

전기투석을 이용한 분리막 담수화 공정 배출 농축수의 이차 농축기술[§]

문정기*[†] · 박광석* · 유윤기* · 윤영기*

* (재)포항산업과학연구원

Secondary Concentration Technology of Brine from Membrane Seawater Desalination Process with Electrodialysis

Jeong-Ki Moon*[†], Kwang-Seok Park*, Yoon-Ki Yoo* and Young-Ki Yun*

* Research Institute of Industrial Science and Technology

(Received May 13, 2013 ; Revised June 4, 2013 ; Accepted June 4, 2013)

Key Words: Desalination(탈염), Hybrid(혼성), SWRO(해수용 역삼투), ED(전기투석)

초록: 역삼투막을 이용한 해수담수화 공정에서 발생하는 농축수의 최소방류 및 회수율 극대화를 위한 공정으로 전기투석을 이용한 농축수의 이차 농축기술 연구를 수행하였다. 실험방법은 정전압운전 방식을 채용하였으며, 농축/탈염조의 용량비율, 전압별 변화 및 전해질을 농축수로 활용시 등에 대한 검토를 수행하였다. 사용한 막은 다가이온막을 채용하였으며, 전력효율을 최소화하며, 농축수의 농도를 극대화 및 탈염수의 농도를 최소화할 수 있는 조건 도출을 목표로 삼았다. 실험결과 농축/탈염조의 비율은 1대 5의 비율이, 전압의 경우 12V로 전해질의 경우 농축수를 이용시에도 효율에는 큰 차이가 발생하지 않았다. 이와 같은 실험조건에서 도출된 최적조건으로는 탈염수의 총용존고형물 농도가 5.32g/l, 이차 농축수의 염도는 17.07%이며 전력량은 탈염수 톤당 16.74kWh로 나타났다.

Abstract: This study is about the secondary concentration technology using electrodialysis process for minimum discharge and maximize recovery ratio from seawater desalination by reverse osmosis process. The experimental method adopted the constant voltage driving method and, concentrated/desalination volume capacity ratio changes, voltage changes and electrolyte types. Multi-ion membrane is used, aiming to derive conditions to minimize the TDS concentration of desalination water, to minimize the volumes of secondary concentration water and minimizing the power efficiency. The results of this study are as follows. The optimal ratio of concentration/desalination volume is 1:5, the final TDS concentration of desalinated water is 5.32g/l, the final secondary concentrated water salinity is 17.07% and electric energy demands of desalinated water is 16.74kWh/m³.

1. 서론

근래 해수담수화 공정은 급속히 분리막을 이용한 공정으로 변화하고 있다. 이와 같은 분리막 공정의 경우 기존 증발법에 비하여 에너지 효율측면에서 우수한 반면 유지관리에 있어서는 비교적 까다로운 공정운영기술을 필요로 한다. 더불어 50% 이상의 양으로 배출되는 농축수의 경우 해양환경에의 생태적인 영향 및 많은 비용을 들여 취수하고 전처리한 고농도의 해수를 다시 바다에 배출한다는 것은 향후 해수담수화 공정에서 많은 기술개발을 필요로 하는 부분이 될 것이다.

이에 근래에는 기존의 분리막 공정과 기타의 담수화 기술을 결합하여 다양한 하이브리드 담수화 공정의 개발을 통해 농축수의 배출을 최소화하며 담수화 공정에 필요한 에너지 소비를 최소화 하고자 하는 시도를 하고 있다.^(1,2) 본 연구에서 역시 동일한 문제의 해결을 위하여 2차 농축/탈염 공정에 대한 실험

§ 이 논문은 대한기계학회 플랜트부문 2013년도 춘계학술강연회(2013. 6. 4.-5., 한국수자원공사 교육원) 발표논문임

† Corresponding Author, jgmoon6602@rist.re.kr

을 수행하였으며, 이에 적용한 공정은 전기투석 공정으로 전력효율을 극대화 할 수 있는 조건과 상용화 시 운영비용을 최소화할 수 있는 조건을 도출하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 시료는 광양제철소 동호안지역에 위치한 해수담수화 Pilot plant에서 시료를 채취하였으며, 광양만 해수와 역삼투막(SWRO) 농축수로 Table 1에 시료의 성상을 나타내었다.

전기투석장치는 일본 ASTOM 社의 S3 모델을 사용하였으며, 정전압 방식으로 운영하였다. 사용한 막은 ASTOM 社의 다가이온교환막(Neosepta CMX, AMX)⁽²⁾을 적용하였으며, 실험에 사용한 전기투석 장치와 이온교환막의 특성은 Table 2와 Table 3과 같다.

Table 1 Water qualities of seawater and SWRO brine

		Seawater	SWRO Brine
pH		7.9	7.59
conductivity (mS/cm)		49.3	88.2
TDS (mg/l)		24,700	44,100
Alkalinity (mg/l as CaCO ₃)		144	214.2
salinity (%)		3.25	6.21
Metal concentration (mg/l)	Na	9,600	18,400
	Ca	372.8	717
	Mg	1,143	2,202
	B	4.51	7.05
Anion concentration (mg/l)	HCO ₃ ⁻	-	-
	SO ₄ ²⁻	2,609	4,691
	Cl ⁻	19,204	29,787

Table 2 Specifications of electro dialysis system⁽³⁾

Type	Specification
Model	Micro Acilyzer S3
Membrane size	75*195 mm (W×H)
Membrane area	0.0146 m ²
Membrane effective area	48*115 mm
Membrane size	0.0055 m ²
Maximum Cell pairs	10
Exchange membrane	CMX 12, AMX 10
DC power supply	0~36 Volts, 0~10 Amp
Pump model	NH-3PX (Korea)
Pump capacity	4.8/7.5 l/min

Table 3 Specifications of electrodialysis membranes⁽⁴⁾

Item	Neosepta CMX	Neosepta AMX
Type	CEM	AEM
Characteristics	High mechanical strength	High mechanical strength
Electric Resistance ($\Omega \text{ cm}^2$)	3.0	2.4
Burst strength (Mpa)	≥ 0.40	≥ 0.25
Thickness (μm)	0.17	0.14
counter ion	Na^+	Cl^-

Table 4 Water qualities of concentrated/desalinated water at optimal conditions

		Concentrated water : Desalinated water (1 : 5)		
		SWRO Brine	Concentrated water	Desalinated water
pH		7.95	8.36	7.5
conductivity (mS/cm)		88.7	10.63	186.1
TDS (g/l)		44.3	5.32	93
salinity (%)		6.29	0.6	17.07
Metal concentration (mg/l)	Na^+	19,827	119.2	56,174
	Ca^{2+}	763.4	381	1,525
	Mg^{2+}	2,485	1,829	3,707
	B^{3+}	7.4	8.52	5.8
Anion concentration (mg/l)	SO_4^{2-}	5,014	1,056	2,539
	Cl^-	27,600	6,265	94,011

실험은, 첫째로 농축조 대비 탈염조의 용량을 결정하기 위한 실험을 진행하였다. 실험방법은 전원공급기를 통해 12V를 일정하게 인가하여 농축조의 용량 1(500 ml) 기준으로 탈염조 용량을 1(500 ml)배, 2(1,000 ml)배, 3(1,500 ml)배, 5(2,500 ml)배, 10(5,000 ml)배로 하여 실험을 진행하였다. 두 번째로 농축조 대비 탈염조 용량을 결정 후 전원공급기를 사용해 전압을 각각 8V, 10V, 12V로 일정하게 인가하여 적정 전압을 선정하였다. 전극액은 5% Na_2SO_4 와 SWRO 농축수를 사용했으며, 12V의 전압을 일정하게 흘려 전기투석을 운전하였다.

3. 결 과

3.1 탈염조 용량 결정 실험 결과

농축 및 탈염조 용량비율 결정 실험에 있어, 중요인자로는 탈염수 1 ton 처리시 소모 전력량, 농축수의 염도, 탈염수의 총용존고형물(TDS, total dissolved solids) 농도를 기준으로 하였다. 탈염수의 농도기준은 BWRO 유입원수로 사용 가능한 수준을 기준으로 하여 7.0g/l 이하 수준으로 결정하였다. Fig. 1은 농축수 및 탈염수의 용량 비율별 총용존고형물 농도, 시간에 따른 염도 및 전력사용량을 나타내었으며, Table 4에서는 최적 용량으로 결정한 1:5일 때의 시료 분석결과를 나타내었다.

아래의 Fig. 1 및 Table 4를 보면 용량비율이 5배 일 때 (탈염수 총용존고형물농도 : 5.32 g/l, 농축수 염도 : 17.07%, 소모 전력량 : 16.74 kWh/m³) 상기의 조건을 가장 잘 만족하는 것으로 나타났다.

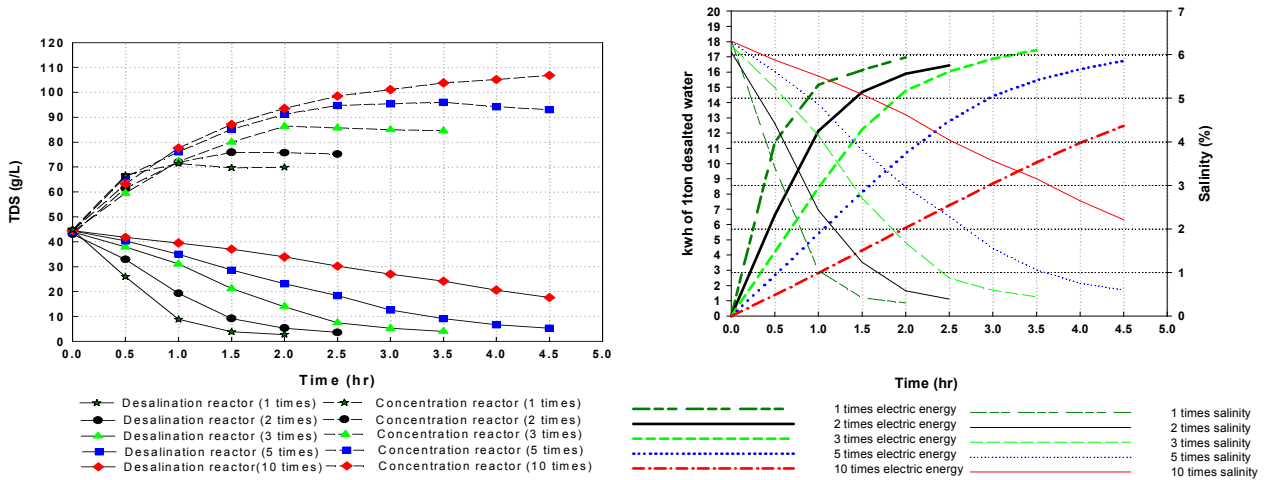


Fig. 1 Changes of TDS and electric power with concentration/desalination volume ratio

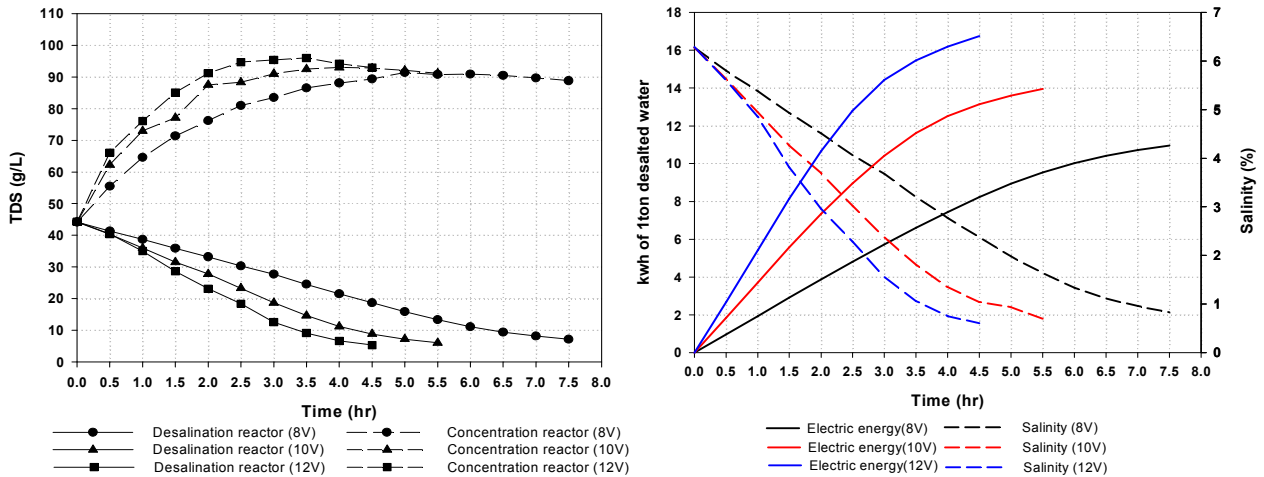


Fig. 2 Changes of TDS and electric power with voltages

3.2 전압별 실험 결과

농축조 대비 탈염조의 용량을 결정한 후 전원공급기를 사용해 전압을 각각 8V, 10V, 12V로 일정하게 인가하여 적정 전압을 선정하였다. 전극액은 5% Na₂SO₄를 사용하였다. 실험 결과 8V, 10V, 12V에서 탈염수의 총용존고형물의 농도는 7.15 g/l(8 V), 6.08 g/l(10 V), 5.32 g/l(12 V)로 전압이 증가 할수록 탈염수에 존재하는 총용존고형물의 농도는 감소하였고 염도 또한 0.83% (8V), 0.694% (10V), 0.6% (12V)로 감소하였다.

전압이 높을수록 탈염수를 BWRO 원수로 사용 시 운전에 문제가 없는 범위(총용존고형물 7.0g/l이하)의 조건에 가장 빨리 도달하는 것으로 나타났다. 반면 8V, 10V, 12V로 전압이 높아질수록 전력 소모량은 10.96 kWh(8 V), 13.96 kWh(10 V), 16.75 kWh(12 V)로 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 2는 전압별 총용존고형물, 전력 변화량을 나타냈다.

3.3 SWRO 농축수를 전해액으로 이용한 실험 결과

본 실험은 전극액 5% Na₂SO₄를 대체해 SWRO 농축수를 전극액으로 사용하였다. 이는 실제 Pilot plant 운전시 전극액 사용에 따른 비용 절감을 위한 것이다. 운전 조건은 앞서 전압별 실험에서 얻은 최적 조

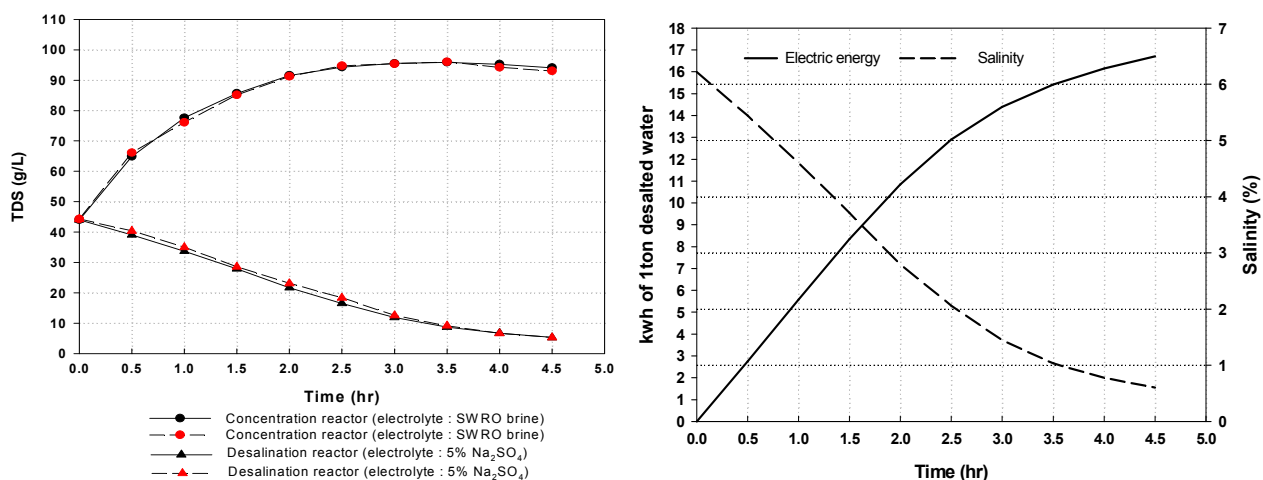


Fig. 3 Changes of TDS and electric power with electrolytes

건인 12V 전압을 일정하게 인가하여 전기투석을 운전하였다. 그 결과 전극액 5% Na₂SO₄와 전반적으로 유사한 결과를 나타냄으로 5% Na₂SO₄를 대체해 SWRO 농축수를 전극액으로 사용이 가능할 것으로 추정된다. 하지만 SWRO 농축수의 주성분은 NaCl로 구성되어 있으며, 이는 전기분해시 염소가스를 발생한다. 따라서 향후 염소가스 발생 및 처리 방안에 대한 보완 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 논문은 역삼투막을 이용한 해수담수화 공정에서 발생하는 농축수의 최소방류 및 회수율 극대화를 위한 공정개발을 위하여, 전기투석을 이용하여 농축수의 이차 농축기술에 대한 연구를 수행한 결과이다. 실험방법은 정전압운전 방식을 채용하였으며, 농축/탈염조의 용량비율, 전압별 변화 및 전해질을 농축수로 활용시 등에 대한 검토를 수행하였다. 사용한 막은 다가이온막을 채용하였으며, 전력효율을 최소화하며, 농축수의 농도를 극대화 및 탈염수의 농도를 최소화할 수 있는 조건 도출을 목표로 삼았다. 실험결과 농축/탈염조의 비율은 1대 5의 비율이, 전압의 경우 12V로 전해질의 경우 농축수를 이용시에도 효율에는 큰 차이가 발생하지 않았다. 이와 같은 실험조건에서 도출된 최적조건으로는 탈염수의 총용존고형물 농도가 5.32g/l, 이차 농축수의 염도는 17.07%이며 전력량은 탈염수 톤당 16.74kWh로 나타났다.

참고문헌

- (1) Strathmann, H., 2004, "Ion-Exchange Membrane Separation Processes," Elsevier, pp. 305-307.
- (2) Gurtler, B. K., Vetter, T. A., Perdue, E. M., Ingall, E., Koprivnjak, J. F. and Pfromm, P. H., 2008, "Combining Reverse Osmosis and Electrical Current Electrodialysis for Improved Recovery of Dissolved Organic Matter from Seawater," *Journal of Membrane Science*, Vol. 323, No. 2, pp. 328~336.
- (3) Lee, H.-j., Lim, W.-S. and Lee, J.-W., 2013, "Improvement of Ethanol Fermentation from Lignocellulosic Hydrolysates by the Removal of Inhibitors," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,
- (4) Veerman, J., de Jong, R. M., Saakes, M. and Metz, S. J., 2009, "Reverse Electrodialysis: Comparison of Six Commercial Membrane Pairs on the Thermodynamic Efficiency and Power Density," *Journal of Membrane Science*, Vol. 343, No. 1-2, pp. 7~15.