Polymer(Korea), Vol. 41, No. 5, pp. 850-859 (2017)
https://doi.org/10.7317/pk.2017.41.5.850

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

처리 용량 증대를 위한 새로운 형태의 막 축전식 탈염 셀의 설계 및 이의 성능 연구

신도형 · 임지원†

한남대학교 화공신소재공학과

(2017년 3월 28일 접수, 2017년 4월 19일 수정, 2017년 5월 8일 채택)

Design of Newly Shaped Membrane Capacitive Deionization (MCDI) Cell to Enhance the Treatment Capacity and Its Performance Study

Do Hyoung Shin and Ji Won Rhim†

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

(Received March 28, 2017; Revised April 19, 2017; Accepted May 8, 2017)

초록: 본 연구에서는 합성된 이온교환고분자를 이용하여 상업화된 탄소전극 위에 코팅하여 복합탄소전극을 제조하였다. 원액에 대한 전극의 유효접촉면적을 늘려 탈염효율을 증대시키기 위해 가로로 긴 육각형 형태를 갖는 셀을 설계하고, 이를 토대로 전산유체역학을 통한 유동해석을 실시하여 사각지대의 유무를 관찰하였다. 제조한 복합탄소전극을 사용한 막 결합형 축전식 탈염공정을 이용한 결과, 대표적으로 100 mg/L NaCl 수용액을 공급액으로 사용하였을 때, 유속 45 mL/min에서 탈염효율 100%의 결과를 얻었으며, 300 mg/L NaCl 수용액을 사용하였을 때, 흡착전압 1.2 V, 흡착시간 7분, 탈착전압 -0.1 V, 탈착시간 3분의 조건에서 탈염효율이 99%로 측정되었다.

Abstract: In this study, the composite carbon electrodes were prepared using the synthesized ion exchange polymers coated onto the commercialized carbon electrodes. To improve the salt removal efficiencies by the enhancement of the effective contact areas of the electrodes for the feed solutions, the longer horizontal axes out of the hexagon were designed and then the fluid dynamics were carried out to observe the existence of the dead zones through the computational fluid dynamics. When the membrane capacitive deionization process equipped with the manufactured composite carbon electrodes was tested at the feed flow rate, 45 mL/min for the 100 mg/L NaCl, the salt removal efficiency of 100% was typically obtained. And for 300 mg/L NaCl as the feed solution, the removal efficiency 99% was measured at the adsorption voltage 1.2 V for the time 7 min and the desorption voltage -0.1 V for the time 3 min.

Keywords: membrane capacitive deionization (MCDI), salt removal efficiency, sulfonated poly(ether ether ketone), aminated polysulfone, cell design, hexagon cell, computational fluid dynamics.

서 론

해수담수화란 물에서 염을 제거하는 것으로, 바닷물에 녹아있는 염분을 제거하여 담수를 얻는 것을 말하며, 안정된 수자원 확보를 위해 바닷물을 이용하려는 연구가 많이 진행되고 있다.[1-9] 1960년대, 처음 도입된 축전식 탈염기술(capacitive deionization, CDI)은 전기 흡착기술로 정전기력에 의한 이온흡착을 원리로 하는 기술이다. 전극에 전위를 가해주면 전극계면에 전기이중층이 형성되고, 이곳에서 이루어지는 흡착, 탈착으로 인해 이온성 물질을 제거할 수 있다. 다른 기술에 비해 에너지비가 높기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만, 탈착하는 과정에서 흡착된 이온들이 다 탈착되지 못하여 잔류하게 되어 탈염효율을 감소시킨다는 단점을 갖고 있다.[10-14] 이러한 문제를 해결하기 위해 기존의 CDI 공정에 이온선택성을 갖는 이온 교환막을 도입한 방법인 막 결합형 축전식 탈염기술(membrane capacitive deionization, MCDI)이 등장하였다.

기존 CDI 공정의 문제점으로 거론되는 전극이 직접적으로 외부 전해질과 닿아 전극 표면에 이물질로 인한 오염을 방지할 수 있는 MCDI 공정은 이온 교환막의 특징인 선택적으로 이온을 흡착한다는 장점으로 인해 전극계면에 이온이 잔류하는 것을 막아 전극의 탈염효율을 향상시킬 수 있다는 장점을 갖고 있다. 하지만, 전극과 이온 교환막을 결합하는 과정에서 생기는 전극과 막 사이의 저항과 이온 교환막의 소재개발의

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jwrhim@gmail.com
©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

어려움을 해결해야 하는 숙제를 갖고 있는 실정이다.[15-23] 이온 교환막을 이용한 기술은 전기 탈이온, 전기투석, 축전식 탈염 기술, 확산투석, chlor-alkali 전해, 물 전해에 의한 산/수소 생산, 물 분해 전기투석을 통한 염으로부터의 산/염기 생산, 기체 분리, 연료전지, 차아염소산 생산 등 많은 분야에서 적용, 활용되고 있으며, 향후 미래 성장 동력이 될 것으로 전망된다. 이온 교환막은 크게 양이온 교환막, 음이온 교환막, 바이폴라막으로 대별되며, 수용액 내 이온의 가역적 교환으로 양, 음이온을 선택적으로 분리할 수 있다. 관능기에 따라 음이온 교환막, 양이온 교환막으로 나뉘며, 양이온 교환막은 막 내의 극성그룹에 의해 결정되고, $-SO^{3-}$, $-COO^{-}$, $-OH^{-}$, $-PO_3^{2-}$기와 같은 산성기를 관능기로 지니고 있다. 음이온 교환막은 $-PR^{3+}$, $-NRH^{+}$, $-NH^{3+}$, $-NRH_2H^{+}$, $-NR^{3+}$ 등을 관능기를 가지고 있으며, 이온 교환막을 이용한 공정은 다른 화학 공정과 다르게 생태적 안정성과 낮은 에너지 소비 등의 특징을 가져 청정 기술로 알려져 있다.[24,25]

이러한 장점으로 인해 MCDI 공정을 이용한 탈염기술이 많이 연구가 되고 있는데, Choi는[26] 불균질 이온교환막을 사용하여 NaCl 수용액에 적용한 결과, 기존 균질 막을 이용한 셀의 탈염량의 90% 수준을 나타내는 결과를 얻었으며, Kim의[27] 경우, CDI 공정과 MCDI 공정의 탈염효율을 비교한 연구를 진행한 결과, MCDI 공정의 우수성을 입증하였으며, 100 mg/L의 NaCl 수용액을 대상으로 탈염효율 100%의 결과를 얻었다.

본 연구에서는 기존 CDI 공정의 문제점을 극복하는 MCDI 공정에 적용하기 위해 이온 교환 고분자를 제조하여 전극표면에 직접 캐스팅하는 방식으로 전극을 제조하였으며, 탈염효율 및 처리용량을 늘리기 위해 셀의 유효면적을 증가시켜 실험을 진행하였다. 주사전자현미경을 통하여 제조한 전극의 표면 및 단면을 관찰하였으며, NaCl 용액을 공급액으로 하여 흡/탈착 시 인가전압, 흡/탈착시간, 공급액의 유속, 공급액의 농도 등을 변화시켜 이에 따른 탈염효율을 관찰 및 비교하고자 하였다.

실 험

실험재료. 본 연구에서의 음이온 교환 고분자 합성을 위해 사용된 고분자 polysulfone(Psf, Udel® P-3500)은 Solvay Plastics에서 구매하여 사용하였으며, 촉매제로 사용된 tin(II) chloride($SnCl_2$), 용매로 사용된 1,2-dichloroethane(DCE), dimethyl acetamide(DMAc), 세척을 위해 사용된 methanol은 모두 Junsei(Japan)에서 구입하였다. 클로로메틸화제인 chloromether ethyl ether(CMEE)는 TCI의 제품을, 아민화제인 trimethylamine(TMA)는 Junsei(Japan)의 제품을 사용하였다. 양이온 교환 고분자 합성을 하기 위해 polyether ether ketone (PEEK, 450PF)을 Victrex®에서 구입하였으며, sulfuric acid는 Samchun(Korea)의 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 다공성 탄소 전극은 Pureechem Co.(Korea), 공급액 제조를 위한 sodium chloride(NaCl)은 Samchun(Korea)의 제품을 사용하였으며 초순수는 Younglin Pure Water System(Korea)기기로 직접 생산하여 사용하였으며, 실험에 사용된 시약과 용매는 모두 정제 없이 사용하였다.

음이온 교환 고분자 합성. 음이온 교환 고분자인 aminated polysulfone(APSf)을 제조할 때, 두 단계의 반응이 이루어지는데, $SnCl_2$를 촉매제로 하는 CMEE를 이용한 chloromethylation 반응이며, 두 번째는 TMA를 사용한 amination 반응이다. PSf를 용매인 DCE에 녹인 뒤, 촉매제 하에서 CMEE를 이용하여 chloromethylation 반응을 4시간 동안 40 °C에서 천천히 반응시키고, 용액을 methanol에 넣고 수 차례 세척하여 반응을 종결시킨 뒤, 60 °C 오븐에서 하루정도 건조시킨다. Chloromethylation된 PSf는 DMAc에 8 wt%로 녹여 용해된 용액에 TMA를 넣고, 상온에서 12시간 교반하여 음이온 교환 고분자 용액을 제조하였다.

양이온 교환 고분자 합성. 양이온 교환막인 sulfonated polyether ether ketone(SPEEK)을 제조하기 위해 PEEK 고분자를 진공오븐에서 하루 이상 건조시키고 이어서 35 °C의

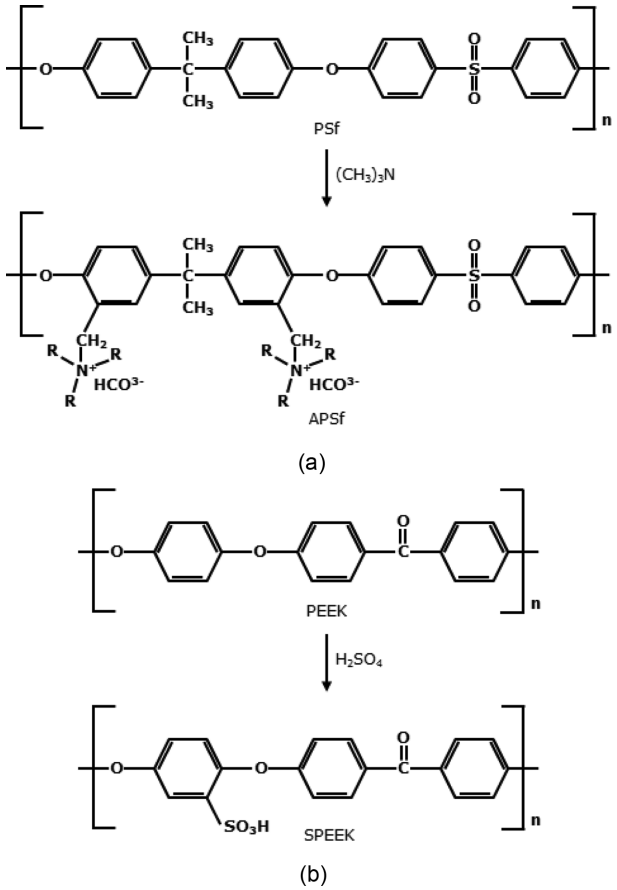


Figure 1. Reaction scheme for the preparation of (a) APSf; (b) SPEEK.

water bath 안의 플라스크에서 건조된 고분자를 황산에 천천히 떨어뜨려 반응시킨다. 그 후 40시간 동안 격렬히 교반하여 반응시킨다. 이 후에 초순수 얼음을 포함하는 초순수에 담가 고분자의 반응을 종결시킨 뒤, 반응이 다 된 SPEEK를 초순수에 부어 고화시킨다. 고화된 고분자는 증류수로 세척수의 pH가 중성이 될 때까지 세척을 반복한다. 세척이 완료된 SPEEK 고분자는 130 ºC 진공오븐에서 건조시킨다. 건조된 SPEEK를 이용하여 NMP 11 wt%로 양이온 교환 고분자 용액을 제조한 뒤 사용하였다. Figure 1은 음이온 교환 고분자인 APSf와 양이온 교환 고분자인 SPEEK의 반응을 나타낸 것이다.

이온교환용량.[28] 이온교환용량(ion exchange capacity, IEC)은 막 내부에 존재하는 작용기의 양을 나타내는 지표로 NaOH 또는 HCl 용액으로 적정함으로써 측정할 수 있다. 음이온 교환막에 대한 이온교환용량은 식 (1)에 의해 계산되며, 주의할 점은 대부분의 음이온 교환막이 높은 pH 조건에서의 화학적 내성이 부족하기 때문에 강염기성 용액을 사용하면 안 된다는 점이다. 식 (1)에서의 V_{AgNO_3}는 $AgNO_3$의 부피(mL), C_{AgNO_3}는 $AgNO_3$의 농도(M), m_{dry}는 건조된 음이온 교환막의 무게(g)이다.

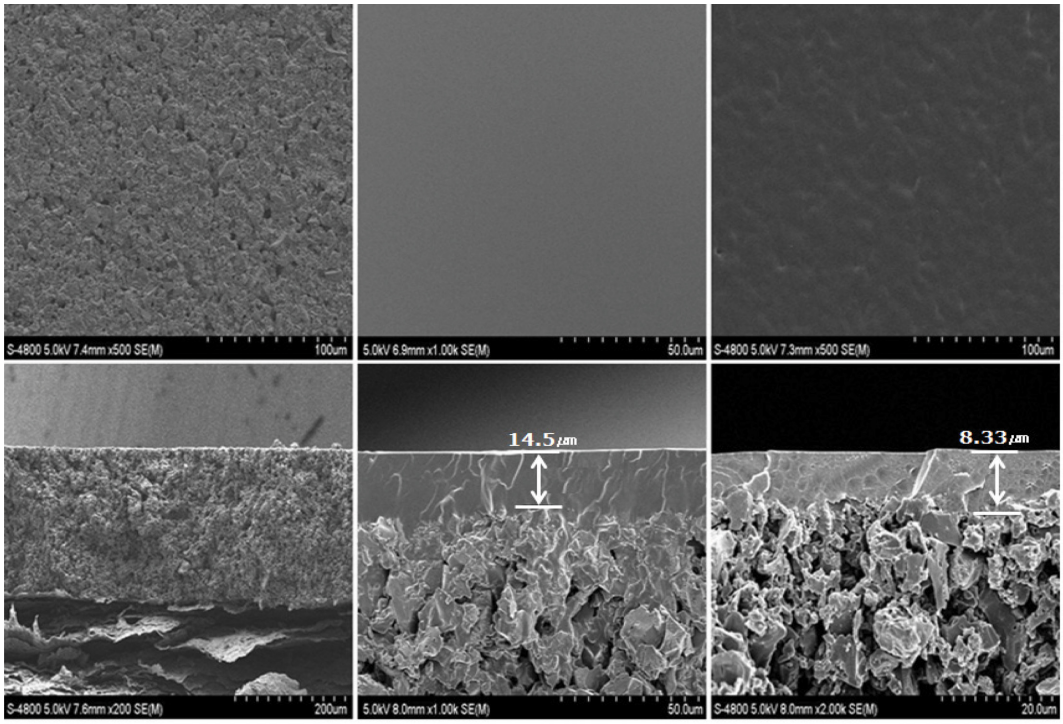
$$X\left[\frac{meq}{g}\right]=\frac{V_{AgNO_3}\times C_{AgNO_3}}{m_{dry}} \quad (1)$$

양이온 교환막에 대한 이온교환용량 역시 같은 과정을 거쳐 측정되며, 계산과정은 식 (2)와 같다. 이 때의 V_{NaOH}는 NaOH의 부피(mL), C_{NaOH}는 NaOH의 농도(M), m_{dry}는 건조된 양이온 교환막의 무게(g)이다.

$$X\left[\frac{meq}{g}\right]=\frac{V_{NaOH}\times C_{NaOH}}{m_{dry}} \quad (2)$$

전극제조. 합성된 후 용액화 과정을 거친 음이온 교환 고분자 APSf와 양이온 교환 고분자 SPEEK을 각각 캐스팅나이프를 사용하여 탄소전극 위에 직접 코팅하였다. 그 후, 80 ºC 진공오븐에서 건조하였으며, 제조된 복합탄소전극은 모두 상온의 증류수에 보관한 뒤, 실험에 사용하였다. 이러한 과정을 통해 제조된 복합탄소전극 위에 코팅된 이온 교환 고분자의 코팅 유무와 코팅층의 두께를 확인하기 위해서 SEM 분석을 진행하였다. Figure 2는 코팅을 하지 않은 다공성 탄소전극의 표면 및 단면과, APSf와 SPEEK를 각각 코팅한 후의 전극의 표면 및 단면이며, 전극의 표면이 빈틈없이 코팅이 되었음을 알 수 있었다. 코팅층의 두께는 APSf의 경우 8.33 μm, SPEEK의 경우 14.5 μm로 측정되었다.

주사전자현미경. 코팅을 하지 않은 다공성 탄소전극의 특성파악과 이 위에 이온 교환 고분자를 표면에 캐스팅하여 제조한 복합탄소전극의 코팅여부를 알아보기 위해 SEM(주사



(a) (b) (c)

Figure 2. SEM images of surfaces (top) and cross-sections (bottom) of (a) carbon electrode; (b) electrode coated with SPEEK; (c) electrode coated with APSf.

전자현미경, scanning electron microscope, S-4800, Hitachi, Japan)기기를 이용하였다. 시료는 액체질소에 담가 일정하게 자른 뒤 진공오븐에서 수분을 완전히 제거한 뒤, 백금으로 코팅하여 표면과 단면에 대해 측정하였다.

셀 디자인 및 전산유체역학. 기존에 가장 일반적으로 사용하는 100 cm^2의 유효면적을 가진 사각형 셀과 비교하여 유효면적을 늘리고, 이를 통해 탈염효율 증대를 목표로 하기 위하여 새로운 MCDI 셀을 다자인하였다. 기존의 사각형 셀과 동일한 100 cm^2의 유효면적을 갖는 육각형을 연달아 가로로 연결한 뒤, 전체적인 구조가 가로로 긴 육각형 형태를 띠는 셀을 설계 및 제작하였다. 유효면적은 약 233 cm^2를 가지며 전극과 전극 사이의 유로에는 두께가 약 100 μm인 mesh 구조의 spacer를 전극 사이에 대어 전극과 전극의 접촉을 방지하였고, 가장 외부에는 plexiglass로 단위 셀을 구성, 유입수와 유출수 라인의 연결이 용이하게 하였다. 유입수는 육각형의 양쪽에서 들어가고 유출수는 육각형의 정 가운데로 나오는 구조이며, 셀 내부에 사용한 전극의 상세한 수치와 셀의 구조는 Figure 3과 같다.

또한 새로이 설계한 육각형 셀 디자인에 대한 전산유체역학을 통해 흐름을 살펴보았다. 사용된 프로그램은 ANSYS CFX(ver. 15.07)이며 k-epsilon(k-ε) 난류모델을 도입하여 실험을 수행하였다. 그 외 실험조건으로는 mesh에 대하여 element를 100만개 기준으로 수행하였고 skewness를 확인하여 0.9 이하의 조건에서 계산을 수행하였다. 완전발달유동이 아닌 경우에는 점성에 의해 경계층이 발생하게 되는데 이러한 이유로 내부유동장의 벽면에는 wall condition(비침투조건)을 설정하였다. 오차허용범위인 residual target은 0.00001로 하고 inlet은 유량설정에 따라 달리하였으며 outlet은 대기압 조건으로 설정하여 분석을 수행하였다. 15, 25, 35, 45, 55 mL/min 유속조건에서 분석을 수행하였다. 또한 유속별로 셀 내부에 가해지는 압력, 각 지점에서의 용액의 유동, 각 유로마다 사각지대의 유무 및 범위를 분석하였다.

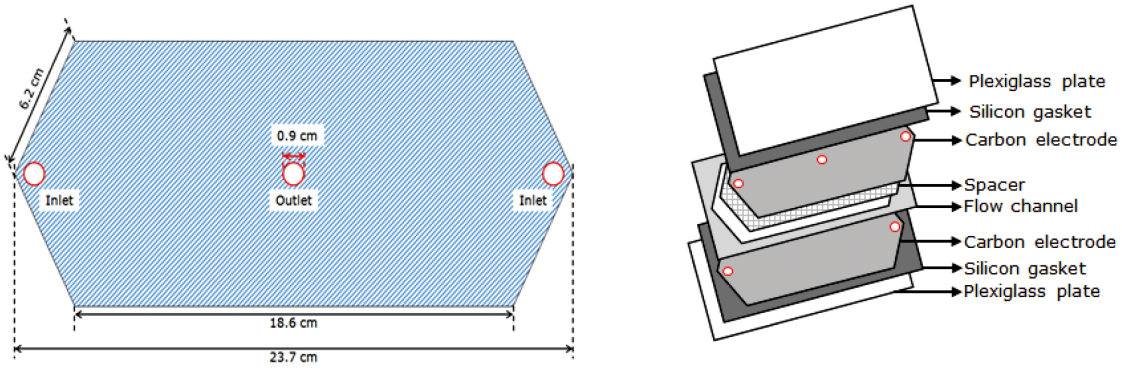
MCDI 실험. 실험에 사용된 연동펌프는 master flex의 model 7519-05을 사용하여 일정한 유량으로 셀에 유입수를 공급하였고, potentiostat(WonATech Co. WPG 100)을 이용하여 셀에 전위를 인가해주었다. 셀 가운데에 위치하고 있는 유출구는 TDS conductivity meter(iSTEK, EC-470L)와 연결하여 실시간으로 측정되게 하였다. 배출수로 나온 TDS의 결과값으로 탈염효율을 구할 수 있으며, 식 (3)과 같다.

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{C_{\text{eff}}}{C_0}\right) \times 100 \tag{3}$$

여기에서, C_{eff}는 안정화 이후의 배출된 용액의 최저 농도를 말하며, C_0는 공급수의 초기농도를 나타낸다. NaCl을 사용하여 100~300 mg/L 농도의 공급수로 흡착전압, 흡착시간, 탈착전압, 탈착시간, 유속을 달리하여 측정하였으며, 사용된 두 가지 양이온 교환 고분자에 따른 각각의 탈염효율에 대해 비교하였다.

결과 및 토론

이온교환용량. 실험에 사용하기 위해 이온 교환 고분자를 합성한 뒤, 이들의 이온교환용량을 비교하였다. 우선 실험에 사용한 음이온 교환 고분자인 APSf의 합성 시, 아민화제로 사용한 TMA의 함량을 달리하여 합성한 뒤, 이들의 이온교환용량을 비교하였다. TMA와 PSf 고분자 대비 몰 비로 1:1, 2:1, 3:1을 제조 한 뒤 이온교환용량을 측정하였다. 아민기의 함량이 높을수록 이온교환용량이 높아지는 경향을 볼 수 있는데 1:1, 2:1, 3:1일 때, 이온교환용량은 각각 1.0, 1,4, 2.0 meq/g의 값을 가졌다. 이온교환용량은 3:1의 비율일 때 가장 높았지만, 막의 안정성이 좋지 않다고 판단되어 2:1 APSf 음이온 교환 고분자를 코팅하여 사용하였다. 또한 합성된 양이온 교환 고분자 SPEEK의 이온교환용량을 측정한 결과, 2.2 meq/g으로 측정되었다.



(a) (b)

Figure 3. Schematic diagram of (a) electrode; (b) cell configuration used in this experiment.

전산유체역학을 통한 유동해석. 전산유체역학 계산을 통한 셀 내부에 있어서 유동해석은 내부압력, 속도벡터 그리고 유선 등의 세 가지로 분석을 진행하였다. 내부압력은 셀 내부에서 유체가 흐를 때 압력분포를 말해 주는 것으로서 어느 부분에서 압력이 증대되어 유체 흐름이 정지하는 현상이 일어나는지를 알려주며, 속도벡터는 유체흐름의 방향과 크기를 나타내 주고 또한 국지적으로 와류 형성 유무와 속도벡터가 나타나지 않는 사각지역의 유무 등을 관찰할 수 있다. 또한 유선은 셀 내부에서 유체가 어떤 식으로 흘러가는 모양을 알려주기 때문에 이 세 인자의 관찰은 중요하다 할 수 있다. 기존에 가장 일반적으로 쓰이는 정사각형 구조의 셀에 대한 전산유체역학을 통한 유동해석의 결과를 대조군으로 하여 디자인한 셀과 해석 결과를 비교하였다. 정사각형 형태의 셀을 대조군으로 하였으며, Figure 4는 대조군인 정사각형 구조의 유동해석의 대표적인 결과인 35 mL/min에서의 (a) 내부압력, (b) 속도벡터, (c) 유선을 나타낸 것이다. 셀 내부의 유로두께는 1 mm이며, 유속 35 mL/min에서의 속도벡터의 결과를 보면 사각형 셀의 유입구가 있는 곳이 아닌 두 곳에서 사각지역발생, 이에 해당하는 부분에서 흐름이 원활하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 유선에 대한 결과로는 속도벡터의 결과에서 확인한 것과 같이 유선이 연결되지 않아 확실히 흐름이 없다는 것을 확인할 수 있었으며, 유속이 증가하면 사각지역이 감소하지만 이는 내부압력이 증가함에 따른 결과로 볼 수 있었다.[29]

디자인한 새로운 형태의 육각형 셀에 대해서 전산유체역학을 통한 유동해석을 실시하였다. 구체적으로 전극의 유효면

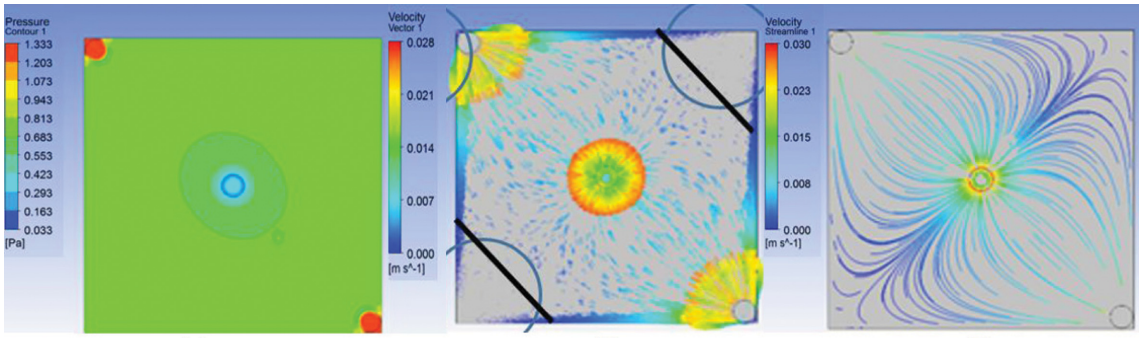


Figure 4. (a) Internal pressure; (b) velocity vector; (c) streaming line of a foursquare flow channel (Adapted from Ref. [29]).

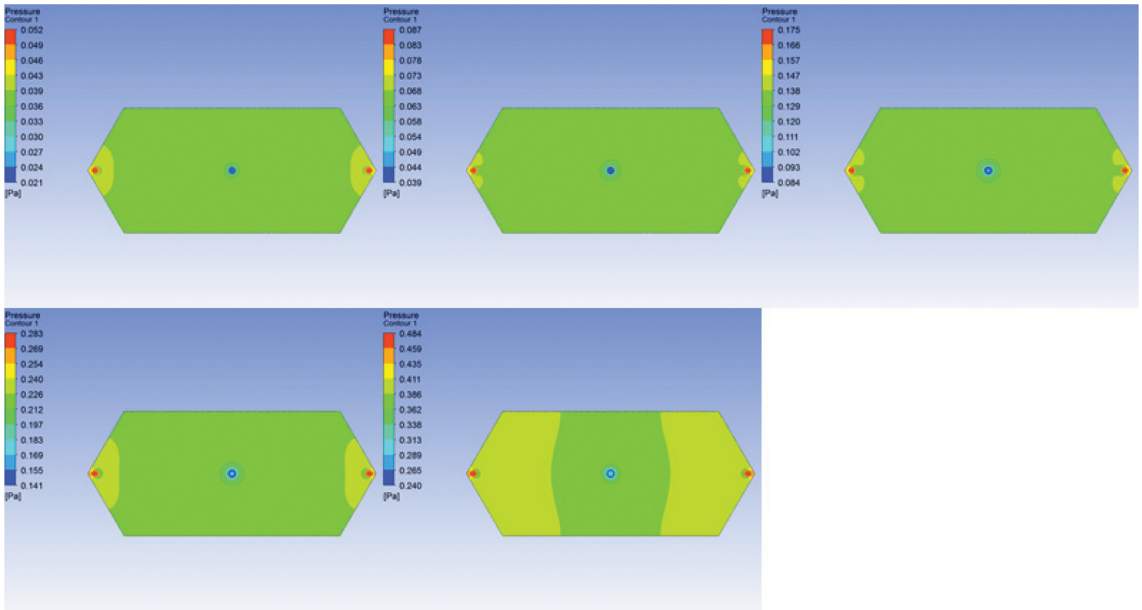


Figure 5. Internal pressure of a newly designed hexagonal flow channel at the flow rate range of 15 to 55 mL/min.

적은 약 233 cm^2으로, 양끝과 정 중앙에 0.9 cm의 유입, 유출구가 위치하고 있다. 전극과 전극 사이는 1 mm로 고정, 10 단위로 15, 25, 35, 45, 55 mL/min의 유속에서 유동해석을 실시하였으며, 이에 따른 내부의 압력과 속도벡터, 유선을 알아보았다.

Figure 5는 15~55 mL/min에 대한 내부압력의 결과이다. 비교적 낮은 유속인 15, 25, 35 mL/min에서는 내부압력의 차이가 크지 않지만 45, 55 mL/min의 결과, 셀 내부의 압력을 나타내는 색 분포의 차이를 나타내는 범위가 넓어지는 것으로 보아 내부압력의 차이가 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 기존의 정사각형 셀에 비해서는 정 가운데 위치하는 유출구 주변 지역의 압력분포 차이가 크지 않다는 것을 알 수 있었다.

Figure 6은 15~55 mL/min에 대한 속도벡터의 결과이다. 정

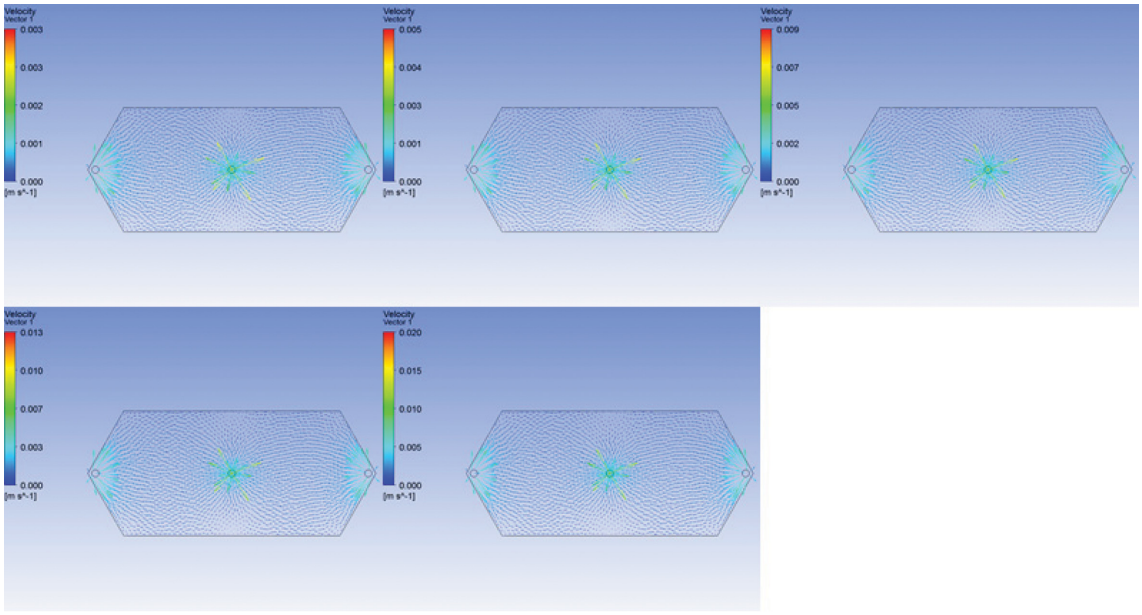


Figure 6. Velocity vector of a newly designed hexagonal flow channel at the flow rate range of 15 to 55 mL/min.

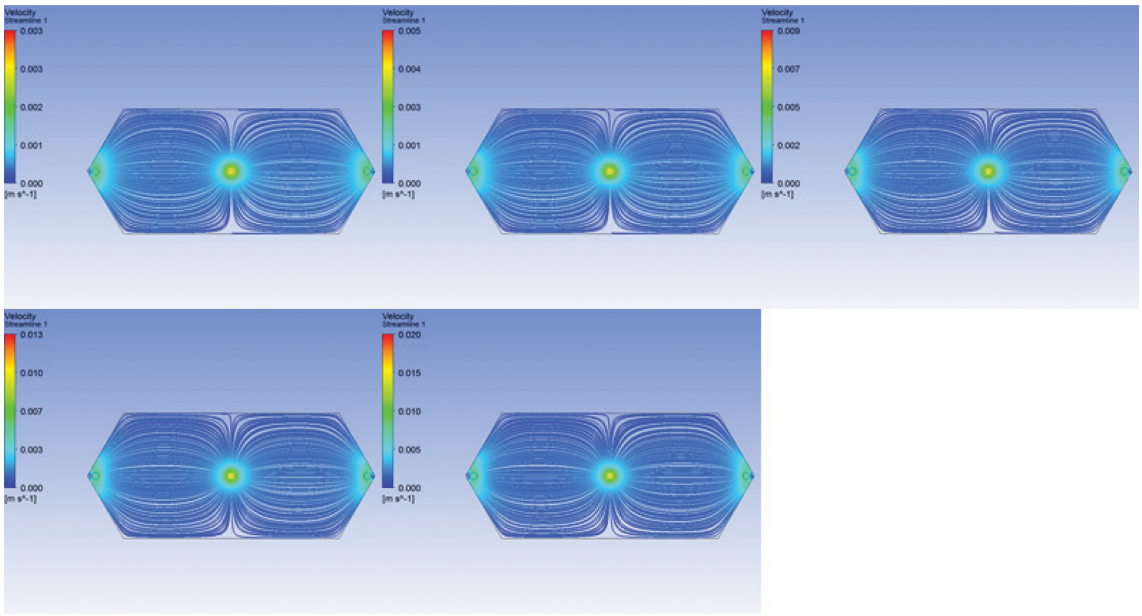


Figure 7. Streaming line of a newly designed hexagonal flow channel at the flow rate range of 15 to 55 mL/min.

사각형 셀의 속도벡터를 나타내는 Figure 4(b)에서는 속도벡터가 연결되지 않고 사각지역을 발생하는 문제를 확인할 수 있었지만, 새로이 디자인한 육각형 형태의 셀 내부에서는 사각지역을 거의 발견할 수 없었다. 유속을 달리하여 관찰을 해보았지만 낮은 유속부터 높은 유속까지 모두 원활한 흐름을 확인할 수 있었다.

Figure 7은 15~55 mL/min에 대한 유선의 결과이다. Figure 4(c)에서 확인했던 사각지역에서의 유선의 끊김이 상당히 개선된 것을 확인할 수 있었으며, 이는 곧 사각지역의 감소를 의미한다. 또한 유속이 증가할수록 유출구 위, 아래의 사각지역의 영역도 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

유동해석을 통한 셀 내부의 압력분포, 속도벡터, 유선의 모습을 각 유속에 따라 확인한 결과, 대조군으로 설정한 전극면적 100 cm^2의 정사각형 셀과 비교하여, 정사각형 셀에서 확인한 사각지역을 개선하여 셀 내부의 모든 면을 고르게 쓰며, 셀 내부에서 부하가 걸리지 않는 것으로 보아, 디자인한 새로운 육각형 형태의 MCDI 셀이 실험에 적용할 수 있는 구조라고 판단되어 새로운 가로로 긴 육각형 형태의 셀을 제작, 이를 이용하여 실험을 진행하였다.

MCDI 실험을 통한 탈염효율 비교. 100 mg/L의 NaCl 수용액을 공급액으로 한 CDI 공정의 탈염효율은 조건에 따라 23~44%라고 알려져 있다.[18] 이 결과 역시 기존 사각형 형태의 셀을 사용한 결과이며, 탈염효율을 증대시키기 위해 양이온 교환 고분자 SPEEK와 음이온 교환 고분자인 APSf를 전극 위에 직접 캐스팅하는 방식으로 전극을 제조한 뒤, MCDI 실험을 진행하였다.

우선, 흡착전압에 따른 탈염효율을 비교해 보았다. Figure 8은 흡착전압에 따른 탈염효율을 나타낸 것이다. 흡착전압을 0.5, 1, 1.2 V로 하고, 흡착시간을 3분, 탈착전압을 -0.1 V, 탈착시간을 1분으로 농도 100 mg/L의 NaCl 수용액을 공급수로 15 mL/min의 유속으로 공급하며 실험을 진행한 결과, 흡착전압이 0.5, 1, 1.2 V일 때, 탈염효율이 각각 57.6, 98, 100%로 측정되었다. 0.5 V일 때, 안정화 후의 배출수의 농도가 최소 42.4 mg/L까지 떨어졌으며, 최고 194 mg/L까지 측정되었다. 흡착전압이 1 V일 때는 배출수의 농도가 2 mg/L까지 떨어졌으며, 흡착전압이 1 V일 때에 비해 이온들의 흡착이 많이 일어났기 때문에 탈착 시, 배출수의 농도가 382 mg/L까지 오르는 모습을 볼 수 있었다. 1.2 V에서는 배출수의 최저 농도가 0 mg/L로 측정되어 탈염효율 100%라는 결과를 얻어 낼 수 있었다. 0.5 V에서 특히 낮은 탈염효율을 보이는 이유는 인가전압이 너무 낮아 충분히 복합탄소전극 표면으로 수용액 내 이온들이 흡착하지 못하여 나타나는 결과이다. 이러한 결과를 바탕으로 흡착전압을 1.2 V로 고정한 뒤, 다음 실험들을 진행하였다.

Figure 9는 흡착시간에 따른 탈염효율을 나타낸 것이다. 유속 15 mL/min, 농도 100 mg/L의 NaCl 수용액을 공급수로 하여 흡착전압 1.2 V, 탈착전압 -0.1 V, 탈착시간을 1분으로 고정하고, 흡착시간 2 , 2.5, 3분 일 때, 탈염효율은 각각 81.4, 85.7, 100%로 측정되었다. 흡착전압이 1.2 V일 때, 흡착시간을 줄여 에너지 효율을 높이고자 했으나 흡착시간이 줄어듦에 따라 탈염효율이 줄어들었기 때문에 흡착시간이 3분 일 때가 최적이라고 판단되어, 이를 고정하고 다음 실험을 진행하였다.

Figure 10은 100 mg/L NaCl 공급수의 유속에 따른 탈염효율에 비교를 한 것이다. 15, 25, 35, 45, 55, 65 mL/min에 대하여 흡착전압 1.2 V, 흡착시간 3분, 탈착전압 -0.1 V, 흡착시간 1분의 조건하에서 실험을 진행하였다. 유속조건 15, 25,

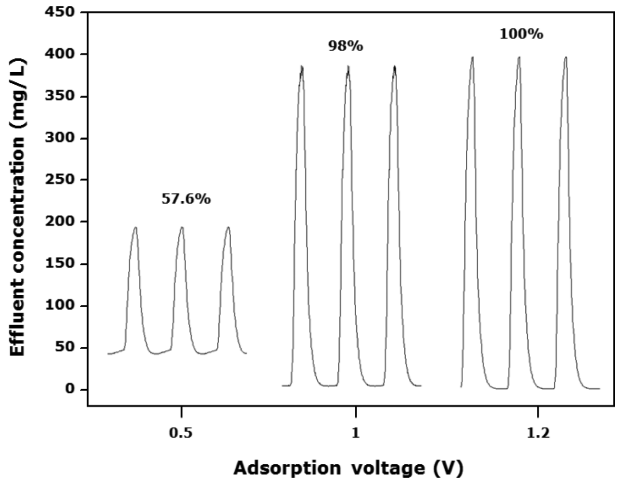


Figure 8. Salt removal efficiency against the various adsorption voltages at the flow rate of 15 mL/min, desorption voltage/time of -0.1 V/1 min and adsorption time of 3 min for 100 mg/L NaCl solution.

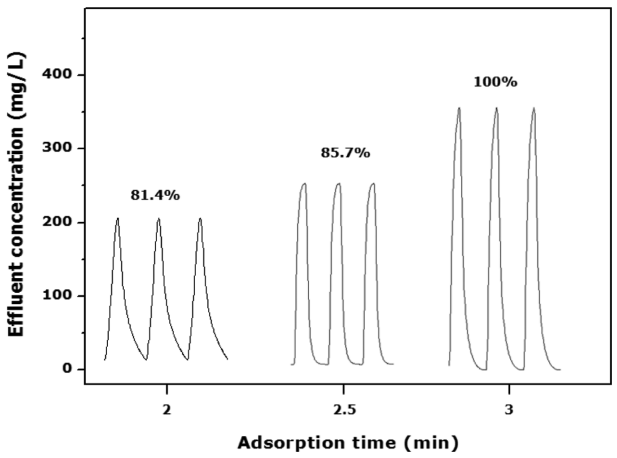


Figure 9. Salt removal efficiency according to the various adsorption time at the flow rate of 15 mL/min, adsorption voltage of 1.2 V and desorption voltage/time -0.1 V/1 min for 100 mg/L NaCl solution.

35, 45, 55, 65 mL/min에서의 탈염효율은 각각 100, 100, 100, 100, 90.8, 88.8%로 측정되었는데 이는, 유속이 빠를수록 이온을 포함하고 있는 공급수가 전극 사이의 유로 내에 체류하는 시간이 짧아져 충분히 전극표면에 흡착하지 못하기 때문이다. 유속조건 45 mL/min까지 충분한 탈염효율을 보이는 것으로 보아 유속조건을 45 mL/min으로 고정하고 다음 실험을 진행하였다.

Figure 11은 탈착전압의 변화를 주어 탈염효율을 비교한 것이다. 공급수의 유속을 45 mL/min으로 고정하고 탈착전압을 0에서 -2 V까지 바꾸며 실험을 하였다. 흡착전압을 1.2 V, 흡착시간을 3분, 탈착시간을 1분으로 고정하여 공급수 100 mg/L NaCl 수용액을 사용한 결과, 탈착전압이 0, -0.1, -0.3, -0.5, -1, -2 V일 때, 탈염효율이 각각 100, 100, 100, 100, 100, 98%로 측정되었으며, 안정화 후의 탈착수의 최고농도의 변화폭이 크지 않은 것으로 보아 탈착전압의 영향은 거의 없는 것으로 판단하여 -0.1 V로 고정하여 다음 실험을 진행하였다.

Figure 12는 유속 45 mL/min, 흡착전압 1.2 V, 흡착시간 3분, 탈착전압 -0.1 V, 탈착시간 1분의 조건에서 공급수 NaCl 수용액의 농도를 변화를 주어 탈염효율을 비교한 결과이다. 공급수의 농도를 100, 200, 300 mg/L로 증가시키며 탈염효율을 비교하였으며, 실험결과, 공급수의 농도가 100, 200, 300 mg/L일 때의 탈염효율이 각각 100, 93, 54%로 측정되었다. 공급수의 농도가 100 mg/L일 때는 배출수의 최저, 최고농도가 각각 0, 352 mg/L로 측정되었으며, 200 mg/L일 때는 배출수의 최저, 최고농도가 각각 14, 461 mg/L로 측정되었다.

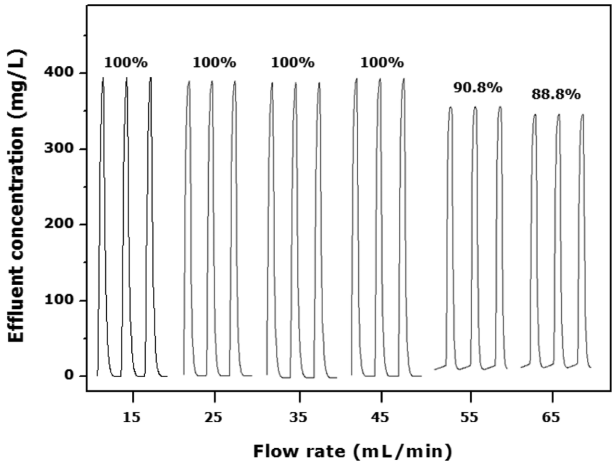


Figure 10. Salt removal efficiency for the various flow rates of 15 to 65 mL/min at adsorption voltage/time of 1.2 V/3 min and desorption voltage/time of -0.1 V/1 min for 100 mg/L NaCl solution.

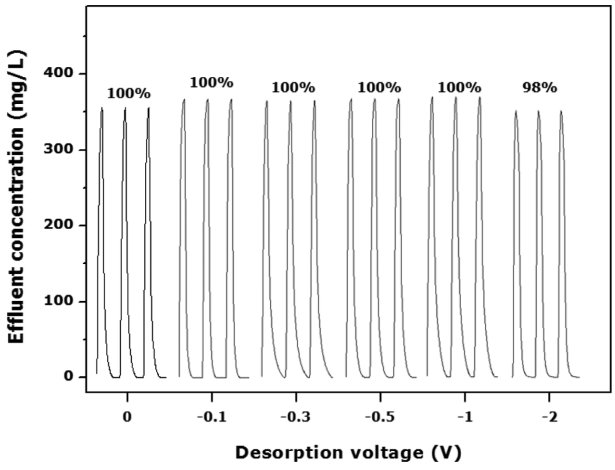


Figure 11. Effect of the desorption voltages on the salt removal efficiency at the flow rate of 45 mL/min, adsorption voltage/time of 1.2 V/3 min and desorption time of 1 min for 100 mg/L NaCl solution.

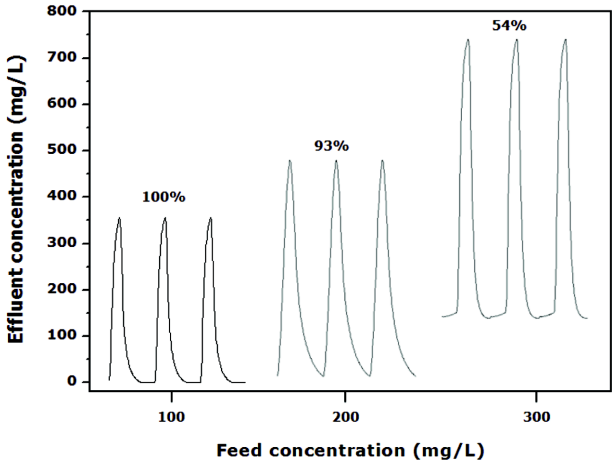


Figure 12. Effect of NaCl feed solution concentration on the salt removal efficiency at the flow rate of 45 mL/min, adsorption voltage/time of 1.2 V/3 min and desorption voltage/time of -0.1 V/1 min.

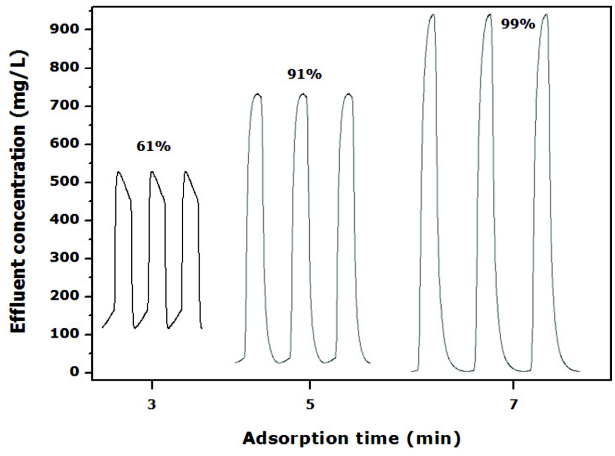


Figure 13. Effect of the adsorption time on the salt removal efficiency at the flow rate of 45 mL/min, adsorption voltage of 1.2 V and desorption voltage/time -0.1 V/3 min for 300 mg/L NaCl feed solution.

300 mg/L일 때는 배출수의 최저농도가 138 mg/L까지 증가하여 탈염효율이 크게 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이는 공급수의 농도가 높을수록 탄소전극 표면에 이온이 흡착하고 난 뒤 수용액 내 존재하는 이온들의 수가 많아져 배출수에 포함되어 나오기 때문이다.

앞선 실험에서 공급수의 농도를 300 mg/L까지 올렸을 때, 탈염효율이 54%로 측정되었기 때문에 흡착시간과 탈착시간을 길게 하여 충분히 수용액 내의 이온들이 탄소전극 표면에 흡착, 탈착되기 위해 실험을 진행하였다. Figure 13은 공급수 농도 300 mg/L를 사용하였을 때, 흡착시간에 따른 탈염효율을 나타낸 것이다. 흡착시간을 3, 5, 7분으로 증가시키며 실험을 진행하였고, 흡착전압 1.2 V, 탈착전압 -0.1 V, 탈착시간 3분으로 고정을 하여 측정한 결과, 흡착시간이 3, 5, 7분 일 때, 탈염효율이 각각 61, 91, 99%로 증가하는 경향을 보였다. 흡착시간이 늘어날수록 탄소전극 표면에 흡착하는 이온들이 많아져 탈착 시에도 배출수의 농도가 높아지는 것을 확인할 수 있다.

결 론

기존의 사각형 셀 형태의 유체흐름에 대한 사각지역을 최소화하기 위하여 가로가 긴 형태의 육각형 셀을 새롭게 설계하였다. 이의 사각지역의 유무를 관찰하기 위해 전산유체역학 계산을 실시하였다. 또한 상업화된 기존의 탄소전극에 실험실에서 합성한 SPEEK와 APSf를 코팅하여 MCDI에 적용한 후 이의 탈염효율을 각 공정조건에 대하여 측정하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 양이온 교환 고분자와, 음이온 교환 고분자를 합성하고 이온교환용량을 측정한 결과, 양이온 교환 고분자 SPEEK는 2.2 meq/g, 음이온 교환 고분자인 2:1 APSf은 1.4 meq/g으로 측정되었다.

2) 사각지역(dead zone)을 최소화 하면서 전극의 유효면적을 늘려, 탈염효율을 증대시키기 위해 셀 디자인을 하였다. 가로로 긴 육각형 형태의 셀을 제작하여, 이를 토대로 전산유체역학을 통한 유동해석을 실시한 결과, 대조군으로 설정한 정사각형 형태의 셀 보다 저 유속부터 고 유속까지 내부압력, 속도벡터, 유선이 고르게 분포 하는 것을 확인하여 사각지역이 거의 없어짐을 확인할 수 있었다.

3) 음이온 교환 고분자 APSf, 양이온 교환 고분자 SPEEK로 복합탄소전극을 제조하고, 제조한 복합탄소전극에 대해 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 표면 및 단면을 관찰하였다. 관찰결과, 코팅하지 않은 다공성 탄소전극에서 발견된 탄소사이의 틈새가 코팅 후 매끄럽게 코팅이 된 것을 확인할 수 있었다. 코팅층의 두께는 APSf의 경우, 8.33 μm, SPEEK의 경우, 14.5 μm로 측정되었다.

4) 제조한 복합탄소전극을 이용하여 MCDI 공정에 적용한 결과, 공통적으로 흡착전압이 높을 때, 흡착시간이 길 때, 탈착시간이 길 때, 탈염효율이 높은 경향을 보였고, 탈착전압은 탈염효율에 영향을 크게 주지 않음을 확인했다. 공급수의 농도가 높을수록 탈염효율은 감소하였다. 특히, 유속 45 mL/min에서 300 mg/L NaCl 수용액을 사용하였을 때, 흡착전압 1.2 V, 흡착시간 7분, 탈착전압 -0.1 V, 탈착시간 3분의 조건에서 탈염효율이 99%의 결과를 얻을 수 있었다.

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

참 고 문 헌

1. C. M. Yang and W. H. Choi, *Desalination*, **174**, 125 (2005).
2. H. J. Joo, I. S. Hwang, and H. Y. Kwak, *J. Korean Solar Ener. Soc.*, **31**, 1 (2011).
3. J. A. Trainham and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1528 (1977).
4. P. H. Wolf, S. Siverns, and S. Monti, *Desalination*, **182**, 293 (2005).
5. K. P. Lee, T. C. Arnot, and D. Mattia, *J. Membr. Sci.*, **370**, 1 (2011).
6. A. D. Khawaji, I. K. Kutubkhanah, and J.-M. Wie, *Desalination*, **221**, 47 (2008).
7. Y. Oren and A. Soffer, *J. Appl. Electrochem.*, **13**, 473 (1983).
8. M. W. Ryoo and G. Seo, *Water Res.*, **37**, 1527 (2003).
9. J. C. Farmer, D. V. Fix, G. C. Mack, R. W. Pekala, and J. F. Poco, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 159 (1996).
10. Y. Oren, *Desalination*, **228**, 10, (2008).
11. T. J. Welgemoed and C. F. Schutte, *Desalination*, **183**, 327 (2005).
12. S. Porada, R. Zhao, A. Van der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, *Prog. Mater. Sci.*, **58**, 1388, (2013).
13. M. A. Anderson, A. L. Cudero, and J. Palma, *Electrochim. Acta*, **55**, 3845 (2010).
14. 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).
15. 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 University Research Institute, 1966.
16. 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).
17. Y.-J. Kim and J.-H. Choi, *Water Res.*, **46**, 6033 (2012).
18. J. S. Kim and J. W. Rhim, *Membr. Water Treat.*, **7**, 39 (2016).
19. R. A. Rica, D. Brogioli, R. Ziano, D. Salerno, and F. Mantegazza, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 16934 (2012).
20. J.-B. Lee, K.-K. Park, H.-M. Eum, and C.-W. Lee, *Desalination*, **196**, 125 (2006).
21. Y. J. Kim and J. H. Choi, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 87 (2009).

22. P. M. Biesheuvel and A. van der Wal, *J. Membr. Sci.*, **346**, 256 (2010).
23. J. S. Kim and J. H. Choi, *J. Membr. Sci.*, **355**, 85 (2010).
24. H. Strathmann, *Ion-Exchange Membrane Separation Processes,* Elsevier, Amsterdam, 2004.
25. T. Xu, *J. Membr. Sci.*, **263**, 1 (2005).
26. J.-H. Lee and J.-H. Choi, *J. Membr. Sci.*, **409**, 251 (2012).
27. J. S. Kim, C. S. Kim, H. S. Shin, and J. W. Rhim, *Macromol. Res.*, **23**, 360 (2015).
28. F. Karas, J. Hnat, M. Paidar, J. Schauer, and K. Bouzek, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 5054 (2014).
29. S. H. Kwon and J. W. Rhim, *Membr. Water Treat.*, **7**, 115 (2016).