

전기투석법에서의 구리 및 황산의 이동에 관한 연구

최 윤·홍지형·이승무

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1988년 4월 7일 접수, 1988년 7월 9일 채택)

A Study of Transfer of Copper and Sulfuric Acid in Electrodialysis

Yoon Choi, Ji Hyung Hong and Seung Moo Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received 7 April 1988; accepted 9 July 1988)

요 약

구리이온의 flux에 대한 실험식을 만들어 전류밀도, 도입유속에 따른 구리이온 제거효율을 계산하여 실험값과 비교하였다.

구리이온의 flux에 대한 식은 feed 중 구리이온 농도에 비례하였고 황산과 대류영향을 제외한 경우 구리이온 flux는 전류밀도에 선형적으로 비례하였다.

연속식 실험에서 구리이온 및 황산의 제거효율은 도입유속 2.3 ml/min, 전류밀도 285.7 A/m²에서 구리이온은 65% 이상, 황산은 70% 이상이었다.

황산에 대한 전류효율은 도입유속이 클수록 전류가 낮을수록 높게 나타났으며 실험범위 3.1~15.0 ml/min, 0.3A~1.2A 중에서 유속 15.0 ml/min, 전류 0.3A에서 황산의 전류효율은 75.4%로 가장 높게 나타났다.

Abstract—An experimental formula is proposed and the calculated ion removal efficiencies have been compared with experimentally measured ones with variation of current density and input flow rate.

The copper ion flux has been found to be proportional to the copper ion concentration in feed. The copper ion flux without diffusion and convection has been found to be linearly proportional to the current density.

When the input flow rate was 2.3 ml/min and the current density was 285.7 A/m² in the continuous system, the removal efficiencies of copper ion and sulfuric acid were 65% and 70% respectively.

Current efficiency of sulfuric acid showed the highest value in the flow rate of 15.0 ml/min and the current of 0.3A, in the experimental range of 3.1-15.0 ml/min for the flow rate and of 0.3-1.2A for the current.

1. 서 론

전기투석법[1, 2]은 장치가 간단하고 연속공정이 용이하고 상온에서 조작할 수 있다는 막분리 공정의 공통적인 장점이외에도 음이온 및 양이온 교환막에 의하여

이온화된 화학종만을 제거하기 때문에 이온화된 화학종과 이온화 되지 않은 화학종을 분리[3-5]하는데 특히 적당하다. 그리고 넓은 pH 범위에서 그리고 고온(43°C 이상)에서도 조작할 수 있기 때문에 냉각이나 pH 조절없이 사용할 수 있다.

그러나 종래의 전기투석장치는 시간이 경과함에 따라 전극 및 막표면에서 농도분극현상[6, 7]에 의한 저항이 커져 에너지소모가 커지는 단점이 있기 때문에 최근에 들어와 이에 대한 보완책으로 전극교대용 전기투석장치 (Electrodialysis Reversal) 가 개발되었다.

전기투석법을 이용한 산 및 중금속회수에 대한 연구는 국내외적으로 활발히 시도되고 있으며 본 연구에서는 환경보전과 자원경제측면[8, 9]에서 폐수를 처리하는 것 뿐만 아니라 가치있는 물질을 회수하는데 있어서 이온의 이동을 고찰할 목적으로 폐수속에 존재하는 구리 및 황산을 이용하였다.

회분 및 연속실험을 통하여 얻은 실험적 결과와 이론식을 비교 검토하여 공정의 동특성을 규명하고자 하였고 각각의 변수에 따른 공정의 최적조건을 고찰하여 이온회수에 대한 장치설계에 이용하고자 하였다.

2. 이론적 배경

전기투석법은 용액중에 존재하는 이온중 양이온은 양이온교환막을 통과하나 음이온교환막에 대해서는 배제되고 반대로 음이온은 음이온교환막을 통과하고 양이온교환막에 대해서는 배제되는 이온의 선택적 이동에 그 기반을 두고 있다.

Fig. 1과 같이 막의 선택성[10]을 이용하여 황산구리와 황산을 포함하는 Desalting Chamber에서는 수소이온과 구리이온이 양이온교환막(Selemion CMV, Asahi Glass Co.)을 통과하여 음극액인 황산나트륨 용액에서 수소가 발생하고 구리이온은 축전지전극, 안료, 살균제, 살충제의 원료가 되는 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [11]로

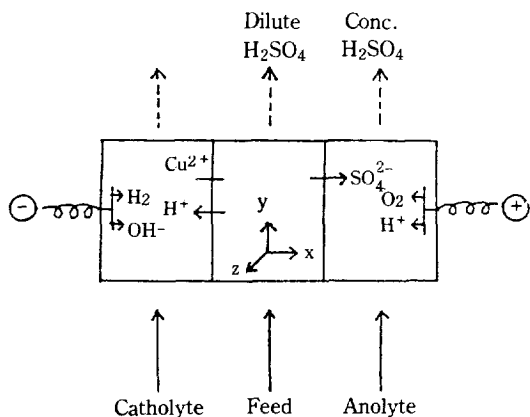


Fig. 1. Principle of the proposed electro-dialytic process.

침전한다.

황산이온은 수소이온 전달수가 아주 작은 새로이 개발된 음이온교환막(Selemion AMV, Asahi Glass Co.)을 통과하여 양극에서 수소이온을 받아 황산이 농축된다.

2-1. 회분식 실험

본 연구에서 실험식을 구하기 위한 수학적 가정은 다음과 같다.

1. 등온과정 ($30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$)

2. 완전혼합

Fig. 1에서 x축 방향으로 막의 물질전달을 고려한다.

이상용액에 적용되는 이온 flux에 대한 식 Nernst-Planck Eqn.은 다음과 같다[12-14].

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - Z_i U_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (1)$$

Desalting Chamber에서의 구리이온의 농도는 음극액에서의 구리이온 농도보다 월등히 높기 때문에 확산에 의한 flux 항을 다음과 같이 나타내었다.

$$-D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} \approx \frac{D_i}{\delta} C_i \quad (2)$$

전류밀도 I는 이온교환막에서의 전위구배가 이온교환막의 Specific Conductivity에 비례한다[15].

$$\bar{k} = \frac{I}{-\left(\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}\right)} \quad (3)$$

식(2), 식(3)을 식(1)에 대입하면

$$J_i(x) = \left(\frac{D_i}{\delta} + v(x)\right) C_i + \frac{Z_i U_i}{\bar{k}} I C_i \quad (4)$$

이온교환막, 온도, 용액이 일정한 경우 $\frac{D_i}{\delta}$ 가 일정하고 일정한 Stirring 조건하에서는 $v(x)$ 가 일정하므로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{D_i}{\delta} + v(x) = k_2 \quad (5)$$

이온의 이동도, 막의 Specific Conductivity가 전류밀도 I의 함수가 될 수 있다는 가능성에 의해

$$\frac{Z_i U_i}{\bar{k}} I = k_1 I^\theta \quad (6)$$

그러므로 식(4), (5), (6)으로부터 다음과 같은 실험식 모델을 설정하였다.

$$J_i(x) = (k_1 I^\theta + k_2) C_i \quad (7)$$

2-2. 연속식 실험

Desalting Chamber의 구리이온에 대한 물질수지를 취하면 다음과 같다.

$$QC_{in} - QC_{out} - \left(-V \frac{dC_{out}}{dt} \right) = 0 \quad (8)$$

가정 (2)와 식 (7)로부터 Desalting Chamber 내에서의 구리이온 flux는 다음과 같이 표시된다.

$$J_t(x) = \frac{V}{A} \left(-\frac{dC_{out}}{dt} \right) = (k_1 I^\theta + k_2) C_{out} \quad (9)$$

식 (9)를 식 (8)에 대입하면

$$C_{in} - C_{out} = \left(\frac{A}{Q} \right) (k_1 I^\theta + k_2) C_{out} \quad (10)$$

윗식으로부터 구리이온 제거효율 ($\eta_{cu^{2+}}$)은 다음과 같이 표현된다.

$$\eta_{cu^{2+}} = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} = \frac{\left(\frac{A}{Q} \right) (k_1 I^\theta + k_2)}{1 + \left(\frac{A}{Q} \right) (k_1 I^\theta + k_2)} \quad (11)$$

전기투석법에서 쓰여진 전기량에 대해 Feed 농도변화를 고려한 효율로서 전류효율[1]이 있는데 다음과 같이 정의된다.

$$\eta_c = \frac{Q_{in} F (C_{in} - C_{out})}{Nm i} \quad (12)$$

3. 실험

3-1. 실험장치

본 연구에 사용된 회분식 실험장치와 연속식 실험장치는 Fig. 2, 3에 각각 나타내었다.

막간격을 더우기 위해 가운데를 파낸 3cm 두께의 아크릴수지판을 이용하였고, 이온교환막은 가운데를 6cm×7cm로 도려낸 1mm 두께의 Rubber Gasket 사이에 실리콘 고무로 접착시켰다. 아크릴판과 이온교환막을 포함하는 Rubber Gasket을 Stainless Steel Bolt로 조여 높이 20cm×폭 14cm×두께 9.5cm의 전기투석조를 만들었다.

전기투석조의 Desalting Chamber는 체적이 250 ml가 되도록 설계 제작하였고 Feed는 전기투석조 하부로 들어와 전기투석조 상부로 Over Flow되어 나가기도록 하였고 전기투석조 내에 Agitator를 달아 막과 전극에서의 경막저항을 감소시켜줌과 동시에 완전혼합이 되도록 하였다. 사용된 극판의 크기는 5cm×6cm×1mm로 하였고 0.2 N H₂SO₄를 포함하는 양극에서는 산화가 일어나 양전극부식이 일어나는 것을 고

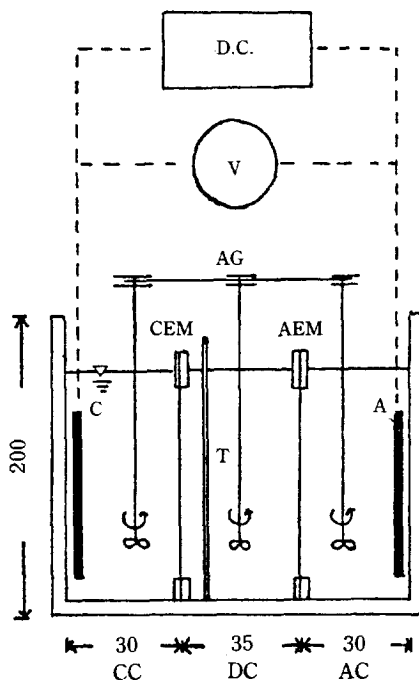


Fig. 2. Batch experimental apparatus for electrodialysis.

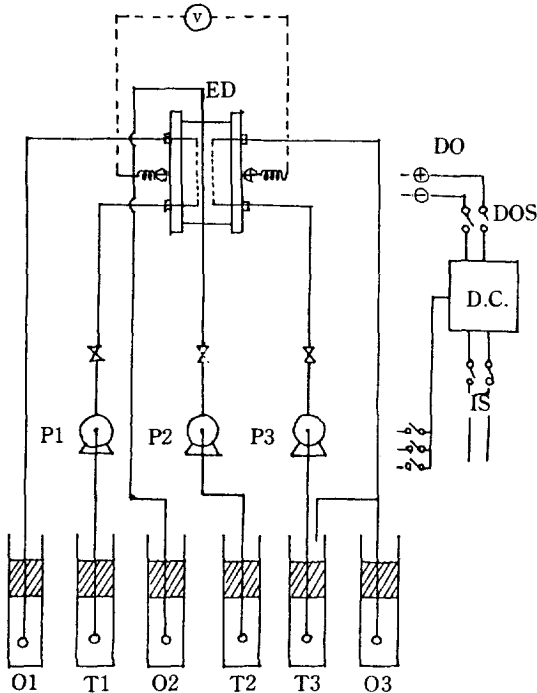
- AG : Agitator
- A : Anode
- AEM : Anion Exchange Membrane
- AC : Anode Compartment
- C : Cathode
- CEM : Cation Exchange Membrane
- CC : Cathode Compartment
- DC : Desalting Compartment
- T : Thermometer

려하여 산화되어 PbO₂로 안정화되는 Pb를 사용하였다. 음전극은 Type 316의 Stainless Steel을 사용하였다.

막주위의 전위분포를 측정하기 위해 Reference 전극인 Caromel 전극 (Fisher Scientific Company Cat. No. 13-639-51)을 Digital Volt Meter (Fluke 8020B)와 연결하여 사용하였다. 연속식 실험에서의 실험조건은 Table 1과 같다.

3-2. 실험방법

Feed중 산의 농도는 0.2 N로 고정시키고 구리이온의 농도는 30~300 mg/l 사이의 여러 농도에서 실험하였다. 전기투석조를 항온조에 담그어 전기투석조내 온도를 30°C±1°C로 유지시켰으며 전기투석법에 의한 구리이온의 제거속도식을 구하기 위하여 회분식 실험을



T1: Catholyte tank
T2: Feed tank
T3: Anolyte tank
P1, P2, P3: Pump
O1: Catholyte outlet tank
O2: Feed outlet tank
ED: Electrodialyzer
DOS: D.C. output switch
IS: Input switch
DO: D.C. output
O3: Anolyte outlet tank

Fig. 3. Schematic flow diagram of experimental apparatus for electrodialysis.

Table 1. Geometry and operating conditions of experimental apparatus.

1. Geometrical dimension of experimental apparatus	
a. Reactor	
Height	: 20 cm
Width	: 14 cm
Thickness	: 9.5 cm
b. Electrode	
Height	: 6 cm
Width	: 5 cm
Thickness	: 1 mm
c. Distance between membranes: 3.5 cm	
2. Operating conditions	
Acidity	: 0.2N
Conc. of feed	: 31.3-252.3 mg/l
Temp.	: 30°C ± 1°C
Current density	: 71.41-258.71 A/m ²
Flow rate of feed	: 2.3-15 ml/min
Desalting chamber Vol.	: 250 ml

Table 2. Physical properties of ion-exchange membranes.

	Anion-exchange membrane	Cation-exchange membrane
Commercial name	Selemon AMV	Selemon CMV
Thickness, cm	1.3×10^{-2}	1.3×10^{-2}
Ion-exchange capacity equiv./g-dry-membrane	7.7×10^{-4}	2.0×10^{-3}
Transport number	> 0.9 for Cl ⁻	> 0.91 for H ⁺
Weight of dry membrane, g/cm ² -membrane	1.3×10^{-2}	1.4×10^{-2}

하였다.

회분식 실험에서 시료채취는 Desalting Chamber 농도 영향을 고려하여 1ml용 Pipet으로 1ml 채취하여 증류수로 희석하여 Atomic Absorption Flame Emission Spectrophotometer(AA-845, Nippon Jarrel-Ash)로 정량분석하였다. 전극은 서로 마주보고 있지 않은 뒷면은 전류가 흐르지 않게 Urethane Vanish로 코팅하였고 전류밀도는 71.4 A/m²~285.7 A/m²의 범위에서 변화시켜 주었다.

연속식 실험에서는 유량, 전류밀도, 구리이온의 농도를 각각 하나씩 변화시켜가면서 실험하였고 정상상태는 120~150분 사이에서 도달하였다.

본 실험에서 사용된 이온교환막은 일본 Asahi Glass Co.의 Selemon AMV, CMV로서 제조회사에 의해 제시된 막 특성치는 Table 2와 같다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 회분식 실험에서의 구리아온 Flux

Desalting Chamber에서 황산용액 중의 구리아온 Flux를 구하기 위해 회분식 실험을 행하였다.

Fig. 4는 시간에 따른 구리아온 농도감소를 볼 수 있고 동시에 Desalting Chamber에서는 0.01 N-0.2 N 농도범위로 Anode Chamber에서는 0.19 N-0.4 N 농도범위로 황산의 농도가 나타났다. 황산의 농도변화는 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 6은 전류가 흐르지 않을 때 구리아온 농도변화에 따른 구리아온 Flux 변화를 나타낸 것으로 이때 이온 Flux가 생기는 것은 확산과 대류영향이라 할 수 있다. 이 직선의 기울기가 모델식의 k_2 값 1.44×10^{-6}

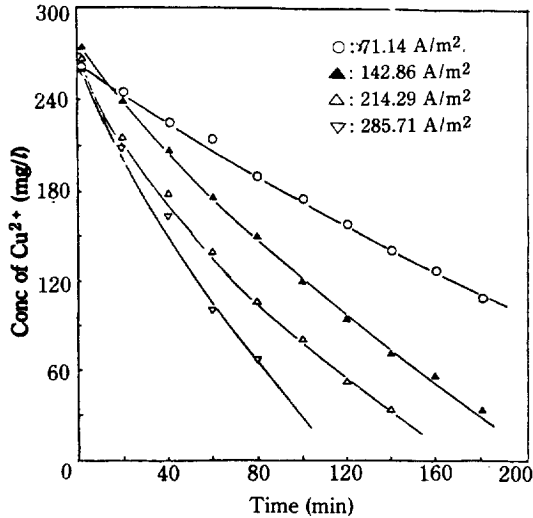


Fig. 4. Change of Cu^{2+} concentration with time in batch system using 0.2N H_2SO_4 at 30°C.

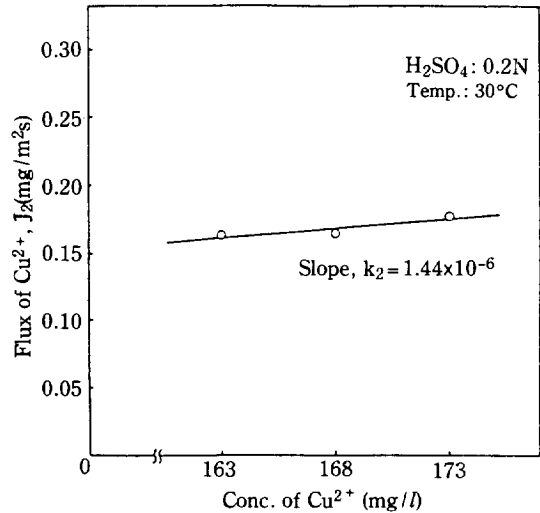


Fig. 6. Relation between Cu^{2+} flux and Cu^{2+} concentration without current.

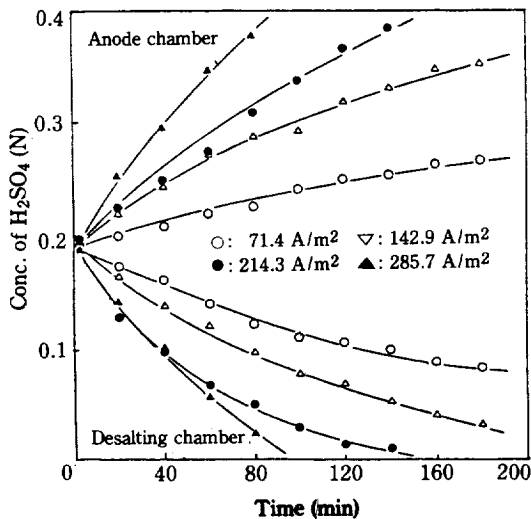


Fig. 5. Change of H_2SO_4 concentration with time in anode chamber and desalting chamber.

(m/s)가 되는데, 즉 확산과 대류에 의한 구리이온 Flux J_2 는 k_2 를 비례상수로 하는 구리이온 농도의 일차함수임을 알 수 있다.

Fig. 7에 나타난 바와 같이 기울기 값이 본 연구 모델식의 β 값이 되는데 여기서 β 값은 1.0이 됨을 알 수 있었고 절편값으로부터 모델식의 k_1 값 $4.485 \times 10^{-8} (\text{m}^2/\text{sv} \cdot \Omega)$ 임을 발견하였다.

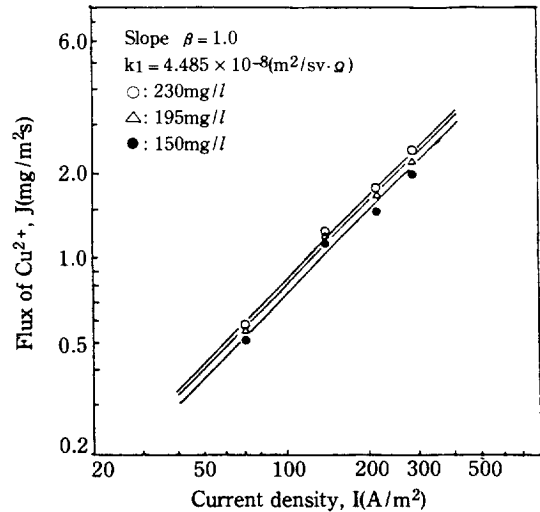


Fig. 7. Relation between Cu^{2+} flux and current density at 30°C using 0.2N H_2SO_4 .

Nernst-Planck Eqn. 개념으로부터 이온 flux는 이온의 이동도를 비례상수로 하는 전위구배, 확산, 대류의 함수인데, 본 실험에서는 Desalting Chamber에서 확산과 대류의 영향을 배제 구리이온 Flux 값은 양이온 교환막에서의 전위구배에 비례하게 된다. Fig. 8에서 구한 전위구배 값으로부터 이온의 이동도는 $6.5 \times 10^{-8} \sim 8.82 \times 10^{-8} (\text{m}^2/\text{sv})$ 범위였다.

4-2. 연속식 실험에서 구리이온 및 황산회수

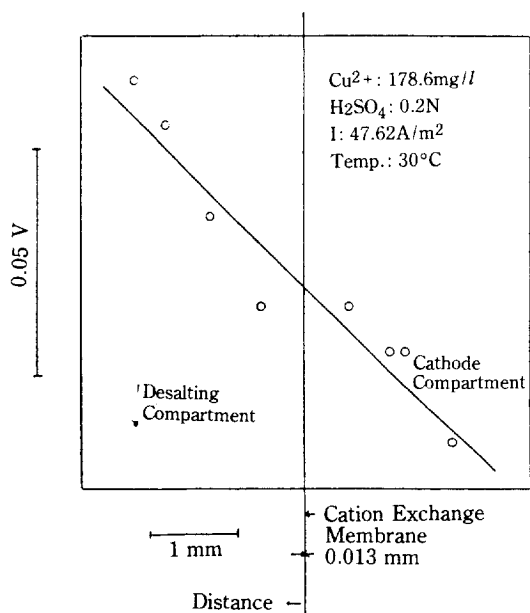


Fig. 8. Potential distribution near the cation exchange membrane.

Fig. 9와 10에서 어떤 한 유속에 대해 전류밀도가 낮은 범위일수록 Desalting Chamber에서의 전류밀도에 대한 구리이온농도 및 황산농도변화가 커짐을 알 수 있다. 이로부터 공급된 전류에 대한 feed의 농도변화의 미를 갖는 전류효율은 낮은 전류밀도에서 높았다.

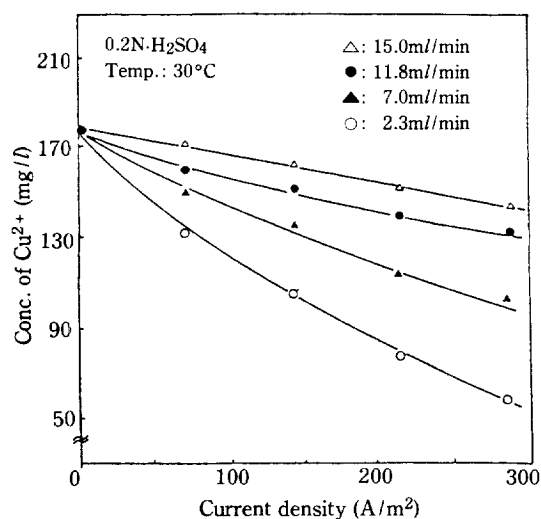


Fig. 9. Change of Cu^{2+} concentration with variation of current density in continuous operation.

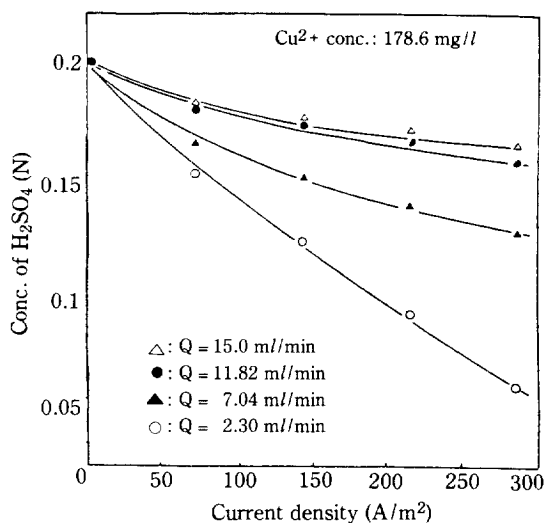


Fig. 10. Change of H_2SO_4 concentration with variation of current density in continuous operation.

이론적배경의 식 (12)로부터 황산의 전류효율값을 Table 3에 나타내었다. Table 3의 값으로부터 전류범위 0.3 A~1.2 A에서, 유속범위 2.3~15.0 ml/min에서 황산에 대한 전류효율은 23~75% 범위이었는데 가장 작은 전류 0.3 A, 가장 큰 유속 15.0 ml/min에서 전류효율이 가장 높은 값 75.4%를 가졌다.

Table 3. The current efficiency of the H_2SO_4 in feed.

Flow rate (ml/min)	Current (A)	Output H_2SO_4 (N)	H_2SO_4 current efficiency (%)
2.30	0.3	0.1523	31.29
	0.6	0.1212	25.24
	0.9	0.0895	23.23
	1.2	0.0568	22.71
7.04	0.3	0.1659	70.03
	0.6	0.1506	49.42
	0.9	0.1375	41.20
	1.2	0.1249	36.87
11.82	0.3	0.1812	69.17
	0.6	0.1746	44.96
	0.9	0.1663	38.73
	1.2	0.1583	35.45
15.0	0.3	0.1843	75.42
	0.6	0.1778	50.72
	0.9	0.1720	41.72
	1.2	0.1634	39.91

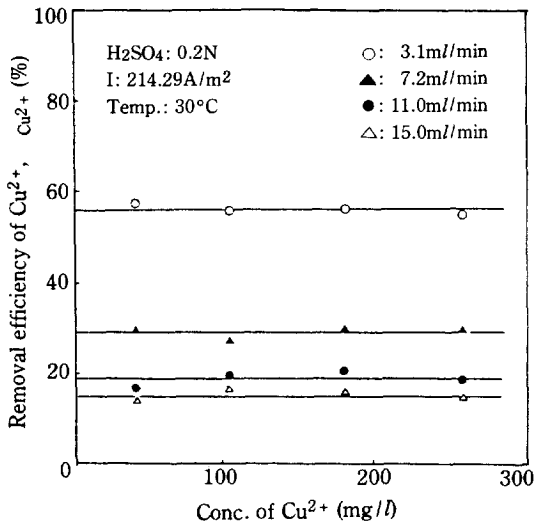


Fig. 11. Removal efficiency of Cu^{2+} versus Cu^{2+} concentration at constant current density.

Fig. 11은 일정전류밀도 (214.3 A/m²)에서 3.1~15.0 ml/min의 유속변화에 따른 도입구리이온 농도변화에 대한 구리이온 제거효율을 본 것인데 여기서 다시 일정 유속, 일정 전류밀도에서는 농도에 무관함을 알 수 있다.

4-3. 이상적인 연속식 실험모델의 적용

회분식 실험으로부터 구한 구리이온 Flux에 관한 모델의 파라미터값은 다음과 같다.

$$\beta = 1.0$$

$$k_1 = 4.485 \times 10^{-8} \text{ (m}^2/\text{sv} \cdot \Omega \text{)}$$

$$k_2 = 1.44 \times 10^{-6} \text{ (m/s)}$$

이로부터 얻은 구리이온 Flux에 대한 실험식을 식(11)에 대입하여 다음의 구리이온 제거효율을 얻었다.

$$\begin{aligned} \eta_{\text{Cu}^{2+}} &= \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \\ &= \frac{\left(\frac{A}{Q}\right) (4.485 \times 10^{-8} I + 1.44 \times 10^{-6})}{1 + \left(\frac{A}{Q}\right) (4.485 \times 10^{-8} I + 1.44 \times 10^{-6})} \end{aligned}$$

윗식을 plot하여 얻은 결과와 실험에서 얻은 결과를 비교하여 Fig. 12에 나타내었다. 위의 Fig. 12에서 실제 실험값과 실험식 값에서 최대편차는 10.5%이었다.

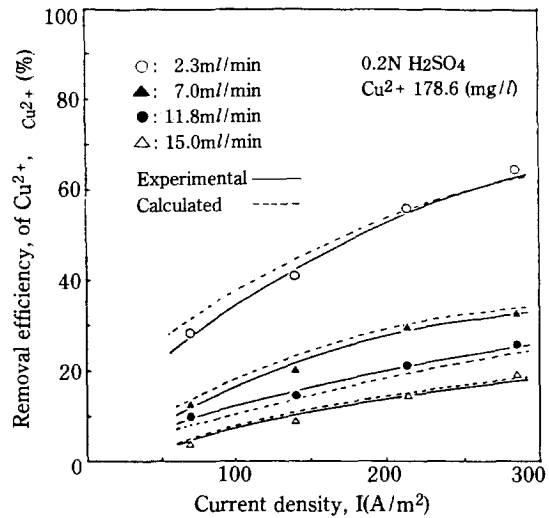


Fig. 12. Removal efficiency of Cu^{2+} versus current density in desalting chamber of continuous operation.

5. 결 론

전기투석법에 의한 구리 및 황산의 이동실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 회분식 실험에서 구리이온 Flux를 예상하기 위한 모델식 $J_i = (k_1 I + k_2) C_i$ 에서 k_1 , k_2 값은 각각 $k_1 = 4.485 \times 10^{-8} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{sv}} \cdot \Omega\right)$, $k_2 = 1.44 \times 10^{-6} \text{ (m/s)}$ 이었으며 전위구배와 실제 Flux 값에 의해 Nernst-Planck Eqn.으로 부터 구한 양이온 교환막에서의 구리이온 이동도는 $6.5 \times 10^{-8} \sim 8.82 \times 10^{-8} \text{ (m}^2/\text{sv)}$ 범위로 나타났다.

2. 회분식 실험으로부터 구한 Flux에 대한 모델식을 연속식에 적용시켜 얻은 구리이온의 제거효율은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \eta_{\text{Cu}^{2+}} &= \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \\ &= \frac{\left(\frac{A}{Q}\right) (4.485 \times 10^{-8} I + 1.44 \times 10^{-6})}{1 + \left(\frac{A}{Q}\right) (4.485 \times 10^{-8} I + 1.44 \times 10^{-6})} \end{aligned}$$

3. 연속식 실험에서 178.6 mg/l 구리이온 농도와 0.2N 황산의 농도를 포함하는 Feed에서 황산의 전류 효율 범위는 23~75%이었으며 유속 15.0 ml/min, 전류 0.3 A에서 75.4%의 높은 전류효율을 얻었다.

NOMENCLATURE

C_i	: concentration of species, mg/l
C_{in}	: input concentration of Cu^{2+} ion, mg/l
C_{out}	: output concentration of Cu^{2+} ion, mg/l
D_i	: diffusion coefficient of species, m^2/s
F	: Faraday constant, Coulomb/equiv.
I	: current density, A/m^2
i	: current, Ampere
J	: flux of Cu^{2+} ion, $\text{mg}/\text{m}^2\text{s}$
J_1	: flux of Cu^{2+} ion without diffusion and convection influence, $\text{mg}/\text{m}^2\text{s}$
J_2	: flux of Cu^{2+} ion without current, $\text{mg}/\text{m}^2\text{s}$
\bar{k}	: specific conductivity of cation exchange membrane, A/Vm
N_m	: number of membranes,
Q	: input flow rate, ml/min
U_i	: ion mobility, m^2/sv
V	: desalting chamber volume, m^3
v	: solution velocity in desalting chamber, m/s
Z	: valence of ion,

Greek Letters

δ	: thickness of cation exchange membrane, mm
η_c	: current efficiency, %
$\eta_{\text{Cu}^{2+}}$: Cu^{2+} ion removal efficiency, %
ϕ	: potential, Volt
$\Delta\phi$: potential gradient, V/mm

REFERENCES

1. Spiegler, K.S. and Laird, A.D.K.: "Principles of Desalination", 2nd ed., Academic Press, New York (1980).
2. Lynn, E. and Applegate, E.I.: *Chem. Eng.*, **11**, 64 (1984).
3. Mattson, M.E. and Lew, M.: *Desalination*, **41**, 1 (1982).
4. Strathmann, H.: *J. of Membrane Science*, **9**, 121 (1982).
5. Grossmann, G. and Sonin, A.A.: *Desalination*, **10**, 157 (1972).
6. Miyoshi, H., Fukumoto, T. and Kataoka, T.: *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **30**, 14 (1976).
7. Mandersloot, W.G.B. and Hicks, R.E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **4**, 304 (1965).
8. Urano, K., Tomonobu, A. and Naito, Y.: *Desalination*, **51**, 213 (1984).
9. 홍지형 : 석사학위 논문, 연세대학교 (1983).
10. Nott, B.R.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 170 (1981).
11. Windhol, M. and Budavari, S.: "The Merck Index", 10th ed., Merck & Co., Inc., Rahway, New Jersey (1983).
12. Bard, A.J.: "Electrochemical Methods", Dekker, New York (1980).
13. 이주성 : "전기화학", 보성문화사, 서울 (1982).
14. Helfferich: "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York (1962).