Polymer(Korea), Vol. 42, No. 3, pp. 446-455 (2018)
https://doi.org/10.7317/pk.2018.42.3.446

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

막 결합형 축전식 탈염공정에서 물분해 전압보다 더 높은 흡착전압의 적용에 대한 성능 연구

전이슬 · 임지원†

한남대학교 화공신소재공학과

(2017년 11월 21일 접수, 2017년 12월 28일 수정, 2017년 12월 28일 채택)

Performance Study on Application of Higher Adsorption Voltages than Water Dissociation Voltage in Membrane Capacitive Deionization (MCDI) Process

Yi Seul Jeon and Ji Won Rhim†

Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 34054, Korea

(Received November 21, 2017; Revised December 28, 2017; Accepted December 28, 2017)

초록: 물분해 전압으로 알려진 1.5 V보다 더 높은 흡착전압에서 막 결합형 축전식 공정의 성능을 염제거효율(salt removal efficiency)을 통해 조사하였다. 흡착전압을 1~5 V까지 알아보았는데 주로 3 V와 5 V에서 공급액의 농도와 유속 등에 대하여 자세히 조사하였다. 또한 NaCl 100 mg/L 용액에 대하여 축전식 탈염(CDI)과 막 축전식 탈염(MCDI)에 대해서 전류측정을 하였고 또한 증류수에 대하여 흡착전압 3 V와 5 V에 대해서 전류와 pH 측정을 하여 물분해 정도를 정성적으로 논하였다. 그리고 다양한 2가 및 3가 금속염에 대하여 흡착전압과 농도별로 염제거효율을 알기 위하여 수행하였다. 흡착전압이 5 V이었을 때 NaCl 농도 300 mg/L와 500 mg/L 용액에 대해서 각각 염제거효율 100%와 97.3%를 얻었으나 농도가 증가할수록 감소하였다. 또한 2가 금속염의 $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$의 500 mg/L 용액에 대하여 순서대로 91%, 79%, 82.3%의 높은 염제거효율을 얻었다.

Abstract: Performance of the membrane capacitive deionization (MCDI) process was investigated in terms of the salt removal efficiency (SRE) at the adsorption voltages higher than the water dissociation voltage of 1.5 V in accordance with the feed flow rate and concentration. The currents were measured for both CDI and MCDI for NaCl 100 mg/L solution and the currents and pH levels were also examined to discuss qualitatively for the distilled water at 3 V and 5 V. It was carried out to look into the SREs for the various di-valent and tri-valent metal salts according to voltages and concentrations. The SREs of 100% and 97.3% were obtained at the adsorption voltage 5 V for 300 and 500 mg/L, respectively. However the SRE decreased as the feed concentration increased. The SREs, 91%, 79% and 82.3%, were given for 500 mg/L feed solution of the di-valent metal salts, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$ in sequence.

Keywords: membrane capacitive deionization, water dissociation, salt removal efficiency, adsorption voltage.

서 론

탈염기술에는 증발법, 증류법, 역삼투법, 전기투석법, 이온교환법 등이 있으며 이 중 해수담수화에 주로 이용되는 증발법과 역삼투법은 에너지 소비량이 높으며 기술의 성숙기 도달로 인하여 새로운 대체공정의 출현을 기대하고 있는 실정이다. 이에 1966년 Caudle 등에[1] 의해 처음으로 소개된 축전식 탈염(capacitive deionization; CDI) 기술은 전극에 외부로부터 전압이 인가되었을 때 전극-용액간 계면에 형성된 전기이중층(electrical double layer)에 수용액 중 이온들이 흡착-탈착되는 원리를 이용한 기술이다.[2] CDI는 물의 양보다 이온들의 양이 현저히 적은 공급액으로부터 물 대신에 이온들을 제거하기 때문에 다른 어떤 현존하는 탈염기술보다 효율적인 것으로 기대된다. 또한 이온들이 직접적으로 표적이 되므로 더 높은 에너지 효율이 보장될 수 있다.[3,4] 그리고 CDI는 고압과 고온을 위하여 사용되는 고압 펌프, 열 히터 등과 공정 중 화학시약의 첨가가 없으므로 친환경 및 에너지 절약 공정이 될 수 있다.[5] 그리고 대부분의 막분리 공정에서 치명적인 약점인 파울링 현상도 지속적인 고농도 용액의 형성이 없으므로 최소화시킬 수 있다. 그러나 CDI 운전 중 일어나는 전

†To whom correspondence should be addressed.
jwrhim@gmail.com, ORCID 0000-0001-7803-2959
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

극에서의 불완전한 재생의 구조적 문제는 즉, 완전 탈착이 아닌 불완전 탈착 후 흡착공정으로 전환되어 결국 흡착 능력을 감소시키게 되며 이는 운전효율 저하와 에너지 소비의 상승을 이끌게 된다.[6-8]

이 문제를 극복하기 위하여 기존의 CDI의 전극에 이온교환막을 결합한 형태의 전극을 사용하는 막 축전식 탈염(membrane capacitive deionization; MCDI) 기술을 Lee 등이[6] 소개하였다. Lee 등은[6] Tokuyama사(Tokyo, Japan)의 이온교환막을 사용하여 92%의 염 제거율(salt removal efficiency)을 얻었으며 CDI에 의한 것보다 19% 향상된 결과를 보여주었다. Moon 등은[9] 설폰화 및 아민화된 폴리페닐렌옥사이드(polyphenylene oxide, PPO)를 전극 위에 직접 코팅하는 방식과 이온교환막을 전극과 공급액 사이에 끼워 넣는 방식을 100 mg/L NaCl 용액에 대하여 염 제거율을 이용하여 비교한 결과 CDI가 79.1%, 끼워 넣는 방식은 9.23% 그리고 직접 코팅하는 방식은 83.4%를 얻어 직접 코팅의 방식이 가장 좋음을 알 수 있었다. 이 외에도 많은 연구자들이 양이온 및 음이온 교환 고분자를 이용하여 염용액에 대한 MCDI 연구를 많이 진행하였다.[10-14]

CDI 운전에서 흡착전압은 보통 물이 전기 분해되는 1.5 V 이하에서 운전한다고 알려져 있어[6] MCDI를 통한 효율 향상을 이룬다고 하여도 염 제거율을 크게 향상시키기는 매우 어렵다. 따라서 효율 향상을 증가시키기 위해서는 흡착전압을 물 분해 전압보다 높은 전압에서 운전하면 좋은데 이는 다음과 같은 반응에 의해서 높은 전압에서의 운전을 제한한다.

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$$
$$Ca^{+2} + 2OH^- \leftrightarrows Ca(OH)_2 \text{ (slaked lime)}$$

생성된 소석회는 전극 또는 이온교환막 표면에 쌓여 공정의 효율을 크게 떨어뜨리게 된다. 그러나 이와 같은 CDI의 제약 때문에 물 분해 전압 이상에서 CDI의 효율을 측정해 본 적이 없다. 따라서 소석회의 생성을 억제할 수 있다는 가정에서 흡착전압을 높여 CDI의 효율을 측정함으로써 CDI 공정이 염 농도가 얼마나 높은 농도까지 적용이 가능한 공정인가를 알아 볼 필요가 있다.

실 험

재료. Poly(ether ether ketone)(PEEK)(450PF)는 분자량(Mw) 38200, 밀도는 1.26~1.32 g/cm^{3}인 분말형태의 것을 Victrex사(USA)로부터 구입하여 사용하였으며 Udel polysulfone(PSf)는 Solvay Plastic사에서 구입하였다. 황산(96%)은 Fisher Scientific사의 것을 사용하였으며, chloroform, methanol, dichloroethane, *N*,*N*-dimethylformamide(DMF) dimethylacetamide(DMAc)는 Sigma-Aldrich사(Milwaukee, USA)로부터 구입하였다. 또한 zinc chloride($ZnCl_2$), sodium chloride, trimethylamine은 Junsei Chemical사(Tokyo, Japan)에서 구매하였다. 모든 상용의 시약 혹은 용매는 더 이상의 정제과정 없이 사용되었다. 카본전극은 퓨리켐사(Pureechem Co., Cheongwon, Chungbuk, Korea)에서 구매하였다.

이온교환고분자의 합성. 양이온교환고분자의 합성을 위해 질소 분위기 하에 있는 진한 황산 156 mL에 건조된 PEEK 15 g을 첨가하여 50 °C를 유지하며 활발히 교반하여 반응시킨다. 원하는 술폰화도를 위해 반응시간을 조절하였고, 요구된 술폰화 시간이 지난 후 용액을 실온으로 떨어뜨린다. 그런 다음 술폰화된 PEEK(SPEEK)를 회수하기 위해 용액을 얼음물에 붓는다. 반응되지 않은 황산과 낮은 분자량의 고분자를 제거하기 위해 SPEEK를 초순수로 여러 번 반복 세척한다. 며칠 동안 오븐에서 건조시키고 난 후 회수된 고분자는 막 제조 및 추가 특성화 파악 실험 전에 진공건조기에 넣어 실온에서 보관한다. 건조된 SPEEK를 DMF에 용해시켜 8 wt% 용액을 제조하여 막 제조에 사용되는 탄소전극에 직접 캐스팅한다.[9]

한편, aminated polysulfone(APSf) 제조에는 2단계 반응을 사용한다. 첫째로, Friedel-Crafts 반응으로 PSf는 $ZnCl_2$를 촉매로 하여 클로로메틸에틸에테르와 반응하여 클로로메틸화시킨다. 둘째로, 트리에틸아민을 사용하여 아민화 반응을 시킨다. 합성된 음이온교환고분자를 디메틸아세트아마이드에 8 wt%로 용해시키고 용액을 탄소전극에 직접 캐스팅하여 80 °C의 오븐에서 건조시키고 난 후 10 cm×10 cm의 유효한 크기의 전극을 초순수에 저장한다. 합성된 이온교환고분자의 화학적 구조는 Figure 1에 나와 있다.

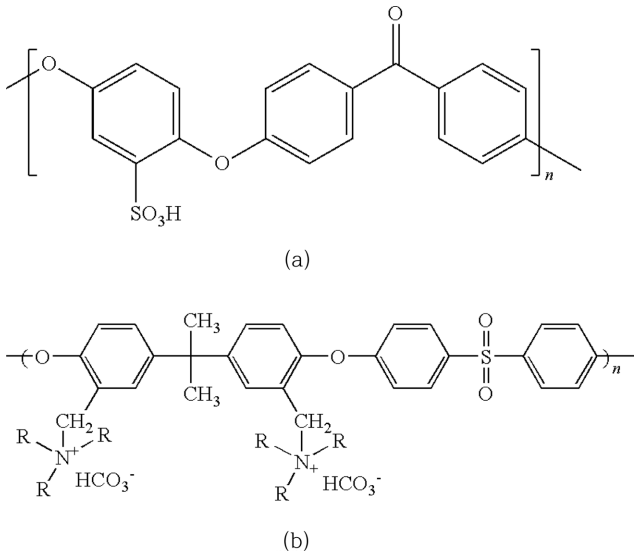


Figure 1. Chemical structure of (a) sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK); (b) aminated polysulfone (APSf).

합성된 이온교환고분자의 특성평가. 합성된 SPEEK와 APSf의 팽윤도(swelling degree), 이온교환용량, 이온전도도 그리고 전극의 표면 및 단면의 전자현미경 사진 등을 측정하여 전기화학 및 물리화학적 특성을 파악하였다.

팽윤도(Swelling Degree): 합성된 이온교환막을 실온에서 열역학적 평형에 도달하도록 24시간 이상 초순수에 침지시킨다. 막의 앞면과 뒷면의 과잉물을 제거한 후 바로 물을 함유한 샘플의 무게(W_w)를 측정한 후 샘플을 60 ℃ 진공 오븐에서 건조시킨 후 샘플의 무게(W_d)를 측정하였다. 팽윤도는 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Swelling degree}(\%) = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

여기서, W_w는 팽창된 막의 질량이고, W_d는 건조된 막의 질량이다. 팽윤도는 10개 이상의 샘플의 값을 측정하여 평균값을 구하였다.

이온교환용량(Ion Exchange Capacity, IEC): 이온교환용량은 고전적인 적정방법을 이용하여 측정하였다. 우선 양이온교환막(CEM)인 SPEEK 샘플을 0.1 mol/L HCl 용액에 24시간 이상 침지시켜 H^+ form으로 바꾼 후 과잉의 HCl을 제거하기 위해서 초순수를 사용하여 막을 3회 세척한다. 그 후 1 N NaOH 용액에 24시간 담가 H^+ form을 나트륨 양이온으로 치환시킨다. 이어서 이온교환막을 꺼내고 남은 용액을 지시약인 페놀프탈레인과 함께 0.1 mol NaCl 표준용액을 사용하여 적정하였으며 식 (2)를 이용하여 이온교환용량을 계산하였다.

$$\text{IEC(CEM)} = \frac{V_{NaOH} \times N_{NaOH} - V_{HCl} \times N_{HCl}}{W} \quad (2)$$

여기서, N_{NaOH}와 N_{HCl}은 NaOH와 HCl 용액의 농도이고, V_{HCl}과 V_{NaOH}는 HCl과 NaOH 용액의 부피이다. 보고된 IEC 값은 최소 5회 이상의 측정값을 평균하여 결정하였으며 평균 error는 ±3%이었다.

음이온교환막(AEM) 샘플을 0.1 M NaCl 용액에 담가 Cl^-기로 치환하였다. 그 후, 막 표면을 증류수로 세척하여 막 표면 위 과잉의 NaCl을 제거하였다. 막 샘플을 Cl^-에서 CO^{-2}_3로 치환하기 위해 0.5 M Na_2CO_3에 담그고, $AgNO_3$로 적정하여 용액중의 Cl^-의 양을 측정하였다. 끝으로 이온교환용량은 식 (3)에 따라 계산된다.

$$\text{IEC(AEM)} = \frac{2 \times N_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}}{W_{dry}} \quad (3)$$

여기서, N_{AgNO_3}은 $AgNO_3$ 표준용액의 농도이고, V_{AgNO_3}는 $AgNO_3$ 표준용액의 적정된 부피이다.

이온 전도도: 셀에 결합하기 전에 막을 약 폭 1.0 cm 및 길이 4.0 cm의 스트립으로 절단하였다. 셀을 온도 습도 조절 챔버에 놓아 이온전도도(proton conductivity)를 측정하였다. 여기서 2개의 외부 전극에 고정된 AC 전류를 통과시키고, 2개의 내부 전극 사이의 AC 전위차로부터 샘플의 전도도를 얻었다. 밀봉된 셀에서 측정을 수행하여 주어진 온도에서 적절한 수화 조건을 유지하고 이로부터 이온 전도도(σ)를 구했다.

$$\sigma = \frac{l}{R \times S} \quad (4)$$

여기서, σ는 이온전도도(S/cm), R은 막 시료의 bulk resistance 또는 ohmic resistance, l은 상대 전극과 작용 전극 사이의 거리(cm), S는 막 샘플의 면적(cm^2)이다.

주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope): 코팅되지 않은 표면과 코팅된 표면의 탄소 흑연 전극 모두 표면 형태 분석은 전계 방출 주사 전자 현미경을 사용하여 수행되었다(FE-SEM, Hitachi S-4800, Tokyo, Japan).

이온교환고분자가 코팅된 전극의 제조. 본 연구에서 사용된 카본전극은 퓨리켐사(Pureechem Co., Cheongwon, Chungbuk, Korea)로부터 공급받았다. 합성된 양이온 및 음이온교환고분자는 메탄올과 디메틸아세트아미드에 각각 8 wt%가 되도록 용해시켰다. 이 용액을 가드너 나이프(Gardner knife)를 이용하여 카본전극 위에 캐스팅하였으며 80 ℃의 강제순환식 오븐에 넣어 수 시간 동안 건조시켰다. 유효전극의 크기는 10 cm×10 cm이며 최종 전극은 다음 사용 때까지 증류수에 넣어 보관하였다.

셀 구성. 사용된 셀은 정육각형으로서 셀의 외부 크기는 16 cm×16 cm이고 각 셀의 내부의 유효 면적은 100 cm^2가 되도록 설계하였다. 공급액은 셀의 마주 보이는 양쪽의 구석 부분의 입구로 공급되어 중앙의 출구로 흘러나온다. 두 개의 탄소 전극 쉬트 사이에는 전기적 단락을 방지하고 공급 용액이 흐를 수 있도록 비 전도성 스페이서로 분리하였다. 전극의 바깥쪽에 있는 카본 쉬트는 집전체 역할을 하고 전극을 밀봉(seal)하기 위하여 두 개의 실리콘 판(두께 1 mm)과 plexiglass 판(두께 10 mm)을 사용하였다. 자세한 모식도는 Figure 2(a)에 나타내었다.

MCDI 실험. 장치의 모식도는 Figure 2(b)에 나타내었다. 셀의 공급수는 앞서 말한 두 개의 입구로 흐르게 하였으며 연동펌프(thermo scientific, P/S 1400-1120)를 이용하여 일정한 유속으로 공급해주었다. 유입된 공급수는 셀 중앙의 부분에서 한 곳으로 모아 유출되게 구성하였다. 또한 셀에 전류 또는 전압을 가해주기 위하여 전위가변기(potentiostat, WonAtech Co., WPG 100e)를 이용하여 흡-탈착 시험을 수행하였다. 전위 가변기로 전류 또는 전압을 가해준 후 셀 중앙부로 유출된 유출수는 total dissolved solids(TDS conductivity, istek, EC-470L) 값을 2초 간격으로 컴퓨터에 기록되도록 설정하였다. MCDI 실험에 대한 변수는 공급액에 대한 흡착-탈착시간과 전압, 공급액의 유속, 공급액 농도이며 또한 2가 이

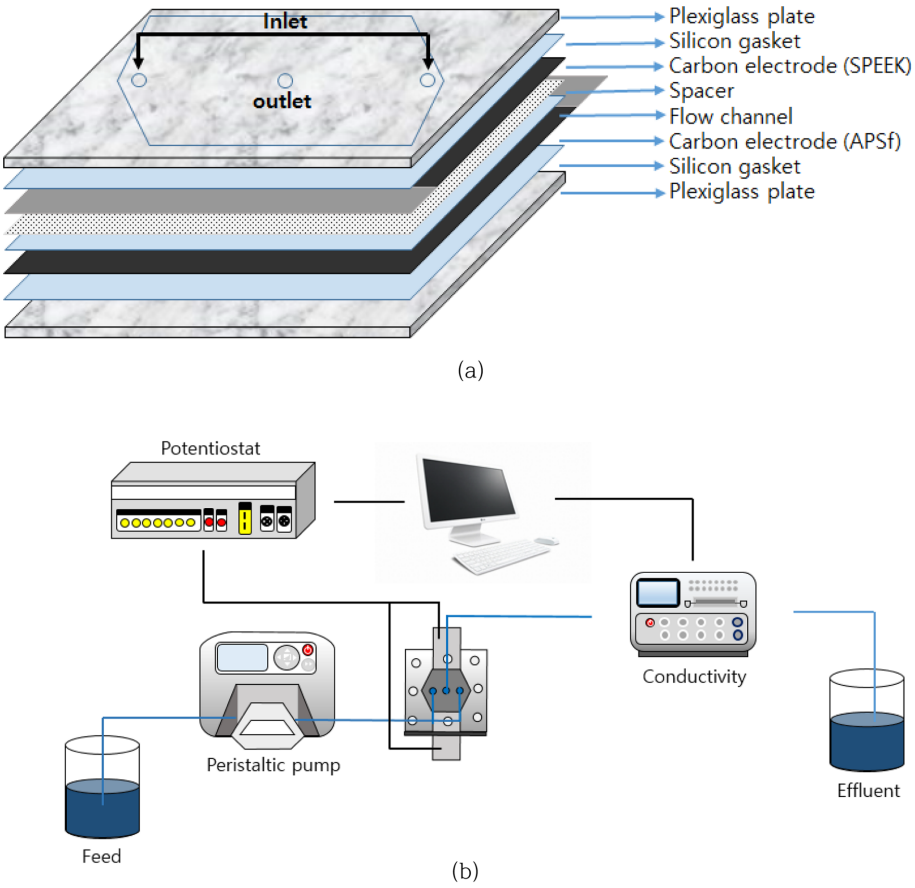


Figure 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

온인 Ca, Mg에 대하여 다음의 염 제거율(salt removal efficiency) 식을 이용하여 측정하였다. 염 제거율(SRE, η_d)은 다음과 같이 정의된다.

$$\eta_{SRE}(\%) = \left(1 - \frac{C_{eff}}{C_0}\right) \times 100 \quad (5)$$

C_{eff}는 흡착 단계에서 배출수 중 염 농도이며, C_0는 공급액의 염 농도이다.

결과 및 토론

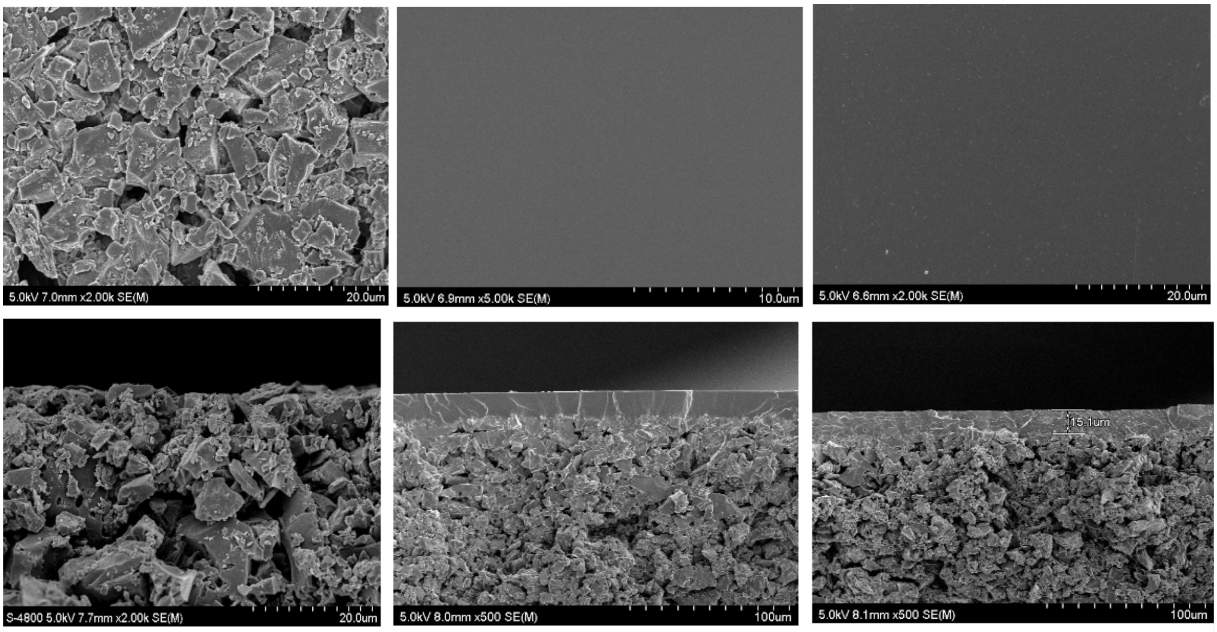
막결합형 축전식 탈염 공정의 흡착성능은 카본전극 표면에 코팅되는 이온교환고분자의 전기적 성질에 따라 영향을 미치게 된다. 일반적으로 이온교환고분자의 전기적 성질에는 이온교환용량, 이온 전도도 등이 있으며 반면에, 막의 물리적 성질을 알아보기 위하여 팽윤도를 측정하였다. 이에 대한 결과를 Table 1에 나타내었다. 이온교환용량은 건조 시료 당 흡착할 수 있는 이온의 당량(meq/g)을 말하는 것으로서 이온을 얼마나 흡착할 수 있는가를 나타내는 것으로써 이온교환고분자의 핵심 성질이라 말할 수 있다. 양이온 및 음이온교환고분자의 이온교환용량은 각각 2.13, 2.21 meq/g을 나타내어 서로가 비교적 근사치를 보여주고 있다. 또한 팽윤도는 양이온 및 음이온교환고분자 모두 그렇게 높은 수치를 보이지 않아 셀 내에서 막의 부풀음 현상에 의한 공급액의 유로 막힘 및 압력증가 등은 영향을 미치지 않을 것으로 예측된다.[15]

Table 1. Basic Properties of the Synthesized Ion Exchange Polymers for MCDI Application

	Swelling degree (%)	Ion exchange capacity (meq/g)	Ion conductivity (S/cm)
SPEEK	12.7	2.13	0.068
APSf	13.3	2.21	0.07

주사 전자 현미경. 상용 카본전극, 카본 전극 위에 양이온 및 음이온교환고분자로 코팅된 전극의 표면과 단면의 SEM 사진을 Figure 3에 나타내었다. 코팅된 고분자의 평균 두께는 양이온교환고분자의 경우 15.3 μm 그리고 음이온교환고분자는 15.1 μm의 두께를 각각 보여주었다.

MCDI. Figure 4는 흡착전압을 주변수로 하여 염 제거효율을 측정하였는데 유속과 흡착시간에 따른 영향도 파악하였다. 일정한 유속에서 흡착시간을 증가시키면 염 제거효율 역



(a) (b) (c)

Figure 3. SEM images of surface (top) and cross-section (bottom) of (a) plain carbon electrode; (b) SPEEK coated electrode; (c) APSf coated electrode.

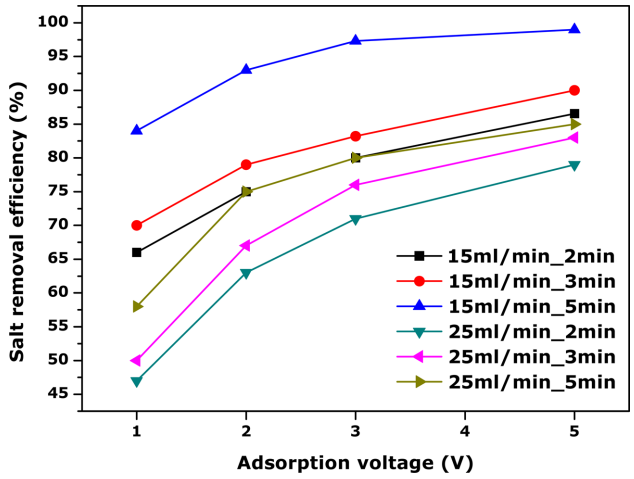


Figure 4. Effect of adsorption voltages on salt removal efficiency as the function of feed flow rate and adsorption time.

시 증가하는데 이는 공급액 내의 더 많은 이온들을 흡착시킬 수 있기 때문이다. 또한 저속인 경우가 고속의 경우보다 염 제거효율이 높은데 이는 막의 이온교환기와 공급액 내의 이온간의 힘이 공급액이 흘러가는 방향의 힘보다 더 크면 이와 같은 현상이 일어나는데 유속을 더 높이면 염 제거효율은 감소하게 된다. 흡착전압이 증가하면 염 제거효율 역시 증가하는데 1에서 2 V로의 증가율이 2에서 5 V로의 높은 전압에서의 증가율이 커지는 것을 알 수 있었다. 높은 전압인 2~5 V 구간에서는 일반적으로 물이 전기 분해되는 구간으로 발생된 수소이온과 수산기 이온의 이온교환막으로 인한 제거 때문인 것이 아닌가 사료된다. 이에 대해서는 다음에 설명하기로 한다. 낮은 전압에서 높은 전압을 가했을 때 유속 15 mL/min, 흡착전압과 시간이 각각 5 V와 5분에서 염 제거율 99%를 보였으며 이는 1 V의 경우보다 15%가 향상된 것이었다. 또한 유속 25 mL/min, 흡착시간 2분에서 흡착전압이 1에서 5 V로 증가되었을 때 염 제거율은 47%에서 79%로 약 68%의 향상된 값을 얻었다.

Figure 5는 물의 전기 분해 전압보다 높은 3과 5 V에서의 100 ppm의 염수 및 일반 물, 그리고 CDI와 MCDI 공정에 대한 전류변화와 pH 변화를 측정한 결과를 나타내었다. 염수 100 ppm에 대한 CDI 공정에서의 전류변화는 3 V(Figure 5(a))에서보다 5 V(Figure 5(b))에서 더 높게 그리고 더 낮게 측정되었다. 전류가 더 높게 나온 이유는 탈착 시 더 많은 배출수에서의 염의 농도 때문인 것으로 사료된다. 반면에, 흡착 때의 전류는 흡착전압이 3 V의 경우 -0.052 A 그리고 5 V에서는 -0.07 A가 관측되었는데 높은 전압에서의 흡착에서는 배출수 농도가 더 낮게 나오는 것이 일반적인데 전류가 더 높게 나온 것은 물 분해로 인한 수소 이온과 수산기 이온 농도가 더 많이 배출되었기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 이러한 영향은 탈착 시에도 적용이 되어 흡착전압 5 V에서의 전류 값 내에는 물 분해로 인한 수소 이온과 수산기 이온으로 인한 전류 상승 값이 포함되어 있는 것으로 간주할 수 있다.

Figure 5(c)와 Figure 5(d)에서는 CDI 공정이 아닌 MCDI 공정에서 전류변화를 위와 같은 조건에서 측정하였다. MCDI

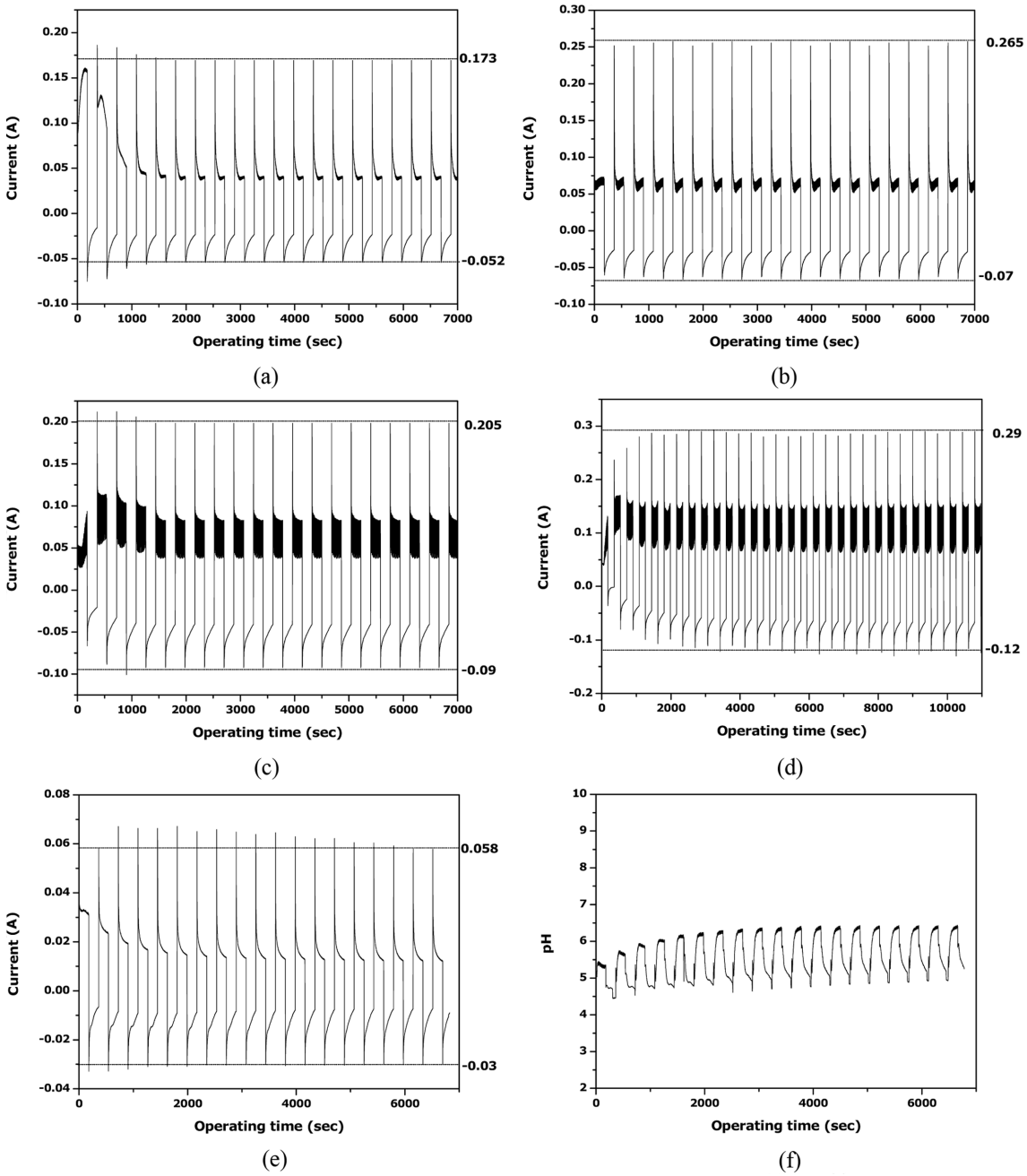


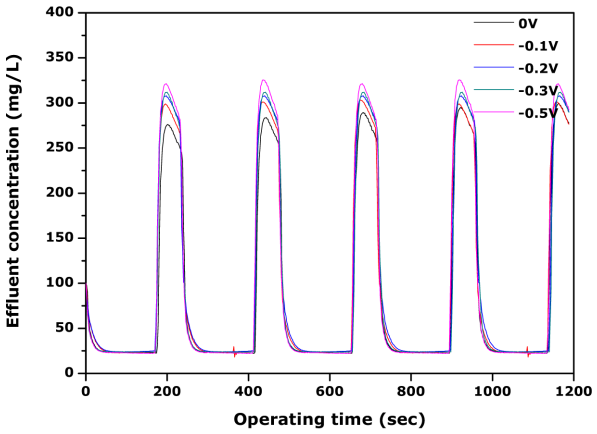
Figure 5. Current changes at both 3 V and 5 V adsorption voltages and pH changes at 3 V adsorption voltage in CDI and MCDI for deionized water and NaCl 100 ppm solution: (a) current change at 3 V adsorption voltage in CDI for NaCl 100 ppm solution; (b) current change at 5 V adsorption voltage in CDI for NaCl 100 ppm solution; (c) current change at 3 V adsorption voltage in MCDI for NaCl 100 ppm solution; (d) current change at 5 V adsorption voltage in MCDI for NaCl 100 ppm solution; (e) current change at 3 V adsorption voltage in MCDI for deionized water; (f) pH change at 3 V adsorption voltage in MCDI for deionized water.

공정에서의 염 제거효율은 CDI 공정에서의 효율보다 일반적으로 높은데 흡착 후 탈착으로 전환했을 때 탈착된 이온이 벌크 용액 영역으로 흘러가지만 동시에 반대이온이 벌크 영역에서 전극 쪽으로 이동하게 되어 전극의 불완전 재생(incomplete regeneration) 때문이다. 따라서 MCDI 공정에서의 전류변화는 CDI 공정에서의 변화보다 더 클 것으로 예상되었는데 결과 또한 같은 경향을 보여주었다.

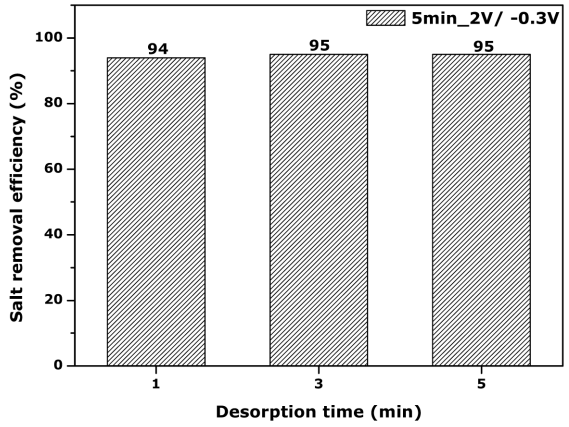
Figure 5(c)와 Figure 5(d)의 결과는 염수에서 전류변화를 측정한 것인데 증류수의 전류변화를 측정하여 이의 차를 구한다면 이는 전적으로 염수에 의한 전류변화를 나타낸 것이

며 Figure 5(e)와 Figure 5(f)에서 증류수에서 흡착전압 3 V에서의 전류변화와 pH 변화를 나타내었다. 전류변화는 흡·탈착 시 0.03 및 0.058 A를 보였으며 이는 같은 조건에서의 염수에 대한 것보다 약 1/3~1/4 정도의 값으로서 무시 못 할 값으로 여겨진다. 반면에, pH의 변화는 물 분해 시 수소농도에 대한 것으로서 흡착 시에는 pH의 값은 6.4로 물 분해된 수소 이온과 수산기 이온이 아직 물 내에 남아 있어 칼슘 이온이 존재할 경우 이와 반응하여 소석회(slaked lime)를 만들 가능성이 높으며 이는 막 표면에 쌓일 경우 막의 효율을 급격히 떨어뜨릴 것으로 예상할 수 있다. 더군다나 탈착 시에는 수소 이온 농도는 흡착의 경우보다 매우 높아져 pH 값이 4.75까지 떨어진다. 이 경우 수산기 이온은 용액 내에 더욱 많아져 소석회 반응이 더욱 진전될 것으로 여겨진다.

탈착전압과 시간에 따른 배출수 농도와 염 제거효율에 대하여 Figure 6에 나타내었다. 탈착전압이 클수록 배출수 농도는 증가하였으나 이를 토대로 염 제거효율을 산출한 결과 모두 76~77%를 보였고 배출수 농도는 290~325 mg/L를 나타냈는데 탈착전압이 -0.3과 -0.5 V의 경우 동일하였다. 또한 탈

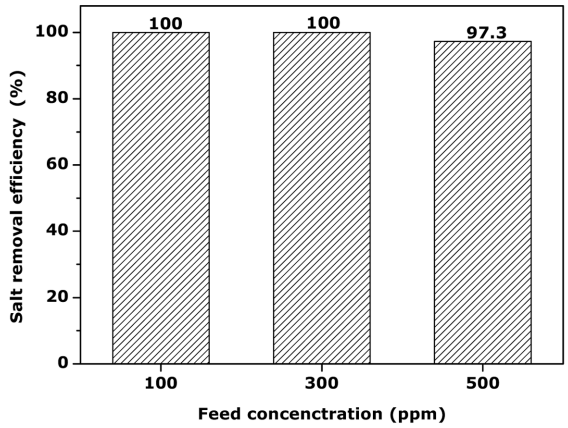


(a)

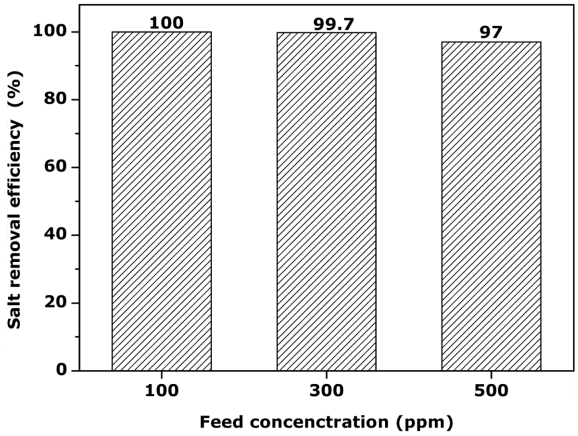


(b)

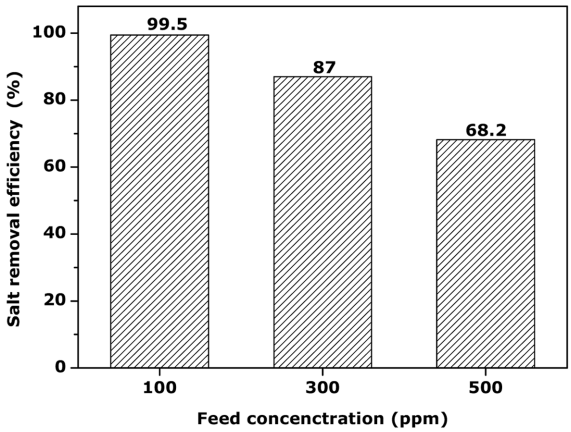
Figure 6. Effluent concentration according to the desorption voltages at desorption time 1 min and the salt removal efficiency against the desorption time at desorption voltage -0.3 V for NaCl 100 ppm solution under the adsorption voltage and time, 3 V and 3 min: (a) desorption voltage; (b) desorption time.



(a)



(b)



(c)

Figure 7. Effect of the feed flow rate on the salt removal efficiency for NaCl 100, 200, 300 ppm solution at adsorption voltage/time 5 V/3 min and desorption voltage/time -0.3 V/3 min: (a) 15 mL/min; (b) 25 mL/min; (c) 35 mL/min.

착시간에 대해서는 염 제거효율이 큰 차이가 없었다. 따라서 다음 실험에서는 탈착에 대하여 전압은 -0.3 V 그리고 시간은 3분으로 고정하여 실험을 수행하였다.

Figure 7은 흡착전압과 시간이 각각 5 V와 3분에서 다양한 농도의 공급액의 유속에 따른 염 제거효율을 나타내었다. 유속이 낮은 경우 공급액의 농도가 300 mg/L에서도 완전 분리 효율을 보여주었고 500 mg/L에서 97.3%의 높은 효율을 보여주었다. 또한 유속이 mL/min의 경우에서도 여전히 높은 염 제거효율을 나타내고 있다. Rhim 등에 의하면[15] 흡착전압과 시간이 각각 1.2 V 및 3분 그리고 탈착전압과 시간이 각각 -0.1 V 및 3분 또 유속 25 mL/min에서 NaCl 300 mg/L 용액에 대한 염 제거효율은 73% 보여주었는데 본 연구의 결과 99.7%는 아주 뛰어난 결과라고 할 수 있다. 예상은 했으나 결국 흡착전압의 상승은 염 제거효율에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 하지만, 공급액의 유속의 증가는 공급액의 염 농도 증가에 대해 큰 영향력을 나타내어 염 제거효율이 68.2%까지 감소하였다. 현재의 흡착전압 5 V는 높아서 만약에 흡착전압을 낮추고 그리고 흡착시간을 더 늘리는 조건에 대하여 수행하였다.

Figure 8은 앞서 언급한 대로 흡착전압을 3 V로 낮추고 흡착시간을 5분으로 늘렸을 경우의 염 제거효율에 대한 결과이다. 흡착전압 5 V 및 시간 3분에서 Figure 7(a)에서 알 수 있듯이 100~97.3%를 나타낸 반면, 현재는 98.2~95.5% 및 500 mg/L에서 93%의 염 제거효율을 나타내고 있다. 따라서 염 제거효율을 향상시키기 위해서는 흡착시간을 늘리는 것보다 흡착전압을 증가시키는 것이 더 효율적임을 알 수 있었다. 그러나 전체적으로 염 제거효율이 크게 감소하지 않은 것은 낮은 전압에서 흡착시간을 증가시켜 운전하는 것도 염 제거효율을 유지 또는 증가시키는 하나의 방법이 될 수 있음을 말해준다.

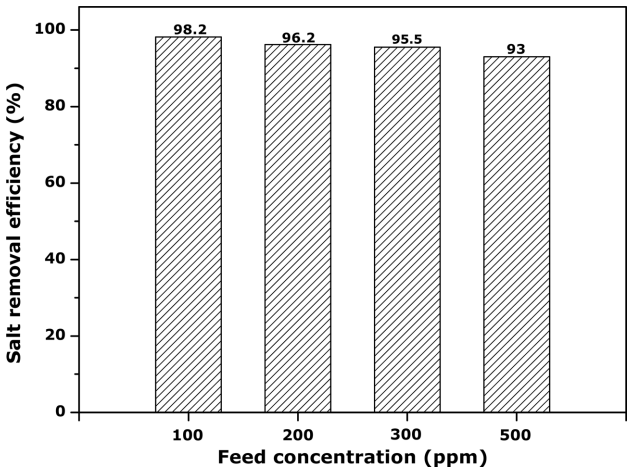
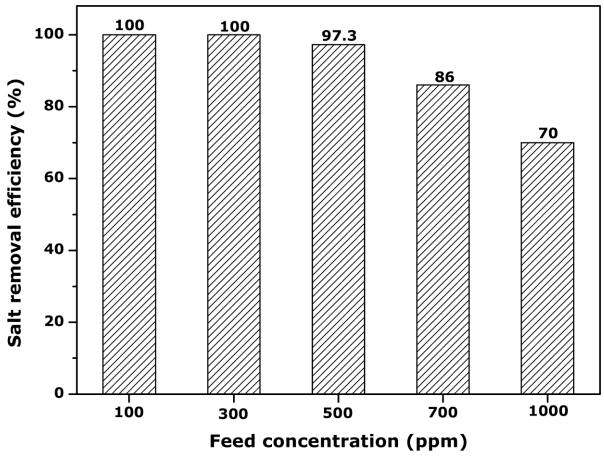


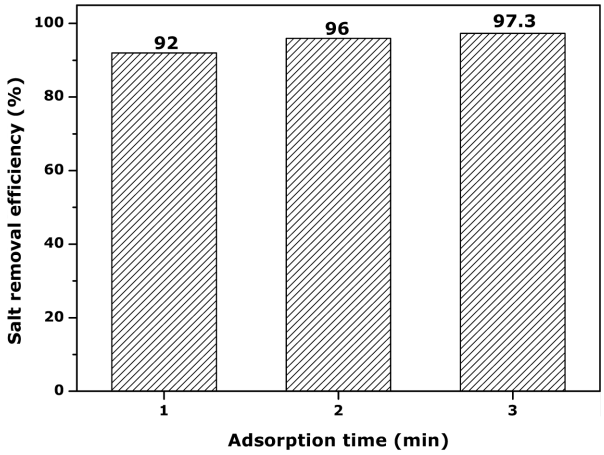
Figure 8. Effect of the feed concentration on the salt removal efficiency at adsorption voltage/time 3 V/5 min and desorption voltage/time -0.3 V/3 min.

Figure 9(a)는 앞서 Figure 7(a)에 대한 연장선상으로 공급액의 농도를 더 높여 1000 mg/L까지 실험을 수행하여 염 제거효율을 알아보았다. 500 mg/L까지는 상당히 좋은 결과를 나타내었는데 이 후의 농도에서 급격히 감소하는 경향을 보여주고 있어 흡착전압을 5 V까지 높이더라도 농도의 한계가 500 mg/L 정도임을 알 수 있었다. Figure 9(b)에서는 흡착전압을 5 V로 고정시키고 흡착시간을 변경하여 알아봤는데 흡착시간이 1분인 경우에도 92%의 높은 효율을 유지하고 있음을 알 수 있었다.

Figure 10은 여러 이온화합물에 대하여 농도별로 염 제거효율을 알아보았다. 양이온의 경우 2가와 3가 금속이온에 대하여 실험을 수행했는데 우선 2가 금속이온이 3가 금속이온보다 염 제거효율이 높은 것으로 나타났다. 이는 3가 이온의

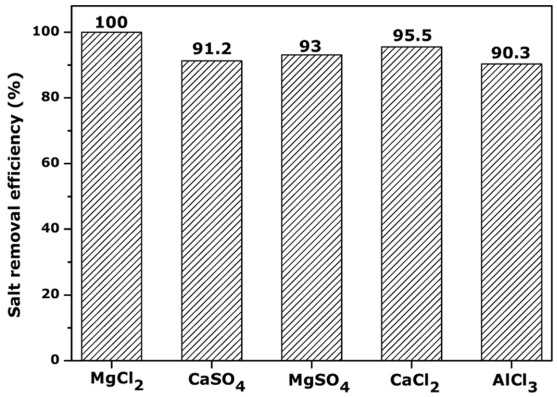


(a)

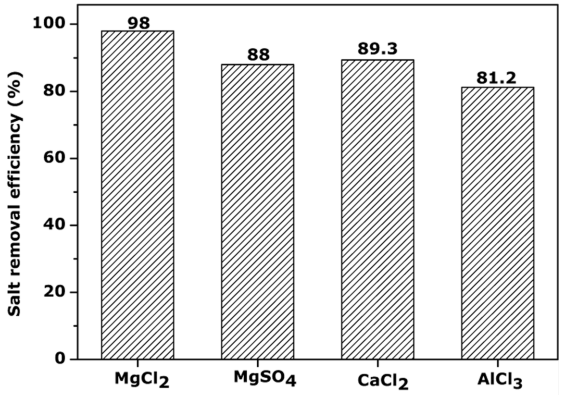


(b)

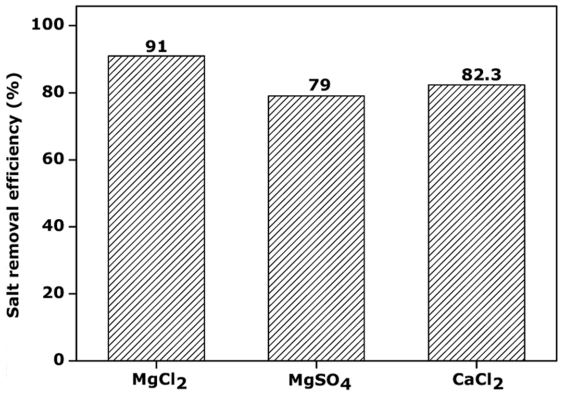
Figure 9. Effect of the feed concentration up to 1000 mg/L as an extension of Figure 6(a) and adsorption time at adsorption voltage 5 V and desorption voltage/time -0.3 V/3 min: (a) feed concentration; (b) adsorption time.



(a)



(b)



(b)

Figure 10. Effect of various multivalent salts in the feed and their concentrations at the adsorption voltage/time 5 V/3 min and desorption voltage/time -0.3 V/3 min and flow rate 15 mL/min: (a) 100 mg/L; (b) 300 mg/L; (c) 500 mg/L.

경우 음이온 자리가 3가 이온 한 개 당 3개가 사용되는데 반해 2가 이온은 2개 밖에 사용이 안 되기 때문에 3가 이온화합물인 $AlCl_3$의 염 제거효율이 가장 낮게 된다. 반면에, 양이온이 2가 금속과 음이온이 1가 이온의 화합물인 경우가 양이온과 음이온이 모두 2가 이온의 화합물에 비해 염 제거효율이 높은 것은 이온교환막의 소모되는 이온교환 자리 수 때문인 것으로 사료된다. 따라서 공급액이 100 mg/L의 경우 $AlCl_3$의 염 제거효율이 가장 낮으며 $MgCl_2$와 $CaCl_2$가 가장 높고 $MgSO_4$와 $CaSO_4$가 그 중간을 차지하고 있다. 이와 같은 경향은 공급액의 농도가 300과 500 mg/L에서도 같은 결과를 보여주고 있다. 그러나 $MgCl_2$와 $CaCl_2$의 경우 농도에 상관없이 $MgCl_2$의 염 제거효율이 더 높았으며 $MgSO_4$와 $CaSO_4$의 경우에서도 같은 경향을 보여주고 있지만 Mg이온이 Ca이온보다 높을 수 있는 이유에 대해서는 아직 보고된 바 없다.

결 론

카본전극 표면에 설폰화된 폴리이서이서케톤과 아민화된 폴리설폰의 이온교환수지가 코팅된 전극을 이용하여 막결합형 축전식 공정에 물 분해 전압보다 높은 전압에서 염 제거효율 성능을 조사하였다. 이 때 공정변수로서 흡착전압, 공급액의 유속, 공급액의 농도 등이 이용되었다. 또한 염수 및 증류수에 대하여 높은 전압을 인가했을 때 전류 및 pH 변화를 측정하여 물 분해의 영향을 정성적으로 관찰하였다. 또한 높은 전압에서 2가 및 3가 금속염에 대하여 농도별로 염 제거효율을 알아보았다. 이들로부터 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1. NaCl 100 mg/L 용액에 대하여 공급속도가 낮을수록 그리고 흡착시간이 길수록 염 제거효율이 증가하였으며 특히, 흡착전압을 1~5 V까지 인가했을 때 염 제거효율 또한 증가하였다. 흡착전압 5 V, 흡착시간 5분, 그리고 공급액 속도가 15 mL/min이었을 때 염 제거효율 99%을 나타내었다.

2. 흡착전압을 3과 5 V를 NaCl 100 mg/L 용액에 대한 CDI와 MCDI에 인가했을 때 발생되는 전류는 5 V일 경우가 양쪽 공정 모두에서 컸다. MCDI 공정에서 공급액을 증류수로 사용했을 때 흡착전압 3 V에서 흡·탈착시 -0.03 및 0.058 A를 나타내었고 반면에, pH 변화는 4.75~6.4의 값을 보여주어 발생되는 수소 이온과 수산기 이온이 상당히 많음을 보여주었다.

3. 탈착전압에 따른 배출수 이온 농도는 -0.3 V 이후로 큰 변화가 없었고 흡착시간 또한 증가함에 따라 염 제거효율에 큰 변화가 없었다.

4. 흡착전압 5 V 및 흡착시간 3분에서 공급액 속도에 따른 염 제거효율 영향은 속도가 커질수록 급격히 낮아졌다. 유속 25 mL/min에 대해서 공급액의 농도가 증가하더라도 염 제거효율이 유지됨을 알 수 있었다. 15 및 25 mL/min에서 공급액 농도 100과 300 mg/L에 대한 염 제거효율은 거의 100%를 나타내었다.

5. 흡착전압과 시간이 각각 3 V와 5분에서 NaCl 농도에 따른 염 제거효율은 100에서 500 mg/L로 변하는 동안 98.2%에서 93%의 변화를 나타내었다. 그러나 1000 mg/L에 대한 효율은 70%로 많이 낮아진 결과를 얻었다.

6. 1가에서 3가까지의 금속이온 염의 공급액 농도 100 mg/

L에 대한 염 제거효율은 예상한대로 1가 금속염이 가장 좋았으며 차례로 2가이온 그리고 3가이온의 순으로 결과를 얻었다. 공급액의 농도를 높였을 때 같은 경향의 결과를 얻을 수 있었지만 염 제거효율은 낮아지는 결과를 보여주었다. 공급액 농도 300 mg/L에 대하여 $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $AlCl_3$는 각각 98, 88, 89.3% 그리고 81.2%의 염 제거효율을 보여주었다.

7. 끝으로 물 분해 전압보다 높은 전압에서의 운전은 물 분해로 인한 수소 이온과 수산기 이온의 발생으로 염 제거효율에 큰 영향을 미치지는 않는 것으로 조사되었으나 이를 위하여 장시간 운전이 필요하며 또한 소석회 등의 발생 억제 기술이 가능하다면 효율 면에서 현재의 공정을 운전해도 무방할 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 환경부 “글로벌탑 환경기술개발사업”으로 지원받은 과제임(과제번호: 2016002200001).

참 고 문 헌

1. D. D. Caudle, J. H. Tucker, J. L. Cooper, B. B. Arnold, and A. Papastamataki, *Electrochemical demineralization of water with carbon electrodes*, Research Report, Oklahoma Univ. Research Institute, Oklahoma, 1966.
2. H. Li and L. Zou, *Desalination*, **275**, 62 (2011).
3. R. Zhao, O. Satpradit, H. H. M. Rijnaarts, P. M. Biesheuvel, and A. van der Wal, *Water Res.*, **47**, 1941 (2013).
4. A. Hemmatifar, J. W. Plako, M. Stadermann, and J. G. Santiago, *Water Res.*, **104**, 303 (2016).
5. J.-B. Lee, K. Park, H. Eum, and C. Lee, *Desalination*, **196**, 125 (2006).
6. J.-Y. Lee, S.-J. Seo, S.-H. Yun, and S.-H. Moon, *Water Res.*, **45**, 5375 (2011).
7. F. A. AlMarzooqi, A. A. Al Ghaferi, I. Saadat, and N. Hilal, *Desalination*, **342**, 3 (2014).
8. Y.-J. Kim and J.-H. Choi, *Sep. Purif. Technol.*, **71**, 70 (2010).
9. J. S. Kim and J.-H. Choi, *J. Membr. Sci.,* **355**, 85 (2010).
10. J.-S. Kim, C.-S. Kim, H.-S. Shin, and J.-W. Rhim, *Macromol. Res.*, **23**, 360 (2015).
11. Y. Liu, L. Pan, X. Xu, T. Lu, Z. Sun, and D. H. C. Chua, *Electrochim. Acta*, **130**, 619 (2014).
12. K. Laxman, M. T. Z. Myint, H. Bourdoucen, and J. Dutta, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 10113 (2014).
13. H. Li, Y. Gao, L. Pan, Y. Zhang, Y. Chen, and Z. Sun, *Water Res.*, **42**, 4923 (2008).
14. G.-Y. Moon and J. W. Rhim, *Macromol. Res.*, **15**, 379 (2007).
15. Y. S. Jeon, S. I. Cheong, and J. W. Rhim, *Macromol. Res.*, **25**, 712 (2017).