



지하수내 비소제거를 위한 전기투석 막여과 운전인자 연구

Operating parameters in electro dialysis membrane processes for removal of arsenic in groundwater

최수영¹·박근영¹·이승주¹·최단비¹·박기영²·김희준³·권지향^{1*}

Su Young Choi¹·Keun Young Park¹·Seung Ju Lee¹·Dan Bi Choi¹·Ki Young Park²·Hee Jun Kim³·Ji Hyang Kweon^{1*}

¹건국대학교 환경공학과, ²건국대학교 사회환경시스템공학과, ³지우이앤이주식회사

¹Department of Environmental Engineering, Konkuk University, ²Department of System Engineering, Konkuk University, ³JIU CORPORATION

ABSTRACT

In this study, the effectiveness of electro dialysis in removing inorganic arsenic from groundwater was investigated. To evaluate the feasibility of the electro dialysis, operating parameters such as treatment time, feed concentration, applied voltage and superficial velocity were experimentally investigated on arsenic removal. The higher conductivity removal and arsenic removal efficiency were obtained by increasing applied voltages and operation time. An increase of salinity concentrations in arsenic polluted groundwater exerted no effects on the arsenic separation ratios. Arsenic polluted waters were successfully treated with stack voltages of 1.8 ~ 2.4 V/cell-pair to approximately 93.4% of arsenic removal. Increase flow rate in diluate cell gave positive effect to removal rate. However, increase of superficial velocity in the concentrated cell exerted no effects on either the conductivity reduction or on the separation efficiency. Hopefully, this paper will provide direction in selecting appropriate operating conditions of electro dialysis for arsenic removal.

Key words: Electro dialysis, Ion exchange membrane, Limiting current density, Superficial velocity

주제어: 비소, 전기투석, 이온교환막, 한계전류, 막면유속

1. 서 론

전기투석 막여과(electrodialysis, ED)는 양극과 음극 사이의 전위차를 이용하여 용존 이온을 분리하는 막여과 공정이다. ED시스템 모듈의 양쪽 끝단에 양극과 음극이 장착되어 있고, 이 양쪽 전극에 전압을 걸어주면 수중에 존재하는 양이온은 음극으로, 음이온은 양극으로 움직인다. 이 때 막 모듈 내 교대로 설치되어 있는 양이온 교환막 그리고 음이온 교환막에서 양이

온만 혹은 음이온만 선택적으로 분리막을 통과함으로써 한쪽 격실에서는 이온이 농축되고, 다른 쪽 격실에서는 이온제거가 일어난다(Benjamin and Lawler, 2015).

정수처리에 사용되는 여타 막여과 공정이 막간압력 차이를 이용하는 것과는 달리 ED공정은 막간전위차를 사용하기 때문에, 차압을 유지하기 위해 고압펌프를 사용하는 나노여과나 역삼투막여과에 비해 전력사용량이 적은 장점이 존재한다. 또한 안정적인 제거효율을 나타내며, 사용되는 분리막의 선택성에 따라 일가이온과 다가이온의 분리가 가능하고, 운전시간을 조절함으로써 이온 분리 정도를 조절할 수 있는 장점이 존재한다(Kim et al., 2012; Sadrzadeh et al., 2008).

Received 13 May 2016, revised 8 August 2016, accepted 10 August 2016

*Corresponding author: Ji Hyang Kweon (E-mail: jhkweon@konkuk.ac.kr)

pp. 361-367
pp. 369-379
pp. 381-389
pp. 391-399
pp. 401-408
pp. 409-415
pp. 417-425
pp. 427-440
pp. 441-447
pp. 449-457
pp. 459-469

또한 역삼투막에 비해 막오염과 무기질스케일 문제가 적고, 2NTU 탁도의 원수까지 처리할 수 있어서 전처리공정의 필요성이 상대적으로 적은 장점을 지니고 있다(Walker et al., 2014).

일반적으로 ED의 이온제거효율은 겉보기 막면유속과 같은 수리적인 특성, 전위차나 분리막 자체의 이온전달율과 같은 전기적인 특성, 그리고 이온들의 구성비율 등과 같은 원수의 수질 특성에 의해 결정된다. ED는 구동력이 전위차이기 때문에 전극간의 전압이 클수록 이온제거 효율이 크다(Min et al., 2007; Choi et al., 2004). 민 등(2007)은 16 mg/L의 질산성 질소로 오염된 지하수를 전기투석막으로 10분간 여과하여 전위차가 10 V일 경우 약 40%의 제거효율을, 20 V일 경우 약 95%의 제거효율을 나타냄을 확인하였다. 하지만 이온의 막간 전달 속도에 비해 희석격실내 용액상에서 막면으로의 이온 이동속도가 느리게 되면 막면에서의 이온농도가 거의 영에 도달하고 이는 상당한 전기저항을 일으키게 된다. 이 때 흐르는 전류를 한계전류라 하는데 이 한계전류가 발생하지 않는 범위 내에서 전압이 결정되어야 한다(Walker et al., 2014). 용액상에서 막면으로의 이온이동은 막면 겉보기 유속이 클수록 향상된다. 연 등(1999)은 질산성 질소를 제거하기 위해 ED를 적용하여, 막면 선속도가 증가하면 물질전달 속도가 빨라지고, 전력이 적게 소모되며, 전류효율이 높아지고, 또한 질산성 질소 제거율도 높아짐을 확인하였다. 또한 오염원수내 이온 구성비나 이온의 전하에 의해서도 분리효율이 달라진다. 칼슘이온과 같은 2가이온은 1가인 나트륨이온에 비해 전하가 높아 이온교환막과의 친밀도가 크고 이 친밀도가 전기투석막에서의 제거효율에 영향을 미친다고 보고되어 있다(Kim et al., 2012).

국내 지하수오염에서 주로 언급되는 이온 성분은 질산성 질소, 비소, 그리고 중금속 등이다. 대표적인 오염물질의 하나인 비소는 특히 2015년도에 급수를 시작한 경남지역 마을상수도에서 검출되어 논란이 되었다. 원수인 지하수가 오염되어 기준치 10 µg/L의 약 10배에 해당하는 104 µg/L의 비소가 수용가에서 검출되었었다(Eum, 2015). 비소로 오염된 지하수를 장기간 섭취할 경우, 피부 질환, 폐암, 신장암, 방광암 등 여러 질병을 일으키는 것으로 알려져 있다(Chan et al., 1997; Chen et al., 2003).

지하수에 존재하는 비소를 처리하는 방법은 용존되어 있는 비소를 고체상으로 이동시켜 처리하거나 처리수로부터 분리하여 제거한다. 따라서 활성탄과 알루미늄

나를 이용한 흡착, 수지를 이용한 이온교환, 그리고 철염을 이용한 응집/침전 등이 사용되며 나노여과와 전기투석막여과 등 분리막을 이용한 여과공정 등이 사용되고 있다(Tiwari et al., 2014). 지하수와 지표수에 존재하는 비소는 무기비소이며 산화상태가 +5, +3, 0, -3으로 다양하나, 대체로 +5가와 +3가로 존재한다. 용존 비소의 존재형태는 산화환원전위와 pH에 의해 결정되며 산화수 5인 비소는 중성 pH영역에서 $H_2AsO_4^-$ 혹은 $HAsO_4^{2-}$ 로 존재하고, 산화수 3인 비소는 pH 9.2이하에서는 전하를 띄지 않는 H_3AsO_3 형태로 존재한다(Oremland et al., 2003). 따라서 대부분의 지하수처리 산화수가 5가인 비소를 대상으로 하며 전하가 높은 $HAsO_4^{2-}$ 의 경우는 ED처리시 높은 제거율을 보일 것으로 판단된다.

전기투석막여과를 이용한 지하수처리에 관한 연구는 주로 질산성질소를 대상으로 이루어져 왔으며, 비소를 대상으로 한 연구는 상대적으로 미흡한 상황이다. Ali et al. (2011)은 전기적인 힘을 이용하여 비소를 제거하는 공정을 검토하면서 전기응집과 전기투석막여과를 비소제거에 가장 경제적인 방법 중에 하나라고 밝혔다. 또한 Kartinen et al. (1995)는 비소제거에 사용되는 총 8가지 공정, 즉, 4가지의 석출공정, 2가지의 막여과공정, 2가지의 흡착공정을 비교하면서 제거율측면과 배출되는 슬러지양, 필요인력 및 설치면적 등에서 ED와 나노막여과가 다른 공정에 비해 우수하다고 밝히면서 발표된 연구결과가 많지 않음을 지적하였다. Mendoza et al. (2014)은 수돗물에 50~700 µg/L의 비소를 추가하여 ED 막여과를 수행한 결과 약 45분간의 운전을 통해 평균 4 µg/L의 처리수를 생산할 수 있음을 밝혔다. 따라서 본 연구에서는 국내 지하수 조건에서 ED를 적용함에 있어 운전이 필요한 운전시간, 전압조건, 원수내 비소농도에 따른 제거효율 등을 파악하고자 한다. 또한 비소가 검출된 국내 지하수를 취수하여 실제지하수 조건에서 ED를 적용하여 비소제거효율을 파악하고자 한다.

2. 실험 및 실험방법

2.1 전기투석막여과 장치

ED장치는 회분식 시스템으로 (주)창조(Seoul, Korea)에서 제작한 CJ-S3를 사용하였다. 장치는 크게 이온교환막 스택, 전원 공급 장치, 희석조(유입) 농축조(유출),

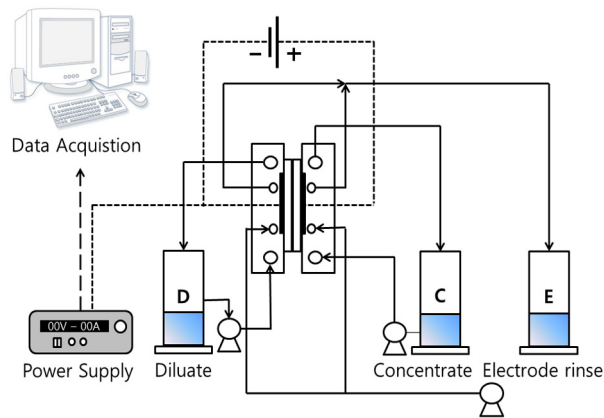


Fig. 1. Schematic diagram of the electrodiagnosis system in this study.

전극액조, 펌프 그리고 데이터 수집 시스템으로 구성되었다. ED장치의 구성도는 Fig. 1에 나타내었다. 펌프(NH-3PX, Pan World, Ibarakiken, Japan)는 마그네틱 펌프이며, 2,700~3,200 rpm을 갖는다. 튜브 중간에 밸브를 두고 유입유속을 조절하였다. 막면유속은 희석조의 경우 1.9, 13.5 cm/sec와 농축조의 경우 1.9, 4.9 그리고 15.4 cm/sec로 조건에 따라 변화를 주었다. 전원 공급장치(P3030, Advantek, Bucheon, Korea)는 0.01~3 A로 0.1~30 voltage까지 운전이 가능하다. 실험은 일정 전압을 유지하는 정전압 방식으로 진행되었다. 전기전도도와 전류변화는 데이터 저장장치를 이용하여 실험이 진행되는 동안 실시간 모니터링 되었다.

2.2 이온교환막 특성

이온교환막은 ASTOM사(Tokyo, Japan)에서 구입한 NEOSEPTA® 시리즈이며, 양이온교환막은 CMX-SB모델,

음이온교환막은 AMX-SB모델이었다. 양이온과 음이온 교환막의 면적은 각각 55cm²이며, 다섯 쌍을 사용하여 총면적은 275 cm²이었다. CMX-SB와 AMX-SB 이온교환막의 막 두께는 각각 170, 140 μm이었다. 제조사로부터 공급받은 막의 특성과 실험실에서 측정된 자료를 Table 1에 명시하였다.

2.3 실험원수

2.3.1 지하수 선정 및 수질분석

안 등(2007) 연구에 따르면 비소오염 지하수는 주로 광산 및 산업 폐수의 영향으로 발생하나 이런 경우를 제외하면 대부분 비소가 함유된 광물로부터 유래한다. 특히 황화물과 혼합된 물질이 포함된 열수변질에 비소가 함유된 광물이 존재하는 경우에 많이 발생한다고 보고 되었다. 열수변질에 대한 정보와 지하수 수질자료는 “2010 해수침투 사업 보고서(Kim et al., 2010)”와 “2012 SGIS토양지하수 시스템의 지하수 수질측정망 자료(국립환경과학원, 2012)”를 활용하여 수집하였다. 두 개의 자료를 토대로 비소로 오염되어 있을 가능성이 높은 지역의 지하수를 채수하였다. 선정 지역은 충청북도 진천군 상백리와 금곡리 수문마을 그리고 충청남도 당진시 성북리 이다. 또한, 지리적으로 가까워 채수가 용이한 점을 활용하고자 건국대학교내 일감호로 유입되는 지하수를 이용하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 취수된 4군데 지하수의 비소농도는 7~118 μg/L로 편차가 심하였다. 지하수 오염물질로 자주 언급되는 망간과 납은 대부분 검출되지 않았으며 질산성질소는 0.77~5.5 mg/L로 측정되었다. 국외의 경우 중국과 인도 등의 내륙지역 지하수에 11,000 μS/cm

Table 1. Properties of ion exchange membranes

Type	CMX	AMX
Characteristics	Strong Acid (Na ⁺ type)	Strong Base (Cl ⁻ type)
Mechanical strength	High	High
Electrical resistance* (Ω-cm ²)	3.0	2.4
Destructive strength (MPa)	≥ 0.40	≥ 0.25
Thickness (mm)**	0.17	0.14
Inter-membrane distance (mm)**	0.73	0.73
Dimension (cm× cm)**	4.75 × 11.6	4.75 × 11.6
Operating pH	0-10	0-8

Obtained from manufacturer

*equilibrated with a 0.5 N-NaCl solution at 25°C

** measured at the laboratory

pp. 361-367

pp. 369-379

pp. 381-389

pp. 391-399

pp. 401-408

pp. 409-415

pp. 417-425

pp. 427-440

pp. 441-447

pp. 449-457

pp. 459-469

Table 2. Water quality of groundwater taken at four locations

	Sangback	Sumoon	Sungbuk	Ilgam
pH	7.7	7.63	8.0	7.17
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	350	162.5	258.3	317 ~ 531
Bacteria (CFU/100 ml)	72	99	12	-
Turbidity (NTU)	0.248	0.286	0.226	0.201
TOC (mg/L)	1.03	0.64	1.02	1.03
Arsenic ($\mu\text{g}/\text{L}$)	44	33	118	7
Mn ²⁺ (mg/L)	ND	ND	ND	ND
Pb ²⁺ (mg/L)	ND	ND	0.002	0.009
NO ₃ -N (mg/L)	2.17	0.77	2.17	5.5

Table 3. Water quality of the concentrated Sungbuk water by nanofiltration

	pH	Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Arsenic ($\mu\text{g}/\text{L}$)
Sungbuk water, concentrated	7.75	1,400	1013.3

Table 4. Water quality of the synthetic waters

	Tap water, spiked	Ilgam water, spiked 1	Ilgam water, spiked 2	Ilgam water, spiked 3
pH	7.08~7.37	7.50~7.67	7.70	7.68
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1,222~1,279	2,063~2,288	5,080	10,020
Arsenic($\mu\text{g}/\text{L}$)	94.92~103.94	92.85~108.73	105.57	98.60

이상 전기전도도의 염이온과 177~1,000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 범위의 고농도 비소가 검출된 바 있다(Chakraborti et al., 2003; Han et al., 2013). 이에 실제 고농도 비소오염지하수와 비슷한 조건에서 비소 제거 실험을 수행하고자 성북 지하수를 농축하여 사용하였다. 이를 위해, TORAY사의 나노여과막(NE1812-70, Toray, Japan)을 이용하여 92~97%로 농축하여 사용하였다. 농축된 지하수의 수질 특성은 Table 3에 나타내었다.

2.3.2 인공원수

ED시스템 운전인자를 변경하여 비소제거율을 실험하기 위해 수도수와 일감호수를 배경원수로 하여 인공수를 제작하여 사용하였다. 비소 스탁용액은 1 L 초순수에 sodium arsenate ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, Germany)을 4.082 g을 용해시켜 조제하였다. 조제된 비소 스탁용액 농도는 5가비소로 1,000 mg/L 이었다. 수돗물에 일정량의 비소와 NaCl용액 등을 첨가하여 인공수도수를 제조하였다. 이 때 비소농도는 앞서 언급한 경상남도 마곡상수도에서 검출된 농도수준인 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 하였다. 또한, 실제지하수에 근접한 수질

특성을 이용하여 ED의 운전조건을 파악하기 위해 일감지하수에 일정량의 비소와 NaCl용액을 첨가하여 일감인공수를 조제하였다. 조제된 수도수와 일감지하수의 수질특성을 Table 4에 나타내었다.

2.4 수질분석

전기투석막 여과에 의한 담수화 효율을 파악하기 위하여 취수한 시료와 처리수의 수질을 분석하였다. 원수의 수질 분석을 위해 0.45 μm 의 GFC(Whatmen TM, UK)을 이용하여 부유물질을 제거하였다. 비소, 납 그리고 망간 농도는 유도결합플라즈마 분광분석기(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES)(Thermo scientific, ICP-6000 series, Japan)로 분석하였다. 용적 플라스크에 시료를 넣고, 질산과 염산 용액을 각각 1 ml씩 주입하여 pH를 2 이하로 낮추고 최종 용량이 100 ml이 되도록 조제 하였다. 검출시 사용한 파장은 비소 193.70 nm, 납 220.35 nm 그리고 망간 257.61 nm이었다. 전기전도도와 pH는 Orion 5 Star(Thermo Fisher Scientific Inc. Beverly, USA)기기를 이용하여 분석하였다. 탁도는 2100N Turbidity matter (Hach, USA)기기를



이용하였고, 총유기탄소(total organic carbon, TOC)는 자외선 산화법을 사용하는 Sivers사의 분석기 (Sivers 5310C Laboratory Total Organic Carbon Analyzer, USA)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 처리시간에 따른 비소제거 특성

먹는물 수질기준에 적합한 처리수를 생산하는데 필요한 시간을 파악하기 위해 인공수도수를 ED로 막여과 하였다. 12 V 전압으로 운전하였으며 여과시간 1, 3, 5, 9, 12, 15분 경과시 시료를 채취하여 분석하였다. 시료의 비소농도와 전기전도도 변화를 다음 Fig. 2와 Table 5에 정리하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 원수의 전기전도도는 시간이 경과할수록 점차 낮아졌다. 낮아진 전기전도도는 원수에 존재하던 이온이 농축조로 이동했음을 나타낸다. 비소제거율은 전기전도도 감소와 대비해서 증가하는 모양을 나타내었다. 비소이온이 여타 이온들과 함께 이온교환막을 투과하여 농축조로 이동하였음을 알 수 있다. 하지만 전기전도도 변화율이 비소제거율보다 크게 나타났다. 용존이온들의 집합농도가 전기전도도로 표현되는 것을 감안할 때, 비소보다 수중에 통상적으로 존재하는 Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻들의 제거가 더 많이 일어남을 알 수 있었다.

전기전도도가 1,250 μS/cm에서 20 μS/cm로 감소하는데 15분이 소요되었고, 15분 경과시 비소농도는 8 μg/L로 91.3%의 제거율을 나타내었다. 수용액상에서

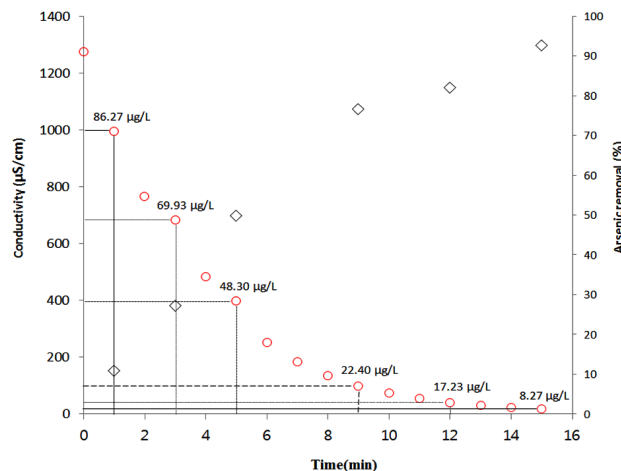


Fig. 2. Variation in conductivity and arsenic removal during ED operation.

Table 5. Ion concentrations of synthetic water during ED operation

Filtration time (min)	1	3	5	9	12	15
Arsenic removal (%)	11.0	27.4	49.9	76.7	82.1	91.3
Conductivity (μS/cm)	996	699	399	99.9	50	20.2
Conductivity removal (%)	20.3	44.1	68.1	92.0	96.0	98.4

음이온인 H₂AsO₄⁻로 존재하는 비소의 확산계수는 0.905 x 10⁻⁵ cm²/s⁻¹으로서 Na⁺ 1.334 x 10⁻⁵ cm²/s⁻¹이나 Cl⁻ 2.032 x 10⁻⁵ cm²/s⁻¹보다 낮은 편이나 전기적인 힘에 의한 용액상의 물질이동이 효과적으로 일어남을 알 수 있다(Lide, 2000). 민 등(2007)이 수행한 ED막여과 연구에서는 실제 지하수에 존재하는 16 mg/L의 질산성질소가 먹는물 수질기준인 10 mg/L로 낮아지는데 10 V 전압조건에서 15분 운전이 필요함을 밝힌바 있다. 지하수의 주요 오염원이 질산성질소나 비소와 같은 이온물질임을 감안할 때 지하수처리에 적용하는 ED막여과는 대략 15분간의 운전시간이 필요함을 알 수 있다. 하지만 15분 경과 후 전기전도도는 20 μS/cm로 낮아졌는데 이를 총용존물질농도로 환산하면 약 8.4 mg/L가 된다. ED막여과로 무기질이 거의 없는 처리수가 생산되며, 음용수로의 공급 시에는 추가 후속조치가 필요함을 나타낸다.

3.2 배경이온 농도에 따른 비소제거율

비소에 오염된 지하수의 전기전도도 범위는 200~11,370 μS/cm까지 다양하게 보고 되고 있다(Han et al., 2013). 구동력이 일정한 상황에서 비소보다 전기적 이동력이 큰 여타 이온들의 농도가 높으면 ED에 의한 비소제거가 제한적일 수 있다. 따라서 자연수계 환경에서 염이농도가 비소제거율에 미치는 영향을 파악하고자 일감인공수를 조제하여 막여과를 수행하였다. 일감지하수에 염화물과 비소를 첨가한 일감인공수의 수질은 Table 4에 제시되어 있다. 운전은 12 V전압으로 진행하였고, 처리수의 운전 종료는 원수의 전도도가 20 μS/cm에 도달하였을 때 비소의 농도가 먹는물 수질기준에 충족하였기 때문에, 20 μS/cm지점에서 운전을 종료하였다.

전도도가 20 μS/cm로 감소하는데 소요된 시간은 2,086 μS/cm일 때 19분, 5,080 μS/cm일 때 26분 그리고 10,020 μS/cm일 때 30분으로 각각 나타났다. 전기전도도가

pp. 361-367
pp. 369-379
pp. 381-389
pp. 391-399
pp. 401-408
pp. 409-415
pp. 417-425
pp. 427-440
pp. 441-447
pp. 449-457
pp. 459-469

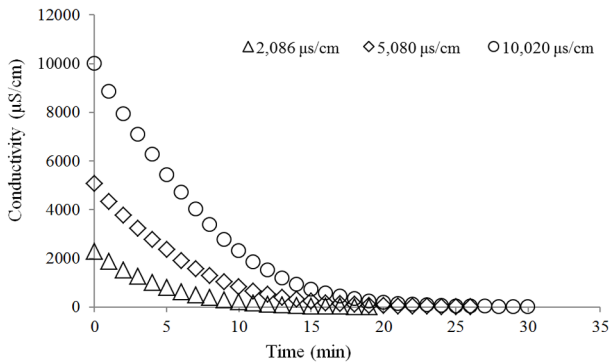


Fig. 3. Changes in conductivity at three conductivities (2,086, 5,080 and 10,020 μS/cm) of Ilgam synthetic groundwater by ED.

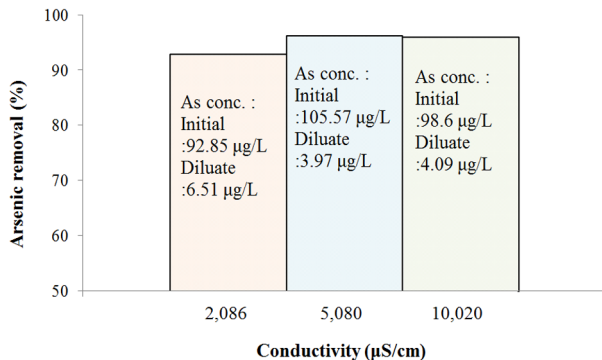


Fig. 4. Arsenic removal with increased salinity in Ilgam synthetic water.

높을수록 일정한 처리수 수질을 얻기 위해 적용한 시간이 길어짐을 알 수 있다. 또한 각 경우 처리수 비소농도는 6.51, 3.97 그리고 4.09 μg/L를 나타내어 먹는물 수질기준을 모두 충족하였다. 전기전도도의 변화는 Fig. 3에 비소제거는 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 ED에 의한 막여과는 전도도 범위 7,000~10,000 μS/cm에서 이온제거효율이 높게 유지된다고 알려져 있다 (Strathmann, 1981). 배경이온농도에 따른 비소제거를 파악한 결과 약 2,000~10,000 μS/cm의 원수를 사용할 때 처리시간이 19분에서 30분으로 증가하였으며, 비소제거율은 약 93~96%로 높게 유지됨을 알 수 있었다. 따라서 지하수 염수농도에 비례하여 처리시간을 증가시키면, 비소에 오염된 지하수는 먹는물 수질기준 이내로 처리할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3 전압에 따른 비소제거 특성

ED막여과 시 인가전압은 처리시간과 전류소모량

그리고 이온제거율에 대한 영향을 미치며, 이는 ED공정을 설계함에 있어 중요한 요소이다. 전도도 약 1,000~4,000 μS/cm의 범위인 원수의 한계전류를 측정 한 최 등(2013)은 10~12 V범위, 즉 2.0~2.4 V/cell-pair가 적정전압이라고 보고하였다. Walker 등(2014)은 운전 시간 20분을 기준으로 전압이 1.5 V/cell-pair일 때 95%의 이온제거율을 보인다고 하였다. 비소제거율측면에서 적정전압을 찾고자 약 2,000 μS/cm의 일감농축수를 여러 전압조건에서 ED를 적용하였다. 운전 전압은 6, 9, 12 V로서 pair당 1.2, 1.8, 2.4 V/cell-pair이었다.

인가전압에 따른 처리시간, 전류밀도 그리고 비소제거율의 변화를 살펴본 결과는 다음과 같다. 전압 별로 전도도가 20 μS/cm로 감소하는데 소요된 시간은 6 V일 때 40분, 9 V일 때 27분 그리고 12 V일 때 19분이었으며, 각 전압에서 최대 전류는 0.2, 0.36 그리고 0.56A로 나타났다. 처리수의 비소농도는 7.04, 6.13 그리고 6.64 μg/L로서 약 93~94%의 제거율을 나타내 전압에 따른 차이는 크지 않았다(Fig. 5와 6). 전기투석 막여과에서 인가전압의 증가는 이온교환막 계면에서 탈염도를 증가시켜 농도분극현상을 심화시킨다. Nernst-Planck식으로 설명되었듯이 전기장의 세기가 증가하면 전기력에 의한 이온이동속도가 빨라져서 이온교환막에 의한 분리효율이 증가하기 때문이다(Walker et al., 2014). 실험 결과에서도 보이듯이 전압의 증가는 농도분극의 증가로 이어져 전기저항이 증가하고 초기 전류의 선형적인 증가로 이어졌으며, 전기전도도 처리시간은 감소하였다. 인가된 전압과 분리된 이온농도에 비례해서 증가하는 비에너지 소모량을 고려한다면 낮은 전압이 유리하다. 하지만 처리시간 등을 감안했을 때 본 실험에서는 1.8 V/cell-pair가 적절하다고 판단된다.

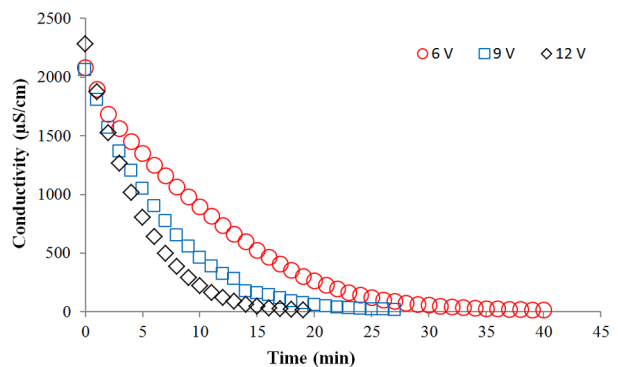


Fig. 5. Changes in conductivity at three voltages (6, 9, and 12 volts) with Ilgam synthetic groundwater.

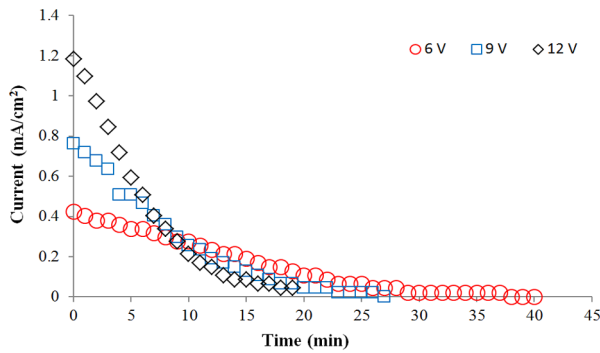


Fig. 6. Changes in current density at three voltages (6, 9, and 12 volts) with Ilgam synthetic groundwater.

Table 6. Effects of voltages on arsenic removal

Voltage	6	9	12
Arsenic removal (%)	92.9	94.4	92.8
Filtration time (min)	40	27	19

3.4 막면유속 변화에 따른 비소제거 특성

막표면에서 막면유속을 증가 시킬 경우 용액상의 농도가 균일해지고 계면두께가 얇아져 ED에 의한 이온제거율을 증가 시킬 수 있다. 본 실험은 희석조와 농축조의 막면유속 변화에 따른 비소제거 특성을 고찰하고자 인공수도수를 이용하여 막여과를 수행하였다. 희석조의 막면유속은 1.9와 13.5 cm/sec으로 변화시켰고 이때 농축조의 막면유속은 15.4 cm/sec으로 고정하였다. 농축조의 막면유속은 1.9, 4.9, 그리고 15.4 cm/sec으로 변화시켰고 이 때 희석조의 막면유속은 13.5 cm/sec이었다. 운전방식은 정전압 12 V로 고정하였고, 운전은 희석조 전도도가 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 에 도달했을 때 종료하였다.

희석조의 막면유속이 증가하면 ED스택의 막경계면의 두께가 얇아져 ED막으로의 이온 전달율이 빨라짐으로써 선택적 분리가 증가하는 것으로 알려져 있다. 막면유속이 1.9에서 13.56 cm/sec로 증가할 때 전기전도도 처리시간은 34분에서 15분으로 줄어드는 것으로 나타났다. 하지만 비소제거율은 Fig. 7에 나타난 바와 같이 92.4%에서 89.8%로 변화하였다. 이 등(2009)은 유입속도가 낮은 경우에는 유속증가가 제거율에 미치는 영향이 높은 반면, 유입속도가 너무 높으면 ED스택내 체류시간 감소에 의한 영향이 커져서 막경계층 두께 감소효과가 상쇄된다고 하였다. 농축조의 막면유속변화는 전기전도도 처리 측면에서 별차이를 나타내지 않았으며, Fig. 7에 나타난 바와 같이 비소제거율은 약 90~92%이었다.

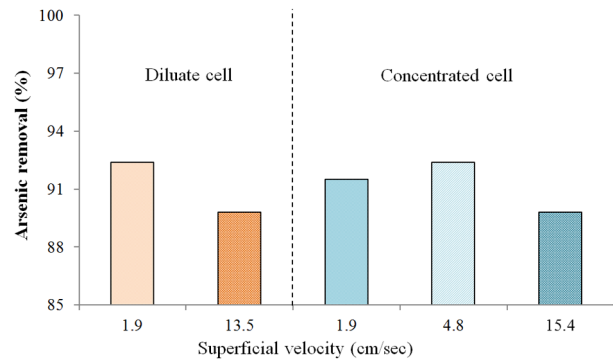


Fig. 7. Effects of superficial velocities on diluate and concentrate cell.

ED의 효율적 운영을 위해서는 희석조의 막면유속은 증가시키되 농축조의 막면유속을 낮추는 것이 운영비용을 절약할 수 있을 것으로 판단된다.

3.5 지하수원수 내 비소제거 특성

비소가 검출되었던 지역의 지하수를 취수하여 ED 막여과를 수행하여 전기전도도가 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 가 되었을 때의 결과를 다음 Table 7에 나타내었다. 금곡리 수문 지역 지하수는 상대적으로 낮은 30.84 $\mu\text{g}/\text{L}$ 의 비소농도를 보였으며, 막여과로 84.3%가 제거되었다. 상백지역 지하수는 원수에 42.91 $\mu\text{g}/\text{L}$ 의 비소가 존재하였으며, 막여과 처리후 2.51 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 낮아져 약 94.2%의 제거율을 나타내었다. 자연적인 조건에서 상대적으로 높은 농도의 비소가 존재할 때의 ED효율을 파악하고자 상백지하수에 비소를 추가하여 ED막여과를 수행하였다. 높아진 농도에서 전기투석을 수행한 결과, 상백지하수는 89.8%의 비소제거율을 보여 먹는물 수질 기준 이하인 비소농도 9.65 $\mu\text{g}/\text{L}$ 의 처리수를 생산하였다. 비소농도를 높이기 위한 또 다른 방법으로 성북지하수를 나노여과하여 농축수를 얻었다. 비소가 1,013.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 농축된 성북지하수는 비소제거율 76.5%를 보였으며, 처리수 농도는 238.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이었다.

4개의 지하수를 이용한 ED 막여과의 비소제거경향을 살펴보면 비소농도가 상대적으로 낮은 수문지하수는 제거율이 84.3%로 낮은 값을 나타내었다가 42.91~97.41 $\mu\text{g}/\text{L}$ 인 원수는 약 93.8~94.2%의 제거율을 보이고, 1,013.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 높은 경우는 다시 제거율이 낮아져 76.5%를 보였다. 일정 전압조건에서 ED막에서의 이온 제거율은 이온이 얼마나 효과적으로 막면으로 이동하고, 이온교환막에서 얼마나 빠른 속도로 전달하느냐에

pp. 361-367

pp. 369-379

pp. 381-389

pp. 391-399

pp. 401-408

pp. 409-415

pp. 417-425

pp. 427-440

pp. 441-447

pp. 449-457

pp. 459-469

Table 7. Removal Arsenic in groundwater by electro dialysis

Locations, condition	Sumoon	Sangback	Sangback, spiked	Sungbuk, concentrated
Feed ($\mu\text{g/L}$)	30.84	42.91	97.41	1013.3
Diluate ($\mu\text{g/L}$)	4.84	2.51	6.07	238.0
Removal (%)	84.3	94.2	93.8	76.5
Conductivity ($\mu\text{S/cm}$)	163.1	317.0	1306.0	1400
Treatment time (min)	5.8	8	15.4	16.7

의해 결정된다. 본 실험에서와 같이 일정 전압조건에서는 전기장세기가 정해져 있으므로 이 전기장 세기를 최대한 이용한다면 이온의 제거율이 높을 것으로 판단된다. 전기전도도 감소는 88~98%로 나타났으며 이는 비소제거율 보다 높은 값이다. 성북농축지하수의 전기전도도가 1,400 $\mu\text{S/cm}$ 로 높지 않은 상황에서 비소제거율은 상대적으로 낮았다. 비소의 낮은 확산계수와 전기적 이동력계수에 의하여 ED막여과에서의 선택적 투과계수가 작기 때문에 상대적으로 낮은 제거율을 나타낸 것으로 판단된다.

4. 결론

지하수오염의 주요물질인 비소를 처리하기 위해 ED막여과를 적용하였다. 막여과시 처리시간과 배경이온농도, 인가전압에 따른 비소제거율을 분석하였다. 또한 4개 지역의 지하수를 취수하여 ED를 적용하여 비소제거율을 분석하였다. 전기투석 막여과를 이용한 비소오염 지하수내 담수화 효율을 파악한 결과를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 원수의 전기전도도 범위 1,200~10,020 $\mu\text{S/cm}$ 에서 처리수 전기전도도를 20 $\mu\text{S/cm}$ 까지 낮아지도록 충분한 시간 동안 운전하면 비소농도 4~8 $\mu\text{g/L}$ 인 처리수를 얻을 수 있다. 배경이온 농도와 관계 없이 수용액상에서 낮은 확산계수를 갖는 비소는 처리시간을 확보하면 전기적인 힘에 의한 선택적 분리가 충분히 이루어지게 된다.

2) 전압의 증가는 ED막여과 소요시간의 감소로 이어지지만 비소제거율 향상으로는 이어지는 않았다. 또한 원수의 전도도가 2,000 $\mu\text{S/cm}$ 범위에서 ED막여과의 효율적인 적정운전전압은 페어당 2.4 V/cell-pair라 판단된다.

3) 비소 농도가 너무 낮거나 높은 경우에는 제거율이 상대적으로 낮았다. 원수의 비소농도가 높은 경우

먹는물 수질기준을 만족하기 위해서는 제거율을 높이기 위해 충분한 처리시간이 필요하다. 희석조에서 막면유속의 증가는 전기전도도 처리시간 감소로 이어졌다. 하지만 비소제거는 ED스택 내 막면유속의 증가보다는 체류시간의 영향을 더 받았다.

4) 비소검출 지역의 지하수를 ED여과한 결과, 비소농도 43~97 $\mu\text{g/L}$ 범위에서는 약 93.8~94.2%의 제거율을 보였다. 하지만 같은 조건에서 전기전도도 감소는 비소제거율 보다 항상 높게 나타났다.

사 사

본 논문은 2016년 정부(환경부)의 재원으로 한국환경산업기술원의 지원을 받아 수행된 연구입니다(토양·지하수 오염방지기술개발사업) (2014000550005).

References

- Ahn, J.S., Ko, K.S., Chon, C.M. (2007) Arsenic Occurrence in Groundwater of Korea, Korean Society of Soil Groundwater Environmental, 12(5), pp. 64-72
- Ali, I., Khan, T.A., Asim, M. (2011) Removal of arsenic from water by electrocoagulation and electro dialysis techniques, Separation & Purification Reviews, 40, pp. 25-42.
- Benjamin, M. M., Lawler, D.F. (2013) Water quality engineering: physical/chemical treatment processes. Wiley, New Jersey
- Chakraborti, D., Mukherjee, S.C., Pati, S., Sengupta, M.K., Rahman, M.M., Chowdhury, U.K., Lodh, D., Chanda, C.R., Chakraborti, A.K., Basu, G.K. (2003) Arsenic groundwater contamination in Middle Ganga Plain, Bihar, India: A future danger?, Environmental Health Perspectives, 111, pp. 1194-1201.
- Chan, P.C., Huff, J. (1997) Arsenic carcinogenesis in animals and humans: Mechanistic, experimental, and epidemiological evidence, Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology



- Reviews, C15(2), pp. 83-122.
- Chen, Y.C., Su, H.J.J., Guo, Y.L.L., Hsueh, Y.M., Smith, T.J., Ryan, L.M., Lee, M.S., Christiani, D. C. (2003) Arsenic methylation and bladder cancer risk in Taiwan. *Cancer Causes Control*, 14, pp. 303-310.
- Choi, J.H. (2004) Concentration of RO retentate by electro dialysis, *Korean Society of Environmental Engineers*, 26(4), pp. 410-416.
- Choi, S.Y., Kweon, J.H. (2013) Selectivity of cations in electro dialysis and its desalination efficiency on brackish water, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, 27(4), pp. 445-456.
- Eum, O.B. (2015) Small-scale water-supply arsenic detection 'shock' <http://www.gnmaeil.com/news/articleView.html?idxno=284588> (April 4, 2016)
- Han, S.B., Zhang, F., Zhang, H., An, Y., Whang, Y., Wu, X., Wang, C. (2013) Spatial and temporal patterns of groundwater arsenic in shallow and deep groundwater of Yinchuan plain, China, *Journal of Geochemical Exploration*, 135, pp.71-78
- Kartinen, E.O., Martin, J. C. (1995) An overview of arsenic removal processes, *Desalination*, 103, pp.79-88.
- 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.
- Kim, Y.G., Walker, W. S., Lawler, D.F. (2012) Competitive separation of di- vs. mono-valent cations in electro dialysis: Effects of the boundary layer properties, *Water Research*, 46, pp. 2042-2056.
- Korea, National Institute of Environmental research, Soil and Groundwater Information System, groundwater quality monitoring network, (2012), <https://sgis.nier.go.kr/newsgis/do?C=GwWsWI&A=1110>, (April, 15, April)
- Lee, G.H., Lee, G.C. (2009) Effects of Operating Parameters on the Removal Performance of Nitrate-nitrogen by Electro dialysis, *Clean Technology*, 15(4), pp. 280-286.
- Lide, D.R. (2000) CRC handbook of chemistry and physics, 80st ed, CRC Press, London
- Mendoza, R.M.O., Kan, C.C., Chuang, S.S., Pingul-Ong, S.M.B., Dalida, M.L.P., Wan, M.W. (2014) Feasibility studies on arsenic removal from aqueous solutions by electro dialysis, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 49, pp. 545-554.
- Min, J.H., Kim, H.S. (2008) The nitrate removal operation from ground water by electro dialysis, *Korean Society of Water and Wastewater*, 22(3), pp. 307-313.
- Oremland, R.S., Stolz, J.F. (2003) The ecology of arsenic, *Science*, 300, pp. 939-944.
- Sadrzadeh, M., Mohammadi, T. (2008) Sea water desalination using electro dialysis, *Desalination*, 221, pp. 440-447.
- Han, S.B., Zhang, F., Zhang, H., An, Y., Wang, Y., Wu, X., Wang, C. (2013) Spatial and temporal patterns of groundwater arsenic in shallow and deep groundwater of Yinchuan Plain, China, *Journal of Geochemical Exploration*, 135, pp. 71-78
- Strathmann, H. (1981) Membrane separation processes, *Journal of Membrane Science*, 9, pp. 121-189.
- Tiwari, S., Sarangi, B.K., Pandey, R.A. (2014) Efficacy of three different plant species for arsenic phytoextraction from hydroponic system, *Environmental Engineering Research*, 19(2), pp. 145-149.
- Walker, M.S., Kim, Y.G., Lawler, D.F. (2014) Treatment of model inland brackish groundwater reverse osmosis concentrate with electro dialysis-Part I: sensitivity to superficial velocity, *Desalination*, 344, pp. 152-162.
- Yeon, K.H., Moon, S.H. (1999) Removal of nitrate from drinking water by electro dialysis or electrodeionization, *Korean Society of Environmental Engineers*, 21(1), pp. 97-99.

pp. 361-367

pp. 369-379

pp. 381-389

pp. 391-399

pp. 401-408

pp. 409-415

pp. 417-425

pp. 427-440

pp. 441-447

pp. 449-457

pp. 459-469