

바이폴라막을 이용한 연속용 전기탈이온의 공정 효율 및 전기적 재생에 관한 연구

홍민경·한상돈·이홍주·문승현[†]

광주과학기술원 환경공학과
(2007년 8월 31일 접수, 2007년 9월 17일 채택)

A Study on Process Performances of Continuous Electrodeionization with a Bipolar Membrane for Water Softening and Electric Regeneration

Min-Kyoung Hong, Sang-Don Han, Hong-Joo Lee, and Seung-Hyeon Moon[†]

Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)

(Received August 31, 2007, Accepted September 17, 2007)

요약: 바이폴라막을 이용한 전기탈이온(Continuous Electrodeionization-Bipolar Membrane (CEDI-BPM))공정은 이온교환막의 이온 선택적 투과를 통한 제거의 효율을 높이며, 바이폴라막에서 생성된 수소이온과 수산화이온이 이온교환수지를 전기적으로 재생하여 재생효율을 높일 수 있는 장점을 지니고 있다. 본 연구에서는 CEDI-BPM을 이용하여 경도물질을 제거하고 전기적 재생을 수행하였다. 이를 위하여 이온교환수지의 흡착 특성 및 유량의 변화에 따른 경도제거효율의 영향과 전기적 재생방법을 이용한 재생효율을 조사하였다. CEDI-BPM에서 Ca의 제거율이 Mg보다 높은 값을 보여주었는데, 이는 흡착실험에서 Ca의 높은 흡착능력과 관계가 있음을 보여주었다. 유량이 증가함에 따라 Ca과 Mg의 플럭스는 증가하는 경향을 보이는데, 양이온 교환막의 선택 투과가 경도물질의 제거에 더 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. CEDI-BPM의 전기적 재생 실험결과 재생 전압을 낮게 유지할수록 높은 경도물질 제거효율 및 높은 플럭스를 보여 전기적 재생에 효율적으로 사용할 수 있음을 보여주었다.

Abstract: CEDI-BPM (Continuous Electrodeionization-Bipolar Membrane) has advantages due to high ion permselectivity through ion exchange membranes and the production of H⁺ and OH⁻ ions on the bipolar membrane surfaces for regeneration of ion exchange resin during electrodeionization operation. In this study, hardness materials were removed by the CEDI-BPM without scale formation and the ion exchange resins were electrically regenerated during the operation. The adsorption characteristic of ion exchange resin surface, the influence of flow rate on the hardness removal and electric regeneration were investigated in the study. The removal efficiency of Ca was higher than that of Mg in the CEDI-BPM, which was related to the high adsorption capacity of Ca on the cation exchange resin. With increasing flow rate, the flux of Ca and Mg was enhanced by the permselectivity of a cation exchange membrane. In the electric regeneration of CEDI-BPM, it was shown that the regeneration efficiency was higher with a lower regeneration potential applied between cathode and anode.

Keywords: electrodeionization, bipolar membrane, electric regeneration, ion exchange resin, adsorption

1. 서론

경도(Hardness)는 물 속에 존재하는 Ca, Mg, Sr, Fe, Mn 등이며, 이 중 Ca과 Mg이 경도의 대부분을 차지하고 있다. 경도가 높은 물은 비누의 소비를 증가시키며,

다량 함유될 경우 설사를 일으키는 것으로 알려져 있다. 경도물질의 제거를 위한 방법으로는 이온교환(Ion exchange), 역삼투(Reverse osmosis), 나노여과(Nanofiltration) 등이 있으며 이 중 이온교환공정은 높은 제거율과 간단한 공정운전으로 일반적으로 널리 사용되어 오고 있다. 그러나, 경도물질을 제거하기 위해서 사용되는 이온교환공정은 직접적으로 이온교환수지의 흡착을

[†]주저자(e-mail : shmoon@gist.ac.kr)

통해 제거된 경도물질을 탈착시키기 위한 강산과 강염기 혹은 소금 등을 이용한 이온교환수지의 주기적인 재생(Regeneration)이 필요하며 재생을 위해 시스템운전을 정지해야 하며, 고농도의 재생액이 방류되어 환경문제를 일으키는 등의 문제점을 안고 있다.

전기탈이온(Continuous Electrodeionization, CEDI)은 기존의 이온교환공정의 대체공정으로서 저농도 유입수 내의 이온성 물질을 제거하는 공정으로, 환경친화적인 공정으로 관심이 높아가고 있다. CEDI 공정은 이온교환수지를 이온교환막 사이의 격실에 충전하여 전기장 하에서 이온성 물질이 이온교환막을 통과하여 선택적으로 분리하는 전기투석과 이온교환수지의 흡착을 이용하여 이온을 제거하는 이온교환공정이 결합된 공정이다. 따라서, 이 공정은 저농도에서 운전할 경우 일어나는 저항의 증가 및 전류효율의 급격한 감소 등의 전기투석의 단점 및 수지 재생 시 고농도 재생액사용 등의 이온교환공정의 단점을 보완하여 공정의 효율성을 높일 수 있다[1,2]. CEDI 장치는 크게 희석실(Dilute compartment)와 농축실(Concentrate compartment) 및 전극 세척실(Electrode rinse compartment)의 세 부분으로 나뉘어져 있으며 이온을 포함하는 용액이 희석실로 유입된다. 양단에 배열된 전극으로 이루어진 스택에 양이온 교환막(Cation exchange membrane)과 음이온 교환막(Anion exchange membrane)이 병렬로 나열되어 있어서 양이온은 양이온 교환막을 통해서 음극(cathode) 쪽으로 이동하게 되고, 음이온은 음이온 교환막을 통해서 양극(anode) 쪽으로 이동하게 된다. 희석실에 충전된 이온교환수지는 용액 중의 이온을 용액으로부터 흡착으로 제거하고 이온교환막의 선택적 투과성을 이용하여 농축실로 이동시키는 역할을 한다.

CEDI 공정에 있어서 이온의 제거와 물분해 현상은 이동촉진영역(Enhanced transfer regime)과 전기적 재생 영역(Electroregeneration regime)으로 나누어진다. 주로 이온의 제거는 이동촉진영역에서 이루어지며, 이온교환수지의 이온의 흡착능력과 이온교환막의 선택적 투과성이 CEDI 장치에서의 매우 중요한 인자가 된다[3-5]. 한편, 전기적 재생영역에서는 이동촉진영역에서의 이온의 제거로 인해 용액 내의 이온 농도가 급격하게 감소하여 셀 내의 저항이 증가하게 되며, 일정 전류하에서 높은 전압으로 인한 물분해가 일어난다. 물분해가 일어나는 영역은 이온교환수지와 용액의 계면 및 인접한 반

대 전하를 띠고 있는 이온교환수지의 계면 등에서 발생하는 것으로 알려져 있다[1]. 수지와 수지사이의 계면의 경우, 반대 전하에 의한 전기장이 형성되어 수지와 용액의 계면에 비해 쉽게 물분해가 일어나는 것을 알려져 있다. 전기적 재생영역에서의 물분해로 인해 생성된 수소 및 수산화이온은 이온교환수지를 재생하며 탈착된 이온을 이온교환막의 선택적 투과를 이용하여 농축실로 이동시킨다. CEDI 공정에서 물분해 현상은 제거물 및 공정의 효율과 밀접한 관련을 맺고 있다. 즉, 과도한 물분해는 전력소모량을 증가시키며 수소이온과 수산화이온의 투과에 의하여 전류효율을 감소시키며 처리하고자 하는 이온의 플럭스가 감소한다. 한편, 물분해로 인한 수소이온과 수산화이온이 적게 생성될 경우 전류효율과 이온의 플럭스가 증가하지만, 이온의 제거율은 감소하게 된다. 따라서, 전기탈이온 공정에 있어서 적절한 물분해를 위한 운전인자는 에너지 비용과 이온의 제거율 등의 공정의 효율에 영향을 미친다[6-9].

현재 CEDI 공정에 있어서 물분해를 통한 전기적 재생 및 이온의 제거율을 증가시키기 위하여 바이폴라막을 이용하는 방법이 연구되고 있다. 바이폴라막을 이용한 전기탈이온 공정(CEDI-BPM; Continuous Electrodeionization-Bipolar Membrane)은 이온교환막의 선택적 투과를 통한 이온의 제거 효율을 높이며, 바이폴라막의 물분해 특성을 이용하여 재생 효율을 높이기 위한 수소이온과 수산화이온을 생산한다. 본 공정에 사용하는 바이폴라막은 전기장하에서 양이온 교환막과 음이온 교환막이 서로 접합된 형태의 막으로, 막표면에서 수소이온과 수산화이온이 생성된다. 바이폴라막에서 생성된 수소이온과 수산화이온이 이온교환수지를 전기적으로 재생하여 재생효율을 높이고, 높은 전기전도도를 유지하여 전기적인 저항을 감소시키는 장점을 지니고 있다.

전기투석 및 CEDI 공정 등의 이온교환막 공정에 있어서, 염기성 조건에서 스케일이 형성되며 공정 및 막 특성에 영향을 미치게 된다. 따라서, 스케일 형성을 최소화하기 위하여 중성 혹은 약산성 조건에서 운전하는 것이 필요하다. 본 연구는 CEDI-BPM을 이용하여 스케일 형성을 막고 경도물질(Ca과 Mg)을 제거하기 위한 것이다. 경도물질의 제거특성은 이온교환수지의 흡착 성능과 전압, 유량 등 운전조건에 따라 달라진다. 본 연구에서는 CEDI-BPM의 운전에 있어서 유량의 변화에

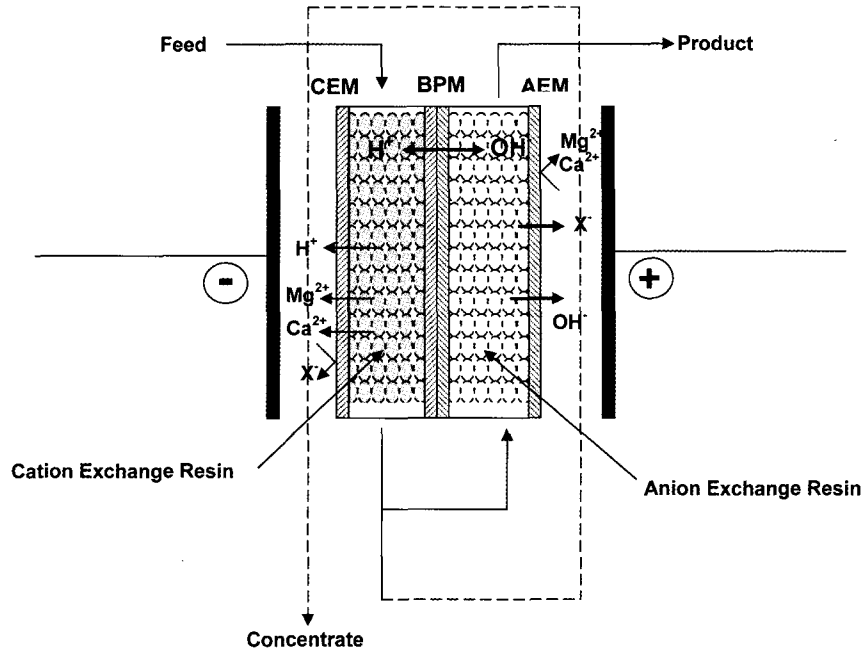


Fig. 1. CEDI-BPM stack consisting of separated cation- and anion-exchange resin beds (CEM: Cation-exchange membrane, BPM: Bipolar membrane, AEM: Anion-exchange membrane).

따른 경도물질 제거효율의 영향을 조사하였다. 또한, Ca과 Mg의 서로 다른 제거특성을 이해하기 위하여 이온교환수지의 흡착실험을 수행하였다. 아울러 본 공정의 전기적 재생에 있어서 재생전압에 따른 재생효율을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 흡착실험

CEDI-BPM 공정에 있어서 이온교환수지의 흡착에 따른 이온의 제거특성을 알아보기 위하여 양이온 교환수지 Amberlite IR 120Na⁺ (Rohm and Hass) 표면에 흡착되는 Ca과 Mg의 흡착특성을 조사하였다. 양이온 교환수지를 105°C 오븐에 1시간 동안 건조시켰다. CaCl₂와 MgSO₄ · 6H₂O를 이용하여 Ca과 Mg를 각각 0.1 mg/L에서 400 mg/L의 농도 범위의 9개의 용액(20 mL)을 준비하여 105°C 조건에서 건조된 양이온 교환수지를 20°C에서 6시간 이상 담가 두었다. 양이온 농도는 Ion Chromatograph (DX-120, Dionex)에서 Ion Pac CS-12A 칼럼을 이용하여 분석하였다(Flow rate: 1.0 mL/min, Eluent: 20 mM Metasulfonic acid).

2.2. 바이폴라막을 이용한 전기탈이온 공정 및 전기적 재생

경도물질 제거를 위한 CEDI-BPM 공정의 운영을 위하여 양이온 교환막(NEOSEPTA[®] CMX), 음이온 교환막(NEOSEPTA[®] AMX)과 바이폴라막(NEOSEPTA[®] BP-1)을 사용하여 단위 셀을 지닌 CEDI 스택을 구성하였다. Fig. 1은 바이폴라막을 이용한 CEDI 공정장치의 개략적인 모습을 보여주고 있다. 공급된 유입수는 양이온 교환수지를 통과한 후, 음이온 교환수지를 통과한 처리수와 전극세척수를 통과한 농축수로 나오도록 설계하여 공정을 단순화하였다. 유출수 중의 처리수(product)와 농축수(concentrate)의 비율을 3:1로 유지하였다. 바이폴라막에 의하여 분리된 셀에서 이온교환수지로 양이온 교환수지(Amberlite IR 120Na⁺)와 음이온 교환수지(Amberlite IRA 402Cl⁻)를 사용하였다. Table 1에서는 본 실험에 사용된 양이온 및 음이온 교환수지의 특성을 나타내었다. CEDI-BPM의 유효면적은 150 cm²이며, 충전된 양이온 교환수지와 음이온 교환수지의 부피는 각각 150 cm³이었다.

유입수의 경도물질의 농도는 CaCl₂와 MgSO₄ · 6H₂O를 이용하여 조절하였다. 본 실험에 사용된 유입수의 조성은 Table 2에 나타난 바와 같다. 유입수의 유량이 CEDI-BPM 공정 효율에 미치는 영향을 조사하기 위하

Table 1. Chemical and Physical Characteristics of Ion Exchange Resins [12]

	Amberlite IR 120 Na ⁺	Amberlite IRA 402 Cl ⁻
Matrix	Styrene DVB copolymer	Styrene DVB copolymer
Functional Group	-SO ₃ ⁻	-N ⁺ (CH ₃) ₃
Ionic form as shipped	Na ⁺	Cl ⁻
Total change capacity	≥ 2.0 eq/L	≥ 1.3 eq/L
Physical form	Amber beads	Pale yellow translucent beads
Size	600~800 μm	600~750 μm

Table 2. Properties of Feed Solution

Property	Amount
Conductivity (μS/cm)	673
pH	7.2
Mg (mg/L)	3.9
Ca (mg/L)	23.7
Total hardness (mg/L as CaCO ₃)	75.3

여 유량을 100 mL/min에서 400 mL/min으로 변화시켰다. 직류전원 공급장치를 이용하여 일정한 전압(10 V)을 유지하면서 CEDI의 공정효율을 조사하였다.

이온교환수지의 재생을 위하여 처리수를 이용하여 CEDI-BPM 공정에서 전기적으로 재생하는 실험을 실시하였다. 전압의 변화에 따른 전기적 재생효율을 조사하기 위하여 전압을 10 V에서 25 V까지 증가시키면서 실험하였다. 전기적 재생을 위하여 유량은 20 mL/min, 재생시간은 30분으로 유지하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 이온의 흡착특성

일정 온도에서 흡착제와 흡착이온을 평형상태에 도달시킨 후 액상의 평형농도와 그 농도에서 흡착제의 흡착량과의 관계를 나타내는 등온흡착(isotherm adsorption)은 Freundlich형과 Langmuir 모델이 주로 사용된다. 이 중, Freundlich 등온 흡착 모델은 실험적으로 용액에서 사용된 이온교환수지의 흡착특성을 조사하는데 사용된다. 본 연구에서는 이온교환수지의 표면에 흡착되는 Ca과 Mg의 흡착결과를 액상의 평형 농도와 이온교환수지의 표면의 흡착량과의 관계를 그래프로 나타

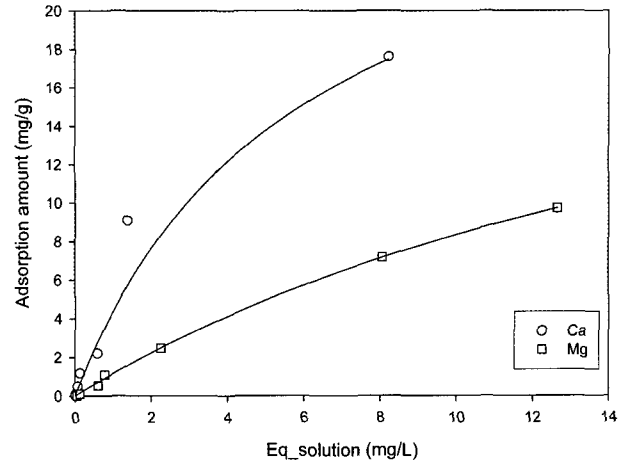


Fig. 2. Adsorption isotherm of Ca and Mg on the cation exchange resin (Amberlite IR 120Na⁺).

내었다(Fig. 2 참조). 그림에서 보는 바와 같이 Ca과 Mg의 이온교환수지의 흡착은 전형적인 흡착등온의 경향을 보여주었다. 흡착등온 결과를 바탕으로 흡착특성을 나타내는 상수를 구하기 위하여 Freundlich 방정식을 사용하였다. Freundlich 방정식은 Eq. 1과 같이 표현할 수 있다[10,11].

$$q_e = K_F C_e^n \tag{1}$$

여기서 q_e 는 이온교환수지의 단위무게당 흡착된 이온의 양, C_e 는 액상에서의 이온흡착의 평형농도, K_F 와 n 은 실험 결과를 바탕으로 결정되는 상수이다. 위 식은 Eq. 2로 표현할 수 있으며, $\log q_e$ 와 $\log C_e$ 의 선형 그래프에서 K_F 와 n 값이 결정된다.

$$\log q_e = n \log C_e + \log K_F \tag{2}$$

Fig. 3에서 경도물질의 이온교환수지 표면의 흡착결과가 $\log q_e$ 와 $\log C_e$ 가 선형적인 상관관계를 맺고 있음을 보여준다. Fig. 3의 결과를 바탕으로 하여 양이온 교환막(Amberlite IR 120Na⁺) 표면에 흡착된 이온들의 Freundlich 상수들의 계산 결과를 Table 3에서 나타내었다. Freundlich 상수 중 K_F 는 이온교환수지 표면의 이온의 흡착능력을 나타내는데, 이온교환수지 표면의 흡착능력이 클수록 큰 값을 보인다. 표에서 보는 바와 같이 Ca는 3.77 mg/g으로 Mg에 비해 두 배 이상 큰 값을 보임을 알 수 있다. Freundlich 상수 중 n 값은 흡착제와

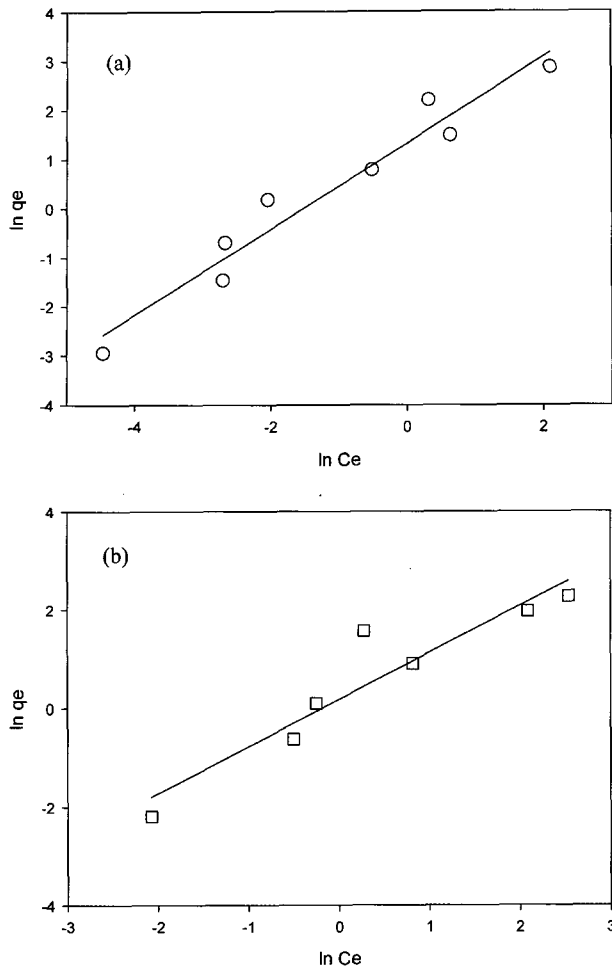


Fig. 3. Freundlich isotherm of Ca (a) and Mg (b).

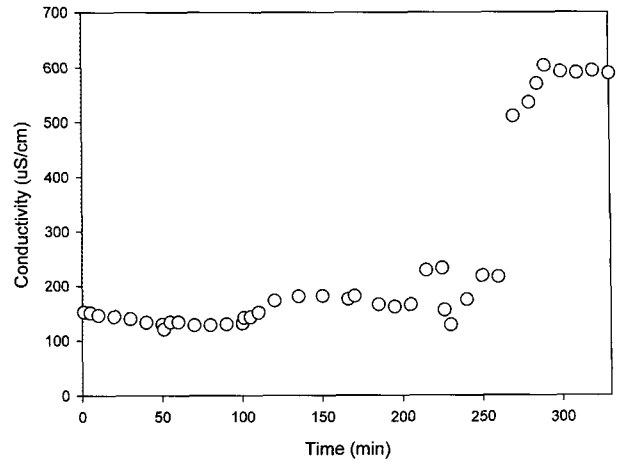
Table 3. Parameters of Freundlich Isotherm for the Adsorption on the Cation Exchange Resin (Amberlite IR 120 Na⁺)

	Sorption constant, K_F (mg/g)	Intensity constant of adsorbent, n	Correlation coefficient
Ca	3.77	0.87	0.965
Mg	1.19	0.95	0.939

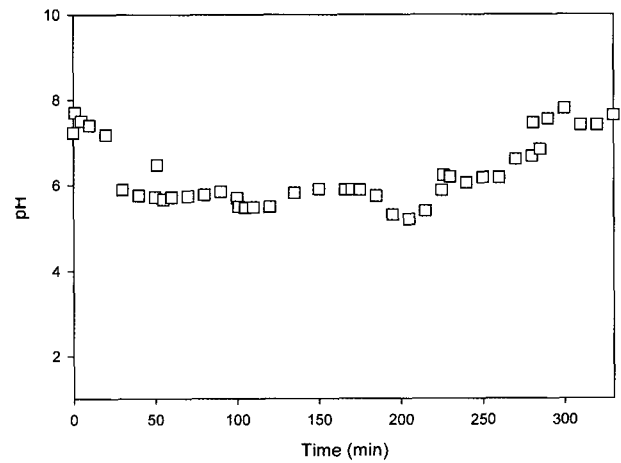
흡착이온 사이의 흡착강도를 나타낸다. 흡착등온 실험 결과, Ca와 Mg는 각각 0.87, 0.95의 값을 나타내어 비슷한 흡착 강도를 보여 주었다. 경도물질의 이온교환수지에 대한 흡착 실험결과, Ca이 Mg보다 흡착능력이 커서 이온교환에 의한 제거효율이 높을 것으로 생각된다.

3.2. 유량에 따른 바이폴라막 전기탈이온 공정의 효율 변화

유입수의 경도물질을 제거하기 위한 CEDI-BPM에서



(a) Conductivity



(b) pH

Fig. 4. Change of the conductivity and the pH value in the CEDI-BPM (Flow rate: 300 mL/min, potential: 10 V).

유량에 따른 전기전도도와 pH 변화를 조사하였다. Fig. 4는 300 mL/min으로 운전했을 때 시간에 따른 전도도와 pH 변화를 나타내었다. 처리수의 전기전도도와 pH 변화를 살펴보면, 초기 유입수의 전기전도도(673 μ S/cm)가 이온교환수지의 흡착 및 이온의 선택투과에 의해 이온이 제거되어 150 μ S/cm로 감소하였다. 운전시간 250분간 150 μ S/cm의 전기전도도가 유지되어 지속적으로 이온이 제거되었다. 그림에서 보는 바와 같이 250분이 경과하면서 처리수의 전기전도도가 증가하였는데, 이는 이온교환수지 표면 흡착에 의하여 제거된 이온이 탈착되는 것으로 생각된다. 처리수 중의 전기전도도가 250분 이후 갑자기 증가하여 300분 무렵에는 약 600 μ S/cm로 유입수의 전기전도도값과 비슷하였다. 한편, 처리수의 pH 변화를 살펴보면, 초기 50분 동안 pH값이 6 정

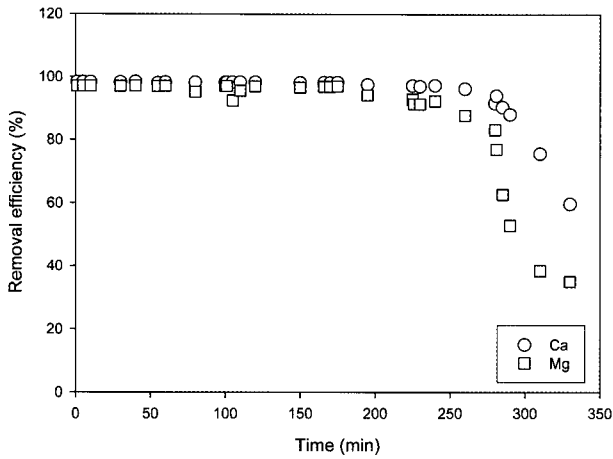


Fig. 5. Removal efficiency of Ca and Mg in the CEDI-BPM (Flow rate: 300 mL/min, potential : 10 V).

도로 감소하여 운전시간 250분 동안 약산성 조건을 유지하였다. 운전 시간 250분 이후 pH값이 서서히 증가하여 pH 7 부근의 값을 보여주었다. 따라서, 바이폴라막을 이용한 전기탈이온 공정에 있어서 농축된 경도물질에 의한 스케일 형성이 일어나지 않았다. 본 실험결과는 이온교환수지의 흡착과 이온교환막의 선택 투과에 의한 제거효율이 250분 이후 급격하게 감소함을 알 수 있다.

Fig. 5에서는 300 mL/min으로 운전했을 때 경도물질의 제거효율을 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 CEDI-BPM 운전시간 250분까지 Ca과 Mg의 제거율은 98% 이상의 값을 보여주고 있다. 이는 이온교환수지 표면 흡착에 의하여 대부분의 경도물질이 제거되었음을 보여준다. 이후 Ca과 Mg의 제거율은 서서히 감소하기 시작하여 250분 이후 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 그림에서 250분 이후의 운전에서 Ca의 제거효율이 Mg보다 높은 값을 보여주었다. 이것은 이온교환수지 표면에 흡착되는 양이온의 흡착능력에 관련되어 있는 것으로 판단된다(Table 3 참조). Fig. 4와 Fig. 5의 결과를 바탕으로 재생시점을 유출수의 전기전도도가 400 μ S/cm (유입수 전기전도도의 1/2)의 값을 보이는 시점으로 결정하였다.

Fig. 6은 유량을 100 mL/min에서 400 mL/min으로 증가시키면서 CEDI-BPM 공정의 경도의 제거효율을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 유량이 증가함에 따라 경도의 제거를 위한 운전 지속시간이 짧아짐을 알 수 있다. 경도제거효율이 90% 이상인 시간을 살펴보면,

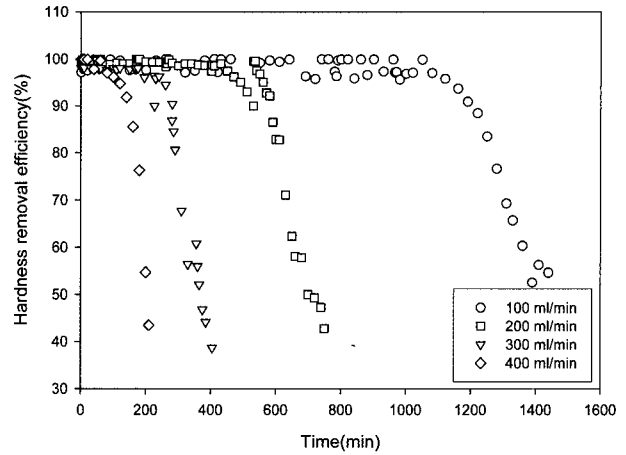


Fig. 6. Influence of flow rate on the hardness removal efficiency in the CEDI-BPM.

Table 4. Influence of the Flow Rate on the Hardness Removal in the CEDI-BPM

Feed flow rate (mL/min)	Linear velocity (cm/sec)	Initial hardness removal efficiency (%) within 5 min	Treated volume (L) hardness removal efficiency of 90%
100	0.18	97.1	82
200	0.36	99.3	87
300	0.54	98.1	67
400	0.72	99.8	48

유량이 100 mL/min일 때는 1,220분인 반면, 유량이 400 mL/min일 때는 160분이었다. 유량이 증가함에 따라 경도의 제거 가능 시간이 줄어드는 것은 이온교환수지와 흡착이온의 머무름 시간(Retention time)이 짧아지기 때문인 것으로 판단된다. 머무름 시간(τ)은 Eq. 3을 이용하여 구할 수 있다.

$$\tau = \frac{V}{Q} \tag{3}$$

여기서 V 는 이온교환수지 부피, Q 는 유량을 나타낸다. 계산 결과, 유량이 100 mL/min일 때 머무름 시간이 90초였으나, 유량이 400 mL/min이 되면 23초로 감소하였다.

Table 4에서는 CEDI-BPM 공정에서 유량 변화에 따른 공정효율의 분석결과를 요약하였다. 유량의 변화에 따른 초기(5분 이내)의 경도제거효율은 97% 이상으로 유량의 변화에 무관함을 알 수 있다. 이는 초기 경도물질은 이온교환막의 선택적 투과보다는 이온교환수지의

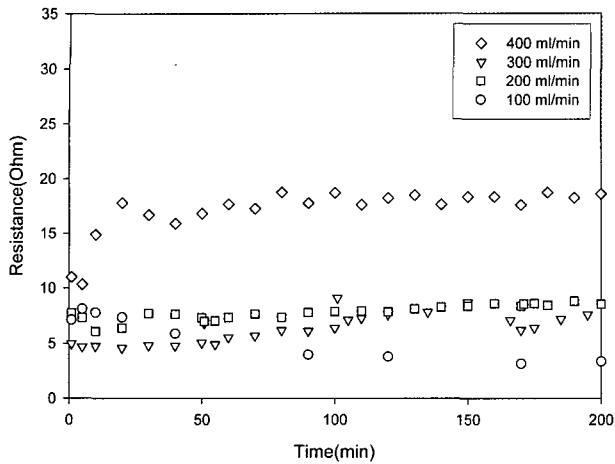


Fig. 7. Influence of flow rate on the cell resistance in the CEDI-BPM.

흡착에 의해 제거되는 것으로 생각된다. 표에서 보여주는 바와 같이 90% 이상 경도제거효율일 때의 처리용량을 살펴보면, 200 mL/min의 운전조건에서 87 L로 가장 높은 처리용량을 보였다. 대체적으로 유입수의 유량이 증가함에 따라 CEDI-BPM 공정의 처리용량이 감소하였다.

CEDI-BPM을 포함한 이온교환막 공정에서의 셀 저항의 변화는 공정효율 및 전력소모량 등과 밀접한 관련을 맺고 있다. Fig. 7은 CEDI-BPM에서 유입수의 유량의 변화에 따른 저항의 변화를 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 유량이 증가함에 따라 셀 저항은 증가하였다. 100 mL/min에서의 평균 전기저항은 5 Ohm 정도의 값을 보인 반면, 400 mL/min 운전결과는 18 Ohm 정도의 값을 나타내어 유량의 변화에 따른 전기저항의 영향이 크다는 것을 알 수 있다. 낮은 유량일수록 낮은 전기저항을 보여주는 것은 바이폴라막의 물분해로 생성된 잉여의 수소이온과 수산화이온이 전기전도도를 상승시킨 것으로 생각된다. 한편, 높은 유량 조건에서는 물분해에 의해 생성된 수소이온과 수산화이온의 농도가 낮아 저항이 증가한 것으로 생각된다.

Table 5는 유량에 따른 공정의 효율을 전력소모량, Ca과 Mg의 플럭스의 결과를 바탕으로 비교한 결과이다. 표에서는 보는 바와 같이 낮은 유량 조건에서 높은 전력소모량을 보여주었고, 유량이 증가함에 따라 전력소모량은 감소하였다. 낮은 유량에서는 바이폴라막 표면에서 물분해가 증가함에 따라 전력소모량이 증가한 것으로 생각된다. 유량이 증가함에 따라 Ca과 Mg의 플

Table 5. Influence of Flow Rate on the Process Performance of the CEDI-BPM

Flow rate (mL/min)	Power consumption (kWh)	Flux (mol/m ² hr)	
		Ca	Mg
100	0.123	0.15	0.04
200	0.033	0.32	0.08
300	0.027	0.52	0.14
400	0.008	0.65	0.17

럭스는 증가하는 경향을 보이는데, 이는 유량이 증가함에 따라 이온교환수지의 흡착에 의한 제거보다는 이온교환막의 선택 투과에 의한 제거가 더 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 유량에 따른 전기탈이온 공정효율의 영향에 대한 결과를 바탕으로 200 mL/min이 최적의 유량조건임을 알 수 있었다.

3.3. 바이폴라막 전기탈이온 공정의 전기적 재생

CEDI-BPM에서 양이온 교환수지와 바이폴라막이 접촉하는 면에서는 수소이온이 발생하고, 음이온 교환수지와 바이폴라막이 접촉하는 면에서는 수산화이온이 발생하게 된다. 분리된 이온교환수지 및 바이폴라막 표면의 물분해 현상으로 인하여 이온교환수지의 재생이 효과적인 것으로 알려져 있다[5,9]. CEDI-BPM에서 바이폴라막은 수소이온과 수산화이온을 생성하여 이온교환수지의 재생의 효율을 높이기 위하여 사용되었다. 유출수의 수질이 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이상에 도달할 때 이온교환수지의 전기적인 재생을 실시하였다. 전기적 재생에 있어서 전압의 변화에 따른 이온 제거효율을 알아보기 위하여 낮은 유량(20 mL/min)으로 처리수를 공급하면서 전압을 10 V부터 25 V까지 변화시켰다.

Fig. 8은 전기적 재생 전압에 따른 Ca과 Mg의 플럭스 변화를 나타내었다. 재생 전압이 증가할수록 Ca과 Mg의 플럭스는 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 전압이 증가함에 따라 바이폴라막 표면에서 생성된 수소이온과 수산화이온의 이온교환막의 선택적 투과가 증가하여 농축실로 이동한 것으로 생각된다. 따라서, Ca과 Mg의 플럭스가 감소한 것으로 생각된다. Ca과 Mg의 플럭스값을 비교하면, Ca는 0.18~0.23 mol/m²hr, Mg는 0.015~0.023 mol/m²hr 정도로 Ca가 Mg보다 약 10배 정도 높은 값을 보여 주었다. 이는 수소이온에 의한 Ca의 탈착이 쉽게 이루어져 재생효과가 Mg보다 상대적으로 크다는 것을 알 수 있었다.

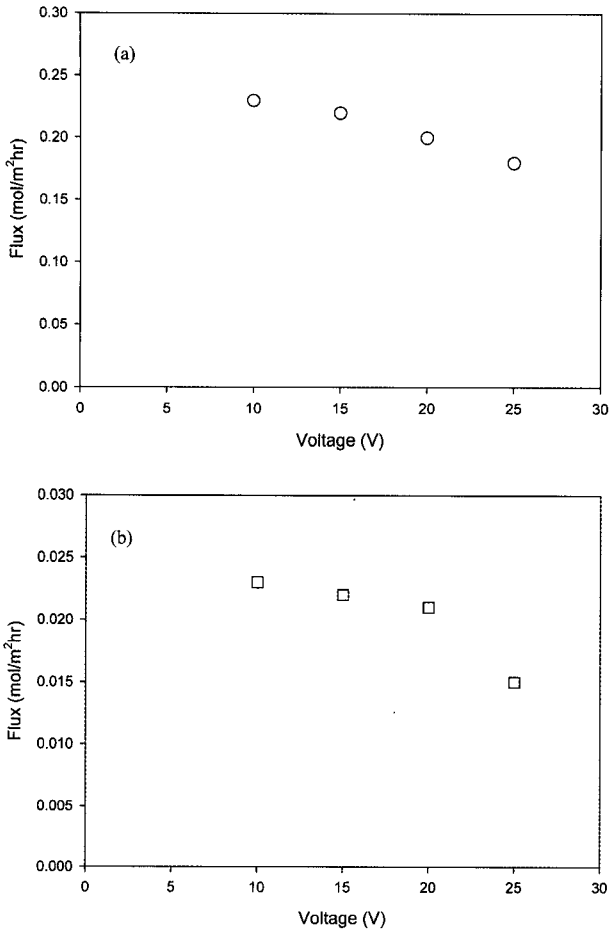


Fig. 8. Influence of potential in the electric regeneration efficiency of the CEDI-BPM ((a) Ca and (b) Mg).

Table 6은 CEDI-BPM의 전기적 재생에 있어서 전기 전도도 변화와 경도물질의 재생효율을 나타내었다. 재생을 위한 전압이 증가함에 따라 전기전도도 제거율이 감소하는 경향을 보였다. 전압 10 V에서 초기 전도도 제거율이 74%로 가장 높은 값을 보이지만, 25 V에서 42%로 낮은 값을 보였다. Ca 제거효율은 10 V 전압조건에서 88%를 보였지만, 전압이 증가함에 따라 감소하여 66%를 나타내었다. Mg의 제거효율은 66% (10 V)에서 47% (25 V)로 감소하였다. CEDI-BPM의 전기적 재생에 있어서 전압은 낮을수록 높은 경도물질 제거효율 및 높은 플럭스를 보여 이온교환수지의 재생에 유리함을 보여주었다.

Table 6. Influence of the Regeneration Potential on Removal Efficiency of the CEDI-BPM

Regeneration potential (V)	Conductivity removal efficiency (%)	Hardness removal efficiency (%)	
		Ca	Mg
10	74	88.10	65.92
15	56	85.51	55.45
20	55	77.34	58.13
25	42	65.60	46.77

4. 결 론

CEDI 공정을 포함한 이온교환막 공정에 있어서, 경도물질의 제거는 스케일이 형성되어 공정 및 막 특성에 영향을 미치게 되며, 공정의 경제적인 운영을 위하여 효과적인 이온교환수지의 재생은 매우 중요하다. CEDI-BPM 공정은 이온교환막의 이온 선택적 투과를 통한 제거의 효율을 높이며, 바이폴라막에서 생성된 수소이온과 수산화이온이 이온교환수지를 전기적으로 재생하여 재생효율을 높이고, 높은 전기전도도를 유지하여 셀의 전기적인 저항을 감소시키는 장점을 지니고 있다. 본 연구에서는 CEDI-BPM을 이용하여 경도물질을 제거하고 이온교환수지의 전기적 재생에 대한 실험을 수행하였다. 또한, 이온교환수지의 흡착 특성을 조사하여 흡착이 경도물질의 제거에 미치는 영향을 조사하였다.

총경도가 75.3 mg/L as CaCO₃인 합성용액의 경도물질 제거를 위한 CEDI-BPM 공정 운전에서 경도물질은 97% 이상의 높은 제거율을 보여주었다. 유량의 변화에 따라 경도제거효율의 영향을 조사한 결과, 경도 제거효율은 유량에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다. CEDI-BPM에서 Ca의 제거율이 Mg보다 높은 값을 보여주었는데, 이는 Ca의 높은 흡착능력과 관계가 있음을 보여주었다. 유량이 증가함에 따라 Ca과 Mg의 플럭스는 증가하는 경향을 보이는데, 이는 유량이 증가함에 따라 이온교환수지의 흡착에 의한 제거보다는 이온교환막의 선택 투과에 의한 제거가 더 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 유량에 따른 CEDI-BPM 공정효율의 영향에 대한 연구결과 200 mL/min이 최적의 유량조건임을 보여주었다. 또한, 전기탈이온 운전 중 희석실 및 농축실의 pH가 약산성을 유지하여 스케일 형성이 일어나지 않았다. CEDI-BPM의 전기적인 재생 실험결과 CEDI-BPM에서 전압은 낮을수록 높은 경도물질 제

거효율 및 높은 플럭스를 보여 전기적 재생에 유리한 것을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단의 에너지자원기술개발사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. H. Song and S. H. Moon, "Principles and current technologies of continuous deionization", *Membrane Journal*, **16**, 167 (2006).
2. J. H. Song, K. H. Yeon, and S. H. Moon, "Migration phenomena of Ni^{2+} through a cation exchange textile (CIET) in a continuous electrodeionization (CEDI)", *Membrane Journal*, **16**, 77 (2006).
3. A. Dey and G. Thomas, "Electronics grade water preparation", Tall Oaks, Littleton (2003).
4. H. Strathmann, "Ion-exchange membrane separation processes", pp. 279-282, Elsevier, Amsterdam (2004).
5. A. Grabowski, G. Zhang, H. Strathmann, and G. Eigenberger, "The production of high purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes : Influence of the anion-exchange membrane permselectivity", *J. Membrane Sci.*, **281**, 297 (2006).
6. J. S. Park, J. H. Song, K. H. Yeon, and S. H. Moon, "Removal of hardness ions from tap water using electromembrane processes", *Desalination*, **202**, 1 (2007).
7. M. S. Kang, Y. J. Choi, H. J. Lee, and S. H. Moon, "Effects of inorganic substances on water splitting in ion exchange membranes", *J. Colloid Interface Sci.*, **273**, 523 (2004).
8. J. S. Park, "A study on removal of hardness materials from tap water and ground water using EDR and EDIR processes", M.S. thesis, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Gwangju (2005).
9. J. H. Song, K. H. Yeon, and S. H. Moon, "Transport characteristics of Co^{2+} through an ion exchange textile in a continuous electrodeionization (CEDI) system under electro-regeneration", *Sep. Sci. Technol.*, **39**, 3601 (2004).
10. A. Demirbas, E. Pehlivan, F. Gode, T. Altun, and G. Arslan, "Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin", *J. Colloid Interface Sci.*, **282**, 20 (2005).
11. E. Pehlivan and T. Altun, "The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin", *J. Hazard. Mater.* **B134**, 149 (2006).
12. B. A. Bolto and L. Pawlowski, "Wastewater treatment by ion-exchange", pp. 212-219, E.&F.N. Spon, New York (1987).