

칼슘알지네이트 이온교환막을 활용한 경도 제거용 축전식 탈염 기술 개발

Development of Capacitive Deionization with Calcium Alginate Based Cation Exchange Membrane for Hardness Control

윤홍식^{1*}, 민태진¹, 이건희¹, 박인용¹, 한방우¹, 강보식², 류경하², 이지호³

Hongsik Yoon^{1*}, Taijin Min¹, Gunhee Lee¹, Inyong Park¹, Bangwoo Han¹,
Bo Sik Kang², Kyungha Ryu², Jiho Lee³

〈Abstract〉

In this study, calcium alginate based cation exchange membrane was prepared and used to develop membrane capacitive deionization (MCDI) system for effective hardness control. As a major result, the MCDI with Ca-alginate membrane showed 27% better deionization capacity than the MCDI with a commercial cation exchange membrane. This superior improvement in the deionization capacity was expected to be due to the high ratio of transport number/electrical resistance (S_c/R_{ratio}) of Ca-alginate membrane. In addition, the MCDI with Ca-alginate membrane showed better deionization performance than the MCDI with Ca-alginate coating. This was because the space between the electrode and the Ca-alginate membrane was utilized for ion adsorption. The preliminary results indicated that the MCDI with Ca-alginate membrane can be a viable technique for the hardness control.

Keywords : Calcium Alginate, Capacitive Deionization, Hardness Control, Ion Exchange Membrane

1* 교신저자, 한국기계연구원, 선임연구원
E-mail: yoonhs@kimm.re.kr

1 한국기계연구원 환경기계연구실

2 한국기계연구원 신뢰성평가연구실

3 한국과학기술연구원 물순환연구센터

1* Dept. of Environmental Machinery, Korea Institute of Machinery and Materials

1 Dept. of Environmental Machinery, Korea Institute of Machinery and Materials

2 Dept. of Reliability Assessment, Korea Institute of Machinery and Materials

3 Water Cycle Research Center, Korea Institute of Science and Technology,

1. 서론

경도(Hardness)가 높은 물은 관 막힘, 막 오염, 열교환 효율 감소와 같은 심각한 산업적 문제를 야기한다[1,2]. 이를 방지하고자 화학침전[3,4], 이온교환수지[5], NF/RO 막 여과 공정[6,7], 전기삼투 공정[8] 등과 같은 기술을 활용하여 원수의 경도를 제어하는 시도가 수행되고 있다. 그러나 상기 기술들은 지속적으로 약품을 소모하거나, 높은 에너지를 필요로 한다는 한계를 지닌다[9]. 그러므로 친환경적 에너지 저감형 기술 개발이 요구되고 있다. 이를 충족시키는 기술로 축전식 탈염 공정(Capacitive deionization, CDI)이 최근 소개되어 주목을 받고 있다[10]. CDI는 특히 칼슘과 마그네슘 이온과 같은 경도 유발 물질을 효과적으로 제거함을 보였다[10].

CDI는 전기화학적 흡탈착을 이용해 원수의 이온을 제거하는 기술이다. 그러나 CDI는 필연적으로 이온 흡착시 전하의 일부가 낭비되는데, 이는 에너지 효율을 감소시킨다는 단점을 갖는다[11,12]. 왜냐하면, 이온 흡착 시 일부 전력을 전극 표면에 존재했던 동전하 이온들(전극극과 동일한 전하를 띠는 이온)을 밀어내는데 소모하기 때문이다. 이러한 현상을 ‘동전하 이온 반발 현상’이라고 한다. 동전하 이온 반발 현상을 제어하는 방법으로는 양/음이온 선택 투과성이 있는 이온교환막을 적용하는 것이 효과적이다. 이온교환막은 특정 이온만 선택적으로 투과시키므로, 동전하 이온 반발 현상에 소모되는 전하를 절약시킬 수 있다[13]. 이와 같이 양/음이온교환막이 적용된 CDI 시스템을 막결합식 축전식 탈염 공정(Membrane capacitive deionization, MCDI)이라고 하며[14], 최근 들어서는 가장 일반적인 형태의 CDI로써 사용되기에 이르렀다.

MCDI에 대한 연구 개발은 운전 조건 최적화

[15-17], 에너지 회수[18] 뿐만 아니라, 이온교환막 소재 개발[19-21]에 대한 연구도 다수 수행되었다. 그러나 현재까지 보고된 바로, 경도 제어에 적합한 MCDI용 이온교환막에 대한 연구개발은 활발하게 진행되지 않았다. 최근, 우리의 이전 연구에서는 경도 제어용 이온교환 코팅 물질로써 calcium intercalated-alginate (Ca-alginate)를 소개했다[22]. Ca-alginate는 성능 및 친환경성 측면에서 경도 제어용 CDI에 적용하기 적합했다. 우선 성능 측면에서 Ca-alginate는 경도 제어용 이온교환 물질로써 우수한 결과를 보였다. 특히 CDI 탈염 용량 측면에서, Ca-alginate 코팅 물질은 대조군 대비 40% 가량 성능이 향상됨을 보였다. 한편, Ca-alginate는 친환경성 측면에서도 매력적인 물질이다. Alginate는 해조류에서 추출 가능한 친환경 이온 교환 물질이다[23]. Ca-alginate는 Alginate 고분자 체인과 calcium ion간 정전기적 인력으로 상변이가 일어나 형성된다[24]. 이렇게 형성되는 Ca-alginate는 median lethal dose (LD50)가 15 g/kg 이상인 물질로[25], Vitamin C보다 안전하며(Vitamin C의 LD50: 12 g/kg)[26], 제조하는 과정에서 유기 용매를 사용하지 않는다는 장점이 있다. 이전 연구에서는 Ca-alginate를 전극에 코팅하여 적용했는데[22], 산업적 적용성을 고려할 때, 막 형태의 Ca-alginate 개발이 필요하다.

본 연구에서는 Ca-alginate 기반 양이온교환막을 적용하여 경도 제어를 위한 MCDI 시스템을 개발했다. 실험실에서 직접 제작된 Ca-alginate 막이 적용된 MCDI의 경도 제어용 탈염 성능(탈염 용량, 전하효율, 에너지 소모량, 탈염 속도)을 평가하여 대조군들과 비교했다. 대조군으로는 이온교환막이 적용되지 않은 CDI 시스템, 상용 양이온교환막이 적용된 MCDI 시스템, 그리고 Ca-alginate 코팅 전극이 적용된 CDI 시스템을 사용했다. 또한 Ca-alginate막의 전기화학 특성을 분석했다. 이를

통해 Ca-alginate 막이 적용된 MCDI 시스템의 경도 제어용 기술로써의 활용 가능성을 조사했다.

2. 실험 재료 및 실험 방법

2.1 Ca-alginate 막 제조 및 전기화학 특성 평가

Ca-alginate 기반 양이온교환막(이하 Ca-alginate 막)은 Fig. 1과 같이 이전 연구에서 소개된 방법으로 제작되었다[22,27]. 우선, sodium alginate (Sigma-Aldrich, USA) 용액을 캐스팅 나이프를 활용하여 평판 유리판에 도포했다. 이때 캐스팅 나이프의 높이는 150 μm 로 조절했다. 용액이 도포된 유리판을 염화칼슘(Sigma-Aldrich, USA) 용액에 30 분 동안 침지시킨다. 염화칼슘 용액에서 고형화된 Ca-alginate 막을 증류수로 행군 뒤 사용했다. Ca-alginate의 코팅도 위와 유사한 방법으로 진행되었으며 활성화된 전극 표면에 Ca-alginate 막과 동일한 두께로 코팅하여 사용하였다.

Ca-alginate 막과 코팅층 그리고 상용 양이온교환막의 전기화학 특성 평가를 수행했으며, 그중

전기저항, 함수율 그리고 양이온 투과 선택성인 이동수(S_e)를 평가하였다. 전기 저항은 electrical impedance spectroscopy (EIS) 법을 이용하여 평가하였고, 이동수는 막 전위차(Membrane potential) 측정을 통해 평가하였으며, 함수율은 건조 전후의 무게 차이 측정을 통해 평가했다. 자세한 실험 방법은 우리의 이전 연구에 소개되어 있다[27].

2.2 탈염 성능 평가

탈염 성능 평가는 실험실 규모 CDI 시스템에서 진행되었다[22,27,28]. 실험실에서 제작된 한 쌍의 활성 탄소 전극(YP50F, Kuraray Chemical Co., Japan) 과 Ca-alginate 막을 사용하여 실험군에 해당하는 CDI 시스템을 구축했다. 본 연구에서는 음이온교환막을 사용하지 않았다. 대조군으로써 이온교환막이 적용되지 않은 CDI 시스템을 사용했다. 또 다른 대조를 위해, 상용 양이온교환막(CMX, ASTOM corp.)을 사용하거나, Ca-alginate이 코팅된 전극을 적용된 CDI 시스템을 구축했다. 모든 실험은 2 mL/min의 유량으로 단일 통과 흐름 모드에서 수행되었다. 원수는 5mM CaCl_2 을 사용했다. 이온 흡착 및 탈착 단계는 각각 10분 동안 1.2 V 및 -1.2 V의 정전압을 인가함으로써 진행되었다. 이온 농도의 변화는 유출수의 전도도를 측정하여(3573-10C, HORIBA, Japan) 분석했다. 탈염 용량, 전하 효율 및 에너지 소모량은 아래의 식과 같이 측정되었다.

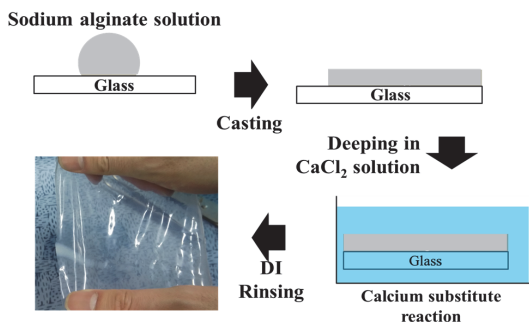


Fig. 1 Procedure to prepare the Ca-alginate membrane and the picture of the Ca-alginate membrane

$$\text{탈염 용량} = \frac{M_w \times \int (C_i - C_o) \cdot \phi \cdot dt}{M_e} \quad (1)$$

$$\text{전하 효율} = \frac{\int F(C_i - C_o) \cdot \phi \cdot dt}{\int I \cdot dt} \quad (2)$$

$$\text{에너지 소모량} = \frac{V \int I dt}{\int (C_i - C_o) \cdot \phi \cdot dt} \quad (3)$$

M_w 는 NaCl 분자량(58.55 g/mole), C_i 와 C_o 는 각각 유입수와 유출수의 이온 농도(mM), ϕ 는 유량(mL/min), t 는 시간(min), M_e 는 전극 무게, F 는 패러데이 상수(96485 C/mole), 그리고 I 는 전류(A)이다.

3. 결과 및 토의

Ca-alginate 막이 탈염 용량에 미치는 영향을 평가하여 Fig. 2에 나타냈다. 비교를 위해 이온교환막을 적용하지 않은 대조군(Control)의 탈염 용량과 상용 양이온교환막인 CMX 또는 Ca-alginate 코팅(CA coated)전극이 적용된 CDI 시스템의 탈염 용량도 Fig. 2에 나타냈다. 우선, Fig. 2의 결과를 통해 Ca-alginate 막은 경도 제어용 MCDI

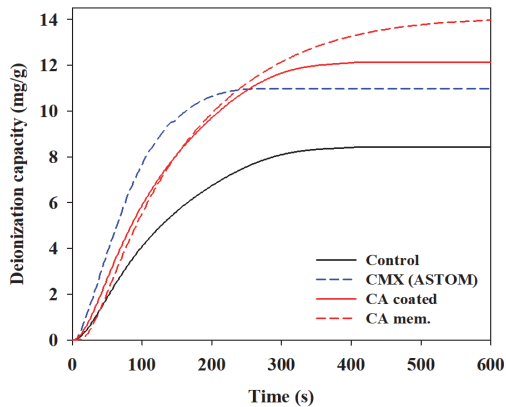


Fig. 2 Deionization capacity of the MCDI with Ca-alginate membrane, in comparison with the control CDI (no ion exchange membrane), CDI with CMX (ASTOM corp.) and CDI with Ca-alginate coated electrode

에 효과적으로 적용할 수 있는 양이온교환막임을 보였다. 정량적으로 Ca-alginate 막이 적용된 탈염 용량은 약 14 mg/g이며 대조군(Control)(8.5 mg/g) 대비 약 65% 가량 높았다. 이는 음이온교환막이 적용되지 않았다는 점을 고려하면 매우 괄목할만한 성능 향상으로 사료된다.

이외에도 Fig. 2의 결과를 통해 다음의 2가지 흥미로운 관찰 결과를 도출할 수 있었다. 첫째는 Ca-alginate 막이 CMX 막 보다 높은 탈염 용량을 나타냈다는 점이다. 정량적으로, Ca-alginate을 사용한 경우의 탈염 용량(14 mg/g)은 CMX 막이 적용된 경우(11 mg/g) 대비 27% 가량 높았다. 둘째는 Ca-alginate 막이 적용된 탈염 용량(14 mg/g)이 Ca-alginate 코팅이 적용된 CDI 탈염 용량(12 mg/g)보다 높았다는 것이다. 정량적으로는 약 15%가량 차이가 났다.

우선, Ca-alginate 막이 CMX 막 보다 높은 탈염 용량을 나타 원인은 Ca-alginate 막의 특성이 CMX 막 대비 경도 유발 물질 제어용 CDI에 적합한 물성을 갖기 때문일 것으로 사료된다. 이를 규명하기 위해 Ca-alginate 막과 CMX 막의 특성을 분석하여 아래의 Table 1에 나타내었다.

Table 1은 Ca-alginate 막과 Ca-alginate 코팅

Table 1. Electrochemical characteristics of the Ca-alginate membrane, Ca-alginate coated layer and CMX (commercial membrane) ($R_{ratio} = R_m$ (i.e., Electrical resistance of membrane) / ($R_m + R_{sol}$ (i.e., Electrical resistance of solution))).

	막의 전기저항 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	함수율 (%)	이동수 (S)	S/R_{ratio}
CA mem.	2.14	67	0.8	0.64
CA coated	1.74	67	0.8 (추정)	0.66 (추정)
CMX	6.78	25	0.98	0.54

층 그리고 CMX 막의 전기저항과 함수율 그리고 이동수를 나타낸다. Table 1에서 나타난 바와 같이, Ca-alginate 막의 전기저항은 CMX의 전기저항보다 낮았다. 정량적으로 Ca-alginate 막의 전기저항은 $2.14 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이며 CMX 막의 전기저항은 $6.78 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이었다. 통상적으로 보고되는 CMX 막의 전기저항 값보다 본 연구에서 측정된 값이 큰 이유는 2가 양이온 전해질을 사용했기 때문이다. 또한 Ca-alginate 막의 높은 함수율(67%)이 낮은 전기저항을 야기한 것으로 사료된다. CMX 막의 함수율은 25%로 낮았다. 한편, Table 1에 따르면 이동수는 Ca-alginate 막이 0.8, CMX가 0.98을 보였다. 전기저항 측면에서는 Ca-alginate 막을 사용하는 것이 유리하고 이동수 측면에서는 CMX 막을 사용하는 것이 유리한 것처럼 보인다.

우리의 이전 연구에서는 전기저항과 이동수를 종합적으로 고려할 수 있는 S_c/R_{ratio} 라는 인자를 소개했다[22]. 해당 연구에서 우리는 S_c/R_{ratio} 와 탈염 간 상관관계를 규명했다. S_c 는 이동수이며 R_{ratio} 는 전해질 저항과 막 저항의 합 대비 막 저항을 의미한다. 본 연구에서 수행된 실험의 전해질 저항은 약 $8.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이다. Table 1에서 나타난 바와 같이 Ca-alginate 막의 S_c/R_{ratio} 는 0.64이며 CMX 막의 S_c/R_{ratio} 는 0.54였다. 전기저항과 이동수를 종합적으로 고려할 때, Ca-alginate 막이 CMX 막 대비 높은 S_c/R_{ratio} 값을 보임으로써 탈염 용량 측면에서 더 적합함을 알 수 있다. 이와 같은 분석 결과는 Fig. 2의 탈염 용량 결과를 뒷받침한다. Ca-alginate는 CMX 대비 높은 S_c/R_{ratio} 값을 가지며 탈염 용량 측면에서도 우수한 결과를 보였다(Fig. 2).

한편, Ca-alginate 막이 적용된 탈염 용량이 Ca-alginate 코팅이 적용된 CDI 탈염 용량보다 높은 원인을 S_c/R_{ratio} 값 차이로만 설명하기는 어려워 보인다. Table 1에서 보면 Ca-alginate 막의 전기저항은 Ca-alginate 코팅층의 전기저항보다

높았다. Ca-alginate 막과 Ca-alginate 코팅층은 동일 물질, 동일 두께로 구성되므로 동일한 이동수를 갖는다고 가정할 때, Ca-alginate의 S_c/R_{ratio} 는 Ca-alginate 코팅층의 S_c/R_{ratio} 보다 낮을 것으로 추정된다. 그러나 Fig. 2의 결과에서 나타난 바와 같이 Ca-alginate 막이 적용된 탈염 용량은 Ca-alginate 코팅된 전극이 적용된 탈염 용량보다 높았다. 이를 통해 코팅 형태로 이온교환물질을 적용하는 것과 이온교환막 형태로 전극에 적용하는 경우 탈염 성능 측면에서 다른 결과를 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

Ca-alginate 막이 적용된 탈염 성능과 Ca-alginate 코팅이 적용된 탈염 성능 간 발생한 차이는 이온교환 물질 - 전극 간 공간 유무의 차이에 기인한 것으로 보인다(Fig. 3). 통상적으로, CDI는 양쪽 전위가 인가됨으로 전극 표면에 전기 이중층이 형성된다. 이렇게 형성된 전기 이중층 내에 이온들이 저장됨으로써 탈염이 진행된다. 한편, Ca-alginate 막이 적용된 경우 이온교환막과 전극 간 공간에 이온을 추가로 저장할 수 있다[14]. 방전 시(i.e.,

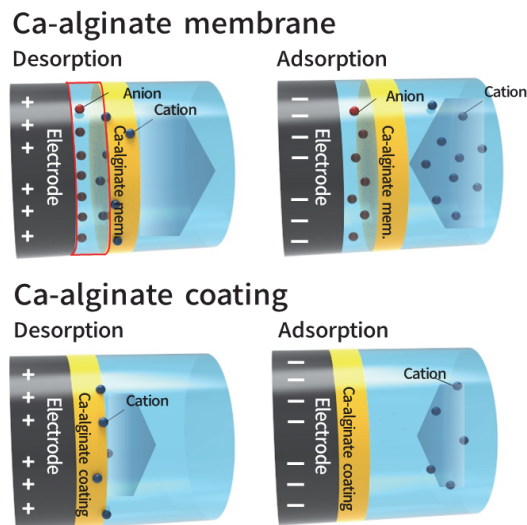


Fig. 3 Schematics of the difference between Ca-alginate coating and Ca-alginate membrane

이온 탈착) 반대 전위를 인가하면, 이와 같은 현상은 심화된다. 예를 들어, 방전 전위를 인가할 때 흡착되어 있던 양이온은 전극에서 벌크 용액으로 밀려난다(Fig. 3, Ca-alginate membrane의 Desorption 단계 참조). 이때, 양이온들만 양이온교환막을 통과하게 되며, 전극-Ca-alginate 막 간 공간에는 대부분 음이온들만이 존재하게 된다(Fig. 3 빨간색 영역). 즉, 전극-Ca-alginate막 간 공간에는 전하 중성도(charge neutrality)가 균형을 잃는다. 이렇게 균형을 잃은 전하 중성도에 의해 형성되는 도난 전위(Donnan potential)는 흡착 단계에서 인가하는 충전 전위의 효과를 증대시킨다[14]. 결국 인가되는 충전 전위로 인해 발생하는 탈염 효과보다 더 많은 탈염 성능을 발휘할 수 있게 된다(Fig. 3, Ca-alginate membrane의 Adsorption 단계 참조). 반면, Ca-alginate를 전극에 코팅한 경우는 전극-Ca-alginate 코팅 간 공간이 상대적으로 좁게 형성되므로, 낮은 탈염 용량을 보인 것으로 사료된다(Fig. 3의 Ca-alginate coating 참조).

Fig. 4는 Ca-alginate 막이 적용된 MCDI 시스템의 전하 효율과 에너지 소모량이며, 이온교환막이 적용되지 않은 CDI 시스템, 상용 양이온교환막이 적용된 MCDI, 그리고 Ca-alginate 코팅이 적용된 CDI 시스템과 비교하여 나타냈다. 우선, Fig. 4(a)에서 나타난 바와 같이 Ca-alginate 막이 적용된 MCDI 시스템의 전하 효율이 다른 시스템 대비 우수했다. 이와 같은 결과는 Fig. 2의 결과와 유사한 경향을 보였다. 정량적으로, Ca-alginate 막이 적용된 MCDI는 89%의 전하 효율을 보였다. 한편, 이온교환막이 적용되지 않은 CDI 시스템은 42%, CMX 막이 적용된 MCDI는 79%, Ca-alginate 코팅 전극이 적용된 CDI 시스템은 81%의 전하 효율을 보였다. 또한, Fig. 4(b)에서 나타난 바와 같이, Ca-alginate 막은 에너지 소모 측면에서도 다른 시스템 대비 우수한 결과를 보였다. 예를 들어, Ca-alginate 막이 적용된 MCDI의 경우 1

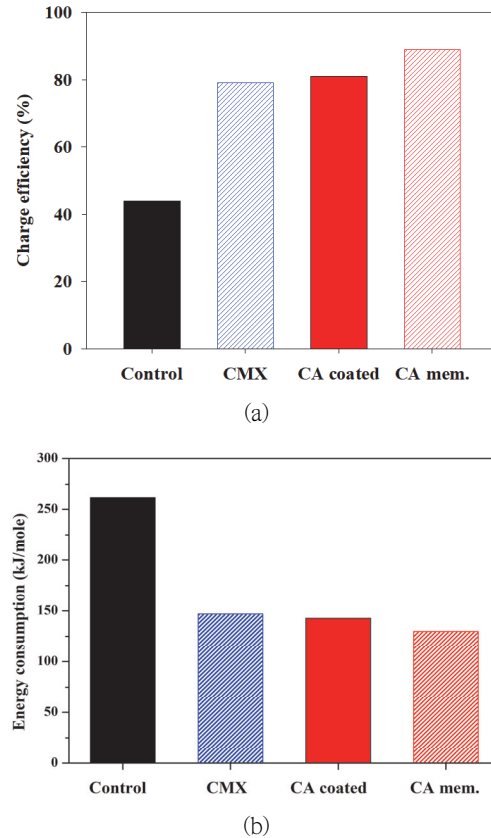


Fig. 4 (a) Charge efficiency and (b) energy consumption of the MCDI with Ca-alginate membrane, in comparison with the control CDI (no ion exchange membrane), MCDI with CMX and CDI with Ca-alginate coated electrode

mole의 경도 유발 물질을 제어하기 위해 약 129 kJ/mole을 소모했다. 한편, 이온교환막이 적용되지 않은 CDI 시스템은 261 kJ/mole, CMX 막이 적용된 MCDI는 147 kJ/mole, Ca-alginate 코팅 전극이 적용된 CDI 시스템은 143 kJ/mole의 에너지를 소모했다. 이를 통해 Ca-alginate 막은 탈염 용량뿐 아니라 전하 효율과 에너지 소모 측면에서도 경도 제어용 MCDI 시스템에 적용하기에 적합함을 나타냈다.

Fig. 5은 Ca-alginate 막이 적용된 MCDI 시스

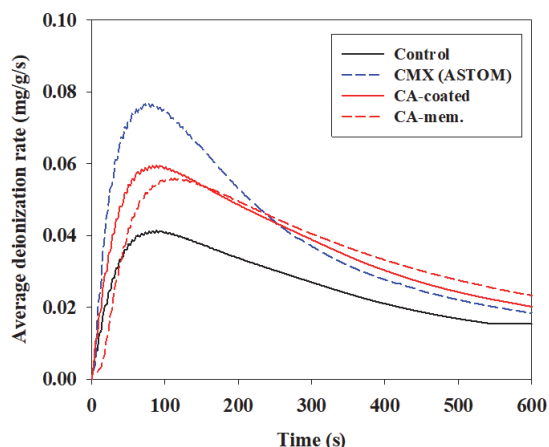


Fig. 5 Average deionization rate of the MCDI with Ca-alginate membrane, in comparison with the control CDI (no ion exchange membrane), MCDI with CMX and CDI with Ca-alginate coated electrode

템의 탈염 속도이며, 이온교환막이 적용되지 않은 CDI 시스템, CMX가 적용된 MCDI, 그리고 Ca-alginate 코팅이 적용된 CDI 시스템과 비교하여 나타났다. Fig. 5에서 나타난 바와 같이, Ca-alginate 막이 적용된 MCDI의 탈염 속도는 이온교환막이 적용되지 않은 CDI 시스템과 Ca-alginate 코팅이 적용된 CDI 시스템 대비 우수했다. 다만, 상용 양이온교환막인 CMX가 적용된 MCDI 시스템의 탈염 속도보다는 높은 탈염 속도를 보이지 못했다. 정량적으로, Ca-alginate 막이 적용된 MCDI의 최대 탈염 속도는 0.059 mg/g/s이며 CMX 막이 적용된 MCDI의 최대 탈염 속도는 0.077 mg/g/s였다. Fig. 5의 결과를 통해서 상용 양이온교환막인 CMX 대비 Ca-alginate 막의 탈염 속도 측면에서 한계점을 갖는다는 점을 확인했으며, 향후 이를 극복할 경우 산업용수용 기술로써도 적용 가능할 것으로 기대된다[29].

4. 결론

Ca-alginate 기반 양이온교환막을 적용하여 경도 제어를 위한 MCDI 시스템을 개발했다. 주요 결과로써, Ca-alginate 막이 적용된 MCDI는 상용 양이온교환막(CMX)이 적용된 MCDI 보다 27% 높은 탈염 용량을 보였고, Ca-alginate 코팅이 적용된 경우보다도 15% 높은 탈염 용량을 보였다. 이와 같이 우수한 탈염 용량은 Ca-alginate 막의 S/R_{ratio} 값이 상용 양이온교환막 대비 우수했기 때문에 나타난 것으로 사료된다. 한편 Ca-alginate의 코팅이 적용된 CDI 시스템 대비 Ca-alginate막이 적용된 MCDI 시스템이 우수한 탈염 성능을 보였는데, 이는 전극-Ca-alginate막 간 공간이 이온 흡착에 활용되어서 나타난 것으로 사료된다. 본 연구의 결과를 통해 경도 제거용 CDI에 적용하는 이온교환막으로써 Ca-alginate 막의 활용 가능성을 확인했다.

Acknowledgement

This work was supported by the general program (1415171778 and 1415173233) funded by the Korea Government Ministry of Trade, Industry and Energy and by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (NRF - 2020R1C1C1012688).

참고문헌

- [1] C. Gabrielli, G. Maurin, H. Francy-Chausson, P. Thery, T. Tran, M. Tlili, "Electrochemical water softening: principle and application", Desalination

- vol.201, no.1-3 pp. 150-163, (2006).
- [2] J.-S. Park, J.-H. Song, K.-H. Yeon, S.-H. Moon, "Removal of hardness ions from tap water using electromembrane processes", *Desalination* vol.202, no.1-3 pp.1-8, (2007).
- [3] J.G. Dean, F.L. Bosqui, K.H. "Lanouette, Removing heavy metals from waste water", *Environ. Sci. Technol.* vol.6, no.6, pp.518-522, (1972).
- [4] M. Nagarajan, H. Paine, "Water hardness control by detergent builders", *J. Am. Oil Chem. Soc.* vol.61, no.9, pp.1475-1478, (1984).
- [5] B.H. Wiers, R.J. Grosse, W.A. Cilley, "Divalent and trivalent ion exchange with zeolite A", *Environ. Sci. Technol.* vol.16, no.9 pp.617-624, (1982).
- [6] S. Ghizellaoui, A. Chibani, S. Ghizellaoui, "Use of nanofiltration for partial softening of very hard water", *Desalination* vol. 179, no.1-3, pp.315-322, (2005).
- [7] A.R. Hauck, S. Sourirajan, "Performance of porous cellulose acetate membranes for the reverse osmosis treatment of hard and waste waters", *Environ. Sci. Technol.* vol.3, no.12, pp.1269-1275, (1969).
- [8] K.-H. Yeon, J.-H. Song, S.-H. Moon, "A study on stack configuration of continuous electrodeionization for removal of heavy metal ions from the primary coolant of a nuclear power plant", *Water Res.* vol.38, no.7, pp.1911-1921, (2004).
- [9] J.-H. Song, K.-H. Yeon, J. Cho, S.-H. Moon, "Effects of the operating parameters on the reverse osmosis-electrodeionization performance in the production of high purity water", *Korean J. Chem. Eng.* vol.22, no.1, pp.108-114, (2005).
- [10] S.-J. Seo, H. Jeon, J.K. Lee, G.-Y. Kim, D. Park, H. Nojima, J. Lee, S.-H. Moon, "Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications", *Water Res.* vol.44, no.7, pp.2267-2275, (2010).
- [11] E. Avraham, Y. Bouhadana, A. Soffer, D. Aurbach, "Limitation of charge efficiency in capacitive deionization I. On the behavior of single activated carbon", *J. Electrochem. Soc.* vol.156, no.6, pp.95-99, (2009).
- [12] T. Kim, J.E. Dykstra, S. Porada, A. van der Wal, J. Yoon, P.M. Biesheuvel, "Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage", *J. Colloid Interface Sci.*, vol.446, pp.317-326, (2015).
- [13] P. Biesheuvel, A. Van derWal, "Membrane capacitive deionization." *Journal of Membrane Science*, vol.346, no.2, pp.256-262, (2010).
- [14] J.-B. Lee, K.-K. Park, H.-M. Eum, C.-W. Lee, "Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization" *Desalination*, vol.196. no.1-3 pp.125-134, (2006).
- [15] J.-H. Lee, J.-H. Choi, "The production of ultrapure water by membrane capacitive deionization (MCDI) technology", *J. Membr. Sci.*, vol. 409, pp. 251-256, (2012) .
- [16] R. Zhao, P. Biesheuvel, A. Van der Wal, "Energy consumption and constant current operation in membrane capacitive deionization", *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 11, pp. 9520-9527, (2012).
- [17] E. Garcia-Quismondo, C. Santos, J. Lado, J.s. Palma, M.A. Anderson, "Optimizing the energy efficiency of capacitive deionization reactors working under real-world conditions", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 20, 11866-11872, (2013).
- [18] P. Długolecki, A. van der Wal, "Energy recovery in membrane capacitive deionization", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 9, 4904-4910. (2013).
- [19] N.-S. Kwak, J.S. Koo, T.S. Hwang, E.M. Choi, "Synthesis and electrical properties of NaSS-MAA-MMA cation exchange membranes for membrane capacitive deionization (MCDI)." *Desalination*, vol. 285, no. 31, pp. 138-146, (2012).
- [20] J.S. Koo, N.-S. Kwak, T.S. Hwang, "Synthesis and properties of an anion-exchange membrane based on vinylbenzyl chloride-styrene-ethyl methacrylate copolymers." *Journal of membrane science*, vol. 423, no. 15, pp. 293-301, (2012).
- [21] G. Tian, L. Liu, Q. Meng, B. Cao, "Preparation and characterization of cross-linked quaternised polyvinyl alcohol membrane/activated carbon

- composite electrode for membrane capacitive deionization“, *Desalination*, vol. 354, no. 1, pp. 107-115, (2014).
- [22] Yoon, H., Lee, J., Kim, S. R., Kang, J., Kim, S., Kim, C., Yoon, J. (2016). “Capacitive deionization with Ca-alginate coated-carbon electrode for hardness control”. *Desalination*, vol. 392, no. 15, pp. 46-53, (2016).
- [23] M. Kierstan, C. Bucke, “The immobilization of microbial cells, subcellular organelles, and enzymes in calcium alginate gels“. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 19, no. 3, pp. 387-397, (1977).
- [24] G. T. Grant, E. R. Morris, D. A. Rees, P. J. Smith, D. Thom, “Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model”. *FEBS letters*, vol. 32, no. 1, pp. 195-198, (1973).
- [25] R. E. Gosselin, R. P. Smith, H. C. Hodge, “Clinical toxicology of commercial products”. Williams & Wilkins, (1984).
- [26] J. X. Wilson, “Regulation of vitamin C transport”, *Annu. Rev. Nutr.*, vol. 25, pp. 105-125, (2005).
- [27] H. Yoon, K. Jo, K. J. Kim, J. Yoon, “Effects of characteristics of cation exchange membrane on desalination performance of membrane capacitive deionization”. *Desalination*, vol. 458, no. 15 pp. 116-121, (2019).
- [28] H. Yoon, J. Lee, S. Kim, J. Yoon, “Hybrid capacitive deionization with Ag coated carbon composite electrode”. *Desalination*, vol. 422, no. 15, pp. 42-48, (2017).
- [29] G. O. Lee, J. Y. Park, “A Case Study on Utilization of Industrial Wastewater Reuse”. *Journal of the Korean Society of Industry Convergence*, vol. 23, no. 1, pp. 17-24, (2020).

(접수: 2021.08.18. 수정: 2021.09.06. 게재확정: 2021.09.10.)