

불소화고분자와 아민화된 폴리이서이미드 이온교환막을 적용한 축전식 탈염공정의 성능 연구

김 지 선 · 정 주 환 · 임 지 원[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 화학공학과
(2015년 2월 10일 접수, 2015년 2월 16일 수정, 2015년 2월 17일 채택)

Performance Study of Membrane Capacitive Deionization Process Applied by Perfluoropolymer and Aminated Poly(ether imide) Ion Exchange Membranes

Ji Seon Kim, Joo Hwan Jeong, and Ji Won Rhim[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea
(Received February 10, 2015, Revised February 16, 2015, Accepted February 17, 2015)

요 약: 다공성 전극표면에 이온교환고분자를 직접 casting하여 만들어진 복합탄소전극의 성능을 알아보기 위해서 NaCl 수용액을 이용하여 흡착시간, 공급액 농도, 유속, 탈착전압에 따라 흡/탈착실험을 진행하였다. 유입수가 100 mg/L일 때 동일 조건에서 흡착시간이 3분에서 5분으로 증가하면서 제거율이 3% 증가하였는데 이는 유입수의 셀 내부 잔류시간의 증가로 인한 것으로 사료되며 또한 유속이 15 mL/min에서 23 mL/min 증가하면서 효율이 12% 정도 낮음을 보인 것은 유속이 상승하면서 유입수의 셀 내부 잔류시간이 짧아지면서 나타나는 영향으로 사료된다. 유입수의 농도를 200 mg/L로 증가하였을 때 효율은 100 mg/L보다 10~15% 정도 낮은 값을 보였는데, 이는 탈착구간에서 완전탈착이 되지 않아 나타나는 것으로 판단된다.

Abstract: To investigate the performance of the composite carbon electrodes which the ion exchange polymers were directly casted onto porous carbon electrode surfaces, the adsorption/desorption experiments were carried out by varying the feed concentration, feed flow rate, and desorption voltages for the NaCl solution. When the feed concentration was 100 mg/L, the increase of the adsorption time led to the increase of the salt removal due to the increase of the residence time inside the cell while the increase of the feed flow rate from 15 mL/min to 23 mL/min gave the decrease of the salt removal efficiency, 12% because of the short residence time. When the feed concentration was 200 mg/L, the salt removal was shown 10~15% low because of the incomplete desorption within the desorption intervals.

Keywords: CDI (Capacitive deionization), MCDI (Membrane capacitive deionization), Perfluorosulfopolymer, Aminated poly(ether imide), Ion exchange membrane

1. 서 론

CDI (Capacitive deionization) 기술은 축전식 탈염 기술이라고 불리며, 전기 흡착기술 중 하나이다. CDI의 원리는 두 개의 탄소전극에 전위를 인가하게 되면 전극이 각각 양극과 음극을 띄게 되고 전극 사이로 유입된 염수 내에 존재하던 이온들이 반대전하를 띄는 양극 표면에 달라붙어 전기 이중층을 형성하면서 흡착하게 되

고, 포화된 전극은 역 전위를 가하거나 전위차를 주지 않는 방법으로 전극표면에 이온들을 탈착시켜 배출하는 원리이다. CDI 공정은 다른 탈염기술들에 비해 에너지 소모량이 적고, 전극의 재생과정에 2차 오염물을 발생시키지 않기 때문에 환경 친화적인 공정으로서 기존 탈염기술보다 많은 장점을 가지고 있다[1-4]. CDI의 전극 물질로는 정전용량(capacitance)을 높이기 위해 비표면적이 높고 전기전도성이 우수한 탄소물질이 주로 사용되며 이를 이용하여 성능이 우수한 전극이 개발되었다[5-7]. 일반적으로 흡착량을 증가시키기 위해 전극

[†]Corresponding author(e-mail: jwrhim@hnu.kr)

에 인가되는 전위를 높이는 방법이 있으나 CDI 기술은 산화-환원 반응이 일어나지 않는 전위에서 운전되기 때문에 한계가 있다[8-10]. MCDI (Membrane capacitive deionization) 기술은 현재 탈염공정으로 존재하는 CDI의 단점을 보완하기 위하여 도입된 기술로 전극의 형태는 이온교환막과 결합되어 있다. 따라서 co-ion은 배척하고 counter-ion의 이동은 쉽게 하여 co-ion expulsion effect가 발생하지 않는다[11]. 이온교환막은 양이온과 음이온을 선택적으로 분리하는 역할을 하며 탈염을 진행할 때 흡착되는 이온의 양은 전극 표면에서 이온들이 선택성에 의해 크게 영향을 받는다[12].

이온교환막이 요구되는 조건은 일반적으로 높은 투과성과 선택성, 낮은 전기저항, 그리고 우수한 물리적 강도와 화학적 안정성이며 현재 연료전지, 초순수 제조, 확산투석 등 다양한 분야에 이용되고 있다[13-17]. 2006년 Lee[18] 등이 처음으로 MCDI를 사용하였으며 Tokuyama Co.에 설치된 이온교환막으로 기존의 CDI 공정보다 19% 더 높은 염제거율을 나타냈으며 최대 92% 제거율의 성능을 보였다. 그 이후 Kim과 Choi[7] 등은 양이온교환막인 Neosepta CMX (Tokuyama Soda Corp.)를 이용하여 다양한 조건에서 MCDI 실험을 진행하였다. 이 실험에서 염제거효율은 CDI 공정과 비교하여 32.8~55.9% 정도 향상되었으며, 더불어 충전효율 또한 두 배로 나타났다. Li[20] 등도 카본나노튜브와 카본나노복합필름을 전극으로 사용하여 MCDI 공정에서 CDI보다 49.2% 높은 염제거 성능을 보였다. 기존 MCDI 기술에서 이온교환막과 전극의 결합은 물리적 힘을 가해 저항이 높아 많은 전력을 소비하며, 높은 가격으로 인해 산업화에 어려움을 겪고 있다[21]. 따라서 본 연구에서는 기존 CDI 공정에서 발생하는 문제점을 극복하면서 탈염효율은 향상시키기 위해 이온교환고분자를 탄소전극표면에 직접 casting하는 방식으로 이온선택성을 갖는 복합탄소전극을 제조하고자 하였다. 이온선택성을 부여하기 위하여 음극전극에는 Perfluorsulfopolymer (Li+)를 적용하였으며, 양극전극에는 Polyetherimide (PEI)를 Amination하여 결합하였다. 제조한 전극에 대해 주사전자현미경(SEM)을 통하여 구조를 관찰하였고, NaCl 수용액을 사용하여 MCDI 공정을 운전하였으며 흡착시간, 유입수의 농도, 유속, 탈착 시 전압 등을 변화시켜 복합탄소전극의 탈염효율을 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

실험에 사용되어진 다공성 탄소전극은 Purechem, Co.에서 구매하여 사용하였다. 음이온교환고분자 제조에 사용된 Polyetherimide (PEI, Udel®, P-3500)는 Solvay Plastics를 사용하였으며 아민화를 진행하기 위한 Methanol, Dichloroethane, Dimethyl formamide, Zinc chloride (ZnCl₂), Triethylamine (TEA)는 Sigma Aldrich (USA)에서 Chloromethyl methyl ether (CMME)는 KANTO (Japan)를 사용하였다. 양이온교환고분자로는 Perfluorsulfopolymer (Li+) 17%를 이용하였으며 모든 시약과 용매는 정제 없이 사용하였다. 유입수 제조를 위한 Sodium chloride는 OCI (korea)를 사용하고 초순수제조는 Younglin Pure Water System (Seoul, Korea)으로 생산하였다.

2.2. 복합탄소전극 제조

실험에 적용한 전극의 사이즈는 10 cm × 10 cm이며, 복합탄소전극 제조를 위하여 기존의 다공성 탄소전극 표면에 이온교환고분자를 Casting knife로 직접 코팅하여 80°C 오븐에서 건조하였고, 사용 전 증류수에 담가 보관하였다. 이때 양이온교환고분자는 구매한 Perfluorsulfopolymer (Li+) 17%를 그대로 사용하였으며, 음이온교환고분자는 직접 제조하여 적용하였다. 우선 PEI를 dichloroethane에 15 wt%로 녹이고 ZnCl₂를 PEI 중량 대비 5 wt%로 넣어준다. chloromethylation를 위해 CMME는 뷰렛을 이용하여 넣어주고 70°C에서 한 시간 동안 교반하여 반응시킨다. 그 후 methanol을 이용하여 세척하고 50°C에서 하루 동안 건조시킨다. 건조된 고분자를 dimethyl formamide에 8 wt%로 녹인 후 TEA를 CMME와 동일 비로 넣어 하루 동안 교반한다. 막을 제조하면 1 M KOH 용액에 넣어 반응시키고 그 후 증류수로 세척하였다. 이렇게 제조된 APEI 막의 이온교환용량은 1.68 meq/g이다.

2.3. Scanning Electron Microscope (SEM)

전극표면에 이온교환고분자 용액의 코팅여부를 확인하기 위하여 FE-S-4800 (Hitachi, Japan)을 사용하여 SEM 사진을 통해 관찰하였다. 분석을 하기 전 전극은 진공오븐에 완전히 건조를 시키고 단면구조의 파괴를 막기 위해 액체질소를 이용하며 시료를 채취하였다. 그

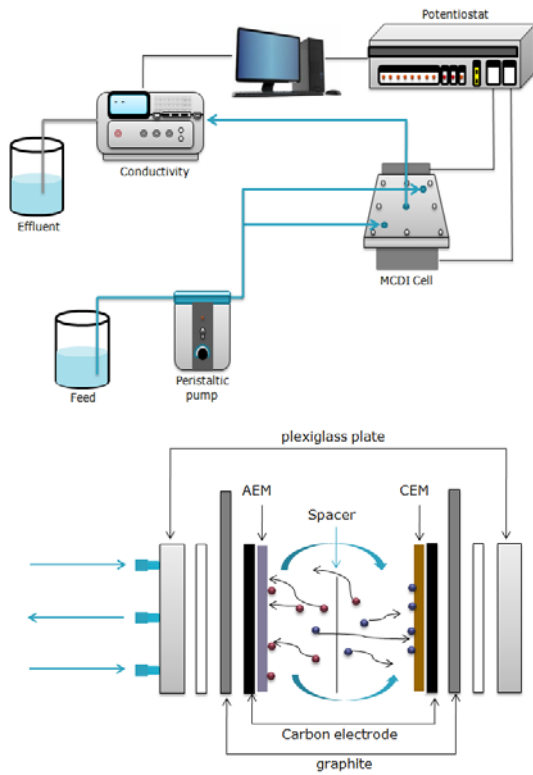


Fig. 1. Schematic diagrams of experimental apparatus and MCDI cell configuration.

후 금속판에 고정을 시키고 백금(Pt)으로 코팅하여 준비하였다.

2.4. 축전식 탈염 실험

(Membrane capacitive deionization)

본 실험에 사용된 공정의 개요도는 Fig. 1과 같다. 양극을 띠는 전극에는 음이온교환고분자를 코팅하였고 음극이 되는 전극의 표면은 양이온교환고분자를 코팅하여 처리하였다. 전극의 유효면적은 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 이며 2개의 전극사이에 약 $100 \mu\text{m}$ 의 spacer (nylon)를 삽입하여 전극끼리 접촉하는 것을 방지하고 유입수가 흐를 수 있는 공간을 제공하였다. NaCl 수용액은 peristaltic pump를 사용하여 설정한 유속으로 공급하였는데 이때 유로는 셀의 가장자리의 2개의 구멍으로 들어와서 중앙에 1개의 구멍으로 배출되도록 하였다. potentiostat (WonATech Co. WPG 100)를 이용하여 전위차를 조절하였으며, 중앙의 배출구로 나온 용액을 TDS conductivity meter (iSTEK, EC-470L)을 이용하여 3초마다 측정하여 실시간으로 컴퓨터에 저장하였다. 탈염실험에 사용된 NaCl의 농도는 100, 200 mg/L이며 유속을 15,

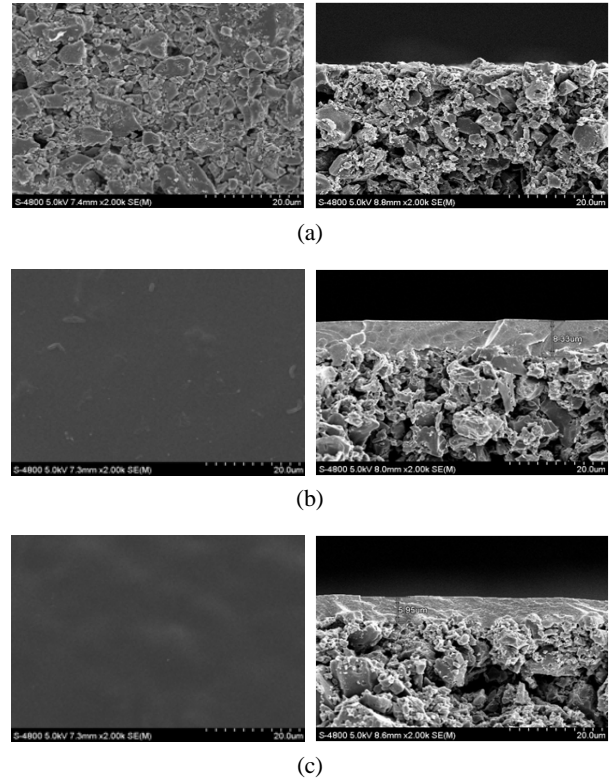


Fig. 2. SEM images of surface (top) and cross-section (bottom) of (a) carbon electrode (b) Perfluorsulfopolymer (Li+) coated electrode and (c) APEI coated electrode.

23 mL/min으로 하여 셀에 공급하였다. 흡착 시 1 V로 셀에 인가하였으며 흡착시간은 3, 5분으로 진행하였고 탈착 시 0 V로 전위를 차단하는 형태로 하였으며 시간은 1분으로 고정하였다. 또한 탈착 시 전압의 영향을 알아보기 위하여 탈착전압을 0, -0.2, -0.4 V로 실험을 수행하였다.

탈염효율은 다음의 식 (1)로부터 계산될 수 있다[22].

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

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

3. 결과 및 고찰

3.1. Scanning electron microscope (SEM)

실험에 사용된 다공성 탄소전극에 이온교환고분자를

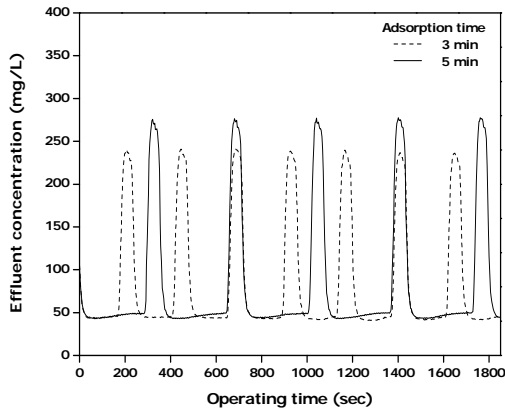


Fig. 3. Effect of adsorption/desorption time on salt concentration at a feed flow rate of 15 mL/min and feed concentration NaCl 100 mg/L.

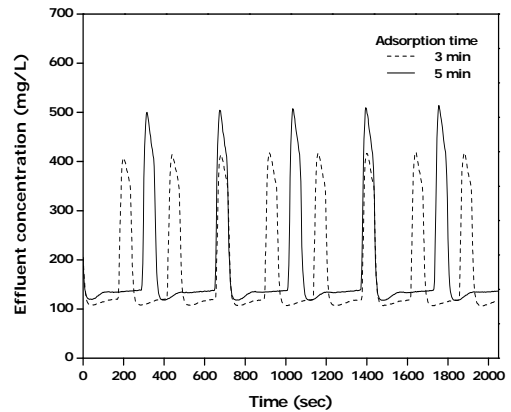


Fig. 6. Effect of adsorption/desorption time on salt concentration at a feed flow rate of 15 mL/min and feed concentration NaCl 200 mg/L.

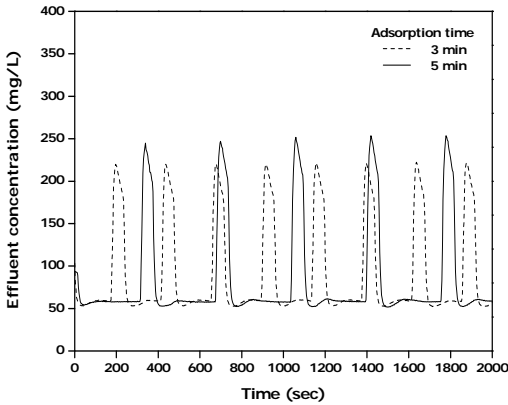


Fig. 4. Effect of adsorption/desorption time on salt concentration at a feed flow rate of 23 mL/min and feed concentration NaCl 100 mg/L.

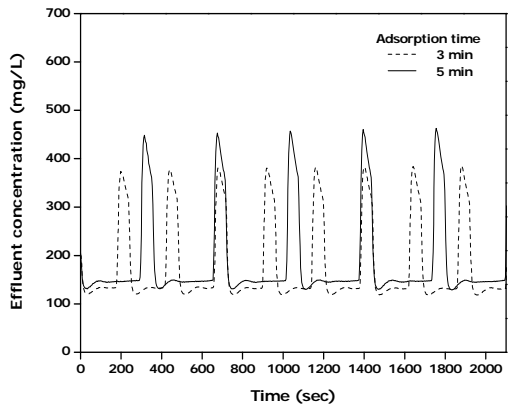


Fig. 7. Effect of adsorption/desorption time on salt concentration at a feed flow rate of 23 mL/min and feed concentration NaCl 200 mg/L.

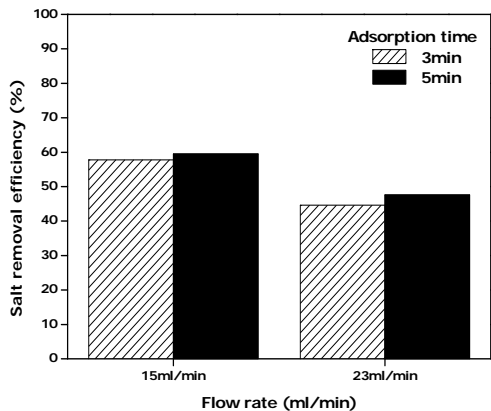


Fig. 5. Salt removal efficiency in accordance with feed concentration for MCDL.

코팅하며 막의 표면층의 코팅여부를 SEM을 통해 알아 보였으며 Fig. 2에 나타내었다. 코팅 전 전극은 활성탄

소 분자들이 표면에 그대로 노출된 상태를 보였으나 코팅 후 탄소입자층 위에 수지분말이 균일하게 코팅층을 형성하여 표면과 단면 모두 매끄럽고 전극의 기공들이 모두 채워져 있는 것을 확인할 수 있었다. 코팅층의 두께는 양이온교환고분자는 8.33 μm , 음이온교환고분자는 5.95 μm 로 확인되었다.

3.2. 흡착시간과 공급액의 유속에 따른 효과

제조한 전극의 성능을 알아보기 위하여 단위 cell에 전위를 인가하여 흡착과정을 거친 후 탈착시키는 동안의 배출수 농도의 변화를 측정하였다. Figs. 3, 4, 6, 7을 보면 흡착이 진행되면서 배출수의 농도는 선형적으로 감소하는 형태를 보이다가 그 이후 흡착용량이 한계에 이르면서 일정 값으로 수렴하는 것을 볼 수 있었다. 같은 과정에서 이온교환고분자가 코팅되지 않은 전극

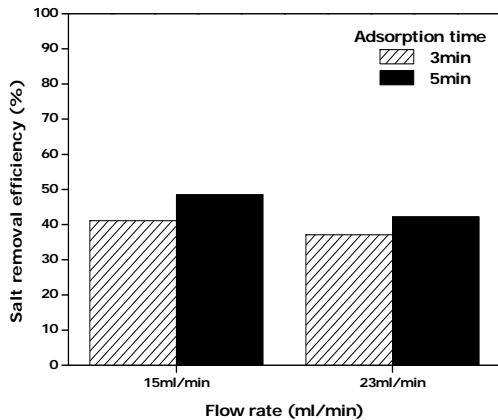


Fig. 8. Salt removal efficiency in accordance with feed concentration for MCDL.

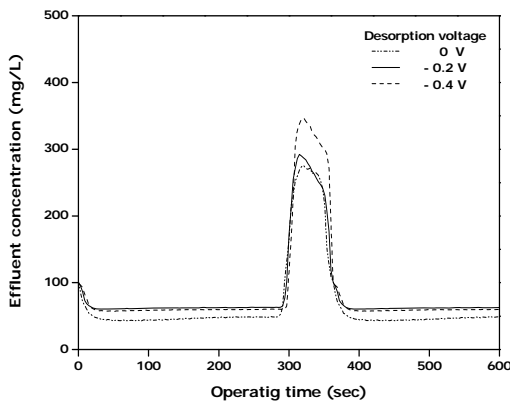


Fig. 9. Effect of desorption voltage on salt concentration.

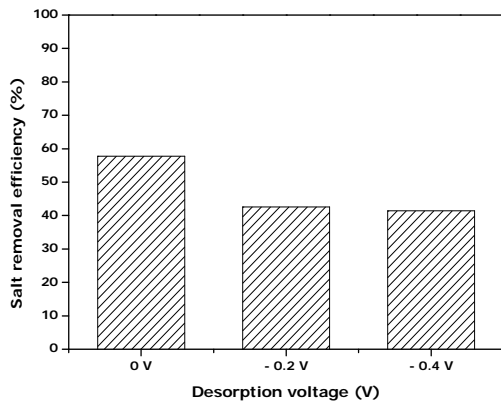


Fig. 10. Salt removal efficiency in accordance with feed concentration for MCDL.

을 사용했을 때 흡착용량이 한계로 이르면 co-ion expulsion effect로 인해 그래프는 일정 값으로 수렴하는 것이 아니라 점차 증가하는 형태로 나타난다. 일반적으로 흡착량은 다양한 조건에 비례하는데 예로 흡착시간,

이온교환막의 이온교환용량과 흡착과정에서 단위 셀 내부의 염 농도를 들 수 있다[11,20]. Fig. 3를 보면 유입수의 속도를 15 mL/min하고 흡착시간이 3분에서 5분으로 늘어났을 때 배출수의 염의 농도가 240 mg/L에서 275 mg/L로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 이온교환막에 존재하는 친수성 관능기가 막 내부로 이온들이 잘 통과할 수 있도록 크기를 조절하게 되는데 이때 공간이 더 넓어진 분자사이로 이온들이 수월하게 통과할 수 있게 된다. 따라서 배출수의 농도는 흡착시간이 길어지게 되면 더 높아지게 된다. Fig. 4는 앞선 실험과 동일한 조건에서 유입수의 속도를 15 mL/min에서 23 mL/min로 증가시켜 실험한 결과이다. 흡착과 탈착구간의 그래프는 Fig. 3와 같은 형태를 보였으며 탈착시 배출수의 농도는 3분에서 220 mg/L, 5분에서 247 mg/L를 나타냈으며 이를 통해 유속이 증가하면 흡착량이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 나타낸 이유는 유입수가 셀 내부에 체류하는 시간이 짧아지기 때문에 나타나는 현상이라 사료되어 진다. Fig. 5는 식 (1)을 이용하여 나타낸 것이며 3분, 5분간의 흡착 경우 유속이 15 mL/min일 때 각각 57.8, 59.5%를 나타냈으며, 유속이 23 mL/min으로 증가한 것을 제외한 나머지 동일조건에서 제거율은 44.6, 47.6%를 보였다. Figs. 6, 7은 앞선 실험과 동일한 조건에서 유입수의 농도만을 200 mg/L로 실험한 결과이다. 흡착과 탈착구간의 형태는 Figs. 3, 4와 동일한 모습을 보였지만 효율은 낮게 나타났다. 이는 전위가 인가되었을 때 유입수에 함유된 염이 전극표면에 흡착하게 되어 포화상태에 이르게 된다. 그와 동시에 높은 농도의 염수는 계속 유입되면서 전도도가 급격히 상승하여 이러한 결과를 나타낸 것이라 사료되어 진다[24]. Fig. 8에서 유속이 15 mL/min일 때, 3분과 5분으로 흡착시간을 변화시켰을 때 제거율은 41.1, 48.5%로 나타냈으며 앞선 실험과 같이 유속만 23 mL/min으로 증가되었을 때 37.1, 42.2%를 보였다.

3.3. 인가전위에 따른 탈착성능

Fig. 10은 탈착전압에 따라 배출수의 농도를 그래프로 나타낸 것이다. 0 V일 때 흡착과정 시 가장 낮은 값을 나타낸 반면 배출농도는 -0.4 V일 때 가장 높은 값을 나타냈다. 이는 탈착 시 전압이 인가되면 기존의 가하던 1 V가 남아있는 상태에서 전압이 -0.2, -0.4 V로 가해져 전극에는 총 1.2, 1.4 V의 전류가 흐르는 것이

된다. 이때 전압상태는 물 분해가 일어날 수 있기 때문에 배출 시 농도가 높게 나타나고 흡착 시 전극의 능력이 떨어지는 것으로 나타내어진다.

4. 결 론

CDI 공정의 문제점을 해결하기 위해 전극표면에 이온교환막을 결합하는 형태로 이온선택성을 부여하고자 하였으며 이를 위해 전극표면에 이온교환고분자를 직접 casting 방법으로 적용하였다. 이렇게 만들어진 복합 탄소전극의 성능을 알아보기 위해서 NaCl 수용액을 이용하여 흡착시간, 공급액 농도, 유속, 탈착전압에 따라 흡/탈착실험을 진행하였다. 실험결과 여러 조건에도 흡착과 탈착그래프의 형태는 동일한 모양을 보였다. 유입수가 100 mg/L일 때 동일조건에서 흡착시간이 3분에서 5분으로 증가하면서 제거율이 3% 높은 값을 나타냈으며, 유속이 15 mL/min에서 23 mL/min일 때 효율이 12% 정도 낮음을 보였다. 또한 동일 조건에서 공급액은 200 mg/L로 증가하였을 때 효율은 10~15% 사이의 낮은 값을 나타냈다.

흡착시간에 따른 제거율은 이온교환고분자 내에 존재하는 친수성관능기로 인해 이온의 이동이 보다 쉬워져 시간이 길어지면서 높아지는 것으로 보이며, 유속의 변화의 경우 23 mL/min보다 15 mL/min일 때 유입수가 셀 내부의 잔류시간이 증가하면서 나타나는 결과로 사료되어 진다. 또한, 유입수의 농도에 따른 결과는 탈착시 완벽하게 탈착되지 못하여 다음 흡착구간에 영향을 주어 나타나는 것으로 판단되며 이는 이번 실험에서 전극에 결합한 이온교환고분자와 다른 물질로 바꿔 실험을 보강할 필요성이 있는 것으로 사료되어진다.

감 사

이 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐 금속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(2014N145).

Reference

1. M. W. Ryoo, J. H. Kim, and G. Seo, "Role of titania incorporated on activated carbon cloth for ca-

pacitive deionization of NaCl solution", *J Colloid and Interface Sci.*, **264**(2), 414 (2003).

2. T. J. Welgemoed and C. F. Schutte, "Capacitive deionization technology: an alternative desalination solution", *Desalination*, **183**, 1 (2005).

3. Y. J. Kim and J. H. Choi, "Desalination of brackish water by capacitive deionization system combined with ion-exchange membrane", *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 87 (2010).

4. H. H. Jung and S. W. Hwang "Capacitive deionization characteristics of nanostructured carbon aerogel electrodes synthesized via ambient drying", *Desalination*, **216**, 377 (2007).

5. C. M. Yang, W. H. Choi, B. W. Cho, W. I. Cho, K. S. Yun, and H. S. Han, "Desalination effect of capacitive deionization process with porous carbon-nano materials", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 294 (2004).

6. M. W. Ryoo and G. Seo, "Improvement in capacitive deionization function of activated carbon by titania modification", *Water Res.*, **37**, 1527 (2003)

7. H. Li, Y. Gao, L. Pan, Y. Zhang, Y. Chen, and Z. Sun, "Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes", *Water Res.*, **42**(20), 4923 (2008).

8. K. K. Park, J. B. Lee, P. Y. Park, S. W. Yoon, J. S. Moon, H. M. Eun, and C. W. Lee, "Development of a carbon sheet electrode for electrosorption desalination", *Desalination*, **206** (2007).

9. Marc A. Anderson, Ana L. Cudero, and Jesus Palma, "Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?", *Electrochimica Acta*, **55**, 3845 (2010).

10. J. Y. Choi and J. H. Choi, "A carbon electrode fabricated using poly(vinylidene fluoride) binder controlled the faradaic reaction of carbon powder", *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 401 (2010).

11. P. M. Biesheuvel and A. van der Wal, "Membrane capacitive deionization", *J. Membr. Sci.*, **346**, 256 (2010).

12. J. H. Yeo and J. H. Choi, "Enhancement of se-

- lective removal of nitrate ions from a mixture of anion using a carbon electrode coated with ion-exchange resin powder”, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 49 (2013).
13. D. J. Kim and S. Y. Nam, “Development and application trend of bipolar membrane for electro-dialysis”, *Membr. J.*, **23**(5), 319 (2013).
 14. C. S. Lee, H. S. Shin, J. H. Jun, S. Y. Jung, and J. W. Rhim, “Recent Development Trends of Cation Exchange Membrane Materials”, *Membr. J.*, **12**(1) (2002).
 15. S. W. Chen, J. H. Jun, J. W. Rhim, and S. Y. Nam, “Studies on the Preparation of the Poly (vinyl alcohol) ion Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel cell”, *Membr. J.*, **13**(3), 199 (2003).
 16. G. J. Hwang, J. K. Kim, S. H. Lee, and H. S. Choi, “Electro-electrodialysis Using the Radiation-treated Cation Exchange Membrane by Accelerated Electron Radiation to Concentrate HI from HIX Solution”, *Membr. J.*, **17**(4), 338 (2007).
 17. M. S. Kang, Y. J. Choi, and S. H. Moon, “Effects of Immobilized Bipolar Interface Formed by Multivalent and Large Molecular Ions on Electro-dialytic Water Splitting at Cation-Exchange Membrane Surface”, *Membr. J.*, **13**(3), 143 (2003).
 18. Y. J. Kim and J. H. Choi, “Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane”, *Sep. Purif.*, **71**, 70 (2010).
 19. J. S. Kim and J. H. Choi, “Fabricated and characterization of a carbon electrode coated with cation-exchange polymer for the membrane capacitive deionization applications.”, *J. Membr. Sci.*, **355**, 85 (2010).
 20. D. J. Lee, M. S. Kang, S. H. Lee, and J. S. Park, “Application of Capacitive Deionization for Desalination of Mining Water”, *J. Korean Electrochem Soc.*, **17**(1), 37 (2014).
 21. J. W. Rhim, H. B. Park, C. S. Lee, J. H. Jun, and Y. M. Lee, “Cross-linked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes”, *J. Membr. Sci.*, **238**, 143 (2004).
 22. P. M. Biesheuvel, B. van Limpt, and A. van der Wal, “Dynamic adsorption/desorption process model for capacitive deionization”, *J. Phys. Chem. C.*, **113**, 5636 (2009).