

전기투석을 이용한 RO 농축수의 고농도 농축

최재환, 황의선, 홍진의*
공주대학교 화학공학부, (주) 지구사랑*

Higher concentration of RO retentate by electrodialysis

Choi, Jae-Hwan, Hwang, Eui-Sun, and Hong, Jin-Eui*
Department of Chemical Engineering, Kongju National University
182, Shinkwan-dong, Kongju, Korea, 301-712
Jigusarang Co., Ltd.
988-42, Gyesan-dong, Kyeyang-Gu, Incheon, Korea, 407-050*

1. 서론

질소와 인은 호수와 연안 해역에서 적조 현상의 원인물질로 잘 알려져 있다. 공공수역에서의 수질 개선을 통해 갈수록 심각해지는 적조 피해를 예방하기 위하여 환경부에서는 총질소(T-N)와 총인(T-P)의 배출허용기준을 설정하여 1996년부터 본격적인 규제에 들어갔다. 또한 폐수 발생량이 하루 50 m³ 이상인 사업장에만 적용해 온 배출허용 기준을 2003년부터는 전국의 모든 폐수배출 업소로 확대해 적용키로 했으며, 총질소의 배출허용기준치도 현행 60 mg/L에서 2008년부터 40 mg/L, 그리고 2013년부터는 20 mg/L로 단계적으로 강화해 나갈 예정이다.¹⁾

질소화합물은 다양한 공정에서 배출되는 오염물질로 많은 산업체에서 강화된 배출허용기준치를 만족시킬 수 있는 새로운 공정개발이 요구되었다. 특히 고농도의 질소화합물을 배출하는 산업체에서는 이의 시급한 해결이 절실히 필요하게 되었다. 암모니아성 질소는 생물학적 처리 외에도 물리화학적 방법인 역삼투법(RO), 이온교환법 등을 통해 제거할 수 있다. 특히 RO 공정은 1000 ppm 이상의 고농도 질소화합물을 함유한 폐수에 대해서도 쉽게 환경기준치 이하로 처리할 수 있는 장점을 갖고 있다.

현재 울산 화학공단에 있는 H사에서는 제품을 생산하는 과정에서 다량의 황산암모늄 폐수를 배출하고 있는데 이를 제거하기 위하여 RO 공정을 도입하여 가동 중에 있다. 운전 중인 RO 공정의 농축수에서 황산암모늄 농도는 대략 5% 정도가 되는데 농축수를 유안비료의 원료로 재이용하기 위해서는 20% 이상의 고농도 농축이 요구되었다.

본 연구는 5% 정도의 황산암모늄 용액을 고농도로 농축시키기 위한 전기투석 공정의 적용 타당성을 조사하기 위하여 진행하였다. 전류밀도와 농축조액의 황산암모늄 농도를 변화시키면서 전기투석 공정을 운전하여 전류효율 변화와 최대 농축농도를 결정하고, 전기투석 운전 결과 탈염에 소요되는 비용을 산출함으로써 전기투석 공정의 적용 가능성을 파악하였다.

2. 실험 방법

황산암모늄 용액의 전기투석을 위해 일본의 Tokuyama Soda Co.에서 제작한 TS-2-10 전기투석 장치를 사용하였다. TS-2-10 전기투석 장치는 탈염액, 농축액, 전극액을 순환시키기 위한 펌프와 저장조, 유량계, 그리고 직류전원 공급 장치 등으로 구성되어 있다. 이온교환막은 NEOSEPTA[®] CMX와 AMX(Tokuyama Soda Co., Japan) 막을 사용하였다. 양쪽 전극 사이에 양이온교환막과 음이온교환막을 교대로 배열하여 총 5 cell pair가 되도록 stack을 조립하여 전기투석 실험을 실시하였다. 전기투석 장치에 사용된 막 한 장의 유효면적은 200 cm²였고 stack의 전체 유효 막면적은 1000 cm²였다.

전기투석 실험은 전류밀도와 농축조 농도의 변화에 따른 영향을 알아보기 위한 실험으로 나누어 진행하였다. 우선 농축조의 농도에 따른 전류효율의 변화를 측정하기 위하여 15, 20, 25, 30, 35%의 황산암모늄 용액 1.0 L씩을 제조하여 각각의 농도에서 전기투석의 영향을 살펴보았다. 초기 희석조의 황산암모늄 농도는 RO 농축수의 농도를 고려하여 5.0%가 되도록 제조하였고 3.0 L에 대해서 전기투석을 실시하였다. 한 시간 동안 12.0 A(=60 mA/cm²)의 전류를 일정하게 공급하면서 일정한 시간 간격으로 희석조와 농축조의 전기전도도, cell 전압 등을 측정하였다. 한편 전류밀도에 대한 영향을 알아보기 위하여 희석조와 농축조의 농도를 5.0%로 동일하게 한 후 전류밀도를 40, 60, 80, 100 mA/cm²로 변화시키면서 전기투석을 실시하였다. 모든 실험은 정전류(constant current) 조건에서 실시하였고 실험이 진행되는 동안 각 용액의 전기전도도와 pH, 그리고 cell 전압 등을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 농축조 농도에 따른 전류효율 변화

희석조에 5.0%의 황산암모늄 용액 3.0 L를 채우고 농축조의 황산암모늄 농도를 15, 20, 25, 30, 35%로 교체하면서 농도변화에 따른 영향을 살펴보았다. 한 시간 동안 60 mA/cm²의 일정한 전류를 공급하면서 희석조 용액의 전기전도도를 측정한 결과를 Fig.1에 나타내었다.

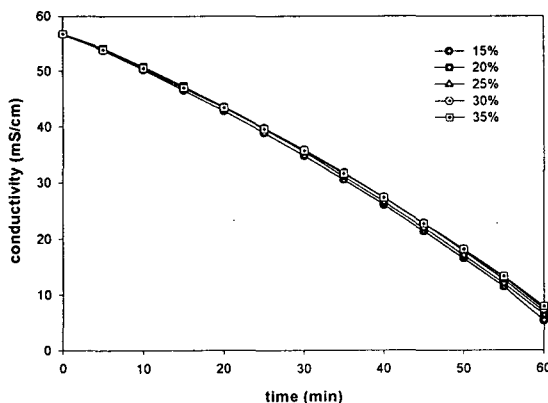


Fig. 1. Time course of conductivity of dilute solution at different concentrate concentration.

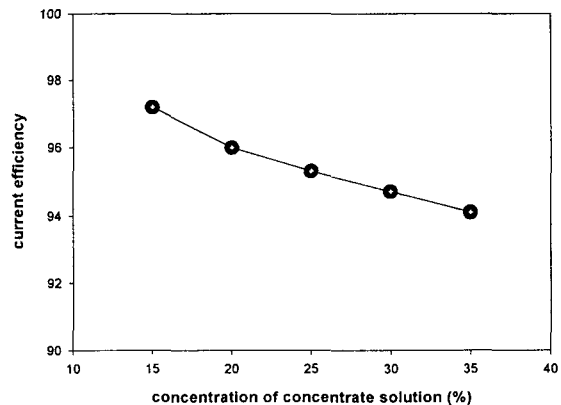


Fig. 2. Average current efficiency as a function of concentrate concentration.

전류가 공급되는 동안 희석조의 전기전도도는 모든 농도에서 일정한 속도로 감소하고 있다. 전기투석에서 막을 통해 이동한 이온의 양은 공급된 전류에 비례하기 때문에 각각의 농도에서 전류효율은 시간에 따라 변하지 않고 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있다. 큰 차이를 나타내지는 않았지만 농축조의 농도가 15%에서 35%로 증가함에 따라 60 분 후 희석조 용액의 전기전도도가 5.35에서 7.86 mS/cm로 증가하였다. 이러한 원인은 농축조의 농도가 증가할수록 이온교환막에서의 Donnan 배제가 충분하지 않아 이온교환막의 선택성이 감소하기 때문이다.^{2, 3)} 이온교환막 내부에서 이온교환작용기와 같은 전하를 띠는 이온(co-ion)의 농도가 증가하면 막의 선택성이 크게 감소한다.

전기투석 공정의 운전에서 막의 이온선택성은 일반적으로 전류효율로 나타낸다. 전류효율은 막을 통해 실제로 이동한 이온의 양과 공급된 전류가 이론적으로 이동시킬 수 있는 최대 이온양의 비율로서 결정된다. 각각의 농도에서 실시한 전기투석 실험 결과를 통해 60 분 동안의 평균 전류효율을 구하여 Fig.2에 나타내었다. 예상한 바와 같이 전류효율은 농축조의 농도가 15%에서 35%로 증가하면서 각각 97.2, 96.0, 95.3, 94.7, 94.1%로 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 전류효율 95%는 전기투석 공정의 운전에 큰 영향을 미치지 않는다. 따라서 실험에서 사용된 CMX와 AMX막을 이용해 전기투석 공정으로 황산암모늄을 농축할 경우 높은 전류효율로 30% 이상의 황산암모늄 농축액을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

3.2 전기삼투(Electroosmosis) 현상과 한계농축농도

Fig.3은 전류밀도가 40, 60, 80, 100 mA/cm²인 조건에서 전기투석을 실시하면서 측정된 희석조 용액의 전기전도도 변화를 보여주고 있다. 전류밀도에 비례하여 탈염속도가 증가하는 것을 알 수 있다. 각각의 전류밀도에 대해서 전류효율을 계산한 결과 98.6±0.2%로 나타났고 전류효율은 전류밀도에 무관하다는 사실을 알 수 있었다.

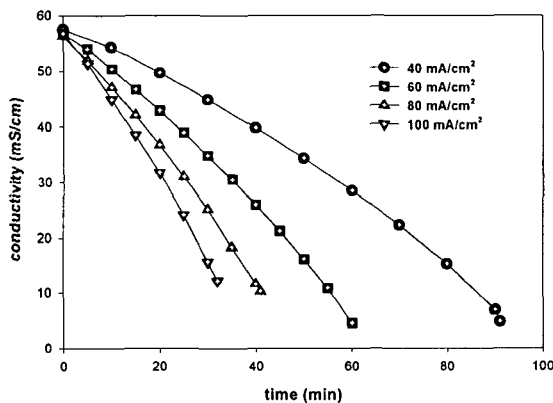


Fig. 3. Time course of the conductivity of dilute solution at different current densities.

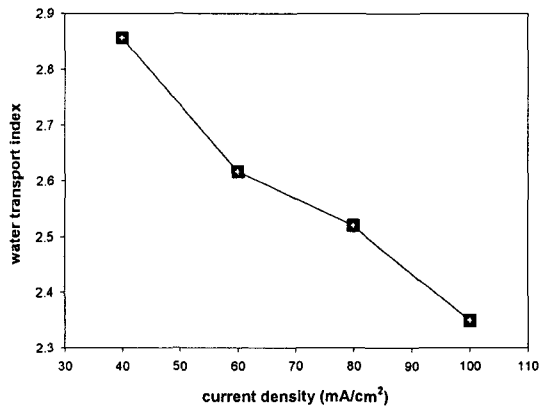


Fig. 4. Water transport index as a function of current density.

이온교환막을 통해 이온이 이동할 때 이온과 함께 물이 이동한다. 이러한 원인인 용액 중에 존재하는 이온이 극성을 띠는 물분자에 둘러싸여 수화(hydrated)된 형태로 존재하기 때문이다. 물이 이동하는 또 다른 이유는 전기삼투(electroosmosis) 현상으로 설명할 수 있다.⁴⁾ 이온교환막 내부에서 이온교환작용기와 반대 전하를 띠는 counterion은 고농도이기 때문에 막내

부의 전해질은 microscopic한 관점에서 전기적으로 중성이 아니다. 그 결과 counterion이 이동하는 방향과 같은 방향으로 물의 흐름이 생기게 되는 것이다. 이온교환막을 통해 물이 이동하는 현상은 전기투석 공정으로 농축할 수 있는 전해질의 농도를 제한한다. 즉 이온과 물이 함께 이동함으로써 농축조 용액의 농도는 한계값을 갖게 되는 것이다.

전기투석 과정에서 이동된 물의 양은 이동한 물과 전해질의 비율로 정의된 물이동지수(water transport index)로 나타낸다.⁵⁾ 전류밀도를 40, 60, 80, 100 mA/cm²로 변화시키면서 5.0%의 황산암모늄 3.0 L를 탈염한 결과 이동한 물의 양은 각각의 전류밀도에서 420, 380, 335, 305 mL로 나타났다. 전류밀도에 따른 물이동지수의 결과가 Fig.4에 나타나 있다. 앞에서 설명한 것처럼 전기투석과정에서 물의 이동은 수화된 이온의 이동과 전기삼투현상에 기인한다. 전류밀도가 증가할수록 물이동지수가 감소하는 결과로부터 전류밀도가 낮을수록 전기삼투현상이 물의 이동에 중요한 인자로 작용함을 알 수 있다. 한편 물이동지수의 역수는 전기투석을 통해 얻을 수 있는 농축조 용액의 최대농축농도를 의미한다. 실험결과 전류밀도를 40 mA/cm²로 운전할 경우 농축조에서 얻을 수 있는 최대 황산암모늄의 농도는 35.0%였고, 100 mA/cm²의 전류밀도에서는 42.6%의 황산암모늄을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 앞에서 실시한 농축조 농도에 따른 전류효율 결과와 전류밀도에 따른 영향을 종합적으로 분석한 결과 전기투석 공정을 이용해 황산암모늄 용액을 최소 35% 이상 농축할 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

3.3 전기투석 공정의 타당성 검토

분리막 공정의 경제성은 초기 공정의 설치비용과 운전비를 종합하여 평가할 수 있다. 전기투석 공정에 사용되는 이온교환막은 RO 막에 비해 가격이 비교적 높기 때문에 초기 투자비용을 줄이기 위해서는 가능한 전류밀도를 높게 운전하여 이온교환막의 면적을 줄여야 한다. 그러나 전류밀도가 높을 경우 탈염에 소요되는 전력비용을 증가시켜 운전비용을 상승시키는 결과를 초래한다. 전류밀도를 변화시키면서 측정된 cell 전압 결과로부터 황산암모늄 1 kg을 탈염시키는데 소모된 전력소모량을 산출하여 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Power consumption at different current densities

current density (mA/cm ²)	power consumption (kwh/kg)	power consumption (kwh/m ³)
40	0.22	9.9
60	0.30	13.5
80	0.40	18.0
100	0.47	21.2

전류밀도가 증가할수록 전력소모량이 선형적으로 증가하여 100 mA/cm²의 전류밀도에서 0.47 kwh/kg의 전력이 소모되는 것으로 나타났다. 또한 운전비용을 처리용량 기준으로 환산하기 위하여 5.0%의 황산암모늄용액을 90% 탈염한다고 가정하고 운전비용을 산출하여 Table 1에 같이 정리하였다. 전류밀도가 100 mA/cm²일 경우 황산암모늄 용액 1.0 m³을 처리하는데 21.2 kwh의 전력이 소모되는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 농도가 5%인 황산암모늄 용액을 고농도로 농축시킬 때 전기투석 공정은 황산암모늄의 농축율, 전력소모량 측면에서 에너지 소모가 많은 증발농축법에 비해 훨씬 경제적인 공정으로 판단된다.

4. 결론

역삼투 공정의 농축수에 있는 황산암모늄을 고농도로 농축하여 비료로 사용하기 위해 전기투석 공정의 적용 가능성을 연구하였다. 실험결과 농축조의 농도가 15%에서 35%로 증가할수록 전류효율은 97.2%에서 94.1%로 약간 감소하였지만 전류효율은 평균 95% 이상으로 나타나 전기투석으로 황산암모늄 용액을 35% 이상 농축할 수 있는 것으로 나타났다. 전류밀도를 변화시키면서 전기투석을 실시한 결과 실험 범위의 전류밀도 (40-100 mA/cm²)에서 전류효율은 전류밀도와 무관한 것으로 나타났다. 또한 전류밀도가 증가할수록 물이동지수가 감소하여 최대농축농도가 높아지는 것을 알 수 있었고, 100 mA/cm²의 전류밀도로 운전할 경우 황산암모늄은 최대 42.6%까지 농축할 수 있는 것으로 나타났다. 전기투석에 소비되는 전력량은 전류밀도가 증가할수록 선형적으로 증가하였으며 40-100 mA/cm²의 전류밀도 범위에서 전력소모량은 0.22-0.47 kWh/kg 인 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터 전기투석 공정은 황산암모늄의 최대농축농도, 전력소모량 측면에서 고농도 농축공정으로 적용 가능성이 높은 것으로 판단되었다.

사사

본 연구는 한국과학재단 지정 공주대학교 자원재활용 신소재연구센터(RRC/NMR)의 연구비 지원에 의하여 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. <http://www.me.go.kr>
2. Helfferich, F., 1962 : *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York.
3. Strathmann, H., 1992 : *Electrodialysis in Membrane Handbook*, W.S. Winstern Ho, K.K. Sirka (Eds.), van Nostrand Reinhold Publ., New York.
4. Lakshminarayanaiah, N., 1969 : *Transport phenomena in membranes*, Academic Press, New York.
5. Choi, E. Y., Choi, J. H., and Moon, S. H., 2003 : *An electrodialysis model for determination of the optimal current density*, *Desalination*, 153, pp 399-404.