

효율적인 중금속 이온 제거를 위한 킬레이팅 수지를 포함한 양이온 교환막의 개발 및 응용

김도형·최영은·박진수·강문성[†]

상명대학교 그린화학공학과
(2017년 3월 21일 접수, 2017년 3월 29일 수정, 2017년 3월 29일 채택)

Development and Application of Cation-exchange Membranes Including Chelating Resin for Efficient Heavy-metal Ion Removal

Do-Hyeong Kim, Young-Eun Choi, Jin-Soo Park, and Moon-Sung Kang[†]

Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, 300 Anseo-dong, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungnam 31066, Republic of Korea

(Received March 21, 2017, Revised March 29, 2017, Accepted March 29, 2017)

요약: 본 연구에서는 수계 내 포함된 양이온들 중 특히 중금속 이온을 효율적으로 분리할 수 있는 양이온 교환막을 개발하였다. 기저 고분자로는 sulfonated polyetheretherketone (SPEEK)를 사용하였으며 이에 중금속 이온에 결합력이 강한 킬레이팅 수지를 파우더링하여 첨가하였다. 또한 양이온 교환막의 성능을 최적화시키기 위해 킬레이팅 수지의 함량 및 SPEEK의 이온교환용량을 제어하였다. 결과적으로 제조된 양이온 교환막을 막 축전식 탈염 공정(membrane capacitive deionization, MCDI)에 적용한 결과 중금속 이온 제거 효율이 20% 이상 향상됨을 확인할 수 있었다.

Abstract: In this study, we have developed cation-exchange membranes (CEMs) which can efficiently separate heavy-metal ions among the cations contained in a water system. Sulfonated polyetheretherketone (SPEEK) was used as a base polymer and a powdered chelating resin with strong binding ability to heavy-metal ions was added into it. In order to optimize the performance of the CEM, the content of chelating resin powder and the ion exchange capacity of SPEEK have been controlled. As a result, it was confirmed that the removal efficiency of heavy metal ion was improved by more than 20% by applying the CEM to membrane capacitive deionization (MCDI).

Keywords: Cation-exchange membranes, heavy-metal ions, sulfonated polyetheretherketone, chelating resin, membrane capacitive deionization

1. 서론

최근 물 부족 및 수질 오염에 대한 문제가 점차 심화되고 있으며 이를 해결하기 위해서 전 세계적으로 탈염(desalination) 기술의 개발이 활발하게 진행되고 있다. 그중에서도 축전식 탈염(capacitive deionization, CDI) 공정은 저 에너지 소모 탈염 기술로써 큰 관심을 받고 있다. CDI는 다공성의 탄소전극을 이용하며 전극에 전위를 인가하여 유입수의 이온을 전극에 일시적으로 흡착시켜 제거하는 기술이다[1-5]. 즉, 전극에 전위를 인가하

였을 때, 인가한 전위와 반대 전하를 가진 이온들이 전극표면에 전기이중층을 형성하면서 흡착이 이루어진다. 그 후 전극의 흡착 용량이 한계에 이르면 역전위로 하전된 전극이 전기이중층에 흡착된 이온들을 탈착시켜 농축액을 배출하며 전극을 재생시킨다[2-7]. 이처럼 CDI 공정은 운전이 매우 간편하고 화학물질의 첨가 없이 전극을 재생할 수 있기 때문에 공정을 운전하는 과정에서 2차 오염물질이 발생하지 않아 환경 친화적인 공정이다[3-10]. 또한 물 분해 반응이 일어나지 않는 비교적 낮은 전위 범위인 1.0~1.5 V의 전위를 인가하기 때문에 공정

[†]Corresponding author(e-mail: solar@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-5210-785X>)

의 운전과정에서의 에너지 소모량도 기존의 탈염 공정들과 비교하였을 때 낮다는 장점을 가지고 있다.

초기 CDI 공정은 전극의 표면적을 최대한 넓혀서 이온의 흡착량을 증가시키기 위한 탄소 소재에 대한 연구가 주로 진행되었다[11]. 즉, carbon powder, carbon cloth, carbon felt, carbon nanotube 및 carbon aerogel 등과 같은 비표면적이 넓고 전기전도성이 우수한 다양한 탄소 소재를 CDI 공정의 전극으로 사용함으로써 전극의 흡착 성능을 향상시키기 위한 연구가 진행되었다[11-13]. 하지만 탄소 전극만 사용할 경우 기공 속에 있는 이온이 먼저 흡착된 후에 bulk 용액에 있는 이온들이 흡착하기 때문에 탈염 효율이 감소될 수 있다. 또한 탈착시, 전극에 흡착된 이온들이 모두 bulk 용액으로 이동하지 못하게 되면 잔류하는 이온들이 다시 전극에 흡착되어 탈염 효율이 감소되는 단점이 있었다[13]. 따라서 상기 단점을 보완하기 위해 기존의 탄소 전극과 이온교환막을 결합한 막 축전식 탈염(membrane capacitive deionization, MCDI) 공정이 개발되었다. MCDI 공정은 탄소 전극에 이온선택성을 가지고 있는 이온교환막을 결합함으로써 원수의 이온들이 선택적으로 분리 흡착되고, 탈착 시에도 이온이 반대 전극으로 재 흡착되는 것을 방지하기 때문에 기존의 CDI 공정 대비 크게 향상된 탈염 효율을 달성할 수 있다[14-18].

한편 여러 이온들이 혼합되어 있는 원수에서 특정이온을 선택적으로 탈염하는 CDI 공정에 대한 연구가 최근 주목을 받고 있다. 즉, 특정 이온을 선택적으로 분리할 수 있는 이온교환막을 CDI 공정에 결합함으로써 해당 이온을 효과적으로 제거할 수 있다[18-25]. 이를 위해 특정 이온에 대한 선택투과성이 높으며 전기적 저항이 낮고 동시에 가격이 저렴한 이온교환막의 개발이 요구된다.

본 연구에서는 수계 이온 중 특히 중금속 양이온에 친화도가 높은 양이온 교환막을 개발하였고 또한 이를 적용한 MCDI 공정의 탈염 성능에 대해서 연구하였다. 막 제조를 위한 기저 고분자로는 내 화학성 및 물리적 강도가 우수한 sulfonated polyetheretherketone (SPEEK)을 사용하였으며 이에 중금속 이온에 결합력이 강한 킬레이팅 수지(chelating resin, CR)를 미세 분말화하여 첨가하였다. 킬레이팅 수지는 다가 양이온과 킬레이팅 결합을 형성할 수 있는 수지로서 일반적인 양이온 교환수지와 비교하였을 때 중금속이온과 같은 다가 양이온에 대해서 높은 선택 결합성을 가지고 있는 수지이다. 또



Fig. 1. Picture of the prepared CR-SPEEK composite cation-exchange membrane.

한 기존 불균질 막(heterogeneous membrane)과는 다르게 불활성 바인더가 아닌 이오노머(ionomer) 바인더를 사용하여 막의 전기적 저항을 감소시키고자 하였다. 또한 상기 양이온 교환막의 성능을 최적화시키기 위해 킬레이팅 수지 분말의 함량 및 SPEEK의 이온교환용량을 조절하였다. 제조된 양이온 교환막은 함수율, 이온교환용량, 전기적 저항, 점축각, 이온선택성 등을 측정하여 분석하였으며 또한 CDI 공정에 적용하여 탈염 효율을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 양이온교환 이오노머 용액 제조 및 멤브레인 제조

Polyetheretherketone (PEEK)에 술폰화 반응을 통하여 술폰산기를 도입하기 위해 PEEK (450PF, Dict, Korea)를 묽은 황산에 10 wt%로 녹인 후 3구 둥근바닥 플라스크를 이용하여 55°C의 질소 분위기에서 반응시켰다. 이때 이온교환용량을 조절하기 위해 각각 6, 9, 12, 15, 18, 21 및 24시간일 때의 시료를 채취하여 차가운 물에 침전시켜 술폰화 된 PEEK (SPEEK) 고분자를 얻었다. 침전 시킨 후에 용액의 pH가 중성이 될 때까지 수차례 물로 세척을 한 후 진공오븐을 이용하여 60°C에서 12시간 이상 건조하였다. 제조된 SPEEK를 유기용매인 dimethylacetamide (DMAc, Aldrich)에 20 wt% 농도로 용해시켜 SPEEK 이오노머 용액을 제조하였다[25].

상용 킬레이팅 수지(DIAION CR11, Mitsubishi Corp., Japan)를 분말로 만들기 위해 먼저 액체 질소를 이용하여 동결 건조 시킨 후, 비드형 킬레이팅 수지를 grinder 장치를 이용하여 25분 동안 분쇄하였다. 이어 분쇄된 시료를 체눈 크기 38 μm 인 체로 걸러 균일한 입자 크기를 가지는 킬레이팅 수지 분말을 얻었다.

상기 제조된 SPEEK 이오노머 용액에 50 μm 이하의 입경으로 분쇄한 킬레이팅 수지 분말을 각각 1, 3, 5, 7, 10 wt%로 혼합하여 멤브레인 캐스팅 용액을 제조하였다. 바코터(bar coater)를 이용하여 유리판 위에 일정한 두께로 캐스팅한 후 상온에서 12시간 이상 건조 후 진공 오븐 40°C에서 12시간 이상 건조하여 중금속 이온 선택성 이온교환막을 제조하였다. 이때 제조된 이온교환막의 두께는 약 100~105 μm 범위로 측정되었다. 제조된 멤브레인 사진을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 양이온 교환막의 특성 분석

상기 제조된 중금속 이온 선택성 이온교환막을 0.5 M NaCl 용액에 12시간 이상 침지 시킨 후에 전기화학적 특성 평가를 진행하였다. 특성 비교를 위한 상용 양이온 교환막으로 CMX 멤브레인(Astom Corp., Japan)을 선정하였다.

상용 양이온 교환막 및 중금속 이온 선택성 이온교환막의 전기적 저항(membrane electrical resistance, MER ($\Omega \text{ cm}^2$)) 및 이온전도도는 실험실에서 제작한 2-point probe 클립 셀(clip cell)을 이용하여 0.5 M NaCl 수용액에서 측정하였다. 식 (1)에 이온교환막의 전기적 저항을 계산하는 식을 나타내었다[26,27].

$$MER = (|Z|_{\text{sample}} \cdot \cos\theta_{\text{sample}} - |Z|_{\text{blank}} \cdot \cos\theta_{\text{blank}}) \times \text{area} \quad (1)$$

이 식에서 $|Z|$ 는 LCZ 미터에서 관측된 임피던스 값이며 θ 는 위상각을 의미한다.

함수율(water uptake, WU)은 멤브레인의 젖은 무게(W_{wet})와 건조 무게(W_{dry})를 측정하여 식 (2)에 나타낸 바와 같이 산정되었다.

$$WU = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \quad (2)$$

이온교환용량(ion-exchange capacity, IEC)을 측정하기 위해 H^+ 이온으로 치환된 양이온 교환막을 다른 이온(Na^+ -form)으로 치환시키며 산-염기 적정을 통해 멤브레인에 교환된 이온의 양을 측정하고 식 (3)을 이용하여 IEC (meq./g)를 산정하였다[26,27].

$$IEC = \frac{M_{O,\text{NaOH}} - M_{E,\text{NaOH}}}{W_{\text{dry}}} \quad (3)$$

상기 식에서 $M_{O,\text{NaOH}}$ 는 NaOH 용액의 초기 밀리당량 (milliequivalent, meq.), $M_{E,\text{NaOH}}$ 는 NaOH 용액의 산-염기 반응 후 평형 밀리당량, 그리고 W_{dry} 는 멤브레인의 건조 무게(g)이다.

멤브레인의 양이온에 대한 선택적 투과 특성을 나타내는 이온수송수(transport number, \bar{t}_c)는 2-compartment diffusion cell을 이용한 *emf* 방법으로 측정되었으며 계산식은 식 (4)와 같다[26,27].

$$E_m = \frac{RT}{F} (2\bar{t}_c - 1) \ln \frac{C_L}{C_H} \quad (4)$$

여기에서 E_m 은 측정된 셀 전위, R 은 기체상수, T 는 절대온도, F 는 Faraday 상수이며 C_L 과 C_H 는 NaCl 용액의 농도로 각각 1 mM과 5 mM이었다. 셀 전위는 한 쌍의 Ag/AgCl 전극을 디지털 전압계에 연결하여 측정하였다.

2.3. 이온 선택성 계수 측정

이온교환막의 중금속 이온에 대한 선택성을 평가하기 위하여 철(III) 이온(Fe^{3+})과 나트륨 이온(Na^+)을 기준물질로 선정하였으며 나트륨과 철 이온의 농도비가 다른 혼합 용액을 5가지 비율로 제조하였다. 이때 용액의 나트륨과 철 이온의 농도비는 각각 $[\text{Na}^+] : [\text{Fe}^{3+}] = 5 : 1, 5 : 2, 5 : 3, 5 : 4, 5 : 5$ 로 조절하였다. 상기 제조한 용액에 이온교환막을 상온에서 12시간 이상 함침시켜 막 내부의 치환된 이온 농도가 평형 상태에 이르도록 하였다. 이어 막 표면에 있는 잉여의 용액을 제거하기 위해 2~3차례 증류수로 표면을 세척한 후 각각의 막을 전해질 용액(0.1 M KCl, 10 mL)에 12시간 이상 담가두어 멤브레인 내부의 이온이 외부 용액으로 치환될 수 있도록 하였다. 그리고 치환된 용액의 나트륨과 철 이온 농도를 각각 이온 크로마토그래피와 DR4000 분광광도계를 이용하여 정량 분석하였다. 상기 측정된 이온의 농도를 다음 식 (5)에 대입하여 최종적으로 선택성 계수(selectivity coefficient, k)를 산정하였다[21].

$$k = \frac{[\overline{\text{Fe}^{3+}}]/[\overline{\text{Na}^+}]}{[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Na}^+]} \quad (5)$$

여기서, $[\overline{\text{Fe}^{3+}}]/[\overline{\text{Na}^+}]$ 는 막 상에서의 농도비이고,

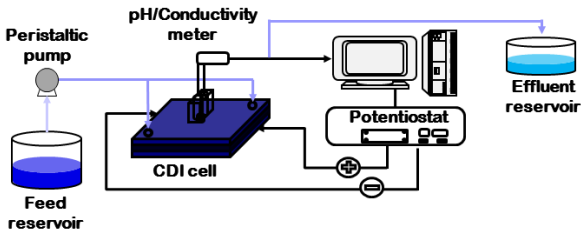


Fig. 2. Experimental setup for capacitive deionization tests.

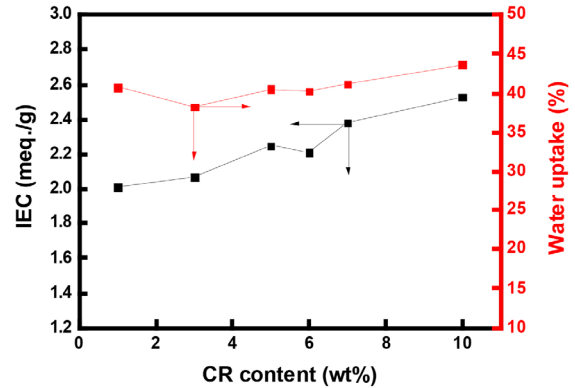
$[Fe^{3+}]/[Na^+]$ 는 용액 상에서의 농도비를 나타낸다.

2.4. 축전식 탈염 특성 평가

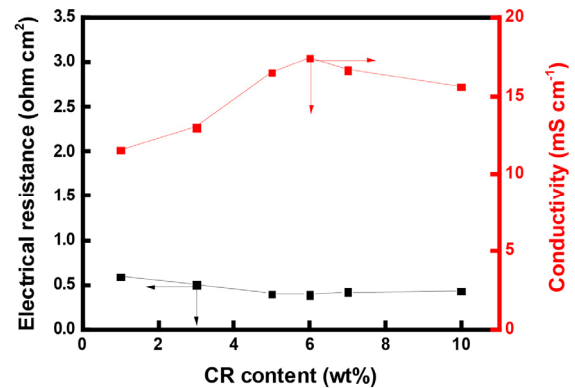
상대 비교를 위하여 각각 양극에는 AMX (Astom Corp., Japan), 음극에는 CMX (Astom Corp., Japan)를 기준 이온선택성 멤브레인으로 선정하여 탄소전극과 함께 사용하였다. 본 연구에서 개발된 중금속 이온 선택성 이온교환막을 평가할 때는 양극에는 AMX를 고정 사용하고 음극에는 CMX 대신 멤브레인을 변화시키며 실험을 진행하였다.

Fig. 2에 본 연구에서 사용된 CDI 평가 시스템을 도시하였다. CDI 이온 흡착 전극의 유효 면적은 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 이었으며 스페이서의 두께는 2 mm, 유량은 peristaltic pump를 사용하여 20 mL/min으로 일정하게 공급하였다. 또한 potentiostat/galvanostat (SP-150, Bio-Logic Science Instruments, France)을 사용하여 전위차를 조절하였으며 CDI 셀의 유출수구에 pH 미터와 전도도 측정기를 위치하여 유출수의 pH와 전도도를 측정하여 실시간으로 데이터를 컴퓨터에 저장하였다. 또한 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 이온 크로마토그래피 (883 Basic IC plus, Metrohm, Switzerland)와 spectrophotometer (DR4000, Hach, USA)를 이용하여 유출수에 포함되어 있는 이온의 농도를 측정하여 탈염 효율을 산정하였다. 유입수는 200 ppm의 NaCl 수용액과 혼합이온 유입수를 가지고 실험하였다. 혼합이온 유입수는 8.7 ppm의 $FeCl_3$ 수용액과 200 ppm의 NaCl 수용액을 혼합하여 제조하였다. 셀 인가 전압은 1.5 V로 고정하였고 흡착과 탈착 시간은 3분으로 동일하였으며 총 10 cycle을 운전하였다. 그 후 이온 농도 분석을 통해 식 (6)으로부터 CDI의 염 제거 효율을 계산하였다.

$$\eta = \frac{C_0 - C_c}{C_0} \times 100\% \quad (6)$$



(a)



(b)

Fig. 3. Physical and electrochemical characteristics of membranes : the changes in (a) IEC and water content; (b) MER and conductivity by varying the CR contents.

이 식에서 C_0 와 C_c 는 각각 유입수와 유출수의 이온 농도를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 킬레이팅 수지 함량에 따른 멤브레인 특성 분석

먼저 SPEEK 이오노머 용액에 첨가된 킬레이팅 수지 분말의 함량에 따른 다양한 멤브레인 특성(즉, 이온교환용량, 함수율, 전기적 저항, 이온전도도, 접촉각 등) 변화를 평가하였다. 또한 킬레이팅 수지 첨가에 따라 중금속 이온에 대한 선택성이 증가하였는지 확인하기 위해 이온선택성 계수 측정 실험을 수행하였다.

Fig. 3은 킬레이팅 수지 함량에 따른 제조된 CR-SPEEK 양이온 교환막의 특성 변화를 보여주고 있다. Fig. 3(a)는 이온교환용량 및 함수율에 대한 상관관계 및 그 특성을 나타낸 것으로 킬레이팅 수지의 함량이 증가함에

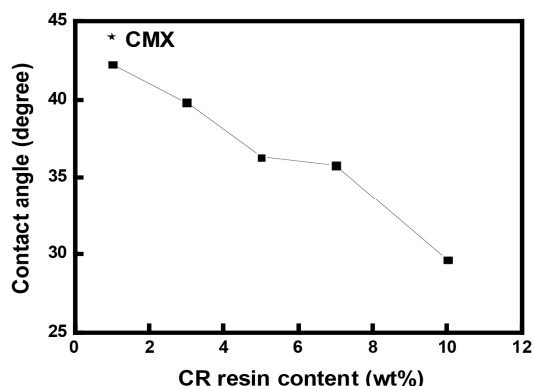


Fig. 4. Contact angles of the membranes with different CR contents.

따라 멤브레인의 이온교환용량이 증가하고 함수율도 이와 동시에 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 매트릭스(이면서 동시에 바인더) 역할을 하는 SPEEK 보다 킬레이팅 수지의 이온교환용량이 더 크기 때문으로 해석할 수 있다. Fig. 3(b)는 킬레이팅 수지의 함량에 따른 막의 전기적 저항 및 이온전도도 변화를 나타낸 결과이다. 킬레이팅 수지 함량이 6 wt%까지 증가함에 따라 막의 전기적 저항은 감소하고 이온전도도는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 이온교환용량 및 함수율의 증가와 일치하는 결과로 생각할 수 있다. 그러나 킬레이팅 수지의 함량이 6 wt% 이상인 경우에는 반대로 전기적 저항이 증가하고 이온전도도는 감소하는 경향이 관찰되었다. 이러한 결과는 킬레이팅 수지 분말과 이오노머 매트릭스 간의 불균일한 계면이 증가하였고 이로 인해 막을 통한 이온전달 저항이 상승한 결과로 해석된다.

Fig. 4는 킬레이팅 수지의 함량에 따른 멤브레인 표면의 접촉각 변화를 도시한 것이다. 함수율의 결과와 마찬가지로 킬레이팅 수지의 함량이 증가할수록 멤브레인의 표면 친수성 또한 증가함을 접촉각의 감소를 통해 확인하였다. 결과적으로 본 연구에서 제조된 CR-SPEEK 멤브레인은 검토된 막 제조 조건에서 (CR content = 0~10 wt%) 상용막인 CMX 멤브레인과 비교하여 높은 이온교환용량, 낮은 전기적 저항 및 높은 친수성을 나타냄을 알 수 있었다.

Fig. 5는 상기 멤브레인의 Na^+ 이온에 대한 Fe^{3+} 이온의 선택성 계수를 측정된 결과를 도시한 것이다. 킬레이팅 수지의 함량이 증가할수록 멤브레인의 중금속 이온(Fe^{3+}) 선택성 계수가 증가하는 결과를 확인할 수

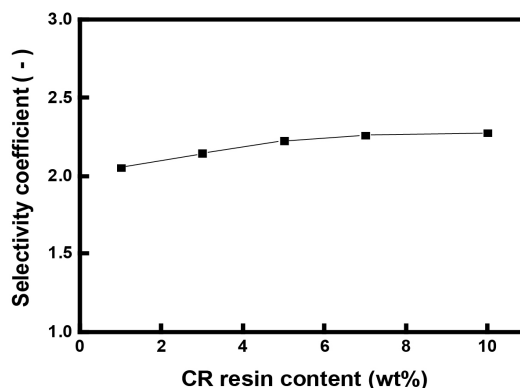


Fig. 5. Changes in ion selectivity coefficients by varying the CR contents.

있다. 이는 멤브레인에 포함된 킬레이팅 수지가 일가 이온인 Na^+ 보다 다가 이온인 Fe^{3+} 와 선택적으로 이온교환을 하였기 때문이다.

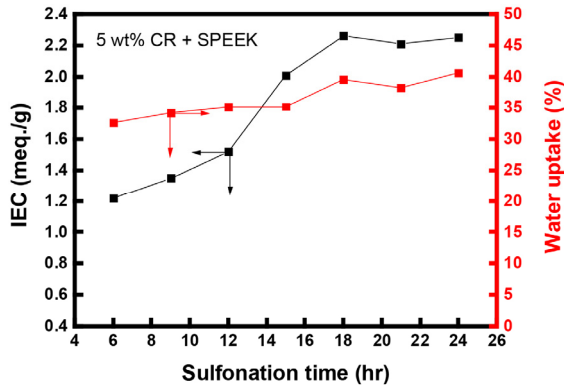
이상의 결과를 종합하였을 때 킬레이팅 수지의 함량이 약 5 wt% 이상인 경우 함수율이 35% 이상으로 증가하여 기계적 물성이 안정하지 않고, 불균질 계면의 증가로 인해 이온전달 저항이 증가하는바 이후 실험에서는 킬레이팅 수지의 함량을 5 wt%로 고정하여 실험을 진행하였다.

3.2. 술폰화 반응 시간에 따른 멤브레인 특성 분석

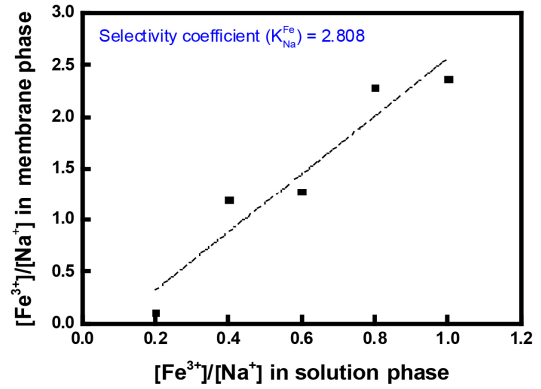
다음으로 고분자 매트릭스의 최적 특성을 결정하기 위해 술폰화 반응 시간에 따른 이온교환용량, 함수율, 전기적 저항, 이온전도도, 이온선택성 계수 등의 변화를 확인하였다.

Fig. 6에 술폰화 반응 시간에 따른 CR-SPEEK 양이온 교환막의 특성 변화를 도시하였다. Fig. 6(a)에 나타난 바와 같이 술폰화 반응 시간이 증가함에 따라 술폰산 이온교환기의 증가로 인해 이온교환용량 및 함수율이 함께 증가함을 알 수 있다. 또한 Fig. 6(b)는 막의 전기적 저항 및 이온전도도를 나타낸 그래프로써 술폰화 반응 시간이 증가될수록 막 저항은 감소하였고 동시에 이온전도도는 증가됨을 확인할 수 있다. 이 결과 역시 술폰화 반응 시간 경과에 따른 술폰산 이온교환기의 증가에 기인한 것으로 사료된다.

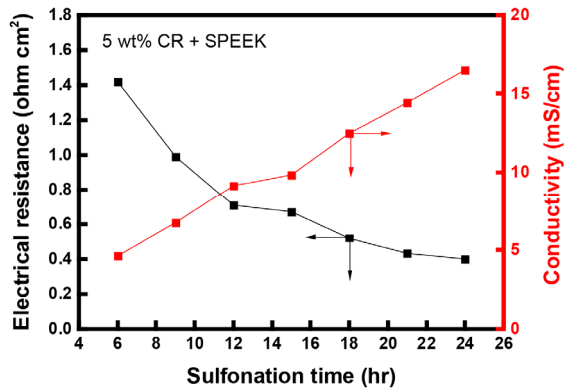
상기 CR (5 wt%)-SPEEK 이온교환막의 이온선택성 계수를 측정된 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 그 결과, 킬레이팅 수지를 포함하지 않은 SPEEK 멤브레인은 Fe^{3+} 이온에 대한 선택성 계수가 1.68인 반면, 킬레이팅



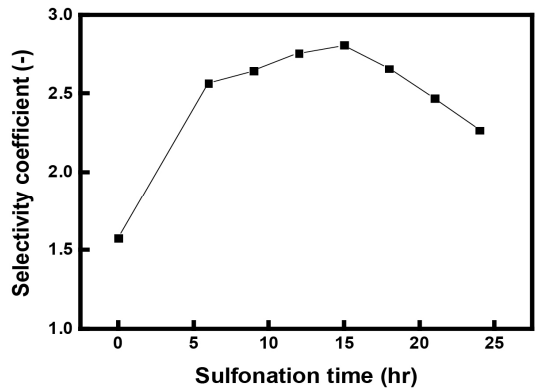
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 6. Physical and electrochemical characteristics of membranes : the changes in (a) IEC and water content; (b) MER and conductivity by varying the sulfonation time.

수지를 포함한 CR (5 wt%)-SPEEK 멤브레인은 술폰화 반응 시간이 경과할수록 이온선택성 계수가 증가하는 경향을 나타내었으며 최대 2.6까지(@ 15 h) 증가하였다. 술폰화 반응 시간이 증가할수록 다가 양이온에 대한 선택성이 증가하는 이유는 이온교환기의 증가로 다가 이온에 대한 정전기적인 인력이 커지게 됨을 의미한다. 그러나 15 h 이상 반응시킬 경우 Fig. 6(a)에 나타난 바와 같이 함수율이 약 35% 이상으로 증가하게 되었다. 즉, 고분자의 자유체적(free volume) 증가가 이온교환기 간의 거리를 증가시켜 정전기적인 인력을 약화시킬 수 있으며 이로 인해 다가 양이온 선택성이 감소하는 경향을 나타내게 된 것으로 사료된다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때 PEEK의 최적 술폰화 반응 시간은 해당 조건에서 약 15시간 정도로 판단되었다. 따라서 15시간 동안 술폰화 반응을 시킨 약 25 wt% SPEEK 이오노머 용액에 킬레이팅 수지를 고품분

Fig. 7. (a) Adsorption equilibrium of CR-SPEEK composite membrane (5 wt% CR+SPEEK (15 hr)) in mixed solutions of different ion concentration ratios and (b) changes in ion selectivity coefficients by varying the sulfonation time.

기준 5 wt% 함량으로 혼합한 후 캐스팅하여 최적의 멤브레인을 제조하였다. 또한 상기 조건으로 제조된 양이온 교환막을 적용하여 CDI 탈염 실험을 진행하였다.

3.3. CDI 성능평가

Fig. 8에는 정전압 조건에서 NaCl과 FeCl₃를 혼합한 유입수를 가지고 CDI 성능평가를 한 결과를 나타내었다. 시간에 따른 용액의 전기전도도의 변화로부터 이온의 흡착 및 탈착이 가역적으로 원활히 이루어진 것을 확인하였고 용액을 샘플링하여 각각 이온 크로마토그래피와 spectrophotometer를 이용해 Na⁺ 및 Fe³⁺ 이온의 농도를 측정하였다.

상기 실험 결과로부터 Na⁺ 및 Fe³⁺ 이온 제거 효율과 총 탈염 효율을 각각 산정하여 Fig. 9에 비교 도시하였다. 그 결과, 탄소 전극만 사용할 때 보다 이온교환막을

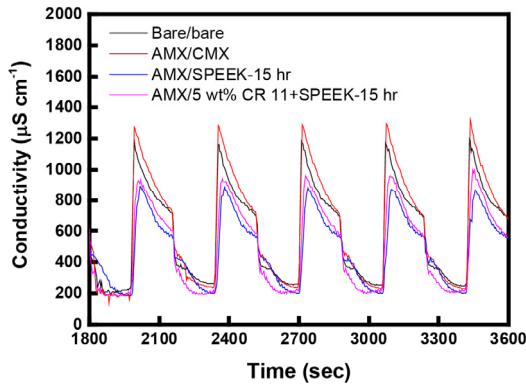


Fig. 8. Variations in solution conductivity during constant voltage operation.

결합한 MCDI의 탈염 효율이 크게 향상됨을 확인할 수 있었다. CMX 막과 비교하여 SPEEK 양이온 교환막을 사용한 경우 동등 이상의 탈염 성능을 나타내었다. 특히 킬레이팅 수지를 첨가한 CR-SPEEK 양이온 교환막을 이온선택층으로 적용한 경우 다가 중금속 이온인 Fe^{3+} 의 제거 효율이 크게 향상됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 물리화학적 안정성이 우수한 엔지니어링 고분자인 PEEK를 기저 물질로 이용하여 양이온 교환막을 제조하고 이를 축전식 탈염 공정에 적용하여 탈염 성능을 향상시키고자 하였다. 특히 다가 양이온과 강한 결합력을 갖는 킬레이팅 수지를 이오노머 매트릭스와 결합함으로써 전기적 저항이 낮으며 동시에 중금속 이온의 선택적 제거효과가 우수한 양이온 교환막을 개발하고자 하였다. 또한 킬레이팅 수지의 함량 및 이오노머 매트릭스의 이온교환용량의 제어를 통해 최적의 전기화학적 특성 및 중금속 이온선택성을 가지는 양이온 교환막의 제조 조건을 도출하고자 하였다. 그 결과 킬레이팅 수지의 최적 함량은 5 wt%로 결정되었으며 그 이상 함량을 증가시킬 경우 함수율이 증가하여 기계적 물성이 저하되고 동시에 불균질 계면의 증가로 인해 이온전달 저항이 증가하는 결과를 확인하였다. SPEEK 이오노머 매트릭스의 경우 약 2.0 meq/g (sulfonation time = 15 h)의 이온교환용량을 갖는 것이 다가 양이온에 대한 선택성 관점에서 바람직함을 확인할 수 있었다. 상기 최적 조건에서 제조된 킬레이팅 수지가 결합된 SPEEK 양이온 교환막(CR-SPEEK)을 축전식 탈염

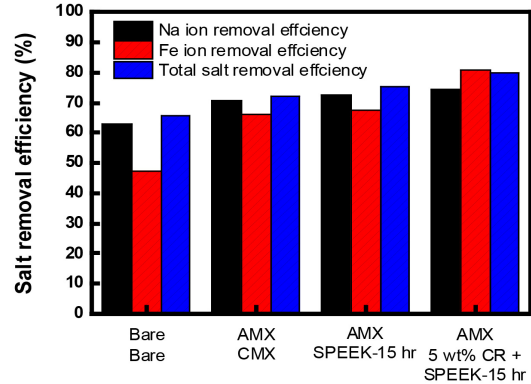


Fig. 9. Comparison of salt removal efficiencies in various cell configurations.

공정에 적용하고 중금속 이온에 대한 제거 효율을 확인하였다. 그 결과, SPEEK 양이온 교환막을 결합한 MCDI의 탈염 효율이 탄소 전극만 사용할 때보다 (CDI) 크게 향상됨을 확인할 수 있었으며 특히 킬레이팅 수지를 첨가한 CR-SPEEK 양이온 교환막을 이온선택층으로 적용한 경우 다가 중금속 이온인 Fe^{3+} 의 제거 효율을 크게 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력 양성사업(NRF-2015H1C1A1034436)의 지원 및 한국산업통상자원부의 전략적핵심소재개발 사업(10047796)의 지원을 받아 수행되었습니다.

Reference

1. H. Li and L. Zou, "Ion-exchange membrane capacitive deionization: A new strategy for brackish water desalination", *Desalination*, **275**, 62 (2011).
2. Y. Zhao, Y. Wang, R. Wang, Y. Wu, S. Xu, and J. Wang, "Performance comparison and energy consumption analysis of capacitive deionization processes", *Desalination*, **324**, 127 (2013).
3. C. Huyskens, J. Helsen, and A. B. de Haan, "Capacitive deionization for water treatment: Screening of key performance parameters and comparison of performance for different ions", *Desalination*, **328**, 8 (2013).

4. Y. A. C. Jande and W. S. Kim, "Desalination using capacitive deionization at constant current", *Desalination*, **329**, 29 (2013).
5. R. Zhao, O. Satpradit, H. H. M. Rijnaarts, P. M. Biesheuvel, and A. V. Wal, "Optimization of salt adsorption rate in membrane capacitive deionization", *Water Res.*, **47**, 1941 (2013).
6. P. M. Biesheuvel, R. Zhao, S. Porada, and A. V. Wal, "Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space", *J. Colloid Interface Sci.*, **360**, 239 (2011).
7. Y.-J. Kim, J.-H. Kim, and J.-H. Choi, "Selective removal of nitrate ions by controlling the applied current in membrane capacitive deionization (MCDI)", *J. Membr. Sci.*, **429**, 52 (2013).
8. S. Porada, M. Bryjak, A. V. Wal, and P. M. Biesheuvel, "Effect of electrode thickness variation on operation of capacitive deionization", *Electrochim. Acta*, **75**, 148 (2012).
9. 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 (2010).
10. T. J. Welgemoed and C. F. Schutte, "Capacitive Deionization Technology: An alternative desalination solution", *Desalination*, **183**, 327 (2005).
11. C.-H. Hou and C.-Y. Hyang, "A comparative study of electro sorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization", *Desalination*, **314**, 124 (2013).
12. W. K. Son, T. I. Kim, H. J. Han, and K. S. Kang, "The study of capacitive deionization technology by the analysis of patents and papers", *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 697 (2011).
13. K.-S. Shin, T.-W. Yi, J.-H. Cha, Y.-D. Lim, S.-K. Park, K.-S. Kang, and E.-Y. Song, "The removal characteristics of dissolved solid in wastewater during a capacitive deionization process", *J. Korean Soc. Water Wastewater*, **28**, 151 (2014).
14. 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).
15. J.-H. Cha, K.-S. Shin, J.-C. Lee, S.-K. Park, N.-S. Park, and E.-Y. Song, "Feasibility study on double path capacitive deionization process for advanced wastewater treatment", *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **36**, 295 (2014).
16. D.-J. Lee, M.-S. Kang, S.-H. Lee, and J.-S. Park, "Application of capacitive deionization for desalination of mining water", *Membr. J.*, **17**, 37 (2014).
17. J.-H. Choi, H.-J. Lee, and S.-M. Moon, "Effects of Electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane", *J. Colloid Interface Sci.*, **238**, 188 (2001).
18. C. O. Park and J. W. Rhim, "Performance of capacitive deionization process using polyvinylidene fluoride heterogeneous ion exchange membranes", *Membr. J.*, **27**, 84 (2017).
19. Y.-J. Kim and J.-H. Choi, "Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane", *Sep. Purif. Technol.*, **71**, 70 (2010).
20. 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).
21. Y.-J. Kim and J.-H. Choi, "Selective removal of nitrate ion using a novel composite carbon electrode in capacitive deionization", *Water Res.*, **46**, 6033 (2012).
22. P. Liang, L. Yuan, X. Yang, S. Zhou, and X. Huang, "Coupling ion-exchangers with inexpensive activated carbon fiber electrodes to enhance the performance of capacitive deionization cells for domestic wastewater desalination", *Water Res.*, **47**, 2523 (2013).
23. E. Güler, W. V. Baak, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Monovalent-ion-selective membranes for reverse electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **455**, 254 (2014).
24. G. M. Geise, D. R. Paul, and B. D. Freeman, "Fundamental water and salt transport properties of

- polymeric materials”, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 1 (2014).
25. J.-H. Choi and C.-M. Park, “Fabrication and electrochemical characterization of ion-selective composite carbon electrode coated with sulfonated poly(ether ether ketone)”, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 247 (2013).
26. D.-H. Kim and M.-S. Kang, “Improvement of capacitive deionization performance by coating quaternized poly(phenylene oxide)”, *Membr. J.*, **24**, 332 (2014).
27. D.-H. Kim, J.-S. Park, and M.-S. Kang, “Controlling water splitting characteristics of anion-exchange membranes by coating imidazolium polymer”, *Membr. J.*, **25**, 152 (2015).