이온교환막을 이용한 황산암모늄 용액의 농축

황의선, 최재환
공주대학교 화학공학부

Concentration of Ammonium Sulfate Solution using Ion-Exchange Membranes

Hwang, Eui-Sun, and Choi, Jae-Hwan
Department of Chemical Engineering
182, Shinkwan-dong, Kongju, Chungnam, 301-712

1. 서론

질소화합물은 다양한 공정에서 배출되는 오염물질로 호수와 연안 해역에서 조류의 성장을 촉진하는 영양물질로 잘 알려져 있다. 환경부에서는 갈수록 심각해지는 적조 피해를 줄이기 위하여 1996년부터 총질소의 배출허용기준을 설정하여 본격적인 규제에 들어갔고 그 기준 또한 점차 강화해 나가고 있다[1]. 이러한 환경 속에서 질소화합물을 배출하는 사업장에서는 강화된 배출허용기준치를 만족시킬 수 있는 새로운 공정개발이 절실히 요구되었다.

역삼투(RO) 공정은 비교적 간단한 방법으로 염폐수를 처리할 수 있는 기술로 1000 ppm 이상의 고농도 질소화합물을 함유한 폐수에 대해서도 쉽게 환경기준치 이하로 처리할 수 있다. 특히 황산암모늄이 함유된 폐수를 RO로 처리할 경우 농축된 황산암모늄은 유안비료의 원료로 사용할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 RO 공정에서 농축액의 염농도는 삼투압 증가에 따른 운전비의 증가로 약 5% 이내로 운전되는데 비료의 원료로 사용하기 위해서는 황산암모늄을 20% 이상의 고농도로 농축할 필요가 있다.

본 연구는 5% 정도의 황산암모늄 용액을 20% 이상의 고농도로 농축시키기 위한 전기투석 공정의 타당성을 조사하기 위하여 수행되었다. 농도 변화에 따른 이온교환막의 선택성을 측정하여 고농도 농축에 효과적인 이온교환막을 선정하였다. 또한 선정된 이온교환막으로 전기투석을 실시하여 최대 농축농도를 결정함으로써 전기투석을 이용한 황산암모늄 용액의 고농도 농축 가능성을 파악하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 농도에 따른 이온교환막의 선택성 실험

양이온교환막으로 Neosepta CMX, CM-1(Tokuyama Soda Co.)과 Selemion CMV(Asahi Glass Co.)에 대해서 NaCl 농도를 변화시켜 가면서 2 실(two-compartment) 전기화학셀의 emf를 측정하여 농도에 따른 이온교환막의 선택성을 비교하였다. 또한 이온교환막의 함수율과 이온교환용량을 측정하여 막특성과 이온선택성과의 상관관계를 구하였다.

2.2 전기투석을 통한 황산암모늄의 농축 실험

Neosepta CMX와 AMX(Tokuyama Soda Co., Japan) 막을 이용해 5 cell pair의 stack을 조립하여 전기투석 실험을 실시하였다. 희석조에 5% 황산암모늄 용액 3.0 L를 채우고 농축조의 황산암모늄 농도를 15, 20, 25, 30, 35%로 변화시켜 가면서 각각의 농도에서 전기투석을 실시하여 농축조 농도 변화에 따른 전류효율의 변화를 측정하였다. 한 시간 동안 12.0 A(=60 mA/cm^2)의 전류를 일정하게 공급하면서 일정한 시간 간격으로 희석조와 농축조의 전기전도도, cell 전압 등을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 농도에 따른 이온교환막의 선택성

2실 전기화학 셀에서 한 쪽의 농도를 NaCl 0.01 M로 고정시키고 다른 쪽의 농도를 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 M로 변화시켜 가면서 기전력(emf)를 측정하여 CMX, CM-1, 그리고 CMV 양이온교환막의 선택성을 측정하였다. 측정된 기전력으로부터 아래 식을 이용하여 이온교환막의 선택성을 나타내는 이동수(transport number)를 계산하였다[2].

$$emf(V) = \frac{RT}{F}(2\overline{t_+} - 1)\ln\frac{C_1}{C_2}$$

이온교환막과 접하고 있는 전해질의 농도가 증가할수록 막 내부에서 coion의 농도가 증가하여 이온교환막의 선택성은 감소하게 된다. 실제로 Fig. 1에 보는 바와 같이 농도가 증가할수록 선택성이 감소하여 3.0 M에서 CMX, CM-1, CMV막의 이동수는 각각 0.907, 0.876, 0.848로 감소하는 것을 보였다. 실험에 사용된 3 종류의 막 중에서 이온선택성은 CMX > CM-1 > CMV 순으로 나타났다. 이온교환막의 특성과 이온선택성 과의 상관관계를 연구하기 위하여 막의 함수율(water content)과 이온교환용량(ion-exchange capacity)을 측정하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 함수율과 이온교환용량 모두 CM-1막에서 가

장 높은 값을 보였고 CMX가 가장 낮은 것으로 나타났다.
이온교환막의 내부에서 이온교환작용기의 농도는 이온교환용량과 함수율의 비로부터 계산할 수 있다. 일반적으로 이온교환작용기의 농도가 증가할수록 막의 선택성이 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 Table 1에서 보는 것처럼 이온교환작용기의 농도가 가장 높은 CM-1에서보다 CMX막에서 오히려 더 높은 이온선택성을 나타내고 있다. 이러한 결과는 고분자에 결합된 이온교환 작용기가 막 내부에서 불규칙하게 분포되어 있기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

3.2 전기투석을 통한 황산암모늄의 농축

농축조의 농도를 변화시켜가면서 60 mA/cm^{2}의 일정한 전류로 전기투석을 실시한 결과 희석조 용액의 전기전도도는 모든 농도에서 거의 일정한 속도로 감소하였다. 전기투석에서 막을 통해 이동한 이온의 양은 공급된 전류에 비례하기 때문에 각각의 농도에서 전류효율은 시간에 따라 변하지 않고 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있다. 큰 차이를 나타내지는 않았지만 농축조의 농도가 15%에서 35%로 증가함에 따라 60 분 후 희석조 용액의 전기전도도가 5.35에서 7.86 mS/cm로 증가하였다. 이러한 원인은 농축조의 농도가 증가할수록 이온교환막에서의 Donnan 배제가 충분하지 않아 이온교환막의 선택성이 감소하기 때문인 것으로 사료된다[2,3].
각각의 농도에서 실시한 전기투석 실험 결과를 통해 60 분 동안의 평균 전류효율을 구하여 Fig.2에 나타내었다. 예상한 바와 같이 전류효율은 농축조의 농도가 15%에서 35%로 증가하면서 각각 97.2, 96.0, 95.3, 94.7, 94.1%로 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 전류효율 95%는 전기투석 공정의 운전에 큰 영향을 미치지 않는다. 따라서 실험에서 사용된 CMX와 AMX막을 이용해 전기투석 공정으로 황산암모늄을 농축할 경우 큰 전류손실 없이 30% 이상의 황산암모늄 농축액을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

다양한 이온교환막에 대한 선택성을 측정하여 염을 고농도로 농축하는데 효과적인 이온교환막을 선정하였다. 실험결과 CMX막이 고농도 농축에 가장 효과적인 것으로 나타났다. 이온교환막의 선택성 실험 결과를 바탕으로 CMX와 AMX막으로 stack을 구성하여 황산암모늄 용액에 대한 전기투석을 실시하였다. 실험 결과 농축조의 농도가 15%에서 35%로 증가할수록 전류효율은 97.2%에서 94.1%로 약간 감소하였지만 전류효율은 평균 95% 이

상으로 나타나 황산암모늄 용액을 35% 이상 충분히 농축할 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

사사

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

참고문헌

1. http://www.me.go.kr
2. F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York (1962).
3. H. Strathmann, "Electrodialysis" in *Membrane Handbook*, W.S. Winstern Ho, K.K. Sirka (Eds.), van Nostrand Reinhold Publ., New York (1992).
4. N. Lakshminarayanaiah, "Transport phenomena in membranes", Academic Press, New York (1969).

Table 1. Physical properties of ion-exchange membranes used in this study

membrane	water content (g/g)	ion exchange capacity (meq/g)	concentration of fixed charge (meq/L)
CMX	0.290	1.61	5.55
CM-1	0.417	2.64	6.20
CMV	0.395	2.23	5.65

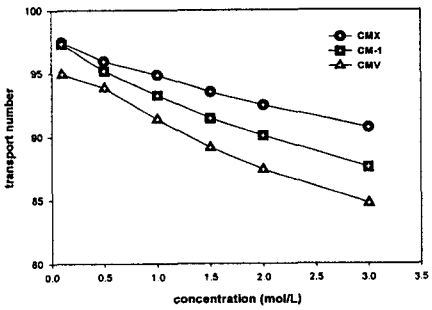

Fig. 1 Transport numbers of different ion-exchange membranes with concentration.

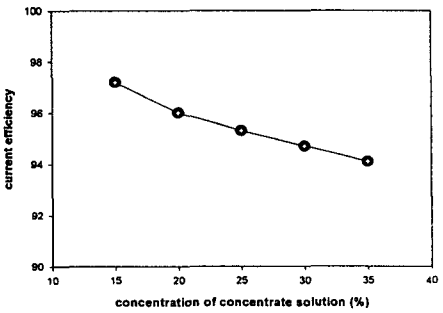

Fig. 2. Average current efficiency as a function of concentrate concentration.