

축전식탈염(CDI) 공정을 이용한 수용액 중 바륨 이온 분리 특성 연구

남 동 현 · 임 지 원[†]

한남대학교 화공신소재공학과

(2019년 12월 11일 접수, 2019년 12월 23일 수정, 2019년 12월 23일 채택)

Separation Characteristics of Barium Ion in Water Using Capacitive Deionization (CDI) Process

Dong Hyun Nam and Ji Won Rhim[†]

Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Hannam University, 1646 Yuseongdae-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34054, Korea

(Received December 11, 2019, Revised December 23, 2019, Accepted December 23, 2019)

요 약: 본 연구에서는 기존의 CDI (capacitive deionization)를 이용해 산업 폐수에 함유되어있을 수 있는 바륨 이온 제거에 관해서 연구하였다. Feed 용액은 30 mg/L의 BaCl₂ (barium chloride dihydrate) 수용액을 사용하였고, 유속은 10 mL/min 설정하였다. 흡착 조건을 1.2 V에서 3, 5, 7분으로, 탈착 조건은 각각 -1, -1.5, -2 V 및 1, 2, 3분으로 다양하게 조정하여 가장 효율이 높은 조건을 선정하는 실험을 진행하였고, 그 결과 흡착 1.2 V/7분 탈착 -1 V/1분의 조건에서 64.4%의 바륨 이온 제거효율을 나타내었다. 동일한 실험 조건으로 바륨과 같은 농도인 30 mg/L NaCl 수용액에 대하여 CDI의 제거효율과 비교 분석한 결과 흡착 1.2 V/7분 탈착 -1 V/1분의 조건에서 69.9%의 제거효율을 나타내었다.

Abstract: We studied the removal of barium ions that may be contained in industrial wastewater using the existing capacitive deionization (CDI). The 30 mg/L BaCl₂ (barium chloride dihydrate) solution was used as the feed solution, and the flow rate was set to 10 mL/min. The adsorption conditions were varied from 1.2 V to 3, 5 and 7 min, and the desorption conditions were -1, -1.5, -2 V and 1, 2 and 3 min, respectively, to select the most efficient conditions. As a result, barium ion removal efficiency of 64.4% was obtained under the adsorption conditions of adsorption of 1.2 V/7 min and the desorption -1 V/1 min. For the desorption voltages and time, under the same experimental conditions, the removal efficiency of CDI for 30 mg/L NaCl aqueous solution with the same concentration as barium showed 69.9% removal efficiency under the adsorption conditions of and the desorption conditions of 1.2 V/7 min desorption -1 V/1 min, respectively.

Keywords: capacitive deionization (CDI), barium chloride dihydrate, removal efficiency, removal condition

1. 서 론

최근 환경 및 에너지 문제에 대한 우려는 글로벌 관점에서 점점 높아지고 있는데, 특히 물은 한정적인 자원임에도 불구하고 계속해서 오염되고 있는 실정이며 깨끗한 물을 확보하기 위한 연구는 꾸준히 진행 중에 있다[1-3]. 오염된 수자원을 정화하고, 해수를 이용하여 담수화하는 기술은 수 처리 분야의 주요 연구 과제로 부상하고 있는데, 이에 따라 제시된 차세대 수 처리 공

정 중 하나인 축전식탈염공정(capacitive deionization, CDI)은 정전기적 인력을 이용해 수용액상에 있는 이온을 제거하는 기술이다[4-6]. 이 공정은 에너지 소모량이 적으며 2차 오염물을 만들지 않기 때문에 친환경 공정으로 각광받고 있다[7]. 축전식탈염공정의 전극은 전기 전도성이 우수한 탄소물질이 사용되고 각 전극에 전압을 걸어서 흡착 시 음극에는 양이온이, 양극에는 음이온이 흡착되도록 한다. 흡착을 통해 전극 표면에 이온들이 포화되면 더 이상 흡착할 수 없게 되며, 역전위를

[†]Corresponding author(e-mail: jwrhim@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-7803-2959>)

가하는 탈착 과정을 통해 흡착되었던 이온들을 제거하여 전극의 재사용이 가능하다[8-16].

바륨은 수용액 상에서 색, 맛, 또는 냄새가 나지 않으며 1 ppm 이상 경구 섭취 시 유독성을 지니기 때문에 환경부는 2012년부터 유해 중금속으로 규정하고 폐수배출기준을 정해 청정지역 1.0 ppm, 특례 지역 10.0 ppm 이하로 단속하고 있다. 그러나 먹는 물 수질 기준으로는 정확히 규정된 것이 없으며 취수구에 따라 농도가 매우 상이한 것으로만 조사된 바가 있다. 보통 바륨은 갈슘 망간과 함께 동시에 연수화 할 수 있는 양이온 교환장치로 처리하거나 황산염으로 응집시켜 침전하는 방법 등으로 처리하지만 보통의 수 처리 방법에 비해 비용이 많이 드는 실정이다[17].

본 연구에서는 축전식탈염공정의 활성탄소전극을 육각형 모양으로 잘라 서로 마주 보도록 설계하여 유입되는 오염수의 바륨 이온이 최소한의 dead zone으로 전극에 흡착되도록 설계하였다. 실험 용액 농도는 국내 음용수 취수구에 따른 바륨 이온 농도의 평균값인 30 ppm으로 설정하였으며 유속은 효율이 가장 좋고 2시간 동안 연속되는 실험에도 안정적인 경향을 볼 수 있도록 10 mL/min으로 설정하였다. 고정된 유속과 농도 조건에서 CDI 공정의 바륨 이온 분리 특성에 대해 실험하고 그 결과를 TDS (total dissolved solid) 그래프로 도식하여 흡착 및 탈착 시간과 전압의 변화에 따른 바륨 이온 제거효율을 분석하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

전극 제조를 위해 Pure chem (Korea)사의 다공성 탄소전극을 이용하였다. 순수는 Younglin instrument (Korea)사의 aqua MAX™-Ultra 370으로 생산하여 사용하였으며, 시약은 실험군으로 barium chloride dihydrate ($BaCl_2$, Sigma Aldrich) 대조군으로 sodium chloride ($NaCl$, Samchun)을 사용하였다.

2.2. 축전식 탈염(CDI) 실험

실험에 사용된 모듈의 구조는 Fig. 1(a)와 같으며, 정사각형 아크릴판 및 실리콘을 이용, 한 변의 길이는 17.6 cm로 실리콘 내부 전극이 들어갈 정육각형 공간은 적절한 유로 형성을 위해 변의 길이를 7 cm로 설정하였다. 탄소전극은 각 변이 6.2 cm인 정육각형 모양으로 잘

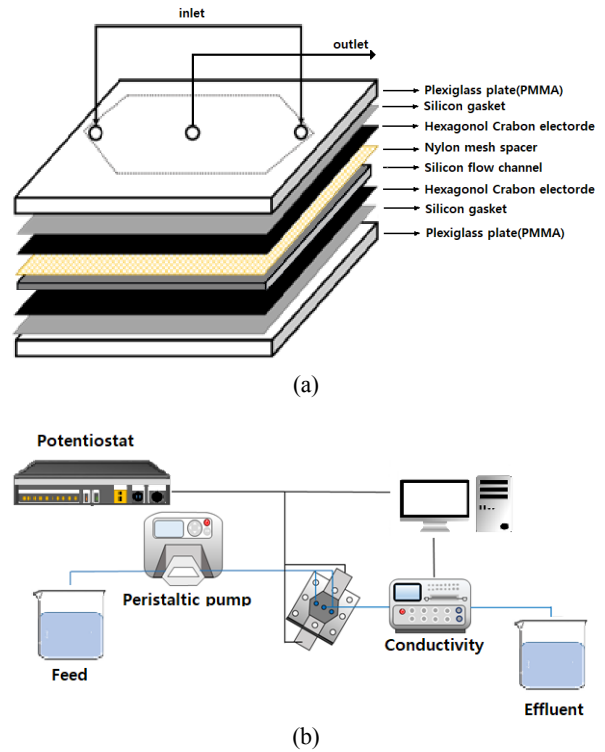


Fig. 1. Schematic diagrams (a) the experimental apparatus, (b) CDI cell configuration.

라 유효면적이 약 100 cm^2 이 되게 하였다. 탄소전극 사이에 $100 \mu\text{m}$ 의 nylon mesh spacer를 추가하여 두 전극이 맞닿는 것을 방지했다. 전체적인 공정 개략도는 Fig. 1(b)에 나타나 있다. 위쪽에서 덮는 탄소전극의 정 중앙에 지름 약 1 cm 가량의 원 모양 구멍을 뚫어 정육각형 탄소전극의 양 끝점에서 유입된 feed 용액이 배출될 수 있도록 하였다. 용액 공급은 Masterflex (German)사의 L/S pump를 이용하였고 WonATech (Korea)사의 Potentiostat WPG-100를 사용해 해당 실험 조건에 맞는 전압을 인가해 주었다. 제거효율 산출을 위한 배출 수의 TDS 측정은 ISTEK (Korea)사의 TDS conductivity meter EC-500L을 사용, 2초마다 TDS 값을 측정하여 시간에 따른 연속적인 농도 변화를 볼 수 있게 하였다. 해당 실험에서 목적 물질의 제거효율(removal efficiency)은 (1)과 같은 식으로 나타낼 수 있다[18].

$$\text{Removal efficiency} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 (\%) \quad (1)$$

여기서 C_0 는 공급액의 초기 TDS 값 C_f 는 배출되는

용액의 최저 TDS 값을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탈착 조건에 따른 바륨제거효율 비교

탈착 시간이 바륨 이온 제거효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 다음과 같이 실험을 설계하였다. 30 mg/L의 바륨 수용액을 공급 수로 사용, 모듈로 10 mL/min의 일정한 유속으로 공급되도록 하였으며 실험의 정확성을 위해 최소 2시간 이상 실험을 진행하였다. 흡착 전압은 최소한의 흡착 효율을 나타내며 물의 전기 분해가 일어나지 않는 전압인 1~1.4 V 사이에서 중간값인 1.2 V로 선정하였고, 실험 진행 시간이 길어짐에 따라 수용액 상의 이온이 충분히 제거될 수 있는 시간을 갖기 위해 흡착 시간은 3 min으로 고정하였다. 탈착 전압은 -1 V로 설정하였으며 탈착 시간은 각각 1, 2, 3 min으로 실험을 진행하였다. 실험의 결과는 Fig. 2의 (a)~(c)에 배출되는 용액의 TDS 변화 그래프로 나타내었으며 초기 농도 값과 바륨이 제거된 후의 유출 수 농도 값인 아래쪽 peak (흡착 cycle)에서의 농도를 통해 제거효율을 산정하였다. 각각 제거효율이 54.3, 45.6, 42.4%로 탈착 시간이 길어짐에 따라 제거효율은 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 다음은 공급액의 농도, 유량, 흡착조건은 위 실험과 같게 고정시킨 후 탈착 전압은 -1.5 V로, 탈착 시간은 1, 2, 3 min으로 실험을 진행하여 Fig. 3에 그 결과를 나타내었다. 제거효율은 각각 34.6, 31.2, 31.1%로 탈착 전압이 -1 V 때의 제거효율보다 현저히 낮은 수치를 보여주고 있으며, 위의 -1 V 실험과 동일하게 탈착 시간이 늘어날수록 제거효율이 낮아졌다. -2 V의 전압 조건에서 또한 1, 2, 3 min의 실험을 똑같이 진행하였다. 1 min에서는 33.0%의 제거효율을 보였지만, 2, 3 min의 조건은 각각 3번 이상 실험을 진행하였음에도 TDS 그래프가 모두 이온 제거효율을 도출할 수 없을 정도로 불안정하게 흔들리는 모습을 보이며 제각각 다른 모양을 나타내었다. 1 min의 TDS 그래프는 Fig. 4에 나타내었다. 위 결과들을 종합해서 비교해보면 탈착 전압의 세기를 높인 경우에는 일괄적으로 바륨 이온 제거효율이 낮아졌으며 탈착 시간에 따른 제거효율은 1 min에 가까울수록 증대되는 것을 알 수 있었다. 또한, 탈착 시간이 길어짐에 따라 흡착 peak가 2번에 걸쳐서 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이것은 전극에 흡착되었던 이온이 탈착 cycle에서 충분히 제거된 후에도 탈착 전위

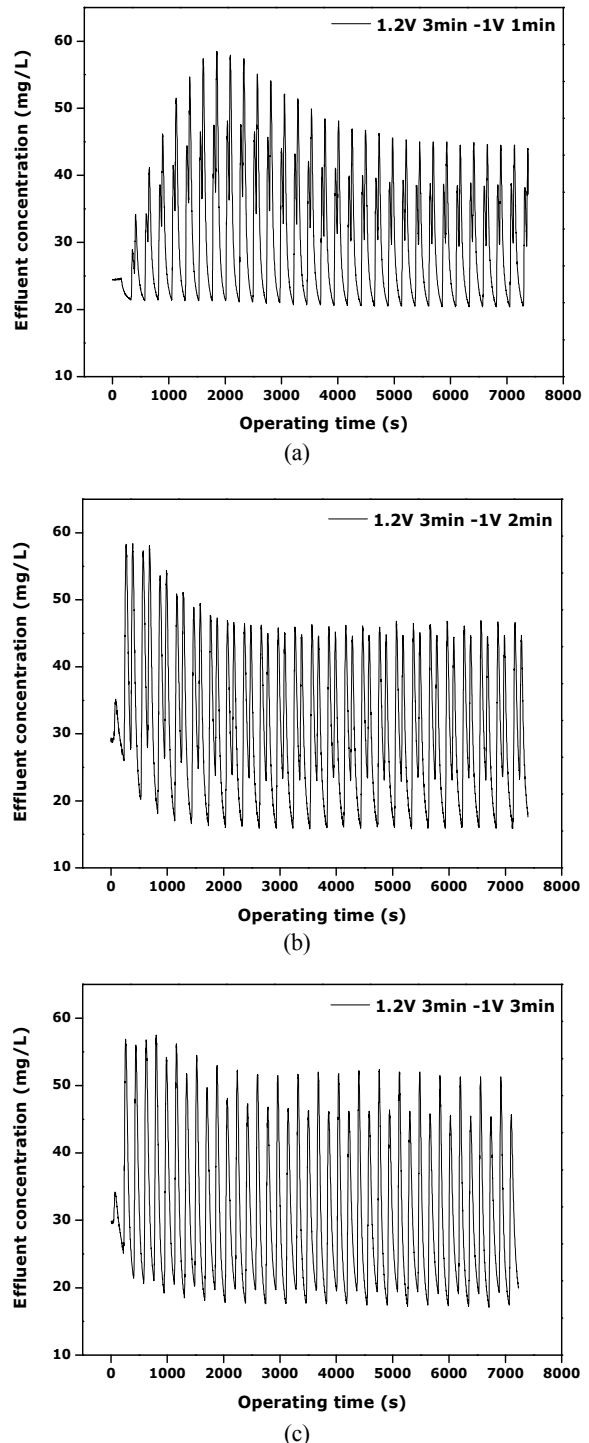
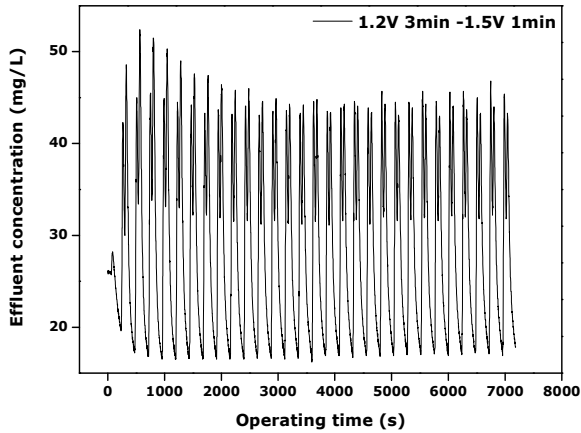
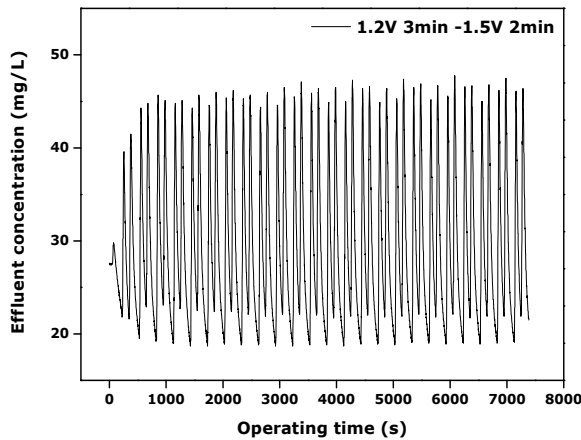


Fig. 2. Barium removal efficiency according to the desorption time, at the adsorption 1.2 V/3 min and desorption -1 V; (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 3 min.

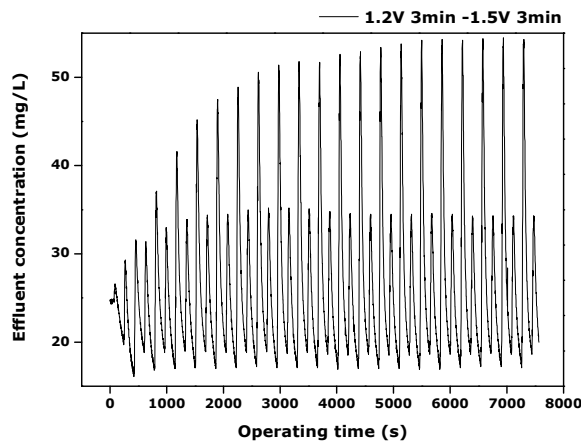
가 계속 유지가 되어 탈착 cycle이 마치 흡착 cycle처럼 작용하기 때문에 나타나는 것으로 사료된다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Barium removal efficiency according to the desorption time, at the adsorption 1.2 V/3 min and desorption -1.5 V; (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 3 min.

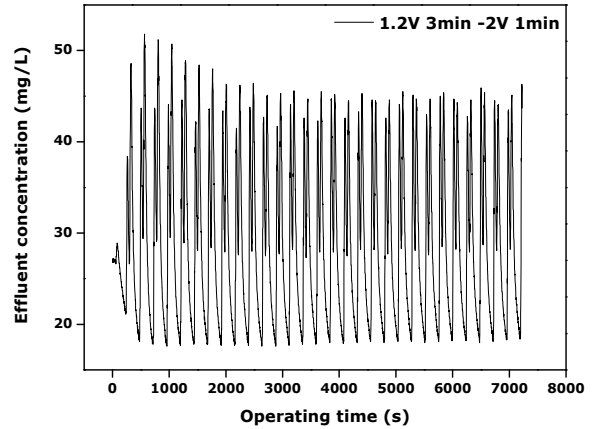


Fig. 4. Barium removal efficiency according to the desorption time, at the adsorption 1.2 V/3 min and desorption -2 V.

3.2. 흡착조건에 따른 Barium 제거효율 비교

이번에는 배출수의 농도 그래프가 가장 안정적이며 제거효율이 높은 조건을 상정하여 가장 최적의 흡착조건을 찾는 실험을 진행하였다. 앞선 실험에서 탈착 시간과 전압에 변화를 주었을 때 보인 낮은 제거효율의 조건에서 이온들이 안정적인 경향으로 제거되지 못하는 것으로 미루어 볼 때, 흡착 시간을 충분하게 늘려주면 높은 제거효율을 볼 수 있을 것으로 비추어진다. 탈착 전압 및 시간 중 제거효율이 가장 높았던 조건은 54.3%의 탈착 -1 V/1 min의 조건이었으며 흡착 및 탈착 cycle 모두에서 peak가 가장 안정적인 그래프 또한 탈착 -1 V/1 min이었다. 고로, 위 탈착 조건에 흡착 시간에 변화를 주어 비교해 볼 때 가장 효율적인 제거 조건을 찾을 수 있을 것이다. 공급액의 농도는 30 mg/L, 유량은 10 mL/min, 최소 2시간의 시험 진행 시간, 흡착 전압은 1.2 V로 고정 후 흡착 시간을 5, 7 min으로 설정하여 실험을 진행하였으며 그 결과 그래프를 Fig. 5에 나타내었다.

각각의 제거효율은 60.1, 64.4%를 나타내었다. 이는 앞서 진행했던 실험에 비해 현격히 높아진 효율이며 그래프의 안정성 또한 향상된 모습이었다. 또한, 실제 공정에 적용 시에 3 min에서 7 min으로 흡착 시간이 늘어남에 따라 더 많은 용량에 대해 원활하게 이온 제거를 수행할 수 있을 것으로 사료된다.

3.3. NaCl 대조군을 통한 탈착 조건 변화 실험의 경향성 조사

해수 담수화에 관련해서 가장 활발히 진행된 축전식

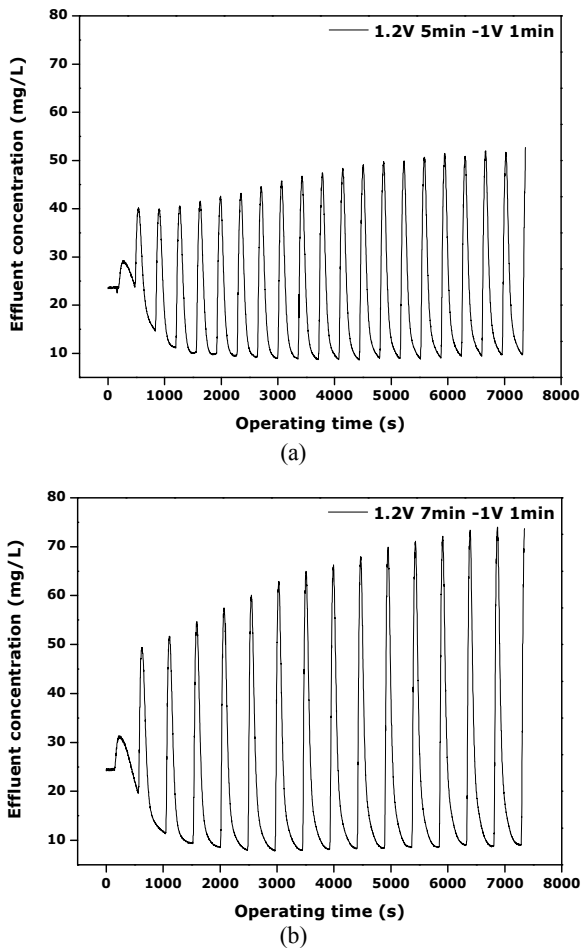


Fig. 5. Barium removal efficiency according to the adsorption time, at the adsorption 1.2 V and desorption -1 V/1 min; (a) 5 min, (b) 7 min.

탈염 연구는 수용액 상의 NaCl 제거 연구로 알려져 있다. 이에 따라 다양한 조건의 실험 데이터가 존재하며 높은 제거효율을 보이는 NaCl은 아래 barium 이온 제거 실험의 변화 양상과 경향을 비교하기 가장 적절한 대조군으로 사용할 수 있을 것으로 판단하였다. 실험조건은 30 mg/L의 NaCl 수용액을 10 mL/min의 유속으로 일정하게 모듈로 공급되도록 설계하였으며 실험의 경향성과 연속성을 파악하기 위해 최소 2시간 이상 시간을 두고 실험을 진행하였다. 선행된 바륨 이온 제거 실험들의 탈착 조건 및 흡착 조건을 같게 하였을 때 제거효율은 Tables 1과 2에 나타내었다. NaCl 제거 실험에서는 탈착 전압 및 시간이 높을수록 효율이 낮아지는 것을 알 수 있으며, 흡착 1.2 V/7 min 탈착 -1 V/1 min에서 69.9%의 제거효율로 가장 높은 값을 갖는 것을 알

Table 1. Salt Removal Efficiency for NaCl 30 mg/L in accordance with Varying Desorption Condition at the Adsorption Conditions of 1.2 V/3 min

Desorption time (min)	Desorption voltage		
	-1 V	-1.5 V	-2 V
1	57.0%	45.0%	48.8%
2	55.5%	43.5%	44.1%
3	45.7%	42.3%	43.3%

Table 2. Salt Removal Efficiency for in accordance with the Adsorption Time, at the Desorption Conditions of -1 V/1 min

Desorption time (min)	Salt removal efficiency (%)
5	69.3
7	69.9

수 있다. 위의 barium 제거 실험의 그래프들과 NaCl 제거 실험 그래프를 비교했을 때 그래프 진행 양상이 매우 흡사했으며 절대적인 제거효율은 떨어지지만 NaCl의 그래프 경향에 들어맞는 것을 확인할 수 있었다. 기존에 제시된 여러 가지 NaCl 제거 실험을 통해 다른 조건에서의 barium 제거 실험이 어떻게 진행될지 충분히 유추할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 축전식탈염공정을 이용하여 barium 이온의 효율적 제거를 위한 최적 조건에 대해 알아보았다. 제거효율은 탈착 전압이 -1 V일 때 가장 높았으며 전압이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 탈착 시간 또한 늘어날수록 일괄적으로 제거효율이 감소하는 모습을 보였다. 가장 높은 효율과 안정적인 그래프 진행을 보였던 흡착 1.2 V/3 min, 탈착 -1 V/1 min 조건에서 흡착 시간을 5, 7 min으로 늘렸을 때의 결과는 60.1, 64.4%로 이전 실험들보다 10% 이상 증가한 제거효율을 확인할 수 있었으며, 실험 3.1에서 선정된 적절한 탈착 조건을 통해 안정적으로 그래프가 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 실험 3.3의 대조군 NaCl의 제거효율은 모든 조건에서 barium 제거효율보다 높은 것으로 나타난다. 이것은 똑같은 면적의 탄소전극에 전압을 인가하여 이온을 흡착시켰을 때 1가 이온인 Na⁺은 전극의 흡

착면적에서 1개의 site만을 사용하여 흡착하기 때문에 높은 흡착 효율을 가질 수 있지만 2가 이온인 Ba^{2+} 는 흡착 시 2개의 site가 필요하기 때문에 Na^+ 보다 이론적으로 2배 혹은 그 이상의 면적을 사용하기 때문으로 사료된다. 종합적으로 탈착 조건은 $-1 V/1 min$ 에 가까울수록 제거효율이 높았으며, 흡착 조건은 $1.2 V/3 min$ 에서 시간이 5, 7 min 길어질수록 높은 효율을 얻을 수 있었다. 바륨의 제거효율을 $NaCl$ 제거효율과 비교분석해보면 바륨 제거효율이 조금 떨어졌지만 각 조건에 대한 전체적인 그래프의 경향은 같았고 새로운 조건을 적용할 경우 선행된 $NaCl$ 실험을 통해 어느 정도 결과를 예측할 수 있을 것이다.

사 사

본 연구는 환경부 “글로벌탑 환경기술개발사업”으로 지원받은 과제임(과제번호: 2016002200001).

Reference

1. Y. J. Kim and J. H. Choi, “Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane”, *Sep. Purif. Technol.*, **71**, 70 (2010).
2. A. Hassanvand, G. Q. Chen, P. A. Webley, and S. E. Kentish, “A comparison of multicomponent electrosorption in capacitive deionization and membrane capacitive deionization”, *Water Res.*, **131**, 100 (2018).
3. M. W. Ryoo, J. H. Kim, and G. Seo, “Role of titania incorporated on activated carbon cloth for capacitive deionization of $NaCl$ solution”, *J. Colloid Interface Sci.*, **264**, 414 (2003).
4. F. A. AlMarzooqi, A. A. A. Ghaferi, I. Saadat, and N. Hilal, “Application of capacitive deionisation in water desalination: A review”, *Desalination*, **342**, 3 (2014).
5. Z. Huang, L. Lu, Z. Cai, and Z. J. Ren, “Individual and competitive removal of heavy metals using capacitive deionization”, *J. Hazard. Mater.*, **302**, 323 (2016).
6. J. S. Kim, C. S. Kim, H. S. Shin, and J. W. Rhim, “Application of synthesized anion and cation exchange polymers to membrane capacitive deionization (MCDI)”, *Macromol. Res.*, **23**(4), 360 (2015).
7. Y. S. Jeon, K. Y. Kim, and J. W. Rhim, “Studies on the preparation and characterization of PVA based cation-exchange membranes for DMFC application”, *Membr. J.*, **25**, 144 (2015).
8. 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).
9. 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).
10. M. W. Ryoo, J. H. Kim, and G. Seo, “Role of titania incorporated on activated carbon cloth for capacitive deionization of $NaCl$ solution”, *J. Colloid Interface Sci.*, **264**, 414 (2003).
11. M. W. Ryoo and G. Seo, “Improvement in capacitive deionization function of activated carbon by titania modification”, *Water Res.*, **37**, 1527 (2003).
12. B. M. Asquith, J. Meier-Haack, and B. P. Ladewig, “Poly(arylene ether sulfone) copolymers as binders for capacitive deionization activated carbon electrodes”, *Chem. Eng. Res. Des.*, **104**, 81 (2015).
13. Y. Liu, C. Nie, X. Liu, X. Xu, Z. Sun, and L. Pan, “Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization”, *RSC Adv.*, **5**, 15205 (2015).
14. 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).
15. P. M. Biesheuvel and A. van der Wal, “Membrane capacitive deionization”, *J. Membr. Sci.*, **346**, 256 (2010).
16. T. Y. Kim and J. W. Rhim, “Confirmation of the fouling phenomena in CDI process and the establishment of its removal process conditions”, *Membr. J.*, **29**, 276 (2019).
17. L. Lee, K. H. Ahn, M. H. Yang, I. C. Choi, H. M. Chung, W. S. Lee, and J. H. Park, “The study

on the water quality characteristics of barium in the raw water of domestic natural mineral water”, *J. Korean Soc. Water Environ.*, **33**, 416 (2017).

18. W. S. Yoon and J. W. Rhim, “Studies of perform-

ance and enlarged capacity through multi-stages stacked module in membrane capacitive deionization process”, *Membr. J.*, **27**, 449 (2017).