

## PVA계열 양이온 및 음이온교환고분자가 코팅된 복합탄소전극을 이용한 MCDI 성능 연구

전이슬 · 임지원<sup>†</sup>

한남대학교 화공신소재공학과

(2016년 12월 23일 접수, 2017년 1월 16일 수정, 2017년 1월 18일 채택)

### Performance Study on Membrane Capacitive Deionization (MCDI) Processes Using the Composite Carbon Electrodes Coated by Cation and Anion Exchange Polymers Based on PVA

Yi Seul Jeon and Ji Won Rhim<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Hannam University,  
1646 Yuseongdae-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34054, Korea

(Received December 23, 2016; Revised January 16, 2017; Accepted January 18, 2017)

**초록:** 본 연구에서는 poly(vinyl alcohol)(PVA)에 4급 암모늄기 또는 술폰기를 함유하는 양이온 및 음이온교환고분자를 합성하였다. 합성한 이온교환고분자는 캐스팅법으로 다공성 탄소전극에 코팅한 후 열에 의해 가교시켜 복합탄소전극을 제조하였다. 제조한 복합탄소전극은 축전식 탈염공정 단위셀 형태에 적용하였으며, 염 제거효율을 비교하였다. 축전식탈염 시험은 흡착전압 및 시간, 유속, 공급액 종류, 공급액 농도, 수도수 등에 대하여 염 제거효율을 알아보았다. 1.5 V의 전위로 5분 흡착시키고, -0.1 V로 3분 탈착시켰을 때 가장 뛰어난 염 제거효율인 94%를 얻을 수 있었다. 또한 1가 이온보다 다가 이온의 함량이 높은 대전시의 수도수 테스트 결과 72%의 염 제거효율을 나타내었다.

**Abstract:** In this study, cation and anion exchange polymers containing quaternary ammonium group or sulfonic group on poly(vinyl alcohol) were synthesized. The ion exchange polymers were coated on the carbon electrodes by the casting method and then cross-linked by heat to fabricate composite carbon electrodes. The salt removal efficiency was compared by applying it to the unit cell of the capacitive deionization process. The salt removal efficiencies were measured by varying the adsorption/desorption voltage and time, flow rates, several type of salts, concentration of feed, and city tap water. The best salt removal efficiency of 94% was obtained when it was adsorbed at 1.5 V potential for 5 min and then desorbed at -0.1 V for 3 min. In addition, the tap water of Daejeon city that has the higher content of multivalent ions than of monovalent ions showed the salt removal efficiency of 72%.

**Keywords:** membrane capacitive deionization (MCDI), quaternized poly(vinyl alcohol) (QPVA), sulfonated poly(vinyl alcohol) (PVA/SSA/PSSA\_MA), salt removal efficiency.

## 서 론

21세기 물 시장은 해수 또는 기수를 담수화 하는 담수화 기술이 주도하고 있으며 그 중에서 분리막을 이용한 기술이 타 기술에 비하여 상대적으로 보편화되었다.<sup>1-3</sup> 분리막을 이용한 기술 중 축전식 탈염기술(capacitive deionization, CDI)

을 이용한 탈염 방법이 주목받고 있으며, 이는 기존의 역삼투 공정(reverse osmosis, RO)에 비하여 상대적으로 낮은 에너지 소비량 및 높은 회수율을 나타낸다.<sup>4,8</sup> CDI는 흡착과 탈착 공정으로 이루어지며, 흡착 시 인가해준 전위와 반대 전위의 이온이 탄소 전극 표면에 흡착하게 되며 이온이 존재하지 않는 순수한 물의 상태로 배출되게 된다. 가해준 전위를 중단하거나 역 전위를 가해주었을 때 흡착의 역 과정인 탈착이 진행된다. 탈착 시에는 흡착되었던 이온들이 벌크 용액으로 떨어져 나오면서 농축된 상태로 배출되게 되는데, CDI는 이러한 흡착 및 탈착 원리를 이용한 기술이다.<sup>9-11</sup> 하지만, 탄

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jwrhim@gmail.com

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

소 전극 표면에서 전기이중층(electrical double layer, EDL) 및 동전하 배척효과(co-ion repulsion effect)의 발생으로 인하여 투과도가 낮아지게 되며 염 제거효율이 감소하는 문제점이 발생한다.<sup>4,12</sup> 따라서 이러한 문제점을 해결하고자 이온 교환 선택성을 가지는 이온교환고분자 막을 결합하여 이온을 선택적으로 이동시키고 동시에 염 제거효율을 높이는 방법인 막 결합형 축전식 탈염기술(membrane capacitive deionization, MCDI)이 고안되었다.<sup>13,14</sup>

MCDI는 이온교환막의 선택성으로 인하여 앞서 언급한 전기이중층 및 동전하 배척효과가 거의 발생하지 않으므로 CDI보다 염 제거효율이 우수하다.<sup>15-17</sup> Kim의<sup>11</sup> 경우 CDI와 MCDI의 염 제거효율 및 전류 분포 등에 대하여 비교 연구를 수행한 바 있으며 동일한 조건에서 MCDI의 성능이 CDI의 성능보다 2배 이상 우수한 것을 입증한 바 있다. 이렇듯 MCDI는 CDI보다 우수한 성능으로 인하여 담수화 뿐만 아니라 응용분야가 다양해지고 있다. 최근에는 하수와 폐수의 재생 및 연수화에도 적용하는 연구가 진행되고 있다.<sup>18-20</sup> Choi는<sup>21</sup> 특정한 이온에 선택성을 나타내는 전극 제조를 수행함과 동시에 지하수와 하천수의 나이트레이트( $\text{NO}_3^-$ ) 이온을 제거하는 연구를 수행한 바 있으며, 이러한 연구는 특정한 이온 선택성을 가지는 이온교환막의 사용으로 인한 것이다.

이온교환막은 작용기에 따라 음이온교환막(anion exchange membrane, AEM)과 양이온교환막(cation exchange membrane, CEM)으로 구분된다. 양이온교환막은 음 전위를 가해주는 전극에 코팅하여 양이온만을 이동시키며 작용기로는  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$ 가 있다. 음이온교환막은 양 전위를 가해주는 전극에서 음이온만을 선택적으로 이동시키며  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{NRH}_2^+$ ,  $-\text{NR}_2\text{H}^+$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{PR}_3^+$ 가 있다.<sup>22</sup> 이러한 이온교환고분자는 소재 및 합성 방법에 따라 성능의 큰 차이를 나타내며 다양한 연구가 진행되고 있다.<sup>23</sup> 다양한 고분자 중에서 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol), PVA)은 값이 싸고 친수성 고분자로 꼽힌다. 또한 생체 안정성 고분자로서, 화학적 안정성이 높은 고분자로 평가받는다. 이에 이온교환작용기를 도입하여 음이온교환고분자와 양이온교환고분자를 MCDI에 적용함으로써 높은 이온선택성 및 높은 회수율, 높은 안정성을 기대할 수 있다.<sup>24-27</sup>

본 연구에서는 PVA에 4급 암모늄기가 도입된 음이온교환고분자와 술폰기가 도입된 이온교환고분자를 직접 합성하여 합성한 복합탄소전극을 제조하였으며, 축전식 탈염 공정에 적용하였다. 양극 전극에는 quaternized poly(vinyl alcohol) (QPVA)를, 음극 전극에는 sulfonated poly(vinyl alcohol)(PVA/SSA/PSSA\_MA) 이온교환고분자를 적용하였다. 제조한 전극은 전자주사현미경을 통하여 표면 및 단면 구조를 관찰하였으며 다양한 흡/탈착 조건, 유속, 공급액의 농도 및 종류, 수두수 등에 대하여 탈염 효율을 알아보고자 하였다.

## 실 험

**실험재료.** 본 연구에서는 수용성 고분자인 poly(vinyl alcohol) (PVA, Mw. 89000~98000)을 이용하였으며 가교제로는 sulfosuccinic acid(SSA, Mw. 20000, 70% mass in water) 및 glutaraldehyde(GA, 25% mass in water)를 사용하였다. PVA에 술폰기를 함유시켜 이온교환 능력을 부여해주는 시약으로는 poly(4-styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA\_MA, Mw. 198.15)를 사용하였다. 음이온교환 고분자에 4급 암모늄기를 도입하기 위하여 사용한 시약으로는 glycidyltrimethyl ammonium(GTMAC, 99%)를 사용하였다. 이외에 potassium hypochlorite(KOH, 99.5%), hydrochloric acid(HCl, 38% volume in water), anhydrous ethanol(99.9%)을 사용하였으며 모든 시약을 정제과정 없이 직접 Aldrich chemicals.에서 구입하여 실험하였다. 초순수는 영린 퓨어 시스템(Seoul, Korea)의 것으로 제조하였으며, 다공성 탄소 전극은 푸리켄(Cheong-ju, Korea)의 것을 구입하여 사용하였다. 또한 MCDI 시험의 공급액을 제조하기 위한 시약으로는 염화나트륨, 염화칼슘, 염화마그네슘, 황산마그네슘을 사용하였으며 OCI(Seoul, Korea)의 것을 사용하였다.

**음이온교환고분자가 코팅된 복합탄소전극 제조.** 수용성 고분자인 PVA를 용매인 증류수에 10 wt%로 교반과 중탕을 동시에 시켜주며 투명한 상태가 될 때까지 녹인다. 중탕을 시켜 뜨거운 상태인 PVA 수용액은 약 65 °C가 될 때까지 식혀준다. 식힌 용액에 2 M의 KOH를 일정량 첨가하고 암모늄화제인 GTMAC를 PVA와 물 비율로 첨가하여준다. 이때 KOH를 첨가하는 이유는 PVA와 GTMAC간의 펜던트 모양의 벤젠고리에 암모늄기를 치환해 주기 위하여 첨가한다.<sup>25</sup> KOH와 GTMAC를 첨가한 용액은 4시간 동안 65 °C에서 충분히 교

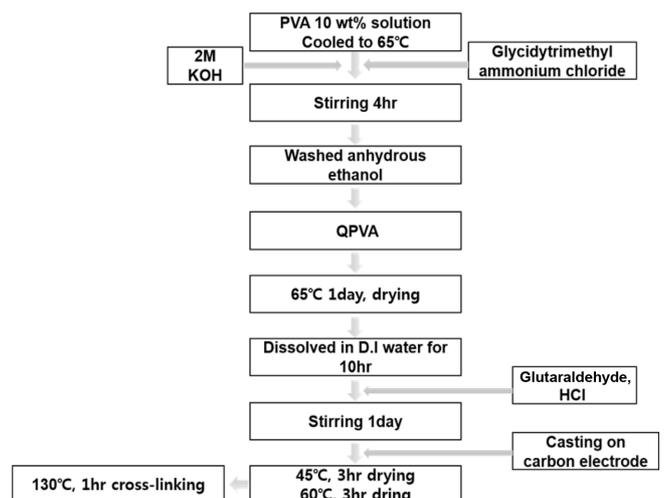


Figure 1. Synthesis of quaternized poly(vinyl alcohol) (QPVA).

반시켜 준다. 그 후 무수에탄올에 용액을 부어 pH가 7 이상이 될 때까지 반복하여 씻어준다. 씻은 QPVA는 65 °C의 진공오븐에서 하루 정도 건조시켜 충분히 수분을 제거하여 준다. 4급 암모늄화된 PVA는 수처리 공정인 MCDI에 적용하기 위하여 가교를 시켜주게 되는데 이전에 합성이 된 QPVA를 5 wt%로 녹인 후 가교제인 GA와 가교 촉매역할을 하는 희석된 HCl을 첨가한 뒤 pH 3의 용액을 만든 후 10시간 동안 교반시켜 균질한 용액이 되도록 한다. 교반시킨 용액은 전극 위에 캐스팅법으로 코팅하여 45 °C에서 3시간, 65 °C에서 3시간, 130 °C, 1시간 순으로 가교를 시켜준다. 제조한 전극은 상온에서 충분히 식힌 뒤 증류수에서 담가두어 증류수와 의 충분한 평형이 이루어지도록 하였다. 자세한 양이온교환 고분자 합성 방법 및 복합탄소전극 제조방법은 Figure 1에 나타내었다.

**양이온교환고분자가 코팅된 복합탄소전극 제조.** 수용성 고분자인 PVA를 용매인 증류수에 10 wt%로 교반과 증탕을 동시에 시켜주며 투명한 상태가 될 때까지 녹인다. 증탕을 시켜 뜨거운 상태인 PVA 수용액은 상온상태가 될 때까지 충분히 식혀준다. 식힌 PVA 용액에 가교제인 SSA를 PVA대비 9 wt%로 첨가하여 상온에서 하루 이상 교반시킨다. 이때 별도로 PSSA\_MA 용액을 10 wt%로 제조하여 둔다. SSA를 넣고 충분히 교반시킨 용액에 미리 제조해놓은 PSSA\_MA 10 wt% 용액을 PVA 수용액 질량 대비 80%로 첨가하여 하루 이상 교반시킨다. 제조한 양이온교환고분자 용액은 캐스팅법으로 전극에 코팅하여 60 °C에서 2시간 건조하였으며, 120 °C에서 1시간 동안 열가교를 수행하였다. 가교된 전극은 상온에서 충분히 식힌 후 증류수에 담가두어 증류수와 의 충분한 평형이 이루어지도록 하였다. 자세한 양이온교환고분자 합성 방법 및 복합탄소전극 제조방법은 Figure 2에 나타내었다.

**촉전식탈염 시험.** 본 실험에 사용된 공정의 장치도는 Figure 3과 같다. 전극의 유효 면적은 100 cm<sup>2</sup>이며 두 개의 탄소전극 사이에 약 100 μm의 나일론 소재의 스페이서를 삽입하여 전극끼리의 접촉을 방지하고 유입수가 흐를 수 있는 유로를

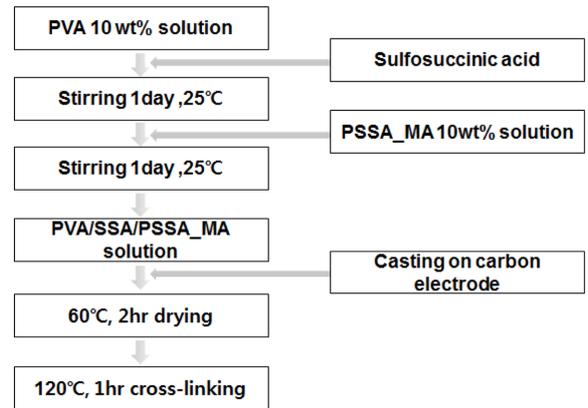


Figure 2. Synthesis of sulfonated poly(vinyl alcohol) (PVA/SSA/PSSA\_MA).

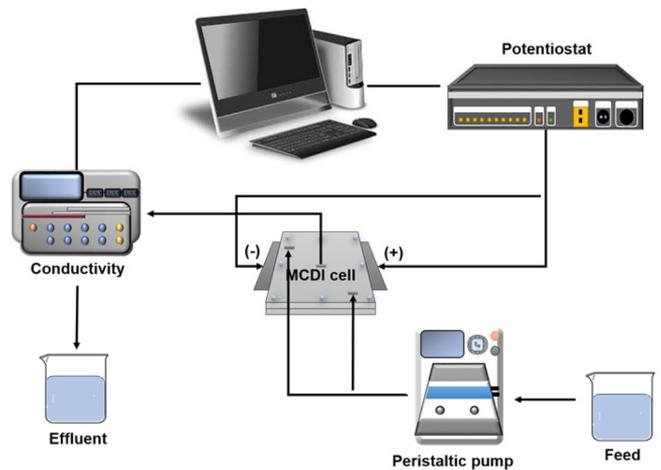


Figure 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

형성해 주었다. 공급수는 정량펌프(Masterflex Co.)를 이용하여 셀의 두 곳의 유입수 구멍에 일정한 유속으로 공급시켜 주었으며, 중앙의 1개의 유출수 구멍으로 배출되도록 하였다.

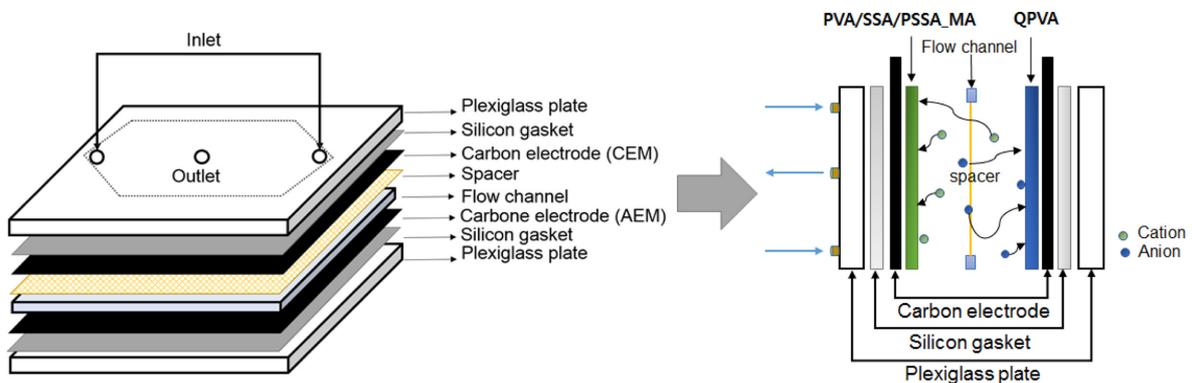


Figure 4. Schematic diagram of MCDI cell configuration.

또한 셀의 전위를 인가하여 주기 위하여 전위 가변기 (potentiostat, WonATech Co. WPG 100)를 이용하였으며 셀의 중앙의 유출수 부분에서 나오는 배출수는 TDS conductivity (istek, EC-500L)를 이용하여 2초 간격으로 측정하였다. Figure 4는 이온교환고분자를 코팅한 전극의 배열 및 이온교환막을 통한 이온의 이동을 도식화 한 것이다. 음극으로 하전된 전극에는 양이온교환고분자가 코팅된 전극을, 양극으로 하전된 전극에는 음이온교환고분자가 코팅된 전극을 배열하였다. 이때 유로의 형태는 육각형 형태로 고안하여 실험하였다. 또한 염 제거효율은 식 (1)으로 계산하였다.<sup>28</sup>

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

이 식에서  $C_0$ 와  $C_e$ 는 각각 유입수와 유출수의 농도를 의미한다.

### 결과 및 토론

MCDI 분리 성능은 흡착 용량이 전극 물질의 특성에 의존하기 때문에 이온교환 고분자의 물성에 의존한다. 또한 이온교환고분자의 작용기는 분리 성능에 큰 영향을 미친다. 따라서 이온교환고분자의 함수율, 이온교환용량, 이온전도도 등의 기본 특성을 Table 1에 나타내었다.

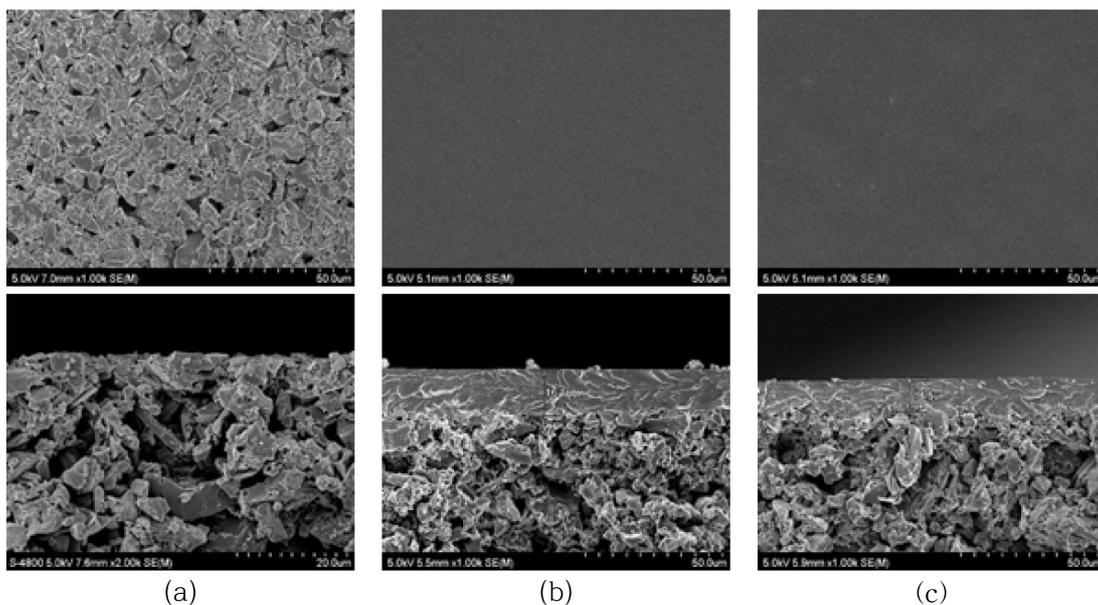
이온교환용량은 이온교환체 즉 이온교환 작용기의 용량을 말한다. 이는 이온교환막의 선택 투과성과 관련이 있으며 본

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

	Swelling degree (%)	Ion exchange capacity (meq/g)	Ion conductivity (S/cm)
QPVA	29	1.54	0.026
PVA/SSA/PSSA_MA	33.5	2.07	0.03

연구에서 4급 암모늄기 또는 술폰기로 인한 이온의 이동성과 선택성에 영향을 미치는 인자이다. 작용기의 함량이 증가함에 따라 이온교환용량이 증가하여 탈염 성능이 증가한다는 장점이 있지만 중합체 사슬 사이의 공간의 증가로 인하여 함수율이 증가하게 되어 막의 내구성이 떨어지는 단점이 있다. 이전에 발표된 Hwang의<sup>29</sup> 연구에서도 작용기의 함유량이 MCDI 탈염 거동에 미치는 영향을 연구한 바 있으며 이는 전기적 저항의 감소로 인한 결과로 정의한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 막의 내구성과 탈염 성능을 모두 만족하는 Table 1과 같은 조건으로 이온교환고분자를 합성하여 사용하였다.

**복합탄소전극의 표면 및 단면 분석.** 실험에 사용된 다공성 탄소전극에 이온교환고분자를 코팅하여, 코팅층의 여부를 SEM 분석을 실시하였으며, Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)는 코팅하지 않은 다공성 탄소 전극, (b)는 PVA/SSA/PSSA\_MA가 코팅된 탄소전극, (c)는 QPVA가 코팅된 탄소 전극의 표면과 단면을 나타낸 것이다. 이온교환고분자를 코팅하기 전 표면은 불규칙한 활성탄 입자의 배열로 인하여 다



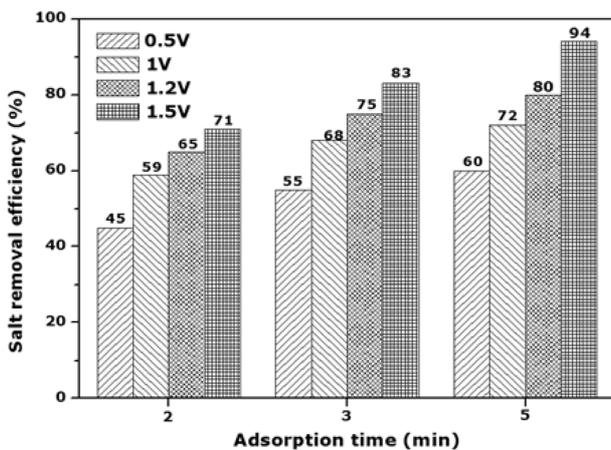
**Figure 5.** SEM images of surface (top) and cross-section (bottom) of (a) carbon electrode; (b) QPVA coated electrode; (c) PVA/SSA/PSSA\_MA coated electrode.

공성의 형태를 나타낸다. 하지만, 이온교환고분자를 코팅한 후 표면을 보면 기존에 관찰되었던 다공성 구조는 코팅층에 의하여 보이지 않으며 매끄럽게 코팅이 된 것을 알 수 있었다. 또한 복합탄소전극의 단면을 살펴보면 코팅 전 불규칙했던 활성 탄소 분말 위로 매끄러운 형태의 코팅층이 형성된 것을 알 수 있었다. 코팅 층의 두께는 음이온교환 복합탄소 전극의 경우 16.1  $\mu\text{m}$ , 양이온교환 복합탄소전극의 경우에는 11.5  $\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅이 된 것을 확인하였다. 전기전도도와 이온교환막의 두께는 다음과 같은 상관관계가 있으며, 탈염 효율과도 밀접한 관련이 있다. 이를 식 (2)에 나타내었다.

$$\text{Conductivity(S/cm)} = \frac{L}{R \times A} \quad (2)$$

이 식에서  $R$ 은 이온교환막의 저항( $\Omega$ ),  $A$ 는 이온교환막의 유효 면적,  $L$ 은 이온교환막의 두께(cm)를 나타낸다. 따라서 이온교환막의 두께가 증가할수록 전기전도도가 증가하게 되며 이온의 이동성과 선택성이 증가하게 되어 탈염 효율이 증가할 것으로 사료된다.<sup>29</sup>

**흡착전압 및 흡착시간에 따른 성능 비교.** MCDI 공정에서 흡착시간 및 흡착전위는 염 제거효율과 가장 관련 깊은 운전 조건 중 하나이다. 따라서 동일한 흡착시간에서의 전압과 염 제거효율과의 상관관계 및 동일한 전압에서의 흡착시간에 따른 염 제거효율과의 상관관계를 알아보하고자 하였다. Figure 6은 흡착시간 및 흡착전압에 따른 염 제거효율을 나타낸 그래프이다. 흡착전압은 0.5, 1, 1.2, 1.5 V로 하였으며, 흡착시간은 2, 3, 5분으로 하였다. 이때 탈착은 -0.1 V의 역전위를 3분 동안 인가해 주었으며 공급액의 유속은 15 mL/min으로 일정하게 하였다. 공급액으로는 해수 중 가장 많은 성분인  $\text{Na}^+$  이온과  $\text{Cl}^-$  이온에 대한 제거율을 알아보하고자 NaCl 수용액



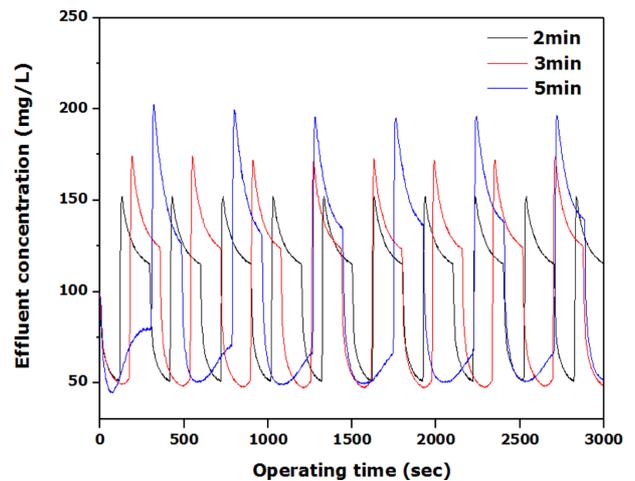
**Figure 6.** Salt removal efficiency in accordance with adsorption time and potentials at a fixed desorption time and potential of 3 min and -0.1 V, respectively, and feed flow rate of 15 mL/min for 100 mg/L NaCl feed solution.

에 대하여 100 mg/L의 농도 조건에서 실험을 수행하였다.

동일한 흡착시간에서 흡착전압이 증가함에 따라 염 제거효율은 증가하는 경향을 나타내었다. 동일한 흡착시간인 2분에서 0.5, 1, 1.2, 1.5 V로 인가해준 전위를 달리 하였을 때 염 제거효율은 45, 59, 65, 71%로 증가하는 경향을 나타내었으며, 3분과 5분의 흡착시간에서도 위와 동일한 경향을 나타내었다. 특히 1.5 V의 전위를 인가해 주며, 5분 동안 흡착을 시켜주었을 때 본 실험에서 가장 우수한 염 제거효율 94%를 나타내었다. 이때 분리막 내의 구동력은 전위차이며 이는 전류 대 전위 그래프는 선형적이기 때문에 염 제거효율은 전압에 의존성을 가지게 된다. 또한 전극에 전위가 가해질 때 벌크 용액과 막 표면 사이에 양이온 또는 음이온 농도는 벌크 용액에서의 농도보다 높아지게 되며, 이온교환막 표면에서 농도가 높은 벌크 용액이 생성되게 된다. 고분자 주사슬에 부착된 친수성 작용기는 분자 내 공간을 확장시켜 이온이 막으로 더 자유롭게 통과될 수 있도록 하게 하는 역할을 하는데, 전극에 충분한 전위가 인가될 때 더 많은 양의 이온이 흡착할 수 있게 된다. 따라서 이러한 이유로 흡착 전위가 증가하게 되면 염 제거효율이 증가하게 되는 것으로 사료된다.

앞서 실험한 조건에서 흡착전압을 1.2 V로 고정하고, 흡착시간과 배출수의 농도와의 상관관계를 알아보하고자 하였다. 이의 결과를 두드러지게 알아보하고자 유속을 25 mL/min으로 증가시켰으며 그 결과는 Figure 7에 나타내었다. 탈착전압은 Figure 6의 조건과 동일하게 하였다.

흡착시간이 2, 3, 5분으로 점차 증가함에 따라 염 제거효율은 전압에 상관없이 증가하는 경향을 나타내었다. 배출수 농도의 최저점이 0에 가까울수록 많은 양의 이온이 탄소전극에 흡착된 것을 의미하며 이는 염 제거효율이 우수한 것을 나타



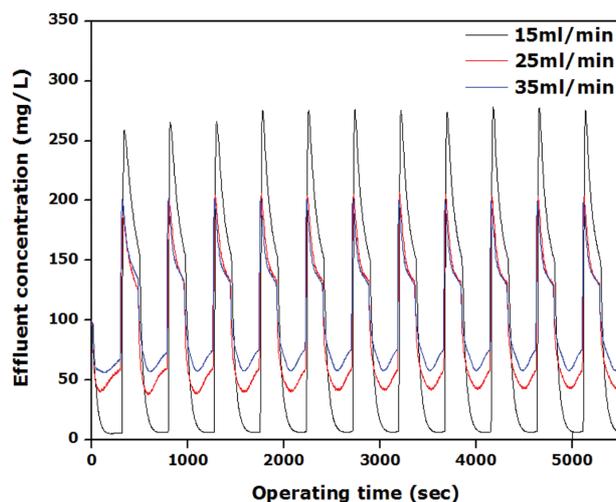
**Figure 7.** Comparison of the effluent concentration with adsorption time at a fixed desorption time and potential of 3 min and -0.1 V and adsorption potential of 1.2 V and feed flow rate of 25 mL/min for 100 mg/L NaCl feed solution.

낸다. 흡착시간이 2분의 경우 최소점은 49, 3분의 경우 46, 5분의 경우 44 mg/L를 나타내었다. 이로써 염 제거효율은 2분의 경우 51, 3분의 경우 54, 5분의 경우에는 56%의 효율을 나타낸다. 이는 다공성 탄소 전극에 이온교환고분자를 코팅함으로써 동 전하 배척효과가 발생하지 않아 흡착시간이 증가됨에 따라 염 제거효율 또한 증가하는 것으로 사료된다. 또한 흡착시간이 2, 3, 5분으로 증가함에 따라 배출수 농도의 최고점은 150, 175, 200 mg/L로 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 흡착 시 이온교환고분자의 코팅으로 인하여 이온의 선택성이 작용하기 때문에 상대이온의 이동을 배제하여 흡착 시 흡착속도가 증가하게 되고 이에 따라 흡착량이 흡착시간에 비례하여 배출수 농도 또한 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 전위가 인가될 때 전극 상에 이온의 흡착이 이루어지는데는 충분한 시간이 필요하게 된다. 이는 흡착시간이 증가함에 따라 흡착될 수 있는 기회가 증가하게 되어 벌크 용액에서 배출수 농도는 흡착시간에 비례하여 나타나게 되기 때문은 것으로 사료된다.

낮은 염 제거효율은 짧은 흡착시간에 대한 결과로써 전극 상의 벌크 용액에서의 흡착을 방해하게 된 결과로 나타내게 된다. 따라서 염 제거효율을 높이고자 한다면 흡착 단계에서 보다 흡착시간을 길게 하고 셀 전위 또한 증가시키는 것이 타당하다. 따라서 적당한 전위를 인가하여 주고 흡착시간이 짧아도 염 제거효율이 우수하다면 에너지 측면에서 흡착시간이 짧은 것이 축전식 탈염 공정에서 적합한 것임을 알 수 있다.

**유속에 따른 성능 비교.** 일반적으로 공급되는 공급수 유속의 증가 또는 감소는 탈착 단계에서의 염 제거효율의 감소 또는 증가를 야기시키며 고정된 흡/탈착 성능을 좌우한다. 따라서 MCDI에서 처리용량은 중요한 인자이기 때문에 유속을 증가시켜, 시간당 처리용량을 증가시키고자 유속에 따른 염 제거효율과 배출수 농도를 알아보려고 하였다. 공급액은 NaCl 100 mg/L의 수용액에 대하여 진행하였으며 15, 25, 35 mL/min의 속도로 공급시켜 주면서 흡착과 탈착 시 1.5, -0.1 V로 전위를 인가하여 흡/탈착 실험을 진행하였다. 흡착 및 탈착 시간은 각각 5분과 3분으로 고정시켜 실험하였고 그에 따른 결과는 Figure 8에 나타내었다.

15 mL/min의 유속의 경우 94%의 염 제거효율을 나타내며 배출수 농도 또한 270 mg/L까지 증가하는 경향을 나타내었으나 25 mL/min의 경우 60%, 35 mL/min의 경우 43%의 효율을 나타내었다. 유속이 증가함에 따라 염 제거효율은 큰 폭으로 감소하였으며 25와 35 mL/min의 배출수 농도는 200 mg/L로 비슷한 값을 나타내었다. 각 유속에 대한 배출수 농도의 최저점을 보았을 때 100 mg/L의 염화나트륨을 공급액으로 하였기 때문에 배출수 농도의 최저점이 낮을수록 염 제거효율은 높게 된다. 15 mL/min에 대하여 최저점은 6 mg/L이며 25 mL/min의 경우 40 mg/L, 35 mL/min의 경우 57 mg/L의 값을 나타낸다. 이는 유속이 증가함에 따라 이온의 상대적인

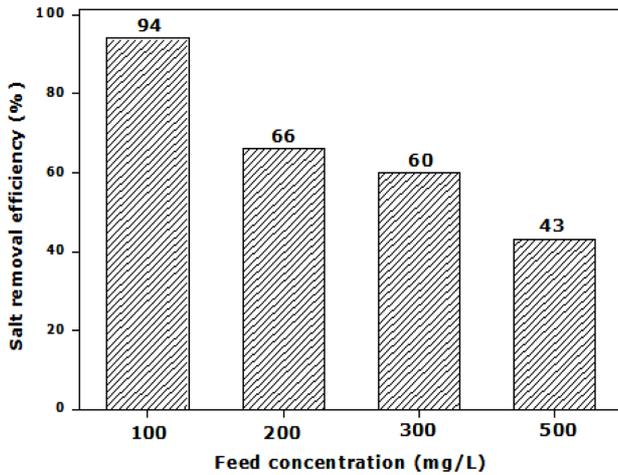


**Figure 8.** Comparison of the effluent concentration with feed flow rate at a fixed adsorption/desorption time and potential of 1.5 V/ 5 min and -0.1 V/3 min, respectively.

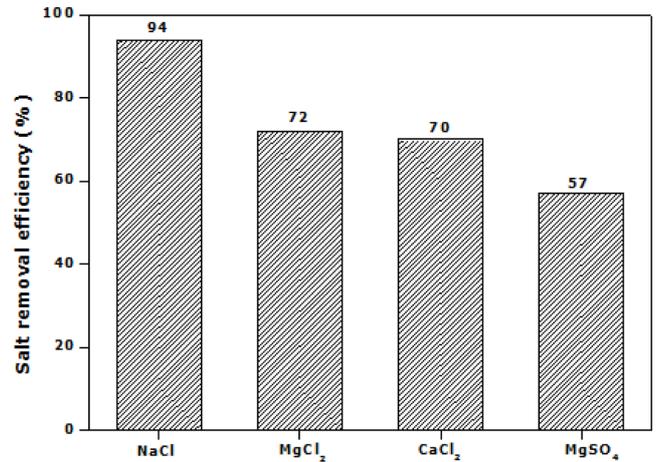
제거속도가 증가하게 되고 많은 양이 충분히 흡착할 수 없게 되어 흡착 시 배출수 농도의 최저점이 높아지게 되고 탈착 시 배출수의 농도 또한 흡착량에 비례하여 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 공급 유량이 증가함에 따라 흡착 단계 동안의 유출 이온 농도가 증가하기 때문에 이와 같은 결과가 나타난 것으로 사료된다. 따라서 유량의 변화는 전극의 면적을 결정하는 중요한 인자이고 유속이 증가함에 따라 처리용량이 증가한다는 장점이 있지만, 이온이 전극에 충분히 흡착되지 못하여 염 제거효율의 감소를 초래한다는 문제가 있다. 따라서 본 실험의 전극면적 100 cm<sup>2</sup>에 대한 가장 적합한 유속은 15 mL/min 로 사료된다.

**공급액 농도에 따른 성능 비교.** 공급액의 농도에 따른 염 제거효율을 알아보기 위하여 100, 200, 300 mg/L NaCl 용액에 대하여 흡/탈착 실험을 수행하였다. 흡착 조건은 앞서 실험한 흡착시간 및 전압에 따른 결과에서 가장 좋은 결과인 1.5 V, 5분으로 고정하여 실험하였으며, 탈착은 -0.1 V, 3분의 조건에서 실시하였다. 이때의 공급수의 유속은 15 mL/min으로 진행하였다. 이의 결과는 Figure 9에 나타내었다.

공급액의 농도가 100, 200, 300, 500 mg/L로 증가함에 따라 94, 66, 60, 43%의 염 제거효율을 나타내었다. 공급액의 농도를 500 mg/L로 증가시킴에 따라 100 mg/L의 농도보다 49%의 염 제거효율이 감소하였다. 공급액의 농도가 낮은 것은 전해질의 양의 적은 것을 의미한다. 전해질의 양이 적다는 것은 이온이 전극 표면에 흡착할 수 있는 에너지가 큰 것을 의미하며 따라서 염 제거효율이 높게 된다. 하지만, 전해질의 농도가 높을 경우 동 전하를 벌크 용액으로 배출시키고 상대 이온을 흡착시키는데 가해진 전위를 모두 사용할 수 있기 때문에 이온들을 흡착시킬 수 있는 전위가 남아있지 않게



**Figure 9.** Effect of feed concentration on salt removal efficiency under the conditions of 5 min/3 min adsorption/desorption time, 1.5 V/-0.1 V adsorption/desorption voltage, and 15 mL/min flow rate.



**Figure 10.** Salt removal efficiency corresponding to various salt types at adsorption/desorption time of 3 min each, 1.2 V/-0.1 V adsorption/desorption voltage, and 25 mL/min flow rate for feed concentration 100 mg/L.

된다. 따라서 염 제거효율은 전해질의 농도가 증가하게 되면 감소하게 되는 것으로 사료된다. 뿐만 아니라 공급액의 농도가 낮은 경우에 더 빠른 이온 고갈로 인하여 효율이 높게 나타난 것으로 사료된다. 흡착시간과 공급액의 농도 사이에 관계에 대한 이전 연구에<sup>30</sup> 따르면 100 mg/L의 낮은 농도에서는 짧은 시간 동안 배출수의 농도가 0에 가깝게 감소하고 점차 증가하는 경향을 나타내지만, 초기 농도가 높은 배출수의 최소점은 0에서 상대적으로 떨어져 있으며 그 증가량 또한 급격하게 감소된다. 따라서 이와 같은 결과로 보아 공급액 농도가 증가할수록 염 제거효율이 감소하게 되는 것으로 사료된다.

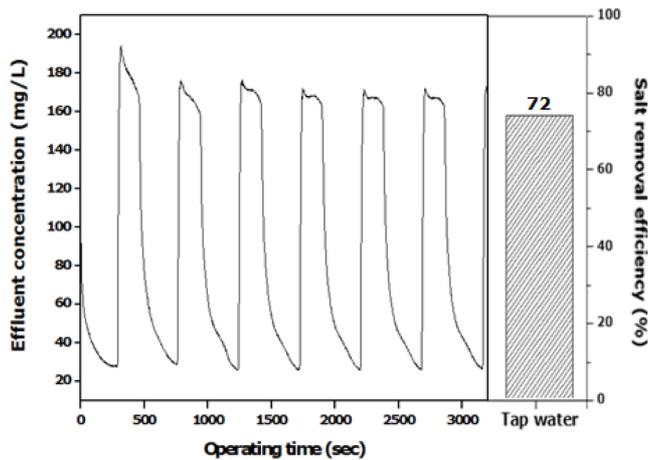
**공급액 종류에 따른 성능 비교.** 공급액의 종류에 따른 염 제거효율을 비교하고자 동일한 농도의 조건에서 1가 이온, 및 다가이온을 포함하는 NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>에 대하여 100 mg/L의 농도로 제조하여 흡/탈착 실험을 수행하였다. 실험은 유속 25 mL/min에서 진행하였으며, 흡착은 1.2 V/3분, 탈착은 -0.1 V/3분으로 고정시켜 실험하였다. 각 공급액에 대한 염 제거효율은 Figure 10과 같다.

NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> 각각 염 제거효율은 94, 72, 70, 57%를 나타내었으며 염 제거효율은 NaCl > MgCl<sub>2</sub> > CaCl<sub>2</sub> > MgSO<sub>4</sub> 순으로 높은 것을 알 수 있었다. 공급액의 종류에 따라 염 제거효율이 차이가 나게 된다. 1가 이온을 가지는 NaCl의 경우 2가 이온을 가지는 공급액보다 제거효율이 가장 우수한데, 그 이유는 해리되었을 때 Na 이온과 Cl 이온으로 해리되어 1가 이온만을 가지고 있기 때문에 염 제거효율이 가장 높은 것으로 사료된다. MgSO<sub>4</sub>와 MgCl<sub>2</sub>를 비교해보면, MgSO<sub>4</sub>와 같이 2가 이온의 경우 이온교환막 내의 작용기와 이온교환은 1:1의 비율로 작용하는 반면, MgCl<sub>2</sub>의

경우 Mg<sup>2+</sup> 이온과 Cl<sup>-</sup> 이온이 1:2의 비율로 이온교환 작용기와 결합할 수 있기 때문에 벌크용액 내에는 결합하지 못한 이온들이 존재하게 된다. 따라서 2가 이온이 해리되었을 때 벌크용액 상에서 1가 이온과의 상대적인 이온의 농도 차이 때문에 결과적으로 MgCl<sub>2</sub>가 MgSO<sub>4</sub> 보다 염 제거효율이 우수한 것으로 사료된다.

**수도수 시험.** MCDI 공정을 1가 이온보다 다가 이온이 풍부한 수도수에 적용시켜 염 제거효율을 알아보았다. 일반적으로 한국의 수도수는 날씨, 계절, 강수량 등에 영향을 받기 때문에 분기 별로 다른 수치를 나타낸다. 본 연구에서 측정된 수도수는 한국의 대전광역시의 겨울 수도수를 상대로 시험한 결과이며 Figure 11에 흡/탈착 시 배출수 농도 및 염 제거효율을 나타내었다. 본 연구에서 측정된 수질은 약 97 mg/L로서 앞서 실험한 NaCl 100 mg/L와 거의 유사한 농도를 나타낸다. 하지만, 수도수의 성분의 경우 1가 이온보다 다가 이온이 더 많이 존재하게 되며, 매우 적은 양이지만 구리, 실리콘, 불화물, 아연, 칼륨 등이 존재한다. 본 연구에서 사용한 수도수의 주요 성분 농도는 Na<sup>+</sup> 9.7, Cl<sup>-</sup> 15, Mg<sup>2+</sup> 3.3, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 11 mg/L이다.

수도수를 MCDI 공정에 적용하였을 때 염 제거효율은 72%를 나타내었다. 기존의 100 mg/L의 NaCl을 공급액으로 하였을 때 보다 더 낮은 농도인 수도수에서의 염 제거효율이 감소한 이유는 수도수에 존재하는 이온으로 설명할 수 있다. 수도수의 경우 1가 이온보다는 다가 이온이 많이 존재하게 되며 이때 경쟁적으로 1가 이온보다는 2가 이온이 정전기적 인력이 더 강하기 때문에 쉽게 끌어당겨지게 된다. 따라서 1가 이온보다는 2가 이온이 경쟁적으로 흡착되기 때문에 염 제거효율이 감소한 것으로 사료된다. 앞서 실험한 결과인 공급액



**Figure 11.** Effluent concentration and salt removal efficiency for tap water of Daejeon city, Korea under the conditions of 5 min/3 min adsorption time, 1.5 V/-0.1 V adsorption/desorption voltage, and 15 mL/min flow rate.

의 종류에 따라 염 제거효율을 비교한 결과를 보게 되면 1가 이온보다는 2가 이온의 제거율이 상대적으로 떨어지는 것을 알 수 있다. 이와 연관지어 보았을 때 수도수에서도 이온교환고분자와 동일한 작용으로 인하여 염 제거효율이 감소한 것으로 사료된다.

수도수의 경우 다양한 다가 이온이 존재하는 것에 비하여 염 제거효율이 72%로 우수하게 나타난 것으로 보아 가정에서도 막이 결합된 축전식 탈염 기술을 이용하여 수 처리에 응용하여 충분한 탈염이 가능할 것으로 사료된다.

## 결 론

화학적 안정성이 우수하며 수용성 고분자인 PVA를 이용하여 음/양이온 교환고분자를 합성하였으며 다공성 탄소전극에 코팅하여 복합탄소전극을 제조하였다. 제조한 복합 탄소전극을 이용하여 흡착전압, 시간 및 유속, 공급액 종류, 공급액 농도, 수도수 등에 대하여 MCDI 단위셀을 이용하여 염 제거효율을 알아보았다. 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

동일한 조건에서 흡착시간이 증가함에 따라 염 제거효율은 증가하였으며 흡착전압 또한 증가할수록 염 제거효율은 증가하는 경향을 나타내었다. 1.5 V의 전위로 5분 동안 흡착시키고, -0.1 V로 3분 동안 탈착시켰을 때 본 연구에서 가장 뛰어난 염 제거효율인 94%를 얻을 수 있었다.

유속이 증가함에 따라 염 제거효율은 감소하였으며, 유속의 증가는 처리용량이 증가한다는 장점이 있지만 염 제거효율은 감소하는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 사용된 PVA 복합탄소전극에 대하여 유속 15 mL/min이 가장 적합하였다.

공급액의 농도가 100에서 500 mg/L로 증가함에 따라 염 제거효율은 94%에서 43%로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 전해질의 농도가 낮으면 인가해준 전위는 이온을 흡착시키는데 사용하게 되지만, 전해질의 농도가 높으면 인가해준 전위가 동 이온은 벌크 용액으로 이동시키고, 상대이온은 흡착시키는데 사용할 수 있기 때문에 이온을 흡착시키지 못하게 된다. 따라서 염 제거효율이 감소하게 되는 것으로 사료된다.

공급액의 염 종류를 달리하였을 때  $\text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{MgSO}_4$  순서로 염 제거효율이 우수한 것을 알 수 있었으며, 이는 1가 이온보다는 2가 이온이 경쟁적으로 흡착할 수 있기 때문에 나타난 결과로 사료된다.

1가 이온보다 다가 이온이 많이 존재하는 수도수의 경우 72%의 높은 염 제거효율을 나타낸 것으로 보아, 가정에서도 MCDI를 이용하여 충분한 탈염이 가능할 것으로 판단된다.

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

## 참 고 문 헌

1. P. H. Wolf, S. Siverns, and S. Monti, *Desalination*, **182**, 293 (2005).
2. K. P. Lee, T. C. Arnot, and D. Mattia, *J. Memb. Sci.*, **370**, 1 (2011).
3. A. D. Khawaji, I. K. Kutubkhanah, and J.-M. Wie, *Desalination*, **221**, 47 (2008).
4. Y. Oren, *Desalination*, **228**, 10 (2008).
5. T. J. Welgemoed and C. F. Schutte, *Desalination*, **183**, 327 (2005).
6. S. Porada, R. Zhao, A. Van der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, *Prog. Mater. Sci.*, **58**, 1388 (2013).
7. M. A. Anderson, A. L. Cudero, and J. Palma, *Electrochim. Acta*, **55**, 3845 (2010).
8. S. Porada, L. Weinstein, R. Dash, A. Van der Wal, M. Bryjak, Y. Gogotsi, and P. M. Biesheuvel, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 1194 (2012).
9. H.-J. Oh, J.-H. Lee, H.-J. Ahn, Y. S. Jeong, Y.-J. Kim, and C.-S. Chi, *Thin Solid Films*, **515**, 220 (2006).
10. Y.-J. Kim and J.-H. Choi, *Water Res.*, **46**, 6033 (2012).
11. J. S. Kim and J. W. Rhim, *Membr. Water Treatm.*, **7**, 39 (2016).
12. R. A. Rica, D. Brogioli, R. Ziano, D. Salerno, and F. Mantegazza, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 16934 (2012).
13. J.-B. Lee, K.-K. Park, H.-M. Eum, and C.-W. Lee, *Desalination*, **196**, 125 (2006).
14. J.-Y. Lee, S.-J. Seo, S.-H. Yun, and S.-H. Moon, *Water Res.*, **45**, 5375 (2011).
15. J. S. Kim, Y. S. Jeon, and J. W. Rhim, *Sep. Purif. Technol.*, **157**, 45 (2016).
16. K. Y. Kim and J. W. Rhim, *Membr. J.*, **26**, 62 (2016).
17. J.-H. Lee and J.-H. Choi, *J. Membr. Sci.*, **409**, 251 (2012).

18. P. Liang, L. Yuan, X. Yang, S. Zhou, and X. Huang, *Water Res.*, **47**, 2523 (2013).
19. J.-H. Ryu, T.-J. Kim, T.-Y. Lee, and I.-B. Lee, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **41**, 506 (2010).
20. C. Wang, H. Song, Q. Zhang, B. Wang, and A. Li, *Desalination*, **365**, 407 (2015).
21. J. H. Choi, Y. J. Kim, and J. H. Lee, Korean Patent 008994 (2012).
22. T. Xu, *J. Membr. Sci.*, **263**, 1 (2005).
23. Y. S. Jeon and J. W. Rhim, *Polym. Korea*, **40**, 147 (2016).
24. Y. S. Jeon, K. Y. Kim, and J. W. Rhim, *Membr. J.*, **25**, 144 (2015).
25. M.-S. Shin, Y.-J. Byun, Y.-W. Choi, M.-S. Kang, and J.-S. Park, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 16556 (2014).
26. G.-M. Liao, C.-C. Yang, C. C. Hu, Y. L. Pai, and S. J. Lue, *J. Membr. Sci.*, **485**, 17 (2015).
27. Y. Xiong, J. Fang, Q. H. Zeng, and Q. L. Liu, *J. Membr. Sci.*, **311**, 319 (2008).
28. Y.-J. Kim and J.-H. Choi, *Sep. Purif. Technol.*, **71**, 70 (2010).
29. N.-S. Kwak, J. S. Koo, T. S. Hwang, and E. M. Choi, *Desalination*, **282**, 138 (2012).
30. J. S. Kim, C. S. Kim, H. S. Shin, and J. W. Rhim, *Macromol. Res.*, **23**, 360 (2015).