

바이폴라막 전기투석을 이용한 황산암모늄으로부터 암모니아수와 황산의 제조

황의선 · 최재환[†]

공주대학교 화학공학부

(2004년 10월 4일 접수, 2004년 12월 16일 채택)

Production of Ammonia Water and Sulfuric Acid from Ammonium Sulfate by Electrodialysis with a Bipolar Membrane

Ui-Son Hwang · Jae-Hwan Choi[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University

ABSTRACT : This study examined the feasibility of producing sulfuric acid and ammonia water from ammonium sulfate solution using two-compartment electrodialysis with a bipolar membrane (EDBM). Electrodialysis experiments were carried out with 20 wt% ammonium sulfate at different current densities and sulfuric acid concentrations in a concentrate compartment. The current efficiency increased with the current density from 25 to 100 mA/cm². Nevertheless, the efficiency was relatively low compared with that of general desalting electrodialysis, owing to the diffusion of sulfuric acid from the concentrate compartment to the diluate. The diffusion rate through the anion exchange membrane increased with the sulfuric acid concentration in the concentrate compartment, which decreased the current efficiency. Conversely, the electrical resistance decreased with increasing current density owing to the Joulian heat generated during water dissociation in the transition region of the bipolar membrane under a high electric field. From the experimental results, we concluded that operating at a higher current density is effective from the perspective of current efficiency and electrical resistance when producing sulfuric acid and ammonia water from ammonium sulfate using a two-compartment EDBM process. Further studies on the effects of increasing the sulfuric acid concentration on current efficiency are required to apply the EDBM process practically.

Key Words : Bipolar Membrane, Water Dissociation, Electrodialysis, Current Density, Current Efficiency

요약 : 2실 구조의 바이폴라막 전기투석(EDBM) 공정을 이용하여 황산암모늄으로부터 황산과 암모니아수를 제조하기 위한 연구를 수행하였다. 황산암모늄 농도가 20 wt%인 용액에 대해 전류밀도 및 농축조에서의 황산 농도를 변화시켜 가면서 전기투석을 실시하였다. 전류밀도를 25~100 mA/cm²의 범위에서 운전한 결과 전류밀도가 증가할수록 전류효율은 증가하였다. 그러나 농축조의 황산이 음이온교환막을 통해 희석조로 확산됨으로써 일반적인 탈염용 전기투석 공정에 비해 효율이 크게 떨어지는 것으로 나타났다. 또한 농축조의 황산농도가 증가할수록 음이온교환막에서 황산의 확산속도가 증가하여 전류효율은 급격히 감소하였다. 한편 전류밀도가 증가할수록 스택의 전기저항은 감소하였는데 이는 바이폴라막의 전이영역에서 높은 전기장하에서 물이 분해되면서 발생하는 주열에 기인하는 것으로 해석된다. 실험 결과 2실 구조의 EDBM 공정을 통해 황산암모늄으로부터 황산과 암모니아수를 생산하기 위해서는 전류효율과 전기저항 측면에서 높은 전류밀도로 운전하는 것이 효과적인 것으로 나타났다. 그러나 실제 공정에 적용되기 위해서는 전류효율을 높이면서 농축조의 황산농도를 높일 수 있는 연구가 추가적으로 진행되어야 할 것으로 판단되었다.

주제어 : 바이폴라막, 물분해, 전기투석, 전류밀도, 전류효율

1. 서론

전기투석(ED, electrodialysis)은 전극과 이온교환막으로 구성된 스택(stack)에 직류 전원을 공급함으로써 용액 중의 이온성 물질을 분리/농축할 수 있는 공정으로 식염(table salt) 제조, 보일러 용수 제조, 중금속 제거 공정, 유기공품 제조업의 탈염공정, 유기산의 분리정제 및 산업폐수 처리 등 다양한 분야에 적용되고 있다.¹⁻³⁾ 또한 전기투석 공정

은 물을 수소이온과 수산화이온으로 전기분해 할 수 있는 바이폴라막(BPM, bipolar membrane)이 개발되면서 적용 분야 및 활용 범위가 점차 다양화되어 가고 있는 추세이다.

바이폴라막 전기투석(EDBM, electrodialysis with bipolar membrane)은 양이온과 음이온교환막으로만 구성된 탈염용 전기투석 공정에 물을 분해하여 수소이온(H⁺)과 수산화이온(OH⁻)을 생성할 수 있는 바이폴라막을 도입한 공정이다. 바이폴라막은 양이온교환막(CEM, cation exchange membrane)과 음이온교환막(AEM, anion exchange membrane)이 하나로 결합된 특수한 형태의 이온교환막이다. 바이폴라막에 역바이어스(reverse bias), 즉 바이폴라막의 양이온교환층이 음극을, 음이온교환층이 양극을 향하도록 배열한 후 전류를

[†] Corresponding author
E-mail: jhchoi@kongju.ac.kr
Tel: 041-850-8643

Fax: 041-858-2575

공급하면 바이폴라막 내부의 전이영역(transition region)에서 강한 전기장에 의해 물분자가 수소이온과 수산화이온으로 분해된다. 이러한 바이폴라막의 특성을 이용한 EDBM 공정은 염으로부터 산과 염기를 제조하는데 있어서 기존의 전해(electrolysis) 공정보다 경제적인 면에서 매우 효과적인 방법으로 평가되고 있다.⁴⁾

Fig. 1에서와 같이 양이온교환막, 바이폴라막, 음이온교환막이 차례로 배열된 EDBM 스택에 전류를 공급하면 양이온교환막을 통해 이동한 무기 양이온(M⁺)은 바이폴라막에서 생성된 OH⁻이온과 결합하여 염기(MOH)를 생성하고, 음이온교환막을 통해 이동한 무기 음이온(X⁻)은 바이폴라막에서 분해된 H⁺와 결합하여 산(HX)을 생성함으로써 결과적으로 염(MX)으로부터 산과 염기를 효율적으로 생산할 수 있게 된다.⁵⁾

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 염으로부터 산과 염기를 제조하는 EDBM 공정은 산, 염기, 그리고 염용액 흐름이 독립적으로 반복되는 3실(3-compartment) 구조를 갖는 것이 일반적이다. 그러나 EDBM 공정의 cell 구조는 염의 종류와 응용목적에 따라 BPM과 AEM, 또는 BPM과 CEM으로 구성된 2실 구조도 가능하다. 3실 구조의 EDBM 공정은 주로 고순도의 산과 염기를 동시에 생산하기 위한 공정에 적용되며 2실 구조의 EDBM 공정은 약산이나 약염기의 염으로부터 산과 염기를 제조하는데 적합하다.⁵⁾ 약산이나 약염기의 경우 용액의 전기전도도가 낮아 3실 구조를 적용할 경우 스택의 전기저항이 높아져 실제 적용하는데 적합하지 않다. 하지만 2실 구조의 EDBM 공정은 이러한 단점을 해결할 수 있을 뿐만 아니라 이온교환막의 사용량을 줄일 수 있고 운전도 간편화 할 수 있는 장점이 있다.

현재 많은 화학공업에서 제품을 생산하는 과정에서 다량의 황산암모늄 폐수를 배출하고 있는데 폐수 중의 질소 농도에 대한 규제가 엄격해 지면서 이의 처리에 대한 기술이 시급히 요구되고 있는 실정이다. 이러한 요구에 맞춰 지난 연구에서는 황산암모늄 폐수를 RO 공정으로 처리한 후 처리수는 공정용수로 재활용하고 RO 농축수는 추가로 농축하여 유안비료의 원료로 활용하기 위한 연구가 진행되었

다.⁶⁾ 그러나 황산암모늄 폐수를 고농도로 분리/농축하여 유안비료로 재활용하기 보다는 제품의 생산 공정에서 사용되는 황산과 암모니아수로 재생하여 활용하는 것이 경제적인 측면에서 뿐만 아니라 환경친화적인 면에서도 긍정적인 것으로 판단되었다.

따라서 본 연구에서는 황산암모늄으로부터 황산과 암모니아수를 제조하기 위하여 2실 구조의 EDBM 공정을 연구하였다. 바이폴라막과 음이온교환막으로 구성된 2실 구조의 EDBM 장치를 이용해 20 wt%의 황산암모늄 용액으로부터 황산과 암모니아수를 제조하는 실험을 수행하였다. 전기투석 공정의 중요한 운전 변수인 전류밀도의 변화에 따른 EDBM 공정의 운전 결과를 고찰하였다. 또한 제조된 황산의 농도변화에 따른 공정의 전류효율 변화를 분석함으로써 2실 구조 EDBM 공정을 최적화하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 바이폴라막 전기투석(EDBM) 장치

본 연구에 사용된 전기투석 장치는 탈염액, 농축액, 그리고 전극액을 순환시키기 위한 펌프와 이들 용액의 저장조, 그리고 직류전원 공급 장치 등으로 구성되었다. 스택은 바이폴라막과 음이온교환막을 차례로 배열하여 2실 구조로 구성하였다. 실험에 사용된 스택의 구조 및 산과 염기의 제조 원리를 Fig. 2에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 희석조(diluate reservoir)에 20 wt%의 황산암모늄 용액을 넣고 전류를 공급하면 황산이온은 음이온교환막을 통해 농축조로 이동하여 바이폴라막에서 생성된 H⁺ 이온과 결합하여 황산이 만들어진다. 반면 희석조의 암모늄이온은 바이폴라막에서 물분해 결과 생성된 OH⁻ 이온과 결합하여 암모니아수로 전환된다.

바이폴라막은 NEOSEPTA[®] BP-1, 음이온교환막은 NEOSEPTA[®] AMX(Tokuyama Co., Japan)막을 사용하였다. 양쪽 전극 사이에 바이폴라막과 음이온교환막을 교대로 배열하여 총 5 cell pair를 조립하여 실험을 실시하였다. 전기투석 장치에 사용된 막 한 장의 유효면적은 50 cm²였고 stack

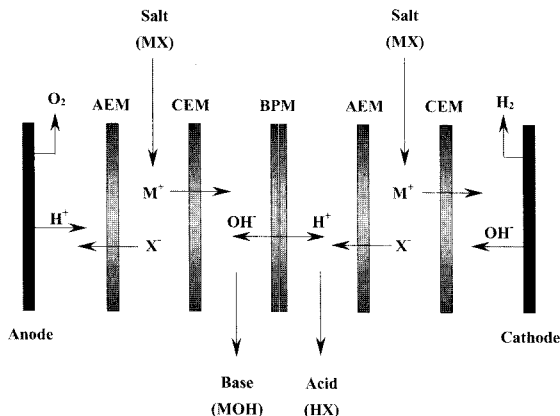


Fig. 1. Principle of electro dialysis with bipolar membrane (EDBM) process for producing acid and base.

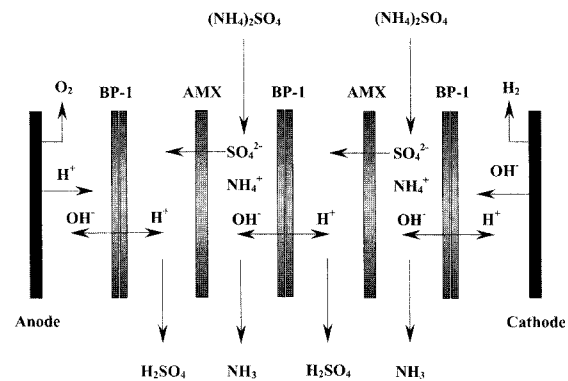


Fig. 2. Schematic diagram of 2-compartment electro dialysis with bipolar membrane.

의 전체 유효막면적은 250 cm²였다. Stack의 가장 바깥쪽에 위치한 막과 전극 사이에 백금선을 삽입하여 전기투석이 진행되는 동안 cell의 전기저항을 측정하였다.

2.2. 바이폴라막 전기투석 장치의 운전

전기투석 실험은 전류밀도와 농축조의 황산 농도가 EDBM 공정의 운전 결과에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험으로 나누어 진행하였다. 우선 2실 구조의 EDBM 공정에서 전류밀도에 대한 영향을 알아보기 위하여 희석조에 20 wt%의 황산암모늄 용액 0.5 L, 농축조에 0.1 M의 황산 용액 1.0 L를 채운 후 전류밀도를 25, 50, 75, 100 mA/cm²로 변화시켜 가면서 전기투석을 실시하였다. 각각의 전류밀도에서 전기투석 실험은 정전류(constant current) 조건에서 실시하였고 직류전원 공급장치(HP 24356A, 0-30 A, 0-80 V)를 통해 스택에 공급된 총 전하량이 4.5 × 10⁴ coulomb이 될 때 실험을 종료하였다. 전기투석을 실시하면서 각 용액의 전기전도도와 pH, 그리고 cell 전압 등을 측정하였다. 스택에서의 cell 전압은 multimeter(HP34401A)를 컴퓨터에 연결하여 30 sec 간격으로 자동 측정하였다. 농축액과 희석액은 각각 1.2 L/min의 유량으로 스택에 공급함으로써 막면에서의 선속도가 6 cm/sec가 되도록 하였다. 양쪽의 전극에 공급되는 전극액은 3.0%의 Na₂SO₄ 1.0 L를 사용하였다. 황산용액 표준 용액을 제조하여 황산농도와 전기전도도 사이의 검량선을 구하고 농축조의 전기전도도 값으로부터 황산 농도를 측정하였다.

한편, 농축조에서 황산의 농도에 따른 전류효율의 변화를 측정하기 위하여 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 M의 황산 용액 1.0 L를 제조하여 각각의 농도에서 전기투석의 영향을 살펴보았다. 초기 희석조의 황산암모늄 용액의 농도는 20 wt%였고, 0.5 L에 대해서 전기투석을 실시하였다. 한 시간 동안 2.5 A (= 50 mA/cm²)의 전류를 일정하게 공급하면서 일정한 시간 간격으로 희석조와 농축조의 pH, 전기전도도 및 농축조 용액의 황산농도 등을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 바이폴라 전기투석 장치의 운전 결과

2실 구조의 EDBM 장치를 이용해 황산암모늄으로부터 황산과 암모니아수의 제조 가능성을 확인하기 위해 전기투석을 실시하였다. 희석조에 20 wt%의 황산암모늄 0.5 L, 농축조에 0.1 M 황산용액 1.0 L를 넣은 후 75 mA/cm² (= 3.75 A)의 전류밀도에서 200 min 동안 전기투석을 실시하였다. Fig. 3은 전기투석 시간에 따른 희석조 용액의 pH와 전기전도도 변화를 보여주고 있다. 전기전도도는 전기투석 시간에 비례하여 선형적으로 감소하여 초기 171.4 mS/cm에서 200 min 후 1.44 mS/cm까지 감소하였다. EDBM 장치에 전류를 공급하게 되면 희석조의 황산이온은 음이온교환막을 통해 이동하게 되고 암모늄이온(NH₄⁺)은 희석조에서 바이폴라막에서 생성된 OH⁻ 이온과 결합하여 암모니아수

(NH₃)로 전환된다. 암모니아수는 전기적으로 중성이기 때문에 전기전도도가 매우 낮아 희석조 용액의 전기전도도는 전기투석이 진행되는 동안 감소하게 된다. Fig. 3에 나타난 전기전도도 값의 변화를 통해 초기 황산암모늄 용액이 실험 종료 후 모두 암모니아수로 전환되었음을 알 수 있다.

암모늄이온이 암모니아수로 전환되는 것은 희석조 용액의 pH 변화를 통해서도 확인할 수 있다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 초기 pH 5.89였던 희석조 용액은 20 min이 경과한 후 pH 8.85까지 급격히 증가하였다. 이 후 pH는 완만하게 증가하다가 pH 10 이상에서 다시 급격히 증가하는 양상을 보이고 있다. 이러한 pH 변화는 암모니아의 산/염기 반응을 통해 설명할 수 있다. 암모니아의 산해리상수(acid dissociation constant) *K_a* 값은 5.70 × 10⁻¹⁰ (*pK_a* = 9.24)이다.⁷⁾ 따라서 용액이 pH 8 이하에서는 대부분 암모늄이온으로 존재하고 pH가 점차 증가하면서 암모늄이온은 암모니아로 전환되기 시작하여 pH 9.24에서 암모늄이온과 암모니아의 조성비는 동일한 값을 갖게 된다. pH가 증가할수록 암모니아의 조성비가 높아져 pH 11 이상에서는 대부분 암모니아수로 존재한다. 즉, 바이폴라막에서 생성된 OH⁻ 이온은 희석조에 존재하는 암모늄이온을 암모니아수로 전환하는데 모두 소모되어 희석조 용액의 pH는 서서히 증가하게 되는 것이다.

한편 20 wt% 황산암모늄 용액의 비중은 1.11로 몰농도로 환산하면 1.68 M이 된다. 이 용액 0.5 L를 실험에 사용된 EDBM 장치로 75 mA/cm²의 전류밀도에서 모두 탈염하기 위해서는 이론적으로 144 min의 탈염시간이 소요된다. 그러나 실험결과 탈염에는 약 200 min의 시간이 소요되는 것으로 나타났다. 이러한 차이는 본 실험에 사용된 EDBM 장치에서 이온교환막의 선택성(permeability)이 높지 않음을 의미한다. 이는 농축조의 황산이 음이온교환막인 AMX를 통해 희석조로 이동했기 때문인 것으로 판단된다. 일반적인 전기투석 공정의 운전에서 이온교환막에 대한 이온선택성은 0.95 이상으로 나타난다.²⁾ 그러나 H⁺이온이나 OH⁻이온의 경우 전기장하에서 물분자와의 tunneling mechanism으로 이동하게 되어 다른 이온들에 비해 훨씬 높은 전

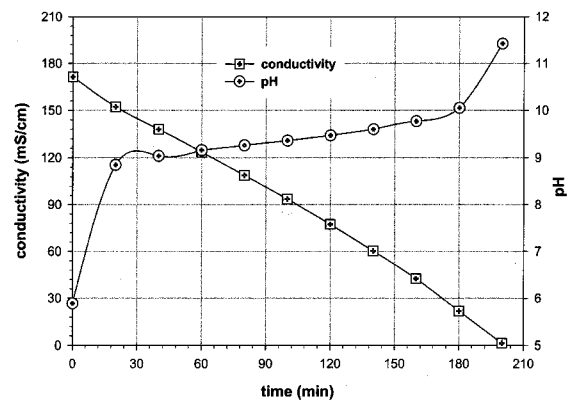


Fig. 3. Changes in conductivity and pH in diluate compartment solution as a function of operating time at current density of 75 mA/cm².

기전도도를 갖는다.⁵⁾ 이러한 독특한 이동 메커니즘 때문에 농축조에 있는 H⁺ 이온은 AMX막에 의해 배제되지 못하고 희석조로 이동하게 되어 결국 전기투석 공정의 전류효율을 떨어뜨리게 된다.

3.2. 농축조의 황산농도에 따른 전류효율의 변화

전기투석 공정이 실제 공정에 활용되기 위해서는 전기투석을 통해 얻게 되는 황산과 암모니아의 농도가 높을수록 효과적이다. 그러나 농축조의 황산 농도가 증가할수록 음이온교환막에서 H⁺ 이온에 대한 Donnan 배제 효과가 감소하게 되어 전류효율이 저하되는 문제점을 유발할 수 있다. 황산의 농축과정에서 발생할 수 있는 이러한 문제점을 고찰하기 위하여 농축조에서의 황산 농도를 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 M로 변화시키면서 전기투석을 실시하여 전류효율 변화를 측정하였다.

전류밀도를 50 mA/cm²로 고정하여 60 min 동안 전기투석을 실시하면서 농축조의 황산농도 변화를 측정한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 모든 조건에서 황산 농도는 전기투석이 진행되면서 서서히 증가하였다. 그러나 농축조의 초기 황산 농도가 증가할수록 시간에 따른 황산농도의 증가율 (Fig 4에서 직선의 기울기)은 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 원인은 농축조의 황산농도가 증가할수록 음이온교환막에서 H⁺ 이온의 Donnan 배제가 충분하지 않아 음이온교환막의 선택성이 감소하기 때문인 것으로 해석된다. 농축조의 황산농도가 증가할수록 희석조와의 농도구배가 커져 음이온교환막에서 황산의 확산속도가 증가함으로써 농축조에서의 황산농도 증가율은 감소하게 된다.

전기투석 공정의 운전에서 이온교환막의 선택성은 일반적으로 전류효율로 나타낸다. 전류효율은 막을 통해 실제로 이동한 이온의 양과 스택에 공급된 전류가 이론적으로 이동시킬 수 있는 최대 이온양의 비율로 정의되며 식 (1)을 통해 계산할 수 있다.^{3,8)}

$$\eta = \frac{2(c_i V_t - c_o V_o) F}{i A N t} \times 100 (\%) \tag{1}$$

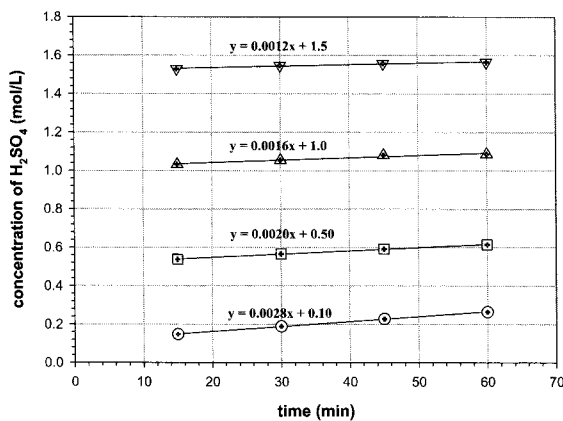


Fig. 4. Changes in concentration of sulfuric acid in concentrate compartment solution as a function of operating time at current density of 50 mA/cm².

여기서 η 는 전류효율, c_o, c_i 는 초기와 시간 t 에서 농축조의 황산 농도(mol/L), F 는 Faraday 상수, V_o, V_i 는 초기와 시간 t 에서 농축조 용액의 부피, i 는 전류밀도, A 는 유효막면적, 그리고 N 은 스택의 cell pair 수를 나타낸다.

전기투석을 60 min 동안 실시한 결과 농축조 용액의 부피변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 식 (1)에 의하면 전류효율은 Fig. 4의 그래프에서 직선의 기울기에 비례함을 알 수 있다. 각각의 기울기로부터 60 min 동안의 평균전류효율을 계산한 결과 농축조의 황산 농도가 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 M일 때 전류효율은 72.1, 51.5, 41.2, 30.9%로 농도가 증가할수록 효율이 크게 감소하는 것으로 나타났다. 일반적인 무기이온을 탈염하는 전기투석 공정에서 전류효율이 90% 이상인 점을 감안하면 황산의 농축과정에서 전류효율이 크게 떨어짐을 알 수 있다. 이러한 원인은 앞서 설명한 바와 같이 수소이온의 높은 전기전도도에 기인하는 것으로 2실 구조의 EDBM 공정을 이용해 황산암모늄으로부터 황산과 암모니아를 제조하기 위해 해결해야 할 중요한 문제점으로 파악되었다.

3.3. EDBM 공정의 운전에서 전류밀도의 영향

전류밀도를 25, 50, 75, 100 mA/cm²로 변화시키면서 20 wt%의 황산암모늄 용액 0.5 L에 대해 전기투석을 실시하여 전류밀도가 2실 구조의 EDBM 공정에 미치는 영향을 연구하였다. 초기 농축조에 0.1 M의 황산 용액 1.0 L를 넣은 후 25, 50, 75, 100 mA/cm²의 전류밀도에서 각각 600, 300, 200, 150 min 동안 전류를 공급함으로써 모든 전류밀도에서 스택에 공급된 총 전하량은 4.5×10^4 coulomb로 동일한 값을 갖도록 하고 공급된 전하량에 따른 전류밀도의 영향을 고찰하였다.

Fig. 5는 각각의 전류밀도에서 전기투석을 실시하면서 측정된 희석조 용액의 전기전도도 변화를 보여주고 있다. 전류밀도 100 mA/cm²에서 운전한 경우 약 4.0×10^4 coulomb (운전시간 = 135 min)의 전하량이 공급되었을 때 희석조의 전기전도도가 2.06 mS/cm까지 감소하여 희석조에 있는 대

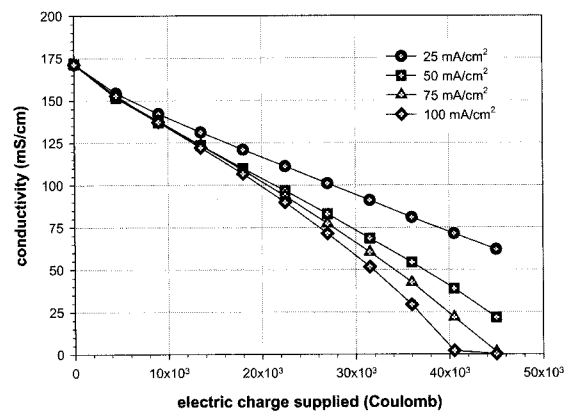


Fig. 5. Changes in conductivity in diluate compartment solution with electric charge supplied at different current densities.

부분의 암모늄이온이 암모니아로 전환되었음을 알 수 있다. 또한 75 mA/cm²의 전류밀도에서는 4.5×10⁴ coulomb(운전 시간 = 200 min)의 전류가 공급되었을 때 1.44 mS/cm까지 감소하여 탈염이 완료되었지만 50, 25 mA/cm²의 조건에서는 실험 종료 후 회석조의 전기전도도가 각각 21.7, 61.9 mS/cm에 머물렀다. 동일한 양의 황산암모늄 용액에 대한 탈염에서 동일한 전하량을 공급했을 때 전기전도도가 서로 다르게 나타나는 것은 전류밀도에 따라 EDBM 공정의 전류효율이 변한다는 것을 의미한다. 실험 결과 전류효율이 증가할수록 효율은 증가하는 것을 알 수 있다.

한편 Fig. 6은 여러 전류밀도에서 스택에 공급된 전하량에 따른 회석조 용액의 pH 변화를 보여주고 있다. 앞에서 설명한 것처럼 회석조 용액의 pH 변화는 회석조에서 암모늄 이온의 전환율을 간접적으로 나타낸다. 즉 바이폴라막에서 생성된 OH⁻ 이온은 암모늄이온을 암모니아수로 전환하는데 사용되어 용액의 pH는 서서히 증가하다가 용액 내에 암모늄 이온이 더 이상 존재하지 않을 때 급격하게 증가하게 된다. 암모니아의 산해리 상수 값을 통해 용액의 pH에 따른 암모늄이온과 암모니아의 평형 관계를 살펴보면 pH 11에서 암모늄 이온으로 존재하는 암모니아의 몰분율은 1.7%이고 대부분은 중성의 암모니아수로 존재하게 된다. 따라서 전기전도도의 결과와 마찬가지로 100 mA/cm²의 조건에서 135 min의 전기투석 후 대부분의 암모늄 이온들은 암모니아수로 전환되었고 75 mA/cm²에서는 200 min 후에 탈염이 완료되었음을 알 수 있다. 그러나 50, 25 mA/cm²의 전류밀도에서는 4.5×10⁴ coulomb의 전하량이 공급된 후에도 회석조에 전환되지 않은 암모늄이온이 존재한다는 것을 pH 결과로부터 확인할 수 있다.

전기투석이 진행되면서 농축조의 황산 농도는 점차 증가한다. Fig. 7은 여러 전류밀도에서 스택에 공급된 전하량에 따른 농축조의 황산 농도를 보여주고 있다. 초기 회석조의 황산암모늄 농도가 동일했음에도 농축조의 황산농도는 전류밀도가 증가함에 따라 4.5×10⁴ coulomb의 동일한 전하량이 흐른 후 0.62, 0.72, 0.80, 0.82 mol/L로 증가하였다. 또한 각각의 전류밀도에서 황산농도의 증가량은 공급된 전

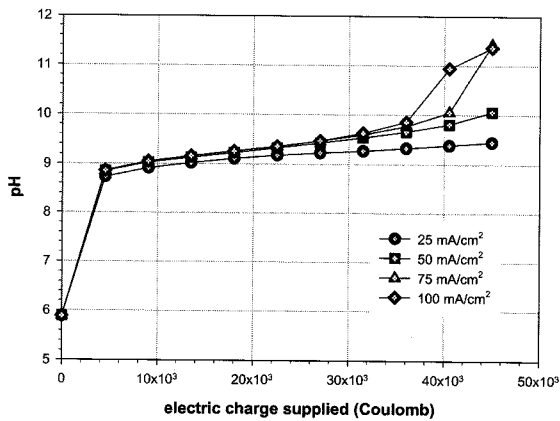


Fig. 6. Changes in solution pH in diluate compartment with electric charge supplied at different current densities.

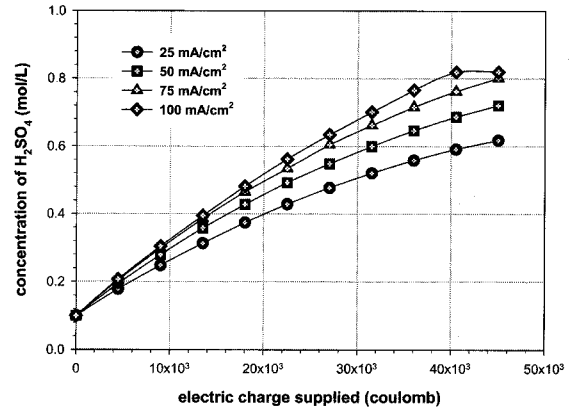


Fig. 7. Concentration of sulfuric acid in concentrate compartment solution with electric charge supplied at different current densities.

하량에 비례하지 않고 증가폭이 점차 감소하였다. 동일한 전하량에서 전류밀도에 따라 농축조의 농도가 차이를 보이는 것은 전류밀도에 따라 전기투석 공정의 전류효율이 변한다는 것을 의미한다.

전기투석 공정에 전류가 공급되면 이온교환막을 통해 이온이 이동하고 이때 물이 함께 이동한다. 물의 이동은 이온이 극성을 띠는 물분자에 둘러싸여 수화(hydrated)된 형태로 존재하기 때문이다. 물이 이동하는 또 다른 이유는 전기삼투(electroosmosis) 현상으로 설명할 수 있다. 이온교환막 내부에서 이온교환작용기와 반대 전하를 띠는 counter-ion은 고농도이기 때문에 막내부의 전해질은 microscopic한 관점에서 전기적으로 중성이 아니다. 그 결과 counter-ion이 이동하는 방향과 같은 방향으로 물의 흐름이 생기게 되는 것이다.⁹⁾ 전류밀도의 변화에 따른 물이동량을 살펴보기 위하여 전기투석을 종료한 후 농축조 용액의 부피변화량을 측정된 결과 이동한 물의 양은 전류밀도 25, 50, 75, 100 mA/cm²에서 각각 15, 50, 90, 125 mL로 측정되어 전류밀도가 증가할수록 물이동량이 증가하는 것으로 나타났다.

물의 이동량이 공급된 전하량에 비례한다고 가정하고 각 전하량에서 농축조 용액의 부피를 계산하였다. 계산된 농축조 용액의 부피와 Fig. 7의 황산농도를 식 (1)에 대입하여 각각의 전류밀도에서 전하량에 따른 전류효율을 계산하여 Fig. 8에 도시하였다. 모든 전류밀도에서 전기투석이 진행되면서 전류효율이 감소하였고, 전류밀도가 감소할수록 효율이 급격히 감소하는 결과를 보였다. 또한 모든 전류밀도에서 전류효율은 일반적인 탈염의 경우(대부분 90% 이상)에 비해 효율이 크게 떨어지는 것을 알 수 있다. 전기장하에서 수소 이온은 tunneling 효과로 설명되는 Grotthuss type의 전달 메커니즘을 통해 이동하여 다른 무기 양이온들에 비해 월등히 높은 전기전도도를 갖는다.¹⁰⁾ 이러한 특이한 전달 메커니즘 때문에 수소이온은 음이온교환막도 비교적 쉽게 통과하게 되어 전류효율이 낮게 나타난 것으로 해석할 수 있다. 전기투석이 진행되면서 농축조의 황산농도가 증가하게 되고 이로 인해 확산되는 양도 증가하게 되어 Fig. 8에서와 같이 공급된 전하량이 증가하면서 전류효율은 점차 떨어지게 된다.

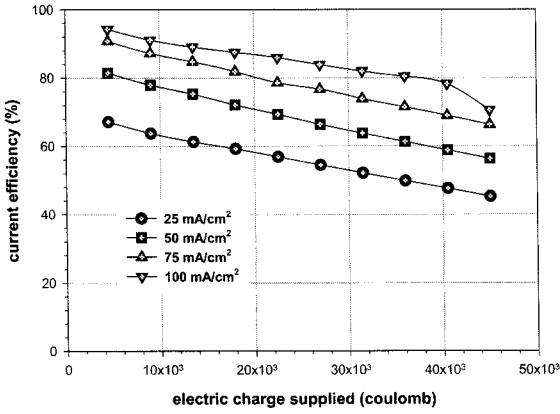


Fig. 8. Changes in current efficiency with electric charge supplied at different current densities.

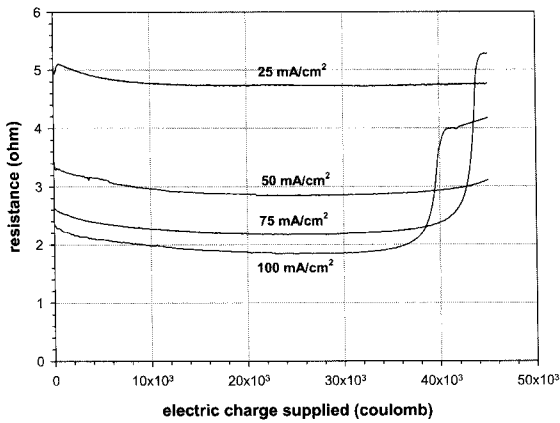


Fig. 9. Variations in electric resistance with electric charge supplied at different current densities.

한편 Fig. 9는 각각의 전류밀도에서 전기투석을 실시하면서 측정된 cell 전압으로부터 cell의 전기저항 계산하여 나타낸 것이다. 일반적인 탈염의 전기투석에서는 전류밀도가 증가할수록 이온교환막 표면에서의 농도분극 현상으로 cell의 전기저항이 증가하는 경향을 보이는 반면 본 실험 결과에서는 전류밀도가 증가할수록 오히려 전기저항이 감소하는 것으로 나타났다.

양이온교환막과 음이온교환막으로 구성된 탈염 목적의 전기투석 장치에서 전기저항은 농축조, 희석조 용액과 이온들이 막을 통과할 때의 저항에 기인한다. 그러나 바이폴라막이 결합된 전기투석의 경우 바이폴라막에서 물을 분해하는 과정에서 전기저항이 추가되어 전체적인 저항을 유발하게 된다. 바이폴라막에 전류를 공급하면 바이폴라막의 양이온과 음이온교환막층의 경계면인 전이영역에 높은 전기장 (10^8 V/m 이상)이 형성되어 물분해가 촉진되는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 물분해 결과 생성된 H⁺와 OH⁻ 이온은 양이온교환막층과 음이온교환막층을 통해 이동하게 되고 이 과정에서 많은 주울열(Joulian heat)이 발생한다. 특히 바이폴라막의 전이영역에서의 온도는 용액의 온도에 비해 훨씬 높은 온도분포를 나타낼 것으로 예측할 수 있다.¹²⁾ 전이영역에서의 온도 증가는 물분해 속도를 향상시킴으로써 Fig. 9에서

와 같이 전류밀도가 증가할수록 전기저항이 낮아지는 것으로 해석된다. 전기장의 세기에 따른 물분해 속도 변화는 다음 식으로 표현되는 Second Wien 효과로 나타낸다.^{4,11)}

$$\frac{k_{d(E)}}{k_d} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} (8b)^{-3/4} \exp[(8b)^{1/2}] \quad (2)$$

$$b = 0.09636 \frac{E}{\epsilon_r T^2} \quad (3)$$

여기서, k_d , $k_{d(E)}$ 는 전기장의 세기가 0과 E인 조건에서의 물분해 속도, ϵ_r 는 상대유전율(relative permittivity), 그리고 T는 온도를 나타낸다. Second Wien 효과에 의하면 동일한 전기장 하에서 물분해 속도는 온도가 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 즉 전류밀도가 증가할수록 전이영역에서의 온도가 증가하게 되어 물분해를 촉진시킴으로써 바이폴라막에서의 전기저항이 줄어들게 되는 것으로 판단된다.

4. 결론

음이온교환막(Neosepta AMX)과 바이폴라막(Neosepta BP-1)으로 구성된 2실 구조의 바이폴라막 전기투석(EDBM) 공정을 이용하여 황산암모늄으로부터 황산과 암모니아수를 제조하기 위한 실험을 수행하였다. 유효막면적이 50 cm²이고 5 cell pair인 전기투석 장치를 이용하여 20 wt%의 황산암모늄 용액 0.5 L에 대해 전류밀도 및 농축조에서의 황산 농도를 변화시키면서 전기투석을 운전한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 전류밀도를 50 mA/cm²로 고정하고 농축조의 황산농도를 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 M로 변화시킨 후 전기투석을 실시한 결과 전류효율은 각각 72.1, 51.5, 41.2, 30.9%로 농도가 증가할수록 효율이 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이는 농축조의 황산 농도가 증가할수록 음이온교환막에서의 확산속도가 증가했기 때문인 것으로 판단된다.
- 2) 전류밀도를 25, 50, 75, 100 mA/cm²로 변화시켜가면서 운전한 결과 스택에 공급된 총 전하량이 4.5×10^4 coulomb 일 때 전류효율은 각각 45.2, 56.3, 66.3, 70.6%로 전류밀도가 증가할수록 전류효율은 증가하는 것으로 나타났다.
- 3) EDDBM 공정의 경우 전류밀도가 증가할수록 스택의 전기저항은 감소하였다. 이는 바이폴라막의 전이영역에서 높은 전기장하에서 분해된 수소이온과 수산화이온이 이동하는 과정에서 발생하는 주울열에 기인하는 것으로 해석된다.
- 4) 본 연구 결과 EDDBM 공정이 실제 공정에 적용되기 위해서는 음이온교환막에서 수소이온의 확산을 억제하여 공정의 전류효율을 높이기 위한 연구가 절실히 요구되었다. 이를 위해서는 Neosepta ACM막과 같은 수소이온의 투과를 억제할 목적으로 제조된 특수한 이온교환막을 사용할 수도 있지만 ACM막의 경우 pH 7 이상에서 막의 화학적

구조가 파괴되어 본 연구의 목적에는 적합하지 않다. 따라서 EDBM 공정의 전류효율을 높이기 위해서는 막에 대한 연구뿐만 아니라 용액의 농도, 전류밀도 등에 따른 이온교환막에서 수소이온의 이동현상에 대한 연구가 추가로 진행되어야 할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 지정 공주대학교 자원재활용 신소재연구센터(RRC/NMR)의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Baker, R. W., Membrane technology and applications, McGraw-Hill(2000).
2. Strathmann, H., "Electrodialysis," *Membrane Handbook*, Winston Ho, W.S. and Sirkar K.K.(Eds.), Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 217(1992).
3. Choi, J. H., Transport phenomena in ion-exchange membrane under- and over-limiting current regions, Ph.D Thesis, GIST, Gwangju(2002).
4. Kang, M. S., Water-splitting phenomena and applications in ion-exchange membranes, Ph.D Thesis, GIST, Gwangju(2003).
5. Pourcelly, G. and Gavach, C., "Electrodialysis water splitting- Applications of electrodialysis with bipolar membranes (EDBM)," *Handbook on bipolar membrane technology*, Kemperman, A.J.B.(Ed.), Twente Univ. Press, the Netherlands(2000).
6. 최재환, "전기투석을 이용한 RO 농축수의 농축," *대한환경공학회지*, **26**, pp. 410(2004).
7. Harris, D. C., *Quantitative chemical analysis* (4th Ed.), W.H. Freeman, New York(1995).
8. Mulder, M., *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht(1996).
9. Probst, R. F., *Physicochemical hydrodynamics*, 2nd Eds., John Wiley & Sons, Inc., New York(1994).
10. Moore, W. J., *Physical chemistry*, Prentice Hall, Inc., New Jersey(1972).
11. Strathmann, H., Krol, J. J., Rapp, H. J., and Eigenberger, G., "Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes," *J. Membr. Sci.*, **125**, pp. 123(1997).
12. Choi, J. H., and Moon, S. H., "Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties," *J. Colloid Interface Sci.*, **265**, pp. 93(2003).