

축전식 탈염 공정의 액상 유기물에 따른 질소(N) 및 인(P) 처리 특성

이보람¹ · 정인조² · 박수길^{3,*}

¹㈜퓨리캠, ²경기대학교 신소재공학과, ³충북대학교 공업화학과

(2013년 4월 22일 접수 : 2013년 7월 15일 채택)

Effects of N & P Treatment Based on Liquid Organic Materials for Capacitive Deionization(CDI)

Bo-Ram Lee¹, In-Jo Jeong², and Soo-Gil Park^{3,*}

¹PureEChem Co., Ltd., The 2nd floor of factory block, Jikji-daero 474 beon-gil 60, Songjeong-dong,
Heungdeok-gu, Cheongju-si, Chungbuk 361-290, Korea

²Department of Advanced Material Engineering, Kyonggi University, 71, Cungjeong-ro 2-ga,
Seodaemun-gu, Seoul 120-702, Korea

³Department of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk National University, 52 Naesudong-ro,
Heungdeok-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received April 22, 2013 : Accepted July 15, 2013)

초 록

유기물 첨가에 따른 CDI 모듈셀의 N, P 제거 특성을 위해 2000 ppm NH₃, H₃PO₄에 methanol, ethanol, iso-propanol, methoxy ethanol, glucose을 1, 2, 3 vol.%를 첨가해 용량 및 이온의 흡·탈착능을 관찰하였다. NH₃에서는 탄소수가 증가할수록 용량은 감소하는 경향을 나타내었으며, 용량은 methanol 3 vol.% 첨가 될 때 유기탄소 간섭 전보다 흡착은 16.4%, 탈착은 30.4%의 질소 제거율 증가를 나타내었다. H₃PO₄에서는 iso-propanol 2 vol.% 첨가 시에 유기탄소 간섭 전보다 흡착은 63%, 탈착은 54.7% 인산염의 제거율 증가를 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 폐수 내의 유기물을 제거하지 않고 N, P 제거 효과와 운영비용을 감소할 수 있는 결과를 나타내었다.

Abstract : Organic carbons such as methanol, ethanol, iso-propanol, methoxy ethanol, glucose are added(1, 2, 3%) in the 2000 ppm NH₃ and H₃PO₄. As vol.%, cyclic voltammetry measurement of the capacity with the addition of organic carbon, the results of NH₃ + 3 vol.% Methanol Addition, H₃PO₄ + 2 vol.% iso-propanol addition of the increase in capacity was observed. Applying to the CDI Module cell with an addition of organic carbon is confirm that remove NH₄-N and PO₄-P in sewage. Namely, the removal efficiency of NH₃ was increase of 16.4% during adsorption, 30.4% during desorption and the removal efficiency of H₃PO₄ was increase of 63% during adsorption, 54.7% during desorption. Therefore, the result of this research is confirm that effect of the N, P removal and considered that reduction of the operating costs without removing the organic matter in the influent wastewater.

Keywords : CDI(Capacitive deionization), Organic material, NH₃, H₃PO₄

*E-mail: sgpark@cbnu.ac.kr

1. 서 론

물은 모든 생명과 직결되는 자원일 뿐만 아니라 과학 산업의 발달 속에서 그 활용범위가 넓어지면서 그 중요성도 더욱 높아지고 있다. 그러나 최근 전 세계적인 기상이변현상과 자연재해의 급증 속에서 홍수와 가뭄의 피해도 더욱 커지고, 특히 21세기에 들어서면서 지역간, 국가 간의 물 분쟁이 지구촌 곳곳에서 발생하고 있다. 20세기의 석유분쟁과 비교할 때, 우리가 직면한 21세기의 물 분쟁은 수량과 수질 문제가 복합적으로 발생하고, 인간의 생명을 담보로 하고 있기 때문에 더욱 심각성을 띄고 있다.¹⁾

전 세계 담수는 하천, 지하수의 오염에 의해 사용할 수 있는 양이 점점 줄고 있다. 이러한 하천과 지하수 오염은 물속의 인산이온과 질산이온으로 인해 영양염류 농도 증가로 부영양화가 발생하게 된다. 부영양화를 나타내는 질소와 인의 농도는 0.2 mg/L, 0.02 mg/L 정도이다.

질소가 수질에 미치는 영향을 구체적으로 살펴보면, 암모니아성 질소 1g이 산화되는 데 약 3.5g의 산소가 소모되고 총 질소 기준으로 질소 1g이 조류에 의해 완전 동화될 경우 대략 16g 정도의 새로운 조류를 생성시킨다. 이를 BOD로 환산하면 약 14g, COD로는 20g에 달하며, 인의 경우에는 질소보다 훨씬 더 심각하여 1g의 인이 110g 정도의 새로운 조류를 생성시켜 100g의 BOD(COD 140g에 해당)를 증가시킨다. 우리나라 도시 하수의 질소와 인의 유입 농도가 대략 15-50 mg/L와 5-15 mg/L이므로 질소와 인의 유입에 의한 2차 오염이 매우 심각함을 알 수 있다.

따라서 이러한 문제들을 방지하기 위하여 생활하수 및 오수 등을 정화하여 재사용이 가능하도록 각종 하수처리시설이 필요하며 이를 통해 각종 유기물과 영양염류와 같은 질소와 인 그리고 부유물질을 처리하게 된다. 최근 산업발달 및 생활수준의 향상에 따라 방류수역의 수질오염 심화, 환경오염에 대한 시민 의식의 향상, 처리수질의 배출허용기준 강화 등으로 과거의 2차 처리과정(생물학적 처리과정)으로는 방류수역의 수질개선 효과가 이루어지지 못하고 있으며, 수자원 부족으로 처리수의 재활용에 대한 필요성이 대두되고 있어 고도처리의 필요성은 날로 높아지고 있다.

기존의 수처리 기술로 증발법, 역삼투법, 전기투석법 등이 있지만 전처리단계가 존재하고 에너지효율이 좋지 않다는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 기존에 사용된 수처리 방법들이 가진 단점들을 보완하고자 새로운 연구들이 진행되고 있는데 그 중에서 고도처리의 차세대 수처리 기술로 전기이중층 원리를 이용한 CDI (Capacitive deionization, 이하 CDI로 약칭)를 적용하였다. CDI는 탄소를 재료로 한 전극을 이용하여 기본개념은 전극에 전

위를 인가하면 물에 녹아있는 양이온과 음이온을 전극에 흡착하여 제거하는 것이다. 낮은 에너지 소모율과 공정운전의 용이성, 운전비용의 감소, 2차 폐기물 발생이 없는 환경 친화적인 특성을 가지고 있는 CDI를 인과 질소제일의 제거 공정상에 적용 시 유기탄소 간섭유무에 따른 질소, 인 제거 효과를 검토하였다.²⁻⁵⁾

2. 실험

활물질은 비표면적 약 1200 m²/g인 활성탄(kuraray chemical co., Ltd.)과 CMC (Carboxy-methyl-cellulose, Dahchi Kogyo Seiyaki Co., Ltd.), SBR(Styrene butadiene rubber, ZEON Co., Ltd.)을 바인더로 질량비 96:4로 5 L mixer를 이용하여 슬러리를 제조한 후에, 집전체는 Graphite foil(Beijing Great Wall Co., Ltd.)을 사용하여 콤팩트 코터를 이용하여 코팅하고 전극밀도를 높여 에너지 밀도를 향상시키기 위해 프레스하여 음극 및 양극을 단면, 양면으로 전극을 제조하였다. 멤브레인인 PCA GmbH사의 ammonia 관능기를 가진 PC SFA (양이온 멤브레인), Chloride 관능기를 가진 PC SFK (음이온 멤브레인)을 사용하였다.

유기물간섭 실험을 위해 사용된 용매는 methanol(CH₃OH), ethanol(CH₃CH₂OH), isopropanol(CH₃CH(OH)CH₃), 2-methoxyethanol(CH₃CH₂(OCH₃)), glucose(C₆H₁₂O₆)로 Samchun pure Chemical Co. Ltd. (Korea)에서 구입한 것을 사용하였다.

제조된 전극의 두께는 단면 400 μm, 양면 600 μm, 반응면적은 10 cm × 10 cm로 제조하고 음극/양이온 멤브레인/separator/음이온 교환막/양극 순으로 stack을 구성하였다.

유기첨가제에 따른 전기화학적 이온흡착특성을 알아보기 위해 제조된 전극을 가지고 전극과 용액중의 이온이동 반응을 확인할 수 있는 CV(cyclic voltammetry)를 측정하였다. CV 측정에서는 삼성 전극 셀을 구성하여 GAMRY사의 장비로 수행하였다.

제조된 전극을 Working Electrode로 사용하였으며, Reference Electrode는 Ag/AgCl, Counter Electrode는 백금 와이어(Ø: 1 mm, L: 7 cm)를 사용하였다. 전해질로는 2000 ppm의 NH₃와 H₃PO₄농도에서 실험하였다. 주사속도 5 mV/s로 NH₃는 -1~0 V의 영역에서, H₃PO₄는 0~1 V 영역에서 측정하였다. 유기탄소 첨가용매는 methanol, ethanol, iso-propanol, 2-methoxyethanol, glucose를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

유기탄소가 질소, 인 제거에 미치는 영향을 알아보기 위해 CV 분석을 통해 유기물 간섭실험을 진행하였다.

탄소재의 전기화학적 특성 평가 방법을 이용하여 탄소재의 비정전용량(specific capacitance)을 확인하고 CDI 공정상에 적용하였을 경우 기타 변수에 따른 정전 용량의 가용치를 확인하고자 하였다. 또한 전해액 내의 이온 흡착 특성을 관찰하였으며 유기물 종류에 따라 용량의 변화를 확인하였다.

$$\text{Specific Capacitance}(Fg^{-1}) = \frac{\sum i_n}{nV_s W} \quad (1)$$

CDI 적용 시 유기물을 제거하지 않고 진행 하였을 때 질소, 인 제거 효율 면에서 우수하였다. 유기탄소용매로 methanol, Ethanol, iso-propanol, methoxyethanol을 첨가해서 실험하였다. CV 측정결과 NH_3 는 3 vol.%인 methanol을 첨가하였을 때 용량이 증가하고, H_3PO_4 에 iso-propanol 2 vol.% 첨가하였을 때 용량 증가를 확인할 수 있으며 Fig. 1와 Fig. 2에 각각 용량증가를 나타내었다.

NH_3 와 H_3PO_4 의 흡착효과에 관해 유기탄소별 용량 비교와 농도 특성에 대해 실험한 결과를 Figs. 3, 4, 5, 6에 나타내었다. NH_3 와 H_3PO_4 의 유기탄소 첨가에 따른 CV 측정을 하였다. CV는 전극의 산화 및 환원 반응이 일어나지 않는 범위의 전위에서 동일한 속도로 전위를 변화시켜 가면서 전극 사이에 흐르는 전류를 측정하는 것으로 전극에서의 흡착 및 탈착 특성을 분석할 수 있다. CV분석에 사용된 전해질의 종류로는 methanol, ethanol, iso-propanol, 2-methoxy ethanol, glucose 이다. Fig. 3은 전해질별 용량비교로 암모니아성 질소에 유기탄소첨가전해질로 methanol, ethanol, iso-propanol, 2-methoxyethanol, glucose를 첨가했을 때 탄소수가 증가 할수록 오히려 용량은 감소되는 것을 확인하였으며 C-1인 methanol 첨가 시 11.5 F/g로

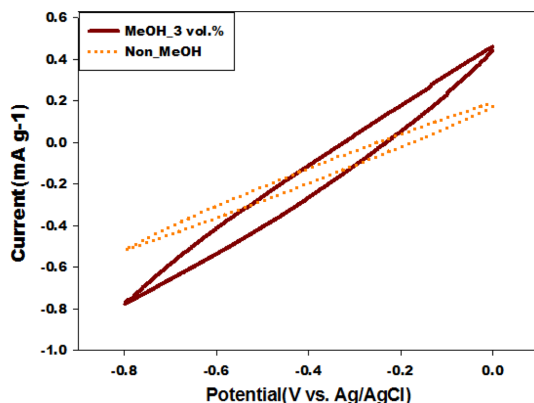


Fig. 1. Cyclic voltammogram of activated carbon electrode with potential. (scan rate: 5 mV/s in 2000 ppm NH_3 + MeOH 3 vol.% and non MeOH).

용량이 가장 우수한 것으로 확인하였다. 암모니아에 methanol이 첨가되면 이온 농도가 증가하고 전해질은 약산성을 띄게 되고 이로 인해 이온 활동도가 증가하여 용량이 증가하게 된다^{6,7}. Fig. 4는 Methanol의 vol.%로 농도특성을 분석한 결과로 3 vol.% 일 때 가장 우수한 것을 확인하였다. Fig. 5는 전해질 별 용량 비교로 인산염인은 iso-propanol의 유기탄소 첨가 시

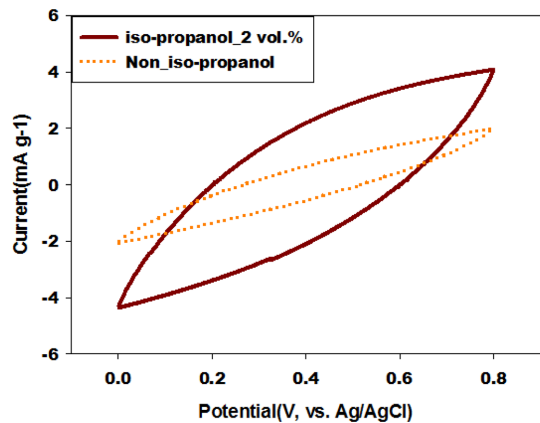


Fig. 2. Cyclic voltammogram of activated carbon electrode with potential. (scan rate: 5 mV/s in 2000 ppm H_3PO_4 + iso-propanol 2 vol.% and non iso-propanol).

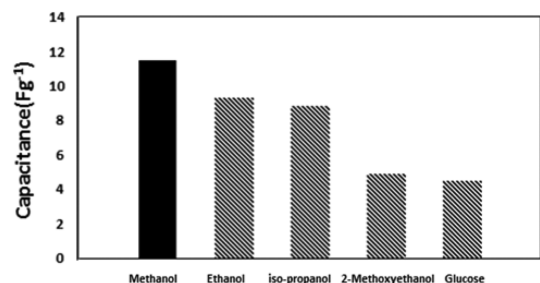


Fig. 3. Comparison of the capacity with organic carbon in NH_3 .

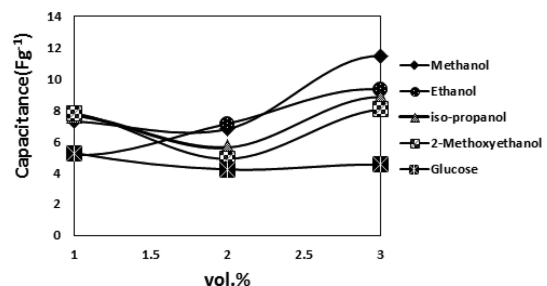


Fig. 4. Comparison of the capacity with organic carbon concentration in NH_3 (vol.%).

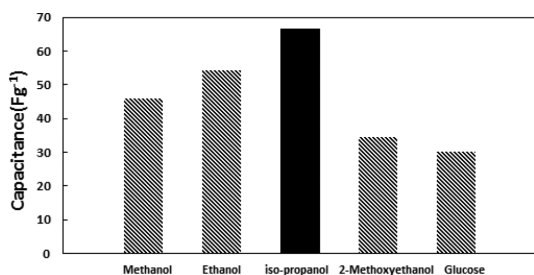


Fig. 5. Comparison of capacity with additive of the organic carbon in H_3PO_4 .

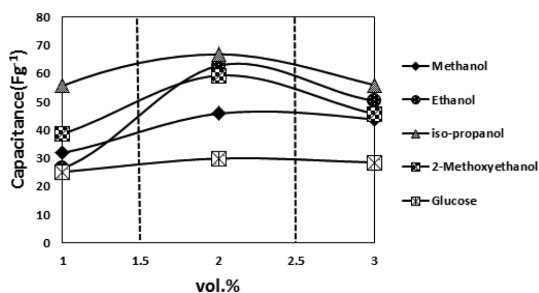
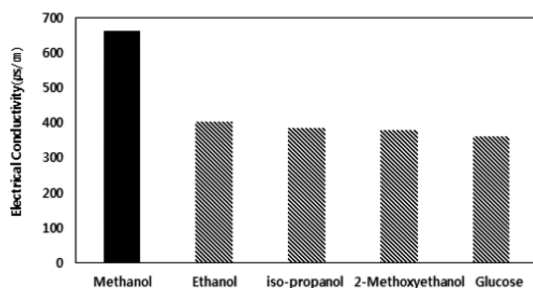


Fig. 6. Comparison of the capacity with organic carbon concentration in H_3PO_4 (vol.%).

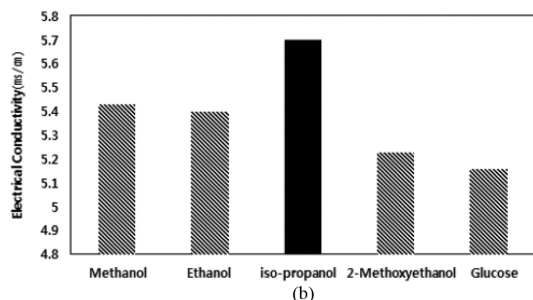
66.8 F/g로 용량이 가장 우수하였으며, NH_3 와 마찬가지로 iso-propanol의 vol.%로 농도특성을 분석한 Fig. 6은 2 vol.%에서 가장 우수한 것을 확인하였다. 유기탄소 간섭 시 양이 너무 많거나 적어도 용량은 떨어지며, 용량이 작으면 흡착용량도 그만큼 줄어들게 되므로, 적정 용량에서 유기탄소 간섭 효과가 나타나는 것으로 사료된다.

전해질 용액이라 하면 특정한 용매에 녹였을 때 그 용액이 전기전도성을 가지게 되는 물질인 전해질이 용액 속에서 이온으로 해리하여 여기에 전기장을 걸면 이 이온이 전하를 운반하는 용액이다. 전기화학공정은 일반적으로 양극과 음극사이의 전기적 저항을 감소시키기 위해 높은 이온 전도도를 가진 전해액에서 실행된다. 용액도 금속 전도체와 같이 도체에 주는 전압과 통과하는 전류의 세기에 관계하고 있는 옴의 법칙에 따르게 된다. 이 법칙은 전류의 세기(I)는 작용하는 전압(V)에 비례하고 전기저항(R)에 반비례한다.

2000 ppm NH_3 와 H_3PO_4 에 유기탄소 전해액 methanol, ethanol, iso-propanol, methoxyethanol, glucose의 전기전도도를 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. NH_3 에서는 각각 663 $\mu S/cm$, 403 $\mu S/cm$, 384 $\mu S/cm$, 380 $\mu S/cm$, 360 $\mu S/cm$ 로 Methanol에서 가장 높게 나타났다. H_3PO_4 에서는 5.43 ms/cm, 5.4 ms/cm, 5.7 ms/cm, 5.23 ms/cm, 5.16 ms/cm로 iso-propanol에서 가장 높게 나타난 것을 확인하였다.



(a)



(b)

Fig. 7. Electrical Conductivity of the organic carbon electrolytes in 2000 ppm. (a) NH_3 , (b) H_3PO_4 .

Fig. 7을 보면 전기전도도 측정결과를 CV 측정한 용량과 유사한 경향을 나타냈으며, NH_3 와 H_3PO_4 에서 각각 용량이 우수한 methanol과 iso-propanol에서 전기전도도 높게 나타났다. 또한 NH_3 보다 H_3PO_4 의 전기전도도가 더 높게 나타난 것을 확인하였다.

CDI 모듈셀 성능실험에서는 활성탄으로 제조된 전극을 적층해서 조립한 셀로 실험을 했으며, NH_3 와 H_3PO_4 이 들어있는 500 ppm을 원수로 사용하여 상단부에 2개의 유입구로 원수가 유입해서 중앙에 위치한 유출구에서 배출되도록 실험하였다. 유입수 주입속도는 50 mL/min으로 충전 시와 방전 시에 용액을 각각 샘플링하여 water analyzer (Humas Co., Ltd.)로 분석해 유기탄소 간섭에 따른 암모니아성질소의 제거 농도를 확인하였다.

Fig. 8을 보면 유기탄소 간섭 전 NH_4-N 흡·탈착농도는 공정초기 대부분의 NH_4-N 이 흡착되나 운전 25분 (5 cycle) 내에 전기적 흡착농도가 크게 떨어지는 것을 볼 수 있으며, 이 후 흡착은 거의 일정하게 나타나고 있다. 흡착농도가 거의 포화되는 시점 즉, 흡착농도가 크게 줄어든 시점에서 최대의 탈착농도가 나타났다. 탈착농도는 유입수의 농도와 전극 내에 있던 흡착된 이온들이 떨어져 나오면서 원수의 농도보다 더 높은 농도를 나타낸다. 탈착농도변화는 Fig. 9에 나타내었다. 유기탄소 간섭전후를 보면 흡착 시 16.4%, 탈착 시 30.4%의 질소제거율의 증가를 확인할 수 있었다.

Figs. 10-11에는 PO_4-P 의 흡·탈착 농도를 나타내

었으며, Fig. 12에는 유기탄소첨가 유무에 따른 흡·탈착 성능효율을 비교하여 나타내었다. 유기탄소 간섭 전 $\text{PO}_4\text{-P}$ 흡·탈착농도는 공정초기 $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 마찬가지로 대부분의 $\text{PO}_4\text{-P}$ 가 흡착되나 운전 25분(5 cycle) 내에 전기적 흡착농도가 크게 떨어지는 것을 볼 수 있으며, 이 후 공정운전 1시간부터 흡착은 거의 일정

하게 나타나고 있다.

유기탄소 간섭 전 전극 판의 탈착량이 흡착량에 비해 적어, 흡착 제거율이 낮게 나타나고 있다. 하지만 유기탄소 간섭 후 탈착량의 증가로 높은 흡착량을 유지할 수 있어 흡착 시 63%, 탈착 시 54.7%의 인산

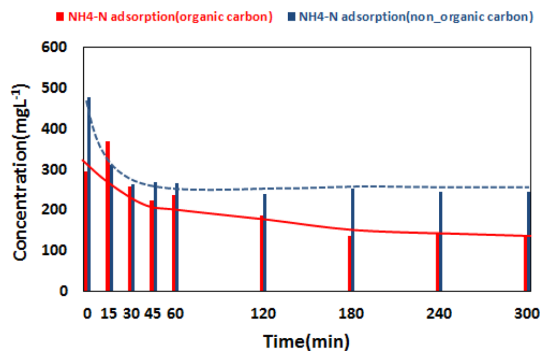


Fig. 8. Variation of $\text{NH}_4\text{-N}$ removal concentration with additive of the organic carbon during the adsorption.

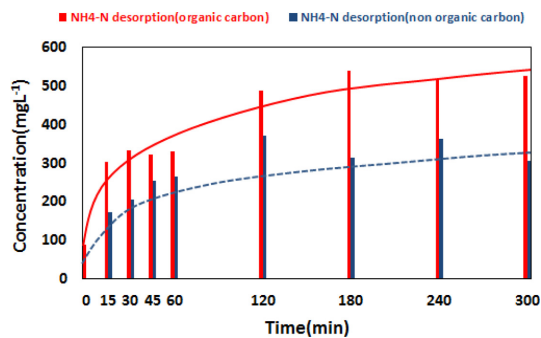


Fig. 9. Variation of $\text{NH}_4\text{-N}$ desorption concentration with additive of the organic carbon during the desorption.

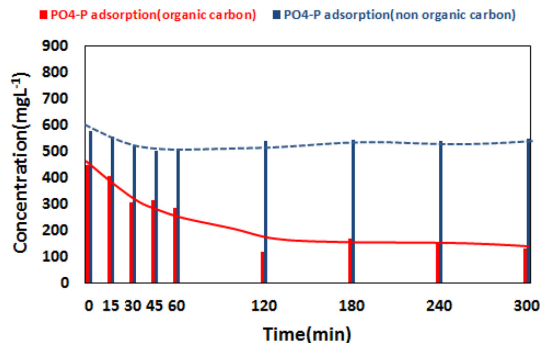


Fig. 10. Variation of $\text{PO}_4\text{-P}$ removal concentration with additive of the organic carbon during the adsorption.

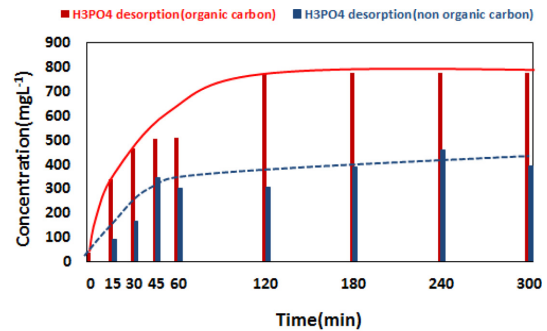


Fig. 11. Variation of $\text{PO}_4\text{-P}$ desorption concentration with additive of the organic carbon during the desorption.

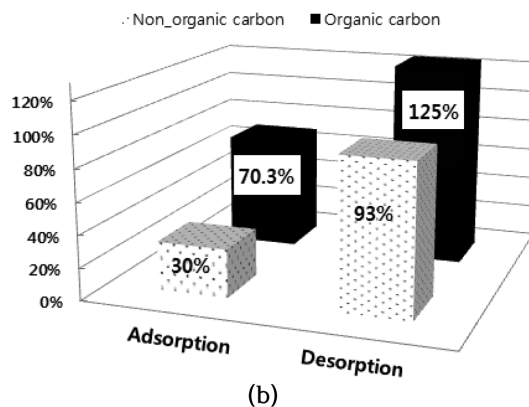
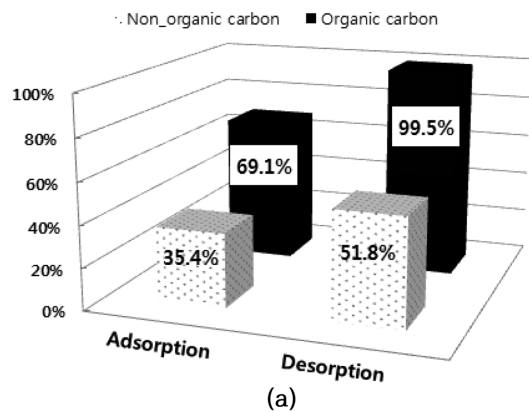


Fig. 12. Comparison of the CDI performance effective with additive of the organic carbon. (a): $\text{NH}_4\text{-N}$, (b): $\text{PO}_4\text{-P}$.

염인의 제거율의 증가를 확인 할 수 있었다. 이것은 유기탄소 간섭 전에는 흡착에 사용되는 기공이 이온성 물질로 충전되어 흡착능을 잃으므로 시간에 따라 흡착농도가 크게 감소하다 일정해지는 경향성을 띠며, 유기탄소(methanol/iso-propanol) 간섭 후에는 $\text{NH}_4\text{-N}/\text{PO}_4\text{-P}$ 의 전도도가 증가하는 것으로 보아 이온 간의 거리가 짧아져서 정전기적 상호작용으로 인한 이온 활동도 증가로 충전 시 흡착과 방전 시 탈착이 용이해져 충전 시 이온흡착농도가 시간에 따라 크게 감소 없이 일정하게 유지하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 하수중의 질소, 인 제거를 위한 CDI 모듈 적용에 있어 유기탄소 첨가에 따른 전기화학적 이온의 흡착특성을 연구하였고 CV를 측정하여 흡착용량을 계산 및 CDI 모듈 실험을 통해 $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 흡·탈착농도의 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 하수중의 질소, 인 제거 공정상에 CDI 적용 시 유기탄소로 methanol, ethanol, isopropanol, 2-methoxyethanol, glucose 등의 첨가에 따른 CV 측정 결과 NH_3 에는 3 vol.% methanol, H_3PO_4 에서는 2 vol.% iso-propanol 첨가 시 용량증가를 확인 하였으며 전기전도도 측정결과도 CV 측정과 유사한 경향성을 확인 할 수 있었다. CDI 모듈셀 평가결과 $\text{NH}_4\text{-N}$ 은 유기탄소 간섭전보다 간섭 후 흡착 시 제거율이

16.4%, 탈착 시 30.4% 증가효과를 확인 하였고 $\text{PO}_4\text{-P}$ 는 유기탄소 흡착 시 63%, 탈착 시 54.7% 증가효과를 확인 할 수 있었다. 하수처리에 있어 CDI 적용 시 유기탄소의 간섭효과로 인해 질소, 인 제거가 향상 되는 것을 확인 할 수 있었고 따라서 유입 하폐수 중에 포함된 유기물을 적절히 활용한다면 제거하지 않고 적용할 수 있어 운전비용의 감소 효과를 볼 수 있을 것으로 사료된다.

References

1. 金祐求, 21세기 물수요 전망에 따른 물 부족 대책, 한국기상학회, 2003.
2. K.-L. Yang, T.-Y. Ying, S. Yiacoumi, C. Tsouris, and E. S. Vittoratos, 'Electrosorption of ions from Aqueous Solutions by Carbon Aregel: An Electrical Double-Layer Model', *Langmuir*, **17**, 1961 (2001).
3. A. W. Adamsom, Physical Chemistry of Surfaces, 5th ed., John Wiley(1990).
4. J. C. Farmer, D. V. Fix, G. V. Mack, R. W. Pekala, and J. F. Poco 'Capacitive deionization of NaCl and NaNO_3 solutions with carbon aerogel eletrodes', *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 159 (1996).
5. J. Farmer, Tracy and Calif, U. S. Patent No. 5, **425**, 858(1995).
6. 『전자와 이온의 기능화학 시리즈 Vol.2 대용량 전기이중층 커패시터의 최전선』, 田村英雄(監修), N・T・S (2002).
7. 전기이중층 커패시터와 축전 시스템 제 2판, 岡村迪夫, 일간공업신문사(1999).