

용매추출 탈염 기법을 통한 공업 폐수 무방류 처리

Zero Liquid Discharge (ZLD) Treatment of Industrial Wastewaters with Solvent Extraction Desalination

폐수의 효율적 처리를 통한 물 재활용성 증대는 최근 급증하는 공업용수 수요 및 폐수처리의 환경·경제적 악영향과 맞물려 그 관심이 커지고 있다(Davenport et al., 2018). 물 재활용 관점에서 공업폐수는 단순 폐기의 대상이 아닌 부가적인 가치 창출을 가능케 하는 가치 있는 재원으로 여겨지고 있다. 산업 공정의 부산물로 생산되는 공업폐수는 다양한 화학 오염물들을 포함하고 있어 전통적인 수처리 기법으로는 정화가 쉽지 않다. 특히 반도체 공정, 세일가스 채굴과정 등에서 생성되는 폐수 중에 다량으로 포함되어 있는 용존성 이온 물질은 생물학적 처리가 불가능하여 대부분 물리·화학적 방법을 이용한 탈염화 과정을 거치게 되는데, 이러한 방법은 많은 양의 화학물질 사용을 필요로 할 뿐 아니라, 처리 후 막대한 부피의 슬러지를 유발하는 문제점을 지니고 있다.

고염도 공업폐수의 탈염을 위한 다른 기법으로 증발법과 막 분리 공정 등이 적용되고 있다. 하지만 증발법은 기체로의 상변화를 통한 분리 기작을 기반으로 하기 때문에 높은 열에너지 소요의 한계가 있으며, 막 분리 공정은 이온성 오염물질들이 유발하는 삼투압을 극복하기 위한 높은 요구 압력으로 인하여 공정

적용의 한계성 및 막대한 전기에너지 소요 문제로 폐수처리의 효율적 적용이 어려운 실정이다.

용매추출 탈염화 기술은 온도에 따라 가변적인 물 용해도를 가지는 특수한 용매를 이용하여 염수로부터 순수한 물을 분리하는 기술로서, 1960년대 아민 계열의 용매를 사용하여 그 가능성이 처음 보고되었다(Davidson et al., 1960). Directional solvent extraction (Bajpayee et al., 2011), Temperature swing solvent extraction (Boo et al., 2019), Solvent-driven water extraction (McNally et al., 2020), Solvent extraction desalination (Choi et al., 2021) 등으로 명명된 용매추출 기반 탈염 기술은 주전력과 고압 운전의 요구가 없는 저열 에너지(Low-grade thermal energy) 기반의 탈염 기술로 특히 고염 농축수 처리에 효율적이다. 초기 용매추출 탈염화 연구에서는 현상적인 실험 결과로만 그 가능성이 증명되었을 뿐 용매가 염수로부터 염 이온을 배제하고 순수한 물 분자를 선택적으로 흡수하는 메커니즘에 대한 규명이 명확하게 이루어지지 못했다. 또한 1960년대 폴리아마이드(Polyamide) 계열 비대칭 역삼투막 개발로 해수 담수화 상용화 관련 기술이 막 분리 공정에

집중되어 상대적으로 용매추출 기반 탈염 공정은 큰 관심을 받지 못하였다.

최근 들어 지표수 자원 고갈과 수계환경 오염의 문제의식이 커짐에 따라 무방류 폐수처리 시스템(Zero liquid discharge system)에 대한 전 세계적인 관심이 증대하고 있다(Tong et al., 2016). 심화되는 방류수 처리 규정 및 폐수처리 관련 비용 증가, 그리고 지표수의 환경·경제적 중요성 증대 등의 현상과 더불어 폐수 무방류 처리 시스템 적용의 필요성이 산업 전반으로 확산되고 있다. 전 세계적으로 무방류 처리 시스템은 약 1~2억 달러 정도의 시장을 형성하고 있으며, 관련 기술 및 수요는 빠르게 성장하는 추세이다.

현재까지 폐수 무방류 처리 시스템은 유입수 농축과 농축수 고형화 공정을 모두 열에너지를 기반으로 하는 증류법에 의존하여 운영되고 있다. 증발 후 응결로 얻어진 증류 처리수는 재사용되고, 탈수된 고형 슬러지는 매립시키거나 가치 있는 염부산물 습득에 이용된다. 증류법에 배타적으로 의존하는 기존 폐수 무방류 처리 시스템은 소규모로 운영되고 있지만 높은 운영 및 설치 비용 때문에 그 적용이 제한적이다.

앞서 서술한 바와 같이 현재 폐수 무방류 시스템 달성을 위한 탈염 공정은 높은 에너지가 소모가 요구되는 증발법이나 처리 가능한 염농도 제한성이 있는 막 분리 공정 등이 적용되고 있으나 그 기술적 한계와 문제점이 명확하다. 본 이슈레터에서는 기존 탈염 기술의 한계를 극복하고, 높은 염 농도를 가지는 공업 폐수의 무방류 처리를 위한 대체 수단으로 용매추출 공정의 가능성을 제시하고자 한다. 이를 위하여 용매추출 기반 탈염 기법의 기본 원리를 시작으로 공정의 핵심이 되는 온도 반응형 용매 후보군을 소개하고, 현재까지 발표된 탈염 공정 성능 및 에너지 소요량 분석을 통하여 기술의 폐수 무방류 시스템에서 적용성 및 실행 가능성을 논의하고자 한다.

용매추출 기반 탈염 공정 원리

용매추출 기반 탈염 공정은 물보다 낮은 극성(Low-polarity)

을 가져 완전 혼화되지 않으면서 온도에 따른 급격한 극성 변화를 일으키는 용매를 기술의 핵심으로 한다. 일반적으로 저온에서 높은 물 용해성을 보이고 반대로 고온에서는 비교적 낮은 극성으로 용해성이 감소하는 특성을 가진 온도 민감성 용매가 활용된다.

추출용매는 보통 소수성 분자구조를 기반으로 친수성 기능기(Hydrophilic moiety)를 포함하는 화학적 구조로 되어 있다. 현재까지 가장 활발하게 연구된 용매 후보군 중 하나인 아민을 예로 기작을 설명하면, 낮은 온도에서 N 원자의 비공유 전자쌍이 아민 분자의 극성의 띄게 하며, 이를 통해 물 분자와 수소 결합을 가능케 한다. 더불어, 아민 분자의 소수성 알킬(Alkyl) 그룹은 비공유 전자쌍의 비대칭 효과를 증진시켜 물 분자와의 결합성을 높인다. 이와 반대로 고온에서 알킬 그룹의 자유회전(Free rotation) 현상으로 인해 물 분자와 N 원자 간의 수소 결합의 구조적 간섭효과(Steric hindrance)가 일어나 물과 용매 간의 용해도가 감소하게 된다. 높은 온도에서 N 원자의 극성 또한 감소하는 것으로 알려져 있다. 이러한 열역학적 현상으로 인해 고온에서 아민 분자에 수소 결합하는 물 분자의 숫자는 감소하며, 그에 따라 용매의 물 용해성이 낮아지게 된다.

공정에 적용되는 저극성(Low-polarity) 용매는 이온성 물질에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 물 분자만 선택적으로 흡수/용해하게 되며 이온성 물질은 용매상(Solvent phase)으로 이동하지 못하게 됨으로써 염의 분리가 이루어진다.

온도 민감성 물 용해도 변화 특성을 보이는 용매를 활용한 탈염 공정 모식도는 그림 1과 같다. 먼저 (I) 폐수와 용매를 낮은 온도(T_L)에서 교반하여 용매로 하여금 물을 흡수하도록 한다. 이때 폐수(물)와 용매 간의 극성차이 때문에 두 액체는 완전히 섞이지 않으며 이중 액체상(Biphasic)을 형성하게 된다. (II) 용매추출 이후 형성된 농축수(Dewatered concentrate or raffinate)와 물을 함유한 용매(Water-laden solvent)는 물리적으로 분리한다. (III) 물리적으로 분리된 물을 함유한 용매에 $\Delta T = 20 \sim 60^\circ\text{C}$ 정도의 열을 가하여 용매의 물 용해도가 감소하게 되고, 상분리된 처리수를 얻는다. (IV) 용매의 온도를 다시 낮춤으로써 용매추출 순환 공정이 이루어진다.

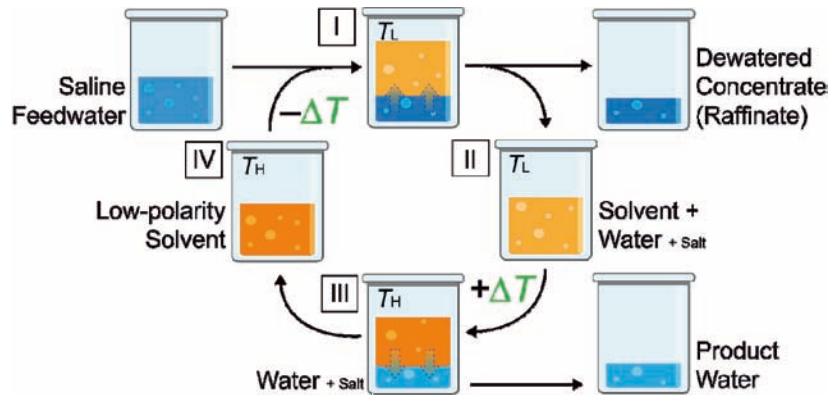
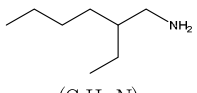
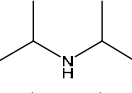
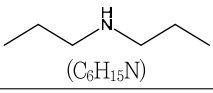
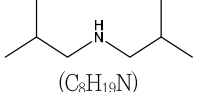
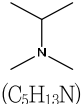
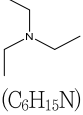


그림 1. 용매추출 기반 탈염 기법 매커니즘 개념도

[자세히보기](#)

표 1. 용매추출 기반 탈염 공정에 적용 가능한 아민 종류 및 주요 특성

아민 종류	화학구조	분류	분자량 (g/mol)	유전율 (Dielectric Constant)	산해리상수 (Pka)	용해도 (g/L) at (°C)
2-Ethylhexylamine (EHA)	 (C ₈ H ₁₉ N)	Primary 8C	129.24	NA	10.41	12.5 20°C
Diisopropylamine (DIPA)	 (C ₆ H ₁₅ N)	Secondary 6C	101.19	3.04	11.05	100 20°C
Dipropylamine (DPA)	 (C ₆ H ₁₅ N)	Secondary 6C	101.19	2.90	11.00	35.1 25°C
Diisobutylamine (DIBA)	 (C ₈ H ₁₉ N)	Secondary 8C	129.24	2.70	10.50	5 20°C
N-Methylcyclohexylamine (nMCHA)	 (C ₇ H ₁₅ N)	Secondary 8C	113.20	3.64	11.04	54 20°C
N-Ethylcyclohexylamine (ECHA)	 (C ₈ H ₁₇ N)	Secondary 8C	127.23	NA	11.15	24 20°C
N,N-Dimethylisopropylamine (DMIPA)	 (C ₅ H ₁₃ N)	Tertiary 5C	87.17	NA	10.30	100 25°C
Triethylamine (TEA)	 (C ₆ H ₁₅ N)	Tertiary 6C	101.19	2.42	10.65	46 20°C
N,N-Dimethylcyclohexylamine (DMCHA)	 (C ₈ H ₁₇ N)	Tertiary 8C	127.23	2.86	10.16	13.4 20°C

공정적용이 가능한 용매 후보군

아민(Amine) 계열의 유기용매

아민(Amine) 계열의 유기용매는 1960년대 용매추출 기반 탈염 기법이 처음 고안되었을 당시 Davison과 Hood에 의해 제안된 용매 후보군이다. 아민 분자 중심의 비공유 전자쌍을 지닌 N 원자의 극성이 온도에 따라 변화하며 물과의 용해도가 달라진다. 1차(Primary), 2차(Secondary), 3차(Tertiary) 등 여러 종류의 아민이 용매추출 탈염 공정에 적용될 수 있으며, 주로 5~8 개 정도의 탄소 사슬(C_5 ~ C_8)을 가지며 약 90~130 Da 정도의 분자량을 가진 아민이 용매추출 탈염 공정 적용에 적합한 것으로 알려져 있다. 분자구조를 포함하는 아민의 여러 물리·화학적 특성이 탈염 공정 성능을 결정하는데 이에 관련한 체계적인 연구는 아직 부족한 상황이다.

카르복실(Carboxyl, $C=O$) 그룹을 포함하는 지방산

$C=O$ 와 $O-H$ 기능기를 포함하는 카르복실 그룹은 대표적 친수성 작용기로 알려져 있다. 이러한 카르복실 작용기를 포함하는 지방산 중 하나인 Decanoic acid는 34℃에서 약 3.8 wt%, 80℃에서는 약 5.9 wt%의 물을 용해시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 고온에서 약 1.5배 높은 용해도를 가지고 있기 때문에, 앞서 소개된 아민 계열의 용매와는 반대로 고온에서 물을 흡수하고 저온에서 물을 방출하는 형태로 담수 공정이 이루어진다. Luo et al. (2011)은 Decanoic acid를 적용하여 고농도 농축수로부터 담수를 회수하는 연구를 수행한 바 있다. 이 연구에서 수행된 분자 역학 시뮬레이션(Molecular Dynamic Simulation)은 물과 Decanoic acid가 혼합될 때 물 분자의 일부가 수소 결합을 통해 Decanoic acid 층으로 이동하는 것을 보여주었다. 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.

극성 비양자성(Polar aprotic) 용매

Dimethyl ether (DME, CH_3OCH_3)는 극성 비양자성 용매로 최근 MIT Lienhard 그룹에서 용매추출 탈염 공정에서의 적용이 시도되었으며, 열역학적 모델링과 핵자기공명(Nuclear magnetic resonance, NMR) 측정 등을 통하여 탈염 공정적용 가능성이 증명되었다(McNally et al., 2020). 이 극성 비양자성 용매는 OH^- 혹은 $N-H$ 결합이 없기 때문에 물 분자와 수소 결합을 할 수 있는 능력이 없지만 71 g/L 정도의 물 용해도를 갖는다. 수소 결합을 만들지 않기 때문에 끓는점이나 녹는점은 낮지만, 독성은 그만큼 높지 않다. 비교적 낮은 극성(Dielectric constant <5.0)으로 염(Salt)의 용해 능력은 없다. 강한 휘발성(Vapor pressure = 5.9 bar)으로 인해 추출과정 이후 분리가 용이한 반면, 낮은 끓는점(269 K at 1.0 bar)으로 인해 농축수 혹은 처리수 내에서 손실률은 크지 않은 장점이 있다(Deshmukh et al., 2022).

이온성 액체(Ionic liquid)

상온~100℃ 온도 범위 내에서 액체상으로 존재하는 이온성 유기 용매는 유기물질 및 전이금속 제거, 이산화탄소 포집, 담수화 등 여러 분리 목적의 공정에 활용되어 왔다. 이용 목적 및 성능 목표에 적합한 구조적 설계 및 변형이 가능할 뿐 아니라 낮은 휘발성을 가지고 있어 용매추출 탈염 공정에 효율적 적용이 가능하다. 고리 방향족 화합물(heteroaromatic)을 적절히 기능화시킴으로써 이온성 액체가 친수성과 소수성의 사이의 적당한 균형을 이루게 하여 온도 변화에 따른 물과의 용해도를 조절할 수 있다. Guo et al. (2021)은 N 기반 이종 고리화합물(N-heterocyclic) 합성을 통해 제조된 이온성 액체를 용매추출 담수 공정에 적용하였다. 설펜 음이온(Sulfonate anion), 이미다졸(1-ethyl-3-methylimidazolium), 이미드(Imide) 음이온 등을 기반으로 하는 이온성 유기용매를 직접 합성하였으며, 실험 및 분자 동역학적 모델링(molecular dynamic simulation) 기법을 통하여 온도에 따라 변화하는 물과의 용해도를 평가하고 작동 매커니즘을 규명하였다.

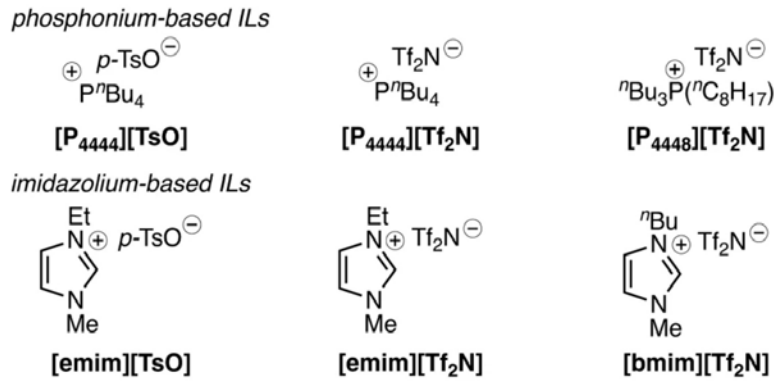


그림 2. 용매추출 기반 탈염 공정에 이용된 이온성 용매(Guo et al., 2021)

[자세히보기](#)

용매추출 탈염화 공정 성능

용매추출 탈염화 연속공정은 Choi et al. (2021)과 Alotaibi et al. (2017) 등에 의해 제안된 바 있으며, 공통적으로 ① 추출용매와 원수의 혼합 ② 물을 흡수한 추출용매와 염 농축수(Brine)의 상분리 ③ 온도변화를 이용하여 추출용매로부터 물을 분리하는 단계로 구분되고 있다. 여기서 공정에 선택된 용매의 종류에 따라서 추출용매를 가열하는 단계가 달라질 수 있다. 예를 들어 저온에서 물을 흡수하는 특성을 가진 아민(Amine) 계열 용매는 ②번 단계 이후에 분리된 추출용매를 60~80℃로 가열하여 추출용매 내의 물을 분리할 수 있으며, 고온에서 물을

흡수하는 특성을 가진 카르복실 지방산 용매는 ①번 단계에서 추출용매와 원수의 혼합액을 60~80℃로 가열한 후 실온으로 냉각시켜 추출용매 내의 물을 분리하는 공정으로 구성된다. 용매추출 탈염화 공정의 효율성은 처리수의 생산성, 염 제거율, 그리고 처리수 내 잔류용매 농도(용매 손실도), 에너지 소요의 성능지표로 평가할 수 있다.

처리수 생산성

처리수의 생산성은 공정으로 주입되는 원수로부터 생산 가능한 담수의 비율로 용매추출 탈염화 공정의 효율을 결정하는 가장 중요한 지표이다. 탈염 공정에 사용되는 추출용매의 물 용해

표 2. 용매추출 공정적용온도 범위에 따른 처리수 생산량

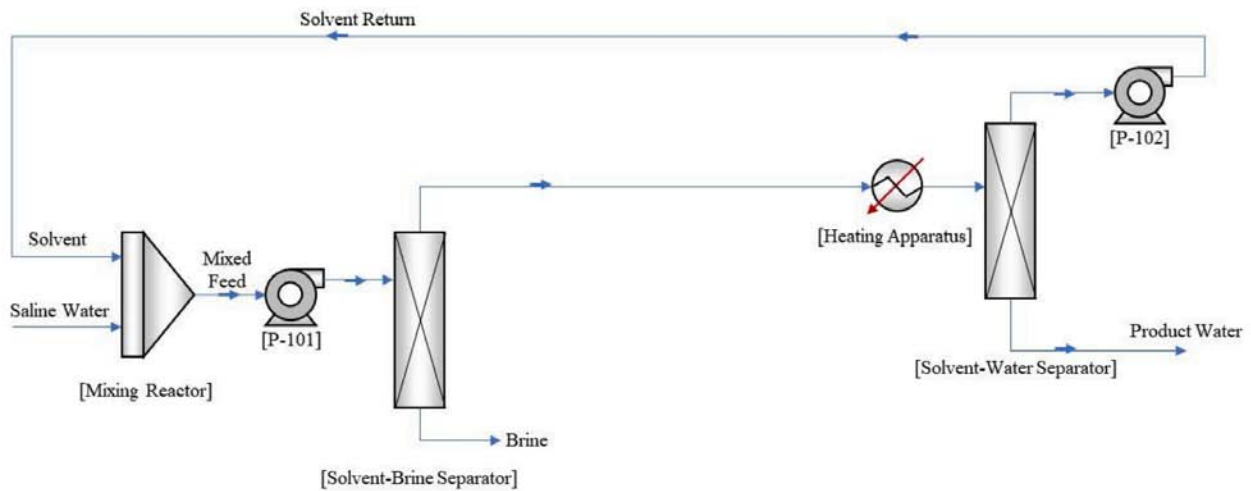
용매	적용온도범위 (℃)	물 용해도 (w/w%)	처리수 생산효율 (%)		참고문헌
			증류수	염수	
Decanoic acid	80 → 34	3.8 → 5.9	2.1	1.3	Sanap et al., 2015
Octanoic acid	60 → 26	2.7 → 5.3	2.6	1.6	Bajpayee, 2012
N-Methylbutyl amine	43 → 90	69.1 → 32.7	—	—	Davison et al., 1960
Diethylmethylanine	54 → 64	38.3 → 25.4	7.0	—	Stephenson, 1993
N-Ethylpropylanine	49 → 70	52.4 → 25.3	—	—	Stephenson, 1993
Diisopropylanine	15 → 68	7.0 → 21.5	—	14.5	Boo et al., 2019
N-ethylcyclohexylanine	15 → 68	6.7 → 15.2	—	8.5	Boo et al., 2019
N,N-dimethylcyclohexylanine	15 → 68	3.4 → 15.0	—	11.6	Boo et al., 2019
Dipropylanine	25 → 80	22.3 → 12.2	—	10.1	Choi et al., 2021
Dibutylanine	25 → 80	15.7 → 11.9	—	3.8	Choi et al., 2021
Ethylhexylanine	25 → 80	25.7 → 14.8	—	10.9	Choi et al., 2021
Heptylanine	25 → 80	50.7 → 21.1	—	29.6	Choi et al., 2021

도는 온도에 따라 급격하게 변화하며, 이때의 용해도 차이만큼 처리수의 생산효율이 결정된다. 추출용매 고유의 물 용해도는 용매가 가지고 있는 친수성 작용기인 카르복실 그룹($C=O$ 와 $O-H$) 또는 아미노 그룹($N-H$)의 종류뿐만 아니라, 작용기에 연결된 탄소 사슬의 길이 및 아미노 그룹의 위치에 따라 결정되는 아민의 구조적 차이(1차, 2차 및 3차 아민)에 따라 달라질 수 있다. Sanap et al. (2015)과 Bajpayee (2012)의 연구에서 카르복실 그룹을 포함하는 지방산 용매의 처리수 생산효율은 약 1.3~1.6%로 규명되었으며, Boo et al. (2019)와 Choi et al. (2021)의

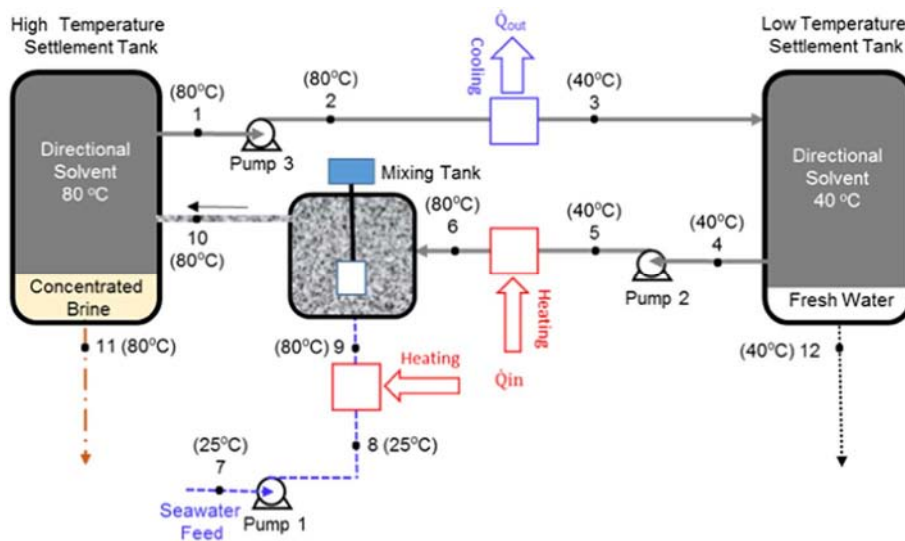
연구에서 사용된 아민 계열의 용매들은 3.8~29.6%의 범위로 매우 우수한 처리수 생산효율을 달성할 수 있다.

염 제거율

염 제거율은 원수에 포함된 염 이온(Na^+ , Cl^-)의 농도 대비 처리수에 잔류하는 염 이온의 농도 차이의 비율로 용매추출 기반 탈염 공정에서 처리수 생산효율과 함께 탈염 성능을 평가하는 가장 중요한 지표 중 하나이다. 추출용매가 탈염 공정에서 염 이온을 제거하는 기작에 대한 체계적인 연구는 아직 부족한



(a)



(b)

자세히보기

그림 3. 용매추출 기반 탈염 연속공정 개념도: (a) 아민 계열 용매 적용 공정(Choi et al., 2021), (b) 카르복실 지방산 계열 용매 적용 공정(Alotaibi et al., 2017)

상황이지만, Luo et al. (2011), Choi et al. (2019), Kim et al. (2020) 등의 연구에서 수행한 분자 역학 시뮬레이션 (Molecular Dynamics simulation)의 결과에서는 용매에 포함된 친수성 작용기가 원수 내의 물 분자와 수소 결합하게 됨에 따라 상대적으로 결합력이 약한 염 이온은 원수 층에 잔류함으로써 염 이온을 배제하고 순수한 물을 분리하게 될 수 있는 것으로 설명하고 있다. 기존 연구에서 증명된 대부분의 추출용매들은 90% 이상의 높은 염 제거율을 나타내고 있지만, 예외적으로 1차(Primary) 아민 용매들은 25~30%의 높은 처리수 생산효율 대비 20~30%의 낮은 염 제거효율 특성을 보이고 있다. Choi et al. (2019)은 분자 역학 시뮬레이션을 이용하여 1차 아민의 구조적 특징으로 인하여 물과 혼합 시 격자 형태의 구조물을 형성하게 되는 것을 발견하였으며, 이러한 마이셀(micelle) 구조물로 인하여 물과 염 이온은 수소 결합과 관계없이 용매 내부로 모두 흡수되는 현상을 규명하였다.

처리수내 잔류 용매 농도(용매 손실도)

용매추출 탈염화 공정에서 생산된 처리수에는 완전히 분리되지 못하고 처리수 내에 잔류된 추출용매가 일부 존재할 수 있다. 이러한 잔류용매는 처리수의 수질을 악화시킬 뿐만 아니라 용매의 재활용률을 감소시켜 처리 비용을 상승시키는 원인이 될 수 있다. 처리수 내 용매의 잔류성은 용매와 물 사이의 상호 용해도(Mutual solubility)에 의해 결정되며, 용해도의 특징은 분자량과 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 C_4 이하의 모든 아민

은 아민의 끓는점까지 모든 비율로 물과 혼합될 수 있다. 반면, $C_8 \sim C_{12}$ 사이의 아민은 물에서 매우 낮은 용해도를 가지지만, 아민에서 물의 용해도가 높게 유지될 수 있다. Stephenson (1993)은 약 20여 종의 아민을 대상으로 상호 용해도를 조사하였다. 예를 들어, Diethylmethylaniline은 60°C 에서 23.6%의 물 용해도를 가지며, 동시에 물에서 9.2%의 상호 용해도를 가질 수 있다. Dipropylamine은 60°C 에서 9.87%의 물 용해도를 가지지만, 동시에 물에서 약 1.64%의 상호 용해도를 가진다. Hexylamine은 60°C 에서 47.3%의 물 용해도를 가지며, 동시에 물에서 약 0.9%의 상호 용해도를 가질 수 있다. 즉, 상호 용해도가 높은 용매일수록 처리수 내의 잔류 용매 농도는 증가하게 된다. 처리수의 수질 향상을 위하여 잔류용매는 반드시 제거되어야 하지만, 아직 이와 관련된 체계적인 연구는 수행된 바 없다. 다만, 활성탄 등을 이용한 흡착 제거, 아세트산 등과 같이 분자량이 비교적 큰 산을 이용한 중화처리 후 UF 막 분리 제거와 같은 후처리 공정이 제안될 수 있다.

에너지 소요

용매추출 탈염화 공정은 물과 특정 용매 간의 혼합/분리 반응 특성을 이용하기 때문에 기존의 공정과 달리 염수를 수증기로 상변화시키기 위한 에너지(수증기화 시 필요 잠열 565 kJ/m^3)가 필요 없으므로 운전 과정에서 소모되는 에너지와 비용을 대폭 절감할 수 있다. 또한 역삼투압방식과 비교하여 상압 조건에서 적용이 가능하여 압력손실이 거의 없는 장점이 있어 복잡하

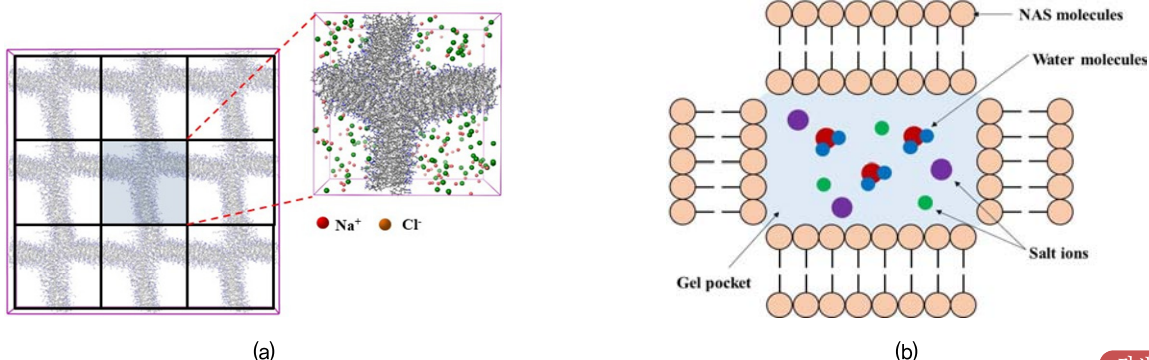


그림 4. 1차(Primary) 아민 용매와 물의 혼합 시 생성되는 격자 형태의 구조물 (a) 및 격자 내부로 흡수되는 염수의 개념도 (b) (Choi et al., 2019)

자세히보기

지 않은 공정구조를 갖출 수 있다. GE에서 2016년 발표한 해수 담수화 기술 현황 보고서에서는 용매추출 탈염화 공정의 에너지 효율을 1 kWh/m^3 이하로 예측한 바 있다. 현재 상용화되어 있는 증발법 기반 탈염화 공정의 에너지 소모량은 약 $14.15 \sim 27.25 \text{ kWh/m}^3$ 로 추산되며, 이 중 대부분이 물을 증발시키는 데 필요한 열에너지가 차지하고 있다. 역삼투막을 사용하는 RO 공정의 에너지 소모량은 $1.6 \sim 6 \text{ kWh/m}^3$ 로 추산되어 증발법 기반 공정보다 에너지 소모량이 현저하게 감소하였지만, 고압 유지를 위한 압력 펌프의 전기에너지 소모 및 설비 유지비용은 여전히 높은 비중을 차지하고 있다. Choi et al. (2021)은 용매추출 기반 탈염 연속공정의 에너지 소모량을 약 $5.0 \sim 6.9 \text{ kWh/m}^3$ 로 추산하여 기존 증발법 공정보다 현저하게 낮고, 역삼투압 공정과 유사한 에너지 소모량으로 탈염화를 달성할 수 있을 것으로 기대하였다.

용매추출 탈염 공정을 통한 공업 폐수 무방류 처리

고염 농축 폐수는 세일가스 추출 공정, 열전기 에너지 발전소, 화석연료 기반 화학공장 등 여러 산업 공정에서 발생된다.

또한 기수(Brackish water) 및 염수(Seawater)의 담수화, 매립지 침출수 처리 등의 수처리 과정에서도 다량의 고염 농축수가 발생한다. 이러한 고염 농축 폐수의 무방류 처리는 기술적으로도 에너지 소비 측면에서도 효율적 달성이 쉽지 않은 도전적인 과제이다.

전통적인 폐수 무방류 처리 시스템은 그림 5에 나타낸 것과 같이 전처리(Pretreatment) 후 증류법에 기반하는 농축기(Brine concentrator)와 결정장치(Brine crystallizer)를 거치는 3단계의 구성으로 운영된다. 전처리, 농축, 결정화 단계에서 각각 $3 \sim 5$, $30 \sim 50$, 100 kWh/m^3 정도의 에너지가 소요되는 것으로 보고되고 있다(Tong et al., 2016). 이는 가장 최신식의 대규모 역삼투 담수화 공정이 약 $3 \sim 4 \text{ kWh/m}^3$ 정도의 에너지를 소비하는 것과 비교할 때 폐수 무방류 시스템이 약 50배 정도의 더 높은 에너지를 필요로 하는 매우 에너지 집약적인 공정임을 보여준다. 따라서 더 넓은 범위의 산업 전반에 폐수 무방류 시스템의 적용을 위해 증발법을 대체할 수 있는 에너지 효율적인 탈염 공정의 개발이 필수적이다.

최근 Boo et al., (2020)의 연구는 용매추출 공정이 고염 농축수의 단순한 담수화를 넘어 염의 고형화를 통한 무방류 처리

표 3. 기존 탈염 기술과 용매추출 기반 탈염 기술의 에너지 소요 비교

탈염공정	에너지 종류		총에너지 소요 (kWh/m^3)	참조문헌
	열에너지 (kWh/m^3)	전기에너지 (kWh/m^3)		
다중효용 증발법 (Multi-effect distillation)	15.83~23.5	2.5~5.0	19.58~27.25	Sommariva et al., 1997; Hamed et al., 2001; Darwish, 2015
다단 플래시 증발법 (Multi-stage-flash distillation)	12.2~19.1	2.0~2.5	14.15~21.35	Semiat, 2008
기계식 증기 압축법 (Mechanical vapor compression)	N/A	7~12	7~12	Hernandez-Gaona and Hernandez, 2004
기계식 증기 압축법 (Thermal vapor compression)	14.5	1.6~1.8	16.26	ARMINES, 1996
해수역삼투법 (Seawater reverse osmosis)	N/A	4~6	4~6	Avlonitis et al., 2003; Lachish, 2007
기수역삼투법 (Brackish water reverse osmosis)	N/A	1.5~2.5	1.5~2.5	Semiat, 2008
용매추출기반 탈염법 (Solvent extraction desalination)	3.51~4.80	1.52~2.09	5.0~6.9	Choi et al., 2021

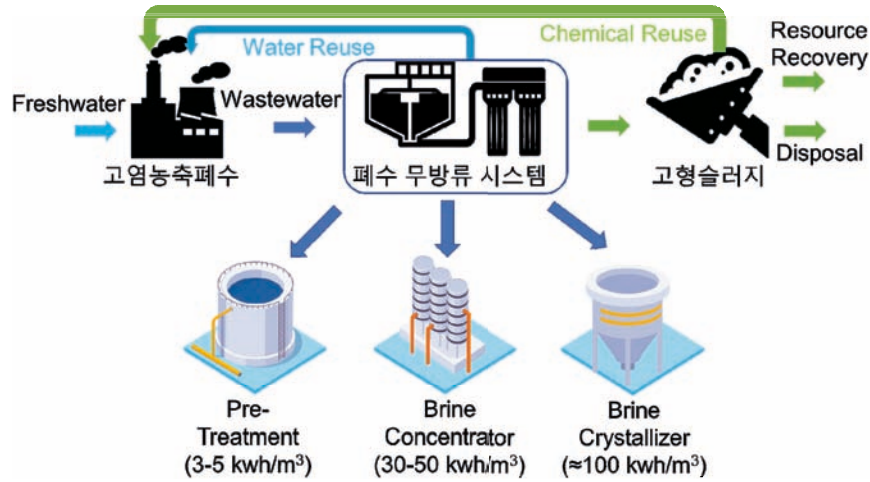


그림 5. 폐수 무방류 시스템 구성 및 에너지 소요 [자세히보기](#)

가 가능함을 증명하였다. 용매추출 공정 기반 고염 폐수 무방류 처리의 핵심은 공정에 적용되는 유입수와 용매의 상대적 비율 조절에 있다. 즉 상대적으로 적은 양의 고염 폐수를 다량의 용매에 적용함으로써 폐수 내 물을 완전히 흡수하여 염을 고형화하는 것이다. 그림 6.에 제시된 바와 같이 상대적으로 적은 양의 고염 폐수 적용 시($\phi \leq 15.2$) 염의 고형화가 이루어지는 것을 볼 수 있다. 반면 유입수의 양이 많아지면 용매의 물 용해도가 한계를 넘어 더 이상의 용존성 이온 물질의 고형화가 이루어지지 않고 용매-농축수-고체염의 3상이 형성됨을 확인할 수 있다.

해당 연구는 캘리포니아의 담수화 플랜트에서 발생하는 실제 농축수를 대상으로 용매추출 탈염 기반 무방류 처리를 시도하였다. 담수화 플랜트 농축수의 초기 용존성 물질 농도는 295 g/L로 용해도 한계에 근접한 고염수였으며, 유입수와 용매 비율 ϕ

= 2.5를 적용하여 약 85.2%의 염을 고형화시켜 무방류 처리 가능성을 증명하였다.

용매추출 탈염 기법을 적용한 폐수 무방류 처리는 기존의 증류법 기반 시스템과는 다르게 비교적 낮은 온도의 열에너지만으로 폐수를 처리할 수 있는 장점이 있다. 따라서 공정 운영의 동력은 산업 폐열, 지열 등에서 얻어지는 저열 에너지를 활용할 수 있다. 제시된 기술은 그림 7과 같이 연속 순환 공정 운영이 가능하며 이상적인 공정 설계 및 운영에서 용매는 시스템 내외부로 손실 없이 연속 재사용이 가능하다.

이러한 용매추출 기반 폐수 무방류 시스템의 적용성과 효율성을 높이기 위해서 다방면의 기술 발전 및 지속적인 연구 개발이 수반되어야 한다. 용매의 낮은 효율성, 즉 낮은 물 용해도로 인하여 비교적 많은 양의 용매를 이용해야 하는 공정 한계를 지니고 있다. 이는 용매 사용과 관련한 공정 경제성 저하뿐 아니라

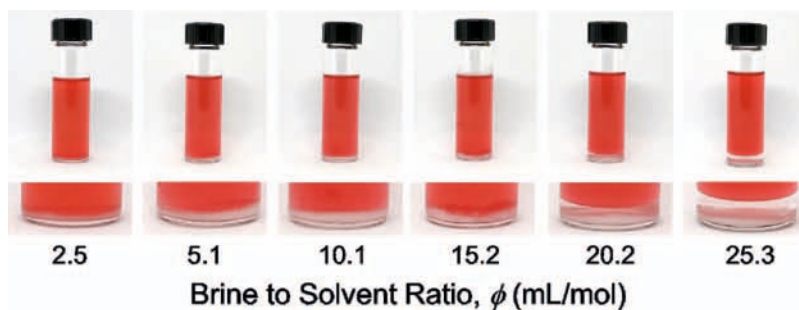


그림 6. 유입수와 용매 비율에 따른 염의 결정화 (Boo et al., 2020) [자세히보기](#)

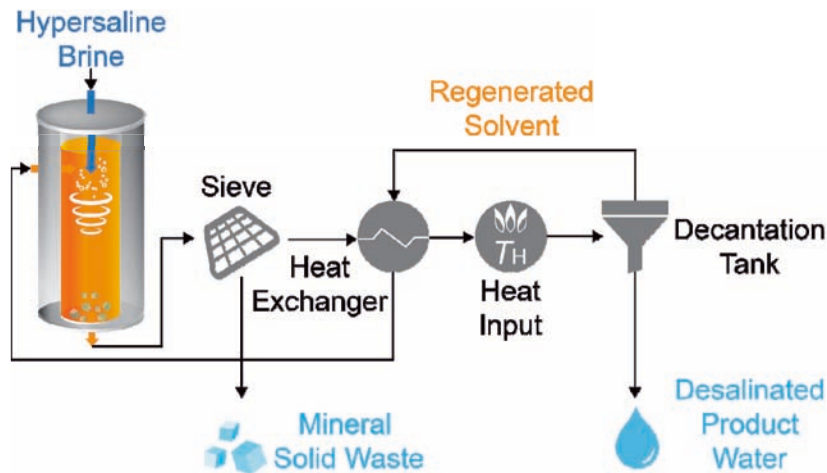


그림 7. 용매추출 기반 탈염기법 공정 매커니즘 개념도 (Boo et al., 2020)

[자세히보기](#)

운영 에너지 및 비용의 증가를 초래한다. 따라서 현재보다 더 높은 수준의 물 용해도를 지니는 동시에 물 용해도의 온도 민감성이 더욱 급격한 새로운 용매의 개발이 필요하다. 또한 현재 널리 연구되고 있는 아민 계열의 용매는 독성 및 부식성 때문에 실제 공정에서는 여러 운영상의 어려움이 발생할 수 있다. 따라서 인체에 무해하며 환경친화적인 용매의 개발이 요구된다. 이 밖에 추출 공정의 효율성을 극대화하기 위한 반응기의 설계 및 운영, 높은 효율의 열에너지 교환기 적용, 고형화된 염의 효율적 분리 등의 측면에서도 공정의 최적화가 필요하다.

참고문헌

- Alotaibi, S.; Ibrahim, O. M.; Luo, S.; Luo, T., Modeling of a continuous water desalination process using directional solvent extraction, *Desalination* 2017, 420, 114–124.
- ARMINES, Technical and Economic Analysis of the Potential for Water
- Avlonitis, S. A.; Kouroumbas, K.; Vlachakis, N., Energy consumption and membrane replacement cost for seawater RO desalination plants, *Desalination* 2003, 157(1–3), 151–158.
- Bajpayee, A., Directional solvent extraction desalination 2012, (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).
- Bajpayee, A.; Luo, T. F.; Muto, A.; Chen, G. Very low

- temperature membrane-free desalination by directional solvent extraction, *Energy Environ. Sci.* 2011, 4 (5), 1672–1675.
- Boo, C.; Billinge, I. H.; Chen, X.; Shah, K. M.; Yip, N. Y., Zero Liquid Discharge of Ultrahigh-Salinity Brines with Temperature Swing Solvent Extraction, *Environmental Science & Technology* 2020, 54, (14), 9124–9131.
- Boo, C.; Winton, R. K.; Conway, K. M.; Yip, N. Y., Membrane-less and non-evaporative desalination of hypersaline brines by temperature swing solvent extraction, *Environmental Science & Technology Letters* 2019, 6(6), 359–364.
- Choi, O. K.; Kim, M.; Cho, A. E.; Choi, Y. C.; Kim, G. D.; Kim, D., Lee, J. W., Fates of water and salts in non-aqueous solvents for directional solvent extraction desalination: Effects of chemical structures of the solvents, *Membrane and Water Treatment* 2019, 10(3), 207–212.
- Choi, O. K.; Seo, J. H.; Kim, G. S.; Hendren, Z.; Kim, G. D.; Kim, D.; Lee, J. W., Non-membrane solvent extraction desalination (SED) technology using solubility-switchable amine, *Journal of Hazardous Materials* 2021, 403, 123636.
- Darwish, M. A., Desalination engineering, Balaban Desalination Publication 2015.
- Davenport, D. M.; Deshmukh, A.; Werber, J. R.; Elimelech, M. High-Pressure Reverse Osmosis for Energy-Efficient Hypersaline Brine Desalination: Current Status, Design Considerations, and Research Needs, *Environ. Sci.*

- Technol. Lett. 2018, 5 (8), 467–475.
- Davison, R. R.; Harris, W. B.; Smith, W. H. A solvent extraction desalination pilot plant. *Desalination* 1967, 3 (1), 17–26.
- Davison, R. R.; Smith, W. H.; Hood, D. W. Structure and Amine–Water Solubility in Desalination by Solvent Extraction. *J. Chem. Eng. Data* 1960, 5 (4), 420–423.
- Desalination in the Mediterranean Region, RENA–CT94–0063, France, 1996.
- Deshmukh, A.; Foo, Z. H.; Stetson, C.; Lee, H.; Orme, C. J.; Wilson, A. D.; Lienhard, J. H., Thermodynamics of solvent-driven water extraction from hypersaline brines using dimethyl ether. *Chemical Engineering Journal* 2022, 434, 134391.
- Guo, J.; Tucker, Z. D.; Wang, Y.; Ashfeld, B. L.; Luo, T., Ionic liquid enables highly efficient low temperature desalination by directional solvent extraction. *Nature Communications* 2021, 12, (1), 437.
- Hamed, O. A.; Mustafa, G. M.; BaMardouf, K.; Al-Washmi, H., Prospects of improving energy consumption of the multi-stage flash distillation process. In *Proceedings of the Fourth Annual Workshop on Water Conservation in Dhahran the Kingdom of Saudi Arabia* 2001.
- Hernández-Gaona, C. G.; Hernandez, S., Comparison of energy consumptions and total annual costs between heat integrated and thermally linked distillation sequences. *Chemical and biochemical engineering quarterly* 2004, 18(2), 137–144.
- Kim, M.; Choi, O. K.; Cho, Y.; Lee, J. W.; Cho, A. E., Elucidation of the desalination mechanism of solvent extraction method through molecular modeling studies. *Desalination* 2020, 496, 114704.
- Lachish, U., Osmosis and thermodynamics. *American Journal of Physics* 2007, 75(11), 997–998.
- Luo, T.; Bajpayee, A.; Chen, G., Directional solvent for membrane-free water desalination—A molecular level study. *Journal of Applied Physics* 2011, 110(5), 054905.
- McNally, J. S.; Foo, Z. H.; Deshmukh, A.; Orme, C. J.; Lienhard, J. H.; Wilson, A. D., Solute displacement in the aqueous phase of water–NaCl–organic ternary mixtures relevant to solvent-driven water treatment. *RSC Advances* 2020, 10, (49), 29516–29527.
- Sanap, D. B.; Kadam, K. D.; Narayan, M.; Kasthurirangan, S.; Nemade, P. R.; Dalvi, V. H., Analysis of saline water desalination by directed solvent extraction using octanoic acid. *Desalination* 2015, 357, 150–162.
- Semiati, R., Energy issues in desalination processes. *Environmental science & technology* 2008, 42(22), 8193–8201.
- Sommariva, C.; Borsani, R.; Butt, M. I.; Sultan, A. H., Reduction of power requirements for MSF desalination plants: The example of Al Taweelah B. *Desalination* 1997, 108(1–3), 37–42.
- Stephenson, R. M., Mutual solubility of water and aliphatic amines. *Journal of Chemical and Engineering data* 1993, 38(4), 625–629.
- Tong, T.; Elimelech, M., The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions. *Environmental Science & Technology* 2016, 50, (13), 6846–6855.

■ 집필진 소개(가나다 순)



부찬희 박사는 현재 한국과학기술연구원 물 자원순환연구단에 선임연구원으로 재직 중이며 주요 연구 분야는 분리막 제조 및 분리막 기반 담수화 공정, 용매추출 기반 탈염 공정 개발 등이다. 현재까지 ES&T, ES&T Letter, ES&T Eng., JMS 등 국제 저명 학술지에 총 37편의 논문을 게재하였다.



최오경 박사는 현재 고려대학교 환경공학과에 연구교수로 재직 중이며 주요 연구 분야는 수 처리 시스템에서 발생 되는 유기성 자원으로부터 에너지 회수/절감 및 자원순환 기술 및 유기 용매를 이용한 바이오 연료화 및 담수화 연구 등이다. 현재까지 BITE, JHM, Desalination, STOTEN, RENE 등 국제 저명 학술지에 총 20편의 논문을 게재하였다.

한국물환경학회-대한상하수도학회 통합 미래위원회

위원장 | 이재우, 최용주

위 원 | 김상현, 김영진, 김이중, 김형일, 명재욱, 박새롬, 박성직, 박제량, 박주영, 배성준, 배효관, 부찬희, 손아정, 윤석환, 이태권, 정석희, 정성필, 조강우, 조경화, 최정권

Water4FutureCity 2021년 3호

한국물환경학회 서울특별시 종로구 삼봉로 81 두산위브 파빌리온 1137호

Tel. 02-389-4250 | Fax. 02-385-3702 | E-mail. kswe@kswe.org

대한상하수도학회 서울특별시 강남구 광평로 280 로즈데일빌딩 1323호

Tel. 02-507-1170 | Fax. 02-502-1170 | E-mail. ksw@ksw.or.kr

※ 본 이슈레터는 2019년 1호부터 한국물환경학회와 대한상하수도학회가 공동으로 운영하는 통합 미래위원회에서 발간합니다.