

축전식 탈염에서 정전압과 정전류 운전에 따른 질산 이온의 선택적 제거율 비교

최재환[†] · 김현기

공주대학교 화학공학부
331-717 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24
(2014년 7월 21일 접수, 2014년 8월 26일 수정본 접수, 2014년 9월 4일 채택)

Comparison of Selective Removal of Nitrate Ion in Constant Voltage and Constant Current Operation in Capacitive Deionization

Jae-Hwan Choi[†] and Hyun-Ki Kim

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam 331-717, Korea
(Received 21 July 2014; Received in revised form 26 August 2014; accepted 4 September 2014)

요 약

질산이온 선택성 탄소전극(NSCE, nitrate-selective carbon electrode)에서 전원공급 방식에 따른 이온들의 흡착특성을 분석하였다. 질산이온에 선택성이 높은 음이온수지 분말을 탄소전극에 코팅하여 NSCE를 제조하였다. 질산과 염소이온의 혼합용액에 대해 정전압(CV, constant voltage)과 정전류(CC, constant current) 모드에서 축전식 탈염(CDI, capacitive deionization)을 실시하였다. 이온들의 총 흡착량은 CV 모드로 운전한 경우 CC 모드에 비해 약 15% 증가하였다. 혼합용액에서 질산이온의 비율은 26%로 낮았지만 흡착된 질산이온의 몰비율은 최대 58%로 나타나 NSCE가 질산이온을 선택적으로 제거하는데 효과적임을 확인하였다. CC 모드에서 운전한 경우 흡착된 질산이온의 몰비율은 흡착기간 동안 55~58%로 일정하였다. 반면 CV 모드에서는 30~58%로 큰 차이를 보였다. 이를 통해 셀에 공급되는 전류가 질산이온의 선택적 제거율을 결정하는데 중요한 인자임을 알 수 있었다.

Abstract – The adsorption characteristics of ions were evaluated for the nitrate-selective carbon electrode (NSCE) in accordance with power supply methods. The NSCE was fabricated by coating the surface of a carbon electrode with anion-exchange resin powders with high selectivity for the nitrate ion. Capacitive deionization (CDI) experiments were performed on a mixed solution of nitrate and chloride ion in constant voltage (CV) and constant current (CC) modes. The number of total adsorbed ions in CV mode was 15% greater than that in CC mode. The mole fraction of adsorbed nitrate ion showed the maximum 58%, though the mole fraction was 26% in the mixed solution. This indicates that the fabricated NSCE is highly effective for the selective adsorption of nitrate ions. The mole fraction of adsorbed nitrate was nearly constant value of 55-58% during the adsorption period in CC mode. In the case of CV mode, however, the values increased from the initial 30% to 58% at the end of adsorption. We confirmed that the current supplied to cell is important factor to determine the selective removal of nitrate.

Key words: Nitrate-selective Carbon Electrode, Capacitive Deionization, Selectivity Coefficient, Constant Voltage, Constant Current

1. 서 론

최근 에너지 저감 기술에 대한 관심이 고조되면서 탈염 기술 분야에서 축전식 탈염(CDI, capacitive deionization)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. CDI는 하전된 전극 표면에서 정전기적인 인력에 의해 이온들을 제거하는 기술로 기존의 탈염 기술인 역삼투막법, 전

기투석법 등과 비교했을 때 에너지 비용을 크게 낮출 수 있는 것으로 알려져 있다[1-5]. 또한 운전 과정에서 환경 오염물질을 배출하지 않는 환경친화적인 공정으로 평가되고 있다[6,7].

CDI는 전극반응이 일어나지 않는 낮은 전압 범위(일반적으로 1.5 V 이내)에서 전극을 하전시켜 반대전하의 이온들을 전극표면에 흡착시켜 제거한다[6,8]. 따라서 탈염효율을 높이기 위해서는 전극의 흡착 용량을 증가시키는 것이 중요하다. 이러한 목적에 적합한 소재로 활성탄소분말, 탄소나노튜브, 탄소섬유, 탄소에어로겔, 그래핀 등과 같은 다양한 탄소체들이 전극재료로 활용되고 있다[9-14]. 한편 2000년대 초반 Andelman은 탄소전극에 이온교환막을 결합한 MCDI(membrane capacitive deionization)를 적용하여 기존 CDI 공정의 탈염효율을 획

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhchoi@kongju.ac.kr

‡이 논문은 공주대학교 박규영 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기적으로 향상시켰다[15]. 또한 김 등은 탄소전극 표면에 이온교환 고분자를 코팅한 복합탄소전극을 제조하여 이온교환막을 사용하지 않고도 MCDI와 유사한 탈염성능을 나타낼 수 있는 새로운 탄소전극을 제조하였다[16].

앞서 설명한 것처럼 CDI의 작동 원리는 하전된 전극에서 정전기적인 인력에 의한 이온들의 흡착반응을 이용한다. 전극에 전위를 인가하면 수용액 중의 모든 양이온들은 음극표면에, 그리고 음이온들은 양극표면에 흡착한다. 따라서 용액 중에서 전하를 띤 모든 이온들을 제거할 수 있다. 그러나 경우에 따라서는 모든 이온들을 제거하는 대신 특정한 이온만을 제거해도 되는 경우가 있다. 만일 탄소전극이 특정 이온에 대한 선택성을 갖고 있다면 필요한 이온만을 제거할 수 있기 때문에 에너지 비용을 크게 줄일 수 있다. 또한 단위 면적의 탄소전극으로 탈염할 수 있는 처리용량도 증가시킬 수 있는 장점이 있다.

여러 가지 이온들이 혼합된 용액에서 탄소전극에 흡착되는 이온의 비율은 혼합용액에 존재하는 각 이온의 농도와 몰전기전도도(molar conductivity)에 영향을 받는다[17]. 즉, 농도가 높고 전기전도도가 큰 이온일수록 흡착되는 양은 증가한다. 따라서 농도나 전기전도도가 낮은 이온의 제거율을 높이기 위해서는 탄소전극이 해당 이온에 대해 선택성을 갖도록 하는 것이 필요하다.

특정이온에 대한 선택성을 부여하기 위해 김 등은 탄소전극 표면에 특정이온에 대한 선택성을 갖는 물질을 코팅한 복합탄소전극을 제조하였다[17,18]. 질산이온에 높은 선택성이 있는 이온교환수지 분말을 탄소전극에 코팅하여 질산이온 선택성 탄소전극(NSCE, nitrate-selective carbon electrode)을 제조하였다. 제조한 NSCE로 질산과 염소이온의 혼합용액에 대해 탈염실험을 실시한 결과 일반 탄소전극에 비해 질산이온의 제거율을 2배 이상 향상시킬 수 있었다.

CDI 공정의 운전은 전원 공급방식에 따라 정전류(CC, constant current)와 정전압(CV, constant voltage) 방식이 있다[19-21]. 전원 공급방식은 CDI 공정의 탈염특성을 결정하는 매우 중요한 요인이다. CV 모드로 운전할 경우 운전시간에 따라 흡착속도가 변하면서 유출수의 농도가 시간에 따라 변하는 경향을 나타낸다. 반면 셀에 일정한 전류를 공급하면서 운전하는 CC 모드에서는 흡착속도가 일정하기 때문에 유출수의 농도를 일정하게 유지할 수 있다[19].

이온교환수지 분말이 코팅된 NSCE가 혼합용액과 충분한 시간 동안 접촉할 때 수지에 흡착된 이온들은 혼합용액과 흡착평형 상태를 유지한다. NSCE에 전위를 인가하면 수지에 있던 이온들은 탄소전극 내부로 이동하고 수지는 혼합용액으로부터 새로운 이온들로 치환된다. 이때 수지와 혼합용액이 흡착평형 상태에 도달하기 위해서는 충분한 시간이 필요하다. 만일 탈염속도(셀에 공급되는 전류)가 높을 경우 수지와 혼합용액이 흡착평형 상태에 이르지 못해 질산이온의 선택적 제거율이 감소할 수 있다. CDI 운전에서 전원 공급 방식에 따라 셀에 공급되는 전류는 큰 차이를 나타낸다. 따라서 동일한 NSCE라 하더라도 전원 공급방식에 따라 질산이온의 제거율이 차이를 나타낼 수 있다.

본 연구에서는 이온 선택성 탄소전극에서 전원 공급방식이 이온들의 선택적 제거율에 미치는 영향을 분석하였다. 질산이온에 대해 높은 선택성을 갖는 이온교환수지 분말을 코팅한 NSCE를 제조한 후 질산과 염소이온의 혼합용액에 대해 탈염실험을 수행하였다. 전원 공급방식을 변화시키면서 탈염을 진행하고 흡착된 이온들의 비율을 분석하였다. 이를 통해 전원 공급방식에 따른 이온들의 흡착 메커니

즘을 해석하고 질산이온의 선택적 제거율을 향상시킬 수 있는 조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. 음이온교환수지의 선택성 계수

질산이온에 선택성이 높은 것으로 알려진 BHP55(Bonlite Co.) 음이온교환수지를 이용하여 NSCE를 제조하였다. 전극 제조에 앞서 BHP55 수지의 질산이온 선택성을 분석하였다. 염소와 질산이온의 농도비가 다른 혼합용액에서 흡착평형에 도달했을 때 수지에 흡착된 이온의 양을 분석하여 BHP55의 선택성 계수(selectivity coefficient)를 측정하였다.

NaCl과 NaNO₃를 이용하여 염소:질산 이온의 농도비가 5:1-5:5인 혼합용액을 제조하였다. 제조한 혼합용액에 일정량의 BHP55 수지를 넣고 24 h 동안 교반한 후 흡착평형 상태에서 혼합용액의 이온 농도를 측정하였다. 흡착평형 실험을 진행하기 전 BHP55 수지는 1.0 M NaCl 용액에 24 h 동안 담가두어 모든 작용기가 Cl-form이 되도록 하였다. 그리고 증류수로 충분히 세척하여 잔류하는 NaCl을 완전히 제거한 후 흡착평형 실험에 사용하였다.

이온 농도는 ion chromatography (Metrohm Compact IC)를 이용하여 분석하였다. 음이온 칼럼은 Shodex Co.의 SI-90 4E를 사용하였다. Eluent는 1.8 mM Na₂CO₃와 1.7 mM NaHCO₃를 혼합하여 사용하였으며 1.0 mL/min의 유량에서 측정하였다.

2-2. 질산이온 선택성 복합탄소전극의 제조

NSCE를 제조하기 위해 우선 활성탄소분말을 고분자와 혼합하여 탄소전극을 제조하였다. Polyvinylidene fluoride(PVdF, M.W.=530,000, Aldrich)를 dimethylacetamide(DMAC, Aldrich)에 용해시킨 후 활성탄소 분말(CEP-21K, PCT Co., surface area=1,320 m²/g)과 혼합한 후 고속교반기(AMR-310, Thinky Co., Japan)에서 30 min 동안 교반하여 균일한 전극슬러리를 제조하였다. Doctor blade를 이용하여 전극슬러리를 집전체인 흑연 시트(F02511, Dongbang Carbon Co.) 위에 캐스팅한 후 50 °C의 건조 오븐에서 2 h 동안 건조하였다. 전극에 잔류하는 DMAC를 제거하기 위해 전극을 다시 50°C의 진공 오븐에서 2 h 동안 건조하였다. 제조한 탄소전극에서 고분자 바인더인 PVdF의 함량은 10 wt%였고 건조 후 탄소층의 두께는 약 150 μm였다.

제조한 탄소전극 표면에 BHP55 수지분말을 코팅하여 NSCE를 제조하였다. 구입한 수지를 80 °C의 건조 오븐에서 24 h 동안 건조한 후 분쇄기를 이용하여 분말로 만들었다. 분쇄한 수지 분말을 눈금 크기가 50 μm인 sieve로 체 거름한 후 코팅에 사용하였다.

PVdF를 DMAC에 녹인 후 준비한 BHP55 수지 분말과 혼합하여 코팅용액을 제조하였다. 코팅용액에서 바인더인 PVdF의 함량은 20 wt%였다. 균일하게 혼합된 코팅용액을 doctor blade를 이용해 앞서 제조한 탄소전극 표면에 코팅하였다. 코팅된 전극을 50 °C 건조 오븐에서 2 h 동안 건조시켜 NSCE를 완성하였다.

2-3. 축전식 탈염 셀의 구조와 탈염 실험

탄소전극과 NSCE를 이용하여 CDI 단위 셀을 제작하였다. 셀은 NSCE(양극), 스페이서, 양이온교환막(Neosepta CMX, Astom Co., Japan), 탄소전극(음극)의 순서로 구성하였다. 전극은 10×10 cm 크기로 절단하여 사용하였다.

탄소전극의 바깥쪽에 고무 가스켓을 대고 정량펌프를 이용하여 유

입수를 공급하였다. 유로를 형성하기 위해 양이온교환막과 탄소전극(음극)의 중앙에 1 cm 크기의 구멍을 뚫었다. 따라서 유입수는 전극의 테두리 방향에서 유입되어 스페이서를 지나 중앙의 구멍을 통해 유출되도록 유로를 형성하였다. 일정한 유량(50 mL/min)으로 셀에 유입수를 공급하였고 유출수는 다시 유입수 탱크로 보내 순환되도록 하였다. 탈염실험은 염소와 질산이온의 농도가 각각 5.0, 2.0 mM인 혼합용액 300 mL에 대해서 실시하였다.

흡착과정에서 CV와 CC 모드에서 실험을 진행하여 전원 인가방식에 따른 탈염결과를 비교하였다. 전원은 potentiostat/galvanostat (WPG100, WonA Tech Co., Korea)을 이용하여 공급하였으며 컴퓨터를 통해 3 sec 간격으로 셀에 공급되는 전류와 전압을 측정하였다. CV 모드에서 탈염실험은 셀 전위 1.0 V에서 15 min 동안 흡착을 진행한 후 곧바로 셀 전위를 0.0 V로 전환하여 탈착실험을 진행하였다. 그리고 CC 모드에서는 NSCE의 코팅층에서 이온들의 흡착평형과 CV 모드에서의 흡착시간을 고려하여 0.2 mA/cm²의 전류를 공급하면서 셀 전위가 1.0 V에 도달할 때까지 흡착실험을 진행하였다. CV 조건에서와 마찬가지로 탈착은 0.0 V의 셀 전위에서 5 min 동안 진행하였다. 동적 정상상태(dynamic steady state)에서 이온들의 흡착 및 탈착량을 비교하기 위해 동일한 조건에서 흡착과 탈착을 3회 반복하였다.

흡착과 탈착실험을 진행하는 동안 혼합용액의 전기전도도 변화를 측정하였다. 데이터 수집기(ED410, eDAQ Pty Ltd.)에 전기전도도 센서(CON-BTA, Vernier Co.)를 연결하고 컴퓨터를 통해 3 sec 간격으로 전기전도도를 측정하였다. 전원 공급 방식에 따라 시간에 따른 이온들의 흡착량을 분석하기 위해 흡착이 이루어지는 동안 일정한 시간 간격으로 용액을 채취하여 염소와 질산이온의 농도를 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. BHP55 수지의 질산이온 선택성 분석

NSCE 제조에 사용된 BHP55 수지에 대해서 질산이온의 선택성을 분석하였다. 염소와 질산이온의 농도비가 다른 혼합용액에서 BHP55 수지가 흡착평형에 도달했을 때 용액과 수지에서 각 이온들의 농도를 측정하였다. Fig. 1은 혼합용액과 BHP55 수지에서 염소와 질산이온의 농도비를 나타낸 것이다. 혼합용액에서 질산이온의 비율이 증가함에 따라 수지에 흡착된 질산이온의 비율도 선형적으로 비례하여 증가하였다.

특정이온에 대한 이온교환수지의 선택성은 선택성 계수(selectivity coefficient, *K*)로 나타낼 수 있다. 이온교환수지에서 염소이온에 대한 질산이온의 선택성 계수는 아래의 식으로 정의된다[22].

$$K = \frac{[\overline{\text{NO}_3^-}] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}^-] \cdot [\overline{\text{NO}_3^-}]}$$

여기서, $[\overline{\text{NO}_3^-}]/[\overline{\text{Cl}^-}]$ 와 $[\text{NO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$ 는 각각 혼합용액과 BHP55 수지에서 이온들의 농도비를 나타낸다. Fig. 1에서 염소이온에 대한 질산이온의 선택성 계수는 5.85로 BHP55 수지가 질산이온에 대해 높은 선택성을 갖고 있음을 알 수 있다. 질산과 염소이온의 농도비 ($[\text{NO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$)가 0.4인 혼합용액과 흡착평형을 이룰 경우 BHP55 수지에서 농도비는 2.34가 된다. 비록 혼합용액에서 질산이온의 농도는 낮지만 수지에서 질산이온의 비율은 높은 상태를 유지할 수 있다.

NSCE에서 흡착 메커니즘은 2단계로 구분하여 설명할 수 있다. 우

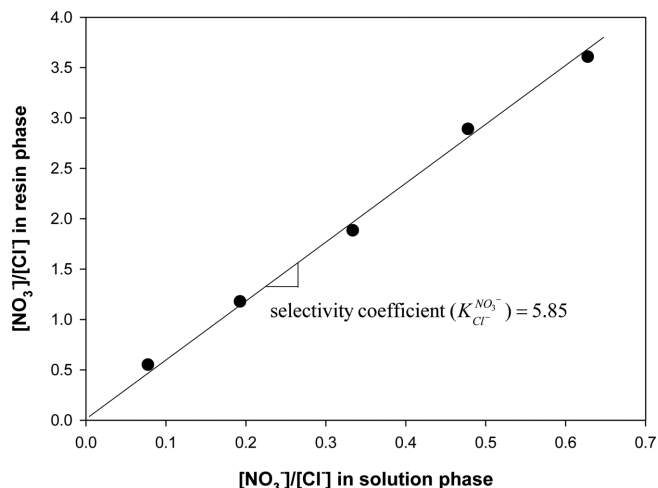


Fig. 1. The mole ratio of nitrate and chloride ions in the mixed solution and BHP55 resin phases.

선 전극표면에서 BHP55 수지와 혼합용액이 흡착평형을 이루기 위한 이온교환 반응이 진행된다. 그리고 수지에 흡착된 이온들이 하전된 탄소표면으로 이동하여 흡착이 이루어진다. 이와 같은 과정으로 탈염이 이루어질 경우 NSCE에 흡착되는 이온들의 흡착량은 BHP55 수지에 분포하는 이온의 비율에 의해 결정된다. 따라서 질산이온에 높은 선택성을 보인 BHP55 수지를 코팅한 NSCE를 사용하여 탈염할 경우 질산이온의 선택적 제거율을 높일 수 있을 것으로 판단되었다.

3-2. 전원 인가 방식에 따른 탈염 특성

Fig. 2는 흡착과정에서 CC와 CV 모드로 전원을 공급하면서 탈염 실험을 진행했을 때 혼합용액의 전기전도도 변화를 도시한 것이다. CV 조건으로 셀 전위 1.0 V에서 탈염을 진행한 결과 전기전도도는 초기 790 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 에서 급격하게 감소하여 약 5 min이 경과한 후 650 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 까지 감소하였다. 이후 전기전도도는 일정한 값을 유지하여 5 min 이내에 탄소전극의 흡착용량이 포화상태에 도달하는 것으로 나타났다. 흡착이 완료된 후(15 min) 셀 전위를 0.0 V로 전환하여 탈착을

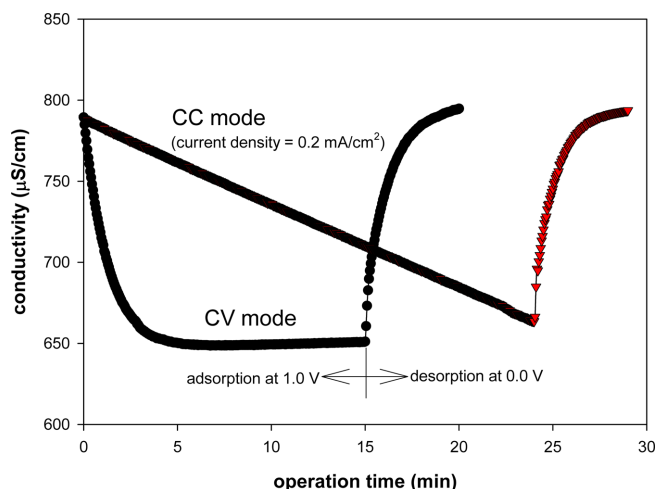


Fig. 2. Changes in solution conductivity in constant voltage (cell potential=1.0 V) and constant current (current density=0.2 mA/cm²) modes during the adsorption process. Desorption occurred at 0.0 V for 5 min.

진행한 결과 전기전도도는 급격히 상승하여 초기 전기전도도로 수렴하였다. 전기전도도 결과를 통해 탈착반응이 빠르게 진행됨을 확인할 수 있다.

반면 셀에 0.2 mA/cm²의 일정한 전류를 공급하면서 셀 전위가 1.0 V에 도달할 때까지 흡착실험을 진행하였다. CDI 운전에서 셀에 공급된 전류는 탈염속도를 의미한다. 따라서 CC 모드에서는 탈염속도가 일정하기 때문에 Fig. 2에서와 같이 용액의 전기전도도가 선형적으로 감소하는 경향을 나타내었다. CC 모드에서 흡착이 완료되었을 때 전기전도도는 665 μS/cm까지 감소하였다. CV와 CC 모드에서 흡착실험을 진행할 때 최종 셀 전위는 1.0 V로 동일하였다. 그러나 흡착이 완료되었을 때 용액의 전기전도도는 CV 모드로 운전했을 때 더 낮은 값을 보였다. 따라서 CV 모드로 운전하는 것이 CC 모드에 비해 흡착량이 많은 것으로 판단된다.

Fig. 3은 CV와 CC 모드에서 탈염을 진행하는 동안 셀에 공급된 전류와 셀 전위 변화를 나타낸 것이다. CV 모드에서 운전한 경우 (Fig. 3(a)) 1.0 V의 셀 전위를 인가했을 때 약 4 mA/cm²의 높은 전류가 공급되었다. 이후 전류는 급격히 감소하여 약 5 min이 경과한 후 전류는 거의 흐르지 않았다. CDI는 전극에 전하를 충전시켜 정전기적 인력으로 이온을 흡착한다. 따라서 셀에 공급된 전류는 이온의 흡착량에 비례한다. Fig. 3(a)의 결과로부터 CV 모드로 운전할 경우 흡착속도는 초기에 최대가 된 후 기하급수적으로 감소하여 5 min 이내에 완료됨을 알 수 있다. 이러한 흡착 경향은 Fig. 2의 전기전도도

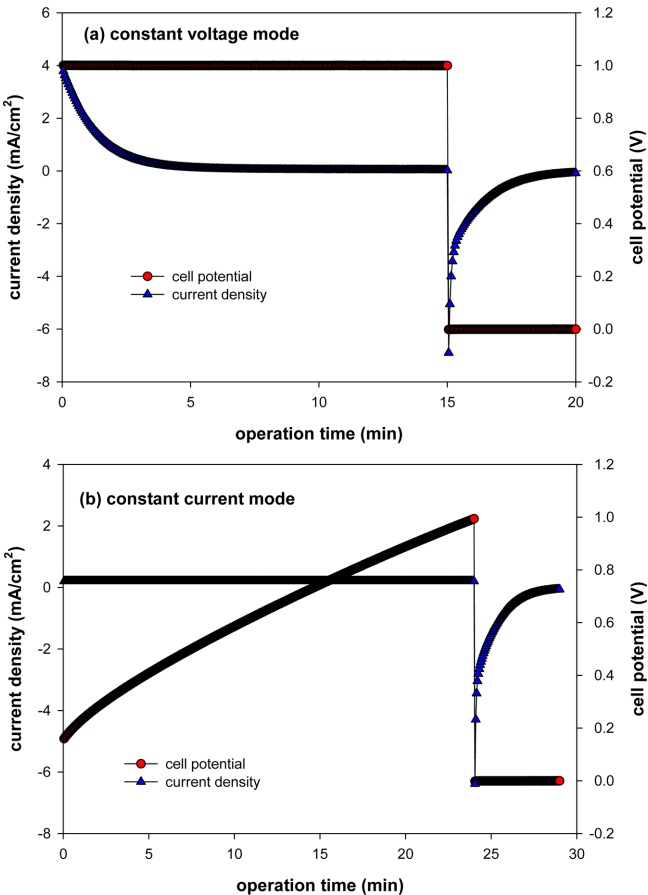


Fig. 3. Changes in the current densities and cell potentials in (a) constant voltage and (b) constant current modes during the adsorption process. Desorption occurred at the constant potential of 0.0 V.

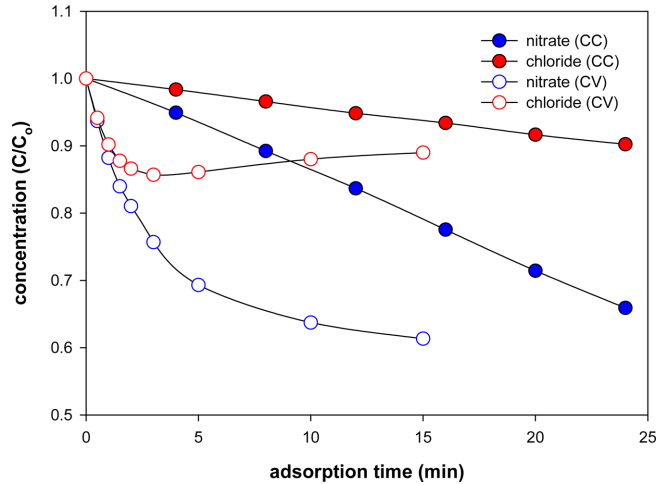


Fig. 4. Changes in ion concentrations in constant voltage and constant current operations.

결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

한편 CC 모드로 운전한 경우 (Fig. 3(b)) 셀에 일정한 전류가 공급되기 때문에 이온들도 일정한 속도로 흡착이 이루어진다. 그 결과 용액의 전기전도도도 선형적으로 감소하였다. 셀에 전류를 공급하면 탄소전극에 전하가 충전되면서 셀 전위가 증가하게 된다. 셀 전위는 초기 2 min 동안 증가율이 높다가 이후 선형적으로 증가하여 24 min 후 셀 전위가 1.0 V에 도달하였다. 전류가 공급된 초기 셀 전위는 0.15 V였다. 이는 이온교환막과 전극들의 전기저항에 기인한 것으로 이들 전기저항의 합은 0.75 Ω임을 알 수 있다.

3-3. 정전압과 정전류 조건에서 이온의 흡착 특성

흡착이 진행되는 동안 혼합용액에서 시료를 채취하여 이온들의 농도를 분석하였다. Fig. 4는 CV와 CC 모드에서 시간에 따른 이온들의 농도를 도시한 것이다.

초기 혼합용액에서 염소와 질산이온의 농도는 각각 5.0, 2.0 mM이었다. 정전류 조건에서 운전한 결과 염소와 질산 이온의 농도는 흡착이 진행되는 동안 일정한 속도로 감소하는 경향을 보였다. 또한 염소이온에 비해 질산이온의 감소량이 큰 것을 알 수 있다. 흡착이 완료되었을 때(24 min) 염소와 질산이온의 농도(C/C₀)는 각각 0.90, 0.66이었다. 반면 CV 모드로 운전한 경우 이온들의 흡착 경향이 CC 모드와 큰 차이를 보였다. 전위가 인가된 후 약 3 min까지 염소와 질산이온의 농도는 급격히 감소하였다. 이후 질산이온의 농도는 지속적으로 감소하였지만 염소이온의 농도는 오히려 증가하였다.

흡착과정에서 이온의 농도가 증가한다는 것은 전극에서 흡착반응 이외에 다른 반응이 일어남을 의미한다. NSCE에서 이온들의 흡착 메커니즘을 규명하기 위해 시간에 따른 흡착량을 비교하였다. Fig. 5는 전위 인가 방식에 따른 각각의 이온들의 흡착량을 계산하여 도시한 것이다. CV 모드에서 운전한 경우 5 min까지는 전체 흡착량이 증가하다가 이후 일정한 값을 보였다. 이는 앞서 전류와 전기전도도 결과를 통해 예상한 결과와 일치하였다. 흡착이 완료되었을 때 흡착된 이온의 총량은 39.6 mmol/m²이었다. CV 모드에서 주목할 점은 흡착 시간에 따른 각 이온들의 농도변화이다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 질산이온의 흡착량은 흡착시간 동안 지속적으로 증가하고 있다. 그러나 염소이온의 흡착량은 3 min이 경과한 후 감소하기 시작하였다.

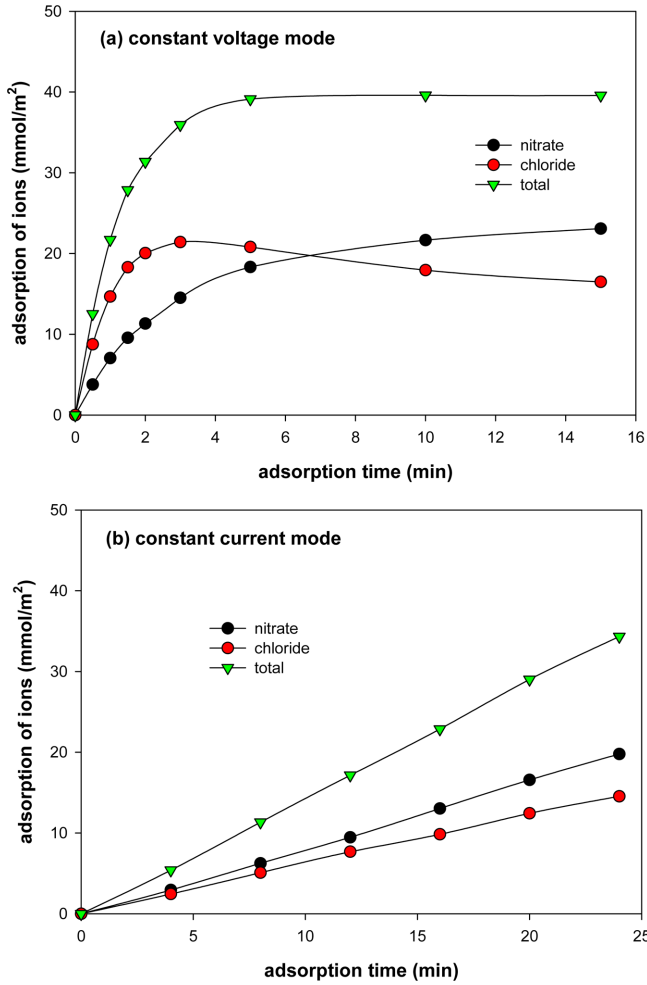


Fig. 5. The number of ions adsorbed as a function of time in (a) constant voltage and (b) constant current modes.

또한 질산이온의 증가량과 염소이온의 감소량은 동일하여 전체 이온의 흡착량은 일정하였다.

Fig. 5(a)를 통해 CV 모드로 운전할 경우 NSCE에서 이온들이 흡착 메커니즘을 살펴볼 수 있다. NSCE에 전위가 인가되면 전극 표면의 BHP55 수지에 흡착된 이온들이 정전기적인 인력으로 전극 내부로 이동한다. 그리고 수지에 있는 이온작용기는 용액으로부터 전달된 이온들로 치환된다. 이때 수지와 혼합용액은 흡착평형에 따라 이온 교환 반응이 일어나지만 탈염속도가 클 경우 흡착평형 상태를 유지하지 못할 수도 있다. 이럴 경우 수지에 흡착되는 이온의 양은 혼합용액에서 이온의 농도에 영향을 받는다. 따라서 선택성은 낮지만 농도가 높은 염소이온이 수지에 더 많이 흡착된다고 판단된다. CV 모드에서 전류량의 변화를 나타낸 Fig. 3(a)에서 흡착시간 3 min 후 셀에 전류가 거의 흐르지 않는 것을 알 수 있다. 즉, 탄소전극의 흡착용량이 포화상태에 도달하게 되면서 흡착속도가 급속히 감소한다. 이때부터 코팅층의 BHP55 수지와 혼합용액 사이에서 흡착평형을 유지하기 위해 이온교환 반응이 일어나는 것으로 사료된다. 그 결과 수지에 있는 질산이온과 용액중의 염소이온의 이온교환반응으로 Fig. 5와 같은 농도변화가 일어나는 것으로 해석된다.

CV 모드와 달리 CC 모드에서는 흡착이 진행되는 동안 흡착량이 선형적으로 증가하였다. 또한 염소와 질산이온의 흡착량도 흡착이

진행되는 동안 일정한 비율을 유지하였다. 이를 통해 CC 모드로 운전할 경우 동적 평형상태를 유지하면서 이온들이 일정한 비율로 흡착됨을 확인할 수 있다.

동일한 셀 전위(1.0 V)에서 전체 이온의 흡착량은 CV와 CC 모드에서 각각 39.6, 34.3 mmol/m²였다. 즉, CV 모드로 운전했을 때 CC 모드에 비해 흡착량이 15% 정도 증가하였다. CDI에서 흡착량은 셀 전위가 아닌 전극전위에 비례한다. 셀 전위는 전극전위와 셀 내부 구성요소(이온교환막, 스페이서 용액)의 전기저항에 의해 결정된다. CV 모드에서 흡착이 종료될 때 셀에 흐르는 전류가 거의 없기 때문에 전극전위는 셀 전위와 동일하다. 하지만 CC 조건에서는 흡착이 종료될 때까지 일정한 전류가 흐르기 때문에 셀 내부 구성요소의 전기저항에 의한 전압강하가 발생한다[23,24]. 따라서 CC 모드에서 전극전위는 셀 전위보다 낮아 CV 모드보다 흡착량이 적은 것으로 판단된다.

3-4. 정전압과 정전류 조건에서 질산이온의 선택적 제거율 분석

전원인가 방식에 따른 이온들의 선택적 제거율을 살펴보기 위하여 전체 흡착된 이온 중 질산이온의 비율을 계산하여 Fig. 6에 도시하였다. CC 모드에서 운전한 경우 흡착된 이온 중 질산이온의 비율은 55~58%로 흡착이 진행되는 동안 큰 차이를 보이지 않았다. 반면 CV 모드에서 운전한 경우 질산이온의 비율은 흡착 초기에 30%에서 흡착이 완료되었을 때는 58%까지 큰 차이를 보였다.

초기 유입수에서 질산과 염소이온의 농도는 각각 2.0, 5.0 mM로 질산이온의 몰비율은 28.6%였다. 그리고 질산과 염소이온의 한계 몰전기전도도(limiting molar conductivity)는 각각 71.5, 76.4 cm²·Ω⁻¹·eq⁻¹로 전기장 하에서 염소이온이 질산이온보다 이동속도가 빠르다[25]. 혼합용액에서 이온들의 몰비율과 전기전도도만을 고려했을 때 전극에 흡착되는 질산이온의 비율은 약 27% 정도가 될 것으로 예상되었다. 하지만 CC 모드에서 운전한 결과 질산이온의 흡착비율은 55~58%로 나타났다. 질산이온이 염소이온에 비해 농도와 전기전도도가 낮았음에도 불구하고 예상치보다 2배 이상 많은 양이 흡착되었다. 이로서 제조한 NSCE가 질산이온을 선택적으로 제거하는데 매우 효과적임을 알 수 있었다.

한편 CV 모드에서 운전한 경우 질산이온의 흡착비율이 흡착시간

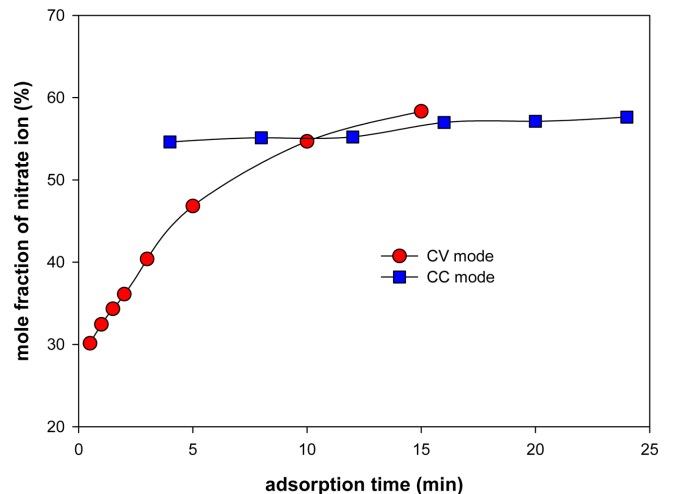


Fig. 6. Mole fraction of nitrate ion adsorbed as a function of adsorption time in constant voltage and constant current modes.

에 따라 큰 차이를 보였다. 초기 질산이온의 흡착비율이 30%였지만 시간이 지남에 따라 질산이온의 비율은 증가하기 시작하여 10 min 후에는 CC 모드에서와 비슷한 55%까지 증가하였다. CV 모드에서 흡착시간에 따라 질산이온의 흡착비율이 차이를 보이는 이유는 BHP55수지에서 흡착평형을 통해 설명할 수 있다. Fig. 3(a)에서 흡착 초기에 셀에 흐른 전류는 4 mA/cm²였다. 셀에 많은 전류가 공급되면서 BHP55 수지가 흡착평형에 도달할 시간이 충분하지 않아 흡착 초기에는 농도가 높은 염소이온이 많이 흡착된 것으로 판단된다. 이후 셀에 공급된 전류가 급격히 감소하면서 BHP55 수지는 혼합용액과 흡착평형을 유지하면서 질산이온의 흡착량이 점차 증가하는 것으로 판단된다. CV 모드에서 운전한 경우 CC 모드에 비해 질산이온의 흡착비율은 낮지만 선택성이 없는 경우의 예상치 보다는 높은 것을 알 수 있다. 따라서 탈염속도가 높은 경우에도 NSCE가 질산이온을 선택적으로 제거하는데 성능을 발휘하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

혼합용액에서 제거하고자 하는 이온만을 선택적으로 제거할 수 있다면 탈염과정에서의 에너지 비용을 줄이면서 탈염공정의 효율을 극대화할 수 있다. 본 연구에서는 NSCE에서 전원공급 방식에 따른 질산이온의 선택적 제거율의 변화를 해석하였다. 질산과 염소이온의 혼합용액에 대해 CV와 CC 모드에서 탈염실험을 진행하면서 이온들의 농도변화를 통해 전원이자 방식에 따른 이온들의 흡착 메커니즘과 질산이온의 선택적 제거율의 차이를 분석하였다.

실험결과 혼합용액에서 질산이온을 선택적으로 제거하는데 NSCE가 매우 효과적으로 작용함을 확인하였다. 또한 NSCE에서 질산이온의 선택적 제거율은 셀에 인가되는 전류에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. CC 모드로 운전할 경우 흡착속도가 일정하기 때문에 흡착과정에서 제거되는 이온들의 비율도 일정하였다. 반면 CV 모드에서는 흡착과정에서 전류변화의 영향으로 흡착되는 이온의 비율도 큰 차이를 보였다. 이상의 실험결과를 통해 선택성 전극으로 특정이온의 제거율을 높이기 위해서는 전극표면에서 흡착평형이 이루어질 수 있는 조건을 유지하는 것이 중요함을 알 수 있었다. 이를 위해서는 선택성 물질이 용액과 접촉할 수 있는 비표면적을 증가시키면서 셀에 공급되는 전류는 낮게 유지하는 것이 효과적인 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 환경부 지원으로 수행하는 한국환경산업기술원의 환경융합신기술개발 사업(223-111-002)의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. Porada, S., Zhao, R., van der Wal, A., Presser, V. and Biesheuvel, P. M., "Review on the Science and Technology of Desalination by Capacitive Deionization," *Prog. Mater. Sci.*, **58**, 1388-1442(2013).
2. Oren, Y., "Capacitive Deionization (CDI) for Desalination and Water Treatment-Past, Present and Future (a Review)," *Desalination*, **228**, 10-29(2008).
3. Son, W. K., Kim, T. I., Han, H. J. and Kang, K. S., "The Study of Capacitive Deionization Technology by the Analysis of Patents and Papers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 697-703(2011).
4. Anderson, M. A., Cudero, A. L. and Palma, J., "Capacitive Deionization as an Electrochemical Means of Saving Energy and Delivering Clean Water. Comparison to Present Desalination Practices: Will it Compete?," *Electrochim. Acta*, **55**, 3845-3856(2010).
5. Zhao, R., Biesheuvel, P. M., Miedema, H., Bruning, H. and van der Wal, A., "Charge Efficiency: a Functional Tool to Prove the Double-layer Structure Inside of Porous Electrodes and Application in the Modeling of Capacitive Deionization," *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 205-210(2010).
6. Welgemoed, T. J. and Schutte, C. F., "Capacitive Deionization Technology™: An Alternative Desalination Solution," *Desalination*, **183**, 327-340(2005).
7. Park, B. H. and Choi, J. H., "Improvement in the Capacitance of a Carbon Electrode Prepared Using Water-soluble Polymer Binder for a Capacitive Deionization Application," *Electrochim. Acta*, **55**, 2888-2893(2010).
8. Lee, J. H., Bae, W. S. and Choi, J. H., "Electrode Reactions and Adsorption/Desorption Performance Related to the Applied Potential in a Capacitive Deionization Process," *Desalination*, **258**, 159-163(2010).
9. Ryoo, M. W. and Seo, G., "Improvement in Capacitive Deionization Function of Activated Carbon Cloth by Titania Modification," *Water Res.*, **37**, 1527-1534(2003).
10. Zou, L., Morris, G. and Qi, D., "Using Activated Carbon Electrode in Electrosorptive Deionization of Brackish Water," *Desalination*, **225**, 329-340(2008).
11. Xu, P., Drewes, J. E., Heil, D. and Wang, G., "Treatment of Brackish Produced Water Using Carbon Aerogel-based Capacitive Deionization Technology," *Water Res.*, **42**, 2605-2617(2008).
12. Pan, L., Wang, X., Gao, Y., Zhang, Y., Chen, Y. and Sun, Z., "Electrosorption of Anions with Carbon Nanotube and Nanofibre Composite Film Electrodes," *Desalination*, **244**, 139-143(2009).
13. Li, H., Zou, L., Pan, L. and Sun, Z., "Novel Graphene-like Electrodes for Capacitive Deionization," *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 8692-8697(2010).
14. Li, H., Pan, L., Lu, Y., Zhan, Y., Nie, C. and Sun, Z., "A Comparative Study on Electrosorptive Behavior of Carbon Nanotubes and Graphene for Capacitive Deionization," *J. Electroanal. Chem.*, **653**, 40-44(2011).
15. Andelman, M. D., "Charge Barrier Flow-through Capacitor," CA Patent NO. 2,444,390(2002).
16. Kim, Y. J. and Choi, J. H., "Improvement of Desalination Efficiency in Capacitive Deionization Using a Carbon Electrode Coated with an Ion-exchange Polymer," *Water Res.*, **44** (2010) 990-996.
17. Kim, Y. J. and Choi, J. H., "Selective Removal of Nitrate Ion Using a Novel Composite Carbon Electrode in Capacitive Deionization," *Water Res.*, **46**, 6033-6039(2012).
18. Yeo, J. H. and Choi, J. H., "Enhancement of Nitrate Removal from a Solution of Mixed Nitrate, Chloride and Sulfate Ions Using a Nitrate-selective Carbon Electrode," *Desalination*, **320**, 10-16(2013).
19. Zhao, R., Biesheuvel, P. M. and van der Wal, A., "Energy Consumption and Constant Current Operation in Membrane Capacitive Deionization," *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9520-9527(2012).
20. Jande, Y. A. C. and Kim, W. S., "Desalination Using Capacitive Deionization at Constant Current," *Desalination*, **329**, 29-34(2013).
21. Zhao, R., Satpradit, O., Rijnaarts, H. H. M., Biesheuvel, P. M. and van der Wal, A., "Optimization of Salt Adsorption Rate in Mem-

- brane Capacitive Deionization,” *Water Res.*, **47**, 1941-1952(2013).
22. Helfferich, F., *Ion Exchange*, Dover Publications, New York, NY(1962).
 23. Zhao, R., Porada, S., Biesheuvel, P. M., van der Wal, A., “Energy Consumption in Membrane Capacitive Deionization for Different Water Recoveries and Flow Rates, and Comparison with Reverse Osmosis,” *Desalination*, **330**, 35-41(2013).
 24. Choi, J. H., “Determination of the Electrode Potential Causing Faradaic Reactions in Membrane Capacitive Deionization,” *Desalination*, **347**, 224-229(2014).
 25. Strathmann, H., *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*, Elsevier B. V., Amsterdam(2004).