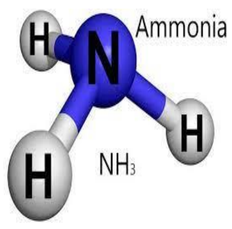
혐기성 탈리액을 이용한 암모니아 회수/농축을 위한 전기투석 공정 최적화

Sanghyeon Kim[1] · Gwangmin Kim[1] · Changseok Han[1,2,]*

[1]Program in Environmental & Polymer Engineering, [2]Department of Environmental Engineering, INHA University,

**Corresponding author Email: hanck@inha.edu*

연구 개요



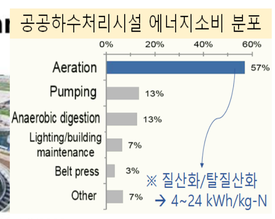




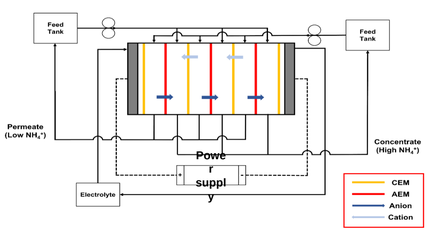








https://www.donga.com/news/It/article/all/20200625/101694981/1



➢ 전 세계적으로, 지속 가능한 발전을 위한 **"탄소중립"**을 위한 다양한 연구와 노력이 이루어지고 있으며, 화석연료를 대체할 만한 새로운 에너지원을 찾는 것이 필수적인 상황임.

➢ 한국의 경우, 높은 에너지소비량과 수입량, 재생에너지를 생산하기 위한 적절하지 못한 환경 등 환경위기 극복과 에너지 안보 확립을 해결하기 위한 탄소중립을 달성하기 위해 더 많은 노력이 필요한 실정임.

➢ 암모니아는 세계에서 2번째로 많이 생산되는 화학물질로 식물의 질소원, 비료, 악취물질 등 다양한 장단점이 있으나 최근 액화수소에 비하여 높은 에너지밀도와 기존 글로벌 운송 및 저장 인프라를 지녀 수소 운반체 및 수소생산을 위한 원료로 주목받고 있음.

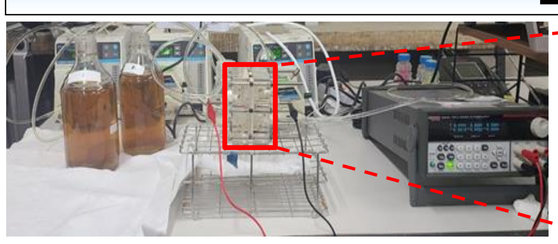
➢ 오랫동안 암모니아는 환경 분야에서 하천의 부영양화 및 악취를 유발하는 물질로써 공기 탈기법, 생물학적 처리 등 다양한 기술을 이용하여 제거되는 오염물질로 간주하여 왔음.

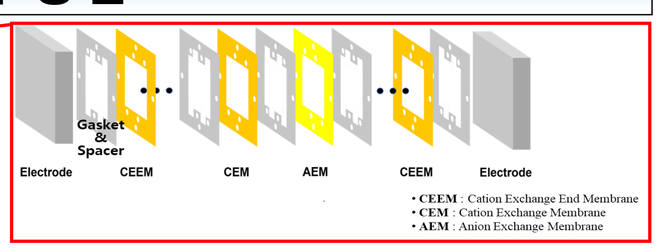
➢ 전기투석(electrodialysis) 기술은 높은 암모니아의 농도와 다른 기술에 비하여 상대적으로 낮은 에너지 소비량으로 인하여 많은 연구 분야에서 주목 받고 있음.

➢ 하지만, 실제 폐수에 함유된 다양한 오염물질을 함유하고 있으며 이러한 물질들은 전기투석에 사용되는 멤브레인에 fouling과 scaling을 발생시켜, 멤브레인의 저항과 표면에 손상을 일으켜 효율을 감소시키는 주요한 원인임.

➢ 따라서, 실제 공공하수처리시설의 폐수를 이용한 전기투석 기술의 안정성과 장기적인 운영을 위한 연구로 고농도의 암모니아의 농축/회수 그리고 전기투석의 효율 개선을 위한 연구를 진행하였음.

실험 방법





- ➢ Electrodes : Pt/Ti
- ➢ Membrane: Fuji Type 10
- ➢ Spacer : 340 μm
- ➢ Number of cell pairs : 5
- ➢ Total Volume : 2, 5 L / Volume Ratio : 0.33
- ➢ Electro-rinse solution : 0.25 M Na_2SO_4
- ➢ Current : 80% of Limit Current Density
- ➢ Flow rate : 30mL/min

① Synthetic water (SW)



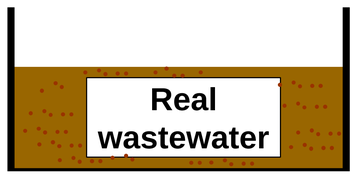
Ammonia source

NH_4Cl | $(NH4)_2SO_4$ | Organic nitrogen

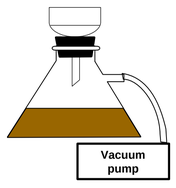
NH_4HCO_3 | NH_4NO_3 | Urea

Synthetic water

② Real wastewater (RW)

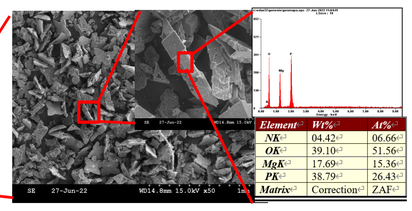


Filtration



③ pre-struvite water





Element	Wt%	At%
NK	04.42	06.66
OK	39.10	51.56
MgK	17.69	15.36
PK	38.79	26.43
Matrix	Correction	ZAF

연구 결과

❖Characteristic of feed solutions

	DOC	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Cl-	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}
Synthetic	49.55± 0.61	907.5	-	-	-	-	447	605	781	-
Real water	112.29 ±0.07	982.98 ±20.83	127.09 ±0.99	4.673 ±0.05	23.78 ±0.14	200.7 ±1.11	312	12	48	266
Pre-struvite water	109.65 ±0.29	906.63 ±29.91	132.7 ±0.87	15.88 ±0.05	22.12 ±0.87	44.28 ±0.32	586	14	2	24

➢ 실제 혐기성 탈리액에 함유된 높은 고형물질은 멤브레인의 clogging을 발생시켜 실험에 사용된 폐수는 여과하였음. 위의 분석 결과 또한 여과를 진행한 결과임.

➢ Struvite의 화학식은 $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$이며, 따라서 K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, PO_4^{3-} ,Cl^- 의 농도가 변화하였음.

	pH	Conductivity (mS/cm)
SW	7.73	5.605
RW	8.502	8.439
Pre-struvite	8.043	7.945

Final		pH	Conductivity (mS/cm)	Duration Time(h)
SW	D	7.23	1.489	4.583
	C	7.88	14.19	
RW	D	8.41	3.964	5.00
	C	8.73	20.60	
Pre-struvite	D	7.79	18.08	3.49
	C	8.22	3.228	

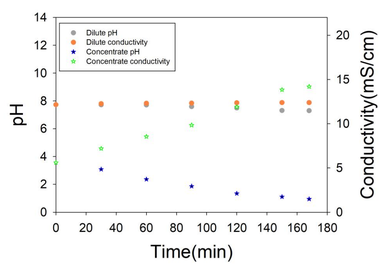
Final		pH	Conductivity (mS/cm)	Duration Time(h)
SW	C	8.054	37.04	13
RW	C	8.900	31.27	14
Pre-Struvite	C	8.713	36.69	10.5

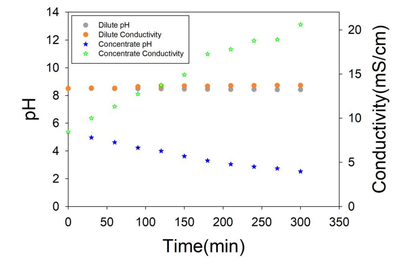
Total Volume : 2L → Total Volume : 5L

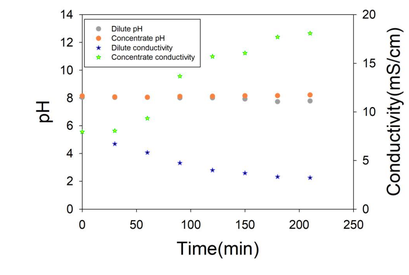
❖Results of ED operation

➢ Change in pH and Conductivity (Dilute and Concentrate)

① Synthetic water (SW) ② Real wastewater (RW) ③ pre-struvite water







- ▪ 농축조의 전기전도도와 pH는 지속해서 상승하였으며, 희석조는 그 반대의 결과를 나타냄.
- ▪ 실제 폐수의 pH의 변화폭이 크지 않는 이유는 중탄산염(HCO_3^-)과 같은 알칼리성 물질로 인한 것임.

➢ Analysis of concentrate and dilute water (Total Volume : 2L)

		DOC	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}
Real Waste Water	Concentrate	112.93 ±1.71	2309.2 ±75.8	1644 ±9.6	5.145 ±0.023	13.76 ±0.08	307.6 ±2.03	1706	72	12	288
	Dilute	107.44 ±0.32	193.45 ±21.64	444.8 ±5.06	2.017 ±0.02	9.323 ±0.03	176.5 ±0.68	298	22	4	144
Pre-struvite water	Concentrate	115.01 ±0.30	3139.57 ±142.11	1207 ±5.6	7.73 ±0.423	25.82± 1.32	510.2 ±27.40	1632	116	2	72
	dilute	107.30 ±0.37	199.13 ±8.81	355.5 ±3.04	2.451 ±0.03	4.024± 0.03	62.57 ±0.43	244	20	2	46

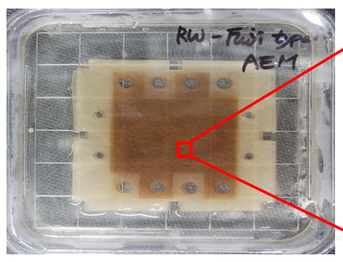
- ▪ 2L 운영 결과, 실제 폐수와 struvite 폐수는 각각 2.35배, 3.46배 암모니아를 농축하였음.
- ▪ Pre-struvite의 경우, 실제 폐수 운전보다 단기간에 더 높은 암모니아 농축이 가능함.

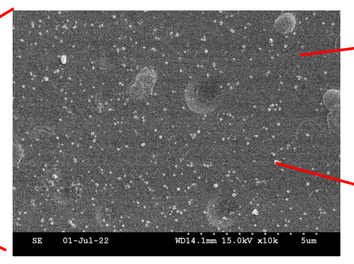
➢ Analysis of concentrate and dilute water (Total Volume : 5L)

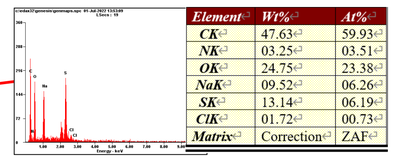
		DOC	NH_4^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}
Real waste Water	Concentrate	129.45 ±0.56	4207.28 ±135.17	1735 ±4.75	3.95 ±0.38	50.6 ±4.74	530.5 ±8.35	2504	149	116	600
Pre-struvite water	Concentrate	120.47 ±1.39	5227.77 ±135.16	1656 ±24.8	61.2 ±0.38	114.9± 1.315	842 ±6.9	4038	78	227	206

- ▪ 5L 운영 결과, 실제 폐수와 struvite 처리 폐수는 각각 4.28배, 5.76배 암모니아를 농축하였음.
- ▪ 모든 운영 결과에서 농축조의 이온의 농도가 증가하였으며, 높은 Na^+의 농도는 전극 용액의 영향임.

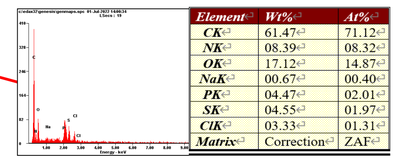
➢ Scanning electron microscopy (SEM-EDS)



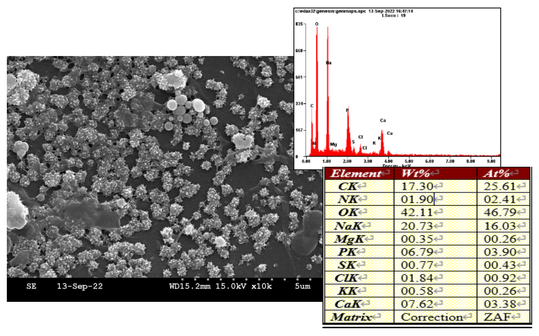




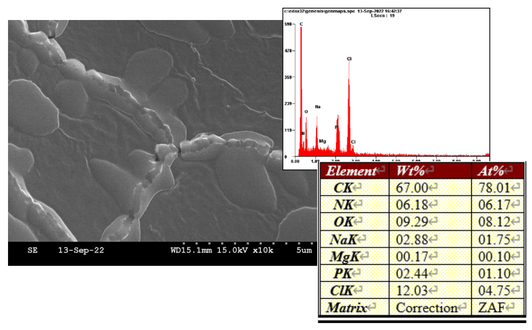
Element	Wt%	At%
CK	47.63	59.93
NK	03.25	03.51
OK	24.75	23.38
NaK	09.52	06.26
SK	13.14	06.19
ClK	01.72	00.73
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	61.47	71.12
NK	08.39	08.32
OK	17.12	14.87
NaK	00.67	00.40
PK	04.47	02.01
SK	04.55	01.97
ClK	03.33	01.31
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	17.30	25.61
NK	01.90	02.41
OK	42.11	46.79
NaK	20.73	16.03
MgK	00.35	00.26
PK	06.79	03.90
SK	00.77	00.43
ClK	01.84	00.92
KK	00.58	00.26
CaK	07.62	03.38
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	67.00	78.01
NK	06.18	06.17
OK	09.29	08.12
NaK	02.88	01.75
MgK	00.17	00.10
PK	02.44	01.10
ClK	12.03	04.75
Matrix	Correction	ZAF

- ▪ 실제 폐수의 총 부피가 증가할수록, 높은 강도의 fouling과 scaling이 발생하였으며, 이는 유기물, 인, 칼슘 등으로 인하여 발생하였음.
- ▪ Struvite 처리 폐수의 경우, 실제폐수보다 fouling과 scaling이 개선되는 결과를 나타내었음.

요약 및 향후 계획

➢ 전기투석 기술은 폐수에 함유된 암모니아를 효과적으로 회수/농축이 가능함.

➢ Struvite 처리 적용 시 운영시간, 암모니아 농도, fouling 및 scaling의 개선 등 전기투석의 높은 효율을 나타냄.

➢ 암모니아의 최대농도는 약 5228 ±135 mg/L 이며 초기농도 907 mg/L 와 비교하여 5.76배 농축이 가능함.

➢ SEM-EDS 분석 결과, 실제 폐수의 운영 시 발생하는 높은 강도의 fouling과 scaling은 유기물, 인, 칼슘이 주요한 원인임.

➢ 향후 역전 전기투석(EDR)을 이용한 추가적인 연구가 진행될 계획임.