

저압분리막-CDI 공정을 이용한 생물학적 처리수중의 이온성 물질 제거

안재환*, 오혜철

한국건설기술연구원 환경연구본부

jhahn@kict.re.kr, hcoh79@kict.re.kr

Removal of ionic substance in biological treated water using LPM-CDI process

Jae-Hwan Ahn*, Hae-Cheol Oh

Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

Department of Environmental Research

요약

하수처리시설 처리수의 효율적인 재이용을 위해 저압분리막을 이용한 전처리 공정과 축전식 탈이온화(LPM-CDI) 공정으로 이온성 물질의 전기적 흡착과 탈착특성을 알아보았다. 실험실 규모의 CDI Type I 장치는 탄소전극(흡착면적 4,000 cm²) 모듈에 Flow-through electrode 흐름방식으로 인가전압을 1.54V~1.75V, 유입 유량을 100ml/min~300ml/min 조건에서 실험하였다. 10 mM NaCl과 MgSO₄ 모두 원활한 전기적 흡착과 탈착이 이루어졌다. 용존성 인과 질산성 질소는 99.5% 이상의 제거율을 나타냈다. 유입유량과 압력은 평균 14.2 L/min(9.1 L/min~18.2 L/min), 0.6bar, 탄소전극의 흡착면적을 154,000 cm² 로 증가시킨 파일럿 규모의 LPM-CDI Type II 공정은 유입유량 증가에 따른 충분한 흡착면적을 확보할 경우 우수한 처리효율이 유지하였다. 공공하수처리시설 현장에 설치하여 운영할 경우 재이용 시설의 안정적인 유지관리를 위해서는 마이크로필터(MF) 또는 한외여과막과 같은 저압분리막의 전처리공정이 연계되어야 한다. 공공하수처리시설에서의 안정적인 현장운전을 통하여 스케일 업 따른 현장적용성도 우수한 것으로 나타났다.

1. 서론

가뭄 등 기후변화의 영향으로 물 부족이 심화됨에 따라 물의 재이용은 선택이 아닌 필수적인 현실이 되고 있다. 공공하수처리시설의 방류수는 안정적인 수량과 양질의 물을 확보할 수 있어서 부족한 수자원으로 활용이 가능하다. 분리막을 이용한 하수처리수의 재이용 공정은 고비용의 유지관리로 상용화에 제한적이다.¹⁾ 하수처리수의 재이용율을 높이기 위해서는 재이용 목적에 따른 수질기준에 부합하고 처리비용이 저렴해야 한다. 담수화를 목적으로 개발된 축전식 탈이온화(Capacitive deionization, CDI) 공정은 낮은 에너지 투입으로 수중의 이온성·용존성 물질을 저감시키는 장점이 있다.²⁾

최근에는 탄소전극 모듈에 분리막을 결합한 MCDI 공정으로 처리효율을 향상시키고, 전기적 흡착능을 향상시키기 위하여 전극 모듈의 구성 재료와 유체의 흐름 방식 등 다양한 연구가 진행되고 있다.³⁾ Piotr D. (2013) 등은 정전류의 제어된 방식으로 전극을 충전 및 방전하여 투입에너지의 83% 정도를 재생단계에서 회수하여 전체 에너지소비량을 줄였다고 하였다.⁴⁾ 이러한 에너지소비량은 역삼투(RO) 공정 대비 경제성이 우수한 공정으로 처리규모의 증가에 따른 상용화 가능성을 높여준다. Lu Guo(2020) 등은 TiO₂ 캡슐화 탄소나노섬

유(TiO₂@CNF) 전극모듈을 이용하여 1.4V의 인가전압으로 1.26mg/g·min의 담수화능을 갖는 것으로 보고하였다.⁵⁾

Fuming Chen(2020) 등은 redox flow desalination 공정에서 3000ppm의 유입수 소금농도 대비 150 ppm 미만으로 연속적인 처리가 가능하였으며 2.14 kJ/mole salt의 낮은 에너지가 투입되었다고 하였다.⁶⁾ 또한, Kim(2017) 등은 Battery electrode deionization(BEDI) 공정에서 CuHCF 소재의 전극을 이용하여 흡착과 탈착의 2사이클 접근방식을 탈피하여 0.6V 낮은 전압으로 운전이 가능한 것을 보여주었다.⁷⁾

Haibo Li(2010) 등은 CDI 전극의 비표면적을 높이기 위하여 GNFs(Graphene-like nanoflakes)를 적용하여 탈염 연구를 진행한 결과, 화학적으로 합성된 GNF가 담수화를 위한 CDI 공정에서 효과적인 전극 재료로 사용될 수 있음을 제안하였다.⁸⁾

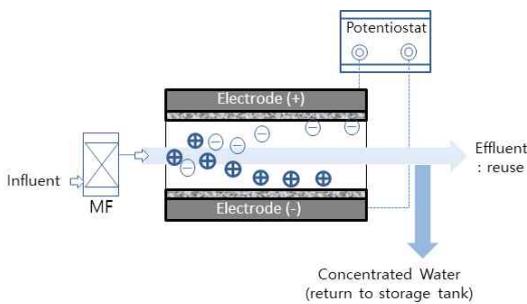
전기적 충전과 방전에 따라 이온성 물질을 흡착과 탈착이 진행되는 축전식 탈이온화 공정은 전극 흡착소재 특성과 인가전압 세기 그리고 쇼트·탈착·정수시간 등의 운전모드에 따라 이온성 물질의 처리에 영향을 받는다, 따라서 본 연구에서는 공공하수처리수의 효율적인 재이용을 위하여 저압분리막-CDI 공정의 전극 내부의 흐름방식과 다양한 운전조건 그리고 흡착면적을 증가시킨 파일럿 규모의 스케일 업 공정에 대

하여 유입부하 변화에 따른 이온성 물질의 흡착 특성을 알아 보고자 한다.

2. 실험방법

2.1 CDI 반응조 설계

실험실 규모의 CDI-Type I 은 Flow-through electrode 흐름방식으로 100mm*100mm *40개의 탄소전극(모델명: E40, ㈜시온텍)으로 구성되었다. [Figure 1]은 CDI Type I 의 구성도를 나타낸 것으로, 마이크로필터(평균입경:10 μ m, PP)를 이용한 전처리 공정과 CDI 탄소전극 모듈, 유입수질을 측정하는 센서와 전압을 조절하는 Potentiostat 등으로 구성된다. 파일럿 규모의 LPM-CDI Type II는 전극의 흡착물질은 Type I과 동일하며, Flow-between electrode 형태로써 원통형의 전극모듈(\varnothing 200 mm*240EA, 77,000cm²*2set)이 설치되었다.



[Figure 1] Schematic diagram and Pilot plant of the LPM-CDI system

2.2 처리수 분석방법

0.01M NaCl과 0.01M MgSO₄ 수용액을 이용하여 CDI 공정의 이온성 물질 흡착능을 파악하고, 이후 공공하수처리시설의 처리수를 대상으로 현장시험을 진행하였다. CDI-Type I 장치의 충전(흡착)과 방전(탈착) 운전모드에 따른 처리수와 농축수의 전기전도도(LAQUA DS-71A-s, Horiba, Japan)를 분석하였다. 질소와 인은 흡광광도계(DR 5000, Hach corp. USA)를 이용하여 농도변화를 모니터링 하였다. 이온성 물질의 탄소전극 흡착능(Electro-sorption capacity, ESC)은 다음

식으로 산정된다.

$$\text{Electro-sorption capacity, mg/cm}^2 = [(C_0 - C_e) \times V] / A$$

C_0, C_e : the initial and the equilibrium conc., mg/L

V : the volume of solution, L

A : the area of activated carbon electrode, cm²

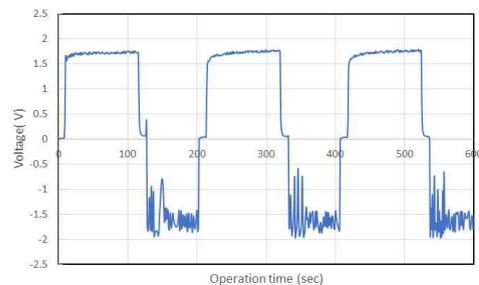
3. 결과 및 고찰

3.1 CDI 인가전압에 따른 운전주기

CDI 공정은 탄소전극의 인가전압에 따라 쇼트, 탈착 그리고 정수(deionization) 단계의 운전주기가 반복된다. 단계별 인가전압과 시간에 따라 ①~⑧단계의 운전모드로 세분화되는데, 충전(정수)시간 45초~180초, 방전(탈착)시간 15초~105초 그리고 쇼트시간 5초~10초 범위의 주기로 운전된다.

[Figure 2]는 10mM NaCl 용액을 200ml/min 유입시키고, 운전모드④에서의 충전(피크 부분)과 방전시간의 인가전압 주기를 나타낸 것이다. 흡착단계에서 인가전압은 1.65V~1.80V를 유지하고, 5sec ~10sec 쇼트 후 방전 과정으로 전환되어 (-)전압으로 하강하는 반복적인 패턴을 보였다.

Changming Wang(2015) 등은 CDI 공정의 전극에 가해지는 전압은 1.2~2.0V 범위의 실험에서 1.8V, 전극간격은 2mm 조건에서 전기적 이중층의 빠른 형성으로 전기적 흡착능이 우수한 것으로 보고하였다.⁹⁾



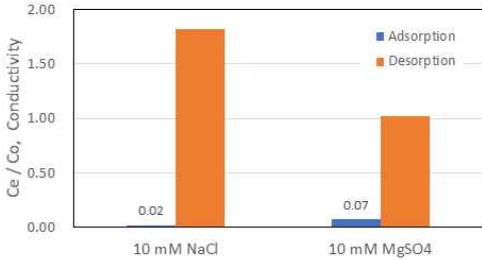
[Figure 2] Applied voltage in operation mode4 of the CDI process

3.2 탄소전극의 흡착능 분석

유입 유량은 250 mL/min, 운전모드⑤(충전 120초, 탈착 72초) 상태에서 전기적 흡착 후 처리수와 농축수의 전기전도도를 분석하였다. 유입수 10 mM NaCl의 전기전도도는 1,162 μ s/cm~1,203 μ s/cm(평균 1,182 μ s/cm)이며, 10 mM MgSO₄은 1,638 μ s/cm~1,669 μ s/cm(평균 1,654 μ s/cm)이다.

[Figure 3]은 이온성 물질의 전기적 흡착과 탈착에 따른 전기전도도 변화를 나타낸 것이다. 흡착 후 NaCl의 전기전도도

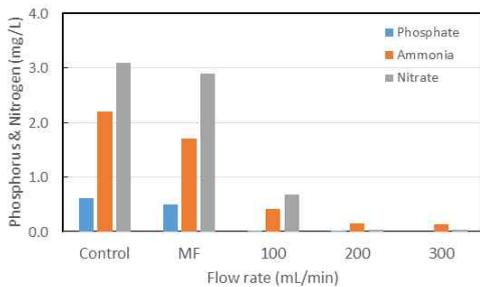
는 평균 $23.4\mu\text{s}/\text{cm}$ (98.0% 제거) 그리고 MgSO_4 는 $118.4\mu\text{s}/\text{cm}$ (92.9% 제거)로 나타나 1가와 2가 이온성 물질 모두 흡착이 잘 되었다. 또한, 탈착(desorption) 단계에서 C_e/C_0 비율은 NaCl 1.82, MgSO_4 1.02로 나타나 탈착에 따른 탄소전극의 재생이 원활이 진행되는 것으로 분석된다. 탈착 단계에서 발생된 농축수는 유입수 저장조로 순환된다.



[Figure 3] Adsorption and desorption rate of NaCl and MgSO_4 in the CDI Type I process

3.3 CDI-Type I 공정의 이온성 물질 처리

유입유량 변화에 따른 용존성 인과 암모니아성 질소 그리고 질산성 질소의 전기적 흡착 특성을 알아보았다. 생물학적 처리수인 유입수를 마이크로필터(MF)로 전처리 한 결과 약 10%의 농도가 저감되었다. 유입유량을 300mL/min로 증가시켜도 용존성 인과 질산성 질소는 99.5% 이상의 높은 흡착능을 나타냈다[Figure 4]. CDI Type I 공정의 전기적 흡착능(Electro-Sorption Capacity: ESC)은 용존성 인은 $3.3\text{mg PO}_4\text{-P}/\text{hr}\cdot\text{m}^2$, 암모니아성 질소와 질산성 질소는 각각 $216.0\text{mg NH}_3\text{-N}/\text{hr}\cdot\text{m}^2$, $2.1\text{mg NO}_3\text{-N}/\text{hr}\cdot\text{m}^2$ 로 분석되었다.



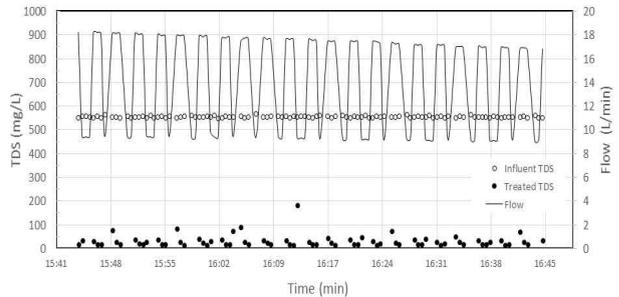
[Figure 4] Changes in the concentration of dissolved phosphorus, ammonia nitrogen, and nitrate nitrogen in the MF-CDI Type I process according to the inflow flow rate

3.4 LPM-CDI Type II 공정의 이온성 물질 처리

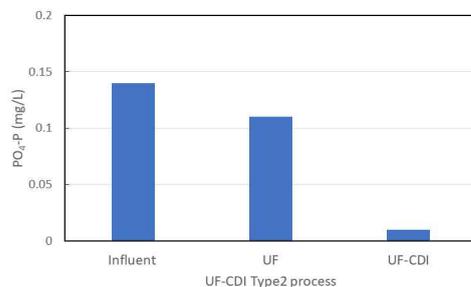
실험실 규모의 CDI Type I 운전인자와 동일한 상태에서 유입유량과 탄소전극의 흡착면적을 증가시킨 LPM-CDI Type II 공정의 현장적용을 통하여 스케일 업에 따른 성능평가를 검토하였다. [Figure 5]는 유입유량 변화에 따른 총용존성 물

질(TDS)의 농도 변화를 나타낸 것이다. 저압분리막(LPM)은 UF 전처리 공정을, 유입유량과 압력은 평균 14.2 L/min(9.1 L/min~18.2 L/min), 0.6bar로 하였다. CDI 공정은 쇼트 10초, 탈착 70초, 리턴 10초, 정수는 110초로 설정되어 3분 20초/cycle 로 자동 운전되었다. 약 1시간 이상 연속된 운전한 결과, UF 전처리 공정의 압력 증가에 따라 초기 유입 유량은 18.1 L/min에서 17L/min 이하로 줄어들었지만 일정한 주기로 운전되었다. 유입 유량이 20% 이하로 낮아지면 저압분리막의 세정을 실시하여 UF 공정의 적정 압력을 유지시켰다. 처리수의 TDS 농도는 평균 31.2 mg/L로 94.2%의 안정적인 처리효율을 보였다.

[Figure 6]과 [Figure 7]은 용존성 인과 질소 농도변화를 나타낸 것이다. 용존성 인은 0.01mg/L 이하로 처리가 가능하였고, 암모니아성 질소와 질산성 질소도 각각 99.0%, 95.9% 제거되었다. 유입수의 유량증가에 따른 유입 부하가 증가되어도 충분한 흡착면적을 유지할 경우 실험실 규모(CDI-Type I)의 처리성능을 유지할 수 있었다. UF-CDI Type II 공정의 전기적 흡착능(Electro-Sorption Capacity: ESC)은 $22.5\text{mg PO}_4\text{-P}/\text{hr}\cdot\text{m}^2$, $72.9\text{mg NH}_3\text{-N}/\text{hr}\cdot\text{m}^2$, $130.1\text{mg NO}_3\text{-N}/\text{hr}\cdot\text{m}^2$ 로 분석되었다.



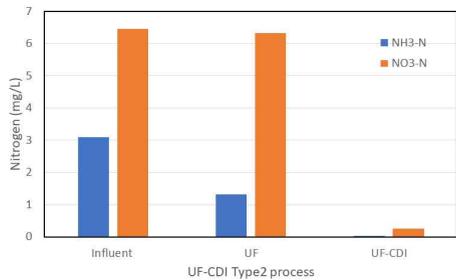
[Figure 5] Change in the concentration of TDS in the UF-CDI Type II process



[Figure 6] Change in the concentration of dissolved phosphate in the UF-CDI Type II process

Yu-Yi Shen(2020) 등은 산업폐수의 재사용을 위하여 MCDI 탄소전극 모듈을 20cm*20cm*40개로 구성하여 단일 패스 모드로 처리용량을 증가시켜 실험하였다. 칼슘이온 94%, 질산

성 질소 이온 84%의 제거되었다고 한다.¹⁰⁾ 본 실험연구의 LPM-CDI Type II 공정과 유사한 처리수준을 보였으며, 공공 하수처리시설의 처리수 재이용에 현장적용성이 우수한 것으로 판단된다.



[Figure 7] Changes in the concentration of ammonia nitrogen and nitrate nitrogen in the UF-CDI Type II process

3. 결론

실험실 규모의 저압분리막-CDI 공정(CDI Type I)과 탄소 전극 모듈을 확장시킨 파일럿 규모의 LPM-CDI Type II 장치를 이용하여 하수처리수중의 이온성 물질 처리 특성과 공공하수처리시설에서 장기 운영을 통하여 현장적용성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

CDI Type I 공정의 전기적 흡착과 탈착에 따른 전기 전도도 변화에서 NaCl과 MgSO₄와 같은 이온성 물질 모두 전기적 흡착과 탈착이 원활히 잘 되었다.

유입유량 300mL/min 조건에서 용존성 인과 질산성 질소는 99.5% 이상의 높은 흡착능을 보였으며, 이때의 CDI Type I 공정의 전기적 흡착능(ESC)은 용존성 인은 3.3mg PO₄-P/hr·m², 암모니아성 질소와 질산성 질소는 각각 216.0mg NH₃-N/hr·m², 2.1mg NO₃-N/hr·m²로 분석되었다.

저압분리막(LPM)-CDI Type II 공정의 현장적용을 통한 성능평가 결과, 처리수의 TDS 농도는 평균 31.2 mg/L로 94.2% 제거를, 암모니아성 질소와 질산성 질소는 각각 99.0%, 95.9% 제거되었다. 유입수의 유량증가에 따른 유입 부하가 증가되어도 충분한 흡착면적을 유지할 경우 실험실 규모와 유사한 처리성능을 유지할 수 있었다. 이상과 같이 저압의 전처리 공정과 저전력 기반의 축전식 탈이온화 연계공정은 재이용수 수질기준에 부합하며 성공적인 스케일 업이 이루어져 공공하수처리시설에서의 현장적용성이 충분한 것으로 판단된다.

참고문헌

[1] M. Elimelech, W. A. Phillip, “The future of seawater

desalination: energy, technology, and the environment”, *Science* 333, pp. 712 - 717, 2011.

- [2] Y. Oren, “Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review)”, *Desalination*, 228, pp. 10-29, 2008.
- [3] P.M. Biesheuvel, A. van der Wal, “Membrane capacitive deionization”, *Journal of Membrane Science*, 346, pp. 256 - 262, 2010
- [4] Piotr D. and Albert van der Wal, “Energy recovery in membrane capacitive deionization”, *Environmental Science & Technology*, 47, 9, pp. 4904 - 4910, 2013.
- [5] Lu Guo, Meng Ding, Dong Yan, Mei Er Pam, Sareh Vafakhah, Chengding Gu, Wang Zhang, Pablo Valdivia y Alvarado, Yumeng Shi, Hui Ying Yang, “High speed capacitive deionization system with flow-through electrodes Highlights”, *desalination*, 496, 114750, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114750>
- [6] Fuming Chen, Jian Wang, “Low energy consumption and mechanism study of redox flow desalination”, *Chemical Engineering Journal*, 401, 12611, 2020 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126111>
- [7]. Taeyoung Kim, Christopher A. Gorski, and Bruce E. Logan, Low Energy Desalination Using Battery Electrode Deionization(BEDI), *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2017, 4, 10, pp. 444 - 449, 2017.
- [8] Haibo Li, Linda Zou, Likun Pan, and Zhuo Sun, “Novel Graphene-Like Electrodes for Capacitive Deionization”, *Environmental Science & Technology*, 44, pp. 8692-8697, 2010.
- [9] Changming Wang, Haiou Song, Quanxing Zhang, Baijun Wang, Aimin Li, “Parameter optimization based on capacitive deionization for highly efficient desalination of domestic wastewater biotreated effluent and the fouled electrode regeneration”, *Desalination* 365 (2015) pp. 407-415
- [10] Yu-Yi Shen, Shih-Han Sun, Shao-Wei Tsai, Tsai-Hsuan Chen, Chia-Hung Hou, “Development of a membrane capacitive deionization stack for domestic wastewater reclamation: A pilot-scale feasibility study”, *Desalination*, 114851, 9, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114851>