

축전식 탈염에서 전극반응에 의한 스케일 생성과 탈염성능에 미치는 영향

최재환[†] · 강현수

공주대학교 화학공학부
(2015년 12월 24일 접수, 2016년 1월 6일 심사, 2016년 1월 7일 채택)

Scale Formation by Electrode Reactions in Capacitive Deionization and its Effects on Desalination Performance

Jae-Hwan Choi[†] and Hyun-Soo Kang

Dept. of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24, Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam, 31080, South Korea

(Received December 24, 2015; Revised January 6, 2016; Accepted January 7, 2016)

초 록

막결합 축전식 탈염(MCDI)의 운전과정에서 전극반응에 의한 경도물질의 스케일 생성이 탈염성능에 미치는 영향을 연구하였다. Ca^{2+} 이온을 함유한 유입수에 대해 흡착 및 탈착과정을 반복하면서 사이클에 따른 유출수의 농도와 셀 전위의 변화를 분석하였다. 셀 전위가 약 0.8 V 이상에서 음극에서 수산화이온 생성반응이 시작되는 것을 알 수 있었다. 또한 전극반응으로 생성된 OH^- 이온이 흡착된 Ca^{2+} 이온과 결합하여 음극 탄소전극 표면에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 스케일이 생성되었다. 스케일이 생성되면서 탄소전극의 전기저항이 증가하여 흡착량은 크게 감소하였다. 셀 전위를 1.5 V에서 운전한 경우 스케일의 영향으로 흡착량은 초기 흡착량의 58%까지 감소하였다.

Abstract

The effects of scale formation of hardness material caused by electrode reactions on the desalination performance of the membrane capacitive deionization (MCDI) were investigated. During the repeated adsorption and desorption process for the influent containing Ca^{2+} ion, changes in effluent concentration and cell potential with respect to the number of adsorption were analyzed. It was found that OH^- generation at the cathode was initiated at about 0.8 V or more of cell potential. In addition, the scale of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was formed on the surface of cathode carbon electrode by combining adsorbed Ca^{2+} ions and OH^- ions generated from electrode reaction. As the scale was forming, the electrical resistance of carbon electrode was increasing, which resulted in the decrease of the adsorption amount. In the case of the operation at 1.5 V cell potential, the adsorption was reduced to 58% of the initial adsorption amount due to the scale formation.

Keywords: capacitive deionization, hardness materials, scale formation, electrode reaction, cell potential

1. 서 론

축전식 탈염(capacitive deionization, CDI)은 탄소전극에 전위를 인가하여 정전기적 인력으로 용액중의 이온들을 흡착시켜 제거하는 탈염기술이다. 기존의 탈염기술인 역삼투법, 전기투석법, 이온교환법 등과 비교했을 때 에너지 소모량이 낮고 환경친화적인 탈염기술로 알려져 있다[1-8]. 또한 기존 탈염기술들과 병용함으로써 탈염공정의 효율을 향상시킬 수 있다. 이러한 장점들로 인해 CDI 기술은 에너지와 환경문제를 해결할 수 있는 미래의 유망한 탈염기술로 평가되고 있다[1-4].

CDI 기술은 1960년대 후반에 처음으로 소개되었지만 2000년대 초에 탄소전극과 이온교환막을 결합한 MCDI (Membrane CDI) 기술이 도입되면서 본격적인 연구가 시작되었다[9-11]. MCDI를 통해 기존 CDI 운전과정에서의 낮은 전하효율 문제를 해결함으로써 MCDI는 상업적으로 활용이 가능한 탈염기술로 인식되었다[8]. 이후 국내외에서 다양한 탄소체를 이용하여 고효율의 탄소전극과 MCDI 모듈을 개발하기 위한 연구가 경쟁적으로 진행되고 있다[12-16].

기존의 탈염기술들과 비교했을 때 MCDI는 기술적인 측면에서 여러 가지 특징적인 장점들을 갖고 있다. 그럼에도 불구하고 현재까지 상업화된 사례가 많지 않은 것이 사실이다. 상업화의 가장 큰 저해 요인은 실제 현장에서 MCDI 시스템의 탈염성능에 대한 검증된 실험결과가 부족하다는 점이다. 십여 년 전부터 수많은 연구결과들이 보고되고 있지만 새로 개발된 탄소전극의 성능시험이나 실험실 규모의 탈염성능을 확인하는 경우가 대부분이었다[1]. MCDI 시스템의 실제 운전과정에서 발생할 수 있는 문제점이나 이에 대한 해결 방안에 관한

[†] Corresponding Author: Kongju National University,
Dept. of Chemical Engineering, 1223-24, Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan,
Chungnam, 31080, South Korea
Tel: +82-41-521-9362 e-mail: jhchoi@kongju.ac.kr

연구는 거의 전무한 실정이다.

이론적으로 MCDI는 전극반응이 없는 전위에서 non-faradaic 전류를 이용하여 운전한다. 하지만 전극반응이 시작되는 전위는 유입수의 농도, 이온의 종류, 탄소전극의 표면 관능기 등에 따라 달라진다[17]. 따라서 전극반응에 안정적인 운전전위를 결정하기는 쉽지 않다. MCDI를 운전하는 과정에서 전극반응이 일어날 경우 반응의 종류에 따라 여러 가지 문제점을 야기할 수 있다. 만일 전극을 구성하는 탄소의 산화반응이 일어날 경우 장기적으로 탄소전극이 소모되어 모듈을 교체해야 하는 상황이 발생할 수 있다.

또한 탄소전극에서 전극반응이 일어날 경우 발생할 수 있는 문제점으로 경도물질(Ca^{2+} , Mg^{2+})에 의한 스케일 생성을 예상할 수 있다. 실제 탈염공정이 적용되는 유입수에는 경도물질이 포함된 경우가 대부분이다. MCDI 셀에 전위를 인가하면 양전하를 띤 경도물질들은 음극 표면에 흡착한다. 탄소전극에서 전극반응이 일어날 때 수소이온(H^+)과 수산화이온(OH^-)이 생성되어 양극 표면은 산성, 그리고 음극 표면은 염기성을 띠는 것으로 알려져 있다[17]. 그 결과 흡착된 경도물질과 전극반응으로 생성된 수산화이온이 결합하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 나 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 같은 불용성 염이 생성될 수 있는 가능성이 있다.

실제 탈염공정에서 MCDI를 적용하기 위해서는 운전과정에서 발생할 수 있는 스케일 생성에 관한 연구가 매우 중요하다. 하지만 지금까지 MCDI 운전과정에서 경도물질에 의한 스케일 생성이나 그에 따른 탈염성능의 영향에 관한 연구결과가 보고된 사례가 없다. 본 연구에서는 MCDI 셀에 경도물질(Ca^{2+})이 포함된 유입수를 공급하면서 인가 전위에 따른 탈염실험을 실시하였다. 흡탈착 과정을 반복하면서 사이클에 따른 셀 전위의 변화, 유출수의 농도 변화 등을 분석하여 전극반응이 시작되는 셀 전위를 결정하였다. 또한 전극반응으로 인한 스케일 생성 여부를 확인하고 스케일이 생성되었을 때 탈염성능에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 탄소전극의 제조

활성탄소분말(CEP-21K, PCT Co., Korea)을 이용하여 탄소전극을 제조하였다. 탄소분말과 SBR 에멀전(EQ-Lib-SBR, MTI Co., USA)을 혼합한 후 유성원심혼합기(AR-100, THINKY Co., Japan)에서 30 min 동안 교반하여 균일한 전극슬러리를 제조하였다. 집전체인 graphite foil (F02511, Dongbang Carbon Co.) 위에 균일한 두께로 전극슬러리를 캐스팅한 후 50 °C의 건조 오븐에서 3 h 이상 건조하여 탄소전극을 완성하였다. 제조한 탄소전극에서 바인더인 SBR의 중량비는 10 wt%이었고, 탄소층의 두께는 약 160 μm 이었다.

2.2. MCDI 단위 셀 제작

제조한 탄소전극을 이용하여 탈염실험을 위한 MCDI 단위 셀을 제작하였다. 탄소전극을 10 × 10 cm^2 로 절단하여 양극과 음극으로 사용하였다. 양극용 탄소전극 표면에 음이온교환막(Neosepta AMX, Astom Co., Japan)을, 음극용 탄소전극에 양이온교환막(Neosepta CMX, Astom Co., Japan)을 결합하였다. 그리고 이온교환막 사이에 120 μm 두께의 스페이서(EX31-071/80 PW, NBC Meshtec Inc., Japan)를 삽입하여 유입수가 흐를 수 있도록 하였다. 탄소전극의 중앙에 지름 1 cm의 구멍을 뚫어 유입수가 탄소전극의 가장자리에서 유입되어 스페이서를 지나 중앙의 구멍을 통해 유출되도록 유로를 형성하였다. 탄소전극의 양쪽에는 plexiglas를 대고 볼트로 고정시켜 단위 셀을 제작하였다. MCDI 단위

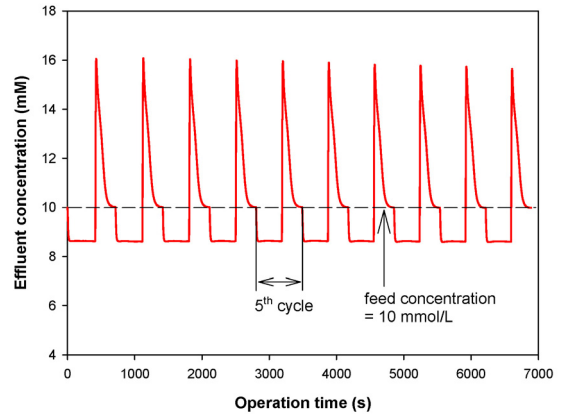


Figure 1. Changes in effluent concentration over 10 cycles of adsorption and desorption process. Experimental conditions: feed = 10 mM CaCl_2 , flowrate = 20 mL/min, adsorption at 100 mA until 1.0 V of cell potential, desorption at 0.0 V for 300 s.

셀의 구조는 이전의 논문들에서 자세히 기술하였다[17-19].

2.3. 탈염실험 운전 조건

MCDI 운전과정에서 경도물질에 의한 스케일 생성과 그 영향을 살펴보기 위해 유입수로 10 mM CaCl_2 용액을 사용하여 탈염실험을 실시하였다. MCDI 셀에 유입수를 일정한 속도(20 mL/min)로 공급하면서 potentiostat (WPG100, WonA Tech Co., Korea)을 이용하여 전위를 인가하였다.

MCDI 셀을 운전할 때 전원 인가방식은 정전류(constant current, CC)와 정전압(constant voltage, CV) 방식이 있다[20]. 본 연구에서는 흡착과정은 정전류, 탈착과정은 정전압 조건에서 MCDI 셀을 운전하였다. 셀에 100 mA의 일정한 전류를 공급하면서 미리 설정한 셀 전위에 도달할 때까지 흡착을 진행하였다. 이후 곧바로 셀 전위를 0.0 V로 전환하여 300 s 동안 흡착된 이온들을 탈착하였다. 이러한 흡탈착 사이클을 연속으로 10회 반복하였다. 셀 전위의 변화에 따른 영향을 비교하기 위해 0.7, 1.0, 1.2, 1.5 V의 셀 전위에서 흡착실험을 진행하였다. 흡착 및 탈착이 진행되는 동안 셀에 공급된 전압과 전류는 2 s 간격으로 컴퓨터를 통해 자동으로 측정하였다.

탈염실험을 진행하면서 유출수의 전기전도도와 pH를 실시간으로 측정하였다. 셀을 통과한 처리수가 유출되는 지점에 전기전도도와 pH 센서(pH-BTA, Vernier Software & Technology, USA)를 설치하였다. 그리고 컴퓨터에 연결된 인터페이스(LABQUEST, Vernier Software & Technology, USA)를 통해 전기전도도와 pH를 2 s 간격으로 자동으로 측정하였다. CaCl_2 용액의 전기전도도와 농도 사이의 상관관계로부터 유출수의 CaCl_2 농도를 계산하였다.

탈염실험이 끝난 후 MCDI 셀을 분리하여 주사전자현미경 (MIRA 3 LMH, TESCAN Ltd.)으로 탄소전극과 이온교환막 표면을 측정하였다. SEM 분석을 통해 탄소전극 표면에서 스케일의 생성 여부와 스케일의 형태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 셀 전위에 따른 CaCl_2 용액의 탈염 특성

지금까지 (M)CDI와 관련된 대부분의 연구들은 NaCl 용액을 대상으로 탈염실험을 수행하였다. 이 경우 전극반응이 일어나더라도 스케

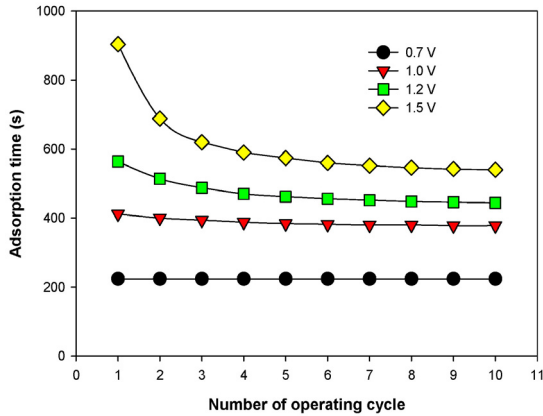


Figure 2. Changes in adsorption time according to the number of operating cycle at various cell potentials.

일을 생성하지 않는다. 따라서 흡탈착 사이클을 반복했을 때 처리수의 농도는 사이클에 따라 큰 변화가 없이 일정한 경향을 나타낸다[1].

본 연구에서는 경도물질이 포함된 유입수의 탈염과정에서 전극반응에 의한 스케일의 생성 가능성과 그 영향을 알아보려고 하였다. 유입수로 CaCl_2 용액을 MCDI 셀에 공급하면서 탈염실험을 실시하였다. Figure 1은 일정한 전류(100 mA)를 공급하면서 셀 전위가 1.0 V에 도달할 때까지 흡착시킨 후, 셀 전위 0.0 V에서 300 s 동안 탈착시키는 과정을 10회 연속으로 반복하면서 유출수의 농도변화를 측정된 결과를 나타낸 것이다.

MCDI 운전에서 셀에 공급되는 전류는 이온의 흡착량에 비례한다. 흡착과정 동안 셀에 100 mA의 전류가 일정하게 공급되었다. 또한 10 mM의 유입수를 20 mL/min으로 공급하면서 탈염을 실시하였다. 공급된 전류가 이온을 흡착시키는데 모두 사용될 경우 이상적인 유출수의 농도를 계산하면 8.45 mM이 된다. 하지만 실제 운전과정에서 유출수의 농도는 예상보다 다소 높은 8.62 mM을 나타내었다. 이상적인 흡착량과 실제 흡착량의 비율인 전류효율을 계산한 결과 89%로 나타났다. 이는 셀에 공급된 전류의 일부가 이온의 흡착반응 이외에 다른 곳에 사용되고 있음을 의미한다. 흡착이 완료되고 셀 전위를 0.0 V 전환한 결과 탈착이 빠르게 진행되면서 유출수의 농도는 최고 16 mM까지 상승하였다. 동일한 조건에서 흡착과 탈착을 10회 반복한 결과 사이클에 따라 유출수의 농도는 큰 변화 없이 비교적 일정한 경향을 나타내었다.

흡착과정에서 셀 전위를 변화시키면서 흡탈착을 반복한 결과 사이클에 따른 유출수의 농도변화는 큰 차이를 나타내지 않았다. 하지만 흡착과정에서 설정한 최종 셀 전위에 따라 사이클별 흡착시간이 크게 변하는 것을 확인하였다. Figure 2는 흡착과정에서 셀 전위에 따른 각 사이클에서의 흡착시간을 나타낸 것이다. 흡착과정에서 최종 셀 전위를 0.7 V로 설정하고 흡탈착 사이클을 10회 반복한 결과 모든 사이클에서 흡착시간(셀 전위가 0.7 V에 도달하는데 걸리는 시간)은 224 s로 일정하였다. 반면 셀 전위가 1.0 V인 경우 첫 사이클에서의 흡착시간은 412 s이었지만 두 번째 사이클의 흡착시간은 400 s로 감소하였다. 셀 전위가 증가할수록 흡탈착 사이클이 반복됨에 따라 흡착시간은 더욱 크게 감소하였다. 셀 전위를 1.5 V에서 운전한 경우 초기 흡착시간은 904 s이었지만 두 번째 사이클에서는 688 s만에 셀 전위가 1.5 V에 도달하였다.

정전류 모드에서 MCDI를 운전할 때 탄소전극의 흡착량은 셀 전위와 흡착시간에 비례한다. 셀 전위를 고정하고 운전할 경우 흡착량은

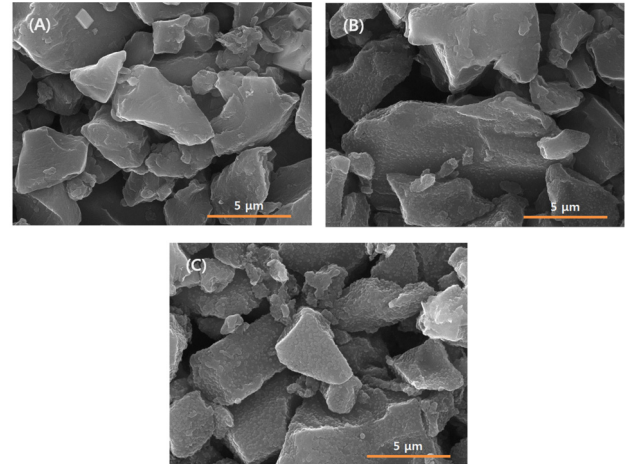
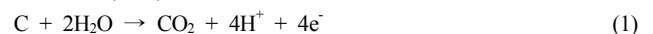


Figure 3. SEM images of carbon electrode (a) before MCDI experiment, (b) after the adsorption test at 1.2 V, and (c) 1.5 V cell potential.

변하지 않기 때문에 흡탈착 사이클을 반복하더라도 일정한 흡착시간을 나타낸다. 하지만 Figure 2에서 볼 수 있는 것처럼 셀 전위가 증가하면서 사이클이 반복됨에 따라 흡착시간이 큰 폭으로 줄어드는 것으로 나타났다. 이는 CaCl_2 용액을 높은 셀 전위에서 운전할 때 흡탈착 사이클을 반복함에 따라 탄소전극의 흡착량이 감소한다는 것을 의미한다.

MCDI로 CaCl_2 용액을 탈염할 때 셀 전위가 1.0 V 이상에서 흡탈착 사이클을 반복하는 동안 흡착량이 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 원인은 셀 전위가 높아지면서 탄소전극에서 전극반응이 일어났기 때문인 것으로 판단된다. MCDI 셀에서 셀 전위에 따른 전극반응을 연구한 결과 약 0.8 V 이상에서 아래와 같은 전극반응이 일어나는 것으로 알려져 있다[17].

산화반응 (양극)



환원반응 (음극)



즉, 양극(anode)에서는 탄소와 물의 산화반응, 그리고 음극(cathode)에서는 물의 환원반응이 일어난다. 이와 같은 반응이 일어날 경우 음극 표면은 알칼리성, 그리고 양극표면은 산성을 띠게 된다. Ca^{2+} 이온은 음극의 탄소전극 표면에 흡착되는데 이때 전극반응으로 생성된 수산화이온과 결합하여 불용성 염인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성될 수 있다. 전극반응으로 스케일이 탄소전극 표면에 생성될 경우 전극의 전기저항이 증가할 수 있다. 그 결과 셀 전위가 1.0 V 이상에서 흡탈착 사이클을 반복했을 때 흡착량이 감소한 것으로 판단된다.

3.2. 탄소전극 표면에서의 스케일 생성 분석

탄소전극에서 전극반응에 의한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성 여부를 확인하기 위하여 탈염실험을 완료한 후 MCDI 셀을 분해한 후 탄소전극과 이온교환막의 표면을 관찰하였다. Figure 3은 탈염실험을 진행하기 전의 탄소전극과 셀 전위 1.2 V와 1.5 V에서 탈염실험을 마친 후 탄소전극 표면의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 셀 전위 0.7 V와 1.0 V에서 탈염

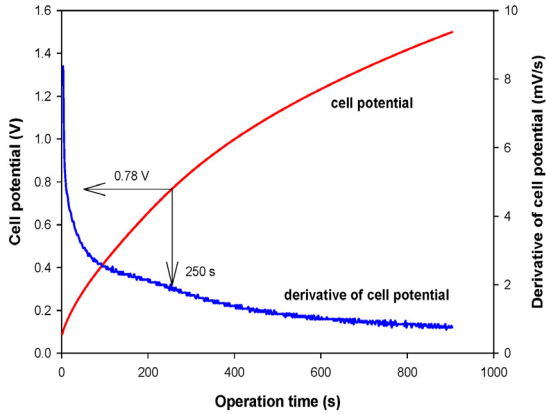


Figure 4. Changes in cell potential and derivative of cell potential over adsorption process at constant current of 100 mA.

실험을 마친 탄소전극과 음이온교환막에서는 표면에서는 특이할 만한 변화를 확인할 수 없었다. 반면 그림에서 보는 바와 같이 셀 전위 1.2 V에서 운전한 경우(Figure 3(b)) 탄소입자의 표면에 스케일이 형성되어 있는 것을 확연히 관찰할 수 있다. 또한 셀 전위 1.5 V에서 운전한 경우 탄소입자의 모든 표면에 스케일이 균일하게 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 탄소전극 표면의 SEM 분석을 통해 MCDI를 통해 경도물질을 함유한 유입수를 탈염할 때 전극반응에 의해 스케일이 생성됨을 직접 확인할 수 있었다.

실험에 사용된 탄소전극은 넓이가 100 cm², 두께가 160 μm이었다. 탄소전극의 기공률이 50%라고 가정할 때 탄소전극 내부에서 용액의 부피는 0.8 cm³이다. 음극의 탄소전극에서 Ca²⁺ 이온의 흡착량이 10 mmol/m²이라면 전극내부에서 Ca²⁺ 이온의 평균 농도는 0.125 M이 된다. Ca(OH)₂의 용해도곱 상수는 5.5 × 10⁻⁶이므로 전극 내부에서 용액의 pH가 11.8 이상이 되어야 스케일이 생성될 수 있다[21]. 따라서 탄소전극에 Ca²⁺ 이온이 흡착되더라도 전극반응이 일어나지 않는다면 스케일이 생성될 가능성은 희박하다.

하전된 탄소전극에서 Ca²⁺ 이온은 탄소입자 표면의 전기이중층에 흡착된다. 따라서 흡착된 Ca²⁺ 이온은 탄소전극 내부의 기공에 균일하게 분포하지 않고 전극 표면에 고농도로 존재한다고 생각할 수 있다. 그리고 전극반응도 탄소입자 표면에서 일어나기 때문에 반응 생성물의 농도도 전극 표면에서 가장 높다. 따라서 식 (3)과 같은 반응이 일어날 경우 음극의 전기이중층은 Ca(OH)₂가 생성될 수 있는 충분한 조건이 될 것으로 예상된다. 실제로 Figure 3에서 확인할 수 있듯이 스케일이 탄소입자들의 표면에 균일하게 생성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

3.3. 정전류 운전(흡착) 과정에서 셀 전위의 변화

MCDI 셀에 전류를 공급하면 탄소전극에 전하들이 쌓이면서 셀 전위가 증가한다. Figure 4는 셀에 일정한 전류(100 mA)를 공급했을 때 시간에 따른 셀 전위 변화를 나타낸 것이다. 이상적인 축전기에서 전극에 쌓인 전하량은 셀 전위에 비례한다[22]. 하지만 Figure 4에서 셀 전위가 1.5 V에 이르는 동안 셀 전위와 전하량은 선형성에서 벗어나는 것을 알 수 있다. 셀 전위의 변화를 자세히 파악하기 위하여 순간 셀 전위의 변화율을 함께 도시하였다.

셀에 전류를 공급한 직후 셀 전위는 0.089 V에서 시작하여 급격히 증가하다가 약 60 s 이후부터는 거의 선형적으로 증가하였다. 초기 셀 전위(0.089 V)는 탄소전극과 이온교환막, 그리고 유로를 흐르는 유입수의 전기저항에 기인한다. 전류가 공급되면 이온들이 흡착되면서 유

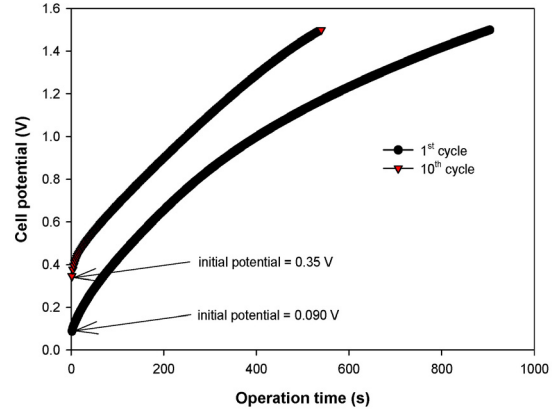


Figure 5. Changes in cell potentials for the 1st and 10th adsorption cycle.

로의 용액 농도가 감소하게 되고 이온교환막 표면에서는 농도분극 현상이 발생한다[23]. 그 결과 유로에서 용액의 전기저항이 증가하여 셀 전위가 급격히 증가하는 것으로 판단된다. 이후 용액의 농도와 농도분극이 정상상태에 도달하면서 셀 전위는 선형적으로 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

셀 전위 변화에서 주목할 점은 약 250 s가 지나면서 셀 전위의 변화율이 다시 감소하기 시작한다는 것이다. 이상적인 축전기의 경우 전하가 전극에 쌓이면서 셀 전위는 비례하여 증가한다. 하지만 셀에 일정한 속도로 전하가 공급되었음에도 셀 전위의 증가율이 감소하고 있다. 이는 전극에 공급된 전하의 일부가 전극 반응에 사용되었기 때문인 것으로 판단된다. 셀 전위 증가속도가 감소하기 시작한 시점(약 250 s)에서 셀 전위는 0.78 V이었다. 이는 탄소전극에서 전기화학적 산화환원 반응이 약 0.8 V에서 일어나기 시작한다는 이전의 결과와 일치하고 있다[17].

셀 전위가 1.5 V에 도달할 때까지 흡착을 실시하고 곧바로 0.0 V에서 탈착하는 과정을 10회 연속으로 반복하면서 셀 전위 변화를 측정하였다. 첫 번째와 10번째 흡착과정에서 셀 전위의 변화를 Figure 5에 도시하였다. 주어진 유입수에 대해서 MCDI 시스템이 안정적으로 운전될 경우 흡탈착 사이클이 반복되더라도 셀 전위의 변화는 일어나지 않는다. 하지만 그림에서 보는 것처럼 흡탈착 사이클이 10회 진행된 후 셀 전위는 첫 번째 사이클과 큰 차이가 나는 것을 확인할 수 있다. 첫 번째 사이클에서 초기 셀 전위는 0.089 V였지만 10번째 사이클에서 초기 셀 전위는 0.35 V로 크게 증가하였다. 이는 흡착과정에서 전극반응으로 인해 탄소전극 표면에 스케일이 생성되면서 전극의 전기저항이 증가했기 때문인 것으로 판단된다.

흡착과정에서 각각의 셀 전위에서 흡탈착 사이클을 반복했을 때 사이클에 따른 초기 셀 전위의 변화를 Figure 6에 도시하였다. 셀 전위를 0.7 V로 설정하고 운전한 결과 흡탈착 사이클을 반복해도 초기 셀 전압은 일정한 상태를 유지하였다. 이는 Ca²⁺ 이온이 탄소전극에 흡착되어도 전극반응이 일어나지 않아 스케일이 생성되지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 셀 전위가 1.0 V 이상에서부터는 흡탈착을 반복함에 따라 초기 셀 전압이 증가하는 것으로 나타났다. 앞서 전극 반응은 셀 전위가 0.8 V 이상에서 시작되는 것을 알 수 있었다. 그 결과 셀 전위 1.0 V에서 흡착을 진행한 경우 전극반응에 의해 스케일이 생성되기 시작하여 탄소전극의 전기저항이 상승하는 것으로 판단된다. 특히 셀 전위가 높아질수록 전극반응으로 생성되는 수산화이온의 양과 흡착된 Ca²⁺ 이온의 양이 증가하여 전극표면에 더 많은 스케일이 생성될 수 있다. 그 결과 탄소전극의 전기저항이 증가하면서 사이

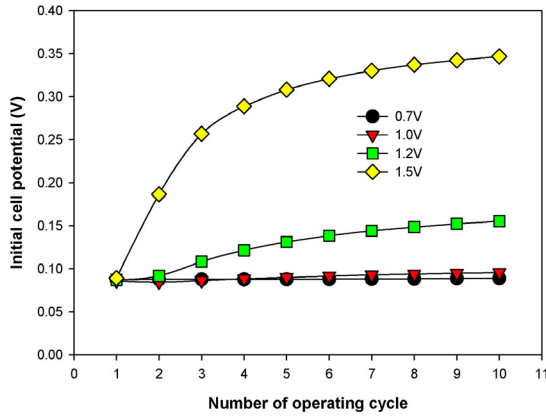


Figure 6. Changes in initial cell potentials according to the number of operating cycle at various cell potential.

클이 반복됨에 따라 초기 셀 전위가 크게 증가하는 것으로 사료된다.

3.4. 스케일 생성에 의한 탈염성능의 변화

MCDI 운전과정에서 스케일이 생성되었을 때 탈염성능에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 유출수의 농도변화로부터 흡착량과 탈착량을 분석하였다. 셀 전위를 변화시키면서 흡탈착 사이클을 반복하고 각각의 사이클에서 흡착량과 탈착량의 차이를 계산하여 Figure 7에 도시하였다.

탄소전극에 스케일이 생성되지 않을 경우 흡탈착 사이클이 반복되더라도 탄소전극은 초기 상태를 유지한다. 그리고 흡착된 이온들이 모두 탈착되어 흡탈착 과정은 정상상태를 유지한다. 실제로 셀 전위 0.7 V에서 운전한 경우 모든 흡탈착 사이클에서 흡착량과 탈착량은 항상 일정한 값을 보이고 있다. 하지만 셀 전위가 1.0 V 이상이면 흡착량이 탈착량보다 많은 것을 알 수 있다. 이는 흡착된 이온들이 전극반응 과정에서 생성된 수산화이온과 결합하여 스케일을 생성하여 탄소전극 표면에 잔류했기 때문인 것으로 사료된다. 특히 셀 전위가 높아질수록 전극반응으로 인한 스케일의 생성량이 증가하면서 그 차이가 많아지는 것을 알 수 있다.

Figure 7에서 흡탈착 사이클을 반복함에 따라 흡착량과 탈착량의 차이는 점점 감소하는 것을 알 수 있다. 셀 전위 1.5 V에서 운전한 경우 첫 번째 사이클에서 흡탈착량의 차이는 6.5 mmol/m^2 이었지만 두 번째 사이클에서는 4.0 mmol/m^2 로 크게 감소하고 이후에도 지속적으로 줄어드는 것으로 나타났다. 흡착과정에서 전극반응으로 탄소입자 표면에 스케일이 생성되면 전극의 전기저항이 증가한다. 실제로 Figure 6에서 초기 셀 전압은 0.089 V이었지만 두 번째 사이클에서의 초기 셀 전압은 0.19 V로 증가하였다. 탄소전극에 스케일이 생성되면서 전기저항이 증가함에 따라 전극반응에 영향을 주는 전극전위는 감소하게 된다. 그 결과 셀 전위는 동일하지만 전극전위가 낮아져 전극반응이 줄어들어 스케일의 생성량도 점점 줄어드는 것으로 판단된다.

탄소전극에서 스케일 생성에 따른 흡착량의 변화를 살펴보았다. 흡탈착 사이클을 10회 반복하는 동안 각 사이클에서의 흡착량을 계산하여 Figure 8에 나타내었다. 셀 전위를 0.7 V에서 운전한 경우 흡탈착 사이클을 반복하는 동안 CaCl_2 흡착량은 5.0 mmol/m^2 로 거의 일정한 경향을 나타내었다. 셀 전위를 1.0 V 이상에서 운전한 결과 첫 번째 사이클에서의 흡착량은 셀 전위에 비례하여 증가하였다. 그러나 흡탈착 사이클이 반복되면서 첫 번째 사이클에 비해 흡착량이 감소하였다.

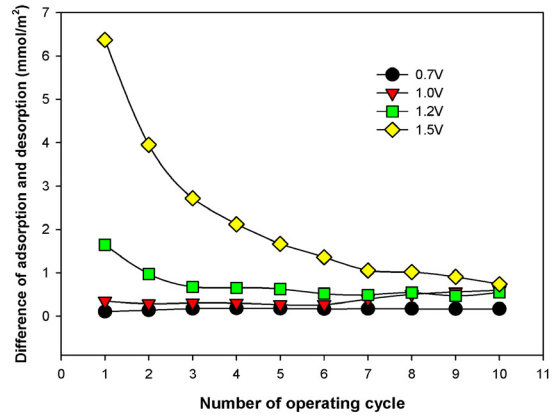


Figure 7. Differences of adsorption and desorption amount according to the number of operating cycle at various cell potential.

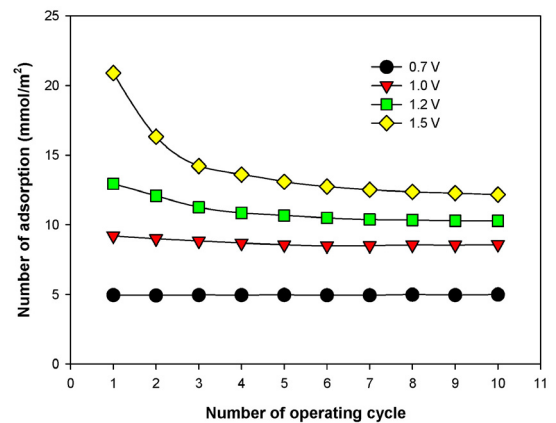


Figure 8. Changes in adsorption amount according to the number of operating cycle at various cell potentials.

특히 셀 전위가 높아질수록 흡착량은 사이클을 반복함에 따라 크게 줄어드는 것을 알 수 있다. 셀 전위가 1.0, 1.2 V였을 때 10회째 사이클에서의 흡착량은 각각 8.6 , 10.3 mmol/m^2 을 나타내었다. 또한 셀 전위 1.5 V에서 운전한 경우 첫 번째 사이클에서의 흡착량은 20.9 mmol/m^2 이었지만 10번째 사이클에서의 흡착량은 초기 흡착량의 58% 수준인 12.2 mmol/m^2 까지 감소하였다. 이는 MCDI 운전과정에서 스케일이 생성될 때 흡착량을 감소시켜 탈염효율을 저하시키는데 중요한 영향을 미치고 있음을 보여준다.

실제 MCDI 공정을 운전할 때 셀에 인가되는 전위는 1~1.5 V 범위인 것으로 알려져 있다[1-4]. 또한 탈염공정이 적용되는 대부분의 유입수는 경도물질을 포함하고 있다. 그리고 이러한 유입수를 MCDI로 탈염할 경우 전극반응에 의해 탄소전극 표면에 스케일이 생성될 수 있음을 본 연구를 통해 확인하였다. MCDI 셀 구조에서 탄소전극 표면에는 이온교환막이 결합된다. 따라서 전극반응으로 탄소전극에 스케일이 생성될 경우 제거하는 것이 쉽지 않을 것으로 판단된다. 스케일 생성을 억제하기 위해서는 MCDI 운전과정에서 전기화학 반응이 일어나지 않도록 셀 전위를 조절하는 것이 매우 중요한 것으로 사료된다. 또한 전극반응을 억제할 수 있는 전극 소재의 개발이나 스케일이 생성되었을 때 이를 효과적으로 제거할 수 있는 기술을 개발하는 것이 시급한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 경도물질이 포함된 유입수를 MCDI로 탈염할 때 전극반응에 의한 스케일 생성 가능성을 알아보고 스케일이 생성되었을 때 탈염성능에 미치는 영향을 살펴보았다. 셀 전위를 변화시키면서 Ca^{2+} 이온을 함유한 유입수에 대해 흡착 사이클을 반복하면서 사이클에 따른 유출수의 농도, 셀 전위, 흡착량 등의 변화를 분석하였다.

셀 전위가 약 0.8 V 정도가 되었을 때 전극반응이 시작되는 것을 알 수 있었다. 그리고 음극 표면에 흡착된 Ca^{2+} 이온이 전극반응으로 생성된 수산화이온과 결합하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 이 석출되는 것을 확인하였다. 스케일이 생성되면서 탄소전극의 전기저항이 증가함에 따라 흡착량이 크게 감소하였다. 셀 전위를 1.5 V에서 운전한 경우 스케일 생성의 영향으로 흡착량은 초기 흡착량의 58%까지 감소하였다.

탈염기술에 대한 사회적 요구가 높아지면서 MCDI 기술은 미래의 탈염기술로 주목을 받고 있다. MCDI가 상업적으로 널리 활용되기 위해서는 다양한 유입수에 대해서 안정적인 운전기술이나 운전과정에서의 문제점에 대한 연구가 매우 중요하다. 본 연구는 전극반응에 의해 경도물질에 의한 스케일이 생성될 수 있고 그 결과 탈염효율이 크게 감소할 수 있음을 실험적으로 제시하였다. 이를 바탕으로 스케일 생성을 억제할 수 있는 안정적인 탄소전극 제조나 최적의 운전조건 확립, 그리고 생성된 스케일을 제거할 수 있는 기술 등에 관한 추가적인 연구가 시급히 진행되어야 할 것으로 사료된다.

감 사

이 연구는 2014년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

References

1. S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization, *Prog. Mater. Sci.*, **58**, 1388-1442 (2013).
2. Y. Oren, Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment-past, present and future, *Desalination*, **228**, 10-29 (2008).
3. M. A. Anderson, A. L. Cudero, and J. Palma, 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).
4. T. J. Welgemoed and C. F. Schutte, Capacitive deionization technology: an alternative desalination solution, *Desalination*, **183**, 327-340 (2005).
5. Y. J. Kim and J. H. Choi, Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane, *Sep. Purif. Technol.*, **71**, 70-75 (2010).
6. L. Zou, L. Li, H. Song, and G. Morris, Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination, *Water Res.*, **42**,

- 2340-2348 (2008).
7. S. J. Seo, H. Jeon, J. K. Lee, G. Y. Kim, D. Park, H. Nojima, J. Lee, and S. H. Moon, Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications, *Water Res.*, **44**, 2267-2275 (2010).
8. P. M. Biesheuvel and A. van der Wal, Membrane capacitive deionization, *J. Membr. Sci.*, **346**, 256-262 (2010).
9. G. W. Murphy and D. D. Caudle, Mathematical theory of electrochemical demineralization in flowing systems, *Electrochim. Acta*, **12**, 1655-1664 (1967).
10. M. Andelman, Charge barrier flow-through capacitor, CA Patent 2,444,390 (2002).
11. J. B. Lee, K. K. Park, H. M. Eum, and C. W. Lee, Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization, *Desalination*, **196**, 125-134 (2006).
12. C. Tsouris, R. Mayes, J. Kiggans, K. Sharma, S. Yiacoumi, D. DePaoli, and S. Dai, Mesoporous carbon for capacitive deionization of saline water, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 10243-10249 (2011).
13. 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**, 4923-4928 (2008).
14. C. J. Gabelich, T. D. Tran, and I. H. Suffet, Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3010-3019 (2002).
15. H. Li, L. Zou, L. Pan, and Z. Sun, Using graphene nano-flakes as electrodes to remove ferric ions by capacitive deionization, *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 8-14 (2010).
16. S. H. Chung, J. K. Lee, J. D. Ocon, Y. I. Son, and J. Y. Lee, Carbon electrodes in capacitive deionization process, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 346-351 (2014).
17. J. H. Choi, Determination of the electrode potential causing Faradaic reactions in membrane capacitive deionization, *Desalination*, **347**, 224-229 (2014).
18. Y. J. Kim and J. H. Choi, Improvement of desalination efficiency in capacitive deionization using a carbon electrode coated with an ion-exchange polymer, *Water Res.*, **44**, 990-996 (2010).
19. Y. J. Kim and J. H. Choi, Desalination of brackish water by capacitive deionization system combined with ion-exchange membrane, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 87-92 (2010).
20. R. Zhao, P. M. Biesheuvel, and A. van der Wal, Energy consumption and constant current operation in membrane capacitive deionization, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9520-9527 (2012).
21. D. C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, 5th ed., W.H. Freeman and Company, NY, USA (1998).
22. B. E. Conway, Electrochemical Supercapacitor: Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer Academic/Plenum Publishers, NY, USA (1999).
23. H. Strathmann, Ion-Exchange Membrane Separation Processes, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (2004).