

특별강연 II

전기투석과 확산투석을 이용한 공정개발

문 승 현

광주과학기술원 환경공학과

1. 전기투석

전기투석은 역삼투압, 한외여과와 함께 가장 많이 이용되고 막공정 중의 하나이다. 전기투석은 다른 막공정과 같이 i) 막의 선택성에 의한 분리조작이며 ii) 병렬식 배열에 의한 막의 이용이 가능하고 iii) 막오염 현상이 있으며 따라서 iv) 막-유체간의 접촉에 대한 제어가 필요하다. 전기투석의 주요 용도는 Table 1과 같다.

Table 1. ED Applications

SALT REMOVAL

Potable water
High-purity water
Cooling-tower blowdown
Electroless plating

CONCENTRATE SOLUTIONS

RO brines
Industrial wastes
Process streams

RECOVER ELECTROLYTES

Salt from sea water
Metals from plating waster
Silver from photo processing
Acid from pickle liquor
Fermentation products
Acid & base from salt

REDUCE SALT IN FOODS

Whey & milk
Fruit juice
Sugar
Soy sauce
Soy-based beverages
Amino acids
Vitamins

전기투석은 운전목적에 따라 desalting electro dialysis(ED)와 water-splitting electro dialysis(WSED)로 구분할 수 있다. Desalting electro dialysis는 고전적 의미의 탈염을 위한 전기투석공정이며 WSED는 bipolar membrane을 이용하여 염을 산과 염기로 분리시키는 기능을 갖는 전기투석 공정을 말한다. WSED는 전기적으로 물을 분리한다는 의미로서 Electrohydrolysis로 불리기도 한다. WSED의 기본원리는 bipolar membrane의 양쪽면에서 수소이온과 수산이온을 발생시켜 산 또는 염기용액으로 전달하고 bipolar membrane에 접하고 있는 양이온 또는 음이온 교환막에서는 각 용액의 전기적 중성을 유지하기 위해 대응하는 이온을 투과시키는 것이다. WSED는 염으로부터 산 염기제조 뿐만아니라 염의 형태로 생성되는 유기산, 아미노산 등 발효생성물의 회수 또는 acidification에 이용되고 있다.(Fig. 1)

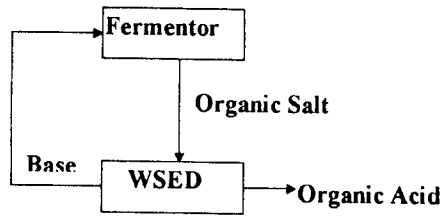


Fig. 1 Application of WSED in recovery of fermentation products

전기투석을 이용한 공정개발은 일반적으로 막의 형태, 최대전류밀도 측정에 의한 운전조건의 결정, 유효막면적과 전력소모량의 결정이 순차적으로 이루어진다. Fig. 2는 stack안에서 여러종류의 membrane에 대한 전기저항을 동시에 측정하여 비교하는 실험장치를 보여주고 있다.

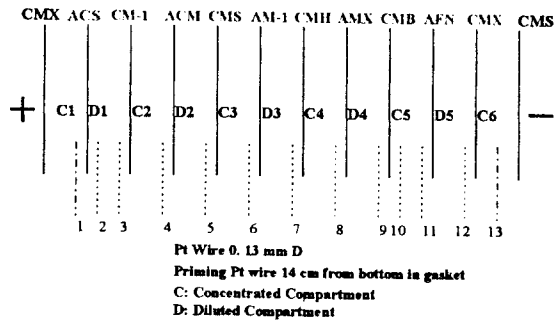


Fig. 2 Multi-membrane test stack configuration

최대전류밀도(Limiting current density)의 측정은 전기투석설비와 공급된 전력의 효율적인 이용을 위한 중요한 설계자료이다. Fig. 3은 전류와 전압간의 관계에서 나타난 최대전류밀도를 보여주고 있다. 즉 기울기가 변화하는 부분에서는 막표면의 이온이 거의 없어 물의 분해가 일어나기 시작하는 조건이다. 따라서 전기투석의 운전은 최대전류밀도 이하에서 이루어져야한다.

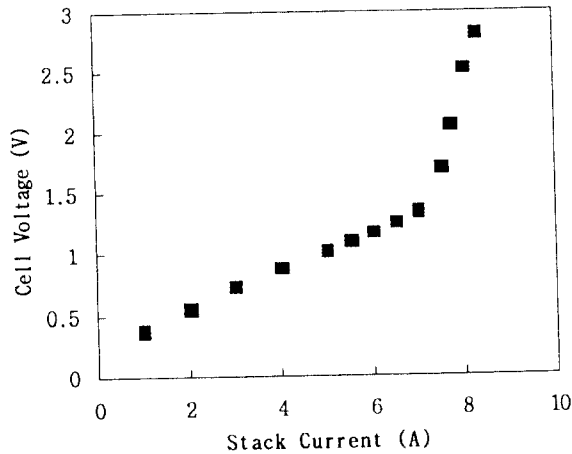


Fig. 3 최대전류밀도실험

최대전류밀도는 이온농도의 함수이며 저농도에서는 탈염용액의 농도에 비례한다. 결국 전기투석의 운전은 고농도에서는 막의 특성에 의해 결정되는 최대전류에서, 저농도에서는 최대전류밀도 곡선에 따라 실행된다. 즉 고농도에서는 정전류운전이 가능한 반면 저농도는 농도의 변화에 따른 전류의 연속적인 제어가 필요하다. 저농도에서 전류의 변화를 위해서 정전압 운전이 간편한 제어방법으로 이용될 수 있다. 전기투석은 single path에 원하는 탈염이 거의 불가능하기 때문에 연속공정을 위해서는 다단계(cascade)구성에 의한 설비가 필요하게 된다. 그러나 이 다단계 구성은 과도한 시설비로 중소규모의 설비에는 경제성이 낮을 뿐아니라 전류효율이 낮아 운전비용도 매우 높다. 이러한 단점을 보완하기 위해 재순환 회분식운전의 반복인 fill-and-draw 형태의 연속공정이 많이 이용된다. 이것은 stack에서는 정전류 또는 정전류-정전압의 회분식 운전이 반복되지만 전기투석이 중단없이 지속되는 것이다.

전기투석 공정은 이온성물질을 다루는 화학공업 또는 생물공업에서 화학물질의 추가없이 가능한 분리조작 또는 반응이라는 점에서 청정기술로서 인정받고 있다. 따라서 전기투석은 국제환경규격에 대비한 오염발생 공정의 대체기술로 크게 활용될수 있을 것이다.

2. 확산투석

확산투석은 전기투석과 같이 이온교환막을 이용한 공정이지만 농도차에 의해 분리되는 비교적 간단한 공정이다. 확산투석의 공업적 이용은 금속염과 혼합되어있는 산 또는 염기를 분리하는데 주된 목적이 있다. 즉 음이온 교환막에 의한 산의 회수와 양이온 교환막에 의한 염기의 회수가 그것이다. 확산투석의 기본원리는 이온교환막에서 산이나 염기가 그의 염과 비교하여 확산속도가 현저하게 높은 성질을 이용하는 것이다.

Table 2는 확산투석의 대표적인 이용을 보여주고 있다.

Table 2. Applications of Diffusion Dialysis

Waste acids from pickling of steel, stainless sheets	H ₂ SO ₄ , HCl, HCO ₃ , HF
Refining of waste acid from batteries	H ₂ SO ₄
Separation/recovery in metal refining processing	H ₂ SO ₄
Treatment of waste acid from Alumilite processing	H ₂ SO ₄ , HCl
Waste acid from etching of Al, Ti, etc	HCl
Waste acid from surface treatment in plating line	H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ , HF
Treatment of waste acid in deacidification in organic synthesis process, and others	H ₂ SO ₄ , HCl
Separation of base from waste base	NaOH

위의 여러가지 응용가운데 금속오염을 포함한 고농도 산폐액을 확산투석에 의해 처리하여 산을 회수하는 공정이 가장 활발하게 연구되고 있으며 외국에서는 이미 실용화되고 있다. Table 3은 염산용액에 포함된 여러가지 금속성분의 분리효율을 나타낸 실험 결과이다. 염산 이외에도 황산, 불산, 질산 등의 고농도 강산의 회수나 NaOH와 같은 강염기의 회수가 이 공정의 중요한 적용대상이다. 산회수를 위한 확산투석공정은 단위면적당 주입량, 산과 물의 주입비가 중요한 운전변수이며 단위면적당 주입량에 의해 대규모 설비의 계산이 가능하다. 회수효율은 운전변수외에도 원료산의 농도, 산의 종류, 포함되어있는 금속의 종류에 따라 달라진다.

Table 3. Separation factors between acid and salt

	Concentration of Acid	Concentration of metal salt	U _{acid}	U _{salt}	U _{acid} / U _{salt}
HCl-FeCl ₂	4.57N	0.26N	4.99	0.05	96.9
HCl-ZnCl ₂	4.57N	0.06N	4.99	0.50	9.9
HCl-CuCl ₂	4.57N	0.06N	4.99	0.43	11.7
HCl-NiCl ₂	4.57N	0.06N	4.99	0.05	100.9
HCl-CrCl ₃	4.57N	0.21N	4.99	0.11	43.4