포스터 발표 P-26

2실 구조의 바이폴라막 전기투석을 이용한 염으로부터 산과 염기의 제조

황의선, 최재환*
공주대학교 화학공학부

Production of acid and base from their corresponding salt by 2-compartment electrodialysis with a bipolar membrane

Ui-Son Hwang, Jae-Hwan Choi*
Dept. of Chemical Engineering, Kongju National University

1. 서론

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. 바이폴라막에 역바이어스(reverse bias)로 전류를 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[1].

본 연구에서는 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

전기투석 스택에 NEOSEPTA® BP-1과 AMX(Tokuyama Co., Japan)막을 교대로 배열하여 총 5 cell pair를 조립하여 전기투석 실험을 실시하였다. 전기투석 장치에 사용된 막 한 장의 유효면적은 50 cm^2였고 stack의 전체

유효막면적은 250 cm^2였다.
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/cm^2로 변화시켜 가면서 전기투석을 실시하였다. 각각의 전류밀도에서 전기투석 실험은 정전류(constant current) 조건에서 실시하였고 직류전원 공급장치를 통해 스택에 공급된 총 전하량이 4.5×10^4 coulomb이 될 때 실험을 종료하였다. 전기투석을 실시하면서 각 용액의 전기전도도와 pH, 그리고 cell 전압 등을 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.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 바이폴라 전기투석 장치의 운전 결과

Fig. 1은 전기투석 시간에 따른 희석조 용액의 pH와 전기전도도 변화를 보여주고 있다. EDBM 장치에 전류를 공급하게 되면 희석조의 황산이온은 음이온교환막을 통해 이동하게 되고 암모늄이온(NH_4^+)은 희석조에서 바이폴라막에서 생성된 OH^- 이온과 결합하여 암모니아수(NH_3)로 전환된다. 암모니아수는 전기적으로 중성이기 때문에 전기전도도가 매우 낮아 희석조 용액의 전기전도도는 전기투석이 진행되는 동안 감소하게 된다.
암모늄이온이 암모니아수로 전환되는 것은 희석조 용액의 pH 변화를 통해서도 확인할 수 있다. 암모니아의 산해리상수(acid dissociation constant) K_a 값은 5.70×10^{-10}(pK_a = 9.24)이다[2]. 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 11이상에서는 대부분 암모니아수로 존재한다. 즉, 바이폴라막에서 생성된 OH^- 이온은 희석조에 존재하는 암모늄이온을 암모니아수로 전환하는데 모두 소모되어 희석조 용액의 pH는 서서히 증가하게 되는 것이다.

3.2 농축조의 황산농도에 따른 전류효율의 변화

전류밀도를 50 mA/cm^2로 고정하여 60 min 동안 전기투석을 실시하면서 농축조의 황산농도 변화를 측정한 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. 모든 조건에서 황산 농도는 전기투석이 진행되면서 서서히 증가하였다. 그러나 농축조의 초기 황산 농도가 증가할수록 시간에 따른 황산농도의 증가율(Fig 2

에서 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.

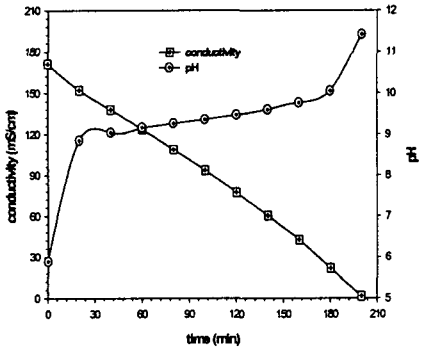

Fig. 1. Changes in conductivity and pH in diluate compartment solution as a function of operating time at current density of 75 mA/cm^2.

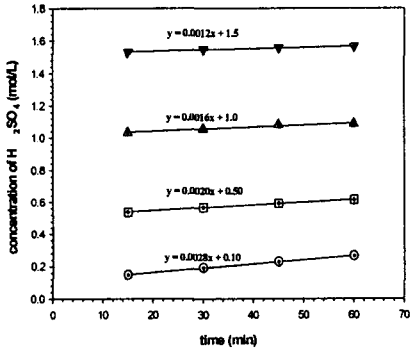

Fig. 2. Changes in concentration of sulfuric acid in concentrate compatment as a function of time at current density of 50 mA/cm^2.

3.3 EDBM 공정의 운전에서 전류밀도의 영향

Fig. 3는 각각의 전류밀도에서 전기투석을 실시하면서 측정한 희석조 용액의 전기전도도 변화를 보여주고 있다. 전류밀도 100 mA/cm^{2}에서 운전한 결과 희석조의 전기전도도가 2.06 mS/cm까지 감소하여 대부분의 암모늄이온이 암모니아로 전환되었음을 알 수 있다. 또한 75 mA/cm의 전류밀도에서는 1.44 mS/cm까지 감소하여 탈염이 완료되었지만 50, 25 mA/cm^{2}의 조건에서는 실험 종료 후 희석조의 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.

각각의 전류밀도에서 전하량에 따른 전류효율을 계산하여 Fig. 4에 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.

4. 결론

황산암모늄 농도가 20 wt%인 용액에 대해 전류밀도 및 농축조에서의 황산 농도를 변화시켜 가면서 전기투석을 실시하였다. 전류밀도를 25 - 100 mA/cm^2의 범위에서 운전한 결과 전류밀도가 증가할수록 전류효율은 증가하였다. 그러나 농축조의 황산이 음이온교환막을 통해 희석조로 확산됨으로써 일반적인 탈염용 전기투석 공정에 비해 효율이 크게 떨어지는 것으로 나타났다. 실험 결과 2실 구조의 EDBM 공정을 통해 황산암모늄으로부터 황산과 암모니아수를 생산하기 위해서는 전류효율 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.

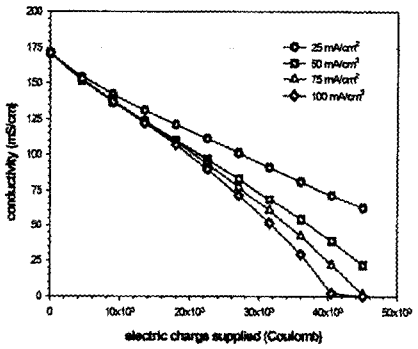

Fig. 3. Changes in conductivity in diluate compartment solution with electric charge supplied at different current densities.

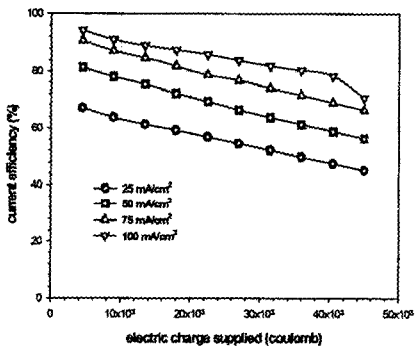

Fig. 4. Changes in current efficiency with electric charge supplied at different current densities.

사사

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

참고문헌

1. Kang, M.S., Water-splitting phenomena and applications in ion-exchange membranes, Ph.D Thesis, GIST, Gwangju, (2003).
2. Harris, D.C., Quatitative chemical analysis (4th Ed.), W.H. Freeman, New York, (1995).