Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 14, No. 4 pp. 2027-2036, 2013

http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2013.14.4.2027

소규모 수도시설의 역삼투(RO), 나노여과(NF), 전기흡착(EA), 전기응집(EC) 공정의 질산성 질소 및 불소 이온 제거 성능 비교

한송희[1], 장인성[2*]
[1]호서대학교 대학원 BK21 반도체디스플레이공학과, [2]호서대학교 환경공학과

Comparison of Nitrate and Fluoride Removals between Reverse-Osmosis, Nano-Flitration, Electro-Adsorption, Elecero-Coagulation in Small Water Treatment Plants

Song-Hee Han[1] and In-Soung Chang[2*]
[1]**Department of Semiconductor & Display Engineering, Graduate School of BK21, Hoseo University**
[2]**Department of Environmental Engineering, Hoseo University**

요 약 소규모수도시설에서 수질기준을 자주 초과하는 질산성질소(NO3-N)와 불소(F-)를 제거하기 위해 역삼투(RO), 나노여과(NF), 전기흡착(EA), 전기응집(EC) 공정을 비교평가 하였다. RO는 질산성질소 72~92%, 불소 74~85%의 제거율을 나타내었고 NF는 질산성질소 5~15%, 불소는 1%의 제거율을 나타내었다. MWCNT를 코팅한 전극을 이용한 EA의 질산성질소는 99%, 불소는 44% 제거율을 보였다. 구리와 MWCNT 복합물 소결전극을 이용한 EA의 질산성질소는 82%, 불소는 77%의 제거율을 보였으나 구리가 용출되는 문제점이 발견되었다. EC의 질산성질소는 11~46%, 불소는 69~99%을 보였다. 결론적으로 RO는 질산성질소와 불소의 높은 제거율이 가능하나 에너지 비용이 부담된다. EC는 질산성질소와 불소의 효과적인 제거가 가능하나 슬러지 발생 부담이 있다. 반면 MWCNT를 활용한 EA는 전극 제조방법에 따라 제거율에 큰 차이를 보였으며 전극의 지속적 사용을 위한 안전성 확보가 시급한 개선점으로 나타났다.

Abstract Comparison of removal performance between reverse osmosis(RO), nanofiltration(NF), electrocoagulation(EC) and electroadsorption(EA) for removal of nitrate and fluoride often exceeded the limits of water quality in small water treatment plants. Removals of nitrate and fluoride were 72-92% and 74-85% in RO, 5-15% and 1% in NF, 99% and 44% in EA equipped with MWCNT coated electrodes, 82% and 77% in EA equipped with Cu-MWCNT electrodes, and 11-46% and 69-99% in EC. Consequently, high removals of both ions were anticipated in RO. Effective removal of both ions are possible for EC, but great production of sludge is a big burden. EA equipped with the MWCNT electrodes showed a great fluctuation in removal efficiency, and electrode stability should be upgraded.

Key Words : Electro-adsorption, Electro-coagulation, Nano-filtration, Reverse-osmosis, Small water treatment plant

1. 서 론

현재 우리나라 전체 인구의 97.7%인 약 50,264천명이 지방 및 광역상수도 사업자의 체계적인 관리에 의한 양질의 상수도를 공급받고 있다. 그러나 마을상수도 1.263천명(2.6%), 소규모급수시설 607천명(1.3%), 기타 우물 등 943천명(2.0%) 정도의 인구가 소규모 수도시설을 사용하고 있다[1]. 이들은 노후화된 처리시설과 전문능력을 지닌 관리자가 아닌 마을의 주민 대표자가 실질적 관리책임을 맡고 있어 유지 관리의 미숙함과 소홀함으로 인

본 논문은 2012년도 호서대학교 학술연구비 지원을 받아 수행되었음. (과제번호2012-0203)
*Corresponding Author : In-Soung Chang (Hoseo Univ.)
Tel: +82-41-540-5744 email: cis@hoseo.edu
Received February 1, 2013 Revised March 27, 2013 Accepted April 11, 2013

해 지속적인 수질 문제가 야기되고 있다. 또한 취수원으로 사용하는 지하수나 계곡수의 근거리에 비료 사용 지역 및 축산농가 등이 위치하는 지리적 영향으로 인해 비점오염원에 의한 오염이 심각한 수준이다[2-4]. 2010년의 민관합동 수질 검사 결과는 이러한 소규모 수도시설의 수질이 기준을 초과하는 경우가 많은 것으로 확인되었다. 특히 수질기준 초과 항목 중에서 질산성질소 (NO_3-N)가 총 위반건수 중 41.7%로 가장 높은 것으로 나타났다. 2008년의 수질검사 결과에서도 질산성질소와 불소 (F^-)의 수질기준 초과가 심각한 것[5,6]을 상기하여 볼 때 여전히 소규모 수도시설에서 이온성 물질, 특히 질산성질소와 불소이온에 대한 오염이 심각한 것을 알 수 있다. 정부에서도 취약한 소규모 수도시설에 대한 문제를 해결하고자 개량 사업 추진 및 관리 체계를 강화하고 있다. 이러한 상황에서 소규모 수도시설에 적합한 실직적인 처리공정의 탐색이 절실히 요구되고 있다.

이온성 물질을 처리하기 위해 사용되는 대표적 공정으로는 막분리 공정 (membrane separation processes)이 있다. 나노여과(NF, nanofiltration) 및 역삼투(RO, reverse osmosis)를 이용하여 불소 및 비소 등의 오염물질 제거 연구[7,8], 지하수의 의약품 잔류물 처리를 위한 연구[9] 등이 보고되고 있다. 또한 수중의 질산성질소를 제거하기 위해 막분리 공정을 이용한 연구결과도 보고되고 있다[10].

수중의 이온성 물질을 처리하는 또 다른 방법으로 전기화학적 공정이 시도되고 있다. 전기응집 (electro-coagulation)과 여과를 이용한 비소와 질산성 질소의 제거 연구[11], 전기응집과 부력을 이용한 먹는 물의 불소제거 연구[12] 등이 보고되고 있다. 국내에서도 전기화학적 공정을 적용하여 질산성질소, 불소를 제거한 연구가 보고되고 있다[13-16]. 이상에서 소개된 RO, NF 및 전기화학적 공정들은 처리능력이 우수하고 시설의 부지면적 소요가 적고 자동화가 용이하여 소규모 수도시설에 적당한 공정으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 이온성 물질의 제거를 목적으로 하는 공정에 광범위하게 적용되고 있는 막여과 공정 중 역삼투, 나노여과와 전기화학적 공정 중 전기응집 및 전기흡착 공정을 이용하여 소규모 수도시설에서 문제되고 있는 이온성 물질 중 질산성질소 및 불소의 제거효율을 살펴봄으로써 각 공정의 장단점을 비교 평가해 보는데 그 목적이 있다.

2. 실험장치 및 방법

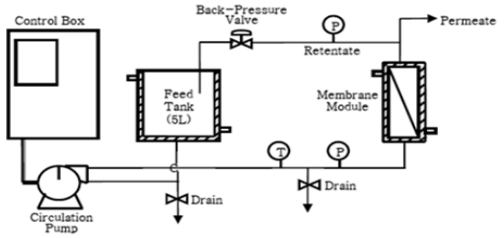
2.1 시료

본 연구에서는 $NaNO_3$, NaF를 이용하여 초기 질산성질소의 농도 17mg/L, 불소의 농도 1.5～3mg/L의 범위로 제조한 인공시료와 A시에 위치한 소규모 수도시설의 실제 원수를 취수하여 시료로 사용하였다. 인공시료의 이온농도는 마을상수도 및 소규모 수도시설의 수질기준 초과내역을 참고하여 결정하였다[6].

2.2 역삼투(RO) 및 나노여과(NF) 공정의 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 RO 및 NF 여과장치 (Prolab bench top system, Millipore, USA)의 공정도를 Fig,1.에 나타내었다. 유입탱크의 총용량은 5L이며 공정을 운영할 때는 4L의 시료를 사용하였다. 유입유량은 제어반의 인버터를 통해 조절하였으며 막간차압 (Trans Membrane Pressure; TMP)은 압력밸브와 유입펌프 속도를 조절하여 제어하였다. 사용된 NF와 RO 분리막은 각각 Nanomax 50(Millipore, USA)와 Nanomax 95(RO, Millipore, USA)를 사용하였다. NF를 운영할 경우에 여과 압력은 7bar를, RO를 운영할 경우에는 11bar로 조절하여 사용하였다.

실험 조건 및 분리막의 특성 및 제원을 Table 1에 정리하였다. 여과 후의 농축수는 다시 유입탱크로 보내 재순환하였다. 여과시간 1분마다 플럭스 (flux)를 측정하였으며 500ml의 간격으로 여과수를 취수하여 질산성질소와 불소의 농도를 측정하였다.



[Fig. 1] Schematic diagram of the experimental set-up for RO and NF

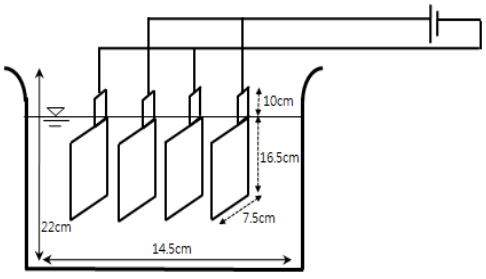
[Table 1] Operating condition and specification of the RO and NF

parameters	Unit	NF (Nanomax 50 membrane)	RO (Nanomax 95 membrane)
Membrane raw materials	-	SG Membrane	Polyamide/ Polysulfone thin film composite
Configuration	-	Spiral wound	Spiral wound
Effective surface area	m^2	0.37	0.37

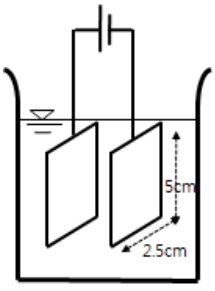
Module diameter	cm	4.6	4.6
Module length	cm	30.5	30.5
Operating transmembrane pressure	bar	7	11
Initial concentration of NO_3^- & F^-	mg/L	17 & 3	17 & 3
Initial permeate flow rate	gal/d,bar	12～23	5～7

2.3 전기흡착 및 전기응집 공정의 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 전기흡착 및 전기응집 장치는 Fig. 2에 나타내었다. 직류전원 공급장치 (DC power supply, PAP-3030 파워트론, 한국), 반응조, 전극, 교반장치로 구성되었다. 직류전원 공급장치는 최대전압 30V, 최대전류 30A까지 조절 가능한 것을 사용하였다.



(a)



(b)

[Fig. 2] (a) Schematic of the Electro-coagulation and Electro-adsorption apparatus for the coated electrodes (b) Schematic of the Electro-adsorption apparatus for the sintered electrodes

전기흡착에 사용된 전극은 다중벽탄소나노튜브(multi-wall carbon nanotube, 이하 MWCNT)를 이용하여 코팅과 소결 두 가지 방법으로 제작하였다. 코팅전극의 경우 티타늄 기판과 유기바인더를 이용하여 제작하였고(전극 1), 소결전극의 경우 기판을 따로 사용하지 않아 무르게 소결되는 현상을 방지하기 위해 Cu-MWCNT composite을 사용하여 1000℃에서 소결하여 제작하였다(전극 2). 각 전극의 세부적인 제작 공정은 [15]에 자세히 기술되었다. 전기응집에 사용된 전극은 질산성질소와 불소의 제거효율이 우수한 알루미늄 기판을 이용하였다[16].

전기흡착(코팅전극), 전기응집 공정은 Fig. 2 (a)와 같이 실제 용적 1.5L로 제작한 반응조를 사용하였다. 전기흡착(소결전극) 공정은 (b)와 같이 200ml의 비커를 이용하였다. 전극간 연결방법은 각각의 전극에 모두 전위를 인가시켜주며 전극의 양면이 모두 같은 극성을 갖는 monopolar 형태로 하여 실험을 수행하였다[16]

[Table 2] Operating condition and specification of the EC and EA

parameters	Unit	Value
Material of electrodes	-	1) Ti/CNT+organic binder 2) Cu/CNT composite 3) Al
Working volume	mL	200～1000
Initial concentration of NO_3^-	mg/L	0.2～17
Initial concentration of F^-	mg/L	1.5～3
Number of electrodes	ea	2～10
Distance between electrodes	cm	0.5～0.8
Current density	A/cm^2	1×10^{-3}～1×10^{-2}
Contact time	min	0～60

전기흡착과 전기응집 공정을 이용한 운전조건은 Table 2에 정리하여 나타내었다. 질산성질소의 초기농도는 0.2～17mg/L이었으며 불소는 1.5～3mg/L이었다. 전기흡착 중 코팅전극과 전기응집 공정은 양극 음극 각각 5개씩의 전극을 이용하여 실험을 진행하였으며 소결전극을 이용한 전기흡착 공정은 양극 음극 각각 1개씩의 전극을 이용하여 실험을 진행하였다. 반응시간 간격에 따라 시료를 교반한 후 분취하여 각 시료의 농도 및 전도도를 측정하였다.

2.4 분석방법

각 항목의 분석방법과 사용된 분석기기는 아래의 Table 3에 정리하였다. 본 연구에서는 질산성질소와 불소의 농도를 분석하여 각 공정에 따른 이온제거 효율을 살펴보았다. 전기전도도는 conductivity meter를 사용하여 측정하였으며 그 외의 분석항목은 standard method[17]에 준하여 분광광도법으로 분석하였다.

[Table 3] Analytical methods and instruments used

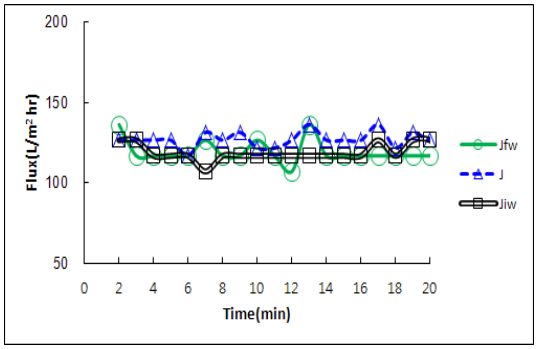
Components	Analytical methods & (Instruments)
F^- (mg/L)	SPADNS Method, (DR/4000, Hach, USA)
NO_3- N(mg/L)	Cadmium Reduction Method, (DR/4000, Hach, USA)
Conductivity (㎲/cm)	Conductivity Meter (HQ 14d, Hach, USA)

3. 결과 및 고찰

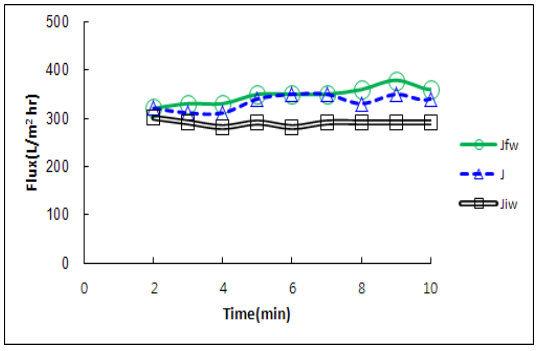
3.1 역삼투 (RO) 및 나노여과 (NF)공정을 이용한 이온 제거

역삼투 공정으로 질산성질소 17mg/L, 불소 3mg/L의 농도의 시료 4000ml를 조제하여 여과를 수행하였고, 측정된 플럭스를 Fig 3(a)에 나타내었다. 초기 물 플럭스 (initial water flux, J_{iw})는 116～126L/m^2·hr의 일정한 값을 나타내었다. 조제된 시료를 여과한 플럭스 (J)는 126～136L/m^2·hr의 값을 나타내어 물 플럭스와 큰 차이를 보이지 않았다. 시료 여과 후 HCl 용액을 pH 3～4로 하여 약 30분간 재순환 시키며 막을 세정한 후 초순수를 이용하여 측정한 최종 물 플럭스 (final water flux, J_{fw})는 평균 118L/m^2·hr 을 나타내었다. 각 플럭스 간 큰 차이를 보이지 않는 것은 조제된 이온성 물질의 농도 범위 내에서는 주목할 만한 막오염 현상이 발생하지 않는 것으로 해석할 수 있다.

한편 나노여과 공정 또한 역삼투 공정과 동일한 이온의 초기농도를 갖는 시료를 이용하여 여과를 수행하였고 측정된 플럭스를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 초기 물 플럭스 (J_{iw})는 291～ 301L/m^2·hr의 범위를 나타내었고 시료를 여과한 플럭스 (J)는 115～130L/m^2·hr 정도 이었으며 HCl을 이용한 막 세정후의 최종 물 플럭스 (J_{fw})는 330～379L/m^2·hr 의 값을 나타내었다. 나노여과는 세정 후 물 플럭스값 (J_{fw})이 초기물플럭스값 (J_{iw})보다 증가한 것으로 나타났다. 이는 사용한 나노여과막을 충분한 초기세정하지 않고 사용하였거나 각 여과실험시의 온도를 보정하지 않은 결과로 해석할 수 있다. 그러나 RO와 마찬가지로 조제된 이온성 물질의 농도 범위 내에서는 막오염 현상이 발생하지 않는 것으로 해석할 수 있다.

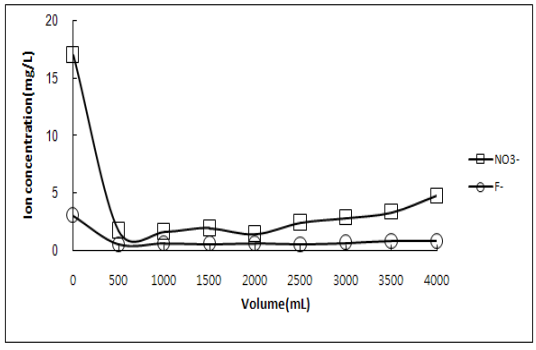


(a)

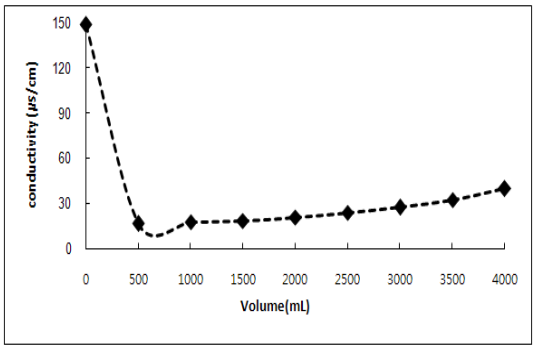


(b)

[Fig. 3] (a) Variation of flux as a function of time using RO (b) Variation of flux as a function of time using NF



[Fig. 4] Variation of nitrate and fluoride concentration as volume of permeate using RO

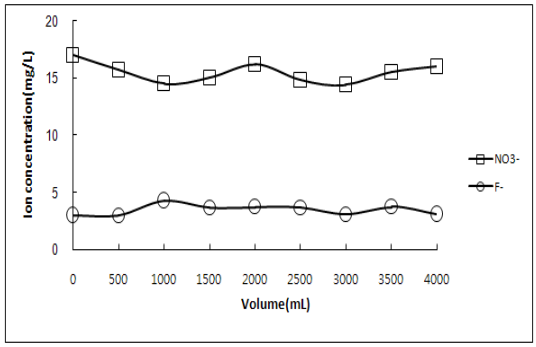


[Fig. 5] Variation of conductivity as volume of permeate using RO

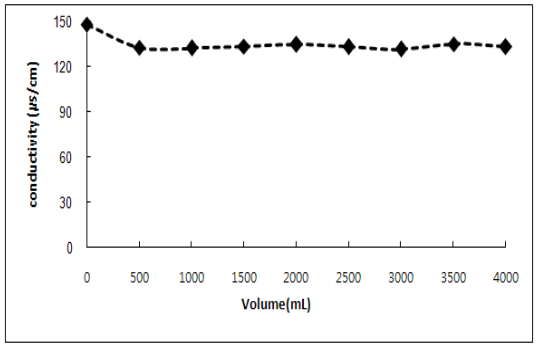
역삼투(RO) 공정 후의 질산성질소와 불소의 농도변화를 Fig. 4에 나타내었다. 총 4000ml 시료를 여과하였으며 유출수 500mL 간격으로 시료를 채취하여 농도를 측정하였다. 질산성질소는 초기농도17mg/L에서 4000ml 여과 후 4.7mg/L로 72%의 제거율을 나타내었다. 불소의 경우에는 초기농도 3mg/L에서 0.48mg/L로 유출수 4000ml의 전량 여과 후에 약 74%의 제거효율을 나타내었다. 한편 전기전도도는 수중의 이온성 물질을 알아볼 수 있는 지표로 질산성질소와 불소의 제거효율과 비교하여 평가해 보기 위해 측정하였다. 그 결과 질산성질소와 불소의 농도 변화와 유사한 감소 경향을 보였다. 초기 전도도가 150㎲/㎝에서 유출수 500ml일때 16.6㎲/㎝이었으며 최종 유출수의 전기전도도는 39.7㎲/㎝를 나타내었다.

특이한 점은 질산성질소와 불소, 전기전도도 모두 여과 초기에는 농도가 크게 감소하였다가 차츰 여과가 진행되면서 유출수의 농도가 완만하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 전량여과 (dead end filtration) 방식을 채택한 여과가 진행됨에 따라 모액 (feed solution)이 농축되어 용질의 농도가 차츰 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 압력이 11기압으로 높기 때문에 농도분극층 (concentration polarization layer)에 형성된 고농도의 용질이 여과 후반부에 유출수로 투과하는 현상이 발생한 것으로 판단된다.

나노여과 공정 후의 질산성질소와 불소의 농도변화를 Fig. 6에 나타내었다. 질산성질소의 경우 여과 진행 후 6~16%의 제거효율을 나타내었으며 불소의 경우에는 최대 1%의 제거효율을 나타내어 거의 제거되지 않는 것으로 나타났다. 이를 통해 나노여과 공정만으로는 질산성질소와 불소 이온을 효과적으로 제거하기 어렵다는 것을 알 수 있었다. 물론 나노여과는 2가 이상의 이온 제거에 적합한 여과 공정이기 때문에 역삼투보다 적은 제거율을 보일 것이라고 예측하였지만 불소의 경우 나노여과에 의해 거의 제거되지 않는 것을 실험적으로 확인할 수 있었다. 전기전도도 역시 큰 변화를 나타내진 않았지만 148㎲/㎝에서 131㎲/㎝까지 감소하였다. 이 정도의 감소는 질산성질소의 제거에 기인한 것으로 판단된다.



[Fig. 6] Variation of nitrate and fluoride concentration as volume of permeate using NF



[Fig. 7] Variation of conductivity as volume of permeate using NF

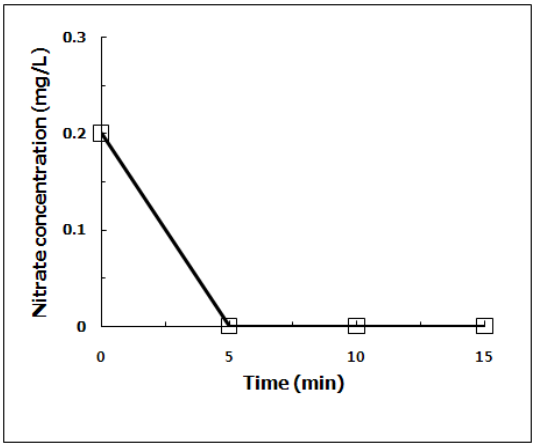
3.2 전기흡착 (EA) 및 전기응집 (EC)을 이용한 이온제거

전기흡착 공정에 사용되는 전극을 제조하기 위해 MWCNT를 티타늄 기판에 코팅한 전극 (전극 1)과 Cu-MWCNT 를 소결한 전극 (전극 2)을 각각 제작한 후 이를 이용하여 질산성질소와 불소의 제거효율을 평가하였다. 코팅전극을 이용한 실험의 경우 양극 음극 각각 5개, 전류밀도 1×10^{-3} A/cm^{2}로 고정하여 실험을 수행하였으며 실제 소규모 수도시설의 원수를 취수하여 시료로 사용함으로써 실질적인 처리공정으로의 가치를 평가하고자 하였다.

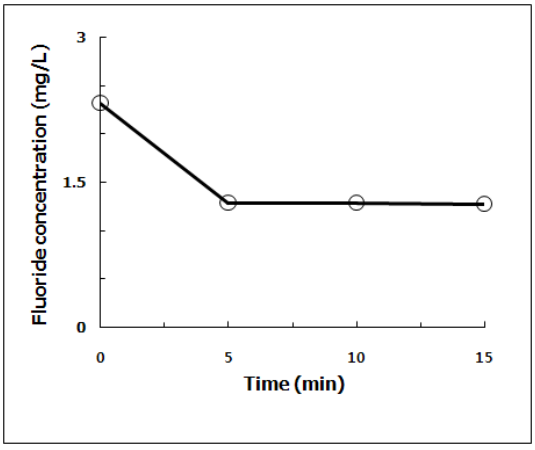
초기 질산성질소의 농도는 0.2mg/L 이었으며 불소의 경우에는 2.3mg/L 이었다. Fig. 8(a)는 반응시간에 따른

질산성질소의 농도변화를 나타내었다. 반응시간 5분 후 99.9%의 제거효율을 나타냄으로써 수중의 질산성질소가 효과적으로 제거된 것을 알 수 있었다.

Fig. 8(b)는 불소의 농도변화를 나타낸 것으로 반응시간 5분 후의 농도가 1.28mg/L로 약 44%의 제거율을 나타내었다. 반응시간 15분이 지난 후에도 이와 비슷한 수준의 제거율을 나타냄으로써, 불소는 반응시간 초기 5분 이후에는 더 이상의 제거가 발생하지 않음을 알 수 있었다. 불소가 질산성질소보다 전기적인 흡착이 덜 발생하는 것으로 나타났다. 전류 인가 시 사용되는 에너지 소비량을 고려할 때 코팅전극을 이용한 전기흡착은 질산성질소와 불소 모두 반응시간 5분 정도가 적합한 것으로 판단된다.



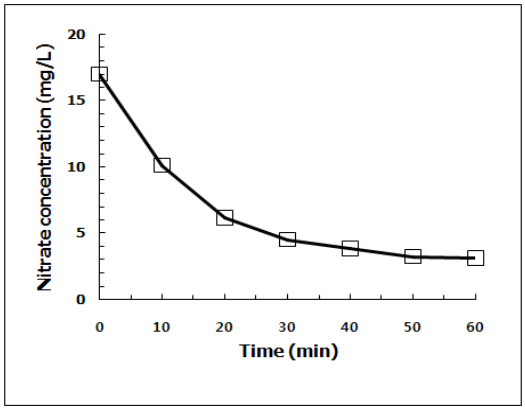
(a)



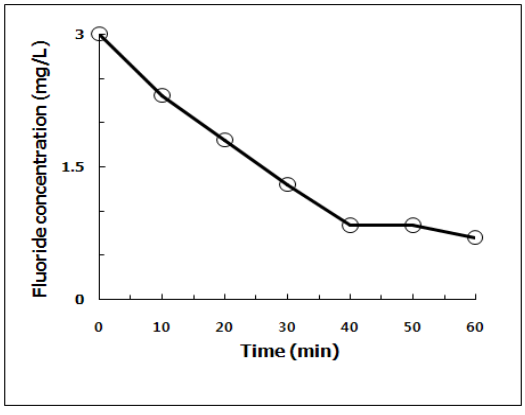
(b)

[Fig. 8] (a) Variation of nitrate concentration as a function of time using coated electrodes (b) Variation of fluoride concentration as a function of time using coated electrodes

소결전극을 이용한 전기흡착실험은 양극 음극 각각 1개, 전류밀도 1×10^{-2} A/cm^{2}로 하여 실험을 수행하였다. 소결전극에 사용된 질산성질소의 농도는 17mg/L, 불소 3mg/L로 제조한 인공시료를 사용하였다. Fig. 9(a)는 반응시간에 따른 질산성질소의 농도변화를 나타내었다. 반응시간 10분 후 10mg/L의 농도를 나타내었으며 40분 후 3.8mg/L, 60분 후 3.1mg/L를 보였다. 전기흡착 초기 10분 후 약 41%, 40분후 78%의 제거율을 나타내었으며 반응시간 60분 후에는 82%의 제거효율을 보임으로써 초기에 높은 제거효율을 나타내며 반응시간이 증가할수록 제거효율 또한 지속적으로 증가함을 알 수 있었다. Fig. 9(b)는 불소의 농도변화를 나타낸 것으로 반응시간 10분 후 2.3mg/L로 약 23%의 제거효율을 나타내었으며 반응시간 40분 후에는 0.84mg/L, 60분 후에는 0.7mg/L로 77%의 제거효율을 나타내었다.



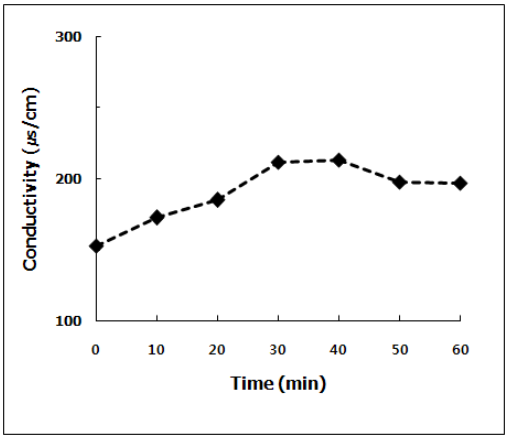
(a)



(b)

[Fig. 9] (a) Variation of nitrate concentration as a function of time using sintered electrodes (b) Variation of fluoride concentration as a function of time using sintered electrodes

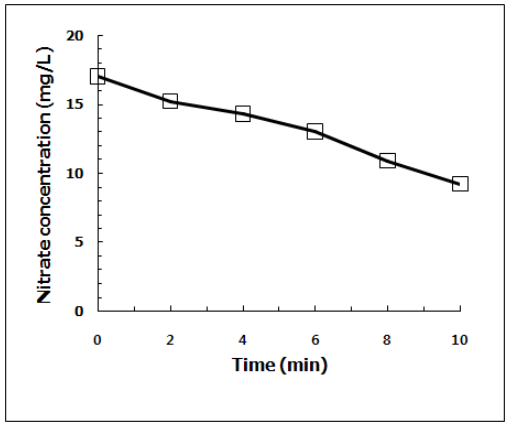
코팅전극과 소결전극의 전류밀도와 같은 실험조건과 시료가 상이하게 때문에 직접적인 비교가 불가능하다. 그러나 반응시간 10분 후 질산성질소와 불소의 제거율만을 비교해보면 코팅전극의 경우 질산성질소 99.9%, 불소 45%, 소결전극의 경우 질산성질소 44% 불소 23%의 제거율을 보였다. 따라서 소결전극 보다는 코팅전극을 이용하여 전기흡착공정을 진행할 경우 이온의 제거율이 더 높은 것으로 나타났다.



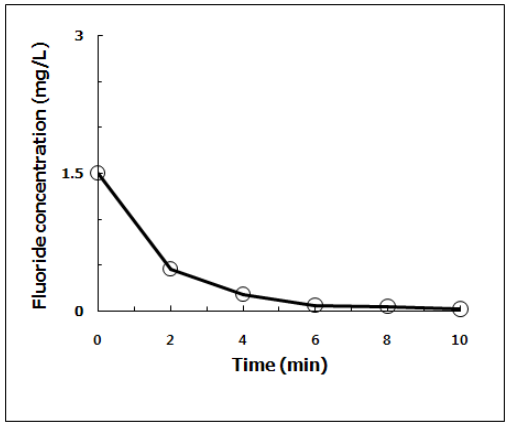
[Fig. 10] Variation of conductivity as a function of the using sintered electrodes

Fig. 10은 소결전극을 이용한 전기흡착 공정 시 시간에 따른 전도도 변화를 나타내었다. 질산성질소와 불소의 농도가 감소한 것을 고려할 때 수중의 이온물질이 제거되어 전도도가 감소할 것으로 예상하였으나 오히려 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 실험이 진행됨에 따라 소결된 Cu-MWCNT의 구리가 용액으로 용출되어 전기전도도가 증가되는 것으로 판단된다. 반응시간이 증가함에 따라 용출되어 나오는 구리이온이 증가하고 이로 인해 전도도가 증가된 것으로 보인다. 용액의 색이 푸른색으로 관찰되었으며 이는 구리를 혼합하여 소결한 전극(Cu-MWCNT)의 구리 이온이 용액으로 용출한 것으로 보인다. 이는 MWCNT가 전극 표면에 단단하게 고착하지 못함을 시사하는 것으로 향후 MWCNT의 견고한 전극 고착이 향후 중요한 연구 과제의 하나임을 시사한다.

전기응집을 이용한 질산성질소와 불소의 농도 변화는 Fig. 11에 나타내었다. 양극 음극 각각 5개의 알루미늄(Al)전극을 이용하여 전류밀도 1×10^{-3} A/cm^2 조건하에 실험을 진행하였다. 반응시간은 10분으로 2분마다 시료를 분취하여 각 이온의 농도를 측정하였다. 질산성질소의 경우 반응시간 2분 후 15mg/L의 농도를 나타내었으며 10분 후 9.2mg/L의 농도를 나타내었고 제거효율은 각각 11%와 46%로 나타났다.



(a)



(b)

[Fig. 11] (a)Variation of nitrate concentration as a function of time using electrocoagulation (b) Variation of fluoride concentration as a function of time using electrocoagulation)

불소의 경우에는 초기 반응시간 2분 후 0.46mg/L로 70%의 제거효율을 나타내었으며 6분후 0.06 mg/L로 96%의 제거효율을 나타내었다. 반응시간 10분 후에는 99%의 제거효율을 보였다. 질산성질소와 비교 시 불소가 더 높은 제거효율을 보였으며 초기 2분 후의 제거효율 폭 또한 불소가 더 큰 것으로 나타났다. 따라서 동일한 조건하에서 전기응집 공정 적용시 질산성질소 보다는 불소가 효과적으로 제거되는 것을 알 수 있었다. 이는 MWCNT 전극을 이용한 전기흡착 실험과 반대되는 결과를 보이고 있다. 반응시간 10분후 질산성질소와 불소의 제거율 차이를 살펴보면 코팅전극 55%, 소결전극 21%로 질산성질

소의 효율이 더 높게 나타났다. 이는 두 공정 모두 전기화학적 반응을 이용하나 이온을 제거함에 있어 각기 다른 제거 메커니즘이 작동되고 있음을 시사하고 있으며, 이에 대한 추가 연구의 필요성을 제기하고 있다.

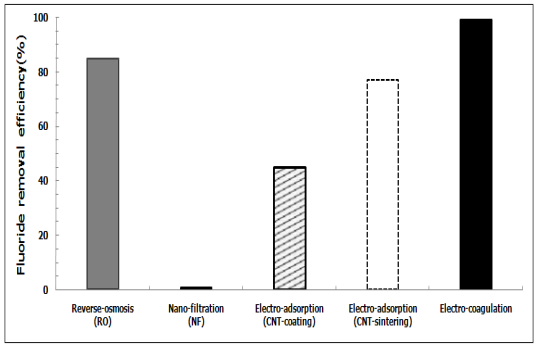
3.3 역삼투(RO), 나노여과(NF), 전기흡착(EA), 전기응집(EC)의 이온 제거효율 비교

이상의 실험에서 살펴본 결과를 종합하여 질산성질소와 불소의 제거율을 각 공정별로 정리하여 Fig.12에 제시하였다. 각 공정의 운전조건이나 변수들을 고려하지 않고 직접 처리효율을 비교한 것이기 때문에 처리효율의 차이가 공학적인 의미를 부여하기에는 부족한 면이 있다. 그러나 각 공정의 처리효율 비교를 통하여 수중의 질산성질소와 불소가 어느 정도 제거될 수 있는지에 대한 대략적인 정보를 제공하기에는 충분하다.

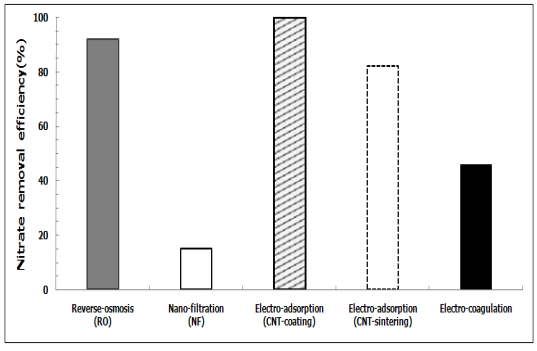
그림에서 보듯이 질산성질소의 제거에는 RO 공정과 MWCNT를 이용한 전기흡착 공정이 주어진 실험조건 하에서 80% 이상의 비교적 높은 제거율을 보이고 있다. 전기응집의 경우에는 약 50%의 제거율을 나타내었다. 예상대로 나노여과 (NF)는 1가 이온의 제거에 적합하지 못한 것으로 확인되었다. 그러나 RO 공정은 에너지 소모가 높은 단점이 있으며, 전기응집 공정은 알루미늄수화물(aluminum hydroxide)과 같은 슬러지가 다량 발생하는 단점이 있다. 따라서 경제적인 관점에서만 바라본다면 질산성질소의 제거를 위해서는 전기흡착 공정을 활용하는 것이 바람직하다고 볼 수 있다. MWCNT를 활용하여 전극을 만드는 두 가지 방법 (코팅과 소결)의 전기흡착 공정의 질산성질소의 제거율을 비교하여 보면 코팅법이 유리한 것으로 나타났다. 그러나 장기적인 사용에 따른 코팅의 안전성 및 제거율에 대한 평가가 향후 진행되어야 한다.

불소의 제거에는 알루미늄(Al)전극을 이용한 전기응집 공정과 RO 공정이 주어진 실험조건 하에서 비교적 높은 제거율을 보이고 있다. 그러나 RO 공정의 불소제거율은 질산성 질소에 크게 못 미치고 있다. 알루미늄(Al)전극을 이용한 전기응집 공정은 슬러지가 다량 발생하는 단점을 감안하더라도 불소의 제거에 긍정적인 공정으로 평가된다. 향후 슬러지발생을 최소화할 수 있는 전기응집 공정의 최적화가 요망된다. MWCNT 활용 전극을 이용한 전기흡착 공정에서는 질산성질소의 경우와는 반대로 소결법을 이용한 전극의 사용이 불소의 제거에는 오히려 유리한 것으로 나타났다. 그러나 소결법으로 제조한 전극에서는 Cu 이온의 용출이 관찰되었기 때문에 이런 단점을 보완하는 기술개발이 뒷받침되어야 수처리 공정으로 적용이 가능하다.

결론적으로 RO 공정은 질산성질소와 불소의 비교적 높은 제거율을 기대할 수 있으나 높은 에너지 소비가 부담이 되며, 알루미늄(Al)전극과 같은 가용성 전극을 사용한 전기응집 공정은 질산성질소 46%, 불소 99%로 수중의 이온성 물질을 효과적으로 제거 가능하나 슬러지 발생에 대한 부담이 있다. MWCNT를 활용한 전기흡착은 전극의 제조방법에 따라 제거율에 큰 차이를 보이며 전극의 지속적인 사용을 위한 안전성이 문제시될 수 있는 것으로 나타났다. 따라서 안정적인 전극의 개발에 지속적인 노력을 기울인다면 향후 경쟁력이 있는 공정으로 발전할 수 있을 것으로 판단된다.



(a)



(b)

[Fig. 12] (a) Comparison of nitrate removal efficiency as treatment processes (b) Comparison of fluoride removal efficiency as treatment processes

4. 결론

본 연구에서는 역삼투(RO), 나노여과(NF)와 전기응집(EC), 전기흡착(EA) 공정을 이용하여 중 소규모 수도시설에서 특히 문제가 되고 있는 질산성질소와 불소의 제

거에 제거율을 살펴봄으로써 각 공정의 장단점을 비교 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 분리막을 이용하여 여과실험을 진행한 결과 역삼투(RO), 나노여과(NF) 모두 플럭스의 변화가 크게 차이를 보이지 않음에 따라 질산성질소와 불소의 농도 범위 내에서는 막오염 현상이 발생되지 않는 것으로 나타났다.
2) 역삼투(RO)의 경우 질산성질소 72~92%, 불소 74~85%의 제거율을 나타내었으며, 나노여과(NF)는 질산성질소 5~15%, 불소 최대 1%의 제거율을 나타냄에 따라 역삼투(RO) 공정이 이온성 물질을 제거하는데 보다 효과적인 것을 알 수 있었다.
3) 전기흡착은 코팅전극과 소결전극을 이용하여 오염물질의 제거 가능성을 평가하였다. 코팅전극을 이용한 전기흡착의 경우 반응시간 5분 후 질산성질소는 99.9%의 제거효율을 보인 반면, 불소는 44%만이 제거되었다. 소결전극을 사용하여 반응시간 60분 경과한 후에 질산성질소는 82%의 제거효율을 보였고 불소는 77%의 제거율을 보였으나 전극에서 구리가 용출되어 나오는 문제점이 발견되었다.
4) 전기응집공정의 경우 질산성질소는 11~46%, 불소는 69~99%의 제거율을 보였으며, 전기흡착과는 반대로 질산성질소보다는 불소가 효과적으로 제거되는 것으로 나타났다.
5) RO 공정은 질산성질소와 불소의 비교적 높은 제거율을 기대할 수 있으나 높은 에너지 비용이 부담되며, 전기응집 공정은 질산성질소와 불소를 효과적으로 제거가 가능하나 슬러지 발생에 대한 부담이 있다. MWCNT를 활용한 전기흡착은 전극의 제조방법에 따라 제거율에 큰 차이를 보이며 전극의 지속적인 사용을 위한 안전성이 문제시될 수 있는 것으로 나타났다.
6) 결론적으로 각 공정의 운전조건이나 변수들을 고려하지 않고 처리효율에만 기반하여 도출한 이상의 결론에 공학적인 의미를 부여하기에는 부족한 면이 있지만 각 공정의 처리효율 비교를 통하여 소규모 수도시설의 질산성질소와 불소가 어느 정도 제거될 수 있는지에 대한 대략적인 정보를 제공하는 자료로 활용하기에 충분하다고 판단된다.

References

[1] Ministry of Environment, 2010 Statistics of waterworks, 2011.

[2] Me-Ea Kang et al., “Cognition on Quality and Cost of Small Drinking Water Plants in Gyungbuk Region”, Journal of Korean Society of Water and Wastewater, **24**(6), pp. 675-682, 2010.

[3] Hong-Tae Kim et al., “The study on methods for effective improvement at the small water supply system”, Journal of Korean Society of Water Science and Technology, **15**(4), pp. 65-76, 2007.

[4] Young-Gyu Kim, “A study on the drinking water quality and problem of simple piped water supply system in a rural area”, Korean Journal of Environmental Health Society, **18**(2), pp. 39-51, 1992.

[5] Ministry of Environment, Test results of the drinking water quality 2010.

[6] Ministry of Environment, Test results of the drinking water quality 2008.

[7] L.A. Richards et al., “Impact of speciation on fluoride, arsenic and magnesium retention by nanofiltration/reverse osmosis in remote Australian communities", Desalination, **248**(1-3), pp. 177-183, 2009.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.05.054

[8] R.S. Harisha et al., “Arsenic removal from drinking water using thin film composite nanofiltration membrane", Desalination, **252**(1-3), pp. 75-80, 2010.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.10.022

[9] J. Radjenovic et al., “Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment", Water Research, **42**(14), pp. 3601-3610, 2008.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.020

[10] J.J. Schoeman et al., “Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa", Desalination, **155**(1), pp. 15-26, 2003.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(03)00235-2

[11] N. Sanjeev Kumar et al., “Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process", Journal of Hazardous Materials, **173**(1-3), pp. 528-533, 2010.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.117

[12] Qianhai Zuo et al., “Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water", Journal of Hazardous Materials, **159**(2-3), pp. 452-457, 2008.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.039

[13] Joo-Hyun Sim et al., “Study on the improvement of nitrate removal efficiency in multi-step electro-chemical process”, Journal of Korean Society of Environmental

Engineers, **30**(2), pp. 155-160, 2008.
[14] Hyun-Chul Yu et al., “Electrochemical treatment of wastewater containing fluoride”, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, **29**(10), pp. 1126-1130, 2007.
[15] Song-Hee Han et al., “Fluoride and nitrate removal in the decentralized water treatment plants by electroadsorption using carbon nano-tube electrodes”,Journal of the Korea Academia-Industrial, **12**(6), pp. 2904-2912, 2011.
DOI: http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2011.12.6.2904
[16] Song-Hee Han et al., “Fluoride and nitrate removal in small water treatment plants using electro-coagulation”, Journal of Korean Society of Water and Wastewater, **25**(5), pp. 767-775, 2011.
[17] APHA, AWWA, WEF (1995) Standard method for the examination of water and wastewater, 19th edition

한 송 희(Song-Hee Han) **[준회원]**

- 2009년 2월 : 호서대학교 환경공학과 (공학사)
- 2011년 2월 : 호서대학교 대학원 BK21 반도체/디스플레이공학과 (공학석사)
- 2012년 4월 ~ 현재 : 경기개발연구원 환경연구실

<관심분야>
정수처리, 하수처리, MBR, 전기화학 활용 수처리 기술

장 인 성(In-Soung Chang) **[정회원]**

- 1990년 2월 : 서울대학교 공업화학과 (공학사)
- 1992년 2월 : 서울대학교 공업화학과 (공학석사)
- 1996년 2월 : 서울대학교 공업화학과 (공학박사)
- 1997년 2월 ~ 현재 : 호서대학교 환경공학과 교수

<관심분야>
수처리, 수질오염, 분리막 기술, MBR, 청정기술, 반도체 관련 공정기술 및 반도체산업 폐수처리