid, Lauric acid 등과 같은 용매들로, 일반적으로 60 ~ 80℃의 고온 조건에서의 친수성이 높아 물을 쉽게 흡수하며, 이후 온도를 4 ~ 25℃로 냉각시킴으로써 친수성을 감소시켜 물의 배출을 유도하게 된다.

▪ 본 메커니즘에 대한 실험 절차는 다음과 같다.

- 20 mL의 0.5 M NaCl 수용액과 용매 20 mL을 혼합시킨 후 80℃에서 1시간 가열한다.
- 하층부의 Brine 층을 제거한 후 수분이 일부 포함된 용매층을 회수한다.
- 회수된 용매층을 1시간 동안 상온에서 냉각한다.
- 분별 깔대기를 이용하여 하층부의 수분을 분리/회수한다.

③ 저온 물 흡수 용매 (Low-Temperature Water-Absorbing Solvent)

▪ 저온 물 흡수 용매들은 N-Ethylbutylamine, 1-Heptylamine, Propylbutylamine 등과 같은 용매들로, 4 ~ 25℃의 저온 및 상온에서 친수성이 높아 물을 쉽게 흡수하며, 60 ~ 80℃로 온도가 증가함에 따라 친수성이 감소하여 물의 배출을 유도하게 된다.

▪ 본 메커니즘에 대한 실험 절차는 다음과 같다.

- 20 mL의 0.5 M NaCl 수용액과 용매 20 mL을 상온(4 ~ 25℃)에서 완전혼합 후 30분간 중력 침강하여 층분리한다.
- 분별 깔대기를 이용하여 하층부의 Brine 층을 제거한 후 수분이 일부 포함된 용매층을 회수한다.

- 회수된 용매층을 80℃에서 1시간 가열한다.
- 가열 후 정체시켜 용매와 수분을 층분리한다.
- 분별 깔대기를 이용하여 하층부의 수분을 분리·회수한다.

▪ 최종적으로 분리된 담수와 용매는 그림 23의 Karl-Fischer 수분 분석장치(Titrando-888, Methrom, Switzerland)를 사용하여 수분 함량을 분석하여 담수화 효율을 산정한다.



**그림 23.** Karl-Fischer 수분 분석장치

(다) 연구 내용

▪ 각 Screening protocol을 통해 선정된 세 가지 다른 기작을 갖는 용매 후보군들을 대상으로 용매추출법을 사용하여 담수화(용매의 물 흡수-분리) 실험을 수행하였으며, 각각의 기작별 실험 방법을 표 4에 제시하였다. 또한, 각 용매 유형 및 담수화 기작에 따른 담수화 효율(물 회수율 및 염 제거율)을 그림 26에 제시하였다.

**표 4.** 제안한 세 가지 담수화 기작 및 각 기작별 용매 후보군과 실험 방법

| Group | No. | Solvent | Water Absorption | Brine Separation | Water Desorption |
|---|---|---|---|---|---|
| Group A ($CO_2$ 치환 용매) | 1 | N-Isopropylbenzylamine | $CO_2$ Purging | Gravitational | $N_2$ purging |
| | 2 | N-Ethylbenzylamine | | | |
| | 3 | N-Benzylbutylamine | | | |
| | 4 | Dihexylamine | | | |
| Group B (고온 물 흡수 용매) | 5 | Octanoic acid | High Temp. (80℃) | Gravitational | Low Temp. (4 ~ 25℃) |
| | 6 | Decanoic acid | | | |
| | 7 | Lauric acid | | | |
| | 8 | Linoleic acid | | | |
| Group C (저온 물 흡수 용매) | 9 | N-Ethylbutylamine | Low Temp. (4 ~ 25℃) | Gravitational | High Temp. (80℃) |
| | 10 | Ethylhexylamine | | | |
| | 11 | Ethylbenzylamine | | | |
| | 12 | 1-Heptylamine | | | |
| | 13 | 1-Octylamine | | | |
| | 14 | Propylbutylamine | | | |
| | 15 | Dibutylamine | | | |
| | 16 | Dipropylamine | | | |

- Group A의 용매(Solvent 1 ~ 4)는 $CO_2$ 치환 용매 후보로서 문헌 조사를 통해 선정되었다. Group A의 용매는 본래 비극성 용매로 물과 혼합되지 못하지만, $CO_2$가 주입됨에 따라 용매의 성질이 친수성으로 전환되어 0.5 M 농도의 NaCl 수용액과 점차 혼합되었으며, 이때 N-Ethylbenzylamine과 N-Benzhylbutylamine 용매의 경우 NaCl 수용액과 반응하며 용매의 색깔이 노란색으로 변화하였다. 하지만, N-Ethylbenzylamine이 NaCl 수용액과 완전히 혼합되며 단일 층을 형성한 것과 달리 N-Benzylbutylamine은 용매층의 부피 변화가 미미하고 여전히 NaCl 수용액과 분리된 층을 형성하였으며, 물을 거의 흡수하지 못하는 것으로 나타났다. 반면, N-Isopropylbenzylamine과 Dihexylamine은 NaCl 수용액과 혼합되는 과정에서 색깔의 변화는 없었지만, NaCl 수용액과 완전히 혼합됨과 동시에 점도가 증가하며 점차 젤라틴과 같이 고형화되었으며, 층분리가 불가능하였기 때문에 담수화 용매로써 사용은 불가능한 것으로 판단되었다(그림 24).
- N-Ethylbenzylamine은 NaCl 수용액과 완전히 혼합된 후, $N_2$ 가스를 주입하여 용매에 결합한 $CO_2$를 탈기시켜 다시 비극성 용매로 전환했으며, 이 과정을 통해 약 30%의 물을 회수할 수 있는 것으로 나타났다. 하지만, 염분 제거율이 36% 정도로 낮아 최종 회수된 물층에 다량의 염분을 포함하고 있는 것이 확인되었으며, 잔류 되는 용매의 농도가 매우 높아(COD = 575,000 mg/L 이상) 담수화에 적용하기는 어려운 것으로 판단된다.

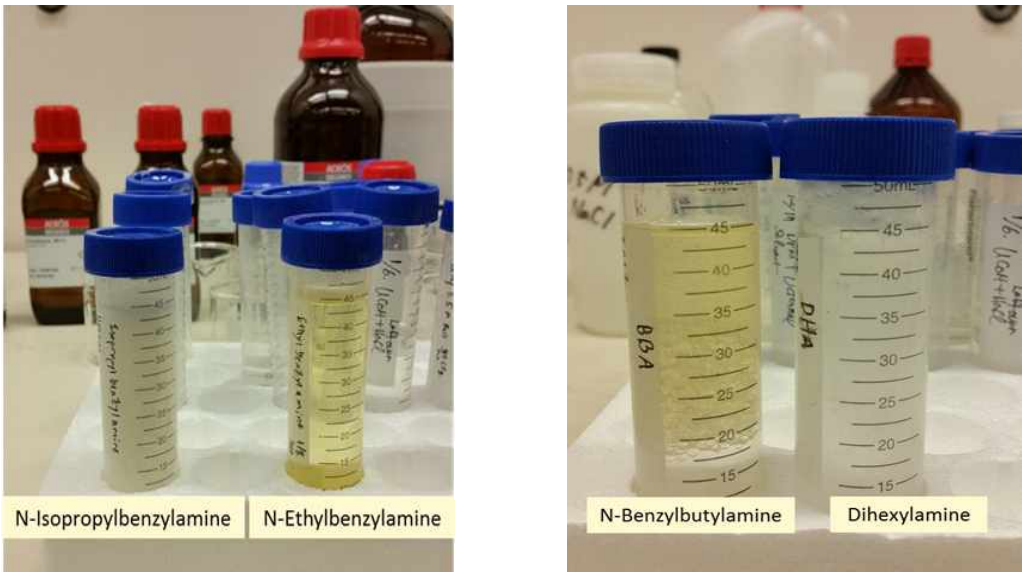



**그림 24.** $CO_2$ 치환 용매와 NaCl 수용액의 혼합

- Group B의 용매(Solvent 5 ~ 8)는 Screening protocol에 의해 선정된 용매 후보 중 고온(약 80℃)에서 물을 흡수하고 상온(약 4 ~ 25℃)에서 물의 분리가 가능한 특성을 가진 용매이다. Group B 용매 중 Octanoic acid와 Decanoic acid의 경우 MIT 연구팀에서 담수화 용매로서 선행 연구를 수행한 바 있으며, 3.5%의 NaCl 수용액을 대상으로 약 1.5 ~ 2%의 물 회수율과 99%의 염 제거율을 달성한 바 있다(Rish et al., 2014). 본 연구에서는 이와 마찬가지로 Group B에 해당하는 4종의 용매를 대상으로 80℃에서 NaCl 수용액과 혼합시킨 후 상온으로 냉각하여 층분리를 수행하였으며, 그림 25과 같이 미세 물 입자들이 분리되어 용매층 하단에 존재하는 것을 확인 할 수 있었다. 하단의 물 층을 원심분리를 통해 분리하여 담수화 효율을 분석한 결과, 대부분 0.5 M 농도의 인공해수로부터 98% 이상의 우수한 염분 제거율을 달성하여, 최종 회수된 물 층에 비교적 순수한 물의 회수가 가능하였으나, 수분 회수율이 0.5 ~ 2% 정도로 낮은 것으로 나타났다. 하지만 Octanoic acid, Decanoic acid와 달리 Lauric acid, Linoleic acid의 경우 동일한 조건의 실험에서 물이 용매층으로 충분히 용해되지 않아 물 회수율을 산정하기 어려워(0.5% 이하) 담수화 용매로는 적합하지 않은 것으로 판단된다.

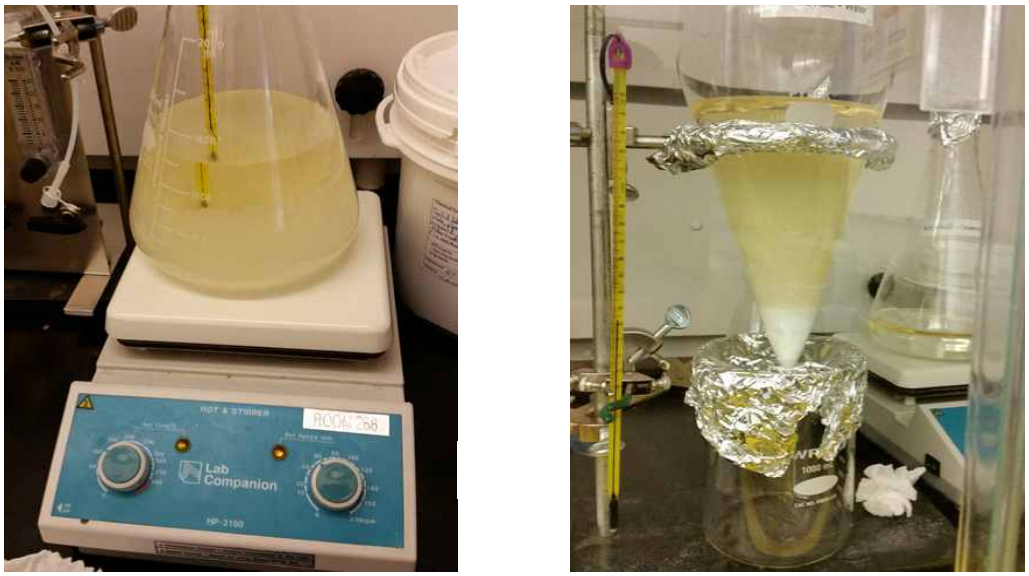



**그림 25.** Octanoic acid와 NaCl 수용액의 급속 교반(좌) 및 상온에서 층분리(우) 사진

- Group C의 용매(Solvent 9 ~ 16)는 Screening protocol에 의해 선정된 용매 후보 중 Group B와 반대의 거동을 보이는 용매 후보로서 상온(약 20℃)에서 물을 흡수하고 고온(약 80℃)에서 물의 분리가 가능한 특성을 가진 용매이며, Davison et al. (1960)이 담수화 용매로 제안한 1차 및 2차 아민류 용매들이 대부분 이러한 특성이 있는 것으로 알려져 있다.
- 이 그룹에 속하는 용매 후보 중 1차 아민에 해당하는 Solvent 9 ~ 13의 용매들은 대부분 10% 이상의 높은 물 회수율을 가지는 특징이 있으며, 특히 1-Heptylamine과 1-Octylamine의 경우 30% 이상의 매우 우수한 물 회수율을 가지는 것으로 조사되었다. 그럼에도 불구하고 해당 용매들 대부분 염 제거율이 70% 이하로 낮아 담수화 용매로는 적합하지 않은 것으로 판단되었다.
- 이 그룹에 속하는 용매 후보 중 2차 아민에 해당하는 solvent 14 ~ 16의 용매들은 약 5 ~ 10%의 물 회수율과 동시에 90% 이상의 높은 염 제거율을 가지고 있어 담수화 용매로서 가장 적합한 것으로 조사되었다. 특히, Dipropylamine (Solvent 16)의 경우 10%의 물 회수율과 93%의 염 제거율로 전체 용매 후보 중 담수화 용매로써 가장 적합한 것으로 조사되었다.
- 본 연구에서는 다양한 특성을 가지는 용매들로부터 물 회수율과 염분 제거율을 바탕으로 담수화 효율을 평가하였다. 본 연구의 결과는 용매의 물리·화학적 특성에 따라 물 회수율과 염 제거율이 다소 상이한 결과를 보일 수 있는 것으로 나타났으며, 지속적인 연구를 통하여 우수한 담수화 효율을 가지는 용매를 발굴할 필요가 있음을 알 수 있었다. 또한, 용매 주입량, 온도, 교반 조건 등의 운전조건 최적화와 더불어 최종 회수되는 담수에 잔류하는 용매를 최소화하는 기술 개발을 통해 용매추출 담수화 기술을 발전시켜 나갈 필요가 있다.

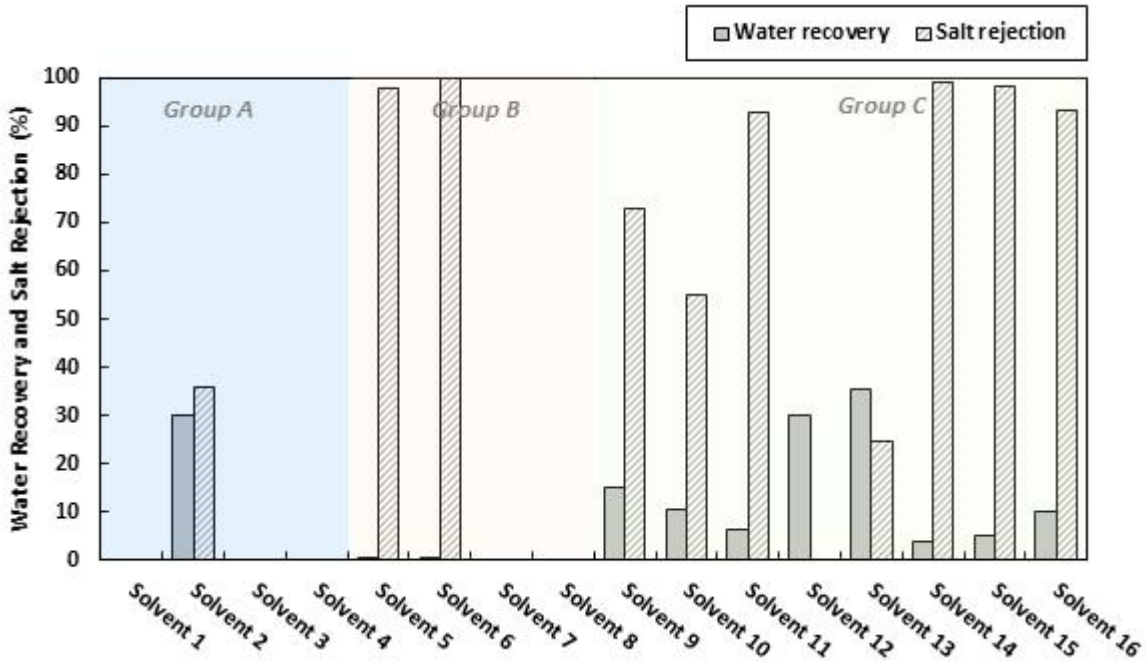



**그림 26.** 비수용성 용매(NAS) 유형별 담수화 효율

### (5) 시뮬레이션 기법 활용 담수화 용매 특성 평가

(가) 연구수행 기간

- 2017년 8월 ~ 2019년 12월 (1 ~ 3차년도)

*주요 연구실적: SCI(E)급 논문 게재 1편, 국제 학술회의 발표 1건

(나) 연구 목적

- 본 절에서는 이론적 실험에 기반을 둔 용매선정 Screening protocol 기법 이외에도 컴퓨터 시뮬레이션을 통한 다양한 용매의 선정 가능성을 검토하고자 하였다. 이러한 모델링 기법은 용매의 선정에도 도움이 될 뿐만 아니라 관련 기작의 이해에도 중요한 도움을 줄 수 있다고 판단된다.

(다) 연구수행 방법

- 해수 중에 존재하는 $Na^+$ 또는 $Cl^-$와 같은 염 이온이 물에서 용매 상으로 확산하는 현상을 분자 시뮬레이션(Molecular Dynamics Simulation) 기법을 사용하여 모사하였다 이 시뮬레이션 기법을 통해 염이 물에서 빠져나와서 용매로 용해되는 과정을 유도하는 기작들을 구현한다. 그중 한 방법으로 선형 구조의 용매를 사용하였을 때 염의 이동 현상을 시뮬레이션에서 모사한 후 염 제거 효율을 구한 뒤, 실제 실험에서 구한 염 제거 효율과 비교하고자 하였다.
- 이 분자 시뮬레이션 기법은 Desmond 분자 역학 프로그램(Schrödinger Release, 2018-2)을 사용하여 수행되었다. 각 NAS의 3차원 구조는 Schrödinger 제품의 2D-Sketcher 도구를 사용하여 구성하고 시각화하였으며, Jaguar 양자역학 도구를 사용하여 최적화되었다. 양자역학적 계산에서 밀도 함수 이론(Density Functional Theory, DFT)은 B3LYP 도구를 사용하였으며, NAS의 원자 전하량은 Electrostatic Potential (ESP) 방법을 사용하여 계산하였다. Desmond system builder는 분자 시뮬레이션을 위한 초기 시스템을 구축하기 위해 수행되었다.
- 분자 시뮬레이션은 먼저 1,000개의 NAS 분자를 3차원 공간에 무작위로 배치한 후 물 분자를 NAS와 1:1 비율(v/v)이 되도록 무작위로 배치하였다. $Na^+$와 $Cl^-$ 이온의 농도는 각각 0.5 M이 되도록 무작위로 배치하였다. OPLS3 Force Field는 모든 분자 및 원자 사이의 상호작용을 계산하는 데 사용되었다. 분자 시뮬레이션은 300 K, 1 bar의 조건에서 100 ns 동안의 변화를 관찰하였다.

**용매선정**: Group C 용매 중 서로 다른 위치에 아민 그룹(N-H) 하나씩 결합한 $C_8$ 아민 화합물 중 다른 구조적인 특징을 가지는 세 가지를 표 5와 같이 선택하였다. 선정된 Octylamine, Dibutylamine은 아민 그룹이 각각 유기 탄소 체인의 말단, 중간에 위치하고 있다. Ethylhexylamine은 Octylamine과 마찬가지로 탄소 체인의 말단에 아민 그룹이 존재하며, 중간에 에틸기($CH_3CH_2$) 가지가 결합한 구조로 이루어져 있다. 이 세 가지 아민 화합물은 구조적인 차이로 인하여 동일한 분자식을 가지지만 상이한 화학적 물성을 갖는다. 특히 Octylamine과 Ethylhexylamine은 물에 거의 용해되지 않지만 Dibutylamine은 다른 두 용매보다 더 높은 용해도를 가지는 특성이 있다.

**표 5.** 선정된 아민 화합물의 화학적 특성 비교

| | Octylamine | Dibutylamine | Ethylhexylamine |
|---|---|---|---|
| Chemical formula |  ($C_8H_{19}N$) |  ($C_8H_{19}N$) |  ($C_8H_{19}N$) |
| Molecular weight (g/mol) | 129.25 | 129.25 | 129.25 |
| Density (g/mL) | 0.78 | 0.77 | 0.79 |
| Boiling point (℃) | 180 | 160 | 169 |
| Solubility (g/L) | 0.2 | 3.5 | <1 |

**시뮬레이션 검증을 위한 담수화 실험**: 0.5 M의 NaCl 용액을 합성 염수로 제조하였다. 합성 염수 100 mL과 선정된 세 가지 용매 100 mL을 각각 500 mL 비이커에 혼합한 후 마그네틱 교반기를 사용하여 300 rpm에서 10분간 완전히 혼합하였다. 혼합반응 증류 후 5분간 정치시킨 혼합물은 용매와 물 층으로 층분리 되며 상부의 용매층을 조심스럽게 분리하였다. 회수된 용매층의 수분 함량을 Karl Fischer 분석 (KH-80, Metrohm, Switzerland)을 사용하여 분석하였으며, Ion Chromatograph (ICS-900, Dionex, USA)를 사용하여 용매층의 $Cl^-$ 이온 농도를 분석하였다.

(라) 연구 내용

- 합성 염수와 NAS의 혼합 반응이 종료되면 두 혼합물은 신속하게 용매와 염 농축액(Brine) 층으로 분리된다. 선정된 세 가지 용매를 대상으로 반응 후 용매층의 부피 변화를 조사한 결과 Dibutylamine과 Ethylhexylamine은 초기 주입량 대비 각각 5%, 10%가

증가하였으며, Octylamine의 부피는 약 50%가까이 증가한 것으로 나타났다(그림 28).

- 회수된 용매층에 포함된 수분 함량을 Karl-Fischer 분석한 결과는 그림 28에 제시된 바와 같이 Octylamine, Dibutylamin, Ethylhexylamine에서 각각 35.6%, 3.8%, 10.7%로 조사되었다.

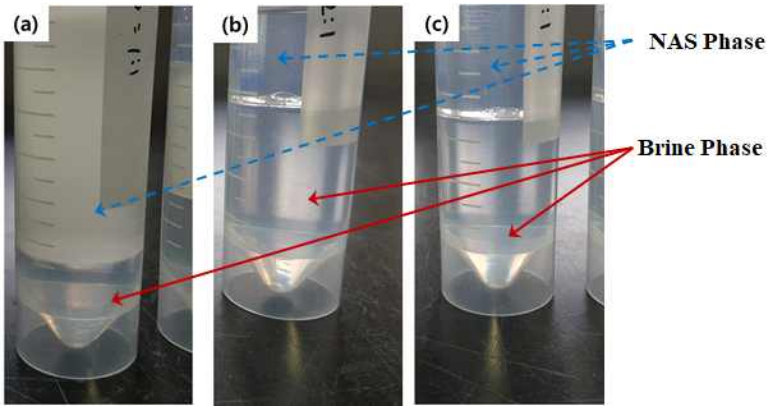



**그림 27.** NAS와 염수의 층분리 후 용매층의 부피 변화
(각각 (a) Octylamine, (b) Dibutylamine, (c) Ethylhexylamine)

- 각 용매의 물 흡수 및 염 제거 효율을 그림 28에 나타내었다. Octylamine은 물 흡수 효율이 가장 높았으나, $Cl^-$ 흡수 효율 또한 75.3%로 가장 높아 담수화 공정의 적용에는 적합하지 않은 것으로 조사되었다. 반면 물 흡수 효율이 가장 낮았던 Dibutylamine은 1.05%의 낮은 염 흡수 효율을 가지는 것으로 나타났다. Ethylbutylamine은 다른 두 용매의 중간 정도 물 흡수 효율과 염 제거 효율을 나타냈다.

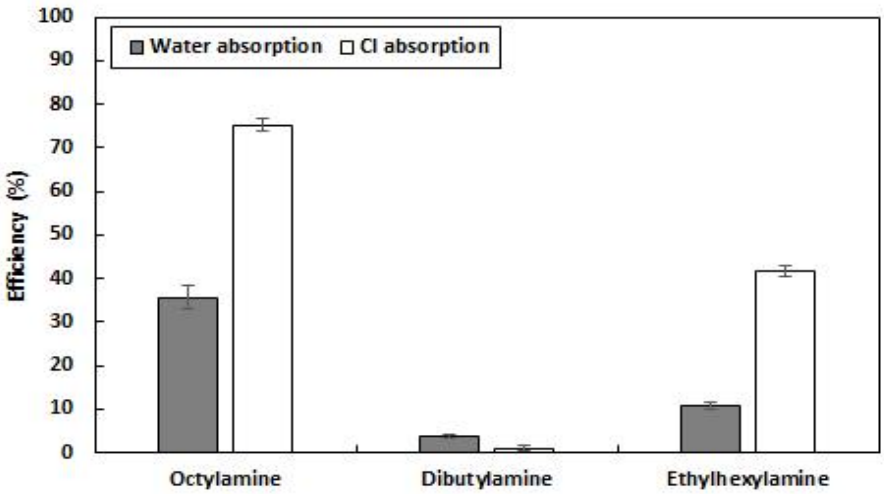



**그림 28.** NAS의 물 흡수율과 염 흡수율 비교 (실험 결과)

- 분자 구조가 담수화 효율 차이에 미치는 영향을 분자 시뮬레이션 기법을 활용하여 그림 29와 같이 명확하게 가시화하여 비교하였다.
- 그림 29(a)에 제시한 바와 같이 Octylamine은 용매와 염수의 혼합 시 십자형의 클러스터를 형성하며 용매층의 중심에 다량의 물 분자들을 흡수하는 것으로 나타났다(그림 29(b)). 반면, 그림 29(a)에 나타난 $Na^+$와 $Cl^-$이온은 대부분 용매 클러스터에 포함되지 않고 먼 곳에 위치하는 것으로 나타나 실제 실험 결과에서 높은 염 흡수율을 가진 것과 상반되는 결과를 보였다.

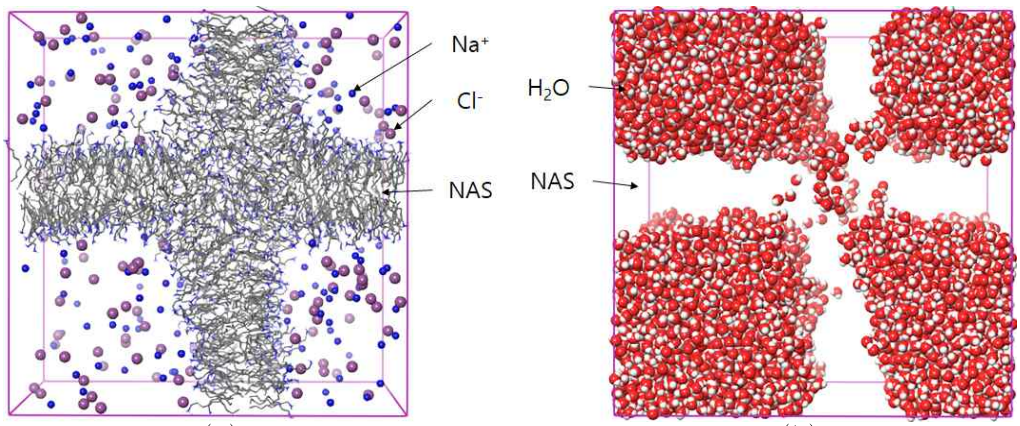
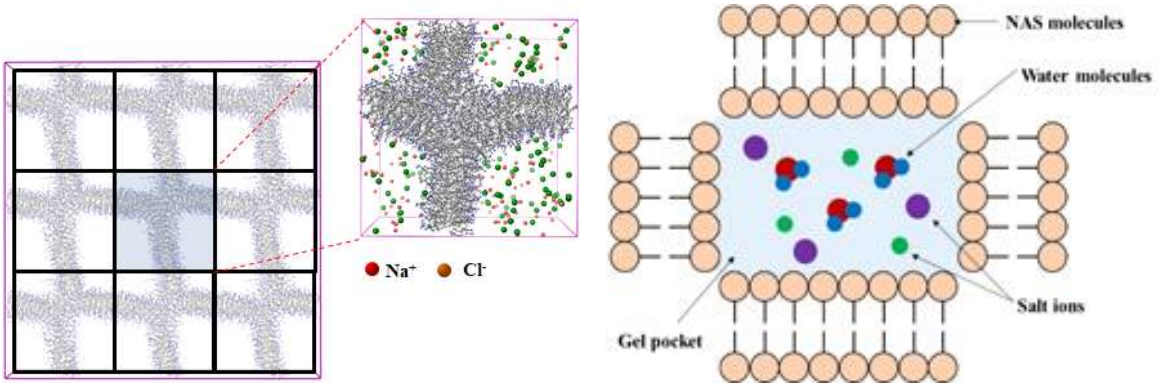



**그림 29.** Octylamine과 염수의 혼합 시 분자 이동 모형 (시뮬레이션 결과)

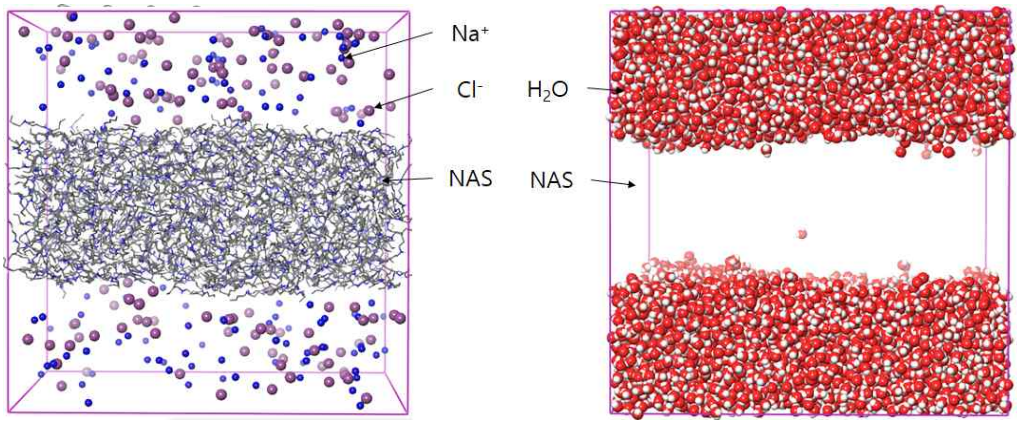
- Octylamine은 십자형 클러스터의 중심에 다량의 물 분자를 흡수하고 있지만, 이 결과는 실제 실험 결과에서 50%에 가까운 물 흡수율을 설명하기는 어렵다. 따라서 분자 시뮬레이션 결과에서 물과 염의 용매층 이동 및 흡수 특성을 더욱더 넓은 범위에서 관찰하기 위하여 분자 시뮬레이션의 시스템 경계를 그림 30(a)와 같이 3 x 3 규모로 확장하였다. 확장된 결과에서 용매 클러스터는 십자 형태가 연결되어 물 분자와 $Na^+$, $Cl^-$ 이온을 함께 포함하는 염수가 격자 구조 내에 포함되어 있음을 확인하였다. 즉, Octylamine과 같이 유기 탄소 체인의 말단에 아민 결합을 형성하는 구조는 염수와 혼합 시 용매와 일부 물 분자 간의 상호 결합력에 의한 물 분자의 용매 층 이동이 있으나 대부분 용매의 격자 구조의 형성을 통해 그림 30(b)와 같이 염수를 포켓 형태로 가두는 방식으로 흡수가 일어나는 것으로 보인다.




(a) (b)

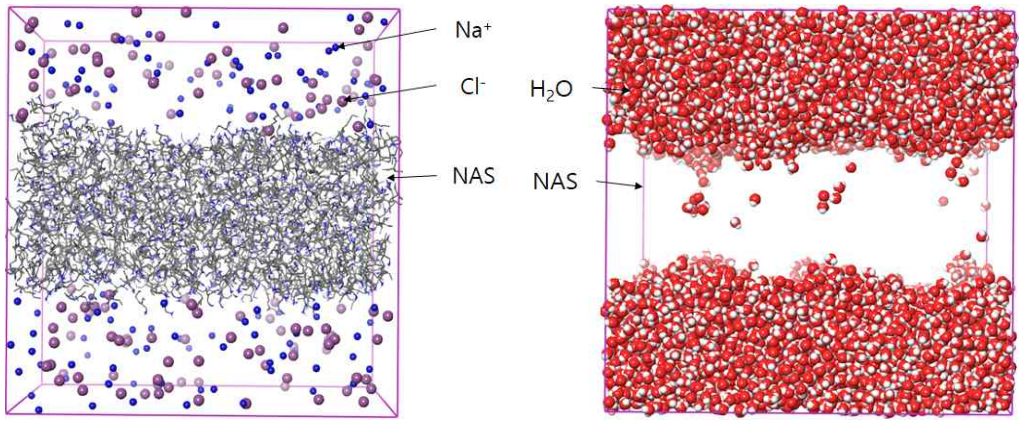
**그림 30.** Octylamine의 격자형 클러스터 구조(a) 및 포켓 형성 모형(b)

- 그림 31과 그림 32에 나타난 바와 같이 Dibutylamine과 Ethylhexylamine은 용매와 염수의 혼합 시 모두 유사하게 일자형의 클러스터를 형성하는 것을 알 수 있다. 하지만 그림 32(a)에 나타난 용매 클러스터의 표면을 살펴보면 Ethylhexylamine은 에틸기($CH_3CH_2$) 가지를 가지는 구조적인 특징으로 인하여 클러스터 표면이 불균일한 것으로 나타났다. 이러한 구조적인 차이는 용매 클러스터의 표면적을 증가시켜 $Na^+$, $Cl^-$이 용매 클러스터에 더욱더 가깝게 존재하도록 유도하여 염 이온의 흡수 효율을 증가시키는 것으로 판단된다.
- 그림 31(b)와 그림 32(b)를 비교하면 Ethylhexylamine의 용매 클러스터 내부에 훨씬 더 많은 물 분자들이 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 상기 기술한 바와 마찬가지로 분자 구조적인 차이로 기인하는 용매 클러스터의 표면적 증가로 인하여 물 분자가 용매 클러스터 내부로 흡수될 기회가 증가하여 더 많은 양의 물 분자가 흡수되었기 때문으로 판단된다.
- 분자 시뮬레이션 결과는 선정된 용매들을 대상으로 NAS와 물 분자, 염 이온의 거동을 실제와 유사하게 구현하고 있는 것으로 판단되었다. 또한, NAS 분자의 구조적인 차이가 담수화 기작에 중요하게 영향을 미칠 수 있는 것으로 나타났다.




(a) (b)

**그림 31.** Dibutylamine과 염수의 혼합 시 분자 이동 모형 (시뮬레이션 결과)




(a) (b)

**그림 32.** Ethylhexylamine과 염수의 혼합 시 분자 이동 모형 (시뮬레이션 결과)

- 물 분자가 NAS와 수소 결합 되며, 용매층 내부로 흡수되는 과정을 보다 면밀히 관찰하기 위하여, 초기 염수 내에 존재하는 물 분자의 tracking 기법을 통해 용매 상으로 이동하는 과정을 추적하여 그림 33에 나타내었다.
- 초기 염수 내에서 물 분자들과 수소 결합하여 존재하던 물 분자는 NAS와 혼합 후 약 153 ns 이후 물 분자들과의 수소 결합력이 약해지고 NAS와 재 수소 결합이 됨에 따라 용매 클러스터의 표면으로 이동하게 된다. 이후 약 0.1 ns의 시간 동안 물 분자는 용매 분자들과 지속적인 수소 결합을 통해 용매층 내부로 이동하게 되며 비극성 용매 분자들 사이로 완전히 흡수되는 것이 관찰되었다.

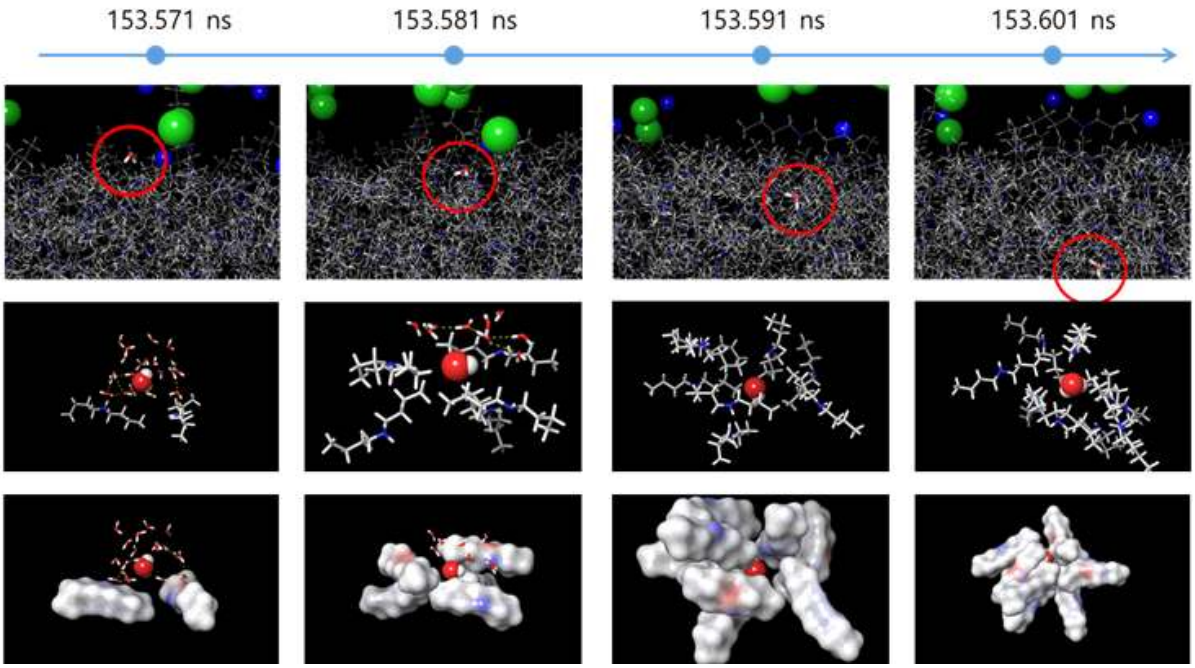



**그림 33.** 물 분자-용매의 수소 결합에 의한 물 분자의 이동 경로 추적

- 반면, 용매 클러스터 내부에 완전히 흡수된 물 분자의 개수를 바탕으로 물 회수율을 계산한 결과는 실제 실험에서 얻은 NAS의 물 회수율보다 현저히 낮게 측정되었다. 이는 실제로 용매추출기반 담수화 공정에서 회수되는 물은 용매 클러스터의 내부로 흡수된 물 분자뿐만 아니라 용매의 표면에서 결합하고 있는 물 분자들도 포함되고 있기 때문으로 판단된다.
- 따라서 MD simulation 기법으로 NAS의 정확한 물 회수율을 산정하기 위해서는 용매 클러스터 표면에서 결합하고 있는 물 분자를 함께 고려해야 하며 이때, 용매 클러스터의 표면과 물의 결합 상태를 결정할 수 있는 분자 간의 거리를 설정하는 것이 중요하다.
- 용매와 물의 결합 상태를 결정하기 위한 클러스터의 표면과 물 분자의 거리를 설정하기 위하여 용매 클러스터 표면으로부터 거리에 따른 물 분자 및 염 이온의 분포율을 표 6에 나타내었다.
- 용매 클러스터로부터 거리가 멀어짐에 따라 존재하는 물 분자 및 염 이온의 개수는 증가하며, 특히 3Å 이상 멀어졌을 때 그 수는 급격하게 증가하였다. 실제 실험에서 얻은 DBA와 EHA의 물 회수율은 각각 3.8과 10.7%였으며, MD simulation 결과에서 2.5Å 거리까지의 물 분자를 기준으로 계산된 물 회수율은 각각 5.53%, 8.64%로 실제 실험값과 가장 유사하였다. 실제 수소 결합이 발생하는 평균 거리가 2 ~ 2.5Å임을 고려할 때 MD simulation으로 계산된 물 회수율의 결과는 매우 신뢰도가 높은 것으로 판단된다.

표 6. 용매 클러스터 표면 거리에 따라 측정된 물 분자 및 염 이온의 분포율

| Distance (Å) | Dibutylamine | | | Ethylhexylamine | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2O$ (%) | $Na^+$ (%) | $Cl^-$ (%) | $H_2O$ (%) | $Na^+$ (%) | $Cl^-$ (%) |
| 1 | 0.46 | 0 | 0 | 3.8 | 0 | 0 |
| 1.5 | 0.46 | 0 | 0 | 3.8 | 0 | 0 |
| 2 | 1.09 | 0 | 0 | 3.8 | 0 | 0 |
| 2.5 | 5.53 | 0 | 0 | 8.64 | 0.41 | 0.55 |
| 3 | 11.04 | 0.38 | 0 | 13.90 | 2.65 | 2.14 |
| 3.5 | 14.75 | 1.27 | 1.89 | 17.39 | 4.14 | 4.41 |
| 4 | 17.33 | 2.87 | 3.49 | 20.13 | 6.46 | 6.89 |
| 5 | 22.58 | 7.76 | 6.56 | 25.88 | 12.03 | 11.72 |

### (6) 용매추출기반 반연속식 담수화 공정 설계 인자 검토

(가) 연구수행 기간

- 2018년 1월 ~ 2018년 12월 (2차년도)

(나) 연구 목적

- 용매추출기반 담수화 기작의 공정 적용을 위한 반연속식 반응조 설계 및 제작 수행

(다) 연구수행 방법

- 본 절에서는 비수용성 용매(NAS)를 이용한 용매추출기반 담수화 공정의 제작에 앞서, 각 단계에서의 공정 인자를 특성화/최적화하기 위하여 상기 2-(4) 절에서 담수화 용매로써 가장 적합한 것으로 선정된 Group C(저온 물 흡수) 용매의 Dipropylamine (DPA)을 대상으로 하여 반연속식 공정을 제작하였다.

(라) 연구 내용

- 기선정된 용매 DPA는 4 ~ 25℃의 저온 및 상온에서 친수성이 증가하여 물을 흡수하며, 60 ~ 80℃로 온도가 증가함에 따라 친수성이 감소하여 물과 분리되는 특성을 가지고 있다.
- 따라서 반연속식 반응공정은 용매와 염수가 상온에서 혼합되는 혼합 반응조 후단에 용매 가열 장치를 설치하여 용매-물 혼합용액이 후단의 분리조에서 분리가 용이하도록 설계하였다. 반연속식 반응조의 전체 구성은 그림 34와 같이 설계되었으며, 각 장치의 역할은 다음과 같다.

**비수용성 용매(NAS) 및 염수 저장조:** 500 mL 부피의 유리 용기에 비수용성 용매(NAS)와 0.5 M NaCl의 인공염수를 각각 저장하며, 저장조로부터 정량펌프를 통해 동일한 비율(1:1, v/v)로 혼합 반응조에 NAS와 염수를 공급해주는 역할을 한다.

**혼합 반응조:** 500 mL 유리 재질의 완전혼합 반응조로 상기 저장조로부터 NAS와 염수가 각각 30 mL/min으로 5분간 주입되며, 중앙에 설치된 임펠러형 교반장치를 통해 100 ~ 700 rpm 범위로 완전혼합이 가능하다. 반응 종료 후 반응조 측면 중단에 설치된 유출부를 통해 층분리된 용매혼합액을 정량펌프를 이용하여 물 분리조로 이송하며 반응조 하단에 설치된 유출부를 통해 잔류 염 농축수(Brine)를 결정화 장치로 이송한다.

**가열장치 :** 30 cm 길이의 Reflux형 반응조로 60 ~ 80℃의 온수를 Reflux에 순환시킴으로써 Reflux를 통과하는 용매-물 혼합액의 온도를 상승시킨 후 물 분리장치로 이송시킨다.

**물 분리장치 :** 300 mL 유리 재질 분리관 혹은 분별깔대기형 반응조로, 가열장치를 통과한 용매-물 혼합액으로부터 용매(NAS)와 물이 분리되며, 물 분리장치 하단에 설치된 유출부에서 NAS로부터 분리된 담수를 최종 회수한다.

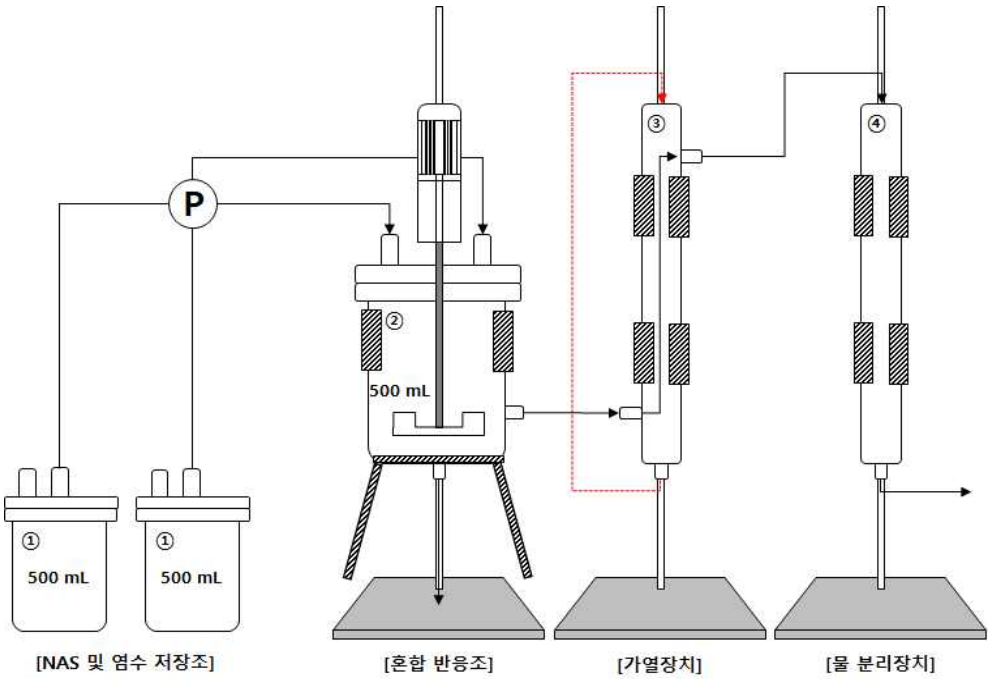



**그림 34.** 용매추출기반 반연속식 반응조 설계도

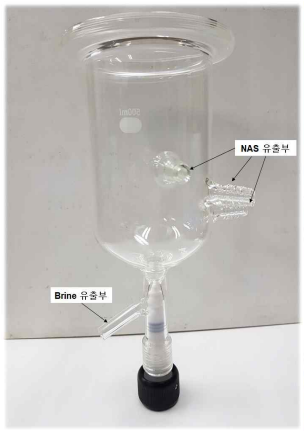
- 반연속식 반응조의 설계도를 바탕으로 그림 35(a)와 같이 공정을 제작하였다. 반응조 상부에는 NAS와 염수가 별도로 주입되도록 두 개의 주입부가 있으며, 중앙에는 임펠러형 교반장치를 설치하였다.
- NAS 및 염수의 주입량은 교반시(최대 700 rpm) 혼합물이 넘치지 않도록 최대 300 mL을 초과하지 않는 범위에서 운전하였다. 또한, 혼합 반응조의 측면에 설치된 유출부의 위치는 염 농축수를 배제하고 NAS 층만 유출될 수 있도록 설계하는 것이 매우 중요하다. 따라서 NAS 혼합액 유출부는 NAS 및 염수의 투입량과 NAS의 물 흡수 효율에 따라 선택적으로 사용할 수 있도록 그림 35(b)와 같이 5 cm 간격으로 세 개의 유출부를 제작하였으며, 운전 시에는 적정 위치의 유출부 한 개를 선택하여 사용하였다.
- 또한, 혼합 반응조의 NAS 혼합액 유출부에서 이송되는 혼합물의 유량 조절을 통해

가열장치를 통과하는 NAS 혼합액의 수리학적 체류 시간을 결정할 수 있도록 하였다.

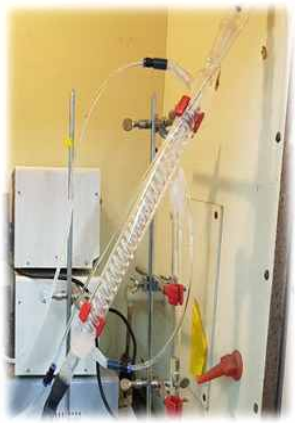
- 그림 35(d)의 물 분리장치는 가열장치를 통과하여 이송되는 80℃ NAS 혼합액으로부터 용매와 담수의 분리가 용이하도록 분별깔대기 형태로 제작하였다. 물 분리장치의 유입라인은 가열장치를 통과한 용매/물 혼합액이 벽면을 타고 흘러내릴 수 있도록 조절함으로써 와류에 의한 물과 NAS의 재혼합을 방지하고자 하였다.
- 물 분리장치에서 물과 NAS가 층분리 된 후 하단부에 설치된 유출부를 통해 층분리된 담수를 최종 회수하여 공정의 효율을 평가였다.




(a)




(b)



(c)




(d)

**그림 35.** 용매추출 기반 반연속식 담수화 공정(a), 혼합 반응조(b), 가열장치(c) 및 물 분리장치(d)

### (7) 용매추출기반 반연속식 담수화 공정 반응 최적화

(가) 연구수행 기간

- 2018년 6월 ~ 2018년 12월 (2차년도)

*주요 연구실적: 국내학술회의 발표 1건

(나) 연구 목적

- 제작된 용매추출기반 반연속식 담수화 공정으로부터 최적 물 회수율 및 염 제거율 달성을 위한 반응 최적화 수행

(다) 연구수행 방법

- 비수용성 용매(NAS)를 이용한 반연속식 담수화 공정의 반응 최적화를 위하여 1차년도에서 적정 용매 후보로 선정되었던 용매 후보군 중 하나인 Dipropylamine(DPA)을 이용하여 담수화 공정 운전을 수행하였다.
- 반응 최적화 인자로서 1) 반응시간, 2) 교반강도, 3) 분리시간에 대하여 표 7과 같이 총 27개의 다른 운전조건을 설정하여 최종 회수된 담수의 물 회수율(Water recovery)과 염 제거율(Salt rejection efficiency)을 평가하였다.

**표 7.** 용매추출 기반 반연속식 담수화 공정 반응 최적화 실험 조건

| | Set 1 | Set 2 | Set 3 | Set 4 | Set 5 | Set 6 | Set 7 | Set 8 | Set 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reaction Time (min) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Agitation (rpm) | 300 | 300 | 300 | 500 | 500 | 500 | 700 | 700 | 700 |
| Heating Time (min) | 5 | 15 | 30 | 5 | 15 | 30 | 5 | 15 | 30 |
| | Set 10 | Set 11 | Set 12 | Set 13 | Set 14 | Set 15 | Set 16 | Set 17 | Set 18 |
| Reaction Time (min) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Agitation (rpm) | 300 | 300 | 300 | 500 | 500 | 500 | 700 | 700 | 700 |
| Heating Time (min) | 5 | 15 | 30 | 5 | 15 | 30 | 5 | 15 | 30 |
| | Set 19 | Set 20 | Set 21 | Set 22 | Set 23 | Set 24 | Set 25 | Set 26 | Set 27 |
| Reaction Time (min) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Agitation (rpm) | 300 | 300 | 300 | 500 | 500 | 500 | 700 | 700 | 700 |
| Heating Time (min) | 5 | 15 | 30 | 5 | 15 | 30 | 5 | 15 | 30 |

▪ 물 흡수율, 회수율 및 염 제거율은 다음 식 2 ~ 4에 따라 각각 계산하였다.

$$\text{물 흡수율(Water absorbing rate, \%)} = \frac{V_3}{V_2 + V_3} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{물 회수율(Water recovery, \%)} = \frac{V_4}{V_1} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{염 제거율(Salt rejection efficiency, \%)} = 100 - \frac{C_2}{C_1} \times \text{water recovery} \quad (4)$$

여기서, $V_1$ = 주입된 염수의 부피 (L)

$V_2$ = 주입된 용매(DPA)의 부피 (L)

$V_3$ = 용매로 흡수된 물의 부피 (L)

$V_4$ = 최종 회수된 처리수의 부피 (L)

$C_1$ = 주입된 염수의 $Cl^-$ 농도 (mg/L)

$C_2$ = 최종 회수된 처리수 내 $Cl^-$ 농도 (mg/L)

(라) 연구 내용

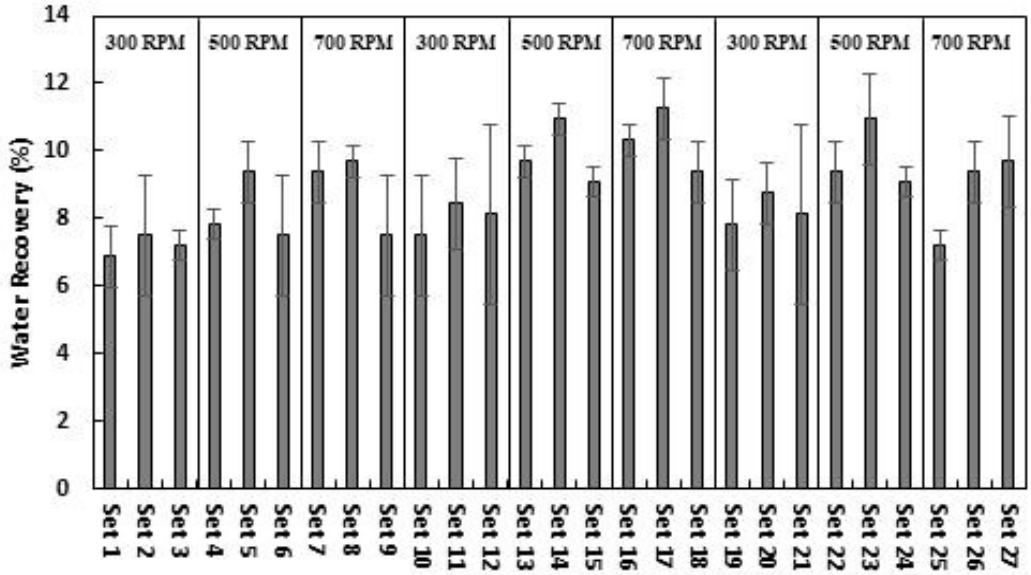
▪ 반연속식 담수화 공정 운전을 통해 도출된 각 조건별 물 회수율과 염 제거율을 각각 그림 36(a)와 (b)에 나타내었다.

▪ 물 회수율은 모든 조건에서 6.88 ~ 11.25%의 범위로 조사되었으며 전반적으로 반응시간과 교반강도가 증가함에 따라 물 회수율이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 각각 NAS와 염수 내 물 분자 간 접촉 시간 및 면적을 증가시킴으로써 NAS 층 내부에 흡수되는 물 분자가 증가하였기 때문으로 판단된다.

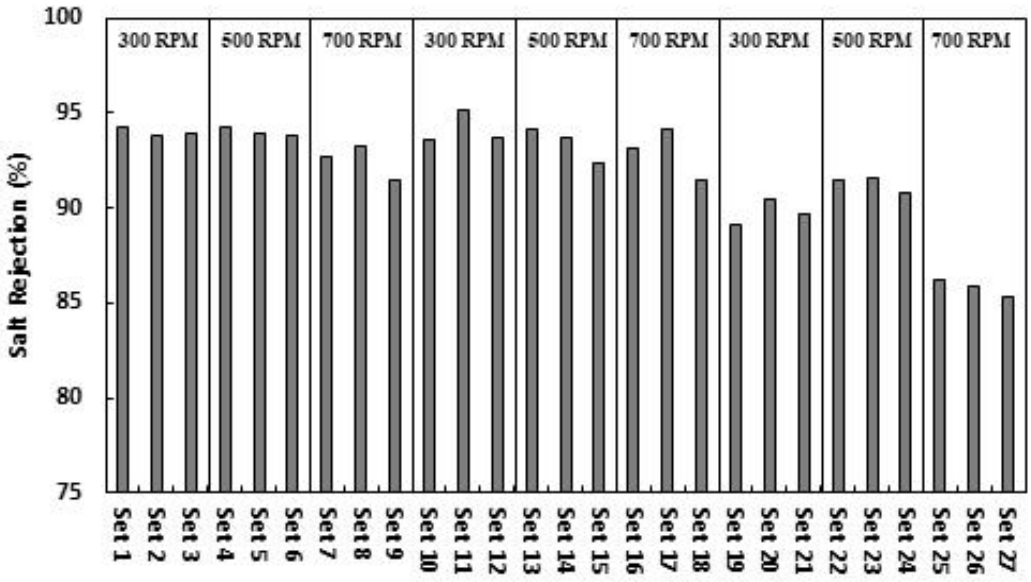
▪ 반면, 반응시간에 따른 물 회수율의 범위는 5, 10, 30분 조건에서 각각 6.88 ~ 9.69%, 7.50 ~ 11.25%, 7.19 ~ 10.94%의 범위로 조사되어 30분 이상의 긴 반응조건이 물 회수율의 증가에 미치는 영향은 미미한 것으로 나타났다.

▪ 또한, 가열장치의 수리학적 체류시간(Hydraulic retention time; HRT)에 따른 물 회수율의 범위는 5, 15, 30분 조건에서 각각 6.88 ~ 10.31%, 7.5 ~ 11.25%, 7.19 ~ 9.69%의 범위로 조사되어 30분 이상의 긴 체류 시간에서는 물 회수율이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 긴 체류 시간으로 인하여 물 분리장치에서 층분리된 DPA와 처리수의 온도가 다시 상온으로 감소함에 따라 DPA의 용해도가 다시 증가하여 분리된 물 분자 중 일부를 다시 흡수하기 때문으로 판단된다.

▪ 염 제거율은 모든 조건에서 85.35 ~ 95.16%의 범위로 조건에 따른 염 제거율의 변화는 큰 차이가 없었으나 전반적으로 물 회수율이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.



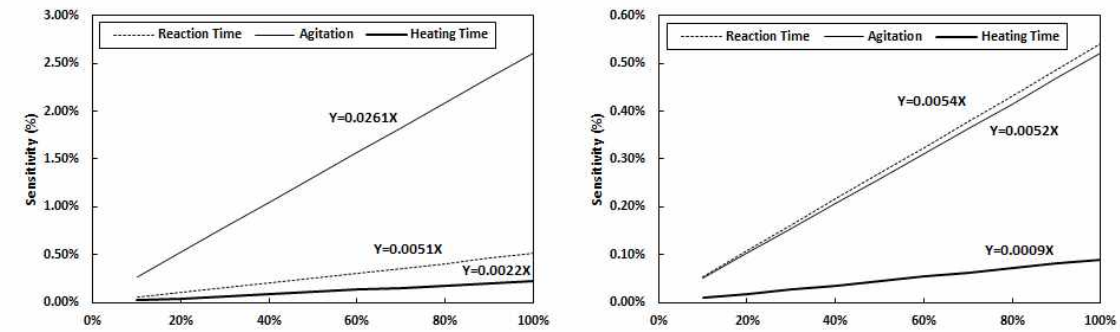

(a)




(b)

**그림 36.** 반연속식 담수화 공정에서의 반응조건별 물 회수율(a)과 염 제거율(b) 비교

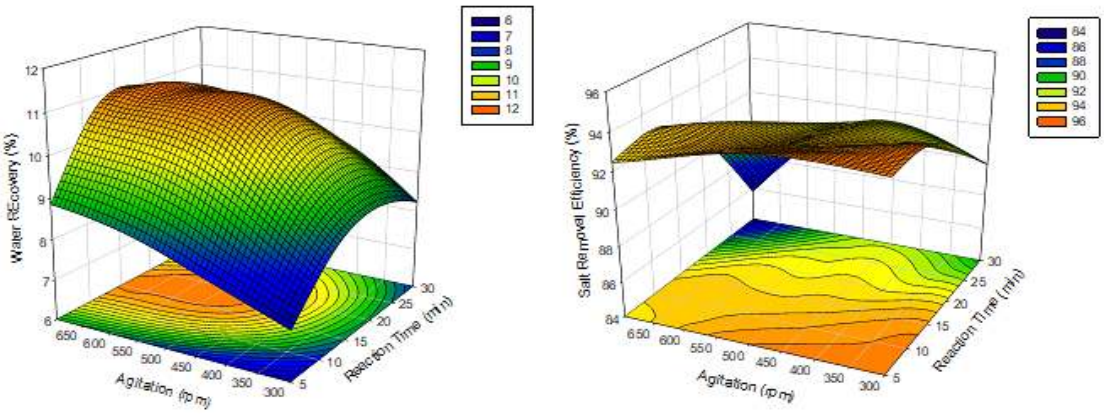
- 반응 최적화를 위해 결정된 운전 인자인 반응시간, 교반강도, 분리시간이 물 회수율과 염 제거율의 변화에 미치는 영향을 파악하기 위하여 각 인자별 민감도 분석을 수행하여 그림 37(a)와 (b)에 나타내었다.
- 반응조건들의 민감도 비교를 위해 각 반응조건의 최대값을 기준으로 각각의 반응조건을 동일한 비율로 환산하여 동일한 X축 선상에 표현하고 각각의 반응조건에 해당하는 물 회수율과 염 제거율의 평균값을 Y축으로 연결하여 기울기의 차이를 표현하였다. 따라서 기울기의 크기가 클수록 해당 반응조건이 물 회수율 또는 염 제거율에 미치는 영향이 큰 것을 의미하게 된다.
- 민감도 분석 결과에 따르면 물 회수율은 교반강도가 0.0261로 가장 큰 기울기를 나타내었으며, 염 제거율은 반응시간과 교반강도가 각각 0.0054, 0.0052로 유사한 기울기를 가지는 것으로 나타났다. 즉 물 회수율은 교반강도에 따라 큰 차이를 나타내며, 염 제거율은 반응시간과 교반강도 모두 큰 영향을 미치는 것을 의미한다. 반면, 분리시간은 물 회수율과 염 제거율 모두 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.
- 즉, 용매추출 기반 담수화 공정의 설계 시 담수 회수 효율을 최적화하기 위해서는 교반시간과 교반강도를 충분하게 유지해 주는 것이 중요하며, 가열시간은 효율에 큰 영향을 미치지는 않으나 최대한 짧게 유지해 주는 것이 물 분리조에서 처리수가 DPA에 재흡수 되는 것을 방지할 수 있는 것으로 판단된다.




(a) (b)

**그림 37.** 각 반응조건별 물 회수율(a) 및 염 제거율(b)의 민감도 분석

- 용매추출 기반 반연속식 담수화 공정에서의 최적 반응 효율 조건을 선정하기 위하여 반응표면 분석을 수행하여 그림 38(a)와 (b)에 나타내었다. 반응표면 분석은 민감도 분석에서 조사된 바와 같이 효율에 주된 영향을 미치는 반응시간과 교반강도 두 가지의 인자로 수행되었다.
- 그림 38(a)와 (b)에 제시된 바와 같이 물 회수율과 달리 염 제거율은 교반강도와 반응시간에 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았다. 즉, 길고 강한 교반 조건에서 물 회수율은 증가하는 경향을 보이나 이와 대조적으로 염 제거율은 상기 조건에서 감소할 수 있음을 의미한다.
- 이러한 염 이온의 거동은 그림 39와 같이 물-용매-염 이온 간의 용매화 자유에너지(Solvation free energy)의 변화로 설명될 수 있다(Luo et al., 2011). 용질은 서로 다른 두 용매 중 용매화 자유에너지가 높은 용매층에 안정적으로 존재하게 되며, 일반적으로 물(용질)은 담수화 용매 (Decanoic acid의 경우 약 -8.46 kcal/mol)의 용매화 자유에너지는 용매로서의 물 (-6.33 kcal/mol)보다 음의 값이 더 크기 때문에 물(용질)이 담수화 용매층으로 흡수된다. 하지만, 용매로 흡수되는 물의 농도가 증가함에 따라 용매의 용매화 자유에너지는 감소하게 되며, 이 값이 물(용질)-물(용매)의 용매화 자유에너지와 역전될 경우 반대로 담수화 용매는 물에 용해되기 시작한다. 마찬가지로 염 이온과 담수화 용매의 용매화 자유에너지는 염 이온과 물의 용매화 자유에너지보다 크기 때문에 일반적인 상황에서 염 이온은 용매층으로 쉽게 이동할 수 없지만, 용매로 흡수되는 물의 농도가 증가하여 용매화 자유에너지가 역전되게 되면 염 이온은 반대로 용매층으로 이동하게 된다.
- 따라서 최적의 담수화 공정을 위해서는 본 연구의 목표 염 제거율인 90% 이상을 만족할 수 있는 조건이 우선되어야 하며, 이를 기준으로 가장 높은 물 회수율을 확보할 수 있는 운전조건을 최적의 조건으로 선정하여야 한다. 결론적으로 DPA를 대상으로 한 반연속식 담수화 공정은 교반강도 700 rpm, 반응시간 10분으로 운전될 때 물 회수율 11.25%, 염 제거율 94.16%로 최적 운전이 가능한 것으로 판단된다.




(a) (b)

**그림 38.** 운전조건에 따른 물 회수율(a) 및 염 제거율(b)의 반응표면 분석

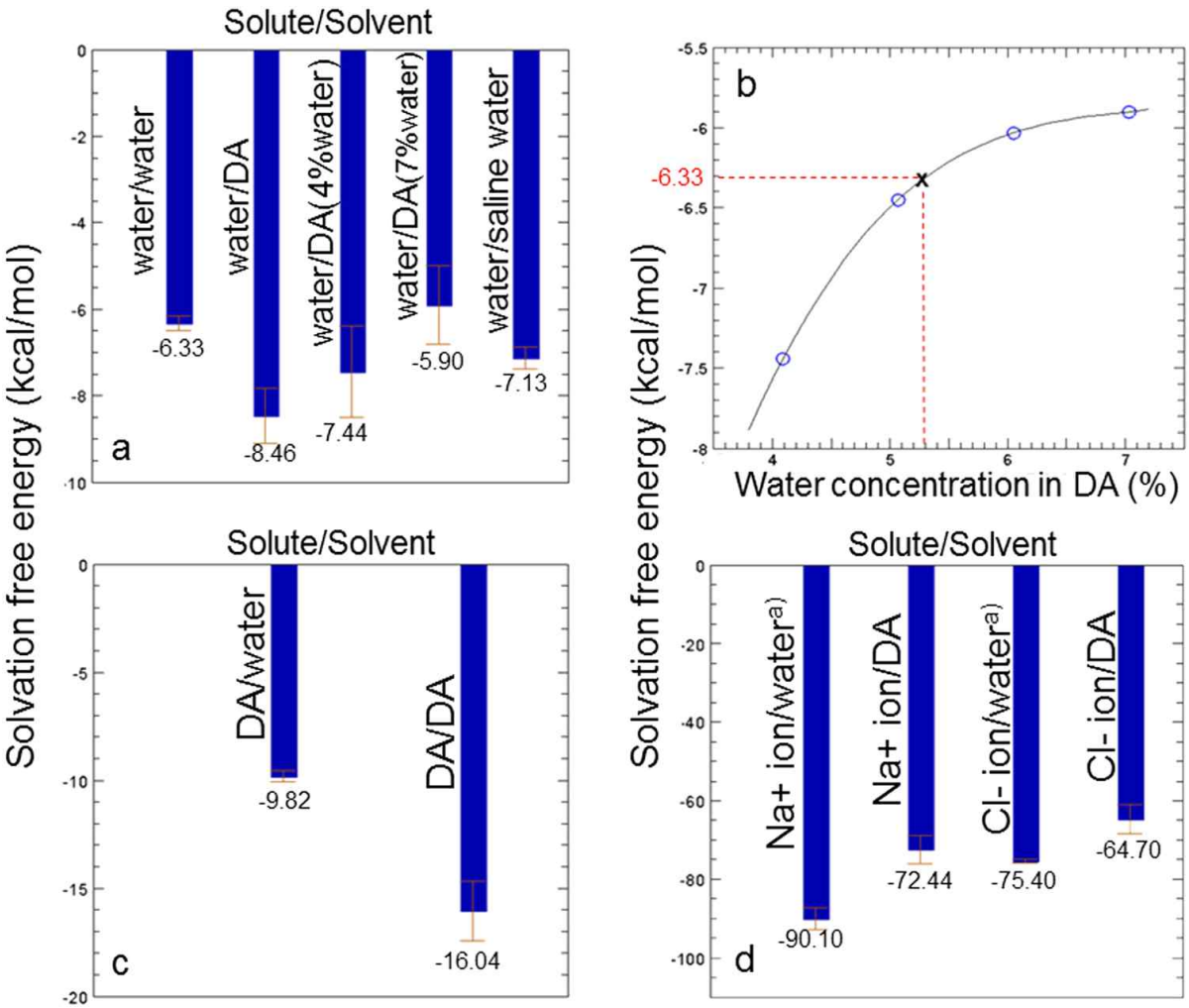



**그림 39.** 물-용매-염 이온의 용매화 자유에너지 (Luo et al., 2011)

### (8) 용매추출기반 연속식 담수화 공정 반응 최적화

(가) 연구수행 기간

- 2019년 1월 ~ 2019년 12월 (3차년도)

*주요 연구실적: 국내 특허 등록 1건, PCT 출원 1건, 국제 학술회의 발표 1건

(나) 연구 목적

- 제작된 용매추출기반 연속식 담수화 공정으로부터 최적 물 회수율 및 염 제거율 달성을 위한 최적 운전 인자 도출

(다) 연구수행 방법

- 상기 2-(7)절에서 진행된 반연속식 담수화 공정의 설계조건과 최적화 인자를 토대로 연속식 담수화 공정을 설계하였다.
- 연속식 담수화 공정은 각 단위 공정 사이의 원활한 흐름을 위하여 혼합 반응조의 용량을 반연속식 공정보다 200 mL 증가시킨 500 mL로 운전하였으며 환류형 가열장치를 2단으로 추가하여 충분한 분리시간을 확보하고자 하였다.
- 반응 운전 인자로서 상기 2-(7)절의 결과에서 판명된 바와 같이 결과에 큰 영향을 미치지 못하는 분리시간은 제외하였으며, 다음과 같이 1) 체류시간, 2) 교반강도, 3) 분리온도를 선정하여 수행하였다. 본 절에서 수행된 최적화 조건은 표 8과 같이 총 36개로 구분하였으며 최종 처리수의 염 제거율과 물 회수율을 평가하였다.

**표 8.** 용매추출 기반 연속식 담수화 공정 반응 최적화 운전조건

| | Set 1 | Set 2 | Set 3 | Set 4 | Set 5 | Set 6 | Set 7 | Set 8 | Set 9 | Set 10 | Set 11 | Set 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Retention time (min) | 10 | 10 | 10 | 10 | 20 | 20 | 20 | 20 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Agitation (rpm) | 400 | 500 | 600 | 700 | 400 | 500 | 600 | 700 | 400 | 500 | 600 | 700 |
| Heating Temp (℃) | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | **Set 13** | **Set 14** | **Set 15** | **Set 16** | **Set 17** | **Set 18** | **Set 19** | **Set 20** | **Set 21** | **Set 22** | **Set 23** | **Set 24** |
| Retention time (min) | 10 | 10 | 10 | 10 | 20 | 20 | 20 | 20 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Agitation (rpm) | 400 | 500 | 600 | 700 | 400 | 500 | 600 | 700 | 400 | 500 | 600 | 700 |
| Heating Temp (℃) | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| | **Set 25** | **Set 26** | **Set 27** | **Set 28** | **Set 29** | **Set 30** | **Set 31** | **Set 32** | **Set 33** | **Set 34** | **Set 35** | **Set 36** |
| Retention time (min) | 10 | 10 | 10 | 10 | 20 | 20 | 20 | 20 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Agitation (rpm) | 400 | 500 | 600 | 700 | 400 | 500 | 600 | 700 | 400 | 500 | 600 | 700 |
| Heating Temp (℃) | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |

▪ 연속식 반응공정은 기존 반연속식 공정과 동일하게 DPA를 담수화 용매로 사용하였으며, 각 연속공정의 단위 공정은 그림 40과 같이 설계되었으며, 각 장치의 역할은 다음과 같다.

**비수용성 용매(NAS) 및 염수 저장조:** 500 mL 부피의 유리 용기에 비수용성 용매인 DPA와 0.5 M NaCl의 인공염수를 각각 저장하며, 저장조로부터 정량펌프를 통해 동일한 비율(1:1, v/v)로 혼합 반응조에 DPA와 염수를 공급해주는 역할을 한다.

**혼합 반응조:** 500 mL 유리 재질의 완전혼합 반응조로 상기 저장조로부터 DPA와 염수가 각각 30 mL/min으로 5분간 주입되며, 중앙에 설치된 임펠러형 교반장치를 통해 100 ~ 700 rpm 범위로 완전혼합이 가능하다. 반응 종료 후 반응조 측면 중단에 설치된 유출부를 통해 층분리된 용매혼합액을 정량펌프를 이용하여 물 분리조로 이송하며 반응조 하단에 설치된 유출부를 통해 잔류 염 농축수(Brine)를 결정화 장치로 이송한다.

**층분리장치:** 500 mL 부피의 유리 용기에 혼합 반응조로부터 공급되는 용매-인공염수 혼합액을 밀도 차이를 이용하여 염수와 용매를 분리한다. 염수는 용매와 비교해 상대적으로 높은 밀도를 갖고 있으므로 층분리 장치의 하단에 위치하고 용매는 상단에 위치한다. 층분리된 용매와 염수는 층분리 장치의 상단과 하단에 설치된 유출부를 통해 용매는 가열장치로 이동하고 염수는 회수된다.

**가열장치:** 30 cm 길이의 Reflux형 반응조로 80℃의 온수를 Reflux에 순환시킴으로써 Reflux를 통과하는 용매-물 혼합액의 온도를 상승시킨 후 물 분리장치로 이송시킨다.

**물 분리장치:** 1 L 분별 깔대기형 반응조로, 가열장치를 통과한 용매-물 혼합액으로부터 용매(DPA)와 물이 분리되며, 물 분리장치 하단에 설치된 유출부에서 DPA로부터 분리된 담수를 최종 회수한다.

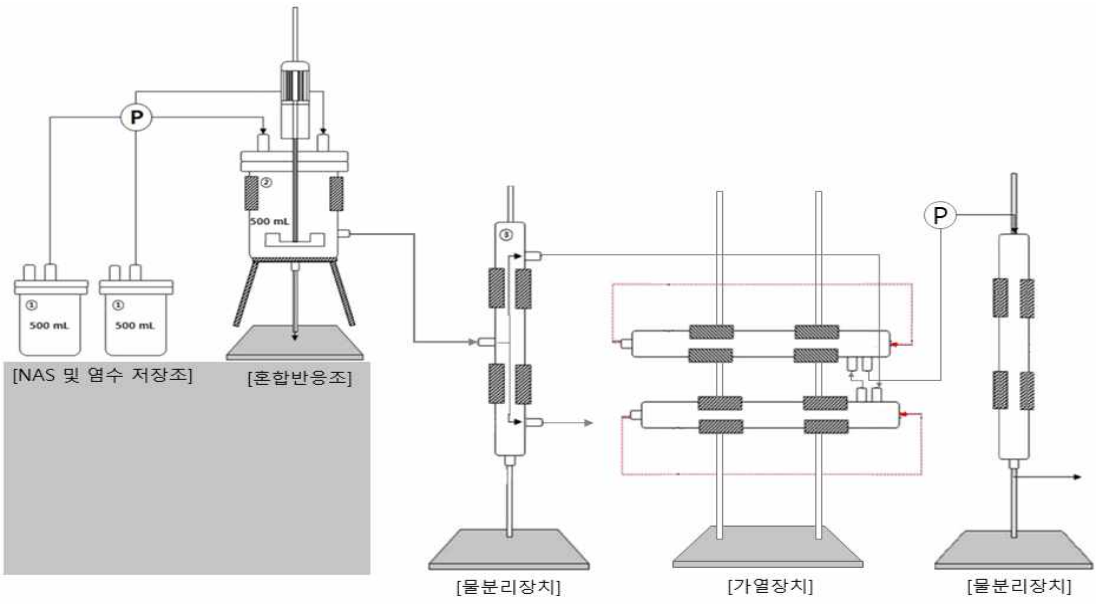
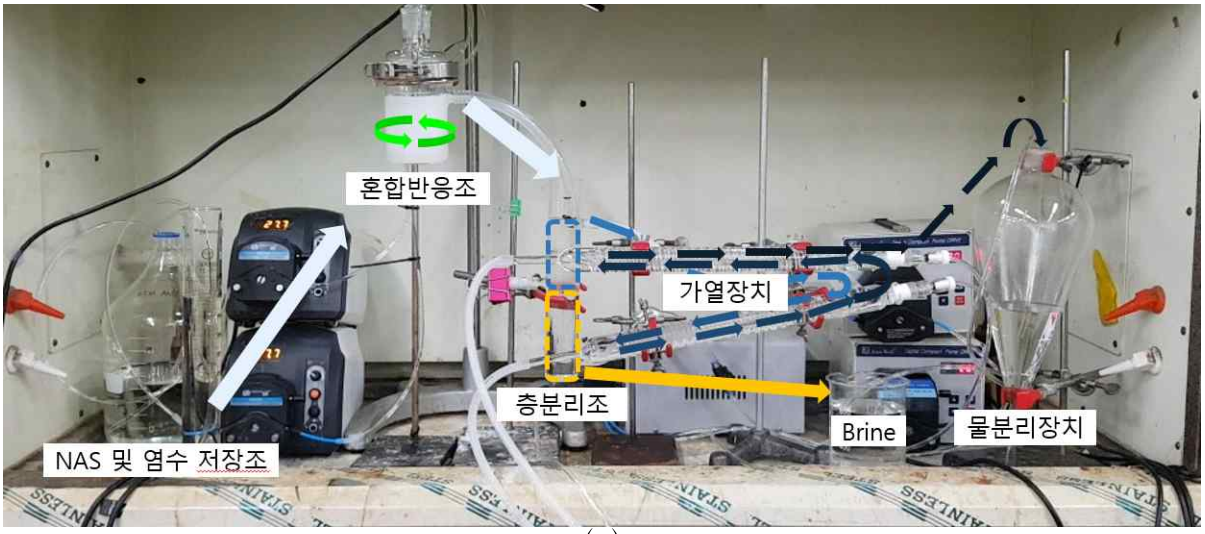



**그림 40.** 용매추출기반 연속식 담수화 공정 모식도

- 연속식 반응조의 설계도를 바탕으로 그림 41(a)와 같이 공정을 제작하였다. 염수 및 DPA는 DPA 및 염수 저장조로부터 정량펌프를 통해 각각 8.3, 12.5, 25 mL/min의 유량으로 혼합 반응조로 이송시킨다. 이때, 각 조건의 유량은 혼합 반응조에서의 체류시간 30분, 20분, 10분에 해당한다.
- 혼합 반응조는 그림 41(b)와 같으며 상기 2-(7)절에서 설치된 반연속식 공정의 혼합 반응조와 동일한 장치를 사용하였지만, 반응조에서 혼합되는 혼합물의 양을 200 mL에서 500 mL로 증가시켰기 때문에 2-(7)절에서의 최저 교반 속도인 300 rpm에서는 용매와 염수가 충분히 혼합되지 못하였다. 따라서 본 절에서 수행된 연속식 공정의 교반 속도는 400 ~ 700 rpm의 범위로 수행되었다.
- 그림 41(c)의 층분리 장치로 혼합 반응조의 유출부로부터 이송된 물-용매 혼합액과 염수의 분리가 용이하도록 높은 원통형(D= 5 cm, H= 30 cm) 형태로 제작되었다. 혼합 반응조에서 층분리 장치로 이동하는 혼합액은 자연유하방식으로 운영되기 때문에 반응조의 수두가 층분리 장치보다 높게 설계되어야 한다. 층분리 장치에서는 용매와 염수의 밀도 차이에 의해 층이 분리되며, 이때 밀도가 상대적으로 낮은 물-용매 혼합액은 상층부로, 밀도가 상대적으로 높은 염수 층은 하층부로 이동하여 상부 유출부로는 DPA가, 하층부로는 염수가 이송된다.
- 그림 41(d)와 그림 41(e)는 가열장치와 물 분리장치이며 기존의 공정과 동일하게 설계되었다. 물 분리장치에서 물과 NAS가 층분리된 후 하단부에 설치된 유출부를 통해 층분리된 담수를 최종 회수하여 물 회수율 및 염 제거율과 같은 공정의 효율을 평가하였다.



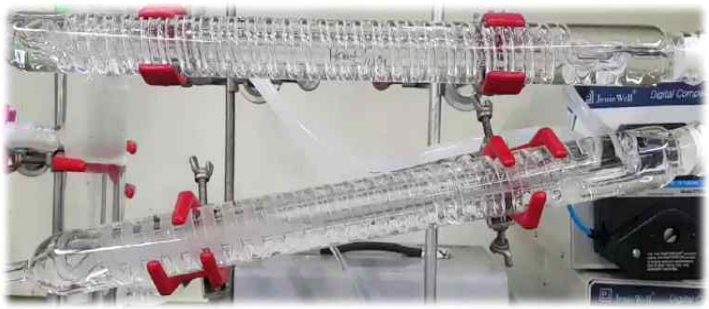

(a)




(b)




(c)



(d)




(e)

**그림 41.** 용매추출기반 연속식 담수화 공정(a), 혼합 반응조(b), 층분리조(c), 가열장치(d), 물 분리장지(e)

▪ 물 회수율과 염 제거율은 상기 2-(7)절에서 제시한 계산식과 동일한 방법으로 수행되었다.

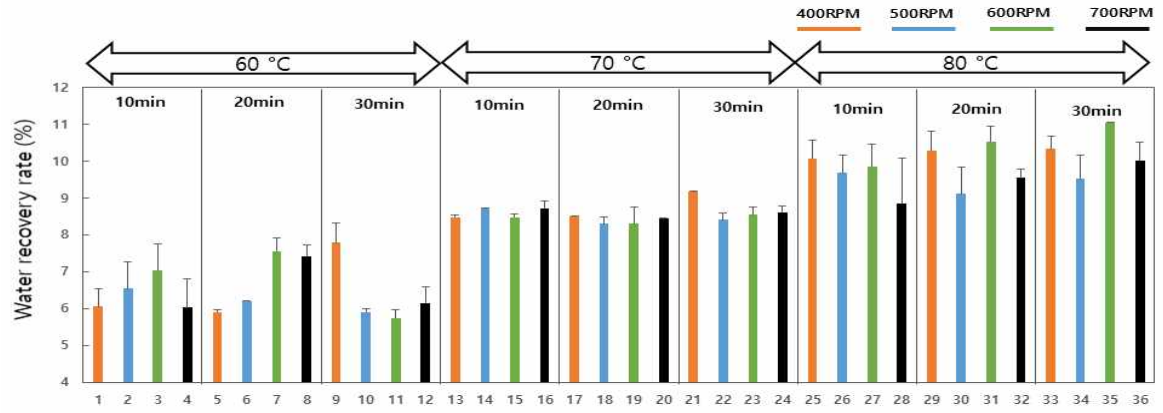
(라) 연구 내용

▪ 각 운전조건에 따른 물 회수율과 염 제거율을 그림 42에 나타내었으며, 그 범위는 다음과 같다.

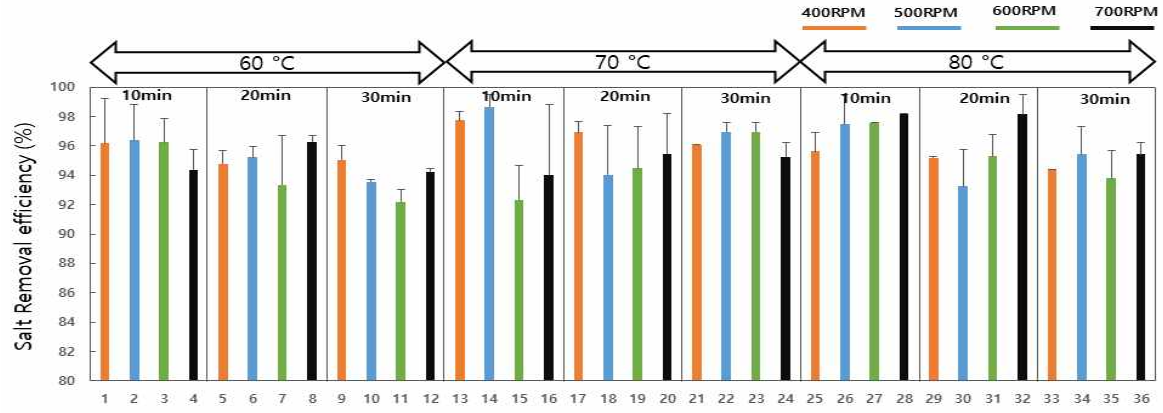
- 체류시간에 따른 물 회수율의 범위는 분리 온도 60℃에서 10, 20, 30분 조건에서 각각 6.05 ~ 7.04%, 5.90 ~ 7.42%, 5.74 ~ 7.79%, 분리 온도 70℃에서 10, 20, 30분 조건에서 각각 8.48 ~ 8.72%, 8.30 ~ 8.50%, 8.41 ~ 9.17%, 분리 온도 80℃에서 10, 20, 30분 조건에서 각각 8.85 ~ 10.08%, 9.11 ~ 10.54%, 9.52 ~ 11.05%의 범위로 조사되었다.

- 교반강도에 따른 물 회수율의 범위는 분리 온도 60℃의 400, 500, 600, 700 rpm 조건에서 각각 5.90 ~ 7.79%, 5.91 ~ 6.54%, 5.74 ~ 7.56%, 6.03 ~ 7.42%, 분리 온도 70℃의 400, 500, 600, 700 rpm 조건에서 각각 8.48 ~ 9.17%, 8.30 ~ 8.72%, 8.30 ~ 8.54%, 8.44 ~ 8.72%의 범위로 조사되었다.

- 분리 온도 80℃의 400, 500, 600, 700 rpm 조건에서 각각 10.08 ~ 10.33%, 9.11 ~ 9.52%, 9.86 ~ 11.05%, 8.85 ~ 10.02%의 범위로 조사되었다. 온도변화에 따라 다소 차이가 있으나 대략 600 rpm 이상의 교반조건에서 높은 물 회수율을 얻을 수 있었다.




(a)




(b)

**그림 42.** 연속식 담수화 공정에서의 반응조건별 물 회수율(a)과 염 제거율(b) 비교

- 물 회수율은 모든 조건에서 5.74 ~ 11.05%의 범위로 조사되었으며 상기 2-(7)절의 반연속식 결과와 마찬가지로 물 회수율은 체류시간, 교반강도가 증가함에 따라 향상되었으며, 이러한 경향은 분리온도의 증가에 더욱 명확하게 나타났다.
- 그림 43에 나타난 바와 같이, 혼합 반응 동안 염수로부터 물은 19.08 ~ 23.84%의 범위로 DPA에 흡수되며, 물 흡수율은 교반조건 특히, 체류시간이 길어짐에 따라 명확하게 증가하는 경향을 보인다. 반면, 최종적으로 회수되는 물의 양은 흡수된 물의 양과 관계없이 분리 온도가 증가함에 따라 5.74 ~ 7.79% (60℃)에서 8.85 ~ 11.05% (80℃)로 증가하는 경향을 보이는 것으로 나타났다.
- 이는 용매추출 담수화 기작에서 물 회수율이 1) 용매가 흡수 가능한 물의 양, 2) 물을 흡수한 용매로부터 분리 가능한 물의 양으로부터 결정되며, 첫 번째 단계는 용매 자체의 특성뿐만 아니라 혼합 반응 동안 용매와 물의 접촉되는 정도(즉, 체류시간과 교반강도)에 영향을 받고, 두 번째 단계는 온도에 따른 용매의 용해도 변화(즉, 분리온도)에 큰 영향을 받는다는 것을 의미한다.

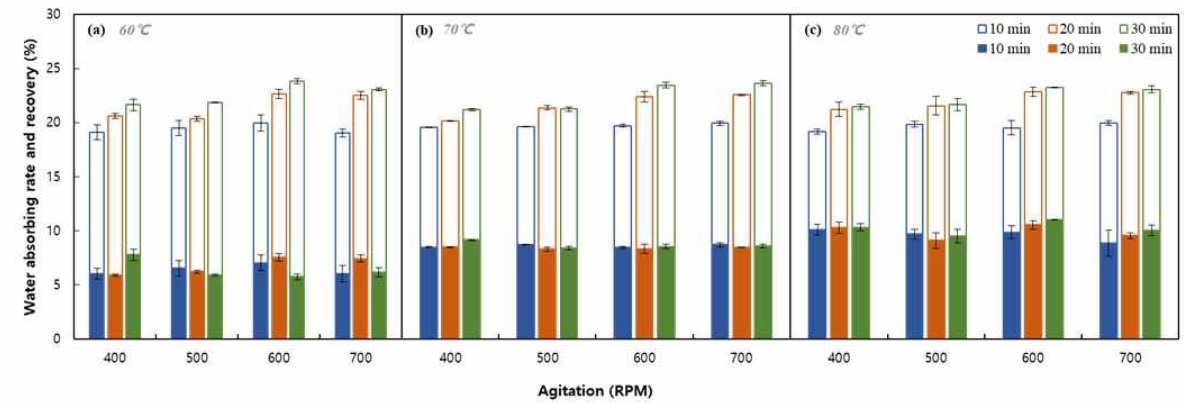



**그림 43.** 연속식 담수화 공정에서의 용매의 반응조건별 물 흡수율과 물 회수율 비교
(빈 사각형=물 흡수율, 찬 사각형=물 회수율)

- 연속식 공정을 통해 얻은 결과는 운전 인자와 관계없이 모든 조건에서 과제 목표인 90%의 염 제거율을 만족하였다. 따라서 최대 11.05%의 물 회수율을 달성할 수 있는 체류시간 30분, 교반강도 600 rpm 및 분리온도 80℃를 연속식 용매추출기반 담수화 공정의 최적 운전조건으로 선정하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

### (9) 유입 원수의 특성에 따른 용매추출기반 담수화 성능 평가

(가) 연구수행 기간

- 2018년 6월 ~ 2019년 6월 (2 ~ 3차년도)

(나) 연구 목적

- 용매추출기반 담수화 공정으로부터 유입 원수의 특성(온도 및 공존이온)에 따른 담수화 효율 평가

(다) 연구수행 방법

- 상기 2-(7), (8)절에서 수행된 반연속식 및 연속식 담수화 공정 운전결과로부터 용매와 유입 원수의 교반시간, 교반강도 및 분리온도가 담수화 성능에 큰 영향을 미치는 것이 밝혀졌다. 하지만, 실험실 규모의 실험에서 사용된 인공염수와 달리 실제 해수 또는 산업폐수를 대상으로 하는 담수화 공정의 경우 유입 원수에 존재하는 공존이온 및 유입 원수의 온도는 일정하지 않을 수 있으며, 이에 따라 공정의 효율이 달라질 수 있다.
- 이에 따라, 본 절에서는 0.5 M NaCl 수용액 인공염수 및 시판중인 Sea salt를 녹여 제조한 실제 해수를 유입 원수로 사용하였으며, Sea salt의 성상을 표 9에 제시하였다. 또한, 담수화 성능에 영향을 미칠 수 있는 인자로서 용매와 염수의 혼합 시의 반응 온도를 추가적으로 선정하여 반응 최적화를 수행하였다.
- 본 절에서 수행된 반응 온도는 세계 해수 표면수의 평균온도인 15℃를 기준으로 계절별 온도변화를 고려하여 최저 5℃, 최대 30℃의 범위에서 수행되었다(Ng and Shazad, 2018).

**표 9.** 해수의 성상 (박소희, 2003)

| | Mass (g) | Composition (%) |
|---|---|---|
| NaCl | 27.2 | 77.7 |
| $MgCl_2$ | 3.8 | 10.9 |
| $MgSO_4$ | 1.7 | 4.7 |
| $CaSO_4$ | 1.3 | 3.7 |
| $KSO_4$ | 0.9 | 2.6 |
| etc. | 0.1 | 0.3 |
| Total | 35.0 | 100 |

▪ 본 절은 공정 규모에 따라 회분식 - 반연속식 - 연속식 공정의 순서로 진행하였으며, 각 공정의 실험 방법은 다음과 같다.

- 회분식 실험

▪ 1차년도에 선정된 Group C의 용매 중 Dipropylamine(DPA)을 대상으로 용매추출기반 담수화 방법 적용 시 온도 및 염수 내 존재하는 이온들의 이온가에 의한 물 회수율과 염 제거율의 변화 비교

▪ 선정된 세 가지 용매를 대상으로 반응 온도 5, 15, 25℃에서 인공염수 및 실제 해수 각각의 물 회수율 및 염 제거율 측정

▪ 담수화 처리 후 잔류 되는 $Cl^-$의 농도는 Ion Chromatograph (ICS-900, Dionex, USA)를 사용하여 측정하였다. 해수의 경우 1가 이온과 2가 이온이 함께 존재하지만 2가 이온의 경우 일반적으로 1가 이온보다 제거율이 높기 때문에 1가 이온에 대한 분석만을 수행하였다. 물 회수율과 염 제거율의 계산은 상기 2-(7)절에 제시한 계산 방법을 동일하게 적용하였다.

- 반연속식 공정 실험

▪ 반연속식 담수화 공정의 운전조건은 인공염수 및 실제 해수를 유입 원수로 사용하여 상기 2-(7)절에서 선정된 최적 조건인 교반강도 700 rpm, 반응시간 10분 조건으로 수행되었다.

▪ 반응 온도의 최적화를 위해 염수와 DPA가 혼합되는 반응 온도는 각각 5 ~ 30℃로 설정하여 진행하였으며, 온도변화를 방지하기 위해서 염수 저장조와 용매 저장조를 인큐베이터 안에 설치한 후 정량펌프로 혼합 반응조에 공급하였다.

▪ 물 회수율과 염 제거율은 상기 2-(7)절에서 제시한 방법과 동일하게 계산을 수행하였다.

- 연속식 공정 실험

▪ 연속식 담수화 공정의 운전조건은 인공염수 및 실제 해수를 유입 원수로 사용하여 상기 2-(8)절에서 선정된 최적 조건인 교반강도 600 rpm. 체류시간 30분 조건으로 수행되었다.

▪ 반응 온도의 최적화를 위해 염수와 DPA가 혼합되는 반응 온도는 각각 15 ~ 25℃로 설정하여 진행하였으며, 온도변화를 방지하기 위해서 염수 저장조와 용매 저장조를 인큐베이터 안에 설치한 후 정량펌프로 혼합 반응조에 공급하였다.

▪ 물 회수율과 염 제거율은 상기 2-(7)절에서 제시한 방법과 동일하게 계산을 수행하였다.

(라) 연구 내용

- DPA를 이용하여 인공염수와 실제 해수로부터 각 공정별로 수행된 담수화 결과를 표 10에 나타내었다.

- 회분식 실험

- 회분식 실험에서 0.5 M NaCl 수용액의 온도가 25℃, 15℃, 5℃로 감소함에 따라 물 회수율은 각각 10.0%, 12.5%, 13.75%로 증가하였으며, 이때 염 제거율은 93.31, 90.74, 85.41%로 변화하였다. 반면, 실제 해수를 유입 원수로 사용하였을 때의 물 회수율은 각각 12.5%, 12.5%, 13.8%로 증가하였으며, 이때 염 제거율은 각각 92.5, 93.31, 89.45%로 변화하였다.
- 이러한 결과는 상기 2-(1)절의 그림 13에서 제시된 온도에 따른 아민류 용매의 물 용해도 변화와 일치한다(Davison et al., 1960). 즉, DPA는 저온에서 물의 용해도가 증가하고, 온도가 증가함에 따라 물의 용해도가 감소하는 경향을 보이기 때문에 반응 온도가 낮을수록 물 회수율은 증가할 수 있는 것으로 판단된다.
- 또한, 실제 해수를 사용한 회분식 실험의 염 제거율은 NaCl 수용액을 이용한 결과와 유사하거나 다소 높은 경향을 보여 소량의 부피에서 수행된 회분식 실험에서는 해수 내에 포함된 다른 공존 이온들이 담수화 기작에 미치는 영향 미미한 것으로 판단된다. 다만, 상기 2-(7)절에서 기술한 바와 같이 용매에 물이 일정 농도 이상으로 흡수될 경우 용매화 자유에너지의 역전 현상으로 인하여 용매층으로 다량의 염 이온이 이동할 수 있기 때문에, 물 회수율이 높은 5℃의 저온의 해수에서는 염 제거율이 90% 이하로 감소할 수 있다.

- 반연속식 공정 실험

- 반연속식 공정에서 NaCl 수용액의 물 회수율은 반응 온도가 5℃에서 25℃로 증가함에 따라 각각 19.44, 14.25, 11.25%로 감소하였다. 이러한 결과는 상기 회분식 결과와 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 DPA의 물 용해도가 감소하기 때문으로 판단된다. 마찬가지로, 실제 해수를 이용한 반연속식 공정에서의 물 회수율은 반응 온도가 5℃에서 25℃로 증가함에 따라 19.69, 14.11, 9.93%로 감소하였다.
- NaCl 수용액의 염 제거율은 반응 온도가 5℃에서 25℃로 증가함에 따라 각각 83.40, 90.64, 94.16%로 조사되었으며, 실제 해수의 경우 동일한 온도 조건에서 각각 74.89, 85.86, 89.47%로 목표 수치인 90%에 근접한 염 제거율을 나타냈다. 이는 상기 설명과 마찬가지로 물-용매-염 이온 사이의 용매화 자유에너지 변화에 기인하며, 용매로 흡수되는 물이 일정

농도 이상으로 증가할 때 나타나는 용매화 자유에너지의 역전 현상으로 인하여 용매층으로 다량의 염 이온이 이동할 수 있기 때문으로 판단된다.

- 또한, 실제 해수에서 염 제거율이 NaCl 수용액을 사용하는 경우에 비해 낮은 것은 해수 내에 존재하는 공존이온($Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $K^{+}$ 등)의 간섭과 유관한 것으로 판단된다.

- 연속식 공정 실험

- 연속식 공정에서는 NaCl 수용액의 온도가 15℃에서 25℃로 증가함에 따라 상기 결과들과 마찬가지로 14.17%에서 11.05%로 감소하는 경향을 보였다. 반면, 15℃의 온도에서도 염 제거율은 91.85%로 목표 수치인 90% 이상을 만족할 수 있는 것으로 나타났다.
- 실제 해수를 적용한 연속식 공정의 경우 25℃ 조건에서 물 회수율과 염 제거율은 각각 9.5%, 95.00%로 나타나, 실제 해수를 적용하였을 때에도 본 연구의 목표 수치인 5% 이상 물 회수율, 90% 이상 염 제거율의 달성이 충분히 가능한 것으로 판단된다.

**표 10.** 유입 원수 온도별 물 회수율 및 염 제거율

| Reactor Type | Reaction Temperature (℃) | 0.5 M NaCl | | Sea salt | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Water Recovery (%) | Salt Rejection (%) | Water Recovery (%) | Salt Rejection (%) |
| Batch | 5 | 13.75 | 85.41 | 13.80 | 89.45 |
| | 15 | 12.5 | 90.74 | 12.50 | 93.31 |
| | 25 | 10.00 | 93.00 | 12.50 | 92.5 |
| Semi-Batch | 5 | 19.44 | 83.40 | 19.69 | 74.89 |
| | 15 | 14.25 | 90.64 | 14.11 | 85.86 |
| | 25 | 11.25 | 94.16 | 9.93 | 89.47 |
| Continuous | 15 | 14.17 | 91.85 | 14.60 | 86.91 |
| | 25 | 11.05 | 93.80 | 9.50 | 95.00 |

### (10) 복합용매의 용매추출 담수화 적용 가능성 검토

(가) 연구수행 기간

- 2018년 1월 ~ 2018년 12월 (2차년도)

(나) 연구 목적

- 단일 용매가 아닌 복합용매를 용매추출 기반 담수화 공정에 적용하는 경우 용매 간 주입 비율이 담수화 효율, 염 제거 효율 및 처리수내 잔류용매 농도 등의 성능에 미치는 영향을 조사하였다.

(다) 연구수행 방법

- 상기 연구를 통해 다양한 비수용성 용매(NAS)에 대한 담수화 기초 특성이 조사되었으며, 특히 아민(N-H)기를 포함하는 용매를 중심으로 용매추출 담수화 기술 적용 가능성이 도출되었다. 그러나 물 회수, 염 제거 등의 특성에 대한 조사결과 모두 만족하는 최적의 용매선정은 어려웠기 때문에 이러한 단일 용매의 단점을 극복하기 위하여 아민류 용매와 알코올, 혹은 polymer 등 이질적 특성을 가지는 용매가 혼합된 이원 복합용매에 대한 담수화 특성 평가를 수행하였다. 특히, 두 용매 간의 혼합비에 따른 담수화 특성을 평가하였다. 연구에 사용된 아민류 용매는 Group C에 속하는 용매들을 중심으로 선택되었다.

(라) 연구 내용

- Group C 용매 중 Dipropylamine (DPA), Ethylhexylamine (EHA), Dibutylamine (DBA)의 3 가지 용매를 선정하여 용매와 염수를 1:1의 부피비로 혼합하였다. 단일 용매의 담수화 실험 결과로부터 DPA는 높은 염 제거율(94%)과 물 회수율(10%)을 나타내었으며, EHA는 높은 물 회수율(9%)과 다소 낮은 염 제거율(60%)을 가지는 것으로 나타났다. 반면 DBA는 가장 높은 염 제거율(98%)을 달성하였으나 물 회수율이 5%로 가장 낮은 것으로 조사되었다.
- 그림 44는 이원 복합용매를 사용한 담수화 공정에서의 물 회수율 및 염 제거율뿐만 아니라 처리수 내 용매의 잔류성을 화학적 산소요구량(Chemical oxygen demand; COD)을 지표로 하여 나타내었다. 서로 상반되는 특성을 갖는 DPA와 DBA를 혼합하여 사용하였을 때, 혼합물은 매우 높은 염 제거율을 나타내었지만, 오히려 물 회수율은 두 용매의 평균 회수율보다 감소한 것으로 나타났다. DPA와 EHA를 혼합하여 사용하였을 경우

혼합용매의 물 회수율은 10%로 거의 변하지 않았으며 82%의 염 제거율을 달성하여, DPA의 단독 사용 시 더 낮은 염 제거율을 가지는 것으로 조사되었다. 하지만 DPA와 EHA의 복합용매의 경우 처리수의 COD는 약 30,000 mg/L로 가장 낮은 용매 잔류성을 가지는 장점이 있는 것으로 나타났다.

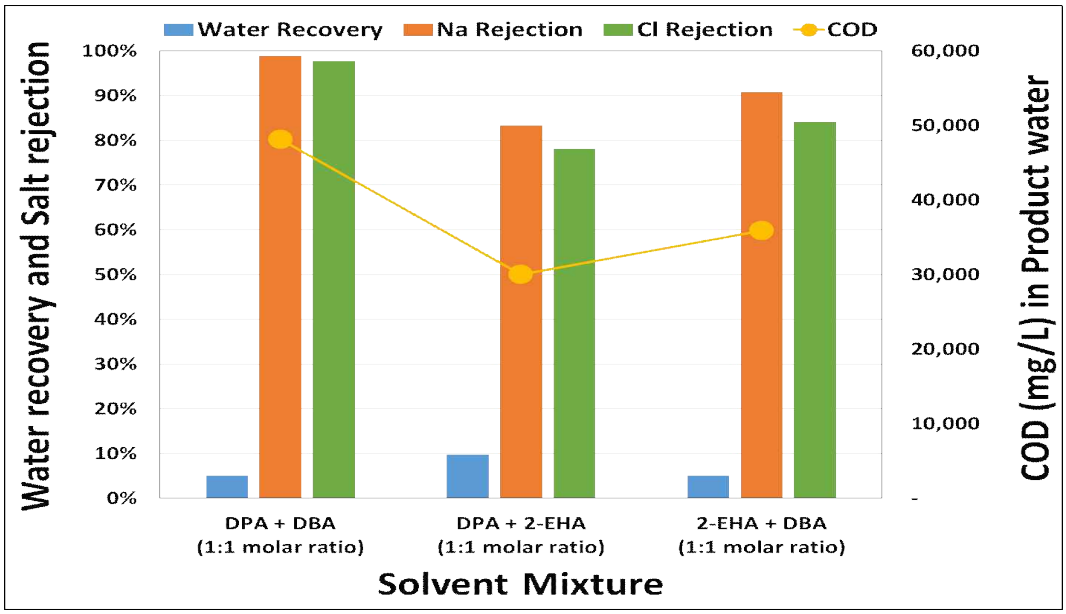



**그림 44.** 다양한 혼합 용매 사용 시 담수화 성능 평가

- Group C 용매 중 Heptylamine (HA)은 Octylamine (OA)과 동일한 구조를 가지는 용매로, 염수와 혼합 시 젤을 형성함으로써 다량의 물 분자뿐만 아니라 염 이온을 가두는 포켓 구조 형성으로 인하여 높은 물 회수율과 함께 낮은 염 제거율을 가지는 특성을 가지고 있다. 하지만, HA와 같은 용매는 젤을 형성함으로써 하는 특성으로 인하여 Brine과 분리가 용이하고 처리수에서의 잔류 용매 농도가 가장 낮은 장점이 있다.
- 그림 45는 가장 우수한 염 제거율을 보였던 DBA와 HA 혼합 시 혼합비를 변화시켰을 때의 물 회수율과 염 제거율의 변화를 나타내었다. DBA와 HA의 부피비가 1:1(50%)로 혼합될 때 물 회수율 10%, 염 제거율 60% 이상으로 두 성능지표에서 가장 양호한 결과를 나타내었으며, DBA가 30% 이하로 감소할 경우 용매의 성능은 HA를 단독으로 사용할 때와 유사한 성능을 보였다. 처리수의 잔류 COD 농도는 HA 비율이 50%까지 증가할 때까지 11,000 mg/L로 유지되었으며 이후 급격히 증가하는 결과를 나타냈다.
- DPA(물 회수율 10%, 염 제거율 94%)와 Nonyl-Alcohol (NA)을 다양한 부피 비율로 혼합하였을 때의 담수화 효율을 비교하여 그림 46에 제시하였다. 혼합용매의 NA 함량이 50%까지 증가함에 따라 물 회수율과 염 제거율은 각각 54%, 45%까지 감소하였다. 하지만

혼합용매의 사용으로 인해 DPA 용매의 최대 단점이었던 처리수 내 용매 잔류 농도를 감소시킬 수 있었으며, DPA/NA (9:1, v/v) 혼합비율에서 담수화 효율을 크게 저해하지 않으며, 처리수 내 잔류 COD 농도를 28,980 mg/L로 감소시킬 수 있는 것으로 나타났다. 본 실험 결과는 담수화 목적에 따라 NA와 같은 Long-chain alcohol의 혼합 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

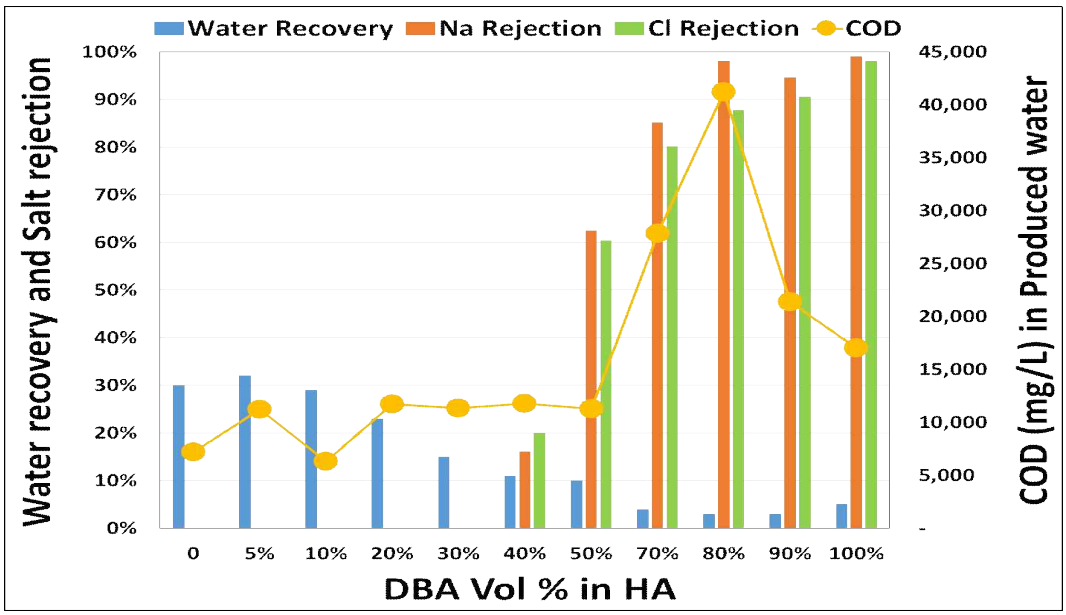



그림 45. DBA와 HA의 혼합비율에 따른 담수화 성능 평가

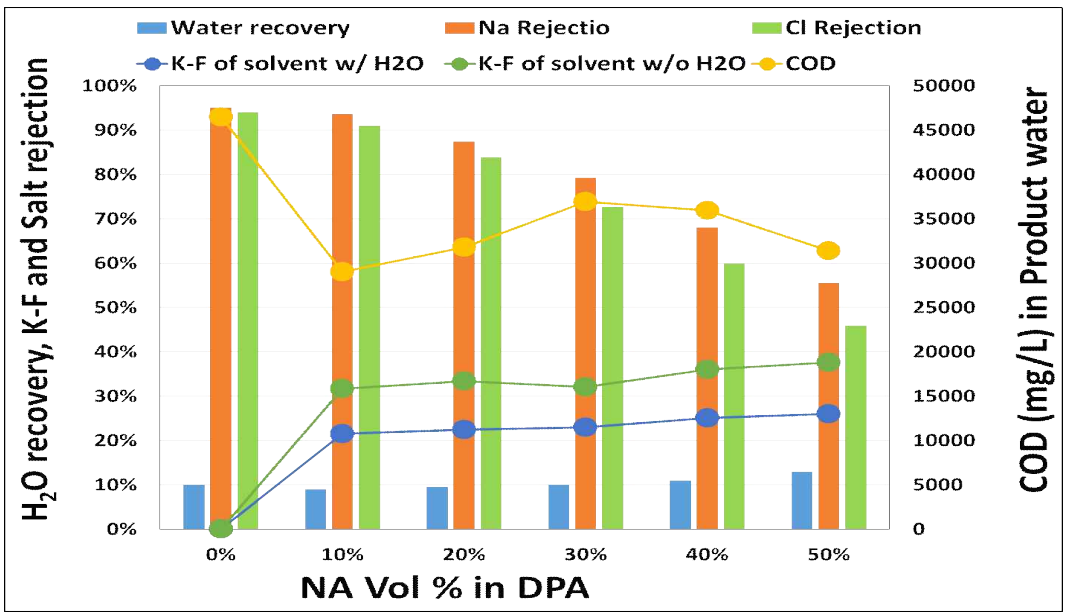



그림 46. DPA와 NA의 혼합비율에 따른 담수화 성능 평가

- 상기 용매의 조합을 분자 구조 및 탄소 사슬(Carbon Chain) 길이와 물 회수율 및 염 제거율의 변화 상관관계를 비교하여 그림 47에 나타내었다.
- 물 회수율은 2차 아민(secondary amine)과 1차 아민(primary amine)의 조합 및 1차 아민의 분지형(branched) 구조와 직선형 구조의 조합에서 가장 우수한 성능을 나타냈으며, 특히 혼합되는 용매의 탄소 사슬 길이가 짧을수록 물 회수율은 증가하였다. 이는 직선형 구조 용매의 경우 탄소 사슬의 길이가 감소함에 따라 용매의 극성도가 증가하기 때문에 더 많은 물을 흡수할 수 있는 것으로 판단된다.
- 반면, 더 많은 물이 흡수됨에 따라 용매층으로 이동하는 염 이온의 양도 함께 증가하여, 염 제거율은 다소 감소하는 것으로 나타났다. 더욱이, 분지형 구조의 1차 아민이 혼합됨에 따라 혼합용매의 염 제거율은 급격하게 감소하는 것으로 나타났다.

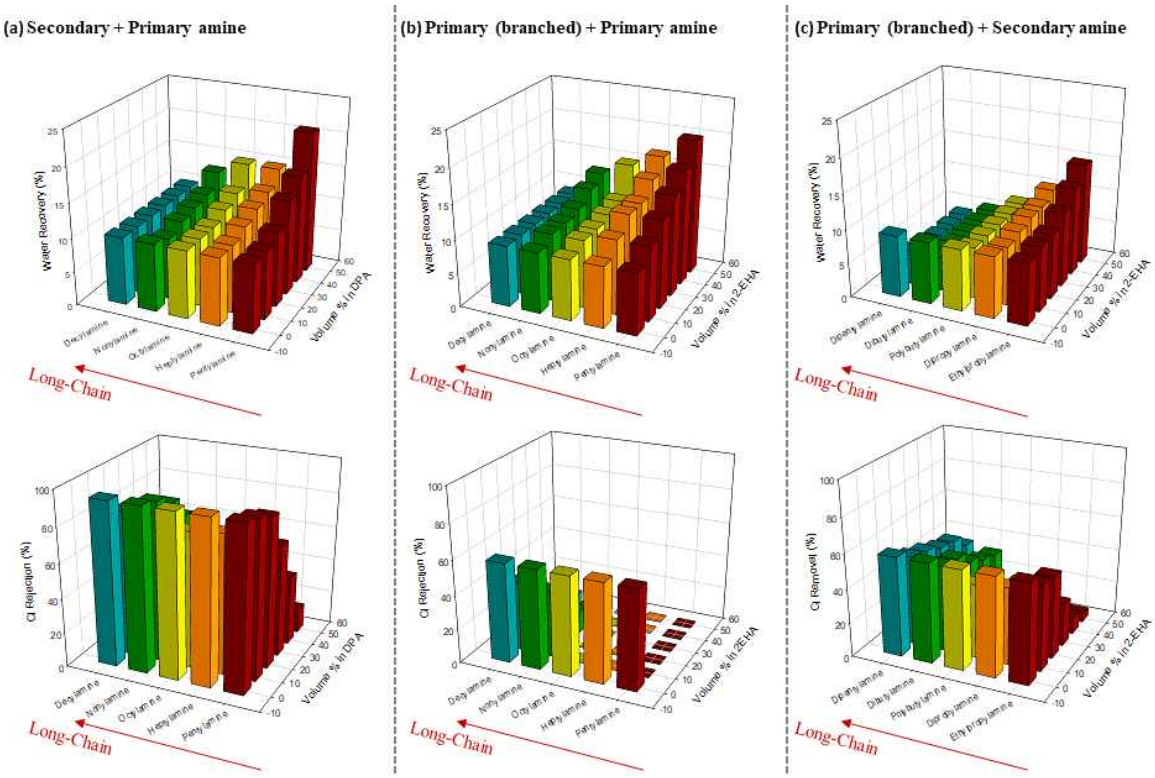



**그림 47.** 분자 구조 및 탄소 사슬 길이에 따른 물 회수율(위) 및 염 제거율(아래) 비교

▪ EHA와 고분자물질(polymer)인 UCON을 다양한 부피 비율로 혼합하였을 때의 담수화 효율을 비교하여 그림 48에 제시하였다. UCON은 Polyalkylene glycol (PAG) 기반의 천연 오일 혹은 윤활유의 수분 제거를 위해서 주로 사용되며, 저온에서 물과 혼합되고 온도가 증가함에 따라 용해성이 감소하는 특성이 있다. 이러한 특성을 이용하여 현재 정삼투압 공정의 유도용액(Draw solution)으로 활용되는 연구도 이루어지고 있다. UCON은 40℃이하에서 물과 완전 혼합되기 때문에 단독 사용으로는 염수 내의 염 이온을 제거할 수 없으나 특정 아민 용매와 혼합 시 담수화 성능을 향상시켜 주는 역할을 한다. EHA와 UCON 혼합용매는 UCON의 비율이 10%에 도달할 때까지 EHA의 특성을 크게 변화시키지 않았지만, 25% 이상의 혼합비율에서 물 회수율을 최대 28.5%까지 향상시키는 것으로 나타났다. 반면, 물 회수율이 증가함에 따라 처리수 내 잔류하는 COD 농도가 최대 116,000 mg/L (75% 혼합 시)까지 증가하여 처리수 내 잔류성이 높아 담수화에는 적합하지 않을 것으로 판단된다.

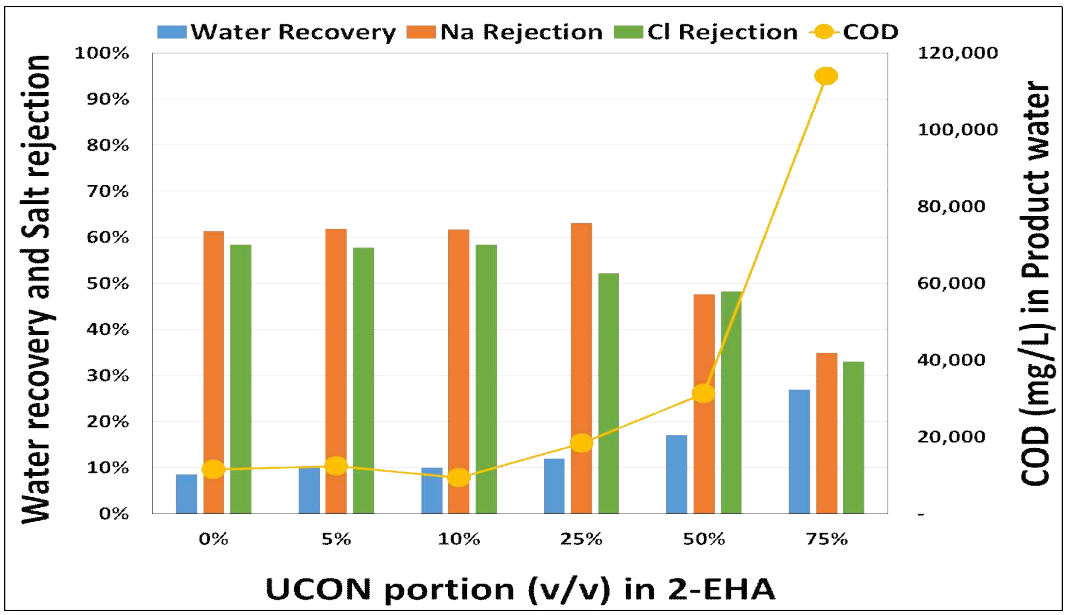



그림 48. EHA와 UCON의 혼합에 따른 담수화 성능 평가

### (11) 신규 용매의 담수화 적용 가능성 평가

(가) 연구수행 기간

- 2019년 1월 ~ 2019년 12월 (3차년도)

(나) 연구 목적

- 본 연구의 1차년도 수행 기간 동안 10여 개의 용매 후보군을 대상으로 담수화 기작의 적용 가능성 평가를 통해 Dipropylamine(DPA) 적정 용매를 선정하였으며, 이를 기준으로 용매추출기반 담수화 연속공정을 설계하였다. 하지만, 더 우수한 효율의 용매추출기반 담수화를 달성하기 위하여 용매를 찾기 위한 노력은 지속적으로 이루어져야 한다.
- 따라서 본 절에서는 기제시된 연구 목표 이상의 우수한 담수화 효율을 달성하기 위한 용매의 발굴을 목적으로 본 연구 기간 동안 screening protocol 및 MD simulation 기법을 통해 규명된 용매추출기반 담수화 기작을 바탕으로 추가 후보 용매들을 선정하여 물 회수율, 염 제거율 및 용매 잔류성 등의 담수화 효율을 지속적으로 평가하였다.

(다) 연구수행 방법

- 본 연구에는 MD simulation 기법을 통해 규명된 용매추출기반 담수화 용매의 구조적 특징을 바탕으로 직선형 또는 분지형 구조를 가진 2차 아민(Secondary amine) 용매 후보를 일차적으로 선정하였다. 이후, 용매의 기본 물성 (즉, Octanol-Water partition coefficient; $K_{ow}$ 및 Solubility) 및 구매 가격을 기준으로 실제 실험에 적용 가능한 용매 6종을 최종 선정하였다.
- 비수용성 용매를 이용한 담수화 실험은 상기 2-(4)절과 동일한 방법으로 수행되었으며, 사용된 용매로부터 회수된 물의 양(Water recovery, %) 및 염 제거율(Salt rejection, %) 뿐만 아니라 처리수의 COD 농도를 기준으로 용매의 잔류성을 기준으로 각 용매들의 담수화 효율을 평가하였다.
- 처리수의 물 회수율(Water recovery)은 물 흡수 전/후의 용매 내 수분 함량을 Karl-Fischer 수분 분석 장치 (Titrando-888, Methrom, Switzerland)를 사용하여 분석한 후 그 차이를 기준으로 산정하였으며, 염 제거율은 상기 2-(7)과 동일하게 Ion Chromatograph를 이용하여 분석하였다.

(라) 연구 내용

- 상기 수행된 MD simulation 결과를 통해 용매추출기반 담수화에 적용 가능한 용매는 물 분자와의 수소 결합을 형성할 수 있는 아민 용매 중, 직선형 혹은 분지형 구조를 가지는 2차 아민 구조임을 증명하였다. 특히, 용매추출기반 담수화에 적용하기 위해서는 용매가 물과 완전히 혼합되지 않을 정도의 $K_{ow}$를 가지면서 동시에 일부 물 분자를 용매층으로 흡수할 수 있는 solubility를 가져야 한다.
- 따라서 용매추출 담수화 적용을 위한 신규 용매 후보 선정을 위해 직선형 혹은 분지형 구조를 가지는 2차 아민 용매 48종을 1차 선정하여 표 11에 나타내었다. 해당 용매들은 C6부터 C15까지의 탄소 사슬(Carbon chain)을 가지는 2차 아민 용매로서 문헌 조사를 통해 선정되었다.
- 모두 비슷한 구조의 아민 용매일지라도 1차 선정된 용매들은 1부터 4까지 다양한 $K_{ow}$를 가지고 있어 그 극성도가 매우 상이하다. $K_{ow}$ 값이 증가함에 따라 용매의 극성도는 낮아져 물과 혼합되지 않는 특성을 가지지만 너무 높은 $K_{ow}$를 가지는 용매는 물 분자를 흡수하지 못하기 때문에 담수화 용매로서 적합하지 못하다. 따라서 1차 선정된 용매들 중 $K_{ow}$값이 3 이하에 해당하는 용매 30종을 2차로 선별하였으며 표 12에 나타내었다.
- 상기 기술한 바와 같이 2차 선별된 용매들은 1 ~ 3 사이의 $K_{ow}$ 값을 가지는 비극성 2차 아민 용매로서 물과 완전히 혼합되지 않는 용매들이다. 하지만, 용매추출기반 담수화 적용을 위해서 일정량의 물 분자를 흡수할 수 있는 능력이 요구되며, 이는 각 용매의 solubility를 기준으로 판단할 수 있다. Solubility가 낮은 용매는 물을 거의 흡수하지 못하여 담수화 능력을 가지지 못하며, 반대로 높은 solubility를 갖는 용매는 물과 혼합되어 분리되지 않을 가능성이 크다. 따라서 선정된 2차 용매 중 1 ~ 25 g/L 사이의 solubility를 가지는 용매 22종을 3차로 선별하였으며 표 13에 나타내었다.
- 3차로 선별된 용매들은 용매추출기반 담수화 공정에 적용 가능성이 매우 큰 용매 후보들이지만, 실제 공정에 적용하기 위해서는 해당 용매가 충분히 공급 가능할 정도의 시장성이 있어야 한다. 화학약품의 가격은 구매회사 혹은 구매량에 따라 매우 상이할 수 있지만, 본 연구에서는 실험실 규모로 구매 가능한 용량의 용매로서 국내에서 쉽게 구매가 가능한 vender company (Sigma-Aldrich, TCI 등) 중에서 가장 저렴한 구매 가격을 각 용매의 대표 가격으로 선정하였다.
- 최종적으로 각 용매의 unit cost를 기준으로 30 USD/g 이하의 기준에 만족하는 용매를 선정하였으며, 상기 지표들을 기준으로 최종 선정된 6종의 용매를 표 14에 나타내었다.

표 11. 1차 선별된 신규 담수화 후보 용매 리스트 (48종)

| No. | Solvent Name | Kow | Solubility (g/L) | Unit Cost (USD/g) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | N-Propylcyclopropanamine | 1.61 | 62.493 | 257.0 |
| 2 | Isobutyl-propyl-amine | 1.95 | 24.8 | 292.0 |
| 3 | N-Propylcyclopropanemethylamine | 1.53 | 20.714 | 8.2 |
| 4 | N-Isobutylcyclopropanamine | 2.02 | 34.714 | 165.0 |
| 5 | N-Butylcyclopropanamine | 2.1 | 20.714 | 140.9 |
| 6 | N-(2,4-difluorobenzyl)-N-methylamine | 1.94 | 15.95 | 42.5 |
| 7 | [(2,6-dichlorophenyl)methyl](methyl)amine | 2.82 | 1.938 | 25.7 |
| 8 | N-Isobutyl-2-butanamine | 2.39 | 12.028 | 93.9 |
| 9 | N-sec-Butyl-1-butanamine | 2.57 | 7.1768 | 48.9 |
| 10 | N-Butylisobutylamine | 2.7 | 7.1768 | 93.9 |
| 11 | N-(3-Methylbutyl)cyclopropanamine | 2.51 | 11.33 | 36.1 |
| 12 | (2-FLUOROBENZYL)METHYLAMINE | 1.74 | 24.529 | 29.8 |
| 13 | 3-FLUORO-N-METHYLBENZYLAMINE | 1.74 | 24.529 | 30.0 |
| 14 | N-(3-Methoxypropyl)-1-pentanamine | 2.01 | 28.839 | 424.0 |
| 15 | N-Isobutyl-2,2-dimethyl-1-propanamine | 2.74 | 5.6862 | 171.6 |
| 16 | N-Amyl-N-butylamine | 3.27 | 1.3785 | 93.9 |
| 17 | N-Propyl-1-hexanamine | 3.27 | 1.3785 | 117.6 |
| 18 | N-(4-Pyridinylmethyl)-1-propanamine | 0.97 | 1000 | 78.0 |
| 19 | 2-METHOXY-N-METHYLBENZYLAMINE | 1.62 | 31.81 | 33.0 |
| 20 | N-methyl-N-[4-(trifluoromethyl)benzyl]amine | 2.5 | 3.717 | 12.2 |
| 21 | N-Butyl-1-hexanamine | 3.76 | 0.4395 | 516.0 |
| 22 | Dipentylamine | 3.76 | 0.4395 | 2.5 |
| 23 | N-Butylcyclohexanamine | 3.57 | 2.8909 | 85.0 |
| 24 | Propanamine, N-cyclohexylmethyl- | 3.57 | 2.8909 | 97.8 |
| 25 | 3-Benzylamino-1-propanol | 1.05 | 83.23 | 7.0 |
| 26 | N-(4-ethoxybenzyl)-N-methylamine | 2.11 | 4.582 | 89.3 |
| 27 | n-benzylpropan-1-amin | 2.52 | 5.515 | 1550.0 |
| 28 | N-[(Trimethylsilyl)methyl]benzylamine | 3.42 | 0.010695 | 15.6 |
| 29 | Benzylbutylamine | 2.59 | 4.135 | 5.2 |
| 30 | N-Phenethylpropan-1-amine | 2.79 | 2.813 | 257.0 |
| 31 | N-Benzyl-2-butanamine | 2.93 | 1.3597 | 28.1 |
| 32 | N-(1-Phenylethyl)-1-propanamine | 2.93 | 2.098 | 94.0 |
| 33 | N-Benzyl-2-methyl-1-propanamine | 2.93 | 1.3597 | 45.0 |
| 34 | N-(4-Methylbenzyl)-1-propanamine | 3.06 | 1.626 | 41.1 |
| 35 | N-Benzyl-3-buten-1-amine | 2.87 | 2.426 | 50.6 |
| 36 | N-methyl-1-quinolin-6-ylmethanamine | 1.68 | 22.26 | 129.0 |
| 37 | N,N′-Dipropyl-1,6-hexanediamine | 3.24 | 6.452.5 | 133.0 |
| 38 | 2-Methyl-N-(2-phenylethyl)-1-propanamine | 3.2 | 1.062 | 91.7 |
| 39 | N-Benzyl-2,2-dimethyl-1-propanamine | 3.39 | 0.7383 | 91.7 |
| 40 | N-Benzyl-3-methyl-1-butanamine | 3.43 | 0.6857 | 94.0 |
| 41 | N-Benzyl-1-cyclobutylmethanamine | 3.31 | 0.8746 | 28.1 |
| 42 | N-methyl(1-naphthyl)methanamine | 2.71 | 2.989 | 266.0 |
| 43 | N-Methyl(2-naphthyl)methanamine | 2.71 | 2.989 | 108.8 |
| 44 | N-Benzyl-1-hexanamine | 3.99 | 0.1927 | 155.3 |
| 45 | N,N′-Diisobutyl-1,6-hexanediamine | 4.08 | 1.7422 | 6.4 |
| 46 | Dibenzylamine | 2.67 | 2.414 | 0.2 |
| 47 | 1-(4-Biphenylyl)-N-methylmethanamine | 3.3 | 0.7004 | 98.0 |
| 48 | N-benzylphenethylamine | 3.51 | 0.3906 | 2.3 |

**표 12.** 2차 선별된 신규 담수화 후보 용매 리스트 (30종)

| No. | Solvent Name | Kow | Solubility (g/L) | Unit Cost (USD/g) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 3-Benzylamino-1-propanol | 1.05 | 83.23 | 7.0 |
| 2 | N-Propylcyclopropanemethylamine | 1.53 | 20.714 | 8.2 |
| 3 | N-Propylcyclopropanamine | 1.61 | 62.493 | 257.0 |
| 4 | 2-METHOXY-N-METHYLBENZYLAMINE | 1.62 | 31.81 | 33.0 |
| 5 | N-methyl-1-quinolin-6-ylmethanamine | 1.68 | 22.26 | 129.0 |
| 6 | (2-FLUOROBENZYL)METHYLAMINE | 1.74 | 24.529 | 29.8 |
| 7 | 3-FLUORO-N-METHYLBENZYLAMINE | 1.74 | 24.529 | 30.0 |
| 8 | N-(2,4-difluorobenzyl)-N-methylamine | 1.94 | 15.95 | 42.5 |
| 9 | Isobutyl-propyl-amine | 1.95 | 24.8 | 292.0 |
| 10 | N-(3-Methoxypropyl)-1-pentanamine | 2.01 | 28.839 | 424.0 |
| 11 | N-Isobutylcyclopropanamine | 2.02 | 34.714 | 165.0 |
| 12 | N-Butylcyclopropanamine | 2.1 | 20.714 | 140.9 |
| 13 | N-(4-ethoxybenzyl)-N-methylamine | 2.11 | 4.582 | 89.3 |
| 14 | N-Isobutyl-2-butanamine | 2.39 | 12.028 | 93.9 |
| 15 | N-methyl-N-[4-(trifluoromethyl)benzyl]amine | 2.5 | 3.717 | 12.2 |
| 16 | N-(3-Methylbutyl)cyclopropanamine | 2.51 | 11.33 | 36.1 |
| 17 | n-benzylpropan-1-amin | 2.52 | 5.515 | 1550.0 |
| 18 | N-sec-Butyl-1-butanamine | 2.57 | 7.1768 | 48.9 |
| 19 | Benzylbutylamine | 2.59 | 4.135 | 5.2 |
| 20 | Dibenzylamine | 2.67 | 2.414 | 0.2 |
| 21 | N-Butylisobutylamine | 2.7 | 7.1768 | 93.9 |
| 22 | N-methyl(1-naphthyl)methanamine | 2.71 | 2.989 | 266.0 |
| 23 | N-Methyl(2-naphthyl)methanamine | 2.71 | 2.989 | 108.8 |
| 24 | N-Isobutyl-2,2-dimethyl-1-propanamine | 2.74 | 5.6862 | 171.6 |
| 25 | N-Phenethylpropan-1-amine | 2.79 | 2.813 | 257.0 |
| 26 | [(2,6-dichlorophenyl)methyl](methyl)amine | 2.82 | 1.938 | 25.7 |
| 27 | N-Benzyl-3-buten-1-amine | 2.87 | 2.426 | 50.6 |
| 28 | N-Benzyl-2-butanamine | 2.93 | 1.3597 | 28.1 |
| 29 | N-(1-Phenylethyl)-1-propanamine | 2.93 | 2.098 | 94.0 |
| 30 | N-Benzyl-2-methyl-1-propanamine | 2.93 | 1.3597 | 45.0 |

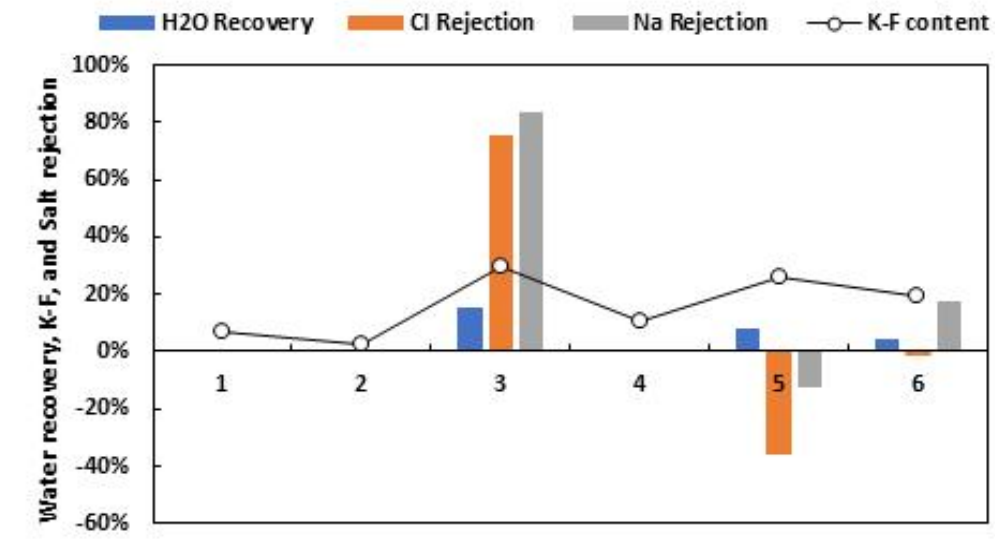
**표 13.** 3차 선별된 신규 담수화 후보 용매 리스트 (22종)

| No. | Solvent Name | Kow | Solubility (g/L) | Unit Cost (USD/g) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | N-(1-Phenylethyl)-1-propanamine | 2.93 | 2.098 | 94.0 |
| 2 | Dibenzylamine | 2.67 | 2.414 | 0.2 |
| 3 | N-Benzyl-3-buten-1-amine | 2.87 | 2.426 | 50.6 |
| 4 | N-Phenethylpropan-1-amine | 2.79 | 2.813 | 257.0 |
| 5 | N-methyl(1-naphthyl)methanamine | 2.71 | 2.989 | 266.0 |
| 6 | N-Methyl(2-naphthyl)methanamine | 2.71 | 2.989 | 108.8 |
| 7 | N-methyl-N-[4-(trifluoromethyl)benzyl]amine | 2.5 | 3.717 | 12.2 |
| 8 | Benzylbutylamine | 2.59 | 4.135 | 5.2 |
| 9 | N-(4-ethoxybenzyl)-N-methylamine | 2.11 | 4.582 | 89.3 |
| 10 | n-benzylpropan-1-amin | 2.52 | 5.515 | 1550.0 |
| 11 | N-Isobutyl-2,2-dimethyl-1-propanamine | 2.74 | 5.6862 | 171.6 |
| 12 | N-sec-Butyl-1-butanamine | 2.57 | 7.1768 | 48.9 |
| 13 | N-Butylisobutylamine | 2.7 | 7.1768 | 93.9 |
| 14 | N-(3-Methylbutyl)cyclopropanamine | 2.51 | 11.33 | 36.1 |
| 15 | N-Isobutyl-2-butanamine | 2.39 | 12.028 | 93.9 |
| 16 | N-(2,4-difluorobenzyl)-N-methylamine | 1.94 | 15.95 | 42.5 |
| 17 | N-Propylcyclopropanemethylamine | 1.53 | 20.714 | 8.2 |
| 18 | N-Butylcyclopropanamine | 2.1 | 20.714 | 140.9 |
| 19 | N-methyl-1-quinolin-6-ylmethanamine | 1.68 | 22.26 | 129.0 |
| 20 | (2-FLUOROBENZYL)METHYLAMINE | 1.74 | 24.529 | 29.8 |
| 21 | 3-FLUORO-N-METHYLBENZYLAMINE | 1.74 | 24.529 | 30.0 |
| 22 | Isobutyl-propyl-amine | 1.95 | 24.8 | 292.0 |

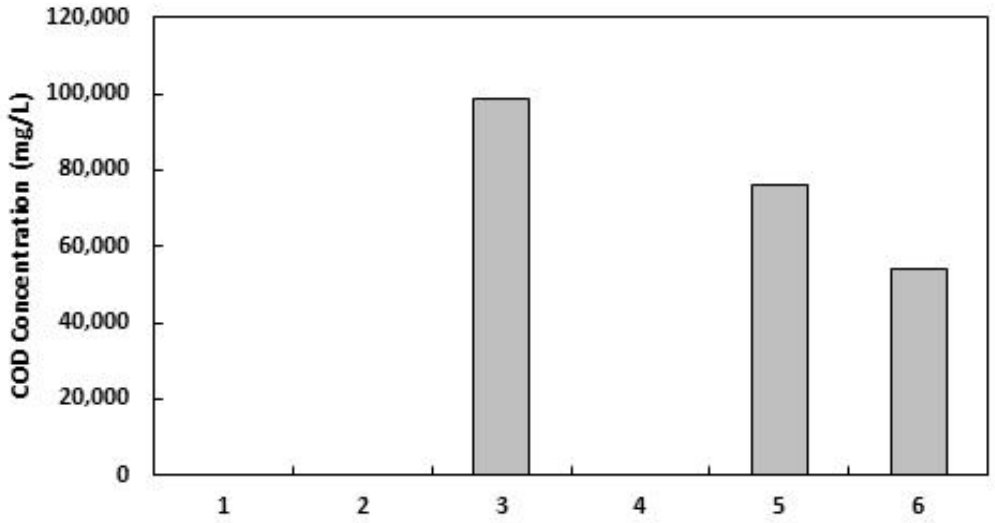
**표 14.** 최종 선별된 신규 담수화 후보 용매 리스트 (6종)

| No. | Solvent Name | Kow | Solubility (g/L) | Unit Cost (USD/g) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Dibenzylamine | 2.67 | 2.414 | 0.2 |
| 2 | Benzylbutylamine | 2.59 | 4.135 | 5.2 |
| 3 | N-Propylcyclopropanemethylamine | 1.53 | 20.714 | 8.2 |
| 4 | N-methyl-N-[4-(trifluoromethyl)benzyl]amine | 2.5 | 3.717 | 12.2 |
| 5 | (2-FLUOROBENZYL)METHYLAMINE | 1.74 | 24.529 | 29.8 |
| 6 | 3-FLUORO-N-METHYLBENZYLAMINE | 1.74 | 24.529 | 30.0 |

- 최종 선정된 6종의 신규 용매를 대상으로 수행한 회분식 용매추출기반 담수화 실험 결과를 그림 49에 나타내었다.
- $K_{ow}$ 값이 2 이상인 Dibenzylamine ($K_{ow}$ = 2.67), Benzylbutylamine ($K_{ow}$ = 2.59), N-methyl-N-[4(trifluoromethyl)benzyl]amine ($K_{ow}$ = 2.5) 용매는 물 회수율이 0%로 담수화 공정에 적합하지 않는 것으로 조사되었다.
- 이 용매들은 상기 표 14에 제시한 바와 같이 5 g/L 미만의 낮은 solubility를 가지는 특성으로 인하여 염수와 혼합 단계에서 물을 충분히 흡수하지 못하였으며 (K-F 분석을 통해 측정된 염수 혼합 후 용매 내 수분 함량이 10% 미만), 따라서 온도변화에 의한 담수 분리 단계에서 물을 거의 분리해내지 못하는 것으로 판단된다.
- 반면, $K_{ow}$ 값이 1 ~ 2 사이인 N-Propylcyclopropanemethylamine ($K_{ow}$ = 1.53), (2-Fluorobenzyl)metylamine ($K_{ow}$ = 1.74), 3-Fluoro-N-methylbenzylamine ($K_{ow}$ = 1.74) 용매는 염수와 혼합 단계에서 19%에서 최대 30%의 물을 흡수하며, 이후 온도변화에 의한 담수 분리 단계에서 4.6 ~ 15.4%의 담수 회수율을 가지는 것으로 조사되었다.
- 더욱이 N-Propylcyclopropanemethylamine 용매는 80℃의 담수 분리 단계에서 흡수된 물 분자를 53% 밖에 배출하지 못하였기 때문에, 분리 조건을 해당 용매에 맞게 더욱 최적화시킬 경우 물 회수율을 향상시킬 수 있는 잠재력이 남아있는 것으로 판단된다.
- 물 회수가 가능한 세 용매로부터 조사된 염 제거율은 $Cl^-$ 이온을 기준으로 각각 76%, -36%, -2% 및 $Na^+$ 이온을 기준 각각 83%, -12%, 18%로 조사되었으며, 불소(F)를 포함하고 있는 아민 용매의 경우 오히려 물 분자보다 염 이온과 더 많은 결합을 하는 경향을 나타내 담수화에 적합하지 않은 것으로 조사되었다.
- 또한, N-Propylcyclopropanemethylamine의 경우 처리수의 잔류 COD 농도가 98,000 mg/L로 매우 높은 잔류성을 가지고 있어, 처리수내 잔류용매를 처리하기 위한 후처리 공정이 반드시 필요할 것으로 판단된다.




(a)




(b)

그림 49. 신규 담수화 후보 용매의 담수화 효율(a) 및 용매 잔류성(b) 비교

### (12) 이원용매 이용 비가열방식 용매-물 분리 기술 적용 가능성 검토

(가) 연구수행 기간

- 2019년 1월 ~ 2019년 12월 (3차년도)

*주요 연구실적: 국내 특허 출원 1건

(나) 연구 목적

- 용매추출기반 담수화 공정은 비록 물을 비등점 이상으로 가열시키지는 않지만, 용매로부터 흡수된 물을 분리하기 위해 비등점에 가까운 온도(약 80℃)로의 가열이 필요하며, 이는 여전히 상당량의 에너지 소모를 유발한다.
- 이에, 극성도가 다른 두 개 용매의 순차적 주입을 통해 가열 단계 없이 물을 흡수한 용매로부터 순수한 물을 분리하기 위한 이원용매 적용 가능성을 조사하였다.

(다) 연구수행 방법

- **용매선정:** 용매추출기반 담수화 공정을 위한 1차 용매는 상기 연구로부터 가장 우수한 효율을 나타냈던 Dipropylamin(DPA)를 대상으로 하였다. 담수화 공정으로부터 DPA에 흡수된 물 분자를 온도변화 없이 분리하기 위한 2차 용매는 DPA와 완전히 혼합되면서 동시에 DPA보다 극성도가 낮은 비극성 용매를 대상으로 분류하였으며, Octanol-water partition coefficient($K_{ow}$)를 기준으로 1-Octanol($K_{ow}$=3.00), Nonanol($K_{ow}$=3.77), 1-Decanol($K_{ow}$=4.57)을 최종 선정하였다. 또한, 잔류 독성이 낮은 용매를 선정하기 위하여 Soybean oil, Coconut oil과 Canola oil 등의 식물성 기름을 대상으로 동일한 실험을 수행하였다.
- 용매추출 담수화 공정에서 이원용매 이용 용매(DPA)-물 분리 기술의 기본 메커니즘을 그림 50에 나타내었다. 제1 단계에서 1차 용매와 염수가 혼합되며 염수 내의 염이온 ($Na^+$, $Cl^-$)을 제외한 일부 물 분자는 1차 용매로 흡수된다. 제2 단계에서 극성 및 밀도차에 의해 층분리된 1차 용매와 물 혼합액에 2차 용매를 주입한다. 제3 단계에서 1차 및 2차 용매 혼합액은 극성과 밀도 차이에 의해 물과 층분리된다.
- 이원용매 이용 용매추출기반 담수화 공정은 다음의 순서로 실험이 수행되었다.
  - 1차 용매로 선정된 DPA와 0.5 M의 NaCl 용액을 상온에서 1:1 부피비로 혼합
  - 혼합액을 30분간 층분리하여 용매와 염수층을 분리하고 용매층을 회수
  - 회수된 용매층 (DPA+물)과 선정된 2차 용매를 1: 0.3 ~ 4까지 다양한 부피비로 혼합
  - 최종 회수된 물의 회수율과 염 제거율 평가

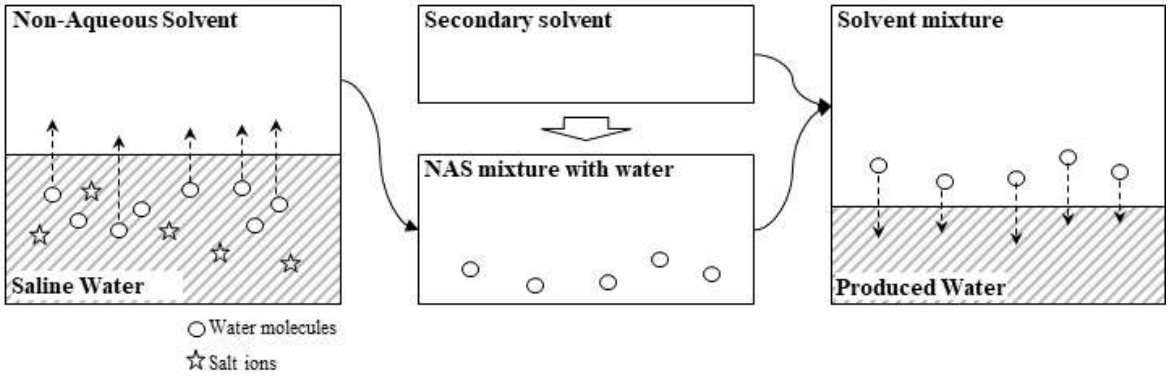
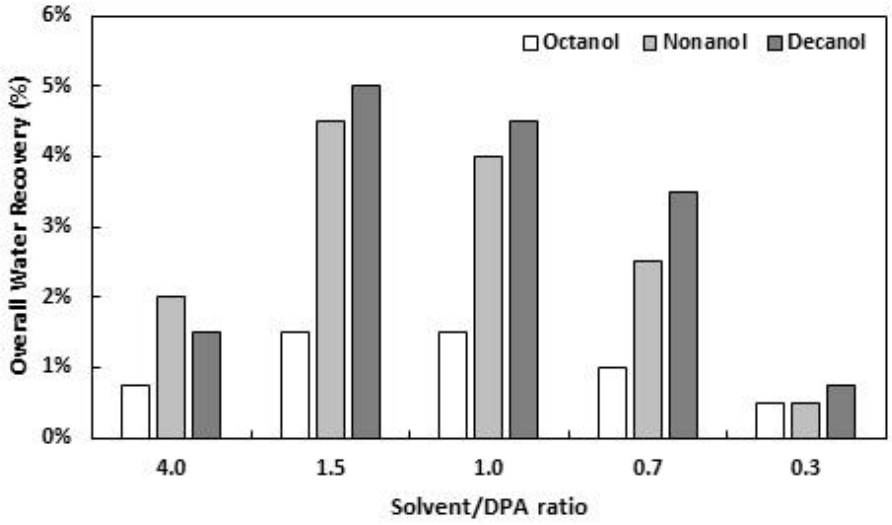


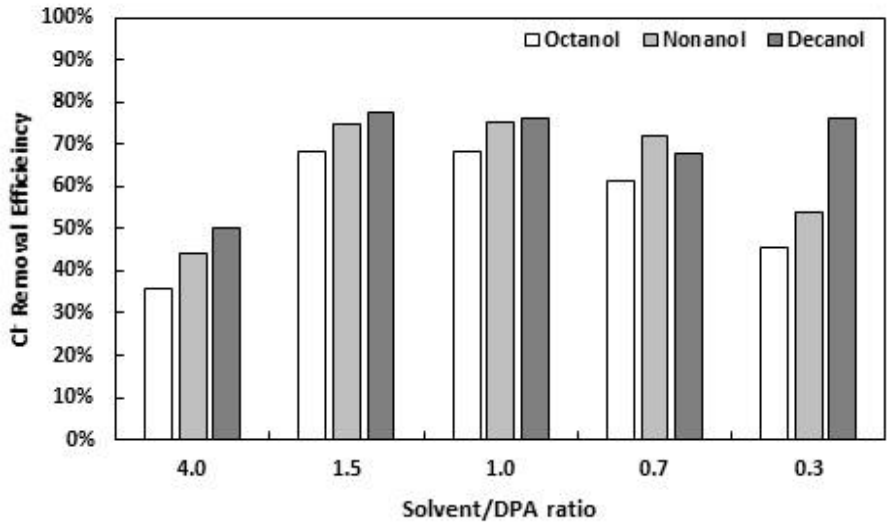

**그림 50.** 이원용매 이용 용매추출 담수화 기술 개요

(라) 연구 내용

- 이원용매를 사용한 용매추출기반 담수화 공정의 물 회수율과 염 제거율을 그림 51에 나타내었다.
- 물 회수율은 2차 용매의 주입 비율 변화에 따라 0.5 ~ 5.0% 까지 변화하였으며, 2차 용매의 $K_{ow}$ 값이 3에서 4.5로 증가할수록 (극성도가 낮을수록) 물 회수율은 최대 5%까지 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 극성이 매우 낮은 2차 용매가 주입됨에 따라 1차 용매와 2차 용매가 서로 혼합되며 이때, 1차 용매와 수소 결합 상태에 있는 물 분자의 결합력이 상대적으로 감소되어 두 용매의 혼합액으로부터 분리되기 때문인 것으로 판단된다.
- 하지만, 2차 용매의 주입 비율이 1.5배 이상 증가할 경우 물 회수율은 다시 저하되는 경향을 나타내었다. 따라서 이원용매를 이용한 용매추출기반 담수화 공정의 경우 1차 용매와 2차 용매의 주입 비율을 1: 1 ~ 2 사이로 유지할 때 최대의 물 회수 효율을 나타내었다.
- 선정된 2차 용매 중 $K_{ow}$ 값이 가장 큰 1-Decanol의 경우 1 : 1.5의 주입 비율에서 최대의 물 회수율(5%)과 염 제거율(89%)을 달성하였다.
- 용매추출기반 담수화 공정에서 이원용매의 적용은 용매로부터 물 분리 시 열에너지를 전혀 사용하지 않아 공정 전체의 에너지 소모량을 대폭 감소시킬 수 있어 본 연구의 목표인 1 $kWh/m^3$를 달성하기 위한 핵심 전략이 될 수 있을 것으로 판단된다.



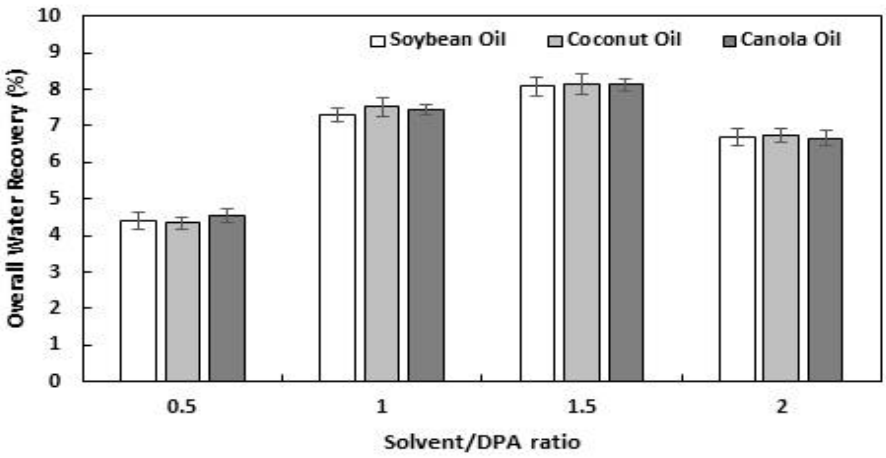

(a)



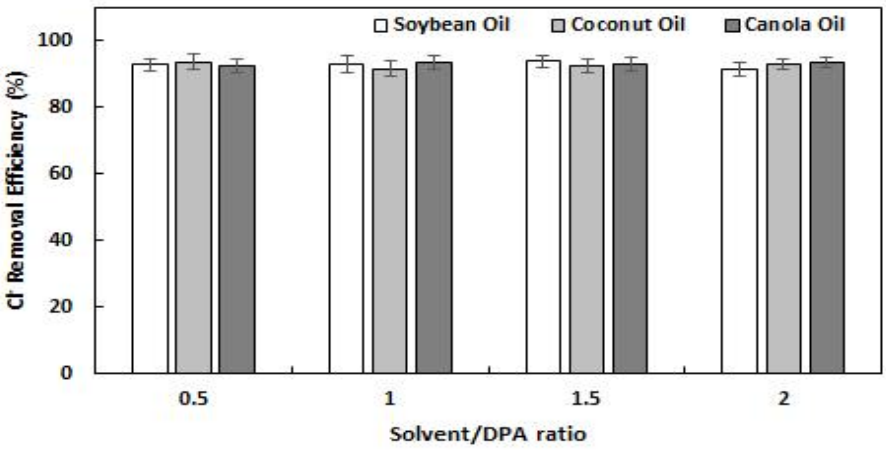

(b)

**그림 51.** 이원용매 사용 용매추출기반 담수화 공정의 물 회수율(a) 및 염 제거율(b)

- 그럼에도 불구하고, Octanol, Nonanol 및 Decanol은 기존의 용매추출기반 담수화 공정에서 온도변화를 이용한 물 분리보다 다소 낮은 물 회수 효율과 염 제거 효율을 가지고 있으며, 처리수에 독성 물질로 잔류할 가능성이 크다.
- 따라서 상기 용매들과 유사한 극성도를 가지고 있으며, 독성이 거의 없는 식물성 기름(e.g. Soybean, Coconut, Canola oil, etc.) 등을 이용하여 담수화 용매와 결합한 물 분리 실험을 수행하였으며, 이때 물 회수 및 염 제거 특성을 비교하여 그림 52에 나타내었다.
- 2차 용매로 사용된 식물성 기름은 종류에 상관없이 매우 유사한 담수화 효율을 가지는 것으로 나타났다. 더욱이 최대 물 회수율(8.08%)과 염 제거율 (93.81%)은 Decanol 보다 더 우수하며, 기존의 온도변화를 이용한 물 분리 효율에 근접하는 결과를 나타내었다.




(a)




(b)

**그림 52.** 식물성 기름 사용 용매추출기반 담수화 공정의 물 회수율(a) 및 염 제거율(b)

- 이원용매를 이용한 용매추출기반 담수화 공정은 열에너지 사용을 최소화하여 담수화 공정에 소모되는 에너지 소모를 획기적으로 감소시킬 수 있는 장점이 있으나, 분리 과정 중 두 비극성 용매가 완전히 혼합되기 때문에 1차 용매를 재이용하기에 어려운 문제가 있다.
- 따라서 혼합된 두 비극성 용매를 다시 분리하는 것은 담수화 공정의 비용 절감을 위해 중요하다.
- 한편, 본 공정에서 사용된 1차 용매인 DPA를 포함하는 Amine 계열 용매는 $CO_2$ 기체와 결합 시 그림 53과 같은 화학적 결합을 통해 Carbamate을 형성하며 이때, 극성 전환되는 특성이 있다. 이와 같은 극성 전환 기작을 통해 1차 용매는 비극성인 2차 용매와 분리가 가능하다.
- $CO_2$ 주입을 통해 극성 분리된 1차 용매와 2차 용매를 그림 54에 나타내었다.

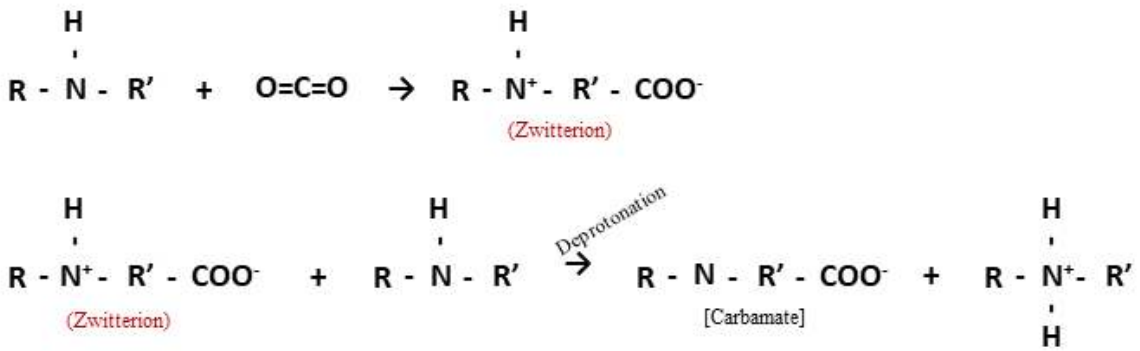
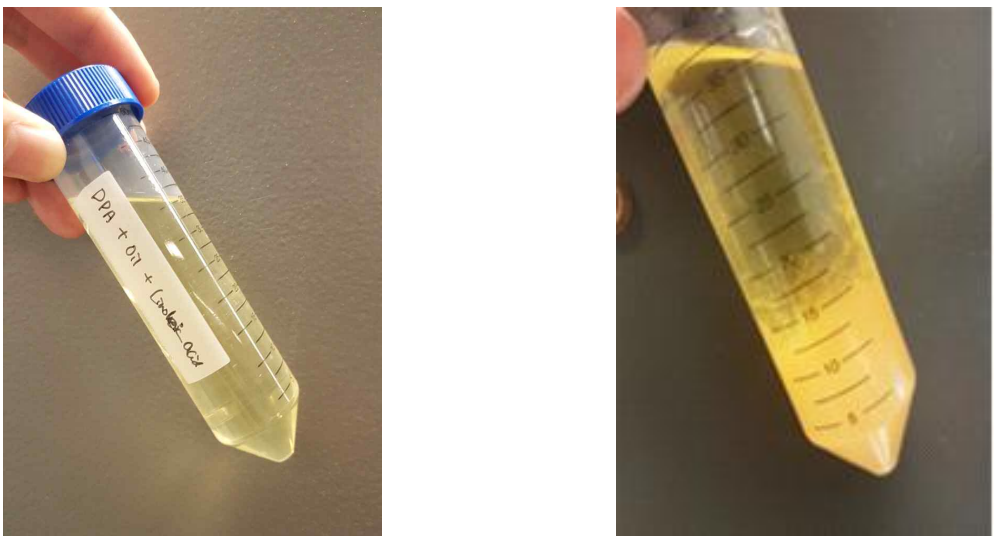



**그림 53.** Amine 계열 용매와 $CO_2$ 기체의 합성에 의한 Carbamate 형성 기작 (McCann et al., 2009)



(a) (b)

**그림 54.** 완전혼합 상태의 1, 2차 용매(좌) 및 $CO_2$ 주입 후 분리된 1차 및 2차 용매 (우)

- 이원용매의 분리 시 $CO_2$ 가스가 과다하게 주입될 경우 그림 54(b)와 같이 DPA가 젤라틴화되며 침전되는 것을 알 수 있다. DPA가 고형화될 경우 공정에서 회수가 어렵고 이를 다시 액화시키기 위해 가열이 필요한 문제점이 있다. 따라서 DPA가 고형화되지 않고 2차 용매로부터 분리시키기 위한 $CO_2$ 가스의 적정 주입량을 확인할 필요가 있다.
- $CO_2$ 주입량에 따른 이원용매 혼합액의 형태 변화 및 이때의 pH 변화를 표 15에 나타내었다. $CO_2$ 가스가 주입됨에 따라 혼합액의 pH는 10.0에서부터 감소하기 시작하였으며, 혼합용매 40 mL을 기준으로 $CO_2$ 가스를 100 mL/min의 유량을 12분 이상 주입하였을 때 혼합액의 pH가 9.0 이하로 감소하며 점도가 증가하고 고형화되었다.
- 즉, 이원용매 이용 용매추출기반 담수화 공정의 적용 시 혼합된 이원용매의 회수를 위한 $CO_2$ 주입은 혼합용매의 pH가 9.0 될 때까지 수행하는 것이 중요하며, 상기 pH 조건을 유지할 때 약 73%의 DPA를 2차 용매로부터 분리 가능하였다.
- 다만, 본 방법은 용매 회수에 있어 아직은 충분히 높은 상태가 아니며 두 가지 용매가 충분히 분리되지 않는 점 등이 개선할 부분으로 판단된다.

**표 15.** $CO_2$ 주입량에 따른 pH 및 DPA의 상태변화

| Time (min) | Rate (mL/min) | Initial pH | Final pH | Status |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 100 | 10.06 | 9.58 | Liquid |
| 10 | 100 | 10.01 | 9.35 | Liquid |
| 12 | 100 | 10.08 | < 9.00 | Gelatine |
| 15 | 100 | 10.08 | < 9.00 | Gelatine |

### (13) 잔류용매 제거를 위한 현존기술 검토

(가) 연구수행 기간

- 2018년 1월 ~ 2018년 12월 (2차년도)

(나) 연구 목적

- 본 절에서는 용매 담수화를 진행한 후 처리수를 2차 처리하여 잔류용매를 제거하여 담수 수질을 향상시키는 것을 목적으로 한다.

(다) 연구수행 방법

- 상기 연구로부터 다양한 용매를 사용하여 해수로부터 물을 회수한 결과 최종 회수된 물에는 용매들이 완전히 분리되지 못하고 잔류하는 것을 알 수 있었다.
- 따라서 담수화된 물에서의 용매를 제거하기 위해서 진공 증발법, 유흡착제, NF 분리막 등의 방법을 조사하였다. 그 후 문헌 조사 통해 조사된 비수용성 용매에 적용하여 2차 처리하는 기술에 대해 적용 가능성을 검토하였다.

(라) 연구 내용

① 증류법 (Distillation)

㉮ 분별증류

- 분별증류에 의한 액체의 분리는 액체 혼합물이 부분적으로 증발될 때 증발된 증기를 응축시키고 이를 다시 부분적으로 증발시키는 과정을 다수 반복하여 분리/회수하는 방법이다. 또한, 분별 증류관을 사용함으로써 빠르고 손실 없이 단 한 번의 조작으로 증류효과를 극대화 할 수 있다.
- 분별 증류법을 사용할 경우 상기 표 1의 비수용성 용매들의 끓는점을 살펴보면 Decanoic acid, Octanoic acid 등의 용매는 100℃ 이상의 끓는점을 갖기 때문에 분별 증류법 적용은 효과적이지 못하다. 반면, Diethylmethylamine, N-Ethylpropylamine은 65, 80℃이기 때문에 적용이 가능하지만 N-Methylbutylamine은 91℃로 물과의 분리가 용이하지 못하고 경제성 측면에서도 바람직하지 않을 것으로 판단된다.
- 분류 증류법을 통해서는 2차 처리할 수 있는 용매가 한정적이며 적용 시 끓는점 유지로 인한 경제성 평가가 필요하다. 따라서 Distillation을 2차 처리로 사용하기 위해서는 진공 증발법과 같이 에너지를 절감할 수 있는 방법이 비교적 적용 가능한 범위에 있으며, 각 용매별 적용성은 추후 검토가 필요하다.

㉯ 수증기 증류

- 모든 액체는 주어진 온도 조건에서 각각 특정한 증기압력을 갖는다. 물과 혼합되지 않는 물질이라도 물과 함께 끓이면 물의 증기압과 그 물질의 증기압의 합이 대기압에 도달하는 온도(공비점)에서 그 혼합물이 끓게 되어 증기로 전환된다. 따라서 끓는점이 높은 물질이라도 100℃ 이하에서 증류될 수 있기 때문에 대상 물질을 열분해시키지 않으면서 혼합물로부터 분리/정제할 수 있다.

㉰ 진공 증발법

- 시료로부터 용매를 증발시켜 제거하는 방법이다. 액체를 담은 용기 내부의 압력을 낮게 하면 액체의 끓는점이 낮아진다. 일반적으로 낮은 끓는점을 가지는 유기용매를 제거하기 위하여 사용되지만, 적절하게 적용될 경우 끓는점이 다른 두 가지 액상 물질을 분리하는 데도 사용할 수 있다. 특히 이 경우에는 두 액상 물질의 끓는점이 충분히 다르고, 끓는점 내림 혹은 끓는점 올림 효과와 같은 특성이 나타나지 않아야 한다.
- 낮은 끓는점에서 용매와 처리수를 분리하기 때문에 운전비가 절약된다. 별도의 약품 투여가 없고 고분자물질을 농축하여 배출하기 때문에 친환경적이고 폐기물 처리비용을 절감한다.

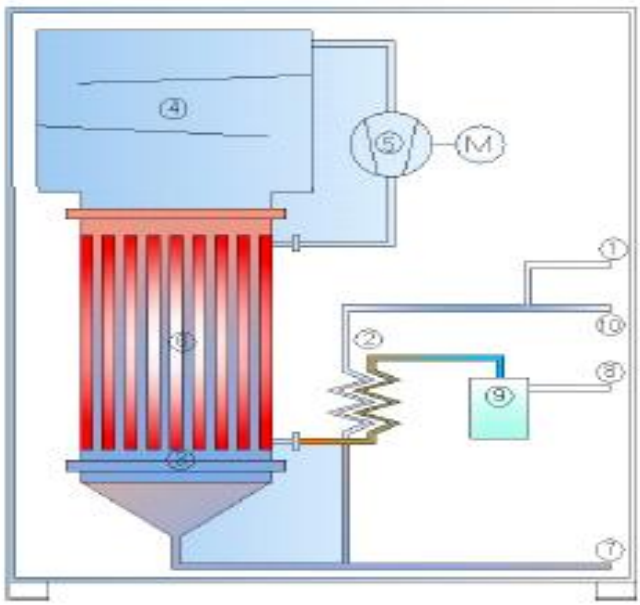



**그림 55.** 진공 증발법 처리공정도

- 원수 입수관을 통하여 증발 농축 시스템으로 유입되며 내부의 열 교기를 통과하게 된다. 공급 액체는 열 교환 원리에 의해 증류되고 있는 액체의 나머지 열을 흡수하여 증발 점 근처까지 온도가 올라간다. 진공에 의해 증발 농축시스템 안으로 유입되면서 액체는 가열되며 응축기에서 더욱 가열된다. 이 과정을 통하여 액체는 기체로 변화되며 증발한다. 오염물질과 높은 비등점 액체는 잔류물로서 남고 주어진 농축이 달성되면 배수 밸브를 통하여 자동으로 방출된. 이때 얻어진 증기는 진공펌프로 들어가서 압축되어 콘덴서로 이송된다. 여기서 증기가 응축되며 응축열이 방출되어 주변 액체로 열에너지를 전달하게 된다. 응축액은 열 교환기로 들어가고, 그 안에서 열에너지를 교환하고 액상으로 변화되어 증류액 형태의 순수한 증류처리수로 배출된다.

② 유처리제 및 흡착제

- 권영배 등 (2000)은 팽창흑연 흡착 처리제를 사용하여 오일 흡착성능평가, 휘발성 유기화합물(Volatile organic carbon; VOC) 흡착성능평가, 열중량 분석(Thermogravimetric analysis; TFA)을 통해서 팽창흑연이 오일 흡착제로서 뛰어난 효능이 있음을 보여준다. 아직 많은 연구 결과가 보고되지 않았지만 이러한 오일 흡착제 혹은 여러 종류의 소수성 흡착제를 활용할 경우 용매 흡착도 가능할 것으로 판단된다.
- Li et al., (2017)은 Walnut shell powders (WSP)를 사용하여 헵탄, 헥산 및 석유, 에테르 등의 오일과 물의 분리 실험을 수행하였다. 실험 결과 오일과 물의 분리 효율은 99.94% 이상으로 보고된 바 있으며, WSP를 이용한 수처리 방법은 분리막보다 공정이 간단하여 실제 적용이 용이할 것으로 판단된다.
- Srinivasan et al. (2008)은 WSP의 오일 흡착 능력을 평가하기 위하여 미네랄오일(Straight mineroal oil; SMO) 캐놀라유(식물성 오일), 절삭유(Bright-Edge 80) 등을 사용하여 연구를 수행하였다. 순수한 오일을 각각 사용하여 흡착 효율을 평가한 결과, 미네랄 오일, 식물성 오일 및 절삭유로부터 각각 0.30, 0.51, 0.58 g/g의 흡착 용량을 확인하였으며, 이 연구를 통하여 오일 제거 매질로서 호두껍질을 유용한 흡착제로 사용할 수 있음을 증명하였다.
- Rajakovic-Ognianovic et al. (2008)은 여러 흡착제의 모터오일 흡착능력을 평가하기 위하여 세피올라이트, 벤토나이트, 제올라이트 등을 사용하여 연구를 수행하였다. 각 흡착제의 모터오일 흡착 평가 결과는 세피올라이트, 벤토나이트, 제올라이트 각각 0.174, 0.150, 0.166 g/g/의 흡착 용량을 확인하였으며, 이 연구 결과를 통해 무기성 흡착제의 유류 흡착능력을 확인하였다.

- Khaled et al., (2011)은 Oil-Water의 흡착 처리를 평가하기 위해 활성탄, 벤토나이트와 Deposited Carbon을 사용하여 연구를 수행하였다. 연구 결과에 따르면 기름의 흡착 제거율은 흡착제의 무게가 증가함에 따라 증가하고 흡착제의 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다.
- Sohaimi et al., (2017)는 섬유 슬러지에서 생성된 바이오차를 이용하여 폐유류 흡착연구를 수행하였다. 연구 내용으로는 pH에 따른 바이오차의 유류 흡착 용량을 확인하였는데 pH 11에서 가장 높은 흡착 효율을 보였으며 이때의 최대 흡착량은 0.173 g/g으로 나타났다. 또한, 연구를 통해 흡착이 주로 Film Diffusion과 물리적 흡착으로 야기됨을 증명하였다.
- Hrubesh et al., (2001)은 Hydrophobic Aerogels을 사용하여 물과 Toluene, Ethanol, Chlorobenzene 등의 용매의 혼합액으로부터 용매를 흡착시키는 연구를 수행하였다. 용매는 물보다 휘발성이 높기 때문에 물과 섞일 수 있는 용매는 액체와 고체의 경계면에 증기로서 Hydrophobic Aerogels과 결합하며 분리할 수 있으며, 연구 결과 입상 활성탄(Granular activated carbon; GAC)에 비해 약 30배 높은 효율을 가질 수 있는 것으로 나타났다.

③ Nano Filtration (NF) 분리막

- 일반적으로 해수 담수화를 위해서는 일가 이온인 $Na^+$, $Cl^-$를 제거하기 위해 역삼투압(Reverse Osmosis; RO) 분리막을 사용한다. 2차 처리에서 연구 목적은 담수화된 처리수의 용매를 제거하여 수질을 향상시키는 것이므로 Nano Filtration (NF) 분리막을 사용하여 운영비를 절감한다.
- Micro Filtration (MF) 분리막과 Ultra Filtration (UF) 분리막은 기공의 크기가 용매보다 크기 때문에 2차 처리에 적합하지 않으므로 제외하며, 재질에 따라 다양한 특성을 가지며 용매의 특성을 고려하여 분리막의 내약품처리 필요 유무 또는 친수성, 소수성 재질 등을 결정해야 한다.

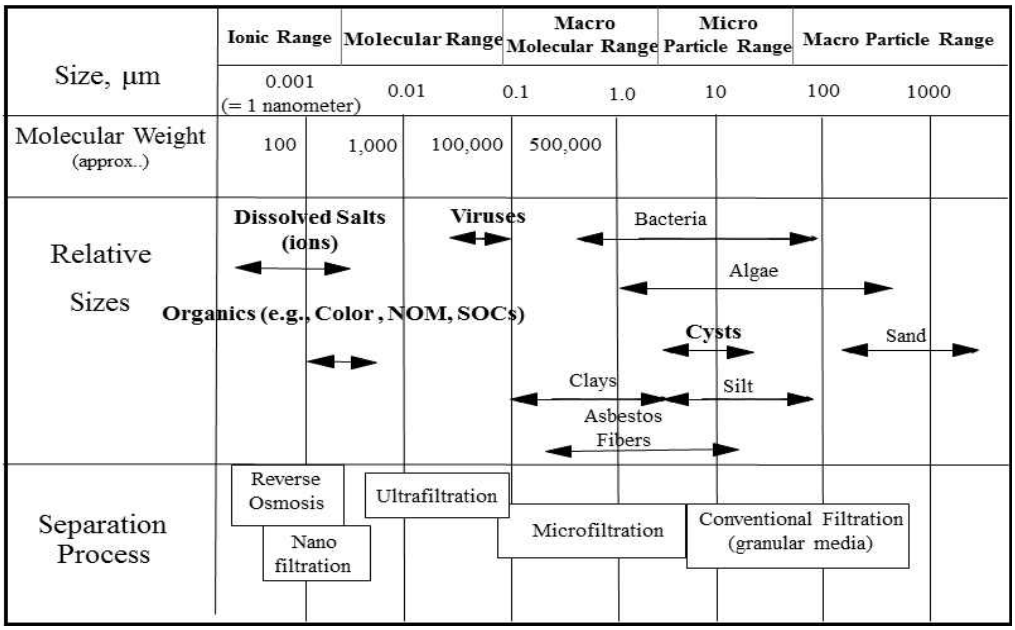



그림 56. 기공 크기와 분리물질에 따른 특성

표 16. 분리막의 재질 및 특성

| 약호 | 명칭 | 특성 | 이용필터 |
|---|---|---|---|
| CA | cellulose acetate | 친수성, 내염소성 | MF, UF, RO |
| PA | poly amides | 탈염공정에 이용 | |
| PAN | polycacrylonitrile | 약친수성, RO에는 적용되지 않음 | UF |
| PSF | polysulphone | 소수성, 강한흡착능 | MF, UF |
| PES | polyether sulphone | 내열성, 내약품성 | MF, UF |
| PTFE | Polytetra fluoroethylene | 소수성, 내열, 내약품성 | MF |
| PVDF | polyvinylidene fluoride | 소수성, 내열, 내약품성 | UF |
| PE | polyethylene | 소수성, 내열, 내약품성 | |
| PC | polycarbonate | 소수성, 내열, 내약품성 | MF |
| PP | polypropylene | 소수성, 내열, 내약품성, 내염소성에 약함 | MF |
| PVA | polyvinylalcohol | 친수성 | |
| PPS | polyphenylene sulfide | 소수성 | |
| Ceramic | ceramic | 열적 화학적안정성, 긴수명, 고압운전가능 | MF |

④ 용매 추출 담수화 처리수의 잔류용매 제거 효율 평가

- 문헌 조사를 통해 용매추출 담수화 처리수내 잔류하는 비수용성 용매의 처리를 위한 기술을 검토한 결과 Distillation과 분리막 기술은 에너지 소모가 크고 높은 제거 효율을 달성하기 어려울 것으로 판단된다. 특히, 본 연구에서 사용된 비수용성 용매의 분자 질량은 대부분 NF 분리막으로 제거 가능한 질량보다 작기 때문에 분리막을 사용한 비수용성 용매의 제거 효과는 미비할 것으로 판단된다.
- 용매 흡착제의 경우 일반적으로 사용되는 오일류, 헵탄, 헥산 등 물보다 높은 휘발성을 가지는 용매로부터 제거 효율을 평가하였으며, 특히, 이미 상용화되어 있는 흡착제를 사용하는 것이 적용성 측면에서 보다 효과적인 용매 제거 방법으로 판단된다. 향후 다양한 이와 같은 재질의 용매를 대상으로 담수화 처리수로부터 잔류하는 비수용성 용매 제거 효율의 평가를 통해 최종 처리수의 수질을 향상시키기 위한 노력이 수반되어야 할 것으로 판단된다.

### (14) 담수화 잔류용매 제거기술 적용성 평가

(가) 연구수행 기간

- 2019년 1월 ~ 2019년 12월 (3차년도)

(나) 연구 목적

- 용매추출기반 담수화 공정에서 생산된 담수 내에는 여전히 높은 농도로 담수화 용매가 잔류하고 있어, 담수를 안전하게 사용하기 위해서는 잔류용매를 제거하기 위한 후처리 공정의 적용이 필수적이다.
- 본 절에서는 용매추출기반 담수화 공정에서 생산된 처리수내 잔류용매를 제거를 목적으로 아세트산(Acetic acid), 염산(Hydrochloric acid)을 이용한 중화반응 적용 및 다양한 흡착제(바이오차, 벤토나이트, 활성탄)를 이용한 잔류용매 흡착 제거 가능성을 각각 평가하였다.

(다) 연구수행 방법

① 아세트산(Acetic acid), 염산(Hydrochloric acid)을 이용한 중화반응

- 연속식 담수화 공정 처리수 1 L (초기 pH=11.87)에 6 N로 희석된 아세트산과 염산을 이용하여 각각 pH 6 ~ 7 (중성-약산성)이 될 때까지 적정하여 중화시켰다.
- 중화된 처리수는 실험실 규모의 Sepa Cell Crossflow system (Sterlitech, US)에 적용된 BW30-Nanofiltration (NF) Membrane (pore size=100 Da, Sterlitech, US)을 이용하여 80 PSI의 압력으로 필터링 하였다.
- 필터링 된 처리수의 COD를 분석하여 처리수 내 잔류용매의 제거율을 평가하였다.

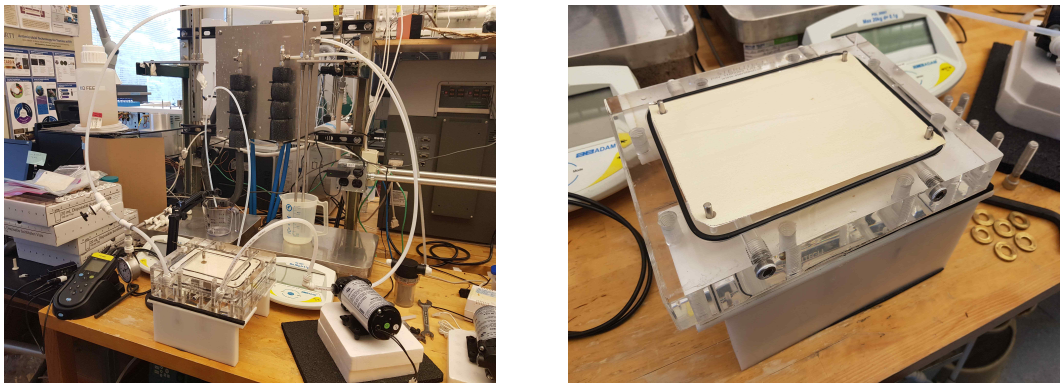


**그림 57.** Sepa Cell Cross-flow system (좌) 및 NF Membrane (우) 설치 사진

② 흡착제를 이용한 잔류용매 흡착 제거

ⅰ) 흡착제 별 잔류용매 흡착 제거 효율 평가

▪ 흡착제 별 잔류용매 흡착 제거 효율을 평가하기 위하여 활성탄, 벤토나이트, 바이오차 세 가지의 흡착제를 준비하여 실험을 진행하였다. 각 흡착제의 기본 물성과 구입처를 표 17에 나타내었다. DPA를 이용한 용매추출 담수화 공정을 통해 얻은 처리수를 50배 희석하여 초기 COD 농도를 1,400 mg/L로 조절한 후, 40 mL 시험병 (serum bottle)에 30 mL씩 주입하였다. 각 시험병(serum bottle)에 상기 세 종류의 흡착제를 3.3 ~ 50 g/L 농도 범위로 주입한 후, 20℃ 등온조건에서 24시간 동안 진탕 교반하여 흡착 실험을 수행하였다.

**표 17.** 흡착제의 기본 물성 비교

| | **활성탄 (Granular Type)** | **벤토나이트 (Powder Type)** | **바이오차 (Granular Type)** |
|---|---|---|---|
| 구매처 | 신기화학공업 | 대정화금 | 유기산업 |
| 평균 비표면적 ($m^2/g$) | 1,100 | 78.18 | - |
| 입자크기(mm) | 0.6 ~ 1.5 | < 0.1 | 0.4 |

▪ 24시간 이후 처리수 시료를 여과 필터(pore size = 0.45μm)를 사용하여 여과 후 최종 회수된 처리수의 COD 농도를 분석하여 처리수 내 잔류용매의 제거율을 평가하였다.

ⅱ) 실험실 규모의 활성탄 컬럼 연속실험

▪ 실험을 위해 유효 부피 140 mL (D1.5 cm x H20 cm)의 원통형 아크릴 컬럼을 2개 제작하여 직렬연결한 뒤 총 280 mL의 유효 부피가 되도록 활성탄 컬럼 흡착 실험을 수행하였다. 이때 컬럼 유출부에는 별도의 포트를 설치하여 활성탄 컬럼을 통과하여 배출되는 시료를 채취하였다. 연속식 컬럼 흡착 실험에는 등온흡착실험에서 가장 우수한 흡착성능을 보여준 활성탄을 충진 하였으며, 실험 수행 전 증류수로 세척하여 완전히 건조시킨 후 80 g (Bulk density= 0.5 g/mL)을 각 컬럼 내부에 충진 하여 운전하였다. 용매추출 담수화 공정에서 생산된 담수를 컬럼 흡착 실험의 유입원수로 사용하였으며, 유입 원수는 정량펌프(JWCP100, JenieWell, Korea)를 이용하여 40 BV/d (=12 L/d)의 유량으로 일정하게 연속 주입하였다. 이때 설계 조건으로서 Bed Depth Service Time (BDST)을 도출하고자 용매추출기반 담수화 공정에서 생산된 담수를 컬럼에 통과시켜 제거 효율과 파과점을 평가하여 활성탄의 교체 주기를 산정하였다.



| Operation Conditions | |
|---|---|
| Flowrate (L/d) | 12 |
| Bulk Density (g/ml) | 0.5 |
| Initial COD Conc. (mg/L) | 68,000 |

**그림 58.** 활성탄 컬럼 연속실험 장치 설치 사진 및 실험 조건

- 활성탄의 교체 주기를 산정하기 위해 Bohart-Adams가 제안한 Bed Depth Service Time (BDST) 모델을 적용하였으며, 이때 BDST는 90% 제거율($C/C_0$)에 해당하는 아래 곡선을 대상으로 다음과 같이 1차 회귀식으로 표현할 수 있다.

$$t = aX + b \quad (5)$$

여기서 a와 b는 $C/C_0$가 0.1인 경우 직선의 기울기(hr/cm)와 y 절편(hr), X는 컬럼의 높이(cm)이다.

- 통상 단일 유량이나 유입농도에 대해 결정된 a와 b를 사용하여 다양한 유량과 유입농도에 대해 설계 BDST를 적용할 수 있는데 이는 기존의 회귀식에 유량과 농도의 비례식을 통해 계산할 수 있다.

$$t = a' X + b \quad (6)$$

▪ 식(6)에서 새로운 유량 및 농도 변화 시 변화하는 설계값 a'은 식(5)의 BDST 1차 회귀직선에서 도출된 기울기 a를 이용하여 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\text{유량 변화 시 설계값 } a' = a\left(\frac{V}{V'}\right) \tag{7}$$

$$\text{농도 변화시 설계값 } a' = a \times \left(\frac{C}{C'}\right) \tag{8}$$

$$b' = b \times \frac{C}{C'} \times \frac{\ln\left[\left(\frac{C'}{C'_{out}}\right)-1\right]}{\ln\left[\left(\frac{C}{C_{out}}\right)-1\right]}$$

여기서, V'은 변화되는 조건의 유량을 나타내며, C'와 $C'_{out}$은 새로운 농도 조건에서의 유입수와 유출수의 농도 (mg/L)이다.

▪ 또한, 식(5)의 BDST 1차 회귀직선에서 도출된 기울기 a를 이용하여 파과 후 회수될 흡착제의 양을 다음과 같은 식을 이용하여 결정할 수 있다.

$$Activated carbon\, utilization = area \times \left(\frac{1}{a}\right) \times unit\, weight \tag{9}$$

여기서 area는 컬럼의 단면적($cm^2$), a는 식 (5)에서 계산된 BDST 회귀식의 기울기(cm/hr)이며, unit weight은 활성탄의 bulk density (g/mL)이다.

(라) 연구 내용

① 아세트산(Acetic acid), 염산(Hydrochloric acid)을 이용한 중화반응

▪ 염기성 용매인 아민은 강산(e.g. HCl)과 반응 시 그림 59과 같이 암모늄염(Ammonium salts)을 형성하며 중화된다.

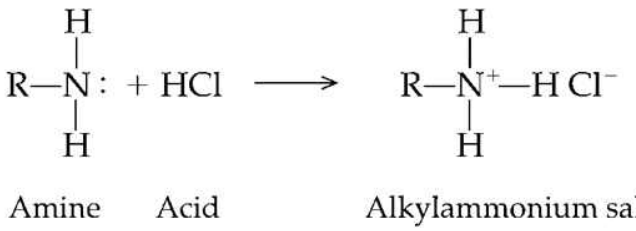



**그림 59.** 아민 용매의 중화반응에 의한 암모늄염 생성 반응식

- 처리수 내 잔류된 DPA가 산 용액과의 중화반응을 통해 암모늄염을 형성함에 따라 처리수에 잔류하는 아민에 의해 발생되는 특유의 냄새 또한 함께 감소하였다.
- 하지만, 형성된 암모늄염은 물에 대한 용해도가 매우 높아 바로 다시 용해되어 이온 상태로 존재하기 때문에 단순히 산을 추가하는 중화반응만으로 처리수 내의 용매 잔류물을 처리수로부터 완전히 분리하여 제거하는 것은 불가능하다.
- 중화반응으로 형성된 암모늄염 이온의 사이즈는 약 1 nm (5 kDa)으로 100 Da의 pore size를 가지는 NF 분리막을 사용하여 분리를 수행하였으며 그 결과를 그림 60에 나타내었다.
- Sepa Cell system을 이용한 nanofiltration은 약 1 L/min의 유량으로 80 PSI 압력 조건에서 이루어졌다. 아세트산(Acetic acid, HAC)과 염산(Hydrochloric acid, HCl)으로 중화된 초기 처리수의 전기전도도(Conductivity)는 각각 4.46, 5.31 mS/cm였으며, 필터링이 진행됨에 따라 농축수(Permeate)의 전기전도도는 각각 5.11 mS/cm, 6.25 mS/cm로 증가하였다.
- 반면, NF 필터를 통과하여 회수된 처리수의 전기전도도는 HAc와 HCl로부터 각각 576, 638 μS/cm로 약 90% 감소하는 것으로 나타났다.
- 회수된 처리수의 잔류 COD 농도는 HAc와 HCl 중화된 시료로부터 각각 1979, 2079 mg/L로 전기전도도와 마찬가지로 초기 COD 농도 대비 92.3%, 91.9% 감소하는 것으로 나타나 우수한 제거 효율을 가지는 것을 알 수 있다.
- 이는 중화반응 없이 NF 분리막을 통과하였을 때 DPA의 제거율 보다 약 46% 정도 증가한 수치로 중화반응으로 인해 형성된 암모늄염 이온의 사이즈 증가가 NF 분리막의 효율을 더 향상시킬 수 있는 것으로 판단된다.

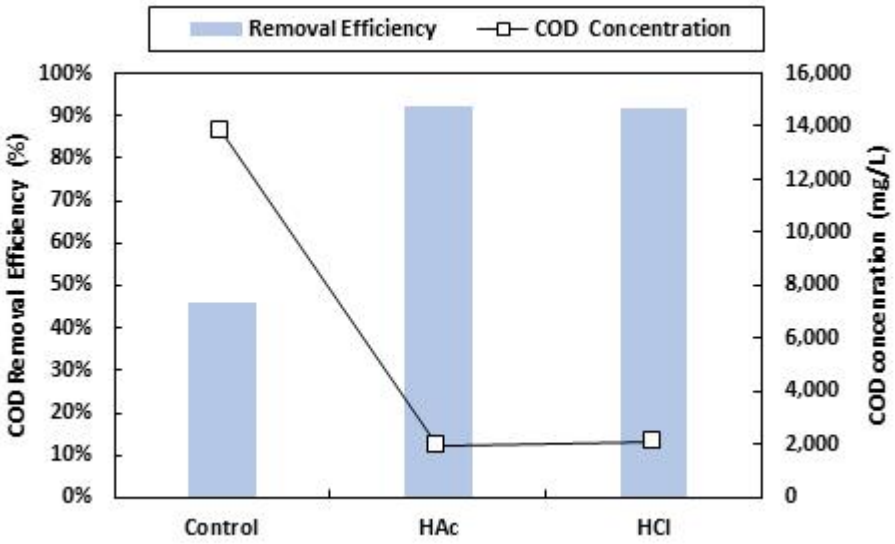



**그림 60.** DPA의 중화반응 및 NF 필터링 후 잔류 COD 변화

② 흡착제를 이용한 잔류용매 흡착 제거

ⅰ) 흡착제별 잔류용매 흡착 제거 효율 평가

▪ 각 흡착제의 주입량에 따른 처리수 내 잔류용매의 제거 효율을 그림 61에 나타내었다.

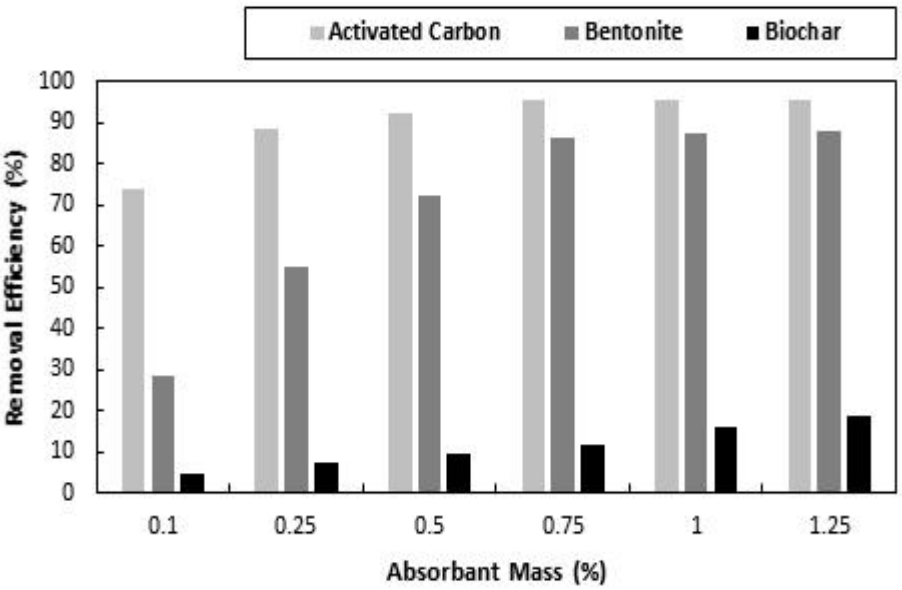



**그림 61.** 흡착제 종류별 처리수 내 잔류용매 제거 효율

- 연속식 담수화 공정 처리수 내 잔류 DPA의 흡착제별 흡착 효율 및 흡착 속도를 평가하기 위하여 수행된 등온흡착 실험을 통하여 얻은 결과를 Freundlich, Langmuir 등온흡착식에 적용하여 그 결과를 표 18에 나타내었다.
- Freundlich와 Langmuir 등온흡착식은 각각 불균일, 균일한 흡착제 표면에서 발생하는 비이상적인 흡착을 가정하여 묘사하고 있으며, 경험식을 다음과 같이 표현하고 있다.

$$\text{Freundlich Isotherm: } \log q_e = \log K + \frac{1}{n}\log C_e \qquad (10)$$

$$\text{Langmuir Isotherm: } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{ab}\frac{1}{C_e} + \frac{1}{a} \qquad (11)$$

여기서, $C_e$ = 흡착질의 평형농도 (mg/L)

$q_e$ = 흡착제의 평형흡착량 (mg/g)

k, a = 흡착제의 흡착용량; 각각 Freundlich, Langmuir 상수

n, b = 흡착강도; 각각 Freundlich, Langmuir 상수

**표 18.** 흡착실험 결과로부터 계산된 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착계수

| Absorbant | Freundlich Isotherm | | | Langmuir Isotherm | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | K | 1/n | $R^2$ | a | b | $R^2$ |
| Biochar | 0 | 6.47 | 0.7067 | -1.92 | -0.00064 | 0.6685 |
| Activated carbon | 0.89 | 0.96 | 0.9579 | -769.23 | -0.00082 | 0.3944 |
| Bentonite | 1.034 | 0.69 | 0.9447 | 243.9 | 0.00098 | 0.8399 |

- 표 18의 등온흡착 결과에 따르면 먼저, 흡착제별 두 등온흡착 모델의 $R^2$ 값이 모두 Freundlich 값이 Langmuir보다 높게 나타나 모든 흡착제의 흡착 메커니즘은 Freundlich 등온흡착식에 대한 일치도가 더 높은 것으로 나타났다.
- Freundlich 등온흡착 모델에서 흡착조작의 유효성을 판단할 수 있는 분리계수 1/n 값의 적정 범위는 $0 < 1/n < 1$이며, 이 범위에 있을 경우 흡착제의 흡착 공정이 적합한 것으로 판단할 수 있다(Tan et al., 2008). 실험으로부터 계산된 활성탄과 벤토나이트의 분리계수 (1/n) 값은 각각 0.98, 0.69로 이 두 흡착제 모두 처리수 내 잔류 DPA를 흡착하기에 적합한 것으로 판단된다.

▪ 흡착제 별 Freundlich 등온흡착 모델에 의한 흡착 용량(qe) 및 실제 흡착량 비교의 그래프를 그림 62에 나타내었다. 그래프에 따르면 평균 농도에 따른 흡착제의 잔류용매 흡착량은 활성탄 > 벤토나이트 > 바이오차 순서로 높게 나타났다. 이에 따라 활성탄이 처리수 내 잔류용매 흡착 제거에 가장 적합한 것으로 판단된다.

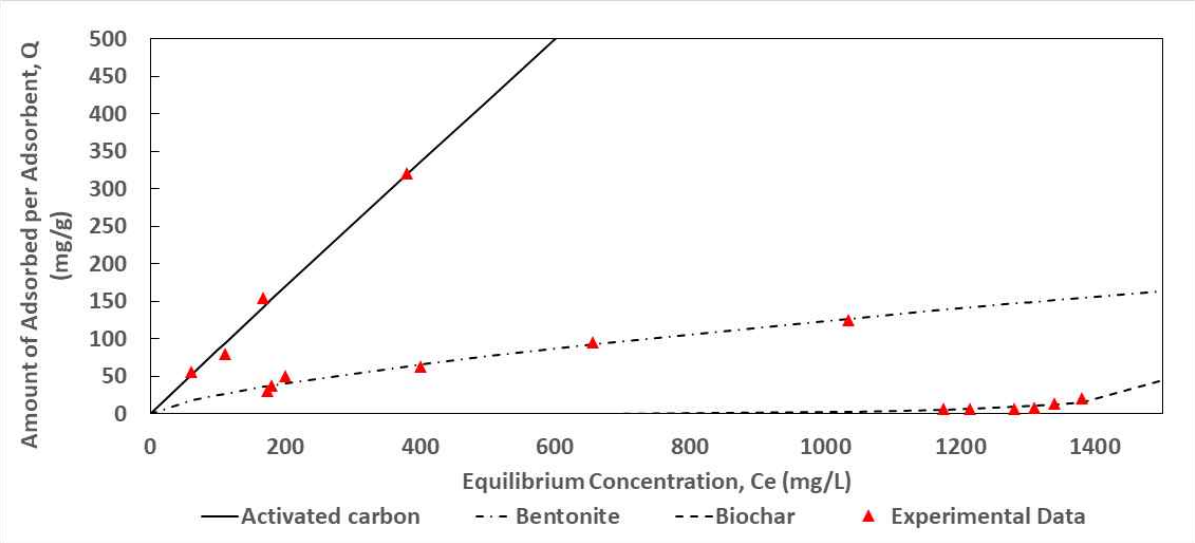



**그림 62.** 흡착제 별 Freundlich 등온흡착 모델 적용 결과

▪ 등온흡착식을 토대로 예측된 흡착제의 흡착 용량은 향후 Pilot 혹은 Full scale 공정에서 고정상 반응기(Packed Bed Reactor) 등을 적용하기 위한 최적 설계 및 운전조건을 도출하기 위해 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

ii) 실험실 규모의 활성탄 컬럼 연속실험

- 활성탄 컬럼의 연속운전 시 DPA를 이용한 용매추출 담수화 공정을 통해 얻은 처리수 내의 잔류용매의 파과곡선을 그림 63에 나타내었다. 실험 결과에 따르면 40 BV/d의 유량에서 90% 이상 제거율을 보인 약 6 BV (=1800 mL)까지 처리 후 급속하게 증가하였다.

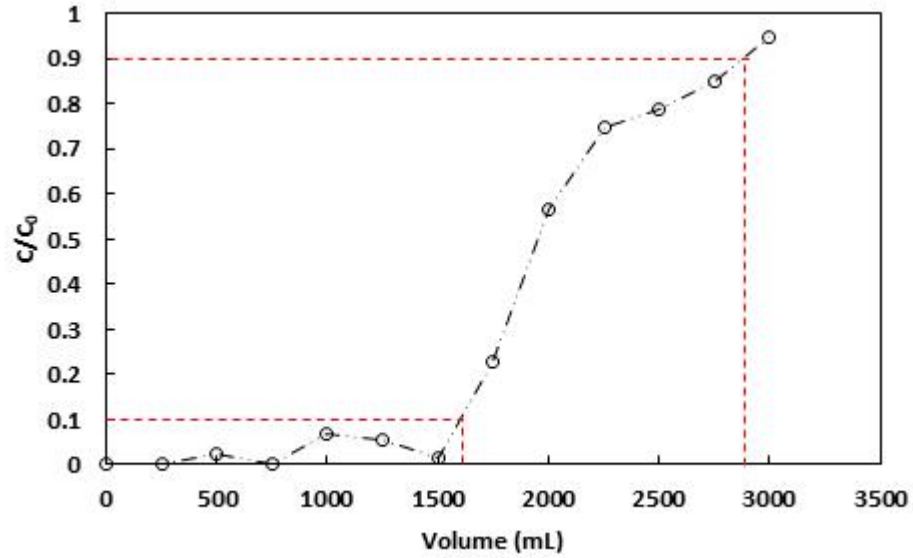


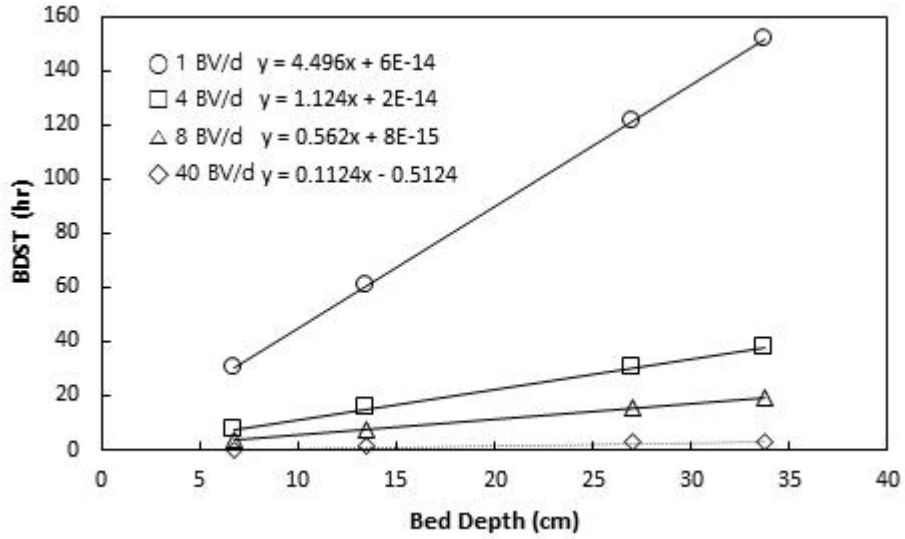

**그림 63.** 활성탄 컬럼의 파과 곡선

- 식 (5)의 BDST 1차 회귀직선에서, 흡착구간(adsorption zone, cm)은 각 그래프에서 두 직선 간의 X축상 거리이며, 이론상으로는 두 회귀직선의 기울기(a)가 같아야 하나 실험상 두 기울기는 다를 수 있다. 따라서 본 연구에서는 아래 직선의 기울기를 공히 사용하되 단위 직선($C/C_0$ = 0.9)의 y절편(b)의 최대값과 최소값의 중간값을 사용함으로써 흡착구간을 산정하였으며 그 결과를 표 19에 제시하였다. 또한, 표 19에 제시된 컬럼의 길이별 COD 제거율 90% ($C/C_0$ = 0.1)에서의 BDST 값을 토대로 유입 유량이 1, 4, 8 BD/d로 변화할 때의 설계값 a'의 변화를 상기에 제시된 식(7)을 이용하여 계산하였으며, 그 결과를 그림 64에 나타내었다.
- 본 연구에서의 결과에 따르면 유입 유량 40 BV/d에서 실험적으로 얻은 a 값과 회귀분석을 통해 얻은 a'의 값은 1, 4, 8 BD/d의 유량에서 각각 4.496, 1.124, 0.562로 계산되어졌으며, 이와 같은 방법으로 계산된 설계값을 활용해 후처리 공정의 유량 및 농도 변화에 적합한 설계 인자를 확보할 수 있을 것으로 판단된다.
- 활성탄의 교체 주기(및 회수량)를 산정하기 위해 상기에 제시된 식(8)에 실험 결과를

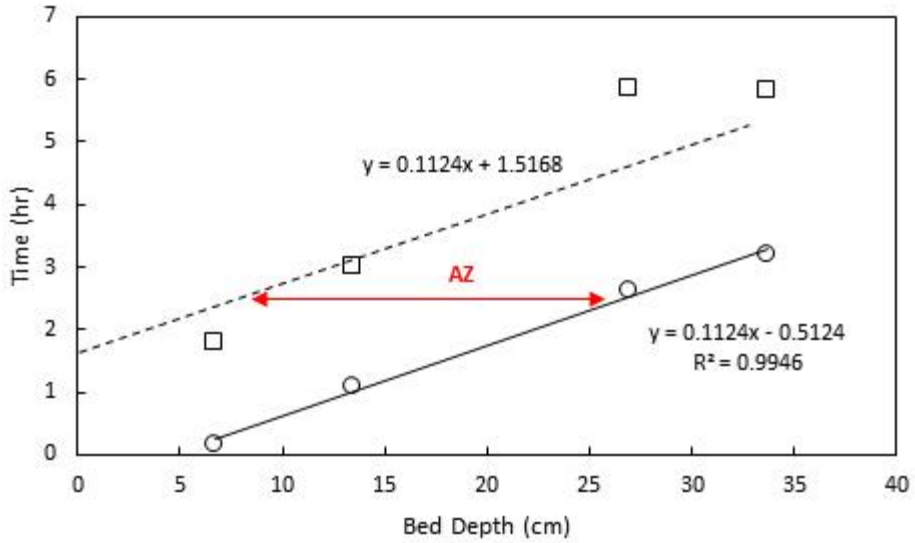
대입하였으며, 이때 컬럼의 면적과 활성탄의 단위 무게는 7 $cm^2$과 0.5 g/mL로 계산되었다. 이에 따른 활성탄의 사용량은 1,512 g/d로 산정되었으며, 상기 조건에서의 흡착구간은 그림 64에서 제시된 바와 같이 18.05 cm로 계산할 수 있다. 즉, 동일한 유량으로 1 $m^3$의 처리수를 후처리하기 위해 소요되는 활성탄은 126 kg인 것으로 추산된다.

**표 19.** 컬럼 길이에 따른 활성탄 파과 및 포화시간

| Service Time (hr) | | |
|---|---|---|
| Bed Depth (cm) \ $C/C_0$ | 0.1 | 0.9 |
| 6.75 | 0.5 | 1.75 |
| 13.50 | 1.25 | 2.75 |
| 27.00 | 2.75 | 5.75 |
| 33.75 | 3.25 | 5.75 |




(a)




(b)

**그림 64.** 활성탄 컬럼 유량별 BDST 설계값(a, a') 및 Adsorption Zone(b)

### (15) 용매추출기반 담수화 공정 에너지 효율 평가

(가) 연구수행 기간

- 2019년 6월 ~ 2019년 12월 (3차년도)

(나) 연구 목적

- 본 절은 용매추출기반 연속식 담수화 공정에서 요구되는 에너지 효율을 산정하고 기존의 다른 담수화 공정과 비교를 통해 저에너지 공정으로서의 적용 가능성을 평가하고자 하였다.

(다) 연구수행 방법

- 본 연구를 통해 제작된 용매추출기반 연속식 담수화 공정의 에너지 효율을 객관적으로 평가하기 위하여 상용화된 화학 공정 모사 시스템(General Purpose Chemical Process Simulator)을 사용하였다.
- 화학 공정 모사 시스템은 화학 공정을 열역학을 이용하여 수학적으로 모델화하고 이를 이용하여 실제 화학 공정에서 일어나는 상황을 묘사하는 소프트웨어이다. 이러한 화학 공정 모사 시스템은 실제 공정에 투입되는 물체의 물성, 유량 및 운전조건이 주어지면 실제로 공정을 가동하지 않고도 비교적 짧은 시간에 실제와 매우 유사한 결과를 얻어낼 수 있다.
- 현재 선진국에서 개발되어 전 세계적으로 사용되고 있는 화학 공정 모사 시스템은 Aspen Technology사 (Messachusetts, USA)의 ASPEN Plus, Simulation Science사 (California, USA)의 PRO/II, Chemshare사 (Texas, USA)의 Design II 등이 있으며, 본 연구에서는 ASPEN Technology사의 ASPEN HYSYS 시스템을 적용하여 공정을 모사하였다.
- ASPEN HYSYS software에는 약 1,700개 이상의 순수성분에 대한 데이터베이스가 내장되어 있으며, 60여 개의 열역학 모델식과 60여 개의 단위조작 장치를 모사할 수 있는 모듈이 내장되어 있다. 따라서 이러한 공정 모사 시스템은 각 화학물질의 물성이나 단위조작 장치에 적용되는 열역학 법칙에 의한 연립방정식을 풀어냄으로써 실제 공정과 유사한 결과를 얻어낼 수가 있다.
- ASPEN HYSYS software는 보통 영구적으로 판매하지 않고 3년에서 5년 단위의 대여(Lease) 형태로 사용처에 공급하고 있으며, 그 대여가격은 Security Key 하나당 약 3만 USD에 이른다. 본 연구에서는 국제공동연구기관인 RTI 연구소에서 확보하고 있는 해당 Software를 활용하여 공정을 모사하였다.

(라) 연구 내용

- ASPEN HYSYS software를 사용하여 본 연구에서 개발된 용매추출기반 연속식 담수화 공정을 모사하여 그림 65에 나타내었다.
- 염수와 용매의 유량은 각각 1 $m^3$/hr의 설계속도로 교반장치 (MIX-100)로 이송된다. 혼합 단계에서 용매는 염수로부터 염 이온을 배제하면서 일부 물 분자를 흡수한다. 물을 흡수한 용매는 분리장치 (X-100)로 이송된 후 염 농축수(Brine)와 분리된다. 염 농축수와 분리된 (물을 흡수한) 용매는 흡수된 물을 재분리하기 위하여 가열장치 (E-103)로 이송되며, 이 과정에서 총 두 개의 열 교환기 (E-101, 102)를 설치하여 공정 후단부에서 회수되는 용매와 담수를 이용하여 열 교환(Heat exchange)을 통해 온도를 상승시키도록 하였다. 마지막 단계의 가열장치 (E-103)는 물을 흡수한 용매의 온도를 최종적으로 80℃까지 증가시켜 담수를 용매로부터 분리시킨다.
- 공정에는 초기 염수와 용매를 이송시키기 위한 펌프 (P-101) 및 물 분리장치 (X-101)에서 분리된 용매를 반환 (P-102)하고 물을 회수 (P-103)하기 위해 총 세 개의 펌프가 설치되어 있으며, 각 펌프 및 유체의 이송 동안의 작동 조건과 이때의 열, 전기 에너지의 소비량에 대한 시뮬레이션 결과를 표 20에 요약하여 나타내었다.
- 시뮬레이션을 위해 초기 염수의 온도는 실제 바닷물의 평균 수온인 15℃ 기본 온도조건으로 가정하였으며 (Ng and Shazad, 2018), 그 외에도 10℃, 5℃ 조건에서 수행된 실험실 규모 반연속식 공정에서의 최대 물 회수율인 14.2%, 16.5%, 19.4%를 각각 가정하여 Scenario I ~ III을 설정하였으며 각 조건에서의 ASPEN HYSYS 모델링 결과를 각각 표 22부터 24까지 나타내었다. 열 교환기의 열 회수율을 최대화하기 위해 각 열 교환기의 압력 강하는 20 kPa (2.9 psi)로 설정하였다.
- 가열장치에서 소모되는 열에너지를 전기 에너지로 환산하기 위한 변환계수는 실제 공정에 적용되는 가열장치의 사용전압 및 전류에 따라 상이할 수 있다. 본 연구에서는 Fravel et al. (2017)이 기존의 다양한 담수화 공정의 에너지 효율을 산정하는데 사용한 전기 에너지 변환효율(Equivalent electrical of thermal consumption)인 33%를 가정하여 계산에 사용하였다.
- 본 시뮬레이션 결과에서 제시된 용매추출기반 연속식 담수화 공정에서 소모되는 총 에너지는 전기 에너지 소비량과 열에너지 소비량을 합산하여 산정되며 그 범위는 1.52 ~ 2.09 kWh/$m^3$로 산정되었다.
- 이는 동일한 열-전기 에너지 변환계수를 사용하였을 때 산정된 다단 증발법(Multi-stage

Flash, MSF)이나 다단효용법(Multi-effect Distillation, MED)의 14.45 ~ 21.35 kWh/$m^3$ 뿐만 아니라 역삼투압(Reverse Osmosis, RO)의 4 ~ 6 kWh/$m^3$ (Al-Qaraghuli and Kazmerski, 2012) 보다도 우수한 에너지 효율인 것으로 판단된다.

- 이러한 수치는 기존의 열 공정 (MSF 혹은 MED)과 달리 용매추출기반 담수화 공정은 물의 상변화를 위한 높은 에너지 (539 kcal/kg)를 요구하지 않으며, 표 24에 제시한 바와 같이 용매의 비열이 물의 약 55 ~ 62%에 불과하기 때문인 것으로 판단된다.
- 또한, 일반적으로 열을 이용한 공정에서 발전소 폐열 등을 사용할 가능성을 고려할 경우 본 제안 공정은 비교적 적은 에너지 소모를 통해 담수화를 달성할 수 있을 것으로 기대된다(Elimelech and Phillip, 2011).

**표 20.** Aspen HYSYS에 적용된 용매추출기반 담수화 공정의 운전조건 및 에너지 소모량

| Operation conditions and Energy | Value | | |
|---|---|---|---|
| | 5℃ | 10℃ | 15℃ |
| Brine flow ($m^3$/h) | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| Solvent flow ($m^3$/h) | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| Final product Freshwater flow ($m^3$/h) | 0.19 | 0.16 | 0.14 |
| Initial brine and solvent temperature (℃) | 5.00 | 10.00 | 15.00 |
| Water/Solvent separation temperature (℃) | 80.00 | 80.00 | 80.00 |
| Total Heat Available for Recovery ($kWh_{th}/m^3$) | 231.80 | 275.68 | 316.93 |
| Heat recovered from solvent and fresh water ($kWh_{th}/m^3$) | 228.08 | 271.26 | 311.85 |
| Heat Recovery (%) | 98.4%* | 98.4%* | 98.4%* |
| Heat required from the external source ($kWh_{th}/m^3$) | 3.72 | 4.42 | 5.08 |
| **Actual energy requirement for heating ($kWh/m^3$)** | **1.13*** | **1.34*** | **1.54*** |
| **Power requirement for others (pumps) ($kWh/m^3$)** | **0.39** | **0.48** | **0.55** |
| **Total energy requirement for solvent desalination ($kWh/m^3$)** | **1.52** | **1.81** | **2.09** |

*Heat Recovery assumed that the 1℃ of approach temperature of plate heat exchanger (Campbell, 2018)

**Equivalent electrical of thermal consumption = 33% (Fravel et al., 2017)

**표 21.** Dipropylamine과 물의 비열 비교

| | Dipropylamine | Water |
|---|---|---|
| Heat Capacity (kJ/kg/℃) at 15℃ | 2.34 | 4.23 |
| Heat Capacity (kJ/kg/℃) at 80℃ | 2.60 | 4.19 |

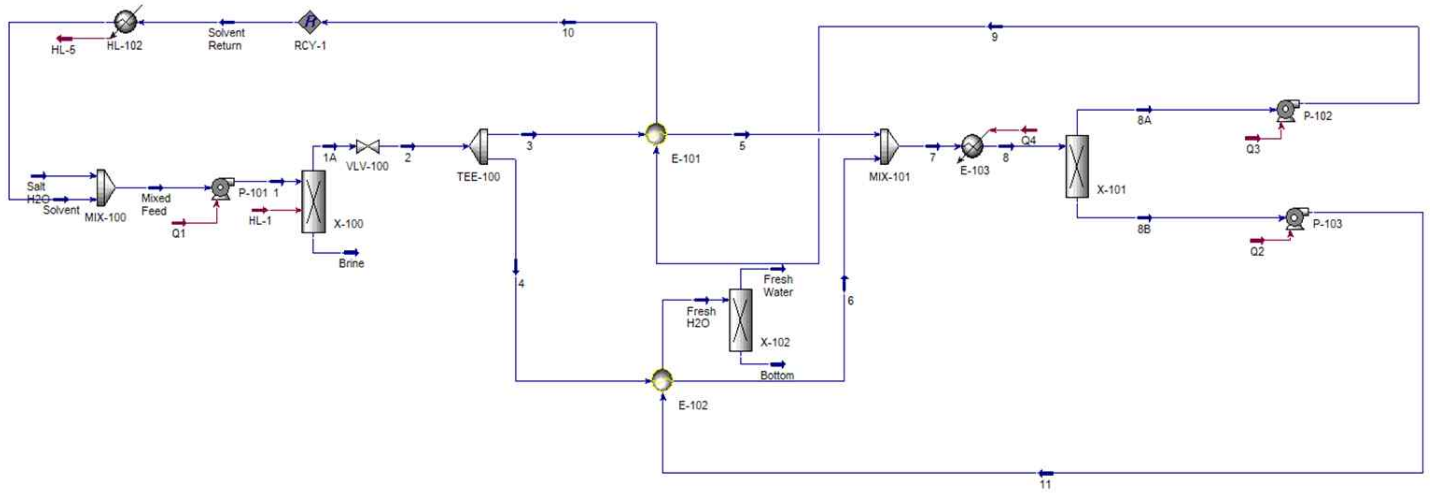



**그림 65.** Aspen HYSYS software로 구성한 용매추출기반 담수화 공정도 (Scenario Ⅰ ~ Ⅲ)

**표 22.** Aspen HYSYS로 모사된 용매추출기반 담수화 공정의 온도 및 유량 조건 (Scenario Ⅰ = 5℃)

| Parameter | Step | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 8A | 8B | 9 | 10 | 11 | Fresh $H_2O$ |
| Temperature (℃) | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 79.0 | 79.0 | 79.0 | 80.0 | 80.0 | 80.0 | 80.0 | 6.0 | 80.0 | 24.0 |
| Pressure (kPa) | 101.3 | 165.0 | 165.0 | 165.0 | 145.0 | 145.0 | 145.0 | 125.0 | 125.0 | 125.0 | 121.3 | 101.3 | 121.3 | 101.3 |
| Molar Flow (kg mole/h) | 43.38 | 17.75 | 13.68 | 4.06 | 13.68 | 4.06 | 17.75 | 17.75 | 7.37 | 10.37 | 7.37 | 7.37 | 10.37 | 10.37 |
| Mass Flow (kg/h) | 1790.37 | 932.88 | 719.35 | 213.54 | 719.35 | 213.54 | 932.88 | 932.88 | 746.00 | 186.88 | 746.00 | 746.00 | 186.88 | 186.88 |
| Liquid Volume Flow ($m^3$/h) | 2.00 | 1.19 | 0.92 | 0.27 | 0.92 | 0.27 | 1.19 | 1.19 | 1.00 | 0.19 | 1.00 | 1.00 | 0.19 | 0.19 |

**표 23.** Aspen HYSYS로 모사된 용매추출기반 담수화 공정의 온도 및 유량 조건 (Scenario II = 10℃)

| Parameter | Step | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 8A | 8B | 9 | 10 | 11 | Fresh $H_2O$ |
| Temperature (℃) | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 79.0 | 79.0 | 79.0 | 80.0 | 80.0 | 80.0 | 80.0 | 11.0 | 80.0 | 17.0 |
| Pressure (kPa) | 191.3 | 165.0 | 165.0 | 165.0 | 145.0 | 145.0 | 145.0 | 125.0 | 125.0 | 125.0 | 145.0 | 125.0 | 145.0 | 125.0 |
| Molar Flow (kg mole/h) | 61.12 | 16.09 | 12.19 | 3.89 | 12.19 | 3.89 | 16.09 | 16.09 | 7.37 | 8.71 | 7.37 | 7.37 | 8.71 | 8.71 |
| Mass Flow (kg/h) | 1790.37 | 902.98 | 684.46 | 218.52 | 684.46 | 218.52 | 902.98 | 902.98 | 746.00 | 156.98 | 746.00 | 746.00 | 156.98 | 156.98 |
| Liquid Volume Flow ($m^3$/h) | 2.00 | 1.16 | 0.88 | 0.28 | 0.88 | 0.28 | 1.16 | 1.16 | 1.00 | 0.16 | 1.00 | 1.00 | 0.16 | 0.16 |

**표 24.** Aspen HYSYS로 모사된 용매추출기반 담수화 공정의 온도 및 유량 조건 (Scenario III = 15℃)

| Parameter | Step | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 8A | 8B | 9 | 10 | 11 | Fresh $H_2O$ |
| Temperature (℃) | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 79.0 | 79.0 | 79.0 | 80.0 | 80.0 | 80.0 | 80.0 | 18.0 | 80.0 | 9.0 |
| Pressure (kPa) | 191.3 | 165.0 | 165.0 | 165.0 | 145.0 | 145.0 | 145.0 | 125.0 | 125.0 | 125.0 | 145.0 | 125.0 | 145.0 | 125.0 |
| Molar Flow (kg mole/h) | 61.12 | 14.94 | 11.02 | 11.02 | 11.02 | 3.92 | 14.94 | 14.94 | 7.37 | 7.57 | 7.37 | 7.37 | 7.57 | 7.57 |
| Mass Flow (kg/h) | 1790.37 | 882.43 | 650.79 | 650.79 | 650.79 | 231.64 | 882.43 | 882.43 | 746.00 | 136.43 | 746.00 | 746.00 | 136.43 | 136.43 |
| Liquid Volume Flow ($m^3$/h) | 2.00 | 1.14 | 0.84 | 0.84 | 0.84 | 0.30 | 1.14 | 1.14 | 1.00 | 0.14 | 1.00 | 1.00 | 0.14 | 0.14 |

- 용매추출기반 담수화 공정의 에너지 소비량은 1.5 ~ 2.1 kWh/$m^3$의 범위로 본 연구에서 목표로 하는 1 kWh/$m^3$급 저에너지 공정에 거의 도달하였으나, 용매추출기반 담수화 공정의 분리과정에서 소모되는 열에너지를 감소시키는 것으로 에너지 효율을 더욱 개선시키기 위한 방안을 제안할 수 있다.
- 용매추출기반 담수화 공정의 물 분리 과정에서 소비되는 열에너지를 최소화하고 5% 이상 물 회수율과 90% 이상 염 제거율 목표를 달성하기 위하여 상기 2-(11)절에서 제안한 이원용매 이용 비가열 물 분리 기술이 적용된 담수화 공정을 네 번째 시나리오로 모사하여 그림 66에 나타내었다.
- 염수와 용매의 유량은 각각 1 $m^3$/hr의 설계속도로 교반장치(MIX-100)로 이송된다. 혼합단계에서 용매는 염수로부터 염 이온을 배제하면서 일부 물 분자를 흡수하며, 물을 흡수한 용매는 제1 분리장치(X-100)에서 염 농축수와 분리된 후 제2 용매 혼합장치(MIX-101)로 이송된다. 이때, 이원용매는 1.5 $m^3$/hr의 유속으로 제2 용매 혼합장치(MIX-101)로 이송되어 물을 흡수한 용매와 혼합된다. 이후 이원용매 혼합액은 제2 분리장치(X-101)된 후 담수와 최종 분리된다.
- 시뮬레이션을 위해 초기 염수의 온도는 실제 바닷물의 평균 수온인 15℃로 가정하였으며(Ng and Shazad, 2018), 용매의 물 회수율은 상기 2-(12)절에서 이원용매 이용 담수화 실험에서 확보된 최대 회수율인 8%를 가정하여 설정하였다(표 25).
- 본 시뮬레이션 결과에서 제시된 용매추출기반 연속식 담수화 공정에서 소모되는 총 에너지는 열에너지의 소모가 없어 오직 전기 에너지 소비량인 0.68 kWh/$m^3$로 산정되었으며, 5% 이상 물 회수율 및 90% 이상 염 제거율을 만족하며 동시에 1 kWh/$m^3$급 저에너지 효율 목표를 달성할 수 있는 담수화 공정으로 평가된다.
- 다만, 이원용매를 이용한 담수화 공정의 경우 용매의 재사용을 위하여 용매의 분리 공정이 별도로 요구되며, 아직 이원용매를 완전히 분리/복구시키기 위한 기술이 부족하기 때문에 이를 위한 추가적인 연구가 필요하다.

**표 25.** Aspen HYSYS에 적용된 용매추출기반 담수화 공정의 운전조건 및 에너지 소모량

| Operation conditions and Energy | Value |
|---|---|
| Brine flow ($m^3$/h) | 1.00 |
| 1st Solvent flow ($m^3$/h) | 1.00 |
| 2nd Solvent flow ($m^3$/h) | 1.50 |
| Final product Freshwater flow ($m^3$/h) | 0.081 |
| P-101 (kJ/h) | 66.7 |
| P-102 (kJ/h) | 66.7 |
| P-103 (kJ/h) | 63.4 |
| **Power requirement for others (pumps) (kWh/$m^3$)** | **0.68** |
| **Total energy requirement for solvent desalination (kWh/$m^3$)** | **0.68** |

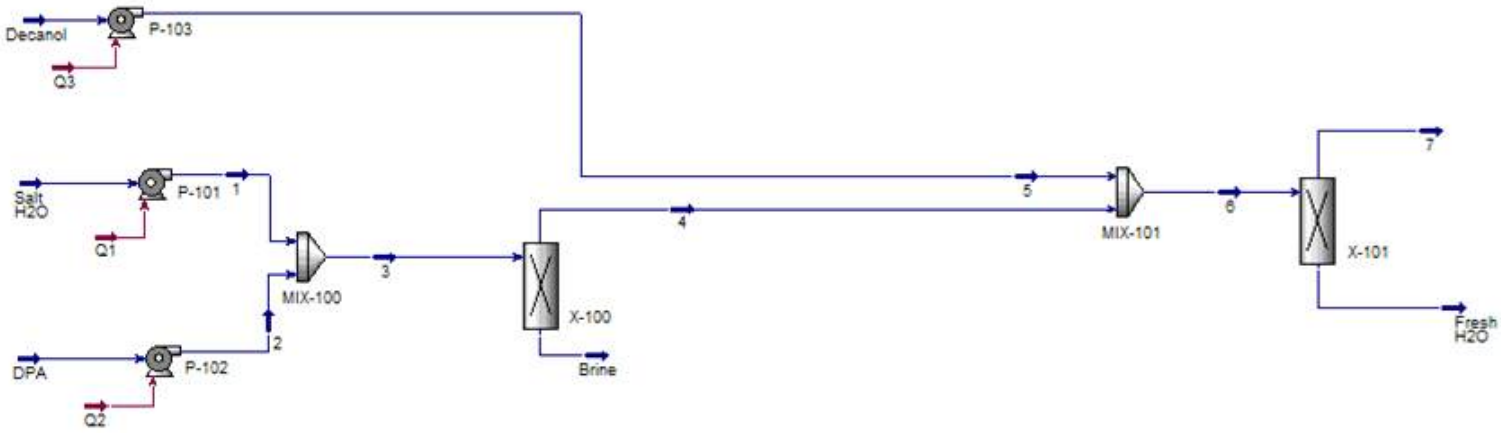



**그림 66.** Aspen HYSYS software로 구성한 용매추출기반 담수화 공정도 (Scenario IV)

### (16) 용매추출기반 담수화 공정 종합 평가

(가) 연구수행 기간

- 2019년 6월 ~ 2019년 12월 (3차년도)

(나) 연구 목적

- 본 절은 상기 실험을 통해 도출된 연속식 용매추출 담수화 공정의 결과들을 종합하여 최적의 공정 운전조건을 선정하고 이를 기준으로 에너지 효율 및 경제적 효과를 포함하는 종합적인 공정 평가를 수행하고자 하였다.

(다) 연구수행 방법

- 용매추출기반 담수화 공정의 종합 평가를 위하여 총 연구 기간 동안 수행된 실험 결과들을 토대로 최적의 운전조건을 선정하고 이때의 담수화 성능을 바탕으로 에너지 효율 및 경제성 분석을 수행하였다.

(라) 연구 내용

- 용매추출 담수화 공정의 담수화 성능은 비수용성 아민류 용매인 DPA를 이용하여 실험실 규모의 회분식, 반연속식, 연속식 공정을 통해 검증되었다. 담수화 공정은 성능에 영향을 미치는 주요 운전 인자로서 교반시간, 교반속도, 반응온도, 분리온도를 선정하여 각기 다양한 조건에서 최대의 담수화 효율 달성을 위해 최적화되었다.
- 공정의 규모와 상관없이 용매추출 담수화 성능은 80℃의 분리 온도에서 가장 높은 효율을 보였으며, 이와 반대로 반응 온도는 낮을수록 물 회수율은 증가하는 경향이 뚜렷하게 나타났다. 교반시간과 교반속도는 공정의 규모에 따라 조금씩 상이한 결과를 보였으나 전체적으로 교반시간과 교반속도 모두 증가할 때 물 회수율이 증가하였다. 하지만 두 조건 모두 증가할 경우 염 제거율이 다소 감소하는 경향을 보여 연구 목표인 5% 이상 물 회수율과 90% 이상 염 제거율을 달성하기 위해서는 적정 교반시간과 교반속도에서 운전을 제어할 필요가 있다.
- 이에 따라 공정의 최적 운전조건은 10분, 700 RPM의 교반 조건 및 25℃의 반응 온도, 80℃의 분리 온도로 설정되었으며, 공정의 규모가 50 mL에서 500 mL로 증가함에 따라 물 회수율은 5.05%에서 11.25%(반연속식), 11.05%(연속식)로 증가하였으며, 이때 염 제거율은 93.5 ~ 95%로 범위에서 유지되었다.
- 또한, 실제 해수의 온도인 15℃를 고려하였을 때 반연속식 및 연속식 공정에서의 물

회수율은 각각 14.25%, 14.17%로 증가하였으며, 이때 염 제거율은 각각 90.64%, 91.85%로 모두 목표치를 상회하는 결과를 확보할 수 있는 것으로 나타났다. 겨울철 혹은 심층수의 해수 온도인 5℃를 고려할 경우 물 회수율은 최대 19.4%까지 향상될 여지는 있으나, 염 제거율이 85%로 감소하여 이에 대한 후속 처리가 필요할 것으로 판단된다.

- 또한, 반연속식 공정의 경우 유체의 지속적인 흐름을 유지하기 어렵기 때문에 열 교환기의 설치가 어려우며, 이에 따라 공정에 소모되는 에너지 요구량이 급격하게 증가할 수 있다. 또한, 공정의 마지막 단계인 물-용매 분리조에서의 체류시간이 길어질 경우 온도 감소로 인해 분리된 처리수가 용매로 재흡수되어 물 회수율이 감소하는 문제가 발생할 수 있기 때문에 연속식 공정의 적용이 필요할 것으로 판단된다.
- ASPEN HYSYS 모델로 계산된 용매추출 담수화 공정의 에너지 효율은 최적 운전조건을 기준으로 유입원수 온도 5 ~ 15℃의 범위에서 1.52 ~ 2.09 kWh/$m^3$로 추정되어 본 연구의 최종목표인 1 kWh/$m^3$급의 에너지 효율을 만족한 것으로 판단된다. 특히, 에너지 효율 산정에 가장 결정적인 함수인 물 회수율의 경우 공정 규모가 증가함에 따라 확연히 증가하는 경향을 보인 것으로 미루어 보아, 향후 용매추출 담수화 공정을 파일럿 혹은 실증화 규모로 증가시킬 경우 1 kWh/$m^3$급을 충분히 만족시키는 에너지 효율을 달성할 수 있을 것으로 판단된다.
- 본 연구에서 달성한 용매추출 담수화 공정의 에너지 효율을 기존 연구에서 수행된 다양한 담수화 공정과 비교하여 표 26에 제시하였다. 증발법을 기반으로 하는 MSF, MED 및 TVC 공정의 경우 해수를 기화시키기 위하여 12 ~ 23 kWh/$m^3$의 높은 에너지를 요구하고 있다. 반면, 용매추출 담수화 공정은 물을 기화 점까지 가열시키지 않는 저온의 열에너지를 사용하기 때문에 1.13 ~ 1.54 kWh/$m^3$로 낮은 범위의 에너지가 요구된다. 또한, 막 분리 공정과 달리 높은 압력의 변화를 요구하지 않아 펌프 시스템의 구동을 위한 전기 에너지 소모량이 0.39 ~ 0.55 kWh/$m^3$의 범위로 RO 공정과 비교하여 현저하게 적은 것으로 나타났다. 결론적으로 용매추출 공정은 BWRO 공정과 유사한 수준의 에너지 효율을 가지고 있어 에너지 측면에서 매우 효율적인 탈염화 공정인 것으로 판단된다.

표 26. 담수화 공정의 에너지 소모량 (Karaghouli and Kazmerski, 2013)

| Desalination Process | Process Scale | Energy Type | | Total Energy consumption ($kWh/m^3$) |
|---|---|---|---|---|
| | | Equivalent electrical to thermal energy ($kWh/m^3$) | Electrical energy ($kWh/m^3$) | |
| Multi-stage Flash (MSF) | Full | 15.8 ~ 23.5 | 2.5 ~ 5 | 19.5 ~ 27.2 |
| Multi Effect Distillation (MED) | Full | 12.2 ~ 19.1 | 2 ~ 2.5 | 14.1 ~ 21.3 |
| Mechanical Vapor Compression (MVC) | Full | None | 7 ~ 12 | 7 ~ 12 |
| Thermal Vapor Compression (TVC) | Full | 14.5 | 1.6 ~ 1.8 | 16.2 |
| Seawater Reverse Osmosis (SWRO) | Full | None | 4 ~ 6 | 4 ~ 6 |
| Brackish Water Reverse Osmosis (BWRO) | Full | None | 1.5 ~ 2.5 | 1.5 ~ 2.5 |
| Electrodialysis (ED) | Pilot | None | 2.6 ~ 5.5 | 2.6 ~ 5.5 |
| Solvent Extraction Desalination (SED) | Lab | 1.13 ~ 1.54 | 0.39 ~ 0.55 | 1.52 ~ 2.09 |

- 상기 제시된 최적 운전조건을 기준으로 용매추출 담수화 공정 전체의 흐름도 (Flow-chart process)를 그림 67과 같이 계산하였다. 동일한 유량의 유입 원수와 용매가 혼합반응조(R1)에 유입되면 혼합 반응 동안 유입 원수 내의 물 중 일부는 용매 층으로 이동한다. 이에 따라, 용매-염수 분리조(R2)에서 용매와 염 농축수는 상기 2-(9)절의 결과를 근거로 하여 119:81의 비율로 층분리되며 이후 물을 흡수한 용매층은 가열장치로 이송된다. 가열장치를 통과하며 이송된 용매는 온도가 증가함에 따라 물을 흡수한 용매층으로부터 19의 처리수가 물-용매 분리조(R3)에서 층분리되어 회수되며, 회수된 처리수는 열 교환기를 거쳐 상온으로 냉각된 후 흡착 공정 등 후처리 공정을 통해 처리수에 잔류된 용매를 제거한 후 최종적으로 #18 흐름을 통해 담수가 회수될 수 있다. 또한, 용매와 담수가 분리될 때 두 액체상의 계면은 완전히 분리되지 못하고 물-용매 분리조(R3)에서 잔류하게 되고, #90 흐름을 통해 용매가 용매 반송펌프(P3)를 통해 반송된다. 반송된 용매는 용매주입 펌프(P1)으로 공급되는 신규 용매(#10)과 재혼합되어 혼합반응조(R1)으로 순환된다.

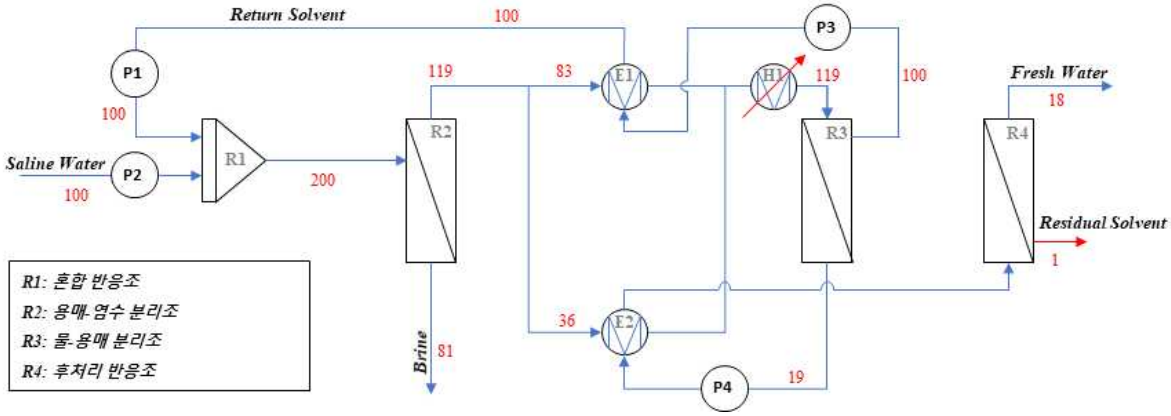



**그림 67.** 용매추출기반 담수화 공정 흐름도

- 그림 67의 공정 흐름도에 따르면 한 번 주입된 용매는 반송 라인을 통해 재사용 가능하지만, 재사용되는 용매에는 상기 2-(8)절의 그림 43 결과와 같이 약 10 ~ 15%의 수분을 함유하고 있을 수 있어 반복적인 재사용에는 한계가 있을 수 있다.
- 하지만, 그림 68에서 제시된 결과와 같이 담수화 용매로서 DPA를 반복적으로 재사용할 때 DPA는 최대 9회까지 물 회수율 및 염 제거율의 저하 없이 처음과 유사한 담수화 성능을 확보할 수 있었으며, 이는 용매추출기반 담수화 공정의 경제성에 크게 기여할 것으로 판단된다.

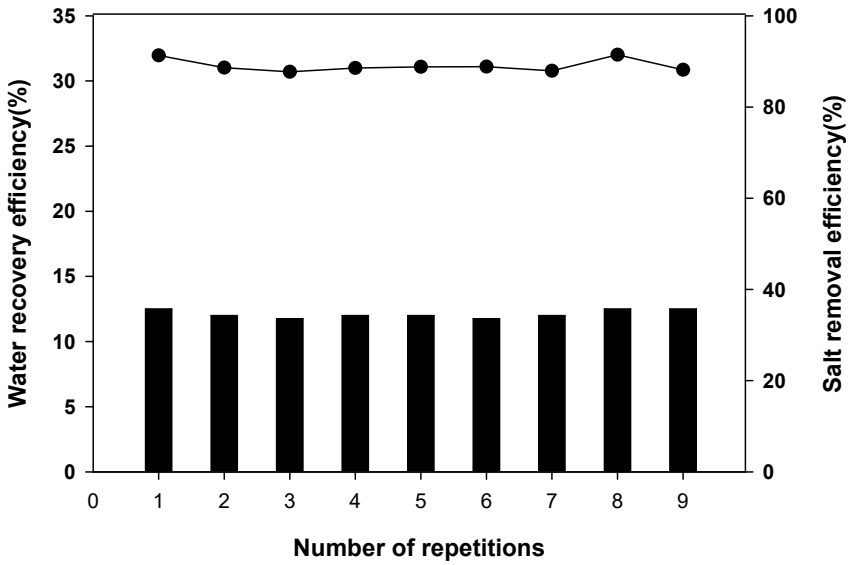



**그림 68.** DPA의 반복사용에 따른 물 회수율 및 염 제거율

▪ 용매추출 담수화 공정의 경제성은 공정 운전에 소모되는 전기 에너지와 약품 비용 및 후처리 비용으로 구분하여 다음과 같이 계산될 수 있다.

① 공정 운전에 소요되는 전기비용

1.52 kWh/$m^3$ (2-15절 결과) × 114원/kWh = 173원/$m^3$

② 1 $m^3$ 담수 생산에 소요되는 약품비용

0.58 $m^3$ DPA/$m^3$ (9회 재사용) × 92,000원/$m^3$ DPA = 52,631원/$m^3$

③ 생산수의 후처리에 소요되는 활성탄 비용

126 kg GAC/$m^3$ × 101,200원/톤 = 12,751원/$m^3$

④ 1 $m^3$ 담수 생산에 소요되는 총 비용

① + ② + ③ = 65,555원/$m^3$ (= 약 50 USD/$m^3$)

▪ 표 27에서 제시된 기존 담수화 공정의 담수 생산 비용에 따르면, 이미 대형 플랜트 시설에서 상용화가 되어있는 증발 공정은 0.5 ~ 2.0 USD/$m^3$, 막 분리 공정은 공정의 규모에 따라 0.2에서 최대 12.5 USD/$m^3$의 비용이 소요되는 것으로 추정된다.

▪ 본 절에서 추산된 비용은 상기 제시된 담수화 공정의 담수 생산 비용과 비교하면 아직 상당히 고가이며, 심지어 기존 공정의 생산 비용은 원수의 전처리부터 최종 생산 비용까지의 전 과정을 포함한 단가이기에 현재 단계에서 본 연구 결과를 직접적으로 비교/평가하는 것은 어렵다고 판단된다.

▪ 단, 본 절에서 추산된 생산 비용의 80% 이상을 약품 비용이 차지하고 있으며, 상기 계산식에서 책정된 DPA 단가는 실험실 용도로 사용되는 고순도 약품을 기준으로 하고 있어, 향후 본 연구에서 개발된 용매추출 담수화 공정의 상용화를 통해 공업용 수준의 약품을 확보할 경우 약품 단가는 현저하게 감소할 여지가 있으며, 본 공정의 경제성은 현재 추정된 비용보다 훨씬 저렴하게 산정될 수 있을 것으로 판단된다.

▪ 따라서 용매추출 담수화 공정의 경제성을 확보하기 위해서는 향후 1) 파일럿 혹은 실증 규모에서의 담수화 성능 검증, 2) 저렴한 대체 용매 발굴 혹은 현재 대량의 공업용 DPA 확보 가능성을 통한 약품비용 절감 등과 같은 지속적인 후속 연구가 필요할 것으로 판단된다.

표 27. 담수화 공정의 담수 생산 비용 (Karaghouli and Kazmerski, 2013)

| Type of process | Type of water | Cost (USD/$m^3$) |
|---|---|---|
| MSF | | |
| 23,000 ~ 528,000 $m^3$/d | Seawater | 0.56 ~ 1.75 |
| MED | | |
| 91,000 ~ 320,000 $m^3$/d | Seawater | 0.52 ~ 1.01 |
| 12,000 ~ 55,000 $m^3$/d | Seawater | 0.95 ~ 1.5 |
| Less than 100 $m^3$/d | Seawater | 2.0 ~ 8.0 |
| VC | | |
| 30,000 $m^3$/d | Seawater | 0.87 ~ 0.95 |
| 1,000 $m^3$/d | Seawater | 2.0 ~ 2.6 |
| RO | | |
| 100,000 ~ 320,000 $m^3$/d | Seawater | 0.45 ~ 0.66 |
| 15,000 ~ 60,000 $m^3$/d | Seawater | 0.48 ~ 1.62 |
| 1,000 ~ 4,800 $m^3$/d | Seawater | 0.7 ~ 1.72 |
| 40,000 $m^3$/d | Brackish water | 0.26 ~ 0.54 |
| 20 ~ 1,200 $m^3$/d | Brackish water | 0.78 ~ 1.33 |
| few $m^3$/d | Brackish water | 0.56 ~ 12.99 |
| ED | | |
| Large capacity | Brackish water | 0.6 |
| Small capacity | Brackish water | 1.05 |

# 나. 연구 개발 성과

## (1) 논문 게재 성과

(가) SCI(E)급 논문 게재

- 게재 완료 3 건

▪ Dandan Dong, Dongmin Seo, Sungkyu Seo, Jae Woo Lee. 2018. Flocculation of microalgae using extracellular polymeric substances (EPS) extracted from activated sludge. *Membrane Water Treatment* **9**(3) 147-153.

- **수행과제와의 연관성:** 본 논문은 미생물 외부의 체외 유기물질(EPS)를 이용하여 물과 분리가 용이하지 않은 미세입자를 분리하기 위한 기술 개발의 일환으로 본 연구에서 개발되는 핵심 기술인 물-염 이온의 분리에 대한 기초적인 이론을 정립하기 위한 사전 연구 결과임
- **수행과제의 기여도:** 90%

▪ Oh Kyung Choi, Minsup Kim, Art E. Cho, Young Chul Choi, Gyu Dong Kim, Dooil Kim, Jae Woo Lee. 2019. Fates of water and salts in non-aqueous solvents for directional solvent extraction desalination: Effects of chemical structures of the solvents. *Membrane Water Treatment* **10**(3) 207-212.

- **수행과제와의 연관성:** 본 논문은 비수용성 아민류 용매를 대상으로 분자의 구조 및 형태가 담수화 성능에 미치는 영향을 실험적/수학적 기법을 바탕으로 증명한 연구 결과임
- **수행과제의 기여도:** 90%

▪ (KCI급 논문) Oh Kyung Choi, Jun Ho Seo, Gyeong Soo Kim, Dooil Kim, Jae Woo Lee, 2020. Can non-aqueous solvent desalinate?: Suggestion of the screening protocol for selection of potential solvents. *Journal of Korean Society on Water Environment* **36**(1) 1-7.

- **수행과제와의 연관성:** 본 논문은 비수용성 아민류 용매와 물의 상호관계를 과학적인 근거를 바탕으로 증명하여 담수화 용매로 선정하기 위한 선정 기법을 제안한 연구 결과임
- **수행과제의 기여도:** 100%

- 심사중 3건

- Minsup Kim, Oh Kyung Choi, Yeongrae Cho, Jae Woo Lee, Art E. Cho, 2020. Revealing the desalination mechanism of solvent extraction method through molecular modeling study.
  - **수행과제와의 연관성:** 본 논문은 비수용성 아민류 용매와 물의 상호관계를 실험적/수학적 기법을 바탕으로 증명하여 용매추출 담수화 성능을 예측하고, 이를 통해 담수화 용매를 선정할 수 있는 기법을 제안한 연구 결과임
  - **수행과제의 기여도:** 50%

- Oh Kyung Choi, Jun Ho Seo, Gyeong Soo Kim, Zachary Hendren, Gyu Dong Kim, Dooil Kim, Jae Woo Lee, 2020. Non-membrand based emerging desalination technology: Solvent extraction desalination (SED) process by using solubility-switchable amine.
  - **수행과제와의 연관성:** 본 논문은 연속식 용매추출 담수화 공정의 설계/운전을 통해 비수용성 아민류 용매를 이용한 용매추출 담수화 공정의 적용 가능성을 증명한 연구 결과임
  - **수행과제의 기여도:** 100%

- Gyeong Soo Kim, Oh Kyung Choi, Gyu Dong Kim, Jae Woo Lee, Dooil Kim, 2020. The effect of solvent type, temperature, ion valency, and solvent reuse on the solvent extraction desalination.
  - **수행과제와의 연관성:** 본 논문은 인공염수 및 실제 해수로부터 용매추출 담수화 반응 시 용매의 종류, 온도 등과 같은 최적 반응인자를 도출하고 용매의 재이용 가능성 증명한 연구 결과임
  - **수행과제의 기여도:** 100%

(나) 학술발표 - 5 건

- Oh Kyung Choi, Minsup Kim, Art E. Cho, Young Chul Choi, Gyu Dong Kim, Dooil Kim, Jae Woo Lee, (2018) Interaction of water and salt with non-aqueous solvent in directional solvent desalination, World Congress on Advanced Civil, Environmental and Materials Research (ACEM2018), Songdo, Korea
- Zachary Hendren, Young Chul Choi, Gyu Dong Kim, (2018) Non-Aqueous Directional

Solvent Desalination, 14th Japan-America Frontiers of Engineering, Tsukuba, Japan

- 서준호, 최오경, Xin Zhao, 김두일, Dong dandan, 이재우. 2019. 비수용성 용매를 이용한 탈염 공정에서 교반강도의 영향, 대한상하수도학회·한국물환경학회 2019년 공동학술발표회, 2019년 3월 21~22일, 대구 엑스코(EXCO)
- Jun Ho Seo, Oh Kyung Choi, Jaeyoung Yoon, Dooil Kim, Gyeong Soo Kim, Gyu Dong Kim, Jae Woo Lee, (2019) Effect of Agitation Strength and Time on Solvent Extraction Desalination, CESE Conference, 11. 05. 2019, Kaoshiung, Taiwan
- Jae Woo Lee, Oh Kyung Choi, Jun Ho Seo, Jinwoo Cho (2020) Understanding Role of Non-aqueous Solvent for Water Extraction and Salt Rejection, 10th International Membrane Science and Technology Conference (IMSTEC), 2. 02~06. 2020, Sydney, Australia

**(2) 특허 성과**

(가) 국내 출원 및 등록 - 1 건

- 담수화 장치 및 그 방법
  - 등록번호: 10-2064089 (출원번호: 10-2018-0120829)
  - 등록일: 2020년 01월 02일 (출원일: 2018년 10월 11일)
  - 출원인: 고려대학교 산학협력단, RTI International
  - 출원국: 대한민국

(나) 국내 출원 - 1 건

- 용매 추출법을 이용한 담수화 공정에서 용매와 염수를 분리하는 방법 및 장치
  - 출원번호: 10-2019-0132456
  - 출원일: 2019년 10월 23일
  - 출원인: 고려대학교 산학협력단
  - 출원국: 대한민국

(나) 해외 출원 - 1 건

- 용매이용 탈염장치 및 그 방법
  - 출원번호: PCT/KR2019/005394
  - 출원일: 2019년 05월 07일

- 출원인: 고려대학교 산학협력단, RTI International
- 출원국: PCT

### (3) 기술적 성과

- 본 연구 사업을 통해 개발된 용매추출기반 담수화 기술은 기존의 고온·고압 시스템이 배제된 공정으로 소형 플랜트뿐만 아니라, 대형 담수화 플랜트까지 다양하게 적용이 가능한 담수화 기술이다. 더욱이, 기존 해외의 연구팀으로부터 개발된 용매추출법의 최고 담수 회수율인 3%를 상회하는 결과를 확보하기 위하여 본 연구에서는 실험실 규모의 연속식 용매추출 반응조로부터 체류시간, 반응온도, 분리온도 등 다양한 운전 인자를 변수로 선정하여 최적화 실험을 수행하였음. 그 결과 본 연구에서 최적 용매로 선정된 DPA를 대상으로 체류시간 30분, 반응온도 15℃, 분리온도 80℃의 조건에서 0.5 M의 NaCl 인공해수를 원수로 사용하였을 때 최대 14%의 물 회수율 및 90% 이상의 염 제거 효율을 달성하는 성과를 달성하였으며, 실제 해수를 원수로 사용하였을 때는 반응온도 20℃ 조건에서 물 회수율 10% 이상, 염 제거율 90% 이상을 달성하여 경쟁력 있는 담수화 공정기술을 제안하였다.
- 본 연구 사업 기간 동안 주관 및 국제공동연구팀은 총 두 건의 SCI(E)급 및 한 건의 KCI급 학술 논문지에 관련 기술을 게재하였으며, 현재 두 건의 SCI(E)급 학술논문지에서 투고 및 심사 단계에 있다. 또한, 총 두 건의 국내 특허 출원이 완료되었으며, 이 중 한 건은 국내 특허 등록이 완료되고 나머지 한 건은 등록심사가 진행 중에 있다. 또한, 한 건은 PCT 출원을 완료하고 개별국가 특허 등록 예정이다.

### (4) 경제적 성과

- 본 연구 사업을 통해 개발된 용매추출기반 담수화 원천기술로 국내 및 해외의 담수화 시장으로 진출할 수 있는 경쟁력을 확보하였으며, 기존의 막 분리, 증발법 위주의 담수화 시장에서 새로운 개념의 담수화 기술로서 수출 가능성을 제고하는 성과를 달성하였다.

# 3. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

## 가. 목표

| 연차 | 연구 목표 | 주요연구내용 |
|---|---|---|
| 1차년도 | ■ 최적 용매 선정<br>- 용매 평가 기법 수립<br>- 기초 물성 조사 | ▪ 용매 추출 기작 및 용매 특성 문헌 조사<br>▪ 용매 선정을 위한 평가 기법 수립<br>▪ 용매 후보군 선정 (10~20개 내외) |
| 2차년도 | ■ 용매 반응특성 연구<br>- 기초 반응특성 조사<br>- 최적 반응조건 도출<br>■ 반연속식 공정 제작 | ▪ 용매 후보군 반응 특성 조사<br>▪ 반응 조건 최적화<br>▪ 최적 용매 선정<br>▪ 실험실규모 공정 설계 및 제작 |
| 3차년도 | ■ (반)연속식 공정 최적화<br>- 최적 운전 인자 도출<br>- 공정성능평가 | ▪ 운전 조건 최적화 (담수회수율, 염제거율)<br>▪ 반응 효율 최적화 (용매 회수율)<br>▪ 에너지 효율 평가<br>▪ 실용화 방안 도출 |

## 나. 목표 달성여부

### (1) 연구목표 및 달성 기준

| 연차 | 연구목표 | 목표 달성 기준 | 달성치 | 점수 |
|---|---|---|---|---|
| 1차 년도 | 용매 평가 기법 수립 | 용매 선정을 위한 screening protocol 수립 및 용매 후보군 (10 ~ 20개) 선정 | 100% | 10 |
| | 기초 물성 조사 | screening protocol로 선정된 용매 후보군의 기초 물성 조사 | 100% | 10 |
| 2차 년도 | 기초 반응특성 조사 | 선정된 용매들의 담수화 반응 특성 조사 | 100% | 10 |
| | 최적 반응조건 도출 | 선정된 용매들의 담수화 최적 반응조건 및 최대 담수화 효율 도출 | 100% | 10 |
| | (반)연속식 공정 제작 | 최적 용매를 대상으로 실험실 규모 (반)연속식 용매 추출기반 담수화 공정 제작 및 시운전 | 100% | 20 |
| 3차 년도 | (반)연속식 공정 운전인자 도출 | 물 회수율 5% 이상 염 제거율 90% 이상 달성 가능한 최적 운전인자 도출 | 100% | 20 |
| | 공정 성능 평가 | 최적 운전인자를 기준으로 실험실 규모 (반)연속식 공정의 에너지 효율 평가 | 100% | 20 |
| | | | | 100 |

## (2) 연구목표 세부 추진 내용

| 1차년도 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 일련번호 | 연구내용 | 추진 일정 | | | | | | | | | | | | 연구개발비 (단위: 천원) | 연구개발비 사용비율 (%) | 책임자 (소속기관) |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | | | |
| 1 | 계획수립 및 자료조사 | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | 3,500 | 23.3 | 고려대 |
| 2 | 자료조사 | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | 4,000 | 23.6 | RTI |
| 3 | 설계 인자 확보 | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | 3,500 | 23.3 | 고려대 |
| 4 | 용매 후보군 선정 | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | 4,000 | 23.6 | RTI |
| 합계 | | | | | | | | | | | | | | 15,000 | 100 | |
| 2차년도 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 공정 설계 및 제작 | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | 7,000 | 35 | 고려대 |
| 2 | 시운전 | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | 3,000 | 15 | 고려대 |
| 3 | 용매선정기술 확보 | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | 2,000 | 10 | RTI |
| 4 | 기초 반응 조사 | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | 6,000 | 30 | RTI |
| 5 | 최적 용매 선정 | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | 2,000 | 10 | RTI |
| 합계 | | | | | | | | | | | | | | 20,000 | 100 | |
| 3차년도 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 공정 최적화 | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | 5,000 | 25 | 고려대 |
| 2 | 특허 출원/등록 | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | 5,000 | 25 | 고려대 |
| 3 | 기술 종합 검토 | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | 5,000 | 25 | RTI |
| 4 | 특허 출원/등록 | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | 5,000 | 25 | RTI |
| 합계 | | | | | | | | | | | | | | 20,000 | 100 | |

## 다. 목표 미달성 시 원인(사유) 및 차후대책(후속연구의 필요성 등)

- 해당없음

# 4. 연구개발성과의 활용 계획 등

## 가. 연구개발성과의 활용방안

### (1) 기술개발 성숙도

| 구분 | | (1)차년도 | (2)차년도 | (3)차년도 | 단계별 설명 |
|---|---|---|---|---|---|
| 기초연구 단계 | TRL 1 | ■ | □ | □ | TRL 1 이론적 연구단계 |
| | TRL 2 | ■ | ■ | □ | TRL 2 기술적 개념정립 단계 |
| 실험 단계 | TRL 3 | □ | ■ | ■ | TRL 3 실험적 증명 단계 |
| | TRL 4 | □ | □ | ■ | TRL 4 실험실 성능평가 단계 |
| 시작품 단계 | TRL 5 | □ | □ | □ | TRL 5 유사환경 시험 단계 |
| | TRL 6 | □ | □ | □ | TRL 6 유사환경 기술시범 단계 |
| 실용화 단계 | TRL 7 | □ | □ | □ | TRL 7 실제환경 시작품 데모 단계 |
| | TRL 8 | □ | □ | □ | TRL 8 시제품 설치 및 성능시험 단계 |
| 사업화 단계 | TRL 9 | □ | □ | □ | TRL 9 현장적용/사업화 단계 |

### (2) 연구개발성과 활용방안

- 본 연구에서 개발된 담수화 기술은 기존 기술과 이론적·기술적 차별성이 분명한 원천기술임. 본 연구 사업을 통해 개발된 담수화 공정은 실험실 규모에서 담수화 성능(물 회수율 및 염 제거율) 평가를 마친 기술이나, 향후 용매추출 담수화 기술이 상용화되기 위해서는 유사 및 실제 환경에서 동일한 성능을 발휘하기 위한 기술적 검증 및 보완이 필요함
- 본 연구에서 개발된 담수화 기술은 담수화 이외에도 발전소 및 산업폐수 처리기술로 활용이 가능함. 최근 엄격해진 수질기준으로 인하여 공장, 발전소 등에서는 발생하는 폐수의 무방류 시스템(Zero liquid discharge, ZLD)을 운영하여 발생 폐수를 처리, 순환하고 있음. 화학(Epoxy Resin, SAP, MMA 등), 섬유(Textile), 제지 공정 등에서 발생되는 폐수는 30,000 ~ 70,000 mg/L의 TDS를 함유하고 있으며, 발전소 폐수에는 1,000 ~ 5,000 mg/L의 TDS가 포함되어 있으며, 이를 처리하기 위한 탈염화 기술이 필수적으로 적용되고 있음
- 또한, 본 담수화 기술은 석유 및 가스 생산수의 처리기술로도 활용이 가능함. 석유 생산시설에서 Crude oil의 desalting 과정에서는 1 gal의 오일을 생산하기 위해 약 2.5

gal의 폐수가 발생하며 미국 내 석유 생산수의 일 발생량은 약 18,600,000 배럴에 달함. 쉐일가스 채굴과정에서 널리 사용되는 수압파쇄법은 한 개 관정당 약 2,200 ~ 9,200 $m^3$의 폐수를 발생시킴. 이러한 오일 생산수 및 쉐일가스 폐수는 평균 150,000 mg/L의 TDS를 함유하고 있음.

- 이에 따라, 본 연구진은 연구 종료 이후에도 용매추출 담수화 공정의 파일럿 규모 설비 제작 및 시험을 위해 국내(Techcross Water & Energy) 및 해외(Aramco, 사우디)의 유관 기업들과 기술이전 및 연구 협약을 시도하고 있음. 특히, 국내 기업의 경우 기존의 기술과 차별화된 새로운 담수화 기술에 대한 관심이 크며, 향후 수출기술로 활용하기 위해 기술이전에 대한 논의가 진행 중임.
- 해당 기업들은 해외의 오일이나 쉐일가스의 추출과정에서 발생하는 생산수, 오일함유 폐수 및 염분과 중금속을 다량 포함하고 있는 산업폐수 처리를 위하여 본 기술에 관심을 가지고 있어 파일럿 혹은 실증 규모 공정의 시험을 거쳐 향후 6년 이내로 시제품 개발 및 성능 시험을 목표로 본 연구개발 성과를 수출기술로써 활용할 수 있을 것으로 기대됨.




**그림 69.** 연구기술의 상용화 전략을 위한 장기화 플랜

## 나. 기대효과

- 본 연구에서 개발된 담수화 설비는 설비/운영비를 획기적으로 절감시킬 수 있는 기술로써 중동, 인도, 중국 및 남미 시장에 수출 가능
- 막분리 또는 증발 공정을 사용하는 유럽 및 일본의 다른 경쟁업체들이 보유하지 못한 선도기술을 확보하고 이를 국내 기업에 기술이전 함으로써 기업의 차별화된 경쟁력 제고
- 국제협력연구를 통해 구축된 기술의 국내 기업 이전 시 기업의 해외 진출에 유리
- 고농도의 염분 및 중금속 등 고농도 TDS를 함유하는 산업 폐수 처리 및 오염 지역의 해수의 담수화 등 그동안 기술적 난제로 여겨졌던 문제를 해결
- 세계 최초의 담수화 기술 개발을 통해 국가 위상 및 국내 연구인력 활용도(해외 진출) 제고
- 국제공동연구를 통해 개발된 용매추출 해수 담수화 기술의 독자적인 핵심원천 기술을 건설, 수처리, 화학기업 등에 기술이전을 추진함. 연구 기간 종료 후에도 기술이전 기업과 함께 파일럿 규모로 3년 이상의 실용화 연구를 추진한 뒤 실규모 공정 적용기술 개발을 거쳐 상용화를 위한 국내외 해수 담수화 플랜트 건설 시장 진출을 시도함.

# 붙임. 참고문헌


1. 권영배, 권오윤, 이범재, 임성수, 이윤숙, 임헌성, 건조공정으로 제조된 팽창흑연의 유류 흡착 특성, 한국폐기물자원순환학회지, 2000, Vol.17 No.8, 1001-1008
2. 박소희, 역삼투막을 이용한 기수 담수화에서 fouling 저감을 위한 전처리 기술, 이화여자대학교 (석사학위논문), 2003.
3. Al-Karaghouli A., Kazmerski L.L. 2013, Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes. *Renewable and Sustainable energy Reviews* 24, 343-356
4. Alotaibi S., Ibrhim O.M., Luo S., Luo, T. Modeling of a continuous water desalination process using directional solvent extraction, *Desalination*, 2017, 420, 114-124.
5. Al-Qaraghuli A., Kazmerski L.L., Comparisions of technical and economic performance of the main desalination processes with and without renewable energy coupling, conference: *proceedings of the World Renewable Energy Forum*, 13-17 May 2012, Denver, Colorado, US.
6. Bajpayee A., Luo T., Muto A., Chen G. Very low temperature membrane-free desalination by directional solvent extraction, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 1672-1675.
7. Blair E.A., Pennington N.J. Desalination process. US, Patent 1994, US5354835
8. Davison R., Smith W., Hood D. Structure and amine-water solubility in desalination by solvent extraction, *Journal of Chemical Engineering Data*, 1960, 5(4), 420-423.
9. Fravel H., Henthorne L., Keitz F., Lienhard J., Pankratz T., Bandwidth study on energy use and potential energy savings opportunities in US seawater desalination systems, DOE-EERE.
10. Hrubesh L.W, Coronado P.R, Satcher Jr J.H, Solvent removal from water with hydrophobic aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285(1-3), 328-332
11. Okiel K., El-Sayed M., Mohamed Y., Treatment of oil - water emulsions by adsorptiononto activated carbon, bentonite and deposited carbon, *Egyptian Petroleum Research Institute*, 2011, 20, 9-15
12. Sohaimi K.S.A., Nhadi N., Mat H., Inuwa I.M., Wong S., Synthesis, characterization and application of textile sludge biocharsfor oil removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 1415-1422

13. Li, J., Zhao, Z., Li, D., Tang, X., Feng, H., Qi, W., & Wang, Q., Multifunctional walnut shell layer used for oil/water mixtures separation and dyes adsorption. *Applied Surface Science*, 2017, 419, 869-874.
14. Luo T., Bajpayee A., Chen G., 2011. Directional solvent for membrane-free water desalination- A molecular lever study. *Journal of Applied Physics* 110, 054905
15. McCann N., Phan D., Wang X., Conway W., Burns R., Attalla M., Puxty G., Maeder M. 2009, Kinetics and mechanism of carbamate formation from CO2(aq), carbonate species, and monoethanolamine in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*
16. Ng K.C., Shahzad M.W. Sustainable desalination using ocean thermocline energy, *Renewable and Sustainable Energy Review.* 82, 240-246.
17. Rish D., Luo S., Kurtz B, Luo T. 2014, Exceptional ion rejection ability of directional solvent for non-membrane desalination. Applied Physics Letter 104, 024102
18. Sanap D.B., Jadam K.D. Marayan M., Kasthurirangan S., Nemade P.R., Dalvi V.H. Analysis of saline water desalination by directed solvent extraction using octanoic acid, *Desalination*, 2015, 352, 150-162.
19. Srinivasan, A. & Viraraghavan, T., Removal of oil by walnut shell media. *Bioresource technology*, 2008, 99(17), 8217-8220.
20. Stephenson R., Mutual solubility of water aliphatic amines, *Journal of Chemical Engineering Data*, 1993, 38, 625-629.
21. Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut Husk, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154, 337-346.
22. Thanapalan K., Dua V. Using low-grade heat for solvent extraction based efficient water desalination, *Computer Aided Chemical Engneering*, 2011, 29, 1703-1707.
23. T. Luo, A. Bajpayee, and G. Chen. Directional solvent for membrane-free water desalination-A molecular level study, *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(5): 054905
24. Rajakovic-Ognjanovic V., AleksicLj. Rajakovic G. Governing factors for motor oil removal fromwater with different sorption materia, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154, 588-563

## 주 의

1. 이 보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진 사업의 연구보고서입니다.

2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.

3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.