

# 전류밀도와 전해질의 pH가 음이온교환막의 막 오염에 미치는 영향

최 제 환<sup>†</sup>

공주대학교 화학공학부

(2005년 7월 19일 접수, 2005년 9월 29일 채택)

## Effect of Current Density and pH of Electrolyte on Anion-Exchange Membrane Fouling

Jae-Hwan Choi<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kongju National University

**ABSTRACT** : Current density is an important operating parameter in the ion-exchange membrane process. We observed the effects of fouling of a Neosepta AMX anion-exchange membrane (Tokuyama Soda, Japan) in 0.02 M NaCl solution containing 100 mg/L sodium humate. Membrane fouling was analyzed by measuring the change in the electrical resistance in the under- and over-limiting current density regions. The experimental results found that membrane fouling was negligible at under-limiting current densities, but was increased significantly when an over-limiting current was supplied. After the fouling experiments, the current-voltage curves for the fouled membranes were measured. From the curves, we observed increased electric resistance and reduced limiting current density(LCD), caused by the accumulation of humic acid on the membrane surface. Furthermore, membrane fouling increased as the acidity of the electrolyte solution containing humic acid increased. This occurred because the fouling of an anion-exchange membrane is affected more by the physicochemical properties of the humic substance than by the surface charge of the humate.

**Key Words** : Ion-Exchange Membrane, Membrane Fouling, Humic Acid, Limiting Current Density, Current-Voltage Curve

**요약** : 이온교환막 공정의 중요한 운전인자인 전류밀도와 전해질의 pH가 막 오염에 미치는 영향을 연구하였다. 휴믹산 100 mg/L를 포함하고 있는 NaCl 용액에서 Neosepta AMX (Tokuyama Soda, Japan) 음이온교환막의 막 오염 현상을 관찰하였다. 한계전류밀도(LCD) 전·후 영역의 전류를 공급하면서 이온교환막의 전기저항 변화를 측정하여 막 오염 현상을 분석하였다. 실험결과 LCD 이하에서는 전류밀도의 변화가 막 오염에 큰 영향을 미치지 않았다. 그러나 LCD 이상의 전류밀도에서는 막 오염이 심각하게 진행되는 것으로 나타났다. 실험 후 휴믹산에 오염된 막에 대한 전류-전압 곡선에서도 LCD 이상에서 실험한 경우에 막 오염으로 전기저항이 증가하고 LCD가 감소한 것을 알 수 있었다. 또한 휴믹산이 포함된 전해질 용액의 pH를 산성 조건으로 조정하면 실험한 결과 pH가 감소할수록 막 오염이 증가하는 것으로 나타났다. 이 결과로부터 막 오염이 휴믹산의 표면 전하에 의한 것보다 물리화학적 성질에 더 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

**주제어** : 이온교환막, 막 오염, 휴믹산, 한계전류밀도, 전류-전압 곡선

### 1. 서 론

전기화학적 특성 및 내화학성이 향상된 이온교환막이 상용화되면서 이온교환막을 이용한 전기투석 공정은 기존의 식염 제조 뿐만 아니라 식품산업, 제약산업, 전자산업, 제철산업 등 다양한 분야에 적용되고 있다.<sup>1~3)</sup> 특히 최근 전기장하에서 물을 분해하여 수소이온과 수산화이온을 생성시키는 바이폴라막(bipolar membrane)이 개발되면서 이온교환막 공정의 적용분야는 점차 확대되고 있는 추세이다.<sup>4,5)</sup> 그러나 전기투석이 다양한 분야에서 효율적으로 활용될 수 있음에도 불구하고 이온교환막의 막 오염(membrane fouling) 현상은 전기투석 공정의 설계 및 운전에서 커다란 장애요인으로 작용하

고 있다.

막 오염은 콜로이드, 단백질 등의 유기물이나 불용성 염이 막 표면에 흡착되어 플럭스 감소, 전기저항 증가, 막의 선택성 감소 등을 야기해 전기투석 공정의 효율을 현저히 저하시키는 요인이다. 따라서 전기투석 공정의 성능을 향상시키기 위해 막 오염을 줄이기 위한 방법들이 다양하게 연구되었다.<sup>6~8)</sup> 막 오염에 관한 연구들은 막의 오염 과정을 규명하거나 막의 재질 또는 친수성, 소수성과 같이 막이나 오염물질의 물리화학적 성질이 막 오염에 영향을 미치는 영향을 밝히는 연구들이 많았다. 막 오염을 제거하기 위한 공정 운전에 대한 연구도 진행되었는데 대표적으로 이온교환막 기술을 대표하는 미국의 Ionics사에서 전기투석 장치를 운전할 때 전류의 방향을 주기적으로 바꾸어 줌으로써 막 오염을 줄일 수 있는 EDR (Electrodialysis Reversal) 공정을 개발하여 상용화한 예를 들 수 있다. 또한 이 등<sup>8)</sup>은 전기적인 펄스효과를 통하여 전기장에 변화를 가함으로써 막 오염 물질이 막 표면에

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: jhchoi@kongju.ac.kr  
Tel: 041-850-8643

Fax: 041-858-2575

흡착되는 속도를 제어하는 연구를 수행하기도 하였다.

전류밀도(current density)는 전기투석 공정의 운전에서 가장 중요한 운전 변수 중의 하나이다. 이러한 전류밀도는 한계전류밀도(LCD, limiting current density)를 경계로 LCD 전·후의 특징적인 전류밀도 영역을 갖는다. 전류밀도는 이온교환막 공정을 설계하는데 있어서 필요한 막의 소요량을 결정하거나 운전비용을 산출하는데 가장 중요한 인자로 작용한다. 실제로 김 등<sup>9)</sup>은 전기투석 공정을 이용한 탈염을 효율적으로 수행하기 위하여 전류밀도를 다단계 방식으로 운전하는 방법을 시도하기도 하였다.

이처럼 전류밀도가 전기투석의 운전에서 중요한 인자임에도 불구하고 전류밀도에 따른 막 오염의 영향에 대한 체계적인 연구는 미흡한 실정이었다. 따라서 본 연구에서는 전류밀도의 변화에 따른 막 오염의 영향을 연구하여 막 오염을 최소화할 수 있는 운전 전류밀도의 조건을 제시하고자 하였다. 막 오염 물질로 휴믹산(humic acid)를 사용하여 한계전류밀도 전·후의 영역에서 막 오염 실험을 수행하면서 막의 전기저항 및 전류-전압곡선의 변화 등을 통하여 전류밀도에 따른 막 오염 현상을 조사하였다. 또한 전해질 용액의 pH를 변화시킨 후 전류밀도에 따른 전기저항의 변화를 측정하여 전해질의 pH가 막 오염에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험 장치

Fig. 1과 같은 2실 구조의 전기화학 셀을 이용하여 막 오염 실험을 실시하였다. 한쪽 셀의 크기는 가로, 세로, 높이가  $6 \times 7 \times 9 \text{ cm}^3$  이었고 여기에 200 mL의 NaCl 용액을 채워 실험하였다. 셀의 중앙에 있는 지름 15 mm의 구멍에 이온교환막을 끼우고 전해질이 새지 않도록 O-ring으로 결합하여 전체 셀을 구성하였다. 실험에 사용된 이온교환막은 Neosepta<sup>®</sup> AMX막(Tokuyama Soda, Japan)으로 4급 암모늄기가 작용기로 고정되어 있는 음이온교환막이었다.

전기화학 셀의 전극은 가로와 세로가  $5.5 \times 6 \text{ cm}^2$ 인 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. Ag/AgCl 전극은 전극반응의 결과로 발생된 물질이 전해질 용액의 조성 변화에 영향을 미치지 않기 때문에 막 오염 실험에서도 반응 시간에 따른 전해질 용액의 변화를 배제할 수 있다. 전류 공급은 Potentiostat/Galvanostat (PGSTAT 30, AutoLab)을 사용함으로써 미세한 전류영역에서도 정확한 전류와 전압의 측정이 가능하도록 하였다. 또한 전류가 공급되는 동안 막 오염에 의한 전기저항의 변화를 측정하기 위하여 막 표면에서 1 mm 정도 떨어진 위치에 Luggin 모세관을 설치하고 Ag/AgCl 기준전극을 꽂아 막 사이에서의 전위차를 측정하였다. 모든 실험은 일정한 교반속도를 유지하면서 수행하였다.

### 2.2. 실험 방법

휴믹산은 토양 및 자연 수계에 일반적으로 존재하는 물질로 막 오염 연구에 많이 사용된다. 본 실험에서도 막 오염

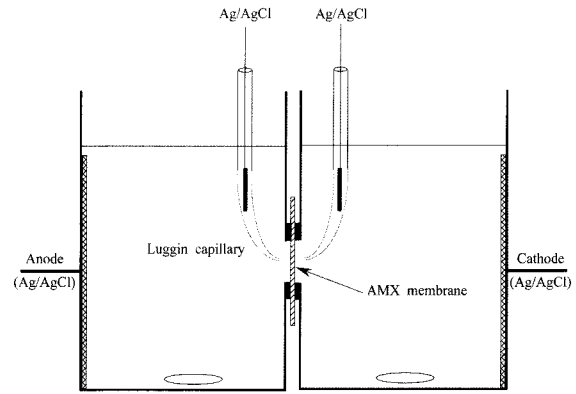


Fig. 1. Schematic diagram of 2-compartment electrolytic cell used in this study.

물질로 휴믹산을 선정하여 전류밀도에 따른 영향을 연구하였다. NaCl 0.02 mol/L 용액에 Sodium humate(Aldrich, USA)가 100 mg/L가 되도록 혼합하여 실험에 사용하였다. 전류밀도에 따른 막 오염의 영향을 살펴보기 위하여 우선 전해질 용액에 대한 전류-전압(I-V) 곡선을 측정하였다. Potentiostat/Galvanostat를 통해  $10^{-5} \text{ A/s}$ 의 Scan rate로 전류를 15 mA까지 증가시키면서 전압을 측정하였다.

전류밀도에 따른 막 오염 현상을 측정하기 위하여 3.0, 5.0, 7.0  $\text{mA/cm}^2$ 의 전류밀도로 각각 2시간 동안 전류를 공급하면서 막 사이의 전위차를 측정하였다. 전위차는 Luggin 모세관의 Ag/AgCl 전극을 통해 Potentiostat/Galvanostat가 연결된 컴퓨터에 의해 10초 간격으로 자동 측정하였다. 실험이 끝난 후 오염된 막의 특성 변화를 확인하기 위하여 전해질 용액을 새로 교환한 후 전류-전압 곡선을 측정하였다. 또한 휴믹산이 포함된 전해질 용액의 pH에 따른 영향을 살펴보기 위하여 HCl 용액으로 전해질 용액의 pH를 5.5, 4.0으로 조정 후 앞의 실험을 반복하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 이온교환막의 전류-전압 곡선

휴믹산이 포함되지 않은 순수한 0.02 M NaCl 용액에 대한 전류-전압 곡선과 100 mg/L의 Sodium humate가 포함된 전해질 용액에서 측정된 전류-전압 곡선을 Fig. 2에 나타내었다.

두 경우 모두 전류에 비례하여 전압이 증가하다가  $6 \text{ mA/cm}^2$ 에서부터 Noise가 점차 증가하고 있다. 일반적으로 교반이 없는 상태에서 측정된 전류-전압 곡선은 세 개의 영역으로 구분되는 S자 형을 나타낸다. 이는 막 표면에 일정한 두께로 존재하는 확산경계층에서의 농도분극현상으로 설명할 수 있다. 즉, 낮은 전류밀도 영역(제 1영역)에서는 확산경계층 내에서 농도분극이 심하지 않아 전류와 전압이 비례하는 관계를 나타낸다. 계속해서 전류밀도를 증가시키면 농도분극이 심화되어 막 표면에서 전해질의 농도가 크게 감소하게 되고 그 결과 전압이 급속히 증가하는 한계전류밀도 영역(제 2영역)이 나타난다. 그 이후 계속해서 전류밀도를 증가시키면

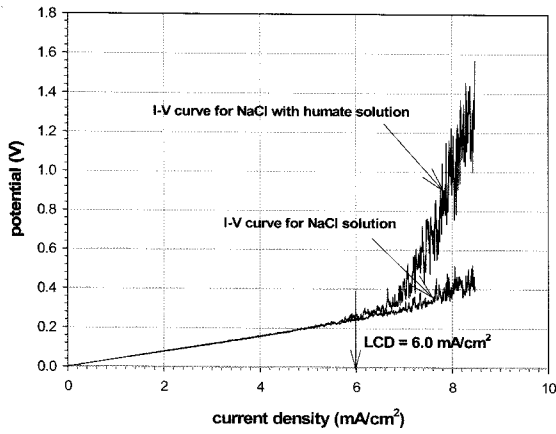


Fig. 2. Current-voltage curves for Neosepta AMX anion-exchange membrane in 0.02 M NaCl solution and in 0.02 M NaCl containing 100 mg/L sodium humate.

막 표면에서 강한 전기장에 의한 물분해(water dissociation) 및 대류현상(electroconvection)이 일어나 다시 전류와 전압이 비례하여 증가(제 3영역)하게 되어 전체적으로 이온교환막에 대한 전류-전압 곡선은 S자 형을 나타낸다.<sup>3)</sup> 그러나 본 실험에서와 같이 교반을 실시하면서 측정된 결과 제 2영역의 구분이 명확히 나타나지 않아 S자 형태를 나타내지 않고 있다. 이러한 결과는 교반으로 인해 확산계층이 일정한 두께를 유지하지 못하기 때문인 것으로 해석된다. 교반이 없는 경우의 전류-전압 곡선에서 제 3영역의 특징 중의 하나는 전류가 증가하면서 Noise가 나타난다는 것인데 이는 교반이 있는 경우에도 동일하게 나타나고 있다. 이러한 전류-전압 관계의 특징을 통해 실험에 사용된 전해질에 대한 AMX 막의 한계전류밀도는 Noise가 나타나기 시작하는 지점인 6 mA/cm<sup>2</sup> 정도임을 알 수 있다. 또한 LCD 이후 휴믹산이 포함된 전해질에서 전류밀도가 증가함에 따라 전압과 Noise가 크게 증가하고 있다. 이러한 원인은 휴믹산이 음이온교환막 표면에 흡착되어 막 표면을 오염시킨 결과로 해석된다. Rubinstein 등<sup>10)</sup>의 연구에 의하면 이온교환막에서 LCD 이상의 전류가 흐르는 것은 미세한 관점에서 이온교환막 표면이 불균질하기 때문인 것으로 설명하고 있다. 즉, 불균질한 막 표면에서 강한 전기장으로 전기대류현상(electroconvection)이 발생하여 농도분극 현상이 붕괴되고 그 결과 LCD 이상의 전류가 흐르게 된다. 전기대류현상을 일으키는데 필요한 전기장의 세기는 막 표면의 불균질 정도가 커짐에 따라 증가하게 된다. 따라서 분자량이 큰 휴믹산이 막 표면에 흡착됨으로써 막 표면의 불균질도가 증가하게 되어 휴믹산이 포함된 전해질에서 LCD 이후의 전압 및 Noise가 크게 증가하는 것으로 판단된다.

3.2. 전류밀도의 변화에 따른 막 오염의 영향

전류-전압 곡선(Fig. 2)을 통해 휴믹산을 포함하고 있는 0.02 M NaCl 용액에 대한 AMX 막의 LCD 값은 약 6.0 mA/cm<sup>2</sup>임을 알 수 있었다. LCD 전·후의 영역에서 막 오염의 영향

을 고찰하기 위하여 LCD 이전(3.0 mA/cm<sup>2</sup>), LCD 근처(5.0 mA/cm<sup>2</sup>), 그리고 LCD 이후(7.0 mA/cm<sup>2</sup>) 등 세 영역의 전류밀도에서 막 오염 실험을 실시하였다. 휴믹산이 포함(100 mg/L)된 전해질 용액에서 2시간 동안 일정한 전류밀도를 공급하면서 막 사이의 전기저항을 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

시간이 경과하면서 오염물질이 막 표면에 흡착되어 전기저항이 증가하는 경향을 보이지만 공급된 전류밀도에 따라 그 경향이 큰 차이를 나타내고 있다. 한계전류밀도의 50%인 3.0 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서는 2시간 동안 전기저항의 증가가 거의 나타나지 않았지만 5.0 mA/cm<sup>2</sup>에서는 전기저항이 약간 증가한 것을 볼 수 있다. 그러나 한계전류밀도 이상인 7.0 mA/cm<sup>2</sup>에서 실험한 결과 막 오염으로 인해 전기저항이 기하급수적으로 증가하여 2시간 후 LCD 이전의 전류밀도에서보다 전기저항이 약 10배 정도 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 3에서 3.0, 5.0 mA/cm<sup>2</sup>에서의 전기저항(왼쪽)과 7.0 mA/cm<sup>2</sup>에서의 전기저항(오른쪽)을 나타내는 y축의 범위가 10배 차이를 나타내고 있는 점을 고려하면 한계전류밀도 이상에서 막 오염이 매우 심각하게 진행됨을 알 수 있었다.

2시간 동안의 막 오염 실험 후 오염된 막의 특성변화를 파악하기 위하여 휴믹산이 포함된 전해질 용액에서 앞에서 수행한 전류-전압 곡선을 동일한 방법으로 다시 측정하였다. Fig. 4에서 보여주고 있는 것처럼 LCD 이전의 전류밀도인 3.0, 5.0 mA/cm<sup>2</sup>에서 실험한 후 측정된 전류-전압 곡선은 오염되지 않은 막에서의 전류-전압곡선(Fig. 2)과 거의 일치하는 경향을 보여 막 오염이 경미하게 진행되었음을 알 수 있었다. 반면 7.0 mA/cm<sup>2</sup>에서 실험한 후 오염된 막에 대해 측정된 전류-전압 곡선의 경우에는 오염되지 않은 막에 비해 전기저항이 크게 증가하는 것을 볼 수 있다.

이온교환막이 거대 분자의 흡착에 의해 오염될 경우 막 표면에서 전해질이 통과할 수 있는 실질적인 면적은 감소하게 된다. 따라서 막이 오염될 경우 LCD 값은 감소하는 경향을 나타낸다. 본 실험에서도 오염되지 않은 막에서의 LCD는 약 6.0 mA/cm<sup>2</sup>였지만 7.0 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 실험한 막의 경우 LCD가 5.6 mA/cm<sup>2</sup>로 감소하여 막 오염이 상당히 진행되었음을 알 수 있었다.

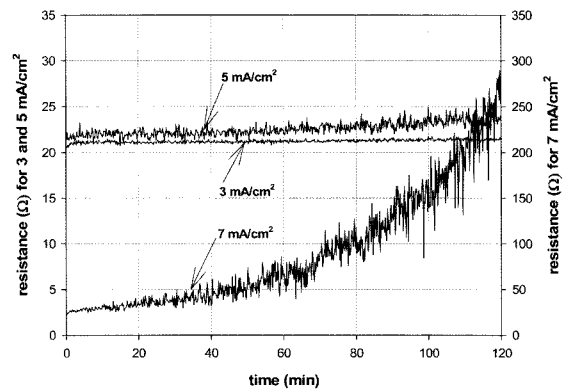


Fig. 3. Changes in electric resistance of membrane at different current densities.

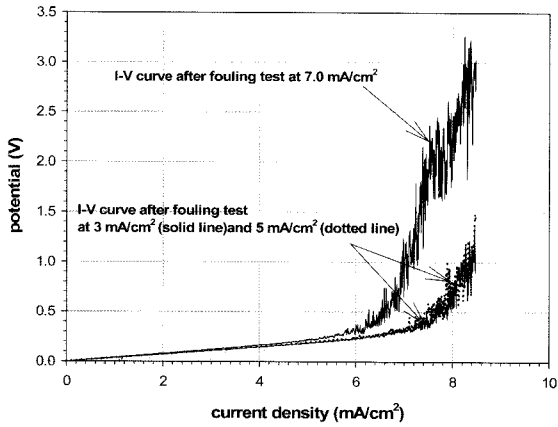


Fig. 4. Current-voltage curves for the fouled membranes after fouling experiments at different current densities.

3.3. 전해질 용액의 pH에 따른 막 오염의 영향

휴믹산의 화학적 구조는 명확히 밝혀지진 않았지만 분자 내에 카르복실기(-COOH), 페놀기, 알콜기(-OH) 등의 작용기가 다량 존재하는 것으로 알려져 있다. 이들 작용기의 영향으로 휴믹산은 용액의 pH에 따라 특성이 달라진다. 따라서 본 연구에서는 휴믹산이 포함된 NaCl 용액의 pH를 변화시킨 후 막 오염의 영향을 연구하였다. Sodium humate 100 mg/L를 포함하고 있는 0.02 M NaCl 용액의 pH는 9.15로 나타났다. 이 용액에 HCl을 첨가하여 pH를 5.5와 4.0으로 조절한 전해질 용액을 제조하여 앞에서와 동일한 방법으로 막 오염 실험을 실시하였다.

Fig. 5는 서로 다른 pH의 전해질 용액에서 전류밀도를 5 mA/cm<sup>2</sup>로 일정하게 공급하면서 측정한 막의 전기저항 결과를 보여주고 있다. 전해질의 pH가 5.5일 때 저항이 다소 높게 나타났지만 모든 경우에서 전해질의 pH에 큰 영향을 받지 않고 비슷한 경향을 보이고 있다. 여기에서 보여주고 있지는 않지만 3.0 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 실험한 경우에도 모든 pH에서 전기저항의 변화는 크게 나타나지 않았다. 이로부터 LCD 이내의 범위에서는 전해질 용액의 pH가 막 오염에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

반면 LCD 이상의 전류밀도인 7.0 mA/cm<sup>2</sup>에서 운전했을 때의 전기저항은 전해질의 pH에 따라 다른 경향을 나타내었다. 처음 pH 조절을 하지 않은 전해질 용액(pH 9.15)에서 휴믹산을 구성하는 카르복실기는 이온 형태(-COO-)로 존재하게 되어 휴믹산은 음전하의 콜로이드로 간주할 수 있다. 하지만 산성 조건으로 조절된 전해질에서 카르복실기는 용액 중 수소이온과의 평형관계에 의해 이온화되지 않은 형태(-COOH)로 존재하게 된다. 따라서 산성조건에서 휴믹산 분자의 표면 전하는 감소하게 된다. 일반적으로 오염물질의 표면 음전하가 클수록 음이온교환막에 존재하는 양이온 작용기와 결합력으로 막 오염이 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 전해질 용액을 산성조건으로 조절하였을 때 휴믹산의 표면전하가 감소함에도 불구하고 막의 전기저항은 증가하였다. 이는 휴믹산에 의한 막 오염이 표면전하에 대한 영향보다는 오히려 친수성이나 소

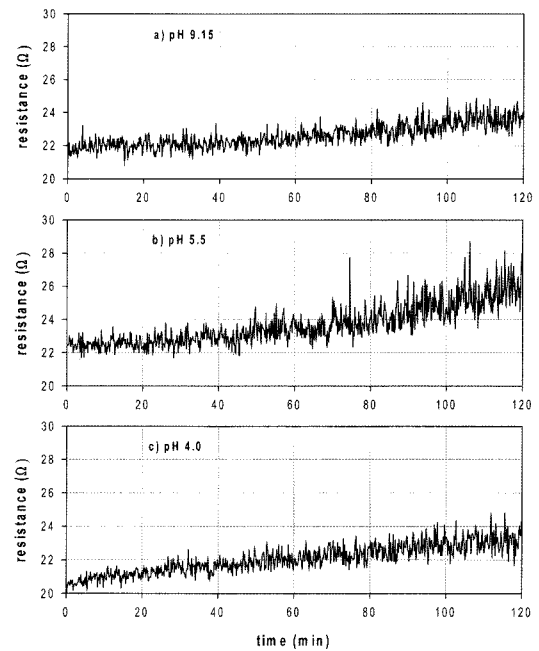


Fig. 5. Changes in electric resistance of membrane at different solution pH (at current density of 5 mA/cm<sup>2</sup>).

수성 등과 같은 휴믹산의 물리화학적 성질에 더 큰 영향을 받는다는 것을 의미한다. Schoeman 등<sup>11)</sup>에 의하면 휴믹산과 같은 거대 분자량의 오염물질은 막의 내부로 침투하여 막을 오염시키기 보다는 막 표면에 침착되어 오염을 일으키는 것으로 알려져 있다. 또한 이<sup>7)</sup> 등의 연구에 의하면 휴믹산에 의한 막 오염은 휴믹산의 소수성 부분이 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 산성 조건에서 전기저항이 증가한 것은 휴믹산의 소수성 분율이 증가하면서 막 오염을 심화시켰기 때문인 것으로 사료된다.

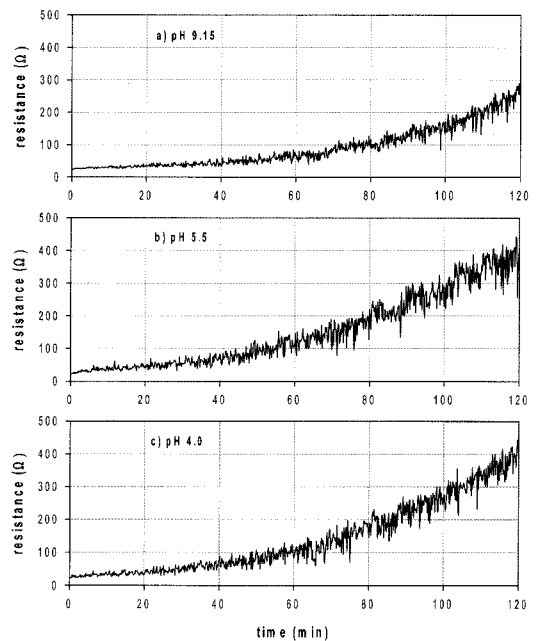


Fig. 6. Changes in electric resistance of membrane at different solution pH (at current density of 7 mA/cm<sup>2</sup>).

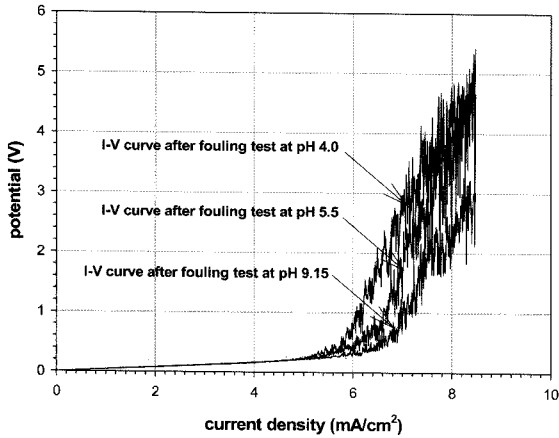


Fig. 7. Current-voltage curves for the fouled membranes after fouling experiments at different solution pH at current density of 7 mA/cm<sup>2</sup>.

한편 각각의 pH에서 실험한 후 오염된 막에 대해서 전류-전압 곡선을 측정하여 막 오염의 영향을 분석하였다. 전류밀도 7.0 mA/cm<sup>2</sup>에서 실험한 막에 대한 전류-전압 곡선의 측정 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 모든 경우에서 막 오염으로 인해 저항이 증가했고 전해질 용액의 pH가 감소할수록 막 오염이 더욱 심화되었음을 알 수 있다. 즉 전해질 용액의 pH가 낮아질수록 휴믹산이 음이온교환막에 잘 흡착되어 막 오염이 빠르게 일어난 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

Sodium humate 100 mg/L를 포함하고 있는 0.02 M NaCl 용액에서 전류밀도가 막 오염에 미치는 영향을 연구하였다. 한계전류밀도 전·후 영역의 전류를 공급하면서 Neosepta AMX 음이온교환막에 대한 막 오염 현상을 관찰하였다. 실험 결과 LCD 이하에서는 전류밀도가 막 오염에 큰 영향을 미치지 않았지만 LCD 이상에서는 막 오염이 심각하게 나타나는 것으로 나타났다. 실험 후 오염된 막에 대해서 전류-전압 곡선을 측정한 결과에서도 막 오염으로 인해 전기저항이 증가하고 LCD가 감소한 것을 관찰할 수 있었다. 또한 전해질 용액의 pH를 5.5, 4.0으로 조정하면 실험한 결과 pH가 감소할수록 막 오염이 증가하였다. 이는 휴믹산에 의한 막 오염이 표면전하에 의한 영향보다도 오히려 휴믹산의 물리화학적 성질에 더 큰 영향을 받는다는 것을 의미하고 있다.

전기투석 공정에서 전류밀도는 공정의 경제성과 안정성을 결정짓는 중요한 인자이다. 공정을 경제적으로 설계하기 위해서는 높은 전류밀도에서 운전하는 것이 바람직하다. 그러나 공정을 안전하게 운전하기 위하여 일반적으로 LCD의 50-80%의 범위로 운전한다. 본 연구를 통해 공정의 안정성뿐만 아니라 막 오염을 제어하는 측면에서도 전기투석 공정의 전류밀도 결정은 중요한 인자임을 확인할 수 있었다.

#### 사 사

본 연구는 산업자원부 지정 공주대학교 자원재활용 신소재연구센터(RRC/NMR)의 연구비와 공주대학교 자체학술연구비 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 진심으로 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. Lindstrand V., Jonsson A., and Sundstrom G., "Organic fouling of electrodialysis membrane with and without applied voltage," *Desalination*, **128**, 91~102(2000).
7. Lee, H. J., Choi, J. H., Cho, J. W., and Moon, S. H., "Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodialysis," *J. Membr. Sci.*, **203**, 115~126(2002).
8. Lee, H. J., Moon, S. H., and Tsai, S. P., "Effects of pulsed electric fields on membrane fouling in electrodialysis of NaCl solution containing humate," *Sep. Purif. Tech.*, **27**(2), 89~95(2002).
9. 김시환, 박성국, 전희동, "다단계식 전기투석 운전에 의한 효율적 탈염," 대한환경공학회지, **18**(10), 1161~1169 (1996).
10. Rubinstein, I., Staude, E., and Kedem, O., Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane, *Desalination*, **69**, 101~114(1988).
11. Schoeman, J. J. and Thompson, M. A., "Electrodialysis," Water treatment membrane processes, Mallevalle, J., Odendaal, P.E., and Wiesner, M.R. (Eds.), McGraw-Hill (1996).