

축전식 탈염 시스템에서 전하량 제어를 통한 경도물질의 안정적인 탈염

김윤태 · 최재환[†]

공주대학교 화학공학부
(2019년 5월 30일 접수, 2019년 6월 27일 심사, 2019년 7월 11일 채택)

Stable Desalination of Hardness Substances through Charge Control in a Capacitive Deionization System

Yoon-Tae Kim and Jae-Hwan Choi[†]

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

(Received May 30, 2019; Revised June 27, 2019; Accepted July 11, 2019)

초 록

막 축전식 탈염(MCDI) 셀에 공급하는 총 전하(TC)를 조절하여 경도물질(Ca^{2+})을 안정하게 탈염할 수 있는 방법을 연구하였다. 흡착과정에서 TC를 변화시키면서 흡착(1.5 V)과 탈착(0.0 V)을 30회 반복하였다. 탈염과정에서 유출수의 농도와 pH, 흡착 및 탈착량, 전류밀도와 셀 전위의 변화를 분석하였다. MCDI 셀에 사용된 탄소전극의 최대허용전하(MAC)는 46 C/g로 측정되었다. MAC 이하의 TC (40 C/g)에서 운전한 결과 전극반응이 일어나지 않아 장기간 운전에서도 안정적인 탈염특성을 얻을 수 있었다. 반면, MAC 이상의 TC (50, 60 C/g)에서 운전한 경우 유출수의 농도와 pH가 크게 변화하였다. 또한 전극반응으로 인해 전극표면에 스케일이 생성되어 셀의 전기저항이 점차 증가하였다. 이를 통해 흡착과정에서 MCDI 셀에 공급하는 전하를 제어함으로써 전극반응 없이 경도물질을 안정하게 제거할 수 있음을 확인하였다.

Abstract

A stable desalination method of the hardness substance such as Ca^{2+} by controlling the total charge (TC) supplied to the membrane capacitive deionization (MCDI) cell was studied. The adsorption (1.5 V) and desorption (0.0 V) were repeated 30 times while varying the TC in the adsorption process. The concentration and pH of effluent, adsorption and desorption amounts, current densities and cell potentials were analyzed in the desalination process. The maximum allowable charge (MAC) of the carbon electrode used in MCDI cell was measured to be 46 C/g. As a result of operation at TC (40 C/g) below the MAC value, electrode reactions did not occur, resulted in the stable desalination characteristics for a long-term operation. When operating at TCs (50, 60 C/g) above the MAC value, however, the concentration and pH of effluent varied greatly. Also, the scale was formed on the electrode surface due to electrode reactions, and the electric resistance of the cell gradually increased. It was thus concluded that it is possible to remove stably the hardness substance without any electrode reactions by controlling the charge supplied to MCDI cell during the adsorption process.

Keywords: Capacitive deionization, Maximum allowable charge, Electrode reactions, Electrode potential, Cell potential

1. 서 론

인구 증가와 산업이 발전하면서 물의 수요가 급격히 증가하고 있다. 그러나 지구 온난화의 영향으로 기상이변이 심화되면서 많은 국가들이 심각한 물 부족 문제에 직면하고 있다. 이러한 상황에서 안정적으

로 용수를 확보하기 위한 근본적인 해결방안으로 염수나 해수의 탈염 기술이 큰 주목을 받고 있다[1]. 탈염기술을 이용해 용수를 생산하기 위해서는 탈염과정에서 에너지 비용을 줄이는 것이 중요한 해결과제다. 이를 위해 탈염기술에 사용되는 소재의 성능 향상과 운전방식을 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. 또한 에너지 비용을 절감할 수 있는 새로운 탈염기술들이 개발되고 있다. 특히 2000년 대 이후 축전식 탈염(capacitive deionization, CDI) 기술이 미래의 유망한 탈염기술로 큰 관심을 얻고 있다[3-5].

CDI는 탄소전극에 전하를 인가하여 전극표면의 전기이중층에서 이온을 흡착시켜 제거하는 탈염기술이다. CDI는 역삼투(RO), 증류기반 탈염, 전기투석(ED) 등 기존의 탈염기술들에 비해 에너지 소모량이 적

[†] Corresponding Author: Kongju National University, Department 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

고, 처리수의 회수율을 높일 수 있는 장점이 있다. 또한 전위를 제어하여 흡착 및 탈착을 조절하기 때문에 운전이 간편하고, 탈염과정에서 오염물질이 발생하지 않는 환경친화적인 기술로 알려져 있다[4-9]. 이러한 장점들로 인해 최근 20여 년 동안 CDI 관련 연구가 급속히 증가하여 고효율의 탄소전극들이 개발되었다[4,10-15]. 또한 탈염효율을 향상시킬 수 있는 새로운 셀 구조가 개발되어 실제 탈염공정에 적용되는 사례가 증가하고 있다[5]. 현재 탈염공정에는 탄소전극에 이온교환막을 결합한 MCDI (membrane CDI)가 주로 활용되고 있다.

CDI는 non-Faradaic 전류를 이용한 탈염기술이다. 따라서 CDI 시스템의 운전과정에서 전극반응이 일어나지 않도록 적절한 셀 전위를 인가하는 것이 매우 중요하다[4,16-19]. 또한 셀 전위는 흡착량과 흡착속도를 결정하는 가장 중요한 운전변수다. 흡착량을 높이기 위해서는 가급적 셀 전위를 높이는 것이 바람직하다. 그러나 높은 셀 전위를 인가할 경우 탄소전극에서 전극반응이 일어날 가능성이 있다. 전극반응을 고려하여 CDI 시스템은 일반적으로 1.0~1.4 V 범위의 셀 전위에 서 운전한다[5].

CDI 시스템의 운전과정에서 전극반응이 일어날 경우 여러 가지 심각한 문제들을 야기한다. 탄소전극에서 일어나는 주요 반응은 탄소와 물의 산화반응과 용존산소의 환원반응이다. 특히 탄소의 산화반응은 전극의 구조적 특성을 변화시켜 전극의 수명을 단축시키고 탈염성능을 저하시키는 결과를 초래한다. 또한 전극반응 생성물로 인해 처리수가 오염되거나 pH가 변하는 문제를 일으키기도 한다[18,19].

대부분의 탈염공정에서 유입수에는 칼슘이나 마그네슘 이온 등과 같은 경도물질이 함유되어 있다. CDI 시스템을 이용해 경도물질이 포함된 유입수를 탈염할 때 전극반응이 일어날 경우 경도물질이 전극반응으로 생성된 OH⁻ 이온과 결합하여 전극표면에 스케일이 생성될 수 있다. 그 결과 탄소전극의 흡착표면을 감소시켜 탈염효율을 떨어뜨린다. 또한 탄소전극의 전기저항이 증가하여 에너지 소모량이 증가하는 결과를 초래하기도 한다[18,20]. 따라서 CDI 시스템의 안정적인 탈염성능을 유지하기 위해서는 전극반응을 억제하는 것이 매우 중요하다.

CDI 시스템의 주요 운전변수는 셀 전위이지만 전극반응은 셀 전위가 아니라 전극전위에 지배를 받는다[21]. 셀 전위는 전극전위와 셀 내부의 저항요소(이온교환막, feed stream)에서의 전압강하로 구성된다. 동일한 셀 전위에서도 이들 저항요소에 따라 전극전위는 달라지기 때문에 셀 전위를 통해 전극반응을 제어하는 데는 한계가 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해 최대허용전하(maximum allowable charge, MAC) 개념을 적용한 새로운 운전방법이 도입되었다[22]. MAC는 전극반응이 일어나기 시작할 때까지 전극에 인가된 총 전하량을 탄소전극의 질량으로 나눈 값으로 정의된다. 전극전위는 전하량에 비례하기 때문에 탄소전극에 공급된 전하가 MAC를 초과하지 않을 경우 셀 전위에 관계없이 전극반응이 일어나지 않을 것으로 판단할 수 있다.

본 연구에서는 전극반응 없이 경도물질을 안정적으로 제거하기 위한 새로운 CDI 시스템의 운전방식을 제시하였다. 운전변수로 셀 전위 대신 셀에 공급하는 총 전하(total charge, TC)를 조절하여 전극반응을 제어하였다. 이온교환막을 결합한 MCDI 단위 셀에 경도물질을 함유한 유입수를 공급하면서 흡착과정에서 TC를 변화시키면서 탈염실험을 수행하였다. 동일한 운전 조건에서 흡착-탈착 과정을 30회 반복하여 연속 운전과정에서의 탈염성능 변화를 분석하였다. 탈염과정에서 유출수의 농도, pH, 셀 전위, 전류 등을 측정하여 TC에 따른 전극반응의 여부와 탈염성능을 분석하였다.

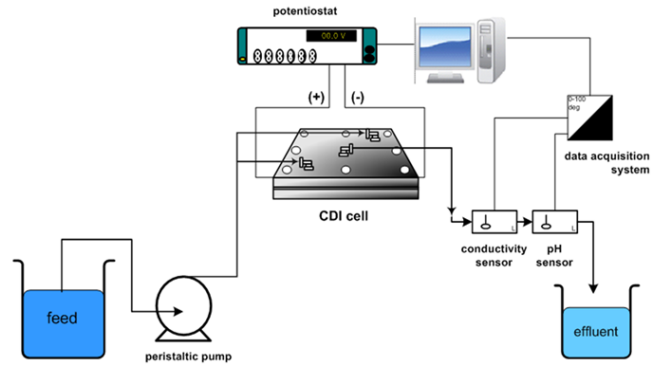


Figure 1. Schematic diagram of the membrane capacitive deionization experiment.

2. 실험

2.1. 탄소전극의 제조

활성탄소분말(CEP-21K, PCT Co., Korea)을 이용하여 MCDI 단위 셀에 사용할 탄소전극을 제조하였다. 탄소분말과 SBR 에틸렌(EQ-Lib-SBR, MTI Co., USA)을 9 : 1의 중량비로 혼합하였다. 전극슬러리의 점도를 조절하기 위해 적당량의 증류수를 첨가한 후 유성원심혼합기(AR-100, Thinky Co., Japan)에서 30 min 동안 교반하여 균일한 전극 슬러리를 제조하였다. Doctor blade를 이용하여 집체체인 graphite foil(F02511, Dongbang Carbon Co.)에 전극슬러리를 350 μm 두께로 캐스팅하였다. 그리고 건조 오븐(50 °C)에서 3 h 동안 건조하여 탄소전극을 제조하였다. 건조 후 탄소전극의 두께는 약 170 μm이었다.

2.2. MCDI 단위 셀과 탈염 실험 장치

MCDI 단위 셀을 제작하기 위하여 시편절단기를 이용하여 지름이 9.5 cm인 원형으로 탄소전극을 절단하였다. 그리고 유로를 형성하기 위해 탄소전극의 중앙에 지름 1 cm의 구멍을 뚫었다. MCDI 셀에 사용된 탄소전극 한 장의 유효 면적은 70 cm²였고, 무게는 평균 0.65 g이었다. 양극 탄소전극표면에 음이온교환막(AMX, Astom Co., Japan)을, 음극 탄소전극에 양이온교환막(CMX)을 결합하였다. 그리고 이온교환막 사이에 180 μm 두께의 스페이서(EX31-071/80 PW, NBC Meshtec Inc., Japan)를 삽입하였다. 유입수는 탄소전극의 가장자리에서 유입되어 스페이서를 지나 중앙의 구멍을 통해 유출되도록 유로를 형성하였다. 모든 탈염실험은 유입수(1,000 mg/L CaCl₂)를 30 mL/min의 유량으로 공급하면서 single-pass 모드에서 진행하였다.

Potentiostat (WPG100, WonA Tech Co., Korea)을 통해 MCDI 셀에 전원을 공급하였다. 흡착 및 탈착이 진행되는 동안 셀에 공급된 전압, 전류, 전하량을 potentiostat 운용 소프트웨어를 통해 2 s 간격으로 측정하였다. MCDI 셀을 통과한 유출수가 배출되는 지점에 전기전도도와 pH 센서(CON-BTA, pH-BTA, Vernier Software & Technology, USA)를 설치하였다. 그리고 센서를 인터페이스(Labquest, Vernier Software & Technology, USA)에 연결하여 컴퓨터를 통해 유출수의 전기전도도와 pH를 일정한 시간 간격으로 측정하였다. MCDI 탈염실험 장치의 구성도를 Figure 1에 도시하였다.

2.3. 탄소전극의 최대허용전하 측정과 MCDI 탈염 실험

탄소전극에서 전극반응이 일어나는 시점을 결정하기 위해 MCDI 셀에 일정한 전류를 공급하면서 흡착실험을 실시하였다. MCDI 셀에서

흡착특성을 정확히 분석하기 위해서는 흡착-탈착 과정이 동적평형상태(dynamic steady state, DSS)에 도달해야 한다. 또한 탄소전극에서 전극반응이 일어날 경우 탈염특성에 영향을 미칠 수 있다. 이를 고려하여 먼저 전극반응이 일어나지 않는 셀 전위에서 흡착-탈착 과정을 3회 반복하여 DSS에 도달하도록 하였다. 셀 전위가 1.0 V에 도달할 때까지 일정한 전류(0.1 A)를 공급하면서 흡착실험을 진행한 후 곧바로 셀 전위를 0.0 V로 변화시켜 400 s 동안 탈착을 진행하였다.

MCDI 셀이 DSS에 도달한 것을 확인한 후 탄소전극에서 전극반응이 시작되는 지점을 결정하기 위해 셀 전위가 1.6 V에 도달할 때까지 동일한 전류(0.1 A)를 공급하였다. 그리고 다시 0.0 V에서 400 s 동안 탈착을 실시하였다. 탈염실험을 진행하면서 유출수의 전기전도도와 pH를 2 s 간격으로 측정하였다. 실험결과와 재현성을 확인하기 위해 탄소전극을 교체하여 MCDI 셀을 새로 제작하고 동일한 조건에서 같은 실험을 3회 반복하였다.

흡착과정에서 셀에 공급되는 TC를 변화시키면서 MCDI를 운전하여 TC에 따른 탈염특성을 분석하였다. 앞에서 진행한 MAC 측정 실험에서 탄소전극에 약 46 C/g의 전하가 공급되었을 때 전극반응이 시작되는 것을 확인하였다. 이를 바탕으로 흡착과정에서 셀에 공급한 TC를 40, 50, 60 C/g으로 변화시키면서 탈염실험을 진행하였다. 셀 전위를 1.5 V로 일정하게 유지하면서 potentiostat을 통해 미리 설정한 TC에 도달할 때까지 전류를 공급하면서 흡착실험을 실시하였다. 흡착이 완료된 후 곧바로 셀 전위를 0.0 V로 바꾸어 300 s 동안 탈착을 실시하였다. 흡착-탈착 과정이 반복되는 동안 탈염성능의 변화를 관찰하기 위해 흡착-탈착 사이클을 30회 반복하였다. 탈염실험을 진행하는 동안 유출수의 전기전도도와 pH를 1 s 간격으로 측정하였다. CaCl₂ 용액의 농도와 전기전도도의 상관관계를 이용하여 유출수의 CaCl₂ 농도를 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 탄소전극에서의 전극반응과 최대허용전하 결정

탄소전극에서 전극반응이 일어나는 시점을 측정하기 위해 MCDI 셀에 일정한 전류를 공급하면서 흡착실험을 진행하였다. Figure 2는 셀 전위가 1.6 V에 도달할 때까지 0.1 A의 전류를 공급했을 때 유출수의 CaCl₂ 농도와 pH 변화를 도시한 것이다. 셀에 일정한 전류가 공급되면서 유출수의 농도는 초기 1,000 mg/L에서 약 905 mg/L로 감소한 후 일정하게 유지되었다. 그러나 약 315 s가 지나면서 유출수의 농도가 서서히 증가하기 시작하였다. 또한 흡착시간이 570 s를 경과하면서 유출수의 농도가 큰 폭으로 증가하였다. 유출수의 농도변화는 pH 변화와 밀접한 관계를 보이고 있다. 흡착 초기에 pH는 일정하게 유지되다가 농도가 증가하는 시점부터 감소하기 시작하였다. 그리고 약 570 s를 경과하면서 pH도 더 크게 감소하였다.

MCDI 셀에 일정한 전류를 공급하면서 흡착을 진행할 때 이상적인 운전과정에서는 유출수의 농도와 pH가 일정하게 유지되어야 한다. 그러나 Figure 2에서 보는 것처럼 흡착시간이 경과하면서 유출수의 농도와 pH가 크게 변하는 것을 알 수 있다. 이러한 원인은 탄소전극에서의 전극반응에 기인한 것으로 설명할 수 있다. 흡착 초기에 MCDI 셀에 공급된 전류(전하)는 탄소전극에 충전되어 전극전위를 증가시킨다. 그리고 전극전위가 과전위(overpotential)에 도달하면 전극반응이 시작된다. 탄소전극에서 전극반응이 일어날 경우 양극에서는 H⁺ 이온이 생성되고 음극에서는 OH⁻ 이온이 생성되는 것으로 알려져 있다 [16,18,22]. MCDI 셀에서 양극 표면에서는 음이온교환막이, 음극 표

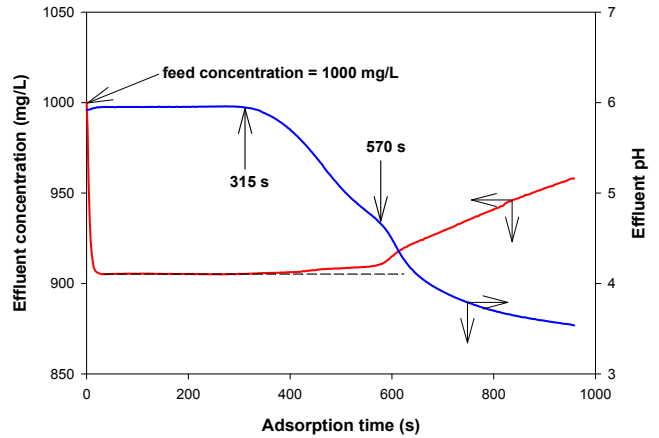


Figure 2. Variations of CaCl₂ concentration and pH of effluent during the adsorption process. The constant current of 0.1 A was supplied until cell potential reached 1.6 V.

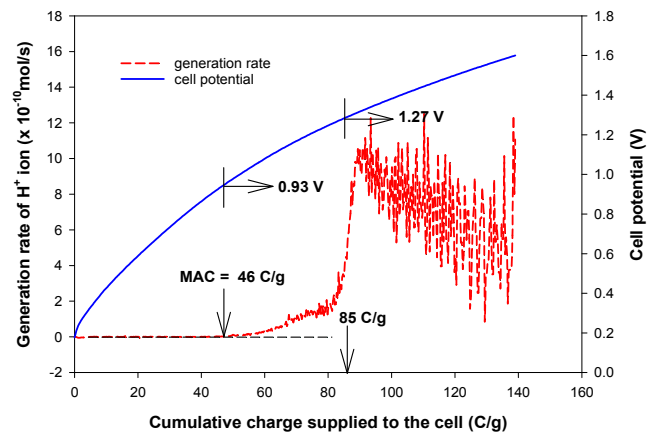


Figure 3. Changes in the H⁺ ion generation rate and cell potential according to the cumulative charges supplied to the cell.

면에는 양이온교환막이 결합되어 있어 전극반응으로 생성된 H⁺와 OH⁻ 이온이 유출수로 이동하지 못하고 전극표면에 쌓이게 된다. 그러나 전극반응이 지속되어 전극표면에서 H⁺와 OH⁻ 이온의 농도가 높아지면서 이들 이온들이 이온교환막을 투과하여 유출수로 이동하게 된다. H⁺ 이온은 다른 이온들에 비해 높은 이온 이동도(mobility)를 갖고 있어 음이온교환막에 대한 이온 선택성이 낮은 것으로 알려져 있다. 그 결과 음이온교환막에서 H⁺ 이온의 투과도가 양이온교환막에서 OH⁻ 이온의 투과도보다 높아 유출수의 pH가 감소하게 된다[16]. 전극반응으로 생성된 H⁺와 OH⁻ 이온이 이온교환막을 투과하면서 이온교환막의 선택성이 감소하여 유출수의 농도가 증가한 것으로 해석할 수 있다.

일정한 전류를 공급하면서 흡착을 진행하는 동안 셀 전위의 변화와 H⁺ 이온의 생성속도를 Figure 3에 도시하였다. 유출수의 pH로부터 H⁺ 이온 농도를 계산하고 유량을 곱하여 H⁺ 이온의 생성속도를 계산하였다. Figure 3에서 x축을 흡착시간 대신 탄소전극에 공급된 누적전하량으로 나타내었다. 탄소전극에 공급된 전하량에 비례하여 셀 전위가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 공급된 전하가 약 46 C/g 정도가 되었을 때 셀 전위의 증가율이 감소하였다. 그리고 이때부터 H⁺ 이온의 생성속도가 증가하기 시작하였다. 이를 통해 탄소전극에 46 C/g의 전하

가 공급되었을 때 전극반응이 시작되는 것으로 판단되었다. MCDI 셀에서 MAC는 전극반응이 시작될 때까지 탄소전극에 공급된 전하량으로 정의된다[22]. 따라서 MCDI 셀에 사용된 탄소전극의 MAC는 46 C/g으로 결정하였다.

Figure 3에서 셀에 공급된 전하가 약 85 C/g에 이르렀을 때 H^+ 이온의 생성속도가 급격히 증가하는 것을 주목할 수 있다. 셀에 공급된 전하가 46, 85 C/g일 때 셀 전위는 각각 0.93, 1.27 V이었다. 이들 셀 전위는 탄소와 물이 산화반응을 일으키는 전위와 유사하다[18]. 따라서 셀에 46 C/g 이상의 전하가 공급되었을 때 탄소의 산화반응이 시작되고 85 C/g 이상의 전하가 공급될 경우 물의 산화반응이 일어나는 것으로 판단된다.

3.2. 셀에 공급된 전하량에 따른 유출수의 농도와 pH 변화

흡착과정에서 MCDI 셀에 공급되는 전하량을 조절함으로써 전극반응 없이 경도물질을 안정적으로 탈염할 수 있는지를 검증하였다. 셀에 공급된 TC를 MAC (46 C/g) 이하로 조절할 경우 셀 전위에 관계없이 전극반응이 일어나지 않을 것으로 예상하였다. 셀 전위를 1.5 V로 일정하게 유지하면서 셀에 미리 설정한 TC (40, 50, 60 C/g)가 공급될 때까지 흡착을 진행하고 곧바로 0.0 V의 셀 전위에서 탈착을 실시하였다. 각각의 TC에서 흡착-탈착 사이클을 30회 반복하였다.

Figure 4는 각각의 TC에서 흡착-탈착 사이클을 반복했을 때 유출수의 $CaCl_2$ 농도 변화를 나타낸 것이다. 흡착과정에서 40 C/g의 TC를 공급하면서 운전한 경우(Figure 4(a)) 흡착-탈착을 30회 반복하는 동안 유출수의 농도는 거의 변하지 않고 안정한 상태를 유지하였다. 반면 50, 60 C/g의 TC에서 운전한 경우 흡착-탈착 사이클이 반복되면서 흡착과정에서 유출수의 농도가 서서히 증가하였다.

TC를 변화시키면서 흡착-탈착과정을 반복했을 때 유출수의 농도가 변하는 것은 탄소전극에서의 전극반응에 기인한다. 앞서 탄소전극의 MAC는 46 C/g으로 결정되었다. MAC 이하의 전하를 공급하며 MCDI 셀을 운전한 경우(TC 40 C/g) 흡착과정에서 높은 셀 전위(1.5 V)가 인가되었지만 전극반응은 일어나지 않았다. 그 결과 흡착-탈착을 30회 반복하는 동안 유출수의 농도변화가 안정한 상태를 나타냈다. 하지만 MAC 이상의 전하를 공급하면서 운전한 경우(TC 50, 60 C/g)에는 흡착과정에서 전극반응이 일어나 탈염능력이 감소하는 것으로 판단된다.

Figure 5는 각각의 TC에서 흡착-탈착을 30회 반복했을 때 유출수의 pH 변화를 나타낸 것이다. 흡착과정에서 TC가 40 C/g이었을 때 유출수의 pH는 5.9~6.2 범위에서 큰 변화 없이 안정한 상태를 유지하였다. 반면 MAC보다 높은 TC에서 운전한 경우 흡착-탈착 사이클이 반복되면서 유출수의 pH가 크게 감소하였다. 특히 TC 60 C/g에서 운전한 경우 유출수의 pH가 4.8까지 감소하였다. 앞에서 설명한 것처럼 MCDI 운전과정에서 유출수의 pH 변화는 탄소전극에서의 전극반응에 기인한다. 흡착과정에서 셀에 공급된 전하가 많을수록 전극반응의 양이 증가하여 pH가 더 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 유출수의 pH 변화를 통해 MCDI 셀에서의 전극반응은 셀 전위가 아니라 전극에 공급된 총 전하량에 지배를 받는다는 것을 확인할 수 있었다.

일정한 셀 전위(1.5 V)에서 TC를 변화시키면서 흡착-탈착 사이클을 30회 반복하는 동안 흡착시간(설정된 TC가 공급되는데 걸린 시간)의 변화를 Figure 6에 도시하였다. TC 40 C/g에서 운전한 경우 모든 사이클에서 흡착시간은 50 s로 일정하였다. 반면 MAC 이상의 TC를 공급하며 흡착실험을 진행한 경우에는 흡착-탈착 사이클이 반복되면서 흡착시간이 점점 증가하는 것을 알 수 있다. TC 50 C/g의 경우 첫 번째 사이클의 흡착시간은 76 s이었지만 마지막 사이클에서는 87 s가 소요

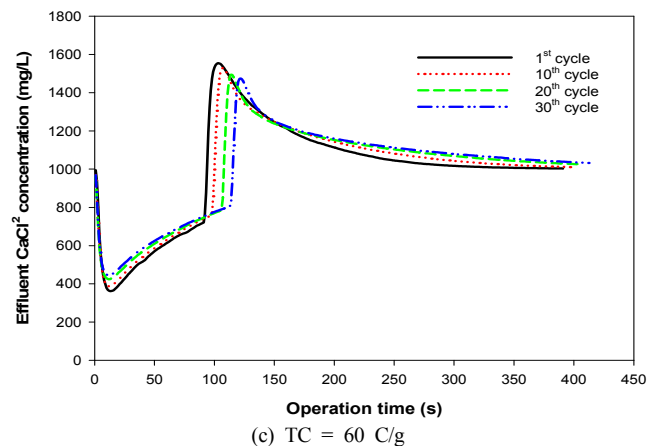
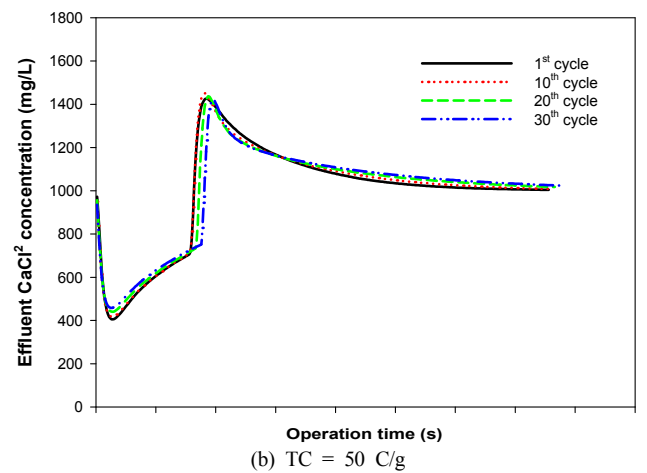
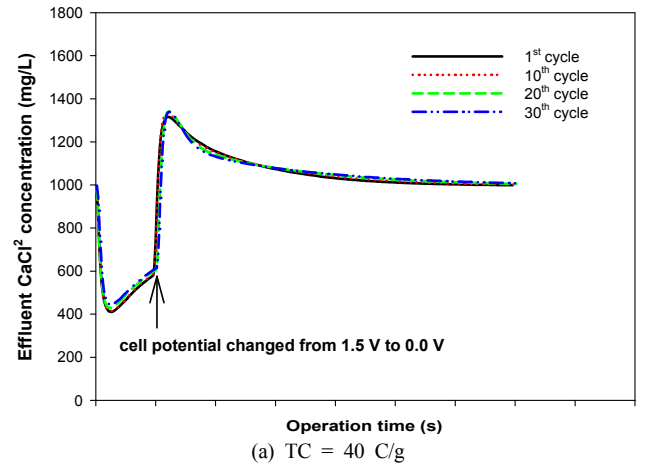


Figure 4. Changes in effluent concentration for the 1st, 10th, 20th, and 30th cycle at (a) TC 40 C/g, (b) TC 50 C/g, and (c) TC 60 C/g.

되었다. 또한 TC 60 C/g에서 운전한 경우 첫 번째와 마지막 사이클의 흡착시간은 91 s에서 113 s로 크게 증가하였다. MCDI 셀에 동일한 양의 전하를 공급하는데 시간이 증가한다는 것은 셀의 전기저항이 증가한다는 것을 의미한다. 이에 대해서는 다음 장에서 셀에 공급된 전류 결과를 통해 자세히 설명하였다.

셀 전위 1.5 V에서 MCDI 셀을 운전한 결과 전극반응은 셀에 공급된 TC에 의해 결정된다는 것을 알 수 있었다. 전극전위는 전극에 축

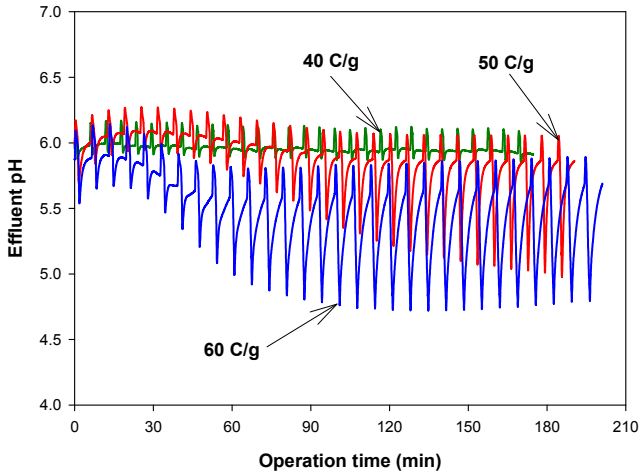


Figure 5. Variation of effluent pH at different TCs. The adsorption and desorption processes were repeated 30 times at a given TC value.

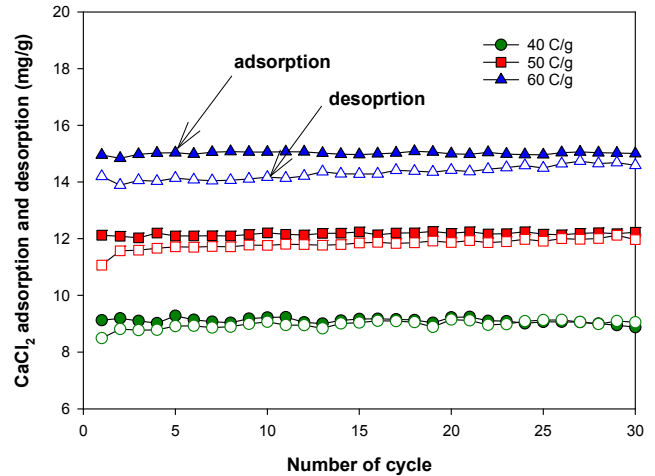


Figure 7. Changes in the amount of adsorption and desorption of CaCl₂ according to the number of adsorption-desorption cycle at various TCs.

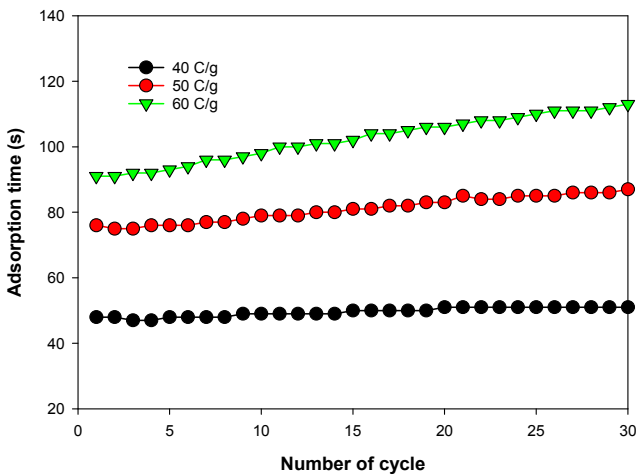


Figure 6. Changes in the adsorption time according to the number of adsorption-desorption cycle at various TCs.

적된 전하에 비례한다. 그리고 전극전위가 과전위에 도달하면 전극반응이 시작된다. 따라서 탄소전극에 공급된 총 전하가 MAC에 도달할 때까지는 셀 전위에 관계없이 전극반응은 일어나지 않는다. 높은 셀 전위에서 MCDI를 운전할 경우 셀에 공급되는 전류가 증가하여 흡착 시간을 줄일 수 있다. 따라서 MCDI 셀에 공급되는 총 전하량을 MAC 이하로 조절할 경우 전극반응을 억제하면서 탈염속도도 증가시킬 수 있을 것으로 사료된다.

3.3. 셀에 공급된 전하에 따른 MCDI 셀의 탈염성능 분석

유출수의 농도로부터 각각의 사이클에서 CaCl₂의 흡착량과 탈착량을 계산하여 Figure 7에 나타내었다[22]. 전극반응 없이 MCDI 셀이 이상적으로 작동될 경우 흡착량과 탈착량은 동일해야 한다. TC 40 C/g에서 30회 반복 운전했을 때 흡착량과 탈착량은 각각 9.1 (± 0.10), 9.0 (± 0.14) mg/g으로 거의 비슷한 값을 보였다. 이를 통해 TC 40 C/g에서 운전할 경우 전극반응 없이 안정적으로 탈염이 이루어지는 것을 알 수 있다. 초기 1~3번째 사이클에서 흡착량과 탈착량이 약간의 차이를 나타낸 것은 탄소전극에서 동적평형상태에 도달하지 않았기 때

문인 것으로 판단된다. 반면 MAC보다 높은 TC에서 운전한 경우 흡착량에 비해 탈착량이 작은 것을 알 수 있다. TC 50과 60 C/g에서 흡착-탈착을 30회 반복했을 때 평균 흡착량은 각각 12.2 (± 0.05), 15.0 (± 0.05) mg/g이었지만 탈착량은 각각 11.8 (± 0.19), 14.3 (± 0.22) mg/g이었다. 또한 TC가 증가할수록 흡착량과 탈착량의 차이가 증가하였다.

MAC보다 높은 TC에서 MCDI 셀을 운전했을 때 흡착량과 탈착량 이 차이는 전극반응의 결과로 설명할 수 있다. 셀에 전류가 공급되면 유입수 중의 Ca²⁺ 이온은 음극으로, Cl⁻ 이온은 양극으로 이동하여 탄소 전극에 흡착된다. MCDI 셀에서 전극반응이 일어날 경우 양극에서는 탄소와 물의 산화반응으로 H⁺ 이온이 생성된다. 그리고 음극에서는 용존 산소와 물의 환원반응으로 OH⁻ 이온이 만들어진다[17,18]. 이때 OH⁻ 이온이 음극으로 이동한 Ca²⁺ 이온과 결합하여 전극표면에 불용성 염인 Ca(OH)₂ 스케일이 생성된다[20]. 그 결과 탈착과정에서 Ca²⁺ 이온이 모두 탈착하지 못해 탈착량이 감소한 것으로 판단된다. 실제로 탈염실험 후 셀을 분리하여 음극 탄소전극의 SEM 사진을 분석한 결과 TC 60 C/g에서 운전한 경우 전극표면에 스케일이 생성된 것을 관찰할 수 있었다. 흡착량과 탈착량의 결과를 통해서도 MAC 이상의 TC에서 MCDI 셀을 운전할 때 전극반응이 일어났음을 확인할 수 있었다.

3.4. 셀에 공급된 전하량에 따른 MCDI 셀의 전기저항 변화

전극반응의 생성물로 인해 탄소전극표면에 스케일(Ca(OH)₂)이 만들어질 경우 셀의 전기저항이 증가할 수 있다. 이를 확인하기 흡착-탈착 사이클에 따라 셀에 공급된 전류의 변화를 분석하였다. Figure 8은 TC 60 C/g에서 MCDI 셀을 운전했을 때 1, 10, 20, 30번째 사이클에서 셀에 공급된 전류밀도의 변화를 나타낸 것이다.

셀 전위를 1.5 V로 일정하게 유지한 상태에서 60 C/g의 전하가 공급될 때까지 흡착을 진행했다. 초기에 흡착시간은 91 s가 걸렸지만 마지막 사이클에서는 60 C/g의 전하를 공급하는데 113 s가 소요되었다. 일정한 셀 전위에서 동일한 전하량을 공급하는데 더 많은 시간이 소요된다는 것은 셀의 전기저항이 증가한 것을 의미한다. 실제로 흡착-탈착 사이클이 반복되면서 전류가 서서히 감소하는 것을 알 수 있다. 흡착과정에서 1, 10, 20, 30번째 사이클의 초기 전류밀도는 10.6, 10.2, 10.0, 9.7 mA/cm²로 사이클이 진행되면서 점차 감소하는데 이는 셀의

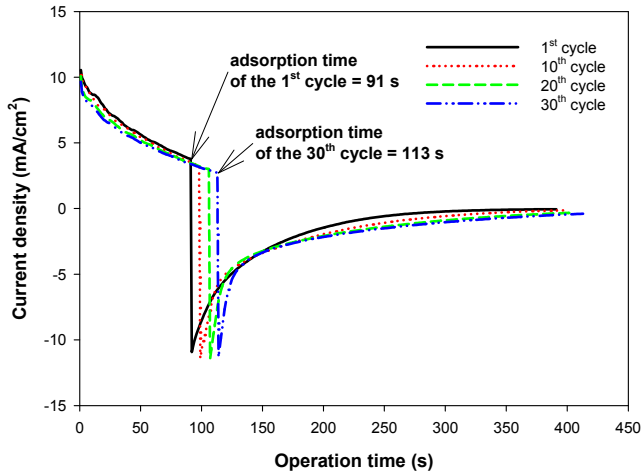


Figure 8. Changes in the current density supplied to the cell. The total charge supplied to the cell during the adsorption process was 60 C/g at the cell potential of 1.5 V. Desorption was performed at 0.0 V for 300 s.

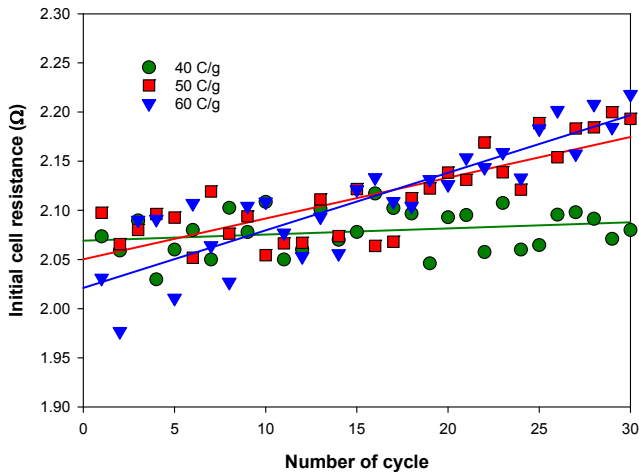


Figure 9. Changes in the initial cell resistance according to the number of adsorption-desorption cycle at various TCs.

전기저항이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 전기저항의 증가는 앞에서 설명한 것처럼 탄소전극표면에 생성된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 스케일에 기인한 것으로 판단된다.

흡착-탈착 사이클을 반복하는 동안 MCDI 셀의 전기저항의 변화를 좀 더 자세히 분석하기 위해 흡착이 시작될 때 전류와 셀 전위로부터 전기저항을 계산하였다. Figure 9는 각각의 TC에서 흡착-탈착 사이클에 따른 셀의 전기저항 변화를 도시한 것이다. TC 40 C/g에서 운전한 경우 셀의 전기저항은 평균 2.08 Ω을 나타냈다. 또한 흡착-탈착과정이 반복되어도 셀 저항은 일정한 값을 나타냈다. 그러나 TC 50과 60 C/g에서 운전한 경우에는 사이클을 반복하는 동안 셀 저항이 서서히 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 TC가 커질수록 전기저항도 더 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 흡착과정에서 셀에 공급되는 전하량이 증가할수록 전극반응이 더 많이 일어날 것으로 예상할 수 있다. 그 결과 탄소전극표면에서 스케일 생성량이 많아져 전기저항이 더 크게 증가한 것으로 판단된다.

흡착과정에서 TC를 변화시키면서 CaCl_2 용액을 탈염한 결과 TC에 따라 탈염능력이 큰 차이를 보였다. MAC보다 낮은 TC에서 운전했을 때 흡착-탈착 과정을 반복해도 탈염 성능은 안정한 상태를 유지하였다. 그러나 MAC 이상의 TC를 공급한 경우 전극반응이 일어나 유출수의 농도와 pH가 크게 변하는 것을 관찰하였다. 또한 전극반응 결과 탄소전극표면에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 스케일이 생성되어 셀의 전기저항이 증가하였다.

이상의 실험결과를 통해서 MCDI 시스템에 공급되는 전하량을 조절함으로써 전극반응 없이 경도물질을 안정적으로 제거할 수 있음을 확인할 수 있었다. 높은 셀 전위(1.5 V)에서 MCDI를 운전했지만 MAC 이내의 전하를 공급한 경우(TC 40 C/g) 전극반응은 일어나지 않았다. 따라서 흡착과정에서 셀에 공급되는 TC는 전극반응 없이 MCDI를 안전하게 운전할 수 있는 운전 인자로 유용하게 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

탈염공정에서 대부분의 유입수에는 경도물질을 포함하고 있다. MCDI 시스템의 운전과정에서 전극반응이 일어날 경우 경도물질이 반응 생성물과 결합하여 스케일을 생성하여 탈염성능을 크게 저하시키는 문제를 초래한다. 본 연구에서는 흡착과정에서 MCDI 셀에 공급하는 전하량을 조절함으로써 경도물질의 안정적인 제거 가능성을 검토하였다.

MCDI 셀에 사용된 탄소전극의 MAC는 46 C/g으로 측정되었다. 또한 흡착과정에서 셀에 공급된 TC를 40, 50, 60 C/g로 변화시키면서 탈염한 결과 TC에 따라 탈염능력이 큰 차이를 나타냈다. MAC보다 낮은 TC (40 C/g)에서 운전한 경우 셀 전위(1.5 V)는 높았지만 전극반응이 일어나지 않아 유출수의 농도와 pH, 셀의 전기저항이 일정한 상태를 유지하였다. 하지만 MAC 이상의 TC (50, 60 C/g)에서 운전한 경우에는 전극반응으로 유출수의 농도와 pH가 큰 변화를 보였다. 또한 전극반응 생성물과 경도물질이 전극표면에 스케일을 생성하여 셀의 전기저항이 증가하였다.

현재 MCDI 시스템에서 전극반응을 제어하기 위한 운전 인자로 셀 전위를 사용하고 있다. 하지만 MCDI 셀의 구성 요소에 따라 전극전위는 달라지기 때문에 셀 전위로는 전극반응을 완전하게 제어할 수 없다. 셀에 공급된 전하는 전극전위를 결정하기 때문에 흡착과정에서 TC를 제어한다면 전극반응을 억제할 수 있다. 따라서 흡착과정에서 셀에 공급되는 TC는 전극반응 없이 MCDI를 안전하게 운전할 수 있는 운전 인자로 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단(이공분야 기초연구사업)의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2017R1D1A1B-03030493).

References

1. M. Elimelech and W. A. Phillip, The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment, *Science*, **333**(6043), 712-717 (2011).
2. N. Ghaffour, T. M. Mlssimer, and G. L. Amy, Technical review

- and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability, *Desalination*, **309**, 197-207 (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**, 3845-3856 (2010).
 4. 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**(8), 1388-1442 (2013).
 5. M. E. Suss, S. Porada, X. Sun, P. M. Biesheuvel, J. Yoon, and V. Presser, Water desalination via capacitive deionization: What is it and what can we expect from it?, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 2296-2319 (2015).
 6. R. Zhao, S. Porada, P. M. Biesheuvel, and A. van der Wal, Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis, *Desalination*, **330**, 35-41 (2013).
 7. P. M. Biesheuvel and A. van der Wal, Membrane capacitive deionization, *J. Membr. Sci.*, **346**, 256-262 (2010).
 8. S. Porada, L. Borchardt, M. Oschatz, M. Bryjak, J. S. Atchison, K. J. Keesman, S. Kaskel, P. M. Biesheuvel, and V. Presser, Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 3700-3712 (2013).
 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**, 125-134 (2006).
 10. 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).
 11. Z. H. Huang, Z. Yang, F. Kang, and M. Inagaki, Carbon electrodes for capacitive deionization, *J. Mater. Chem.*, **A5**, 470-496 (2017).
 12. B. Jia and L. Zou, Graphene nanosheets reduced by a multi-step process as high-performance electrode material for capacitive deionization, *Carbon*, **50**, 2345-2321 (2012).
 13. H. Li, Y. Gao, L. Pan, Y. Zhang, Y. Chen, and Z. Sun, Electro-sorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibers electrodes and ion-exchange membranes, *Water Res.*, **42**, 4923-4928 (2008).
 14. H. Li, T. Lu, L. Pan, Y. Zhang, and Z. Sun, Electrosorption behavior of graphene in NaCl solutions, *J. Mater. Chem.*, **19**, 6773-6779 (2009).
 15. S. Chung, J. K. Lee, J. D. Ocon, Y. I. Son, and J. Lee, Carbon electrode in capacitive deionization process, *Appl. Chem. Eng.*, **25**(4), 346-351 (2014).
 16. J. H. Choi, Determination of the electrode potential causing faradaic reactions in membrane capacitive deionization, *Desalination*, **347**, 224-229 (2014).
 17. W. Tang, D. He, C. Zhang, P. Kovalsky, and T. D. Waite, Comparison of Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) and membrane capacitive deionization (MCDI) water treatment processes, *Water Res.*, **120**, 229-237 (2017).
 18. C. Zhang, D. He, J. Ma, W. Tang, and T. D. Waite, Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) - problems and possibilities: A review, *Water Res.*, **128**, 314-330 (2018).
 19. D. He, C. E. Wong, W. Tang, P. Kovalsky, and T. D. Waite, Faradaic reactions in water desalination by batch-mode capacitive deionization, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **3**, 222-226 (2016).
 20. J. H. Choi and H. S. Kang, Scale formation by electrode reactions in capacitive deionization and its effects on desalination performance, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 74-79 (2016).
 21. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York (2001).
 22. D. J. Yoon and J. H. Choi, A new standard metric describing the adsorption capacity of carbon electrode used in membrane capacitive deionization, *Water Res.*, **148**, 126-132 (2019).