ISSN (Print) 1225-7672
ISSN (Online) 2287-822X
Journal of Korean Society of Water and Wastewater Vol. 27, No. 4, pp. 445-456, August, 2013
http://dx.doi.org/10.11001/jksww.2013.27.4.445

Selectivity of cations in electrodialysis and its desalination efficiency on brackish water

전기투석 막여과의 이온제거 특성 및 지하염수의 담수화효율

Su Young Choi · Ji Hyang Kweon*
최수영 · 권지향*

Department of Environmental Engineering, Konkuk University

Abstract : In this study, desalination by electrodialysis with ion exchange membranes was applied to synthetic waters with various ion concentrations and also for ground waters from coastal areas in Korea. Electrodialysis performance on the synthetic solutions showed the similar tendency in operation time and current curves, i.e., shorter operation time and higher maximum current with increasing applied voltages. The ED results of synthetic waters with different ion compositions, i.e., Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$, at the similar conductivity condition, i.e., 1,250 μs/cm revealed that effects of mono- and divalent ions on water quality and performance in electrodialysis were different. The divalent ions had less efficiency in the ED compared to monovalent sodium ions and also divalent calcium ions showed better performance than Mg ions. The electrodialysis on the ground waters produced high quality of drinking water. The groundwater from SungRoe however showed a buildup of membrane resistance. Organic matter concentrations and great portions of divalent ions in the groundwater were possible causes of the deteriorated performance.

Key words : Ion exchange membrane, Electrodialysis, Desalination, Brackish water, Membrane fouling
주제어 : 이온교환막, 전기투석법, 담수화, 중염수, 막오염

1. 서 론

지리학적 여건상 담수를 확보하기 어려운 도서지방과 해안지방에서는 각종 용수를 확보하는데 많은 어려움을 겪고 있다. 이러한 용수부족을 해결 하기 위한 방안으로 해수나 염지하수를 취수하여 여과한 후 사용하는 담수화 설비 개발이 각광받고 있다. 담수화 설비란 높은 용존 물질을 함유한 중염수나 해수 등에서 염분을 제거 하여 생활용수나 공업용수 등으로 공급하는 수처리 설비이다. 일반적으로 총용존물질 농도가 100 ~ 10,000mg/L이면 중염수, 35g/L 정도일때는 해수라고 한다. 해수와 중염수를 처리하는 담수화 기술은 주로 증발법, 역삼투막법, 전기투석막법, 증기압축법 등이 있다[김충환, 2000]. 이 중 염수에 의한 삼투압을 고압으로 극복하여 담수를 생산하는 역삼투막(reverse osmosis, RO)법이 가장 많이 사용되고 있지만 막오염이 높은 단점이 있다. 그에 비해 전기투석 막여과법은 중염수 조건에서 RO에 비해 초기투자비가 적고, 생산비와 유지관리비가 저렴하다고 알려져 있다[Pilat, 2001, Zhang et al., 2011]. Turek[2002] 또한 염수농도 범위 8 ~ 10g/L에서는 전기투석막법이 증발법이나 역삼투법과 경쟁이 가능하다고 밝혔으며, Yang et al.

• Received 16 May 2013, revised 9 August 2013, accepted 12 August 2013.
* Corresponding author: Tel : +82-2-450-4053 E-mail : jhkweon@konkuk.ac.kr

[2009]는 염수농도 5g/L의 물을 처리할 때는 역삼투법보다 전기투석막법의 성능이 오히려 더 우수함을 보였다. 이와 같이 일정농도의 염수조건에 적용이 용이한 전기투석법은 중염수처리 이외에도 아미노산 및 유기용액 탈염, 하수처리수 재이용, 산업폐수 재이용, 및 염 생산 등에 활용되기도 한다[Ortiz et al., 2005; Ortiz et al., 2006; Lee et al., 2008; Banasiak et al., 2007]. 하지만 국내에서는 전기투석막여과를 이용한 담수화연구가 상대적으로 미흡한 실정이다.

전기투석법은 수용액에 양전극(+)과 음전극(−)을 삽입하고 전기적 힘을 가하여 음이온이 양극으로, 양이온이 음극으로 이동하는 현상을 이용한다. 이 과정에서 양이온과 음이온이 선택적으로 통과 혹은 억제가 가능한 분리막에 의해 농축되거나 희석된다. 전기투석법에 의한 이온교환막의 원리는 Fig. 1에 나타내었다.

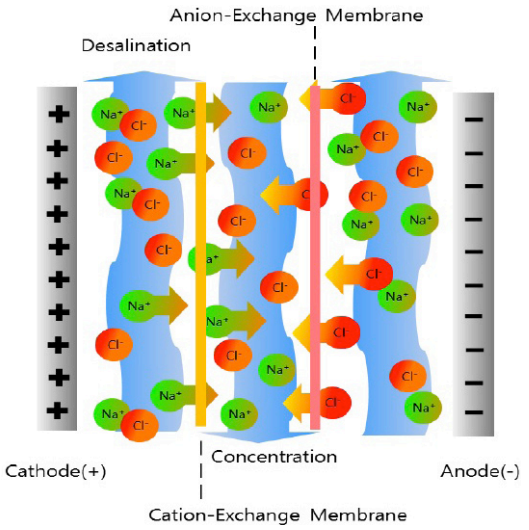

Fig. 1. Operating principles in electrodialysis

전기투석공정의 공정효율은 막성능에 크게 좌우되며, 막 성능 저하의 가장 큰 원인은 막오염이다[Cifuente-Araya et al., 2011]. 막오염은 크게 콜로이드성 입자에 의한 오염, 유기물 혹은 무기물에 의한 오염, 그리고 미생물에 의해 발생하게 되는 미생물막오염이 있다[강남욱, 2011]. 중염수를 원수로 사용한 전기투석운전의 경우에는 높은 분자량의 천연 유기물이 음이온교환막(anion exchange membrane, AEM) 표면에서 축적되어 막오염을 심각하게 유발시킨다고 알려져 있다[Lee et al.,2002]. 해수의 경우 대개 칼슘과 등과 같은 무기물에 의한 막오염이 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 이를 해결하기 위한 방법의 하나로 일정 시간마다 전극을 반전 시켜 무기질 스케일 형성을 억제하는 역전기투석막법이 개발되기도 하였다[한국막학회, 1996]. 전기투석막 여과공정의 효율을 떨어뜨리는 또다른 문제는 과전류와 연속적인 운전을 통해 발생할 수 있는 이온교환막 내부의 농도분극(concentration-polarization)현상으로서 농축조에서 이온이 역전되기도 한다[Mishchuk et al., 2001].

전기투석막을 이용한 담수화 연구는 해수를 직접 취수하여 담수화효율을 파악하거나[조봉연, 2005], 지하수의 불소이온과 질소이온 제거능을 파악하는 연구[Banasiak et al., 2007], RO 농축수를 다시 농축시켜 효율을 파악하는 연구 등이 진행되어 왔다[최재환, 2004]. ED원리를 이해하는 연구로는 NaCl용액을 이용하여 운전 영향인자와 막오염 확산을 규명하는 연구, 농도와 전압, 온도, 유량에 따른 제거율을 고찰한 연구 등이 있었다[Sadrzadeh et al., 2008]. 또한, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}의 몰농도를 일정하게 하고, 전체 이온농도를 변화시켜 역극 전기투석막 여과의 효과를 파악한 연구 등이 진행되었다[Lee et al., 2013]. 주로 이용되는 염용액은 NaCl과 $CaCl_2$등이 사용되어 왔으며 이온성상에 따른 비교연구는 많지 않았다. 보통 해수의 경우 염소이온과 타 주요 이온은 일정한 비율로 존재하나, 지하염수의 경우는 염수 존재 위치, 지질 등에 따라 이온비가 장소에 따라 다른 특성을 지니고 있다. 이런 이온간의 비율차이는 전기적인 영향하에서 이온 이동 및 전기투석 효율에 영향을 미칠 수 있으나, 지하염수 조건에서의 이온성상 변화에 따른 전기투석막 운전효율에 대한 연구는 미미한 실정이다.

ISSN (Print) 1225-7672
ISSN (Online) 2287-822X
Journal of Korean Society of Water and Wastewater Vol. 27, No. 4, pp. 445-456, August, 2013

도서해안지역의 용수공급을 위해서는 총부유물질 농도가 높아 전처리 비용이 높은 해수를 직접 취수하기 보다는 해수의 영향을 받지만 안정적인 수량을 확보할 수 있는 지하수를 사용하는 것이 현실적이다. 하지만 실제 지하염수를 이용하여 이온교환막의 막오염 현상을 확인하고 이유를 밝힌 논문은 상대적으로 적다. 또한, 지하염수에 존재하는 이온농도조성에 따른 영향을 파악한 연구는 극히 드물다. 따라서 본 연구에서는 국내 도서해안지역에서 발생 가능한 중염수 조건 즉, 해수의 영향을 받는 지하수를 취수할 경우, 막오염을 발생 시킬 수 있는 무기물의 영향을 알아 보고자 하였다. 우선, 지하염수 원수의 성상을 파악하였고 비슷한 전기전도도를 가진 모델원수를 이용하여 전기투석 막여과 효율 변화를 관찰하였다. 다양한 농도의 표준 모델 용액을 이용하여 전압변화에 따른 처리시간과 전류효율을 비교하여 최적조건을 제시하였다. 그리고 도출된 조건에서 지하염수를 처리하여 처리수의 수질 특성을 파악하였다. 또한, 전하가 다른 이온의 전기투석 막여과 효율을 파악하였다.

2. 실험 및 실험방법

2.1 실험원수의 선정 및 분석

모델원수는 해수성분의 대부분을 차지하는 NaCl용액을 선택하였고, 무기질 스케일 형성에 영향을 주는 이온들인 Ca^{2+}, Mg^{2+}과 SO_4^{2-}의 영향을 고찰하고자 $CaSO_4$와 $MgSO_4$용액을 선정하였다. 표준 모델원수의 농도는 NaCl 용액의 경우 600, 2,000, 4,000, 6,000mg/L를, $MgSO_4$ 용액의 경우 1,000, 2,000 그리고 4,000mg/L를 사용하였다(Table 1). 2가 이온의 변화가 전기투석 막여과에 미치는 영향을 파악하기 위한 실험에서는 전기전도도가 약 1,250μs/cm가 되도록 Na_2SO_4 800mg/L, $MgSO_4$ 1,000mg/L와 $CaSO_4$ 1,000mg/L 용액을 조제하여 사용하였다.

실제 지하수는 정부 기관인 한국농어촌공사의 "2010 해수침투조사 사업 보고서"의 자료를 이용하여 중염수 조건의 지하수를 선정하였다. 선정지역은 경기도 지역의 화성시 제부도, 인천 광역시 강화도 숭뇌, 평택시 포승 그리고 강원도 강릉시 사천 이었다. 해수의 영향은 양이온 Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} 이온농도와 음이온 Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- 이온농도로 판단하는데 Cl/HCO_3몰비가 1.3이상이면 해수의 영향이 있는 것으로 판단한다. 보고서에 제시된 지하염수 성분을 바탕으로 계산한 결과 제부가 29.4로 가장 높았으며 사천은 0.3으로 해수영향이 적게 나타났다. 보고서상의 자료를 바탕으로 1,500 ~ 8,000μs/cm의 지하염수를 선정하였으나 Table 2에 나타난 바와 같이 사천과 포승의 경우 취수

Table 1. Conductivity of feed waters with different salt compounds

	Concentration (mg/L)	Conductivity (μs/cm)
NaCl	600	1,225 (1,219 ~ 1,232)
	2,000	3,940 (3,940 ~ 4,000)
	4,000	7,700 (7,680 ~ 7,750)
	6,000	9,880 (9,700 ~ 10,000)
$MgSO_4$	1,000	1,375 (1,375 ~ 1,390)
	2,000	2,345 (2,300 ~ 2,400)
	4,000	4,200 (4,200 ~ 4,280)
Na_2SO_4	800	1,263 (1,254 ~ 1,282)
$CaSO_4$	1,000	1,255 (1,232 ~ 1,278)

Table 2. Conductivity of ground waters from JeBu, SungRoe, PoSung and SaCheon

	JeBu		SungRoe		PoSung		SaCheon	
	Report*	Exp.**	Report*	Exp.**	Report*	Exp.**	Report*	Exp.**
Conductivity (μs/cm)	4,279	5,520	7,663	5,640	3,125	2,075	1,422	467

* measured in May, 2010 (Kim et al., 2010).
**measured in February, 2011 ~ September, 2012 in the laboratory

원수의 전기전도도가 상대적으로 낮게 나타났음을 알 수 있다. 이는 취수 싯점에 따라 조수간만 등에 따른, 혹은 기타 주변 상황에 따라 해수의 영향이 바뀔 수 있기 때문이다.

제부, 숭뇌, 포승 그리고 사천 원수의 부유물질 제거를 위해 0.45μm의 GF/C(Whatmen TM, UK)여과와 정밀여과(micrfiltration)를 수행하였다. 정밀여과막은 Millipore(Series 8000, USA)사에서 제조된 것으로 0.2μm 공극의 유효면적 약 32.17cm^{2}을 가지는 PVDF (polyvinylidene fluoride)재질의 막을 사용하였으며, 2psi의 일정한 압력으로 전량여과 하였다. 시료는 2L 저류조에 넣은 후 질소가스를 이용하여 투과압력을 가해 배치셀(Millipore Co.)에서 여과하였고 침전물이 발생하지 않도록 마그네틱 교반기를 이용하여 시료를 교반시켰다.

2.2 전기투석막 여과장치

실험에서 사용된 전기투석 장치는 창조테크노(Seoul, Korea)에서 제작한 CJ-S3를 사용하였다. 장치의 주요 구성은 저수조, 펌프, 이온교환막 여과층, 전원 공급 장치 그리고 데이터 수집 시스템으로 구성되어 있다. 전기투석 장치의 구성도는 Fig. 2에 나타내었다. 선택적 투과성을 갖는 이온교환막은 NEOSEPTA®시리즈의 양이온 CMX 와 음이온 AMX 모델로 ASTOM사(Tokyo, Japan)에서 구입하였다. 양이온과 음이온 멤브레인은 다섯 쌍을 이루고 있다. 각 멤브레인의 면적은 55cm^{2}이며 총면적은 275cm^{2}이다. 막의 특성은 Table 3에 명시하였다. 펌프(NH-3PX, Pan Word, Ibarakiken, Japan)는 2,700 ~ 3,200rpm의 속도로 5L/min의 유량을 공급한다. 전원 공급 장치(P3030, Advanteks, Bucheon, Korea)의 경우 3A로 30voltage까지 운전이 가능하다. 실험방식은 정전압 방식으로 진행되었으며, 실험에 사용한 전압은 8, 10, 12, 14, 16, 20V이었다. 담수화는 원수의 전도도가 약 50μs/cm에 도달할 때까지 진행하였다. 실험이 진행되는 동안 전류변화와 전기전도도 변화는 데이터 저장장치로 실시간 모니터링 되었다.

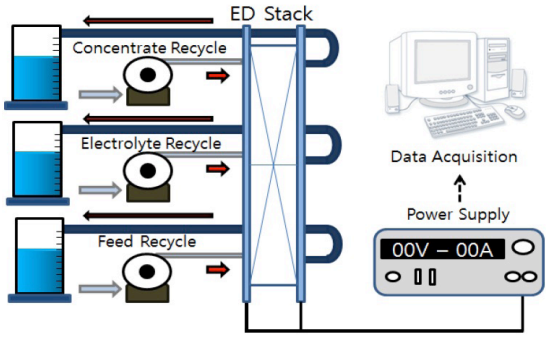

Fig. 2. Schematic diagram of the electrodialysis system in this study

각각의 운전 조건 전압에서의 전류의 효율과 농도분극 조건인자를 파악하기 위해 쿨롱 효율(Coulomb efficiency)를 다음 식(1)을 사용하여 구하였다.

$$cd = \frac{(c_0V_0 - c_tV_t)F}{pr\int_0^t I(t)dt} \quad \text{식(1)}$$

Table 3. Characteristics of ion exchange membrane adapted from Min and Kim (2008)

Grade	CMX	AMX
Type	Strong-Acid Cation permeable	Strong-Acid Anion permeable
Characteristics	High mechanical (Na-form)	High mechanical (Cl-form)
Electrical resistance (Ω-cm^2)	3.0	2.4
Burst strength (MPa)	≧ 0.40	≧ 0.25
Thickness (mm)	0.17	0.14
Inter-membrane distance (mm)	0.73	0.73
Dimension (cm)	4.75 × 11.6	4.75 × 11.6

ISSN (Print) 1225-7672
ISSN (Online) 2287-822X
Journal of Korean Society of Water and Wastewater Vol. 27, No. 4, pp. 445-456, August, 2013

여기서, ***cd***는 희석액 기준의 쿨롱 효율(%), C는 농도(mol), V는 부피(L), F는 페러데이상수(96500C/mol), 0는 실험 초기, t는 실험 완료 시점(s), I는 전류(A), ***pr***는 쌍을 이루는 이온교환막의 갯수

2.3 수질분석

원수의 담수화 효율을 파악하기 위하여 취수한 시료와 전기투석 처리수의 수질을 측정하였다. 이온농도는 Dionex(Thermo, USA) 사의 ICS-2000 Ion Chromatography(양이온 분석 컬럼: Ion Pac®CS12a 4×250mm, 음이온 분석 컬럼:Ion Pac® AS 18 4×250mm)를 이용하여 분석하였고, 전기전도도와 pH는 Orion 5 Star(Thermo, USA)기기를 사용하여 분석하였다. 탁도는 2100N Turbidity matter (Hach, USA), TSS와 TDS는 Standard Method 21st를 참조 하여 측정 하였다. 이온교환막내부에서 변화가 있는 중탄산이온은 Standard Method 21st을 참조하여 측정하였다. TOC(Total Organic Carbon) 및 DOC(Dissolved Organic Carbon)는 NPOC(Non Purgeable Organic Carbon) method를 사용하는 Shimadzu사의 분석기(TOC-VCPn Analyzer, Japan)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 NaCl용액의 전기투석 막여과 특성

담수화에서 전류 사용량은 운전비용을 산출하기 위하여 매우 중요한 사안이며 처리시간과 전류가 증가할수록 전력소모량이 증가하여 초기 투자비용을 증가시키는 문제가 있다[최재환, 2004]. 본 연구에서는 용존물질농도에 따른 전기투석 막여과의 처리시간과 전류 사용량을 파악하고자 모델원수를 사용하여 각 농도 별로 실험을 수행하였다. 사용된 모델원수는 NaCl용액 600, 2,000, 4,000, 6,000mg/L이었으며, 운전 전압은 8, 10, 12, 14, 16, 20V이었다. 전극액으로는 4% Na_2SO_4 500mL을 사용하였으며 농축조에는 3차 증류수 500ml을 넣고 시작하였다. 원수 역시 500ml를 사용하였고 펌프를 이용하여 5L/min으로 연속 순환시켰다. 전기투석 막여과의 종료는 희석수 전기전도도가 50μs/cm가 되는 지점으로 하였다. 전기투석막 운전결과는 Fig. 3에 운전시간 변화를, Fig. 4에 최대전류 변화를 나타내었다.

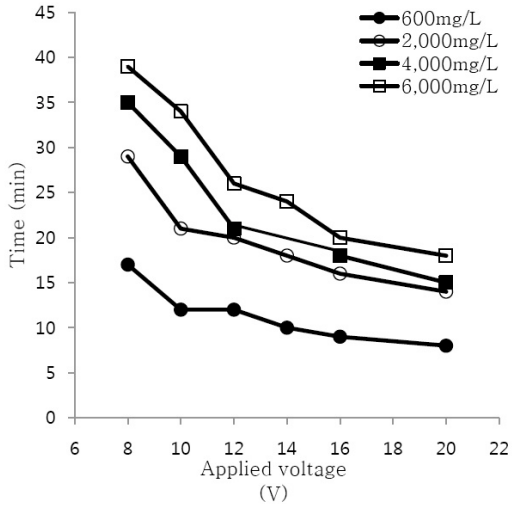

Fig. 3. Changes in operating time at six voltages (8, 10, 12, 14, 16 and 20volts) with NaCl solution of 600, 2,000, 4,000 and 6,000mg/L

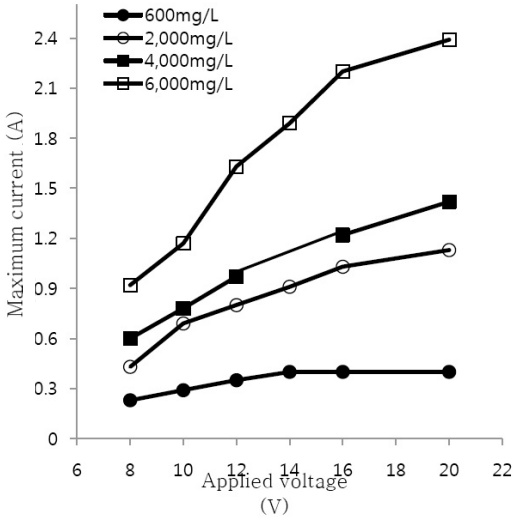

Fig. 4. Changes in maximum current at six voltages (8, 10, 12, 14, 16 and 20volts) with NaCl solution of 600, 2,000, 4,000 and 6,000mg/L

전기투석 막여과에 의한 담수화는 일반적으로 전압이 상승할수록 처리시간은 짧아지고 [Sadrzadeh et al., 2008] 최대전류는 증가하는 양상을 보이는데, NaCl용액 또한 일반적인 경향을 나타내는 것을 확인 하였다. 대부분의 농도에서 최대전류값은 10 ~ 12V 근방에서 변곡점을 나타내었고 이 지점에서의 쿨롱효율도 최고점에 도달하는 경향을 보였다. 이는 일정한 이온농도에서 전압이 높아지면 전류량이 증가 하는데 어떤 지점이 넘어서면 이온교환막에 저항이 발생하게 되는데 이때가 최대전류지점으로 전압 상승에 따른 막여과 효율이 최대가 되는 지점이라 할 수 있다. 이 최대지점을 넘어서면 물이 전기분해 되어 H^+와 OH^-로 분해되면서 용액의 pH변화를 일으키게 된다. 이 경우 급격한 막성능 저하가 일어나게 되므로, 이 지점의 전류 값을 한계전류(Limiting Current)라고 한다[Mishchuket al., 2001]. 일반적으로 실험에 의해 측정된 한계전류값의 약 80% 이내에서 실제 전기투석 막여과 장치를 운전하게 된다[김 등, 1996]. NaCl 용액의 농도별 처리시간과 최대전류를 측정한 결과를 바탕으로 계산한 최대 쿨롱효율을 Table 4에 정리하였다. 최대 쿨롱효율을 나타낸 전압은 600mg/L에서는 10V, 2,000mg/L에서는 10V, 4,000mg/L에서는 12V 이며 6,000mg/L에서는 8V이었다. 또한 같은 전압조건에서의 처리시간과 최대전류값을 비교해보면, 용액의 농도가 높아질수록 처리시간이 길어지고 있으나 농도값에 절대적으로 비례하지는 않았다. 이는 일정 전압조건에서 농도에 따른 처리시간을 파악했을 때 적정 효율이 나타나는 용존 이온농도 구간이 존재한다는 것을 나타낸다.

Table 4. Coulomb efficiency of different voltages with NaCl solutions

Concentration (mg/L)	8 V	10 V	12 V	14 V	16 V	20 V
600	90.1	100.8	90.8	91.7	91.2	89.3
2,000	95.5	96.5	94.4	95.0	93	93.5
4,000	103.1	100.3	117.9	-	108.4	116.9
6,000	100.6	100.2	99.3	98.6	98.2	97.6

3.2 이온전하 차이에 따른 전기투석 막여과 특성

이온 전하(ionic charge)의 차이가 음이온 교환막에서 음이온의, 양이온교환막에서 양이온의 막여과에 영향을 준다고 밝혀져 있다[Lee et al., 2002]. 1가 이온인 Na^+과 2가이온인 Mg^{2+}, Ca^{2+}간 이온화 에너지(ionization energy) 또는 이온화 포텐셜(ionization potential) 차이 역시 양이온의 전기투석효율에 영향을 줄 수 있다. 본 연구에서는 1가이온의 NaCl용액과 비교하기 위해 2가이온인 Mg^{2+}를 함유한 $MgSO_4$용액을 이용하여 전기투석효율을 파악하였다. 원수 용액 농도는 1,000, 2,000, 4,000mg/L 이었으며, 각 시료의 희석수의 전기전도도가 약 50μs/cm가 될 때까지 운전하면서 전기전도도와 전류를 측정하였다. 전극액으로 NaCl 용액을 이용한 실험과 달리 $NaNO_3$ 4%를 사용하였고 각 저류조의 용액 초기 부피는 500mL로 동일하였다. 전기투석막 종료시의 처리시간과 운전 중에 나타난 최대전류값의 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다.

$MgSO_4$용액 또한 담수화 과정에서 전압이 상승할수록 처리시간은 점차 짧아지고 최대전류는 증가하는 양상을 보였다. 용액의 농도별 최대전류 지점은 1,000, 2,000mg/L에서 12V, 그리고 4,000mg/L는 14V지점이었다. 위 결과는 1가이온 함량이 높은 원수는 10 ~ 12V가 적절한 운전지점이며, 2가 이온의 함량이 높은 경우는 좀 더 높은 12 ~ 14V이상에서 운전하는 것이 적절하다는 것을 나타낸다. 쿨롱효율은 $MgSO_4$용액의 농도가 높아질수록 커지는 양상을 보였으며 이의 결과는 Table 5에 나타내었다. 다만, NaCl 용액의 쿨롱효율이 90%이상을 나타내었다면 2가이온인 $MgSO_4$의 경우에는 34.5 ~ 56.9%로서 상대적으로 낮은 값을 나타내었다. 일반적으로 1가이온의 쿨롱효율이 다가 이온보다 높으며,

ISSN (Print) 1225-7672
ISSN (Online) 2287-822X
Journal of Korean Society of Water and Wastewater Vol. 27, No. 4, pp. 445-456, August, 2013

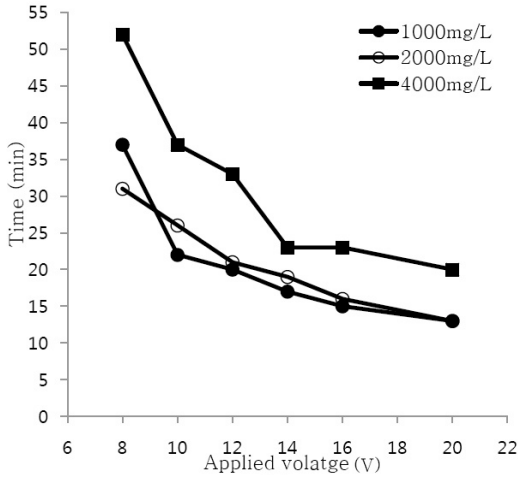

Fig. 5. Changes in operating time at six voltages (8, 10, 12, 14, 16 and 20volts) with $MgSO_4$ solution of 1,000, 2,000 and 4,000mg/L.

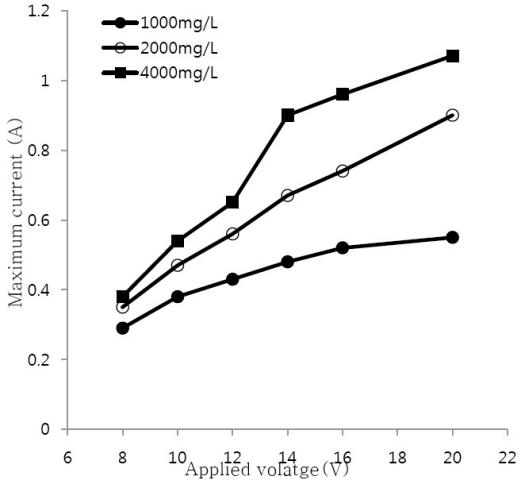

Fig. 6. Changes in maximum current at six voltages (8, 10, 12, 14, 16 and 20volts) with $MgSO_4$ solution of 1,000, 2,000 and 4,000mg/L.

Table 5. Coulomb efficiency of six voltages (8, 10, 12, 14, 16, 20volts) with $MgSO_4$ solution

Concentrations (mg/L)	8V	10V	12V	14V	16V	20V
1,000	34.5	39.8	40.1	40	39.5	39.4
2,000	49.2	47.6	48.3	46.6	47.2	46.5
4,000	50.1	50.4	48.1	56.9	51.5	48.5

이는 전기투석막 여과장치에 주어지는 에너지가 같을 경우, 전하가 높은 이온의 경우는 그 전하 크기에 비례하는 전기에너지를 이용해서 막투과가 이루어지기 때문이다.

1가이온과 2가이온간의 이온전하 차이가 공정 효율에 미치는 영향을 파악하여 최적의 운전효율을 도출하고자 비슷한 전기전도도를 가진 용액이되, 양이온이 각각 Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} 이온이 되도록 하여 실험을 수행하였다. 사용한 용액은 Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$으로 음이온은 동일하게 황산이온으로 구성하였고, 전기전도도 역시 1,263, 1,375, 그리고 1,255μs/cm로 비슷하게 유지하였다. 운전시 전압은 12V로 유지시켰고, 전극액은 $NaNO_3$용액 4%를 사용하였다. 담수화 처리기준은 전기전도도 50μs/cm으로 하였다. 담수화 결과는 Fig. 7와 Fig. 8에 나타내었다.

세 가지 모델원수 모두 앞의 결과와 같이 전압이 상승할수록 처리시간이 짧아지고, 최대전류값이 증가하는 양상을 보였다. 비슷한 전기전도도를 가진 시료이어서인지 최대전류값의 변화는 미미하여 같은 전하를 띄는 Ca^{2+}와 Mg^{2+} 이온간의 차이는 적었다. 하지만 처리시간의 차이는 최대전류값의 차이보다 훨씬 크게 나타났다. 다시 말해 Mg^{2+} 이온용액의 처리시간이 Ca^{2+} 이온용액의 처리시간보다 훨씬 길었다. 1가이온과 2가이온의 처리경향성은 비슷하여 전압이 높아지면 처리시간은 길어지고, 최대전류는 커지지만, 2가이온의 처리시간이 1가이온에 비해 길어서 담수화효율이 낮음을 알 수 있었다. 또한 $MgSO_4$용액과 $CaSO_4$용액의 처리시간에 차이가 발생하였는데 $CaSO_4$용액의 처리시간이 상대적으로 짧았다. 같은 족에서 원자 번호가 커질수록 원자 반지름이 커지고 원자핵과 최 외각 전자 사이의 인력이 약해지므로 즉 Ca^{2+}이온(원자번호 20)의 이온화 에너지가 Mg^{2+}이온(원자번호 12) 보다 작기 때문에 전기적인 힘에 의한 이동이 다르게 나타난 것이라고 판단된다. 이는 원자핵의 크기가 Na^+는 116 picometer, Ca^{2+}는 114

picometer, Mg^{2+}는 86 picometer로 점차 작아지는 순서로 처리시간이 길어지는 것과 일치하는 결과이다. 따라서 전기투석공정 운전에서 원수의 이온 분포가 담수화 효율에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

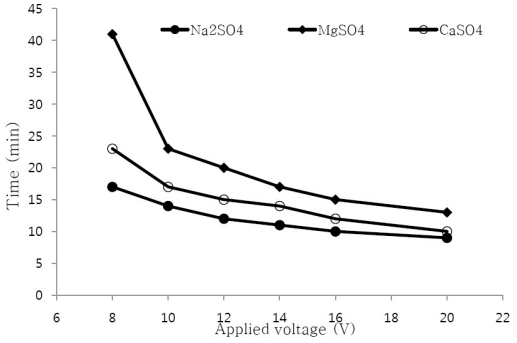

Fig. 7. Changes in operating time at six voltages (8, 10, 12, 14, 16, 20volts) with Na_2SO_4, $MgSO_4$ and $CaSO_4$ solution of 800, 1,000, 1,000mg/L

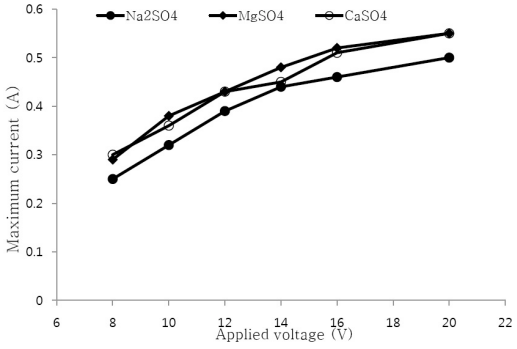

Fig. 8. Changes in maximum current six voltages (8, 10, 12, 14, 16, 20volts) with Na_2SO_4, $MgSO_4$ and $CaSO_4$ solution of 800, 1,000, 1,000mg/L

3.3 지하염수의 담수화효율

도서해안 지역 지하수를 취수한 후 전기투석 막여과를 적용하여 그에 따른 효율을 비교하였다. 실험에 사용한 취수원수의 pH, 전기전도도, TDS, TSS, DOC, 탁도 등을 분석하여 Table 6에 제시하였다. 제부, 숭뇌, 포승 그리고 사천의 TDS는 각각 5,138, 3,179, 838, 310mg/L이었고 TSS는 각각 144.9, 42, 4.4, 62.9mg/L이었다. 제부의 경우는 부유물질 농도와 용존물질 농도가 다 높은 편이었고, 포승의 경우가 부유물질과 용존물질 농도 둘 다 낮아 상대적으로 좋은 수질을 나타내었다. 다만, 부유물질을 제거하고 난 후의 탁도는 대체적으로 0.13 ~ 0.69NTU로 낮게 유지되었다. 한편 제부와 숭뇌 원수의 TDS는 5,138과 3,179mg/L로 다름에도 불구하고 전기전도도는 5,520과 5,640μs/cm로 비슷하게 나타났다. 지하염수 전기투석막여과 처리 시 막오염의 주요 원인 중에 하나인 DOC의 경우, 제부, 포승 그리고 사천의 지하염수는 1.04 ~ 2.04mg/L(평균 1.64mg/L)의 범위이었으나 유독 숭뇌 지역에서 10.83mg/L으로 다섯 배 이상 높게 나타났다.

전기투석막 여과후의 담수화 결과 역시 Table 6에 원수와 함께 나타내었다. 운전시 전압은 12 V로 고정하여 실험하였다. 전기전도도의 경우 네 가지 지하염수 평균 96% 이상을 보여주었고 TDS는 평균 93% 이상의 높은 제거율을 나타내었다.

Table 6. ED performance on water quality from JeBu, SungRoe, PoSung and SaCheon ground waters

	pH	Conductivity (μs/cm)	TSS (mg/L)	TDS (mg/L)	DOC (mg/L)	Turbidity (NTU)
JeBu	7.40	5520	144.9	5138	1.89	0.13
ED	3.84	50.9 (99.1 %)	-	26.0 (99.5 %)	0.21 (88.7 %)	0.16
SungRoe	7.67	5640	42	3179	10.83	0.35
ED	6.29	50.2 (99.1 %)	-	270.0 (91.5 %)	1.99 (81.6 %)	0.24
PoSung	6.94	2075	4.4	838	1.04	0.26
ED	4.63	47.0 (97.7 %)	-	83 (90.1 %)	0.22 (78.9 %)	0.27
SaCheon	8.33	467	62.9	310	2.04	0.69
ED	5.91	51.0 (89.1 %)	-	50.0 (83.9 %)	0.66 (67.6 %)	0.23

*Ion Removal (%)

ISSN (Print) 1225-7672
ISSN (Online) 2287-822X
Journal of Korean Society of Water and Wastewater Vol. 27, No. 4, pp. 445-456, August, 2013

제부와 숭뇌 원수는 전기전도도 제거효율이 99 % 이상으로 높아 상대적으로 높은 전기전도도를 가진 원수를 처리하는 데 효과적임을 알 수 있었다. 상대적으로 원수의 전기전도도가 467μs/cm로서 낮은 편이었던 사천지역 지하수의 경우는 ED제거효율이 89.1%로 높지 않았다.

각 이온들에 대한 이온제거 효과는 Table 7에 제시하였다. 대부분의 이온은 높은 제거율을 나타냈다. 특히 양이온에서는 칼슘과 마그네슘과 같은 다가 이온이 높은 제거율을 보였고, 음이온에서는 일가이온인 염소이온이 다른 다가 이온에 비해 제거율이 높았다. HCO_3^-의 제거효율이 높지 않았던 점은 담수화를 거친 후 대기 중 CO_2에 의한 영향으로 다시 높아졌기 때문이라 판단된다. 지하수이용에 있어 가장 문제가 되는 질산성 질소이온의 농도는 전기투석막여과 후 모두 아주 낮은 값을 나타내어 효과적으로 제거되었음을 알 수 있다.

전기투석 막여과 운전 효율의 경우에는 제부와 포승지역의 지하수는 같은 전기전도도를 가진 NaCl모델원수와 비교하였을 때 전기전도도와 최대전류의 변화 경향성이 유사하였다. 다만, 숭뇌 원수의 경우는 모델원수에 비해 최대전류에 도달하는 시간이 많이 지연되는 현상을 나타내었고, 처리시간도 상대적으로 길어서 다른 원수에 비해 효율이 떨어지는 현상을 보였다. 예를 들어, 최대 전류가 나타나는 시점은 포승과 사천은 3분과 4분이었고 제부는 6분 그리고 숭뇌에서 12분이어서 숭뇌의 경우가 특히 지연되었다. 전기투석공정의 운전에 있어 이온의 선택적 분리가 늦어지는 원인은 이온 조성차이에 의한 영향과 음전하를 띈 유기물이 음이온 교환막의 막오염이 유발할 수 있다고 밝혀진바 있다[Lindstrand et al., 2000; Lee et al., 2002]. 숭뇌 원수의 경우, 총용존물질에서 마그네슘이온 비율이 높지 않으며, 나트륨이온이나 염소이온 농도비를 보면 해수에 가장 가까운 것을 알 수 있다. 따라서 2가 이온 등 다가이온에 의한 영향이라기보다 높은 유기물 농도에 의하여 막여과 효율이 저하된 것으로 판단된다.

3.4 막여과수의 질산성 이온 및 심미적 영향물질 주요 항목 비교

국내 수돗물에 일반적으로 적용되는 먹는 물 수질기준에 의하면 TDS는 500mg/L이하, 수소이온농도는 pH 5.8 ~ 8.5 이하 염소

Table 7. ED performance for Ionic compounds from Jebu, SungRoe, PoSung and SaCheon groundwaters

Ions (mg/L)	JeBu	ED	SungRoe	ED	PoSung	ED	SaCheon	ED
Na^+	268.5	4.6	957.4	78.3	306.2	3.8	103.1	9.0
Mg^{2+}	177.4	1.2	83.1	1.2	55.7	0.7	0.1	0.0
K^+	6.4	ND	30.5	1.3	110.2	0.4	0.8	0.3
Ca^{2+}	375.9	1.7	41.5	1.2	112.7	0.8	0.3	0.2
NH_3^+	-	-	-	-	28.9	3.8	-	-
SO_4^{2-}	81.1	3.6	196.8	42.8	-	-	-	-
Cl^-	1842.9	16.7	1534.9	106.3	649.3	12.0	74.9	12.7
HCO_3^-	61.0	42.7	106.3	48.8	-	-	154.0	15.0
Br^-	10.3	ND	12.8	1.1	63.8	12.0	2.8	0.7
F^-	0.4	0.1	1.4	0.1	0.3	0.0	1.2	0.4
NO_2^-	8.7	0.3	51.7	0.5	9.9	0.3	10.3	2.5
NO_3^-	4.7	ND	17.0	ND	4.5	ND	0.2	0.1
PO_4^-	0.5	0.1	15.0	0.4	3.0	0.1	0.3	ND
Cl^-/TDS	35.9 %		48.3 %		77.5 %		24.2 %	

Table 8. Comparison of diluate concentration with water quality standard

Parameter	Water quality standard				
		JeBu	SungRoe	Posung	SaCheon
F^- (mg/L)	2.0	0.10	0.06	0.04	0.35
NO_3^- (mg/L)	10	ND	ND	ND	ND
Cl^- (mg/L)	250	42.7	106.34	11.97	12.74
SO_4^{2-} (mg/L)	200	3.57	48.8	-	-
pH	5.8 ~ 8.5	4.11	4.15	4.62	5.13
TDS	500	26	270	83	50
Turbidity (NTU)	0.5	0.165	0.241	0.275	0.227s

이온은 250mg/L이하 이어야 하고 질산성 질소는 10mg/L을 넘지 말아야 하며, 황산이온은 200mg/L, 탁도는 0.5NTU를 넘지 않도록 규제하고 있다. Table 8에 전기투석법에 의한 생산수와 먹는 물 관리법 규정에서의 수질기준 중 질산성 이온 및 심미적 영향물질의 주요항목을 비교하였다. 불소, 질산성 질소, 염소 그리고 황산이온 등은 네 가지 지하염수 모두 수질기준을 충족하였다. TDS와 탁도의 경우 모두 기준치 이하로 전기투석 막여과로 음용수의 수질기준을 충족시킬 것으로 판단된다. 실험에 사용된 지하염수의 수소이온농도 pH는 6.29 ~ 8.33이었다. 실험 종료 후 원수의 수소이온농도는 측정 결과 제부, 숭뇌, 포승 그리고 사천 지하수의 pH는 4.11, 4.15, 4.62 그리고 5.13으로 약산성을 띄어, 정부에서 규정하는 먹는 물 수질기준의 pH 범위에는 미치지 못하였으므로 pH조정이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

단일모델 원수를 이용하여 막여과시 처리시간과 최대전류값 경향을 분석하고, 이온전하에 따른 영향을 파악하고, 또한 네 개 지역의 지하염수처리에 전기투석 막여과를 적용하였을 경우의 담수화 효율 및 주요 수질 항목의 처리효율을 파악한 결과를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. NaCl용액 600 ~ 6,000mg/L 농도로 전기투석 막여과를 수행하였을 때 최적의 운전 전압은 대체적으로 10 ~ 12V 이었으며, 이 조건에서 처리시간과 쿨롱 효율을 최적화할 수 있었다.
2. 세 가지 모델원수인 Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$용액은 비슷한 전기전도도 1,250μs/cm를 이용하여 전기투석 막여과를 수행한 결과 최대전류값의 그래프의 경향은 비슷하였지만 처리시간은 Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na^+ 순서로 감소하였다. 같은 2가이온이지만 Mg^{2+}이온의 처리시간이 길어서 이온화 에너지 차이가 전기투석 막여과 효율에 영향을 주는 것으로 나타났다. 그러므로 Pilot 규모의 운전시 2가이온의 조성을 파악할 필요가 있다.
3. 제부와 숭뇌, 포승의 지하수는 원수 전기전도도가 2,075 ~ 5,520μs/cm이었으며 전기투석막여과로 전기전도도는 98%이상, TDS는 93% 이상의 높은 제거를 나타냈다. 사천 지하수의 경우, 전기전도도가 467μs/cm이었으며 막여과로 약 89%의 제거효율을 나타내어 상대적으로 낮은 막여과효율을 나타내었다. DOC가 상대적으로 높았던 숭뇌의 경우는 처리시간도 길고, 최대전류값이 나타나는 지점도 지연되는 경향을 보였다.
4. 전기투석막 여과수의 수질을 분석한 결과, 질산성이온, 불소, 염소, 황산, 총용존물질 농도, 탁도 등은 먹는물 수질 기준 이하로

ISSN (Print) 1225-7672
ISSN (Online) 2287-822X
Journal of Korean Society of Water and Wastewater Vol. 27, No. 4, pp. 445-456, August, 2013

나타났다. 다만, pH는 4.11 ~ 5.13으로 약 산성을 뛰어 pH 조정이 필요한 것으로 나타났다. 따라서 도서해안지역의 해수의 영향을 받는 지하염수를 취수하여 먹는물로 사용코자 할 때 전기투석막 여과조와 pH 조정조 만으로 구성된 시스템의 적용을 고려할 필요가 있다고 판단된다.

사 사

본 연구는 2009년도 한국연구재단의 일반연구자사업(2009-0075882)에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다. 또한, 본 연구는 환경부 "폐자원에너지화 · 재활용 전문인력 양성 사업(YL-WE-12-001)"으로 지원되었습니다.

참고문헌

Kang, N. Y. (2011) CaCO3 scale in SWRO desalination: formation, inhibition and effects of membrane properties and Mg ions, Thesis for Degree of Master in Department of Environmental Engineering Graduate School Konkuk University.

Kim S. H., Park S. K, Chun, D. H. (1996) Effective desalination by a multi - step electrodialysis, *Korean Society of Environmental Engineers*, **18**(10), pp. 1161 - 1170

Kim, J. H., Song, S. H., Lee, K. S., Lee, B. S., Kim, Y. I. (2010) Project report of groundwater under influence of seawater Research, Korea Rural Community Corporation.

Min, J. H., Kim, H. S. (2008) The removal of nitrate-nitrogen from ground water by electrodialysis, Korean Society of Water and Wastewater, **22**(3), pp. 307-304

Cho, B. H. (2005) A study on seawater desalination using electrodialysis reversal, *Korean Society of Civil Engineers*, **25**(5), pp. 393-399

Choi, J. H. (2004) Concentration of RO retentate by electrodialysis, *Korean Society of Environmental Engineers*, **26**(4), pp. 410 - 416

Kim, C. H. (2000) Reverse osmosis desalination. *Academy book, Seoul*

The Membrane Society of Korea, (1996) Membrane separation, *Free academy*, Paju

Ministry of Environment, (2011) Drinking water quality standards and the rules for examination

Banasiak, L.J., Kruttschnitt, T.W., Schafer, A.I. (2007) Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration, *Desalination*, **205**, pp. 38-46

Cifuente-Araya, N., Pourcelly, G., Bazinet, L. (2011) Impact of pulsed electric filed on Electrodialysis process performance and membrane fouling consecutive demineralization of a model salt solution containing a high magnesium/calcium ratio, *Journal of colloid and interface Science*, **361**, pp. 79-89

Lee, H.J., Choi, J.H., Cho, J., Moon, S.H. (2002) Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodialysis, *Journal of Membrane Science*, **203**, pp. 115-126

Lee, H.J., Hong, M.K., Han, S.D., Shim, J.M., Moon, S.H. (2008) Analysis of fouling potential in the electrodialysis process in the presence of an anionic surfactant foulant, *Journal of Membrane Science*, **325**, pp. 719-726

Lee, H.J., Song, J.H., Moon, S.H. (2013) Comparison of electrodialysis reversal (EDR) and electrodeionization reversal (EDIR) for water softening, *Desalination*, **314**, pp. 43-49

Lindstrand, V., Sundstrom, G., Jonsson, A.S. (2000) Fouling of electrodialysis membranes by organic substances, *Desalination*, **128**, pp. 91-102

Mallevialle, J., Odendaal, P.E., Wiesner, M.R. (1996) Water treatment membrane processes, *McGraw-Hill*, New York

Mishchuk, N.A., Koopal, L.K., Gonzalez-Caballero, F. (2001) Intensification of electrodialysis by applying a non-stationary electric field, Colloids and Surfaces *A: Physicochemical and Engineering Aspects*,

176(2-3), pp. 195-212

Ortiz, J.M., Sotoca, J.A., Exposito, E., Gallud, F., Garcia-Garcia, V., Montiel, V., Aldaz, A. (2005) Brackish water desalination by electrodialysis: batch recirculation operation modelling, *Journal of Membrane Science*, **252**, pp. 65-75

Ortiz, J.M., Exposito, E., Gallud, F., Garcia, V., Montiel, V., Aldaz, A. (2006) Photovoltaic electrodialysis system for brackish water desalination: Modeling of global process, *Journal of Membrane Science*, **274**, pp. 138-149

Pilat, B. (2001) Practice of water desalination by electrodialysis, *Desalination*, **139**, pp. 385-392

Sadrzadeh, M., Mohammadi, T. (2008) Sea water desalination using electrodialysis, *Desalination*, **221**, pp. 440-447

Tanaka, Y. (2007) Ion exchange membrane fundamentals and application, *Elsevier*, Amsterdam

Turek, M. (2002) Cost effective electrodialytic seawater desalination, *Desalination*, **153**, 371-376

Zhang, Y., Bruggent, B.V.D., Pinoy, L., Meesschaert, B. (2009) Separation of nutrient ions and organic compounds from salt in RO concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in Electrodialysis, *Journal of Membrane Science*, **332**, pp. 104-112

Zhang, Y., Ghyselbrecht, K., Meesschaert, B., Pinoy, L., Bruggen, B.V. (2011) Electrodialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation, *Journal of Membrane Science*, **378**, pp. 101-110