

불균질 이온교환막의 제조와 축전식 탈염에서의 탈염 성능 평가

최재환[†] · 이주봉

공주대학교 화학공학부

(2016년 6월 25일 접수, 2016년 6월 29일 수정, 2016년 6월 29일 채택)

Preparation of Heterogeneous Ion Exchange Membranes and Evaluation of Desalination Performance in Capacitive Deionization

Jae-Hwan Choi[†] and Joo-Bong Lee

Dept. of Chemical Engineering, Kongju National University,
1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam 31080, South Korea
(Received June 25, 2016, Revised June 29, 2016, Accepted June 29, 2016)

요약: 막결합 축전식 탈염에 적용하기 위하여 불균질 이온교환막을 제조하였다. 이온교환수지 분말과 LLDPE (linear low density polyethylene) 혼합물을 압착시켜 불균질 이온교환막을 제조하였다. 제조한 막의 막 특성 분석과 MCDI 탈염실험을 실시하였다. 이온교환수지의 함량이 증가할수록 막의 전기저항은 감소하였고 함수율은 증가하였다. 그러나 막의 이온선택성을 나타내는 이온 수송수는 상업용 균질 막과 유사한 성능을 나타냈다. MCDI 탈염실험 결과 탈염량은 불균질 막의 높은 전기저항으로 인해 균질 막을 이용한 셀의 탈염량의 90% 수준을 나타냈다. 불균질 이온교환막은 균질 막에 비해 탈염성능은 다소 감소하였지만 제조가 간편하고 가격이 저렴하여 MCDI에 적용이 가능할 것으로 판단되었다.

Abstract: We prepared heterogeneous ion exchange membranes (hetero-IEMs) for the application of membrane capacitive deionization (MCDI). Hetero-IEMs were fabricated by compressing the mixture of ion exchange resin powders and linear low density polyethylene (LLDPE). Characterization and MCDI desalination experiments were carried for the fabricated membranes. Electrical resistance of membrane decreased and water content increased with increasing the resin content in the hetero-IEMs. However, transport number indicating permselectivity of membrane was similar with that of commercial homogeneous ion exchange membrane. The results of MCDI desalination experiments showed that the adsorption amount for hetero-IEM was about 90% of that of homogeneous membrane due to the high electrical resistance of hetero-IEM. Although desalination performance of hetero-IEM decreased compared with homogeneous membrane, it was thought to be applicable to MCDI because of simple preparation and low price.

Keywords: *heterogenous ion exchange membrane, membrane capacitive deionization, electrical resistance, transport number, carbon electrode*

1. 서론

전 세계적으로 기후변화가 심각해지면서 안정적인 수자원 확보가 시급한 현안으로 대두되고 있다. 이에 따라 바닷물이나 염수로부터 용수를 생산하기 위한 탈

염산업이 빠르게 성장하고 있다. 또한 탈염기술의 적용을 확대하기 위해 탈염비용을 줄이기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 이러한 추세에서 기존 탈염기술에 비해 에너지 저감 효과가 큰 것으로 알려진 축전식 탈염(capacitive deionization, CDI) 기술에 대한 관심이 최근 고조되고 있다[1-4].

[†]Corresponding author(e-mail: jhchoi@kongju.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-6232-5917>)

Table 1. Properties of Ion Exchange Resins Used for Preparation of Heterogeneous Ion Exchange Membranes

Property	Trilite CMP28	Trilite AMP28
Type	strongly acidic cation exchange resin	strongly basic anion exchange resin
Matrix	Polystyrene + DVB	Polystyrene + DVB
Functional group	-SO ₃ ⁻ (sulfonate)	-N ⁺ (CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ OH (dimethylethanolammonium)
Ionic form	Na	Cl
Moisture content (%)	37-43	40-46
Ion exchange capacity (eq/L)	2.05 ↑	1.3 ↑

CDI 기술은 탄소전극에 전위를 인가했을 때 전극표면에 형성되는 전기이중층에서 정전기적 인력으로 용액 중의 이온들을 흡착시켜 제거하는 탈염기술이다. 기존의 탈염기술인 역삼투법, 전기투석법, 이온교환법 등과 비교했을 때 에너지 소모량이 낮고 환경친화적인 탈염기술로 알려져 있다[1-7]. 또한 탈염과정에서 90% 이상의 회수율(recovery ratio)을 얻을 수 있다는 특징이 있다[2]. 이러한 장점들로 CDI 기술은 에너지와 환경문제를 해결할 수 있는 미래의 유망한 탈염기술로 인식되고 있다.

CDI 기술은 1960년대 후반에 처음으로 소개되었지만 1990년대 중반까지는 별다른 연구가 이루어지지 않았다. 이후 다양한 탄소소재가 개발되고 탄소전극과 이온교환막을 결합한 MCDI (membrane CDI) 기술이 도입되면서 본격적인 연구가 시작되었다[2,8-10]. 탄소전극으로만 구성된 초기의 CDI 셀은 다공성 구조의 탄소전극으로 인해 전류효율이 떨어지는 문제점이 있었다. MCDI 셀은 이러한 문제점을 해결함으로써 상업적으로 활용이 가능한 탈염기술로 인식되기 시작하였다.

앞서 기술한 것처럼 MCDI는 기존 탈염기술들에 비해 많은 장점들이 있다. 그리고 많은 연구를 통해 이들 장점들이 실험결과로 확인되고 있다. 그럼에도 불구하고 아직까지 실제 탈염공정에 MCDI 기술이 적용된 사례는 많지 않은 실정이다. 상업화가 지연되는 원인 중의 하나는 MCDI 기술이 비교적 최근에 개발되어 상업화를 위해서는 추가적인 연구가 필요하다는 점이다. 그러나 더 근본적인 이유는 MCDI 셀을 구성하는데 고가의 이온교환막(ion exchange membrane, IEM)을 사용함으로써 장치 비용이 높다는 것이다. 따라서 MCDI 기술의 상용화를 확대하기 위해서는 저가의 IEM을 제조하는 것이 시급히 요구된다.

이온교환막은 제조방식에 따라 균질 이온교환막

(homogeneous IEM, homo-IEM)과 불균질 이온교환막(heterogeneous IEM, hetero-IEM)으로 구분된다. 현재 전기투석이나 확산투석 등에 사용되는 막은 대부분 homo-IEM으로 고분자 막에 양이온(또는 음이온) 작용기를 도입하여 제조한다. Homo-IEM은 전기저항이 낮고 이온 선택성은 우수하지만 가격이 \$200/m² 정도로 비싸다는 단점이 있다. Hetero-IEM은 이온교환 작용기를 가진 이온교환 수지(ion exchange resin, IER) 분말을 바인더와 혼합한 후 고온에서 압착하여 제조한다. Homo-IEM에 비해 기계적 강도는 우수하지만 막의 전기저항 및 이온 선택성 측면에서 성능이 떨어지는 단점이 있다[11,12]. 하지만 저렴한 이온교환 수지를 사용하고 제조과정도 간편하기 때문에 homo-IEM의 절반 이하로 막비용을 낮출 수 있다.

본 연구에서는 MCDI 셀의 장치비용을 낮추기 위해 hetero-IEM을 제조하고 MCDI 셀에서의 적용 가능성을 검토하였다. IER 분말과 바인더인 LLDPE (linear low density polyethylene)를 혼합한 후 고온에서 압착시켜 hetero-IEM을 제조하였다. IER의 함량을 변화시켜 여러 종류의 막을 제조하고 막 특성을 분석하였다. 그리고 제조한 hetero-IEM으로 MCDI 셀을 제작하여 탈염 성능을 분석하였다. 상업용 homo-IEM에 대한 탈염 실험 결과와 비교하여 제조한 hetero-IEM의 적용 가능성을 분석하였다.

2. 실험

2.1. 불균질 이온교환막 제조

상업적으로 판매되고 있는 IER을 바인더인 LLDPE (LLDPE 3120, Hanwha Co.)와 혼합한 후 고온에서 압착시켜 hetero-IEM을 제조하였다. LLDPE의 용융점은 122°C, 인장강도는 220 kg/cm², 연신율(elongation)은

Table 2. Preparation Conditions of Heterogeneous Ion Exchange Membranes

Hetero-IEMs	CER (or AER) (wt%)	LLDPE (wt%)	Glycerin (wt%)
C48 (or A48)	47.5	47.5	5.0
C57 (or A57)	57.0	38.0	5.0
C62 (or A62)	61.8	33.2	5.0

900%이었다. (주)삼양사에서 판매하고 있는 강산성 양이온 수지(Trilite CMP28)와 강염기성 음이온 수지(Trilite AMP28)를 사용하여 불균질 양이온교환막과 음이온교환막을 제조하였다. 막 제조에 사용된 이온교환 수지의 특성을 Table 1에 정리하였다. 수지를 70°C 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후 분쇄기로 분쇄하여 50 μm 표준체로 걸러 막 제조에 사용하였다.

IER 분말과 LLDPE를 150°C의 heating block에서 혼합하여 펠릿을 제조하였다. 다시 펠릿을 150°C로 조정된 heating press에 놓고 40 MPa의 압력으로 압착시켜 hetero-IEM을 제조하였다. IER의 함량을 변화시켜 여러 종류의 hetero-IEM을 제조하였으며 조성비를 Table 2에 정리하였다. IER의 함량이 62 wt% 이상에서 막을 제조한 경우 수지 분말이 떨어져 나와 막으로 사용할 수 없었다. 막을 제조하는 과정에서 IER의 분산성을 증가시키기 위해 glycerol (Aldrich Co.)을 첨가하였다. 제조한 양이온(또는 음이온) 막은 증류수로 세척한 후 0.5 M NaCl 용액에 담가두어 작용기를 Na^+ -form (또는 Cl^- form)으로 치환하였다.

2.2. 이온교환막의 특성 분석

2.2.1. 전기저항(electrical resistance, ER)

Clip cell (2-point probe)을 사용하여 제조한 막의 전기저항을 측정하였다. Clip cell에 막을 끼운 후 0.5 M NaCl 용액에서 LCZ meter (2321, NF electrical instrument Co.)를 이용하여 1000 Hz에서 전기저항(R_1)를 측정하였다. 그리고 막을 제거하고 전해질 용액만의 전기저항(R_2)을 측정하여 아래의 식 (1)을 통해 막의 전기저항을 계산하였다[13,14].

$$\text{ER} (\Omega \cdot \text{cm}^2) = (R_1 - R_2) \cdot A \quad (1)$$

여기서, R_1 은 clip cell 셀에 막을 끼운 후 측정된 전기저항이고, R_2 는 전해질만의 전기저항, A는 막의 유효 면적이다.

2.2.2. 이온 수송수(transport number, TN)

IEM의 이온 선택성을 나타내는 이온 수송수는 2실셀(2-compartment cell)을 이용하여 측정하였다. 2실셀의 중앙에 이온교환막을 끼우고 한쪽에 0.001 M NaCl 용액, 그리고 다른 쪽에 0.005 M NaCl 용액을 채운 후 Ag/AgCl 기준전극을 multi meter (HP34401A)에 연결하여 전위차(E_m)를 측정하였다. 측정된 전위차를 통해 아래의 식 (2)를 이용하여 이온 수송수를 계산하였다[12].

$$E_m = \frac{RT}{F}(2\bar{t}-1)\ln\frac{C_1}{C_2} \quad (2)$$

여기서, E_m 은 셀의 전위차, R 은 기체 상수, F 는 패러데이 상수, T 는 온도, \bar{t} 는 이온 수송수, C_1, C_2 는 각 실의 전해질 농도를 나타낸다.

2.2.3. 이온교환용량(ion exchange capacity, IEC)

양이온 막의 IEC를 측정하기 위해 제조한 막을 일정한 크기(3 × 3 cm)로 절단하여 0.5 M HCl 용액에서 24시간 동안 교반하여 이온 작용기를 H-form으로 치환시켰다. 시료를 증류수로 충분히 세척한 후 다시 0.5 M NaCl 용액(200 mL)에서 24시간 교반하였다. 상등액 50 mL를 분취하여 0.01 M NaOH 용액으로 적정하여 치환된 H^+ 이온의 양을 측정하였다.

음이온 막의 IEC는 Mohr법을 이용하여 측정하였다[15]. 음이온 막을 0.5 M NaCl 용액에서 24시간 동안 교반하여 작용기를 모두 Cl^- -form으로 치환하였다. 시료를 증류수로 세척하여 잔류하는 NaCl을 모두 제거한 후 0.25 M Na_2SO_4 용액(200 mL)에서 24시간 교반시켜 이온교환막 내의 Cl^- 이온이 SO_4^{2-} 이온으로 치환되도록 하였다. 상등액 50 mL를 분취하여 0.01 M AgNO_3 용액으로 적정하여 치환된 Cl^- 이온의 양을 측정하였다. 지시약으로는 5.0 wt%의 중크롬산칼륨을 사용하였다. 적정에 사용된 표준용액의 부피와 농도를 식 (3)에 대입하여 IEC를 계산하였다.

$$IEC(\text{meq/g}) = \frac{4CV}{m_{\text{dry}}} \quad (3)$$

여기서, C 는 적정에 사용된 표준용액의 노르말 농도, V 는 적정에 사용된 표준용액의 부피, 그리고 m_{dry} 는 이온교환막의 건조 무게를 나타낸다.

2.2.4. 함수율(water content, WC)

함수율을 측정하기 위해 이온교환막을 일정한 크기($3 \times 3 \text{ cm}$)로 절단한 후 0.1 M NaCl 용액에서 12시간 동안 담가두었다. 막 표면의 물을 제거한 후 무게(W_{wet})를 측정하고 이것을 60°C 의 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후 무게(W_{dry})를 측정하여 식 (4)에 따라 함수율을 계산하였다[13,14].

$$WC(\%) = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (4)$$

여기서 W_{wet} 는 물에 팽윤된 이온교환막의 무게이고, W_{dry} 는 건조된 이온교환막의 무게를 나타낸다.

2.3. 탄소전극 제조

MCDI 실험을 위해 활성탄소 분말을 SBR (styrene butadiene rubber) 에멀전과 혼합하여 탄소전극을 제조하였다. 활성탄소분말(CEP-21, PCT Co.)과 SBR 에멀전(EQ-Lib-SBR, MTI Co., USA), 그리고 입자들의 분산을 향상시키기 위해 sodium carboxymethyl cellulose (CMC, Aldrich)를 혼합한 후 고속 원심 혼합기(AMR-310, Thinky Co.)에서 20분간 교반하여 균일한 전극슬러리를 제조하였다. 닥터블레이드를 이용하여 집전체인 graphite sheet (F02511, Dongbang Carbon Co.) 위에 균일한 두께로 전극슬러리를 캐스팅하였다. 그리고 60°C 의 건조오븐에서 6시간 건조시켜 탄소전극을 제조하였다. 제조한 탄소전극에서 탄소층의 두께는 약 $170 \mu\text{m}$ 이었고 바인더인 SBR의 중량비는 $10 \text{ wt}\%$ 이었다.

2.4. MCDI 셀의 구조와 탈염 실험

탄소전극과 이온교환막을 이용하여 탈염실험을 위한 MCDI 단위 셀을 제작하였다. 제조한 hetero-IEM의 특성 분석 결과 막의 성능이 가장 우수한 C62막과 A62막을 사용하여 셀을 제작하였다. 탄소전극을 10×10

cm^2 로 절단하여 양극과 음극으로 사용하였다. 양극용 탄소전극 표면에 음이온교환막(A62)을, 음극용 탄소전극에 양이온교환막(C62)을 결합하였다. 그리고 이온교환막 사이에 $120 \mu\text{m}$ 두께의 스페이서(EX31-071/80 PW, NBC Meshtec Inc., Japan)를 삽입하여 유입수가 흐를 수 있도록 하였다. 탄소전극의 중앙에 지름 1 cm 의 구멍을 뚫어 유입수가 탄소전극의 가장자리에서 유입되어 스페이서를 지나 중앙의 구멍을 통해 유출되도록 유로를 형성하였다. 탄소전극의 양쪽에는 plexiglas를 대고 볼트로 고정시켜 단위 셀을 제작하였다. 상업용 균질 이온교환막과의 탈염성능을 비교하기 위하여 일본 Astom사의 CMX와 AMX막을 사용하여 동일한 구조의 MCDI 셀을 제작하여 탈염실험을 진행하였다.

NaCl 농도가 500 mg/L (8.55 mM)인 유입수를 사용하여 탈염실험을 실시하였다. 정량펌프로 셀에 일정한 유량(20 mL/min)을 공급하면서 potentiostat (WPG100, WonA Tech Co.)을 통해 전원을 인가하였다.

정전류(constant current, CC)와 정전압(constant voltage, CV) 조건에서 흡착실험을 실시하여 전원인가 방식에 따른 탈염성능을 비교하였다. CC 모드에서의 흡착실험은 셀 전위가 1.0 V 에 도달할 때까지 셀에 100 mA 의 전류를 일정하게 공급하였다. 반면 CV 모드에서의 흡착실험은 셀 전위를 1.0 V 로 일정하게 유지한 상태에서 300 초 동안 흡착을 실시하였다. 흡착이 완료된 후 곧바로 셀 전위를 0.0 V 로 전환하여 300 초 동안 탈착실험을 진행하였다. 흡착 및 탈착과정을 연속으로 5회 반복하여 탄소전극에서의 흡착 및 탈착반응이 동적 평형상태에 도달하도록 하였다. 탈염실험을 진행하는 동안 셀에 인가된 전압과 전류는 3초 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 3초 간격으로 자동으로 측정하였다. NaCl 용액의 전기전도도와 농도 사이의 상관관계로부터 유출수의 NaCl 농도를 계산하였다.

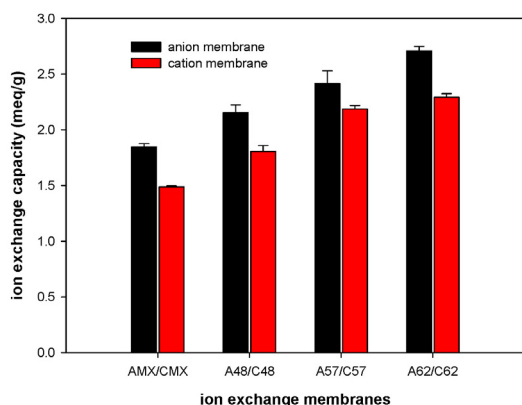


Fig. 1. Ion exchange capacities of prepared ion exchange membranes.

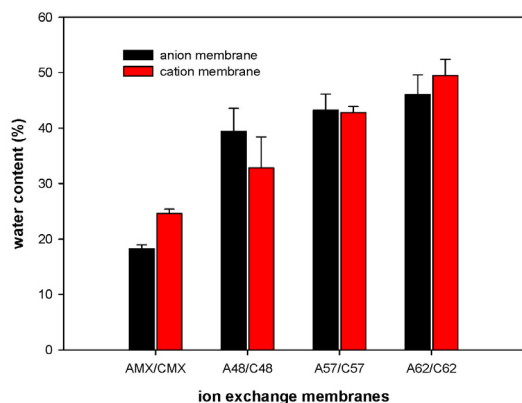


Fig. 2. Water contents of prepared ion exchange membranes.

3. 결과 및 고찰

3.1. 불균질 이온교환막의 특성 분석

3.1.1. 이온교환 용량

Fig. 1은 제조한 불균질 이온교환막의 이온교환 용량을 나타낸 것이다. IER의 함량이 증가함에 따라 이온교환 용량이 증가하는 경향을 보이고 있다. A62와 C62 막의 이온교환 용량은 각각 2.71, 2.29 meq/g로 균질 이온교환막인 AMX와 CMX 막보다 높은 값을 나타냈다. 이온교환 용량은 막의 전기저항과 이온 선택성에 큰 영향을 미친다[12]. 이온교환 용량이 클수록 막의 전기저항을 낮출 수 있지만 팽윤 현상으로 이온 선택성이 감소할 수도 있다.

3.1.2. 함수율

Fig. 2는 이온교환막의 팽윤 정도를 나타내는 함수율을 도시한 것이다. 균질 이온교환막(AMX/CMX)의 경

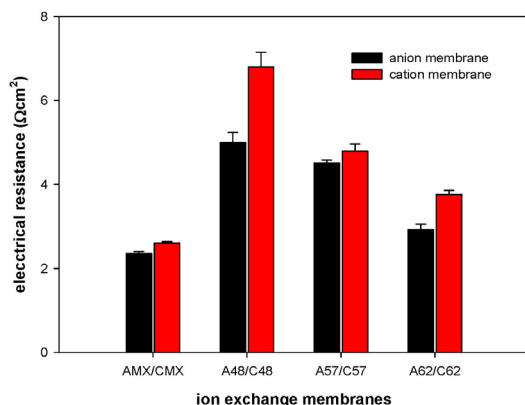


Fig. 3. Electrical resistances of prepared ion exchange membranes.

우 함수율은 약 24% 정도를 보였다. 반면 제조한 hetero-IEM의 경우 함수율은 36-48%를 나타냈으며 IER의 함량이 증가함에 따라 함수율도 증가하였다. 이온교환막은 이온교환 작용기로 인해 삼투압이 발생하여 팽윤 현상이 발생한다. 이온교환 용량이 클수록 삼투압도 증가하여 막의 팽윤현상도 심화된다. 그 결과 IER의 함량이 증가할수록 함수율이 증가한 것으로 사료된다.

이온교환막에서 함수율이 높을 경우 막의 전기저항을 줄일 수 있다. 그러나 함수율이 지나치게 높을 경우 이온 선택성이 저하되는 문제가 발생한다. 일반적으로 탈염용 이온교환막의 함수율은 20-50% 수준이 적당한 것으로 알려져 있다[12]. 따라서 제조한 hetero-IEM은 함수율 측면에서 탈염에 적합한 것으로 판단되었다.

3.1.3. 전기저항

이온교환막의 전기저항은 탈염과정에서 에너지 소비를 결정하는 중요한 인자다. Fig. 3은 IER 함량비에 따른 hetero-IEM의 전기저항을 나타낸 것이다. IER 함량이 증가할수록 전기저항이 크게 감소하였으며 양이온 막에 비해 음이온 막의 저항이 낮은 것으로 나타났다. IER의 함량이 62 wt%인 음이온 막(A62)과 양이온 막(C62)의 평균 전기저항은 각각 2.93, 3.76 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 측정되었다. 반면 상업용 균질 이온교환막인 AMX와 CMX 막의 전기저항은 각각 2.36과 2.60 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 불균질 이온교환막에 비해 전기저항이 낮은 것을 알 수 있다.

앞의 Fig. 1과 Fig. 2에서 불균질 막이 균질 막에 비해 이온교환 용량과 함수율이 높은 것으로 나타났다. 그 결과 불균질 막의 전기저항이 낮은 것으로 예상되었지만 실제 측정결과 오히려 전기저항이 더 높은 것으로

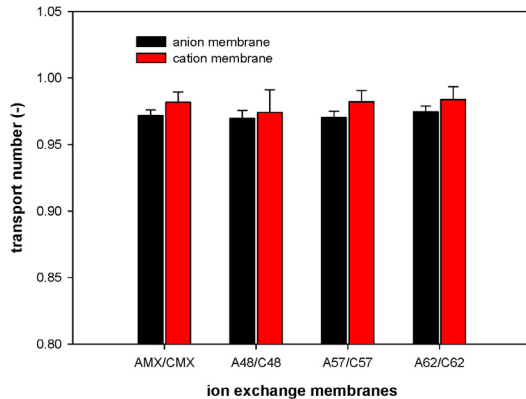


Fig. 4. Transport numbers of prepared ion exchange membranes.

나타났다. 균질 이온교환막에서는 이온 작용기가 막 내부에 균일하게 분포되어 있다. 반면 불균질 막은 이온 전도체인 IER과 절연체인 LLDPE가 혼합된 구조이다. 이온들은 IER을 통해서만 이동할 수 있기 때문에 불균질 막의 전기저항이 균질 막에 비해 높은 것으로 사료된다[11].

3.1.4. 이온 수송수

이온교환막의 특성 중 이온 수송수는 막의 이온 선택성을 나타내는 중요한 지표다[12]. 제조한 막의 이온 수송수를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 모든 막에서 이온 수송수는 0.97-0.98로 이온 선택성이 높은 것으로 나타났다. 앞의 함수율 결과에서 불균질 막의 함수율이 다소 높아 이온 선택성이 감소할 것으로 예상했지만 이온 선택성에는 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 IER의 함량비가 높아지면서 이온교환 용량도 증가하여 이온 선택성에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 사료된다.

이상의 막 특성 결과를 비교했을 때 IER의 함량이 62 wt%인 A62와 C62막은 전기저항은 다소 높았지만 다른 막 특성들에서는 상업용 균질 이온교환막과 유사한 성능을 보였다. 비록 전기저항이 조금 높기는 하지만 이온 선택성이 우수하여 탈염용 이온교환막으로 활용하는데 큰 문제는 없을 것으로 판단되었다.

3.2. MCDI 셀에서의 탈염 성능

3.2.1. 정전압 모드에서의 탈염 성능

막 특성 분석 결과 성능이 가장 우수한 것으로 판단된 A62와 C62막으로 MCDI 셀을 제작하여 탈염 성능을 평가하였다. 상업용 균질막인 AMX와 CMX막으로

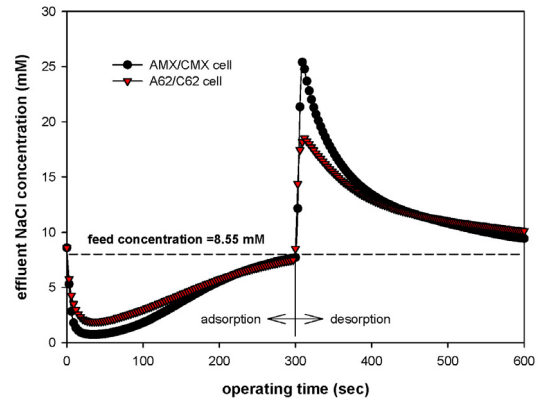


Fig. 5. Changes in effluent concentration for the AMX/CMX and A62/C62 cell. The cell potential was 1.0 V for adsorption and 0.0 V for desorption process.

구성된 MCDI 셀에 대해서도 탈염실험을 실시하여 탈염성능을 비교하였다.

Fig. 5는 흡착과정에서 1.0 V의 셀 전위를 300초 동안 인가한 후 셀 전위를 0.0 V로 전환하여 탈착한 결과 유출수의 농도변화를 도시한 것이다. 초기 NaCl 농도가 8.55 M (500 mg/L)인 유입수를 흘려주면서 전위를 인가한 결과 흡착이 이루어지면서 유출수의 농도가 급격히 감소하였다. 전위를 인가한 후 약 40초가 경과했을 때 유출수의 농도는 최소값을 보인 후 다시 서서히 증가하는 경향을 보이고 있다. A62/C62 셀과 AMX/CMX 셀에서 유출수의 최소 농도는 각각 0.74, 1.89 mM을 나타내어 균질 막을 사용한 셀에서 탈염이 잘 이루어짐을 알 수 있다.

셀 전위 1.0 V의 정전압 조건에서 MCDI 운전 결과를 정리하여 Table 3에 정리하였다. AMX/CMX 셀과 A62/C62 셀에서 흡착된 NaCl의 양은 각각 22.3, 19.9 mmol/m²으로 불균질 막을 사용한 셀의 흡착량은 균질 막의 약 90% 수준을 나타냈다. 막 특성 분석결과 A62/C62 막의 전기저항은 AMX/CMX 막에 비해 높은 것을 알 수 있었다. 그 결과 불균질 막에서 전압강하가 커서 A62/C62 셀의 흡착량이 작은 것으로 사료된다.

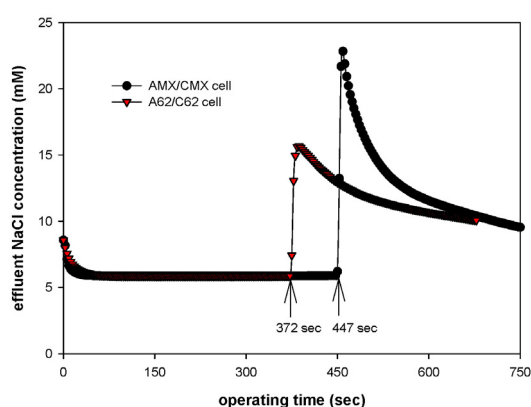
전류효율은 셀에 공급된 전하량에 대한 흡착된 이온들의 비율로 정의된다[16,17]. Table 3의 흡착량과 총 전하량으로부터 전류효율을 계산한 결과 두 셀 모두 약 88%로 유사한 값을 나타내고 있다. 이는 실제 MCDI 셀의 운전과정에서도 제조한 불균질 막이 높은 이온 선택성을 나타내고 있음을 의미한다.

Table 3. Summary of Desalination Performance for the AMX/CMX and A62/C62 Cell at the Constant Voltage (1.0 V) Operation

Performances	AMX/CMX cell	A62/C62 cell
Min. concentration in adsorption (mM)	0.74	1.89
NaCl adsorption (mmol/m ²)	22.3	19.9
Total charges supplied (Coulomb)	48.8	43.7
Current efficiency (%)	88.3	87.9

Table 4. Summary of Desalination Performances for the AMX/CMX and A62/C62 Cell at the Constant Current (100 mA) Operation

Performances	AMX/CMX cell	A62/C62 cell
Adsorption time (s)	447	372
NaCl adsorption (mmol/m ²)	19.8	16.8
Total charges supplied (Coulomb)	44.2	37.7
Current efficiency (%)	86.3	85.7

**Fig. 6.** Change in effluent concentration for the AMX/CMX and A62/C62 cell. The constant current of 100 mA was applied until cell potential reaches to 1.0 V for adsorption process.

3.2.2. 정전류 모드에서의 탈염 성능

Fig. 6은 셀에 100 mA의 전류를 공급하면서 셀 전위가 1.0 V에 도달할 때까지 흡착시킨 후 다시 셀 전위를 0.0 V로 전환하여 탈착했을 때 유출수의 농도변화를 도시한 것이다. 두 셀 모두에서 일정한 전류가 공급되는 동안 유출수의 농도는 5.86 mM로 일정한 값을 나타내고 있다. MCDI 셀의 운전에서 흡착량은 공급된 전류에 비례한다. 따라서 일정한 전류가 흐르는 동안 동일한 속도로 흡착이 일어나면서 유출수의 농도도 일정한 값을 유지하게 된다.

정전류 조건에서 셀 전위가 1.0 V에 도달할 때까지 흡착실험을 실시하였다. 그러나 AMX/CMX 셀과 A62/

C62 셀에서 셀 전위가 1.0 V에 도달하는 데까지 걸린 시간(흡착 시간)은 셀에 따라 차이를 보이고 있다. AMX/CMX 셀은 447초에 셀 전위가 1.0 V에 도달했지만 A62/C62 셀에서의 흡착시간은 372초이었다. 정전류 조건에서 흡착량은 흡착시간에 비례하기 때문에 균질 막을 사용한 AMX/CMX 셀이 A62/C62 셀에 비해 더 많은 이온을 흡착했음을 알 수 있다.

정전류 조건에서 MCDI 셀을 운전한 결과를 Table 4에 정리하였다. 불균질 막을 사용한 A62/C62 셀에서의 흡착량은 16.8 mmol/m²로 균질 막을 사용한 셀에서의 흡착량(19.8 mmol/m²)의 85% 수준을 보였다. 그러나 두 셀 모두 전류효율은 약 86%로 비슷한 값을 보였다. 이는 제조한 불균질 막의 이온 선택성이 상업용 균질 막과 대등한 성능을 나타냄을 의미한다.

Fig. 6은 100 mA의 전류를 인가하면서 흡착을 진행하는 동안 셀 전위 변화를 나타낸 것이다. 셀에 전류를 공급했을 때 AMX/CMX와 A62/C62 셀에서의 초기 셀 전위는 각각 0.20, 0.33 V를 나타냈다. 이후 약 30초 정도 급격히 증가한 후 일정한 속도로 셀 전위가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 두 셀은 이온교환막 이외에는 모두 동일한 조건으로 제작하였다. 따라서 초기 셀 전위의 차이는 이온교환막의 전기저항의 차이에서 기인한 것으로 해석할 수 있다[18]. 즉 불균질 막이 균질 막에 비해 0.13 V의 전압강하가 더 발생한다는 것을 의미한다. 그 결과 동일한 셀 전위가 인가되었을 때 탄소 전극에서의 전극전위가 낮아져 A62/C62 셀에서의 흡착

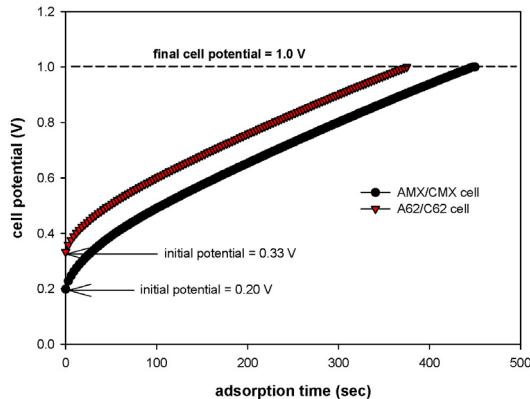


Fig. 7. Changes in cell potential during the adsorption process at the constant current (100 mA) operation mode.

량이 감소한 것으로 판단된다.

이상의 MCDI의 탈염실험 결과를 통해 불균질 막을 사용한 셀의 흡착량은 막의 전기저항으로 인해 균질 막을 사용한 셀의 흡착량의 약 85-90% 수준임을 알 수 있었다. 그러나 전류효율은 두 셀 모두 유사한 결과를 나타냈다. 불균질 막의 특성상 전기저항이 증가하여 흡착량은 감소하지만 막 비용을 고려했을 때 MCDI 셀에서 불균질 막은 적용 가능한 것으로 사료된다. 막에서의 전기저항에 의해 흡착량이 감소했기 때문에 셀 전위를 높여도 전극반응은 일어나지 않을 수 있다. 따라서 불균질 막을 사용할 경우 셀 전위를 높여 운전함으로써 흡착량을 조절할 수 있다. 비록 운전비용이 다소 증가할 수는 있겠지만 막 비용과 전하효율 측면에서 제조한 불균질 이온교환막은 MCDI 셀에 충분히 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 제조가 간단하고 막 가격을 낮출 수 있는 hetero-IEM을 제조하고 탈염성능을 평가하여 MCDI 셀에서의 적용가능성을 살펴보았다. 상업용 이온교환수지 분말을 LLDPE와 혼합한 후 고온에서 압착시켜 hetero-IEM을 제조하였다. 제조한 막에 대해서 막 특성 분석과 MCDI 셀에서 탈염성능을 평가하였다.

수지 함량을 달리하여 IEM을 제조한 후 막 특성을 분석한 결과 상업용 균질 막에 비해 전기저항이 높았을 뿐 다른 성능에서는 큰 차이를 나타내지 않았다. 막 특성 분석을 통해 최적의 hetero-IEM을 선정하고 MCDI

셀을 제작하여 탈염실험을 수행하였다. 탈염실험 결과 hetero-IEM을 사용한 MCDI 셀의 흡착량은 전원 공급 방식에 따라 homo-IEM을 사용한 셀의 85-90% 수준을 나타냈다. 비록 흡착량은 감소하였지만 IEM의 가격을 고려했을 때 MCDI 셀에 적용이 가능할 것으로 판단되었다. 불균질 막의 전기저항에 따른 흡착량 감소는 셀 전위를 통해 조절이 가능하다. 따라서 불균질 이온교환막은 현재 MCDI 셀의 고 비용 문제를 해결함으로써 MCDI 기술의 상용화에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

이 논문은 2015년 공주대학교 연구년 사업과 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2014R1A1A2056082).

Reference

1. Y. Oren, "Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment-past, present and future (a review)", *Desalination*, **228**, 10 (2008).
2. 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 (2013).
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 (2010).
4. T. J. Welgemoed and C. F. Schutte, "Capacitive deionization technology: an alternative desalination solution", *Desalination*, **183**, 327 (2005).
5. 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 (2010).
6. L. Zou, L. Li, H. Song, and G. Morris, "Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination", *Water Res.*, **42**, 2340 (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 (2010).
8. M. Andelman, "Charge barrier flow-through capacitor", CA Patent 2,444,390 (2002).
9. 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 (2006).
10. P. M. Biesheuvel and A. van der Wal, "Membrane capacitive deionization", *J. Membr. Sci.*, **346**, 256 (2010).
11. F. Helfferich, "Ion exchange", McGraw-Hill, New York (1962).
12. H. Strathmann, "Ion-exchange membrane separation processes", Elsevier, Amsterdam, The Netherland (2004).
13. J. H. Choi, "Transport phenomena in ion-exchange membrane at under- and over-limiting current regions" Ph.D. Dissertation, GIST, Gwangju (2002).
14. D. Y. Ko, I. S. Kim, and T. S. Hwang, "Preparation and desalination characteristics of highly durable heterogeneous cation-exchange membrane based on polyvinylidene fluoride (PVDF) by casting method for electrodialysis", *Membr. J.*, **26**, 97 (2016).
15. M. Y. Kim, K. J. Kim, and H. Kang, "Preparation of anion exchange membranes of cross-linked poly((vinylbenzyl)trimethylammonium chloride-2-hydroxyethyl methacrylate)/poly(vinyl alcohol)", *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 621 (2010).
16. Y. J. Kim and J. H. Choi, "Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane", *Sep. Purif. Technol.*, **71**, 70 (2010).
17. 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 (2012).
18. J. H. Choi, "Determination of the electrode potential causing Faradaic reactions in membrane capacitive deionization", *Desalination*, **347**, 224 (2014).