

The removal characteristics of dissolved solid in wastewater during a capacitive deionization process

축전식 탈염공정을 이용한 하수중의 용존염 제거특성 연구

Kyong-Suk Shin^{1*} · Tae-Woo Yi¹ · Jae-Hwan Cha¹ · Yoon-Dae Lim¹ · Seung-Kook Park¹ · Kyoung-Suk Kang² · Eui-Yeol Song³

신경숙^{1*} · 이태우¹ · 차재환¹ · 임윤대¹ · 박승국¹ · 강경석² · 송의열³

¹Hanwha Engineering & Construction · ²Siontech Co. Ltd · ³Daejeon Metropolitan City Facilities Management Cooperation

¹(주)한화건설 · ²(주)시온텍 · ³대전광역시시설관리공단

Abstract : Capacitive deionization(CDI) has many advantages over other desalination technologies due to its low energy consumption, less environmental pollution and relative low fouling potential. The objectives of this study are evaluate the performance of CDI which can be used for dissolved salts removal from sewage. To identify ion selectivity of nitrate and phosphate in multi-ionic solutions and adsorption/desorption performance related to applied potential, a series of laboratory scale experiments were conducted using a CDI unit cell with activated carbon electrodes. The CDI process was able to achieve more than 75 % TDS and NO_3^- , NH_4^+ removals, while phosphate removal was 60.8 % and is inversely related in initial TDS and HCO_3^- concentration. In continuous operation, increasing the inner cell pressure and reduction of TDS removal ability were investigated which are caused by inorganic scaling and biofouling. However a relative mild cleaning solution(5 % of citric acid for calcium scaling and 500 mg/L of NaOCl for organic fouling) restored the electrochemical adsorption capacity of the CDI unit to its initial level.

Key words : Capacitive deionization(CDI), Electrosorption, Wastewater Reuse, TDS, Nitrate

주제어 : 축전식 탈염, 전기흡착, 하수 재이용, 총 용존성 고형물, 질산성 질소

1. 서 론

산업의 발달, 인구의 증가 등으로 물부족 현상이 전 세계적으로 심화되면서 지속가능한 수자원 확보를 위한 방안으로 증발법, 막분리법, 이온교환법, 전기투석법등의 탈염기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 해수담수화에 주로 이용되고 있는 증발법이나 역삼투막을 이용하는 방식은 기술 수준이 이미 성숙기에 도달한 안정적인 기술이나, 에너지 소비량이 높은 단점이 있으며, 이온교환법은 저농도의 염수로부터 이온을 제거하

는데 효과적이지만, 재생과정에서 다량의 폐액이 발생하는 등의 문제점이 있다. 이에 최근에는 축전식 탈염기술(Capacitive De-Ionization, 이하 CDI)에 대한 연구가 활발히 수행 중에 있다. CDI 기술은 기존의 흡착과 이온교환기구에 전기적인 구동력이 부가된 기술로서, 전극에 전위를 인가했을 때 전극과 전해질의 계면에 형성된 전기이중층(electrical double layer)에 수용액 중의 이온들이 흡착 및 탈착되는 원리를 이용한 기술이다. CDI는 전기화학적 산화 및 환원반응이 일어나지 않는 1 ~ 2 V의 낮은 전압을 사용하고, 고온이나 고압을 사용하지 않기 때문에 타 탈염공정에 비해 에너지 소모율이 매우 낮다. 또한 화학약

* Received 03 February 2014, revised 10 April 2014, accepted 11 April 2014.

* Corresponding author: Tel : +81-42-865-6497 E-mail : ksshin74@hanwha.com

품의 사용없이 전극 전위 조절만으로 흡착 및 탈착이 가능하므로 공정 운전이 매우 간편하고, 2차 폐기물을 발생시키지 않아 차세대 탈염기술로 조명되고 있다(Welgemoed et al., 2005, Oren, 2008). CDI에 관한 연구는 이온 제거율을 높이기 위한 전극 소재 및 이온교환막 활용에 대해 집중되어왔다. 탄소전극의 정전용량(capacitance)을 증가시키기 위해서 비표면적이 높고 전기전도성이 우수한 탄소섬유, 탄소나노튜브, 카본 에어로겔 등과 같은 탄소체를 사용한 탄소전극개발이 진행되어 왔으며(Ryoo et al., 2003, Li et al., 2011), 전극 위에 이온교환막을 결합하여 전극이 직접 외부전해질과 접촉하는 것을 방지함으로써 탈착시 잔류한 이온이 재흡착되어 탈염효율이 떨어지는 문제점을 보완한 Membrane capacitive deionization (MCDI) 기술이 소개되었으며(Wal et al., 2010, Choi et al., 2013) 전극과 막 사이의 저항 발생문제, 고가의 이온교환막사용에 따른 경제성 저하 등을 보완하기 위해 최근에는 탄소전극위에 이온교환고분자를 코팅하여 제조하는 복합탄소전극 제조 및 응용에 관한 연구도 활발히 수행되고 있다(Kim, et al., 2010). 정전용량이 높은 탄소전극의 개발뿐 아니라 운전과정에서 탄소전극의 흡착량을 높이기 위한 방법으로 인가전위를 높이는 것이 좋으나, 1.2V이상의 전위에서는 이론적으로 물 분해 반응이 일어날 수 있고 전극의 안정성을 저하시킬 수 있을 뿐 아니라, 탈염시

킨 처리수의 pH 변화를 일으킬 수 있어, 이러한 전극의 전기화학 반응을 최소화하면서 안정적인 흡착효율을 달성할 수 있는 충·방전 전위 및 인가방식에 대한 다양한 연구가 시도되고 있다. 현재까지 상용화에 근접한 CDI 기술은 대부분 경도유발 물질의 제거를 위한 연수공정, 또는 지하수내 질산성 질소 이온제거를 통한 소규모 정수처리 시스템(Broseus et al., 2009), 역삼투 공정의 회수율을 높이기 위한 전처리공정(Lee et al., 2009) 등에 국한되어 있다. 본 연구에서는 하수처리수의 재이용을 위한 탈염공정으로서의 CDI 적용 가능성을 평가하기 위하여, 하수 내 주 제거대상인 질소, 인 이온과 공존 이온 간의 영향검토를 평가하였으며, 실제 하수를 대상으로 전위 인가방식에 따른 이온 제거효율평가 및 연속 운전시의 파울링 발생특성과 이를 제어하기 위한 세정방법에 대하여 고찰하였다.

2. 연구방법

2.1 CDI 단위셀 실험장치 구성

본 연구에서는 활성탄소를 이용한 탄소전극에 이온교환용액을 전극활물질의 바인더로 사용하여 제작한 이온교환막 결합형 CDI전극을 사용하여, 단위셀 CDI장치를 구성하였다. 10 cm × 10 cm로 절단한 양극과 음극 사이에 유체가 통과할 수 있도록 100 μm두께의 폴리아미드재질의 스페이서를 장착하였고, 중앙에 1 cm의 구멍을

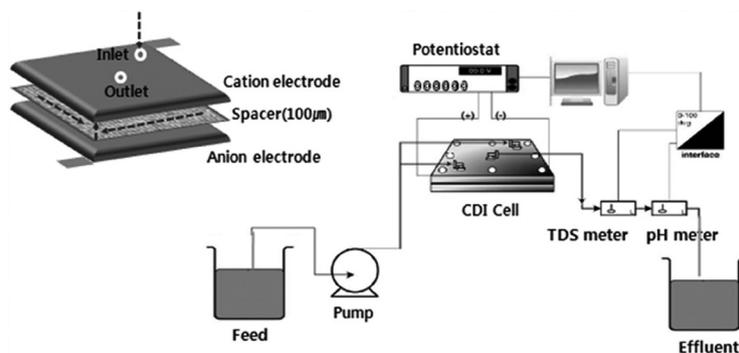


Fig. 1. Schematic overview of the CDI unit cell test.

뿜어 유체가 전극의 사면에서 중앙으로 빠져나갈 수 있도록 하였으며, 외부에 15 cm×15 cm 크기의 아크릴 판을 대고, 볼트로 고정하여 단위 셀 모듈로 구성하였다. 인가전압의 양과 전기인가방식을 변경하기 위해 Potentiostat를 설치하였고, TDS 및 pH미터를 통해 CDI단위 셀 통과 전·후의 수치변화를 모니터링 할 수 있도록 데이터 로거를 연결하였다.

2.2 공존이온간 흡착특성분석을 위한 인공시료 제조 및 분석방법

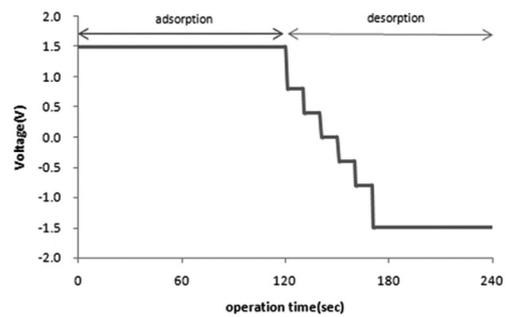
Table 1에 나타낸 바와 같이 하수에 존재하는 NO_3^- -N, PO_4^- -P, SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- 등 주요 음이온의 농도를 달리하여 증류수를 기반으로 시료를 제조하였다. Test 1 ~ Test 3은 NO_3^- -N 농도를 25 ~ 50 mg/L 범위에서 변경하였고, Test 4 ~ Test 7은 SO_4^{2-} 와 PO_4^- -P, Test 8 ~ Test 11은 HCO_3^- 와 Cl^- 농도를 변경한 조건하에서 정량펌프를 통해 30 mL/min의 유량으로 CDI 단위셀에 주입하고 1.5 V 전기를 인가하여 2 min 흡착, 2 min 탈착주기로 운전하였다. 이온농도는 Hach사의 DR-5000 흡광광도계를 이용해 정량분석하였다.

Table 1. Constituents of the multi-ionic solution used in CDI unit cell test (unit : mg/L)

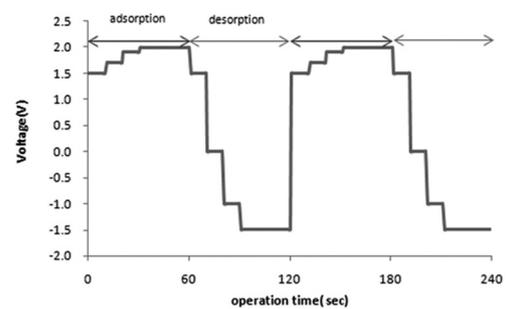
No	NO_3^- -N	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	HCO_3^-	Cl^-
Test 1	25	60	3	100	70
Test 2	35	60	3	100	70
Test 3	50	60	3	100	70
Test 4	25	100	3	100	70
Test 5	25	150	3	100	70
Test 6	25	60	6	100	70
Test 7	25	60	9	100	70
Test 8	25	60	3	150	70
Test 9	25	60	3	200	70
Test 10	25	60	3	100	100
Test 11	25	60	3	100	140

2.3 흡탈착시 전기인가방식

CDI 공정은 물분해 반응과 같은 전기화학 반응이 발생하지 않는 전압범위에서 운전하여야 하기 때문에 2.0 V 이하의 전위에서 정수운전을 진행하며, 흡착된 이온을 탈착시키기 위하여 쇼트 또는 역전위를 인가하게 된다. CDI 공정은 원수의 TDS 농도에 적합한 전류를 인가하여 운전하는 것이 이상적이나, 정전류 컨트롤 장치 구성상의 어려움으로 인해 실용화 장치에서는 정전압 방식이 주로 이용되고 있다. 본 연구에서는 Fig. 2(a)에 나타낸 바와 같이 1.5 V 조건에서 2분간 흡착하고 이후 전위를 단계적으로 낮춰 -1.5 V까지 2분간 탈착하는 정전압 방식과, 정전압 방식으로 운전시 재생초기에 전류가 피크값을 나타내 급격한 pH 변화를 일으키는 단점을 보완하고, 정전류식 운전에 가깝도록 고안된 Fig. 2(b)의 인가전압을 단계적으로 조절하는 운전방식으로 1분 흡착/1분 탈착하는 방식을 각각 실험에 적용하였다. Table 2에 제시한 바와 같이 전기 인가방식에 따른 하수내 TDS 제거효율



(a) Constant voltage operation (1.5 V, 120/120 sec)



(b) Semi-constant current operation (2.0 V, 60/60 sec)

Fig. 2. Operation mode of CDI unit cell.

Table 2. Different operation condition of CDI

No	Sample	Flow rate (ml/min)	CDI Mode	Influent Concentration(mg/L)			
				TDS	NH ₄ -N	NO ₃ -N	PO ₄ -P
Test 12	Raw sewage	30	a	430	22.6	0.5	1.7
Test 13	Raw sewage	30	b	430	22.6	0.5	1.7
Test 14	Raw sewage	20	b	430	22.6	0.5	1.7
Test 15	1 st sediment effluent	30	a	423	30.4	0.6	4.17
Test 16	1 st sediment effluent	30	b	423	30.4	0.6	4.17
Test 17	Aeration tank effluent(DO<2 mg/L)	30	a	320	0.69	5.7	0.044
Test 18	Aeration tank effluent(DO<2 mg/L)	30	b	320	0.69	5.7	0.044
Test 19	Aeration tank effluent(DO>6 mg/L)	30	a	320	0.95	7.8	0.048
Test 20	Aeration tank effluent(DO>6 mg/L)	30	b	320	0.95	7.8	0.048

평가를 위해서 D시 하수처리장의 하수원수, 1차 침전지 처리수, 폭기조 후단 생물공정 처리수를 대상으로 0.45 μm 멤브레인 필터를 이용해 고형 물질을 완전히 제거한 후 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 질소, 인 제거에 영향을 미치는 공존이온의 영향

CDI공정은 전기흡착에 의해 수중의 이온을 제거하는 공정으로, 수중에 여러 이온이 공존할 경우, 화학적 흡착에서와 같이 일반적으로 Charge수가 높을수록, 분자량이 작을수록, 수화반경이 작을수록 흡착경쟁에서 유리한 것으로 알려져 있다(Mohamed et al., 2012). CDI 단위셀 실험을 통해 HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ 등 공존이온이 존재할 경우 하수처리공정에서 주 제거대상이 되는 질소 및 인 이온의 제거에 미치는 영향을 평가하기 위하여 Table 1에 나타난 Test 1 ~ Test 11 조건에서과 같은 공존이온 조건에서의 제거효율 변화를 평가하였으며, CDI의 흡/탈착 진행에 따른 실시간 TDS농도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 각 인공 제조수의 TDS농도는 364 ~ 490 mg/L범위이었고, 1.5 V 정전압을 2분간 인가해 줌에 따라 흡착 후는 91.0 ~ 115.6 mg/L로 72.9 ~ 80.2 %의 제거효율을 보였으며, 이후 흡착된 이온을 탈착시켜 배수하기 위

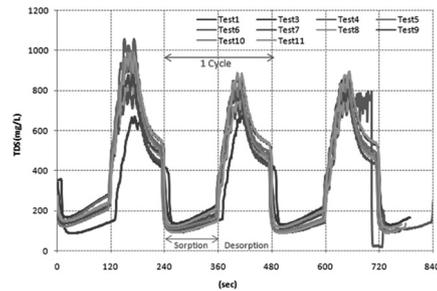


Fig. 3. CDI unit operational performance over three consecutive electro-sorption/desorption cycles in multi-ionic CDI test.

해 -1.5 V를 인가한 경우 TDS 농도가 1,000 mg/L 내외로 높아져 배출됨으로써 탈착공정이 원활히 수행됨을 알 수 있다.

Fig. 4와 Fig. 5에 유입 TDS농도에 따른 PO₄³⁻이온과 NO₃⁻이온의 제거효율변화를 도식화하였다. Fig. 4에서 나타난 바와 같이 TDS농도가 증가함에 따라 PO₄³⁻이온의 제거효율 또한 감소하는 경향을 보여 PO₄³⁻제거가 전체 TDS 농도에 영향을 받는 것으로 판단되며 이는 PO₄³⁻가 타 이온과 비교할 때 흡착 친화도가 떨어져 타 이온의 제거가 먼저 일어나고 이후에 PO₄³⁻의 제거가 일어나고 있음을 시사하는 결과이다.

반면, TDS농도가 300 ~ 500 mg/L사이에서 NO₃⁻농도 제거효율의 차이는 미미한 것으로 나타나 전체 TDS 농도에 영향이 없이 일정하게 제거되는 것으로 나타났다. 이는 NO₃⁻이온의 흡착 친화도가 높아 PO₄-P 이온에 비해 비교

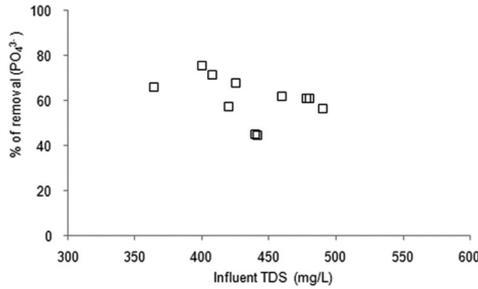


Fig. 4. Effect TDS concentration on removal efficiency of phosphate by electrosorption in CDI.

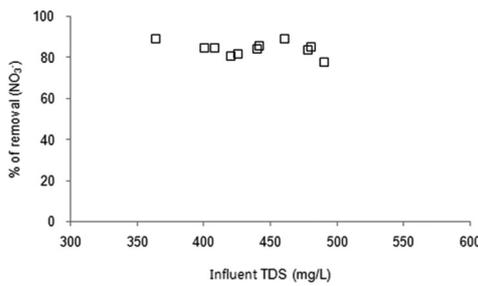


Fig. 5. Effect TDS concentration on removal efficiency of nitrate by electrosorption in CDI.

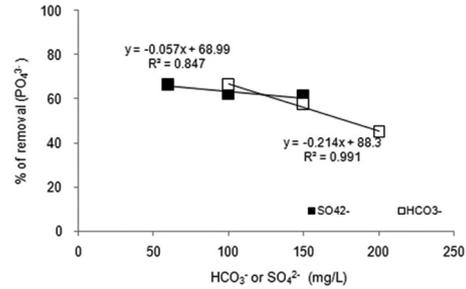


Fig. 6. Effect of HCO_3^- & SO_4^{2-} concentration on removal efficiency of phosphate by electrosorption in CDI.

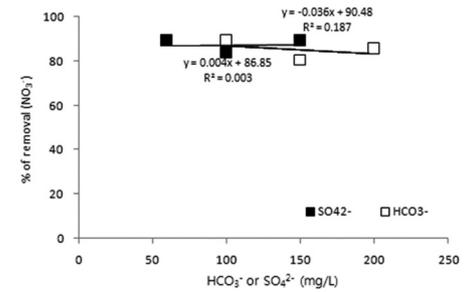


Fig. 7. Effect of HCO_3^- & SO_4^{2-} concentration on removal efficiency of nitrate by electrosorption in CDI.

적 먼저 흡착되고 있는 것으로 보인다. 이와 같은 경향은 이온의 전기적 흡착력에 따라 흡착력이 큰 이온부터 순차적으로 포화흡착량에 도달할 때 까지 흡착이 진행된다는 기존 연구와 유사한 결과이다(Mossad et al., 2012).

PO_4^{3-} 의 흡착과 하수내 주요 음이온인 SO_4^{2-} 와 HCO_3^- 의 농도와의 관계를 Fig. 6에 도시하였다. 그림에 나타난 바와 같이 두 이온의 농도가 증가할수록 PO_4^{3-} 의 제거효율이 감소하는 것을 보여주고 있으며, SO_4^{2-} 의 경우 선형적인 감소를 나타내고 있으나 감소경향이 미미한 반면, HCO_3^- 의 농도에 따른 흡착효율 감소는 SO_4^{2-} 에 비해 4배 이상 더 높은 것으로 나타났다. 이는 지르코늄 메조기공체를 이용해 용존성 인을 흡착 제거하는 타 연구결과(Lee et al., 2005)에서도 HCO_3^- 이온이 공존시 인 흡착효율이 저하되는 연구결과와 일치하는 것으로 인 제거시 HCO_3^- 의 농도에 대한 영향이 고려되어야 할 것으로 판단되며, 이외에 실험을 실시한 Cl^- 와 NO_3^- 의 경우에는 공존 이온간의 특별한 상관관계가 나타

나지 않았다. 제거효율 또한 NO_3^- 의 경우 77.6 ~ 89.1 %(평균 84 %)인 반면, PO_4^{3-} 는 44.8 ~ 75.4 %(평균 60.8 %)로 낮아 타 이온에 비해 PO_4^{3-} 이온의 제거효율이 낮고, 그 원인을 높은 분자량 때문으로 해석한 기존연구와 유사한 결과로(Lee et al., 2009), CDI 공정을 하수재이용에 적용하기 위해서는 PO_4^{3-} 이온제거성능을 높일 수 있는 CDI 전극 제조 및 운전방식등의 개선이 필요할 것으로 보인다.

3.2 전기인가방식에 따른 하수원수 및 처리수의 TDS제거효율 변화

다양한 이온들이 존재하는 실제하수를 대상으로 CDI 공정 적용 시 TDS 및 질소, 인 이온의 제거효율을 평가하기 위해 Table 2에 제시한 바와 같이 하수 원수, 1차 침전지 처리수 및 생물반응조 처리수를 대상으로 단위셀 실험을 실시하였다. 이때 인가전압을 일정하게 주는 정전압방식과 단계적으로 전압을 변화시켜 정전류 방식과

유사하게 구현한 단계전압방식을 적용하여 두 방법 간 이온제거효율 및 전극반응여부를 함께 고찰하였다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 1.5 V로 일정하게 인가하는 Constant voltage 방식(a)으로 운전한 경우에 비해 인가전압을 단계적으로 조절하는 Semi-constant current 방식(b)으로 운전한 경우의 TDS 제거효율이 우수하였고, 그림에 음영으로 표시한 바와 같이 흡착시간이 경과함에도 일정한 처리수질을 확보할 수 있는 것으로 나타났으며, 질소, 인 제거효율의 측면에서도 (b)로 운전한 경우의 효율이 우수하였다. 시료별로는 원수의 TDS가 높은 하수원수나 초침 처리수의 경우에서의 차이가 폭기조에 비해 현저하여 고농도 TDS 처리를 위해서는 단계적으로 전압을 조절하는 방식이 보다 유리할 것으로 보인다. CDI 운전과정에서 전극물질인 탄소와 유입수에 존재하는 산소, 전해질에 의한 전기화학적 산화 및 환원반응이 일어날 수 있으며, 인가전압 및 형태에 따라 좌우되는 이러한 반응은 처리수의 pH 변화에 영향을 주어 처리수의 활용도를 제한하거나, 경도물질에 의한 전극표면 스케일 형성을 가속화하여 CDI의 효율을 저해시키는 요인으로 평가되고 있다(Lee et al., 2010). 폭기조 유출수를 인위적으로 폭기하여 DO 농도를 높혀준 후 두가지 전기인가방식의 CDI로 처리하면서 pH 변화를 관측한 결과 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 단계전압방식인 경우가 정전압 방식에 비해 pH 변화폭이 작게 나타났으며, 단계전압방식이 전극반응을 최소화하는데 효과적인 것으로 판단된다. 또한 정전압방식으로 운전한 경우 2분간의 흡착시간이 경과함에 따라 전극의 흡착용량 감소에 의해 처리수 TDS 농도가 증가하는 경향을 나타내, 흡/탈착주기를 1분으로 단축하는 편이 처리수질의 안정성 측면에서 유리할 것으로 보인다.

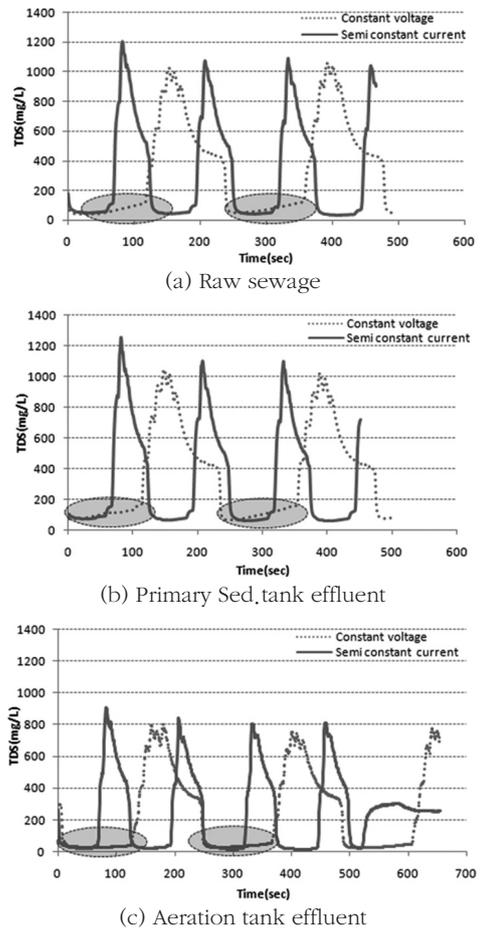


Fig. 8. Adsorption and desorption cycle according to the operation mode of CDI (a) raw sewage (b) primary sed.tank effluent (c) aeration tank effluent.

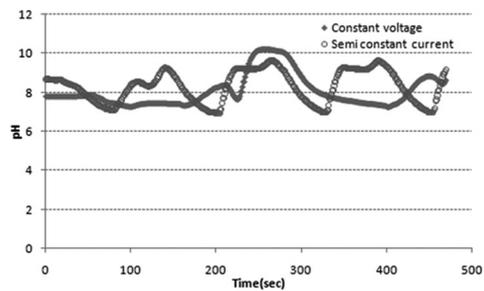


Fig. 9. Temporal variation of pH according to the operation mode of CDI.

3.3 수중의 용존염 제거를 위한 CDI 단위셀 운전

3.3.1 단위셀 연속운전에 따른 TDS제거성능 및 압력변화

D시 하수처리장내에 운영중인 MBR 처리수 (공칭공경 $0.04 \mu\text{m}$)를 대상으로 CDI 단위셀을 연속으로 운전하였다. MBR 처리수의 TDS농도는 $250 \sim 300 \text{ mg/L}$, COD_{Cr} 는 $10 \sim 20 \text{ mg/L}$, 경도는 100 mg/L (as CaCO_3)이었고, $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 단위 전극당 처리유속은 15 ml/min , 단계전압 운전조건에서 운전하였다. Fig. 10 ~ Fig. 11에 나타낸 바와 같이 시간이 경과함에 따라 셀 압력이 증가하였고, 36시간가량 운

전시 TDS 제거효율은 초기 대비 10 % 가량 감소하는 것으로 나타났다.

40시간 연속운전 후 단위셀을 분리하여 내부 전극과 스페이서를 광학현미경을 통해 관찰한 결과, 전극표면에서는 별다른 변화가 관측되지 않았으나, 스페이서 표면에 경도물질에 의한 스케일로 보이는 흰색물질이 다소 관측되었으며, 시료를 채취해 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)분석을 실시한 결과 대부분이 칼슘성분인 것으로 나타났다. 또한 스페이서 격자를 막아 유로형성을 지연시키는 형태의 황색 부분이 광범위하게 나타났으며, 이와 같은 유기물에 의한 파울링으로 인해 Fig. 10과 같이

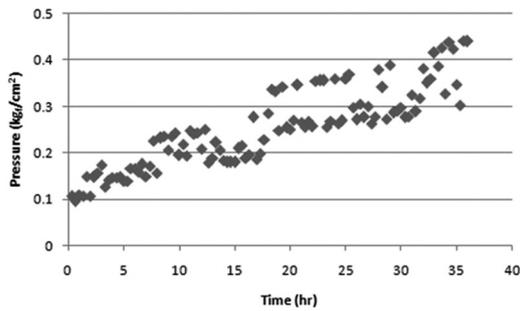


Fig. 10. Variation of inner CDI pressure as a function of operation time in continuous CDI operation.

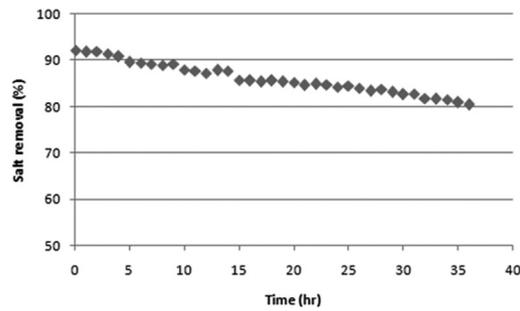


Fig. 11. Variation of TDS removal efficiency as a function of operation time in continuous CDI operation.

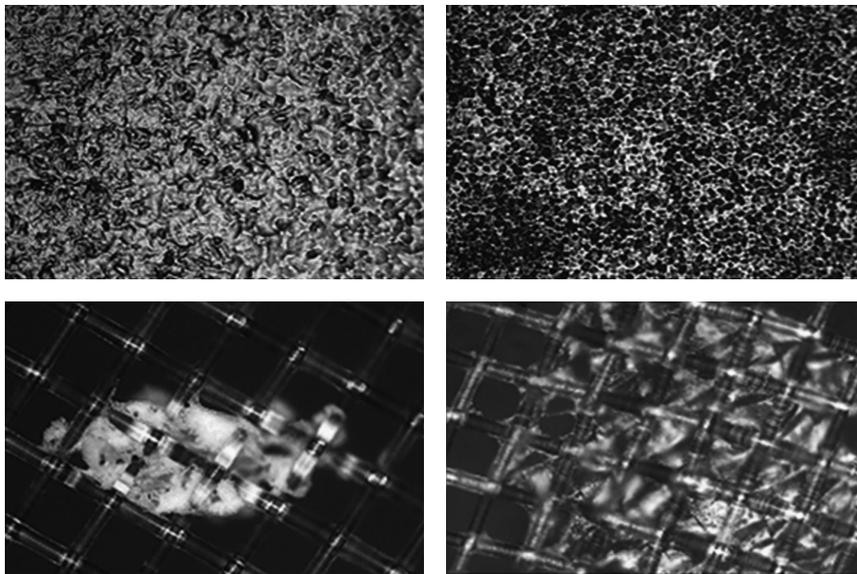


Fig. 12. Microscopic observation image of (a) anode surface (b) cathode surface (c) spacer ; inorganic scale (d)spacer ; biofouling.

셀 압력이 증가하는 것으로 보인다.

이는 지하수를 대상으로 한 CDI 장기운전시 칼슘, 마그네슘, 실리카등에 의한 스케일 발생과 용존유기물농도 2 mg/L이상일 때 파울링이 발생해 CDI의 처리효율저하 및 동력소요가 증가하였다는 기존 연구(Zhang, 2013)에서와 같이 주기적인 약품세정을 통한 CDI의 성능회복이 필요함을 시사한다.

3.3.2 파울링 제어를 위한 세정조건 검토

하수처리수 대상 CDI 연속 운전 시 발생하는 파울링 제어를 위한 기초적인 세정조건을 설정하기 위한 실험을 실시하였다. MBR공정에서 유·무기 파울링을 제어하기 위해 사용되는 차아염소산 나트륨과 구연산을 대상 약품으로 하였고, 약품농도와 침지시간을 변경시키면서 CDI 단위 셀의 처리성능 회복여부를 관측하였다. 경도물질에 의한 스케일 성분은 5% 구연산 30분 이상 침지조건에서 현미경 관측상 거의 완벽한 제거를 나타내었으나, 압력과 TDS제거효율이 완전히 회복되지 않아 산 세정만으로는 CDI 효율회복이 제한적이라는 기존 연구(Mossad et al., 2013)와 동일한 경향을 보였으며, Zhang(2013) 등이 0.01 M구연산과 0.01 M NaOH로 세정시 CDI 성능이 초기수준으로 회복되었다는 연구결과를 참고하여 구연산 세정 후 200 mg/L의 차아염소산나트륨을 이용해 유기오염에 대한 세정을 실시하였다. Fig. 13에 나타난 바와 같이 120분을 침지시켜야만 오염 전 CDI의 TDS제거 패턴과 유사한 수준으로 회복됨을 확인하였다. 또한 세정시간을 단축하기 위해 약품농도를 500 mg/L로 증가시키고 세정액을 유입유속의 4배 가량으로 단위 셀 내부에서 순환되도록 할 경우에는 Fig. 14과 같이 5분 이내에 초기압력 수준으로 감소하는 것을 알 수 있었으며, 금번 실험에서의 세정조건에 기초하여 유·무기 파울링을 제어하기 위한 적정 세정주기 도출 연구가 추후 필요할 것으로 사료된다.

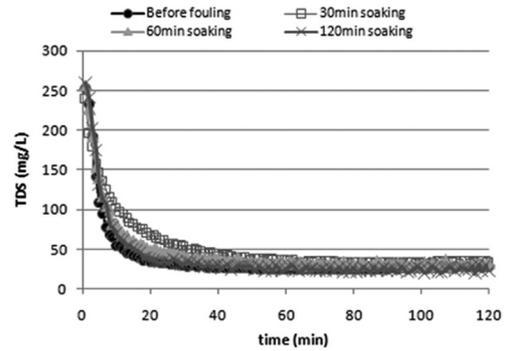


Fig. 13. Recovery of CDI performance according to the soaking time in NaOCl (in terms of effluent TDS concentration).

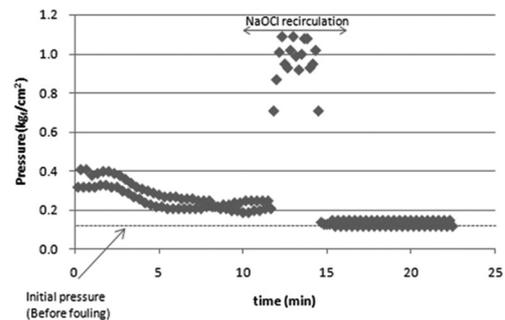


Fig. 14. Variation of inner pressure according to the recirculation time with NaOCl.

3.4 유입 TDS부하별 CDI처리성능평가

하수처리수를 대상으로 CDI 공정적용시, CDI 용량설계를 위해 40 cell pairs로 구성된 CDI모듈을 구성하여 유입유량을 8 ~ 20 mL/min-cell범위, 유입 TDS농도를 118 ~ 592 mg/L범위에서 변경하면서 유입부하에 따른 CDI의 TDS 처리성능을 평가하였으며 그 결과를 Table 3에 요약하였다. 인가전압은 1.8 V, 흡착/탈착시주기는 120초로 하였고, 대상 하수처리수의 TDS 농도가 약 300 mg/L수준이었기 때문에 고농도 TDS시료는 하수처리수를 CDI로 처리한 농축수 (TDS 약 1,800 mg/L)를 희석하여 조제하였다. Fig. 15에 나타난 바와 같이 흡착이 시작된 초기 20초까지는 cell내에 잔존한 농축수의 영향으로 TDS 농도가 높게 측정되나 30초 이후에는 흡착이 진행되어 TDS가 즉시 감소하였고, 흡착시간

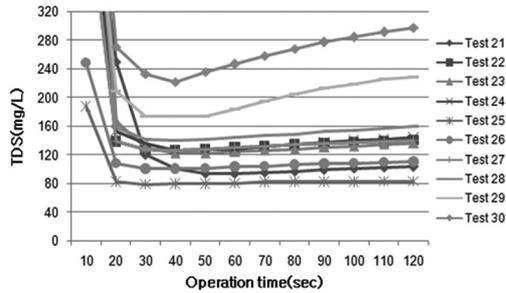


Fig. 15. Temporal variation of effluent TDS as a function of adsorption time during the various TDS loading test in CDI module test.

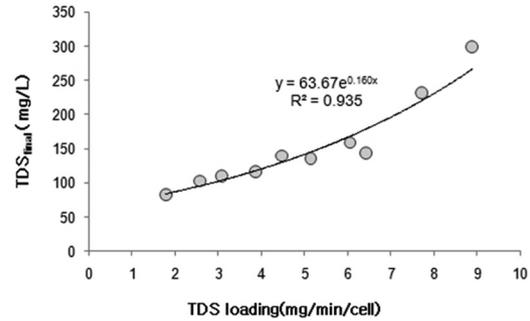


Fig. 16. Relations of TDS_{final} concentration and TDS loading in CDI process.

Table 3. Summary of final effluent TDS concentration at various TDS load in CDI module test

Item	Test21	Test23	Test23	Test24	Test25	Test26	Test27	Test28	Test29	Test30
Flow rate (mL/min-cell)	8	12	16	20	15	15	15	15	15	15
Influent TDS (mg/L)	321	321	321	321	118	205	297	403	514	592
Influent Load(mg/min-cell)	2.57	3.85	5.14	6.42	1.77	3.08	4.46	6.05	7.71	8.88
Final TDS (mg/L)	103	116	136	144	118	110	140	159	229	297

이 경과할수록 유효흡착용량이 감소하면서 TDS 농도가 증가하는 패턴을 보였으며, 기울기는 부하량에 비례하여 상승하였다. 특히 TDS 부하량이 6.05 mg/min-cell 이상인 Test 29 ~ Test 30의 경우는 60초 이후 흡착능이 현저히 감소하여 처리수의 TDS 농도가 급격히 상승하므로, 양질의 처리수질을 얻기 위해서는 흡착시간 단축 등의 운전조건 조절이 필요한 것으로 보인다. TDS 부하량에 따른 120초 흡착 후 최종 TDS 농도의 관계를 도시한 결과 Fig. 16에 나타난 바와 같이 지수 함수의 형태로 매우 우수한 상관관계를 나타내, 도출된 관계식을 이용할 경우 하수재이용을 위한 탈염공정으로 CDI 공정을 적용할 경우 목표수질농도에 따라 필요한 CDI 셀의 개수 등에 대한 설계가 가능할 것으로 보인다.

4. 결론

본 연구에서는 전기흡착에 의해 용존이온을 제거하는 CDI탈염공정을 하수재이용에 적용하기 위한 기초연구로서, CDI단위셀 테스트를 통해 TDS 및 질소, 인 이온의 제거성능 평가 및 파

울링 발생특성을 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 질산성 질소의 경우는 유입 TDS나 타 공존이온농도에 상관없이 높은 흡착효율을 보였으며, 반면 인산염의 경우는 TDS 및 HCO_3^- 이온 농도가 높을수록 제거효율이 감소하는 것으로 나타났다. 또한 단계적으로 인가전위를 조절하여 정전류 조건과 유사하게 하는 단계전압 인가방식이 정전압 방식에 비해 안정적인 처리수를 얻을 수 있었으며, 처리대상 TDS가 높은 경우 보다 효과적이었다.
- 2) 10 cm × 10 cm CDI단위셀을 대상으로 인가전압 1.5 V, 유량 30 ml/min, 120초 흡착/120초 탈착조건에서 실제 하수를 대상으로 CDI처리성능을 평가한 결과 NH_4-N 및 NO_3-N 은 각각 74.8 %, 79.5 %이상의 높은 제거효율을 나타냈으며, PO_4-P 의 경우는 최대 60.8 %로 나타나 CDI 공정이 질소이온제거에 보다 효과적인 것으로 보인다.

- 3) 하수처리수를 대상으로 CDI를 연속 운전할 경우 운전시간경과에 따라 유·무기과울링이 진행되어 압력이 증가하였고, TDS 제거효율이 감소하였으며, 구연산과 차아염소산 나트륨을 이용한 세정을 통해 CDI의 성능회복이 가능함을 확인하였다.
- 4) 하수처리수를 이용해 TDS 유입부하에 따른 처리성능을 평가한 결과, 유입부하와 최종 TDS농도간에 양호한 상관관계를 도출하였으며, 향후 CDI를 하수재이용 공정에 효과적으로 적용하기 위해서는 인가전압의 최적화, 흡착초기 탈착시 잔존하는 고농도 TDS의 영향 최소화방안 및 적정 세정주기의 도출 등에 대한 고찰이 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

- Broseus R., Cigana J., Barbeau, B., Daines-Martinez C., Suty, H.(2009), Removal of total dissolved solids, nitrate and ammonium ions from drinking water using charge-barrier capacitive deionization, *Desalination* **249**, 217-223
- Choi, J.H., Kim, Y.J., Kim J.H.(2013), Selective removal of nitrate ions by controlling the applied current in membrane capacitive deionization(MCDI), *J. of Membrane Science*, **429**, 52-57
- Kim, Y.J, Choi, J.H.(2010) Improvement of desalination efficiency in capacitive deionization using a carbon electrode coated with an ion exchange polymer, *Water Research*, **44**, 990-996
- Lee B.C., Lee K.Y., Lee S.H, Choi Y.S., Park K.Y.(2005), The phosphorus removal from water by zirconium mesoporous structure, *J. of the Korean Society of Water and Wastewater*, **19(4)**, 455-461
- Lee L.Y, Ng, H.Y., Ong S.L., Tao G., Kekre K, Viswanath B., Lay W., Seah H(2009), Integrated pretreatment with capacitive deionization for reverse osmosis reject recovery from water reclamation plant, *Water Research*, **43**, 4769-4777
- Lee.J.H., Bae W.S., Choi, J.H(2010), Electrode reactions and adsorption/desorption performance related to the applied potential in a capacitive deionization process, *Desalination* **258**, 159-163
- Li, H., Pan L, Lu T., Zhan Y., Nie C., Sun Z(2011) A comparative study on electrosorption behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **653**, 40-44
- Mossad, M., Zou., L(2012) A study of the capacitive deionization performance under various operation conditions, *Journal of Hazardous Materials* **213-214**, 491-497
- Mossad M., Zou.L(2013) Study of fouling and scaling in capacitive deionization by using dissolved organic and inorganic salts, *Journal of Hazardous Materials*, **244-245**, 387-393
- Oren, Y.(2008) Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment—past, present and future(a review), *Desalination* **228**, 10-29
- Ryoo, M.W., Seo G.(2003) Improvement in capacitive deionization function of activated carbon cloth by titania modification, *Water Research* **37(7)** 1527-1534
- Wal, A.V.D, Biesheuvel P.M.(2010) Membrane capacitive Deionization, *Journal of Membrane Science*, **346**, 256-262
- Welgemoed T.J, Schutte C.F.(2005), Capacitive Deionization Technology : An alternative desalination solution., *Desalination* **183**, pp.327-340.
- Zhang W., Mossad, M., Zoy L(2013) A study of the long-term operation of capacitive deionization in inland brackish water desalination, *Desalination* **320**, 80-85