

## 분리막 농축수에 포함된 Na를 이용한 저농도 NaOH 용액의 합성

이윤지 · 박연진 · 최정학\* · 신원식† · 최상준 · 전 웅\*\*

경북대학교 환경공학과  
702-701 대구광역시 북구 산격동 1370  
\*대구경북연구원  
706-713 대구광역시 수성구 중동 179  
\*\*포항산업과학연구원  
790-330 경북 포항시 남구 효자동 산 32  
(2011년 2월 1일 접수, 2011년 3월 15일 채택)

## Synthesis of Low Concentration of NaOH Solution using Na<sup>+</sup> ion in the Concentrated Water from Membrane Separation Process

Yoon-ji Lee, Younjin Park, Jeong Hak Choi\*, Won Sik Shin<sup>†</sup>, Sang-June Choi and Uong Chon\*\*

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, 1370 Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

\*Environment Research Team, Daegu-Gyeongbuk Development Institute, 179 Jung-dong, Suseong-gu, Daegu 706-713, Korea

\*\*Hybrid Materials Research Department, Research Institute of Industrial Science & Technology,

San 32, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang-si, Gyeongbuk 790-784, Korea

(Received 1 February 2011; accepted 15 March 2011)

### 요 약

역삼투막을 이용한 해수담수화 과정에서 발생하는 농축수 내에는 고농도의 Na<sup>+</sup> 이온이 포함되어 있으며, 이를 경제성 있는 NaOH 용액으로 회수하기 위해 전기분해를 적용하였다. 실험실 규모의 전기분해장치를 구성하여 실험조건의 변화에 따른 NaOH 용액의 합성농도를 비교하였다. 이온교환막의 종류(CIMS 막, Nafion 막), 이온교환막의 전처리 유무, 농축수의 유입 유속(73 mL/min ~ 200 mL/min), 모의 농축수의 농도(1.5 M ~ 5 M), 전류(1.5 A, 2 A) 등의 인자를 변화시켜 전기분해를 수행한 결과, CIMS 막은 Nafion 막에 비하여 NaOH 용액의 합성효율은 뛰어나지만, 장시간 운전 이후에 염소가스에 대한 내구성이 떨어졌다. 또한, 모의 농축수의 Na<sup>+</sup> 이온농도와 전류가 높을수록 NaOH 용액의 합성효율은 증가하였으나, 모의 농축수의 유입 유속이 낮을수록 합성효율은 증가하였다.

**Abstract** – Concentrated water discharged from seawater desalination process contains a high concentration of Na<sup>+</sup> ion. Electrolysis was applied to synthesize NaOH solution from the highly concentrated NaCl solution. The effect of various operating parameters of composited laboratory-scale chlor-alkali (CA) membrane cell was investigated. The operating parameters such as membrane types (CIMS and Nafion membranes), pretreatment of the membrane, flow rate (73 mL/min~200 mL/min), initial Na<sup>+</sup> ion concentration (1.5 M, 3M and 5 M) and current (1.5A and 2A) were evaluated. It was observed that synthesis efficiency of NaOH solution with CIMS membrane was higher than that with Nafion membrane, but the durability of CIMS membrane on Cl<sub>2</sub> gas was poor. The synthesis efficiency of NaOH solution increased with increasing initial Na<sup>+</sup> ion concentration and current, while the efficiency decreased with increasing flow rate using Nafion membrane.

Key words: Brine, Chlor-Alkali Process, Electrolysis, Ion Exchange Membrane, Reverse Osmosis

### 1. 서 론

세계적으로 해수와 기수(brackish water)의 담수화가 지속 가능한 대체 수자원으로 거론되고 있다. 이러한 담수화 기술은 대표적으로 증발법과 역삼투법으로 분류되는데 처리 가능한 해수의 농도 범위가

넓고, 막의 종류에 따라 선택적 적용이 가능하며 가격이 저렴한 역삼투(reverse osmosis) 분야는 최근 수년간 주목 받고 있다[1,2]. 그러나 해수 또는 기수의 역삼투 처리에 따른 고농도의 금속과 염이 함유된 염수의 처리는 중요한 환경 문제로 떠오르고 있다. 이에 따라 역삼투를 이용하여 해수를 처리하는 과정에서 필연적으로 발생하는 농축수로부터 이용 가능한 유가원소를 회수하는 기술에 대한 관심이 높아지고 있으며, 이는 농축수의 처분에 따른 환경문제를 줄이고 유가 금속의 생산에 따른 경제적 이익을 달성할 수 있는 장점이 있다.

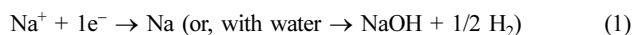
<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: wshin@mail.knu.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 KAIST 입선기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

일반적으로 농축수에 포함에 되어 있는 금속 이온은 Na 10,500 mg/L, Mg 1,350 mg/L, K 380 mg/L, Rb 0.12 mg/L, In 0.02 mg/L, Cs 0.0005 mg/L, Ge 0.00007 mg/L 등으로[2], 이러한 유가 금속을 회수하기 위해 침전[3], 증발[4], 막분리[5] 공정이 적용되고 있다. 본 연구에서는 농축수의 다양한 성분 중에서 고농도로 존재하는 Na 이온을 이온교환막을 이용한 전기분해 공정으로 회수하기 위한 기초연구를 수행하였다.

현재까지 연구된 농축수 내 이온회수 기술 중에  $\text{Na}^+$  이온을 회수하는 대표적인 공정으로 CA 공정(Chlor-alkali process)이 있다. 이는 유가금속이 포함된 염수를 전기분해하여 염소와 가성소다(NaOH)를 생산하는 공정으로 지금까지 적용되고 있는 CA 공정은 수은법(mercury cell), 격막법(diaphragm cell), 이온교환막법(ion-exchange membrane cell)으로 구분된다[6,7]. 특히, 이온선택형 교환막을 이용하여 실(compartment) 사이를 구분하여  $\text{Cl}^-$  이온은 통과시키지 않고,  $\text{Na}^+$  이온만을 통과시켜 고농도의 NaOH 용액을 합성하는 이온교환막법은 세 가지 방식 중 가장 경제적이고 친환경적인 방법으로 최근 점진적으로 기존의 수은법과 격막법을 대체하고 있다[8,9]. 일반적으로 수은법과 격막법에 의해 생산되는 NaOH 용액의 농도는 15%인 반면에 이온교환막법은 35%의 높은 농도범위까지 공정 운영이 가능하다[6]. Fig. 1은 이온교환막을 이용하여 염수를 전기분해하는 이온교환막법의 모식도이다. 전기분해 셀은 이온교환막에 의해 나누어진 양극실과 음극실로 구성되며, 염수의 전기분해에 의해 양극실에서는 염소가스가 발생하고 음극실에서는 수소와 NaOH 용액이 생성된다. 공정 내 반응을 아래의 반응식으로 나타내었다[8].



전기분해 셀에 사용되는 이온선택형 교환막으로는 Nafion 막이 가장 많이 적용되고 있다[11]. 1980년부터 CA 공정에 활발히 적용되기 시작한 DuPont사의 Nafion 막은 고분자 주사슬(backbone)이 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene)으로 구성되어 열안정성과 내화학성이 높아 내구성이 뛰어나고 수명이 길다는 장점이 있다[12,13].

전기분해를 이용한 농축수 처리에 영향을 주는 인자로는 (1) 전해질 용액의 pH, (2) 온도, (3) 유속, (4) 농축수의 농도, (5) 전류 등이 있으며, 이는 NaOH 용액의 합성률을 결정하는 중요한 인자이다[9]. Jalali 등[9]은 용액의 pH, 온도, 유속, 농축수의 농도, 전류밀도의 변화가 CA공정에서 전압과 전류의 효율에 미치는 영향을 평가하였으

며, 이를 전압 및 전류의 변화를 유발하는 기여율(p value)로 통계적으로 나타내었다. 전류밀도는 전압에 69%의 영향을 미치는 인자이며, 농축수의 농도는 전류의 효율에 32%의 영향을 미치는 인자임을 제시하였다. 또한 Madaeni 등[7]과 Savari 등[11]은 NaOH 용액의 합성에 적용되는 분리막의 물성에 따른 전류밀도와 이온의 제거율을 평가하였다. 그러나 이러한 선행 연구에서는 공정인자의 변화가 NaOH 용액의 합성농도에 직접적으로 미치는 영향에 대해서는 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 NaOH 용액의 합성인자인 이온교환막의 종류, 이온교환막의 전처리, 농축수의 유입 유속, 농축수의 농도, 전류에 따른 NaOH 용액의 합성농도를 비교하여 최적의 공정 인자를 제시하고자 하였다.

## 2. 실험내용 및 방법

본 연구에서는 NaCl(99.5%, 대성, Korea)을 이용하여 제조한  $\text{Na}^+$  이온의 농도가 300 g/L인 모의 농축수(pH 5.2)를 대상으로 실험을 수행하였다. 실험에 사용한 전기분해장치의 구성과 특성은 Table 1에 나타내었다. 전기분해장치는 전원공급기, 정량펌프, 셀로 구성되며, 이는 전류밀도, 스페이서 구성, 전해액의 종류 및 농도, 유속 등의 변수에 의해 그 성능이 변화한다. 이때 사용한 전극판은 이리듐으로 코팅된 티타늄을 사용하였다.

전기분해를 이용한  $\text{Na}^+$  이온이 포함된 농축수 처리시 고려할 영향인자에 따라 이온교환막의 종류 및 전처리 여부에 따른 NaOH 용액의 합성효율을 평가하였고, 합성인자의 최적화를 위하여 모의 농축수의 유입 유속, 농도 변화, 전류 변화에 따른 합성효율을 비교하였다. 이온교환막의 성능비교를 위해 CIMS 막(ASTOM Corporation, Japan)과 Nafion 막(N117, DuPont™, USA)을 이용하였다. 이때 사용한 CIMS 막과 Nafion 막의 물리화화학적 특성을 Table 2에 나타내었다. CIMS 막은 일가 양이온을 선택적으로 통과시키는 막으로서 금속 이온을 함유한 용액(metal solution)의 탈산(deacidification)에 적용되는 막이며, Nafion 막은 주요성분이 펄플루오르설포네이트 아이오노머(perfluorosulfonate ionomer)로, 이는 전기화학 분야에 많이 적용된다. 앞서 언급했듯이 이는 고분자 주사슬(backbone)이 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene)으로 열안정성 및 내화화성을 부여하고, 친수성인 술폰산기를 말단에 지니는 형태이다. 본 연구에서 적용된 Nafion-117의 구조는 다음과 같다. 이때,  $n=6.5$ 이며,  $X^+$ 는 교환 가능한 양이온을 나타낸다[13].

Table 1. The specification of the applied electrolysis apparatus

Type	Specification
Membrane size	7 cm (W) × 20 cm (L)
Membrane area	61.6 cm <sup>2</sup>
No. of spacer	8~10 sheets
Spacer dimension	71 mm (W) × 152 mm (L) × 1 mm (T)
Electronic plate	Ti Plate coated with Ir (MemTech, Korea)
Distance between electronic plates	4~6 mm
Power supply	ITECH ED-330- 0~30V, 0~3A Agilent E3634A 0~60V, 0~2.2A
Pump	Cole-Parmer Instrument Com. MASTERFLEX® 1~600 rpm
Tubing	Masterflex Norprene (06404-16)

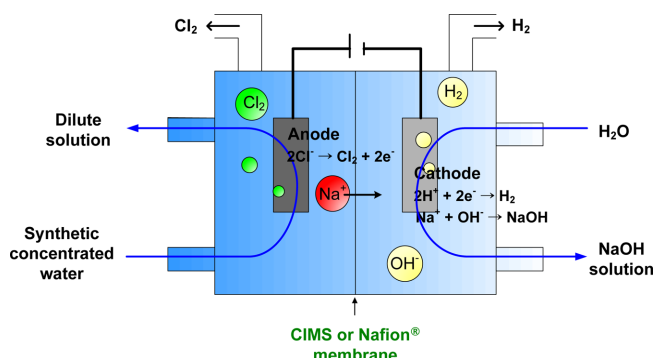
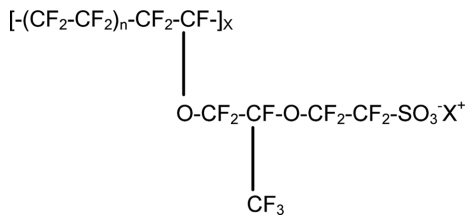


Fig. 1. Schematic diagram of the chlor-alkali process.

**Table 2. Properties of ion exchange membranes used in the electrolysis**

Item	Cation exchange membrane (CIMS)	Nafion Membrane (N117)
Form	Strongly acidic and cation-permeable form	Non-reinforced films based on chemically stabilized perfluorosulfonic acid/PTFE copolymer in the acid (H <sup>+</sup> ) form
Characteristic	High mechanical strength (Na-Form)	Chemical durability (H-Form)
Breaking strength/Tensile strength	≥0.40 (Mpa)	41.67 (Mpa)
Thickness	0.14~0.20 (mm)	0.127 (mm)
Corporation	ASTOM, Japan	Dupont <sup>TM</sup> , USA
Cost (1 sheet)	196 Won/cm <sup>2</sup>	266 Won/cm <sup>2</sup>



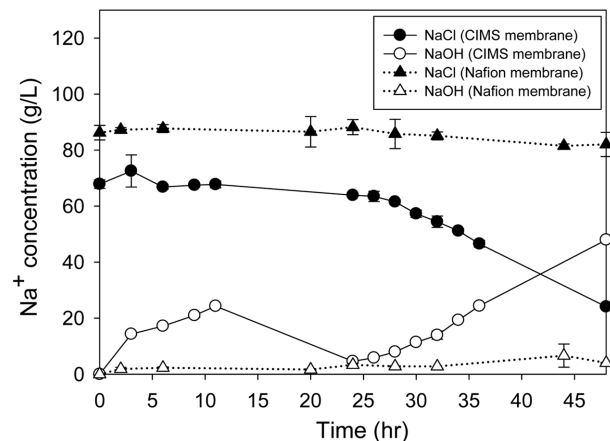
Nafion 막의 전처리 유무에 따른 합성효율의 평가시, Nafion 막을 1 M NaCl 용액에서 24시간 동안 침지시켜 처리한 후 전기분해 실험을 진행하였으며, 농축수의 유입 유속 변화에 따른 NaOH 용액 합성 효율을 알아보기 위해 유속을 73, 140, 200 mL/min으로 상승시켜 전기분해장치를 운전하였다. 그리고 전류의 변화에 따른 합성효율을 평가하기 위해 1.5A에서 2A로 전류를 상승시켜 전기분해장치를 운전하였다.

합성된 NaOH 용액 내 Na<sup>+</sup> 이온의 농도는 유도결합플라즈마 발광 광도계(ICP-OES, 2100DV, PerkinElmer, USA)로 Miramist Nebulizer, RF Coil 1300 W의 상태에서 분석하였고, 모든 시료는 검량선 범위 내의 농도로 희석하여 2회 반복 실험을 수행하였다. 합성한 NaOH 용액은 동결건조(동결건조기, FDV-2100, EYELA, Japan)하여 분말 시료를 얻었으며, 이 시료의 결정성 및 정성, 정량분석을 위해 고분해능 X-선 회절분석기(X-ray Diffractometer, X'pert PRO MRD, PHILIPS)를 이용하여 관찰하였다. 또한 시료의 XRD peaks는 JCPDS 카드분석을 통해 물질의 명명을 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 막의 종류에 따른 NaOH 합성효율의 평가

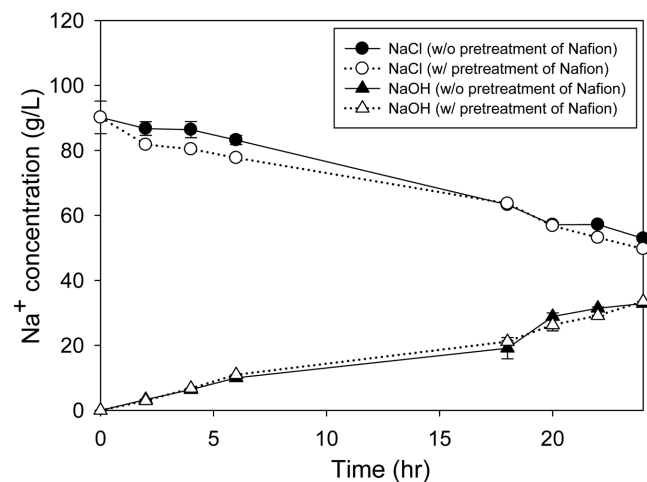
모의 농축수를 대상으로 CIMS 막과 Nafion 막을 사용하여 유속 24.3 mL/min, 전압 10 V, 전극판 사이 거리 6 mm의 조건으로 NaOH 용액의 합성효율을 측정하였다(Fig. 2). CIMS 막을 이용한 경우, 시간이 지날수록 소비되는 모의 농축수 내 Na<sup>+</sup> 이온과 생산되는 NaOH 용액 내 Na<sup>+</sup> 이온의 농도는 각각 선형적으로 감소 또는 증가하였고, 이는 Nafion 막을 적용한 실험결과와 다르게 나타났다. CIMS 막을 적용하여 전기분해 장치를 운전하였을 때, 모의 농축수의 초기 Na<sup>+</sup> 이온농도가 67.8 g/L에서 48시간 운전 후 24.1 g/L로 감소하였으며, NaOH 용액의 경우 48시간 운전 후 47.9 g/L로 약 4.7% NaOH 용액이 합성되었다. Nafion 막을 이용한 결과, 모의 농축수의 초기 Na<sup>+</sup> 이온농도가 86.2 g/L에서 48시간 운전 이후 82.0 g/L로 감소하였으며, NaOH 용액의 경우 48시간 운전 후 4.03 g/L로 약 0.4% NaOH 용액이 합성되었다. 동일조건에서 CIMS 막을 사용하였을 때 Nafion 막에 비해 고농도의 NaOH 용액이 합성되었다. 그러나 이러한 조건에서 장시간 동안(48시간 이후) 전기분해를 진행할 경우 CIMS 막이

**Fig. 2. Effect of membrane type on the Na<sup>+</sup> concentration change.**

파손되었다. 이는 발생하는 염소가스에 대한 CIMS 막의 내구성이 떨어지기 때문이다. 이러한 실험결과를 바탕으로 장기간 전기분해를 진행할 경우, 소수성인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 골격구조로 인해 내구성과 산화안정성이 우수한 Nafion 막이 고농도의 NaOH 용액의 합성에 적합하다고 판단되어 향후 실험은 Nafion 막을 사용하여 수행하였다.

#### 3-2. Nafion 막의 전처리에 따른 NaOH 합성효율의 평가

모의 농축수를 대상으로 유입 유속 73 mL/min, 전류 1.5 A, 전극판 사이 거리 4 mm의 조건에서 Nafion 막의 전처리 유무에 따른 NaOH 용액의 합성효율을 평가하였다(Fig. 3). 이온교환막 시스템의 확산경

**Fig. 3. Effect of pretreatment of membrane on the Na<sup>+</sup> concentration change.**

계층에서는 농도구배와 전위차에 의해 이온이 이동하게 되고 이는 다음과 같은 Nernst-Planck 식으로 표현된다[14].

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{D_i z_i F}{RT} \phi \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (3)$$

여기서  $c_i$ 는 전해질의 농도(M),  $D_i$ 는 확산계수( $\text{m}^2/\text{sec}$ ),  $z_i$ 는 기본전하,  $F$ 는 패러데이(Faraday) 상수( $96,485 \text{ J/V} \cdot \text{mol}$ ),  $\phi$ 는 전기상수,  $R$ 은 기체 상수( $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ),  $T$ 는 온도(K)이며,  $x$ 는 거리(m)이다. Nernst-Planck 식은 이온교환막에서 물질 전달을 설명하는데 적용되며, 위 식으로부터 물질 전달은 전해질의 농도구배, 확산계수에 비례하여 증가한다는 것을 알 수 있다. 이에 Nafion 막을 Na-form으로 변화시켜  $\text{Na}^+$  이온이 확산되는 속도, 즉  $\text{Na}^+$  이온의 확산계수를 향상시킬 수 있을 것이라는 가정에서 연구를 진행하였다. H-form인 Nafion 막을 Na-form으로 변화시키는 전처리로서 7일 동안 Nafion 막을 1 M NaCl 용액에 침지시킨 후 실험을 수행하였다[13]. 전기분해장치를 24시간 운전한 결과, 전처리 한 Nafion 막과 전처리를 하지 않은 Nafion 막 사이의 NaOH 용액의 합성 효율에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이온교환막을 전처리하지 않고 전기분해 장치를 운전하였을 때, 모의 농축수의 초기  $\text{Na}^+$  이온농도가 93 g/L에서 24 시간 운전 후 52.9 g/L로 크게 감소하였으며, NaOH 용액의 경우 24 시간 운전 후 32.8 g/L로 약 3.2% NaOH 용액이 합성되었다. 전처리를 한 Nafion 막을 이용한 결과, 초기 모의 농축수의  $\text{Na}^+$  이온농도가 93 g/L에서 24시간 운전 후 50.1 g/L로 감소하였으며, NaOH 용액의 경우 24시간 운전 후 33.5 g/L로 약 3.3% NaOH 용액이 합성되었다. Nafion 막의 전처리 유무에 관계없이 유사한 농도범위의 NaOH 용액이 합성되는 것으로 나타났다. 즉, Nafion 막의 전처리는  $\text{Na}^+$  이온의 확산계수에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

### 3-3. 농축수의 유입 유속에 따른 NaOH 합성효율의 평가

전기분해장치에서 고농도의 NaOH 용액을 합성하기 위한 최적의 농축수의 유입 유속을 결정하기 위해 농축수의 유입 유속을 변화시키면서 전기분해 장치의 운전 효율을 평가하였다(Fig. 4). 전처리하지 않은 Nafion 막을 사용하여 전류 1.5 A, 전극판 사이 거리 4 mm의 조건에서 유속을 73 mL/min, 140 mL/min, 200 mL/min으로 증가시켜 유속의 영향을 살펴보았다. 유속을 73 mL/min으로 유지하여 전기분해 장치를 운전한 결과, 모의 농축수의 초기  $\text{Na}^+$  이온농도가

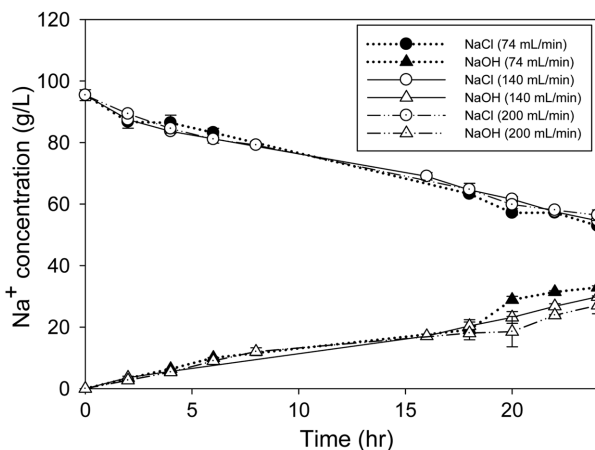


Fig. 4. Effect of flow rate on the  $\text{Na}^+$  concentration change.

95.4 g/L에서 24시간 운전 후 52.9 g/L로 감소하였으며, NaOH 용액의 경우 24시간 운전 후 32.8 g/L로 약 3.2% NaOH 용액이 합성되었다. 140 mL/min의 유속조건에서, 초기 모의 농축수의  $\text{Na}^+$  이온농도가 95.4 g/L에서 24시간 운전 후 54.5 g/L로 감소하였으며, NaOH 용액의 경우 24시간 운전 후 29.8 g/L로 약 2.9% NaOH 용액이 합성되었다. 또한 유입 유속이 200 mL/min인 경우에는, 초기 모의 농축수의  $\text{Na}^+$  이온농도가 95.4 g/L에서 24시간 운전 후 56.3 g/L로 감소하였으며, NaOH 용액의 경우 24시간 운전 후 27.3 g/L로 약 2.7% NaOH 용액이 합성되었다. 즉, 모의 농축수의 유입 유속의 증가는 전기분해 셀의 성능을 감소시키며 이는 유속이 빠르면 모의 농축수 내  $\text{Na}^+$  이온이 이온교환막에 충분히 확산되지 못하기 때문으로 사료된다[15].

### 3-4. 모의 농축수의 농도에 따른 NaOH 합성효율의 평가

모의 농축수의 농도에 따른 NaOH 합성효율을 평가하기 위해 모의 농축수의 농도가 1.5 M, 3 M, 5 M인 NaCl 용액을 제조하여 사용하였다. 전처리 하지 않은 Nafion 막을 사용하여 유속 140 mL/min, 전류 1.5 A, 전극판 사이 거리 4 mm 조건에서 NaOH 합성효율을 평가하였다(Fig. 5). 1.5, 3, 5 M의 모의 농축수를 이용하여 NaOH 용액을 합성한 경우, 초기 모의 농축수의  $\text{Na}^+$  이온농도가 0 g/L에서 24 시간 운전 후 각 17.1, 25, 29.8 g/L로 나타났으며, 약 1.7%, 약 2.5%, 약 2.9%의 NaOH 용액이 합성되었다. 24시간의 동일한 운전시간에서 모의 농축수의  $\text{Na}^+$  이온농도가 높을수록 NaOH 용액의 합성효율이 높지만, Table 3에 나타난 바와 같이 NaOH 용액 합성수율은 모의 농축수의  $\text{Na}^+$  이온농도가 낮을 때 더 높게 나타났다. 이는 높은 농도의 모의 농축수 조건에서는 생성되는  $\text{Na}^+$  이온뿐만 아니라 동시에 생성되는  $\text{OH}^-$  이온의 농도도 높아져  $\text{OH}^-$  이온의 역환산으로 전류효율을 감소시키기 때문으로 사료된다[8].

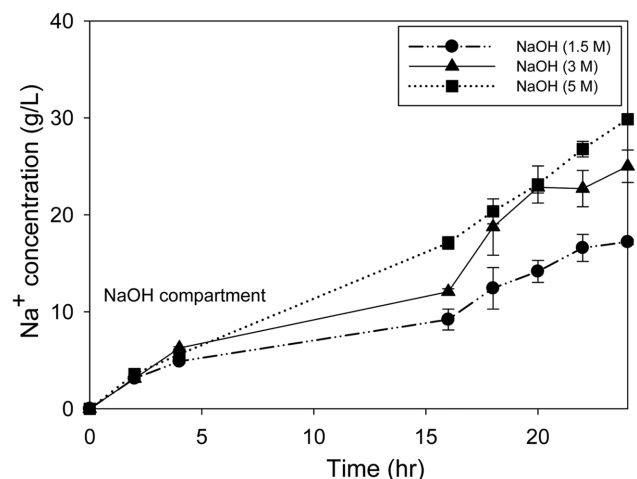


Fig. 5. Effect of initial  $\text{Na}^+$  concentration in the synthetic concentrated water on the  $\text{Na}^+$  concentration change.

Table 3. Effect of initial  $\text{Na}^+$  concentration on the electrolysis

NaCl Solution (M)	$\text{Na}^+$ concentration (g/L)		$\text{Na}^+$ Penetration rate (%)
	NaCl solution	NaOH Solution	
1.5	35.8	17.4	48.6
3	49.5	25.0	50.8
5	103.3	29.7	28.7

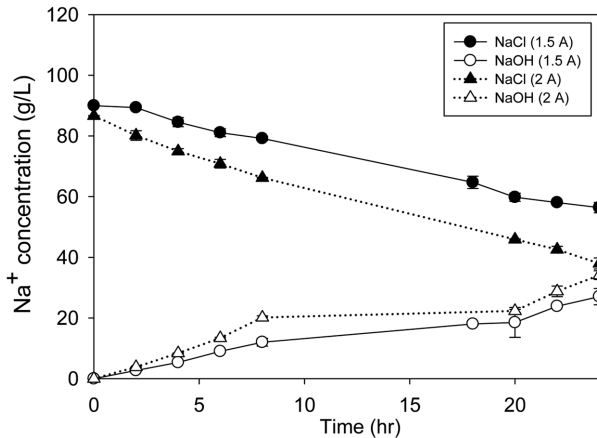


Fig. 6. Effect of current on the  $\text{Na}^+$  concentration change.

### 3-5. 전류에 따른 NaOH 합성효율의 평가

전류에 따른 성능변화를 평가하기 위해 전류를 1.5A에서 2A로 변화시켜 전처리 하지 않은 Nafion 막을 사용하여 유속 200 mL/min, 전극판 사이 거리 4 mm의 조건에서 NaOH 용액의 합성효율을 평가하였다(Fig. 6). 전기분해장치를 24시간 운전한 결과, 전류가 높을수록 NaOH 용액의 합성효율이 더 높은 것으로 나타났다. 1.5A로 전기분해장치를 운전한 결과, 초기 모의 농축수의  $\text{Na}^+$  이온농도가 89.9 g/L에서 24시간 운전 후 56.3 g/L로 감소하였으며, NaOH 용액은 24시간 운전 후 27 g/L로 약 2.7%의 NaOH 용액이 합성되었다. 2A의 전류 조건일 경우, 초기 모의 농축수의  $\text{Na}^+$  이온농도가 86.6 g/L에서 24시간 운전 후 37.9 g/L로 감소하였으며, NaOH 용액은 24시간 운전 후 34.1 g/L로 약 3.4%의 NaOH 용액이 합성되었다.

### 3-6. 생성물의 XRD 분석

본 연구에서는  $\text{Na}^+$  이온 이외의 다른 불순물이 포함되어 있지 않은 모의 농축수를 사용하여 NaOH 용액을 합성하였다. 합성된 NaOH 용액을 NaOH 분말 상태로 사용하기 위해 NaOH 용액을 건조하여 얻은 고체 분말의 XRD 분석을 수행하였다. NaOH 용액을 상온에서 건조할 경우, 공기중의  $\text{CO}_2$ 와 반응하여  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 형태로 존재 가능하다. 따라서  $\text{CO}_2$ 와의 반응을 최소화하기 위하여 합성된 NaOH 용액을 아르곤 가스로 퍼지(purge)하여 냉동실에서 약 5일간 냉동시

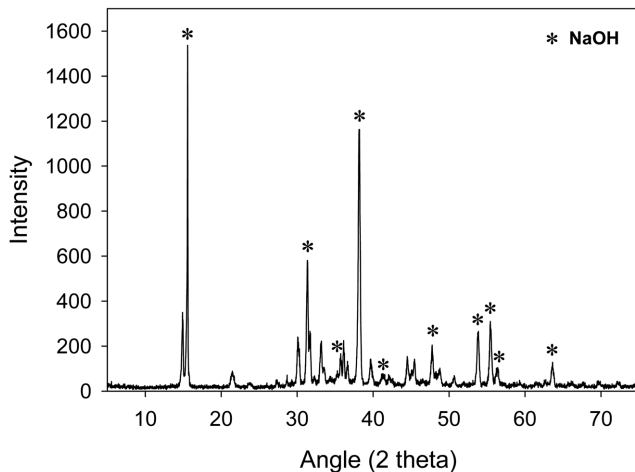


Fig. 7. XRD pattern of synthetic NaOH powder.

킨 후  $-85^\circ\text{C}$ 에서 2일간 동결 건조하였다. 건조시킨 분말시료는 고분해능 X-선 회절분석기를 이용하여 관찰하였다. 분석결과를 Fig. 7에 나타내었으며, 합성된 NaOH 분말시료는 NaOH와  $\text{NaOD}(\text{D}_2\text{O})$ 인 것으로 JCPDS 카드분석을 통해 확인하였다.  $\text{NaOD}(\text{D}_2\text{O})$ 는 합성 과정에서 전기분해에 의해 생성된 것으로 보여지며, NaOH 용액을 NaOH 고체 분말로 상변환하기 위해서는 전기분해 반응조 설계 시 공기와의 접촉을 완전히 차단하는 공정을 검토해야 할 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 실험조건에 따른 합성된 NaOH 용액의 농도를 비교하여 전기분해장치의 운전 인자 파악 및 최적화 방안을 평가하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 이온교환막의 종류에 따른 NaOH 용액의 합성효율의 평가 결과, Nafion 막을 적용한 경우 0.4%의 NaOH 용액이 합성되었으며, CIMS 막은 4.7%의 NaOH 용액이 합성되었다. Nafion 막은 CIMS 막에 비해 합성효율은 낮게 나타났지만, CIMS 막에 비해 장시간 운전시 내구성이 뛰어나 CA 공정에 적합하였다. 또한, Nafion 막의 전처리 유무에 따른 NaOH 용액의 합성효율은 전처리 한 Nafion 막과 전처리하지 않은 Nafion 막을 적용한 경우 각 3.3, 3.2%의 NaOH 용액이 합성되어 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

(2) 전기분해를 이용한 농축수 처리에서 농축수의 유입 유속, 농도, 전류는 중요한 합성인자로 나타났다. NaOH 용액의 합성효율은 농축수 내  $\text{Na}^+$  이온농도가 1.5, 3, 5 M로 증가할수록 약 1.7%, 약 2.5%, 약 2.9%로 증가하였다. 그리고 1.5A에서 2A로 전류가 높아질수록 NaOH 용액의 합성효율이 2.7%에서 3.4%로 증가하였다. 그러나 모의 농축수의 유입 유속이 73, 140, 200 mL/min으로 증가할수록 NaOH 용액의 합성효율은 3.2, 2.9, 2.7%로 감소하였다.

## 감 사

본 논문은 (재)포항산업과학연구원의 위탁 연구과제(2010)에 의하여 지원되었습니다.

## 참고문헌

- Khawaji, A. D., Kutubkhanah, I. K. and Wie, J. M., "Advances in Seawater Desalination Technologies," *Desalination*, **221**, 47-69 (2008).
- Jeppesen, T., Shu, L., Keir, G. and Jegatheedan, V., "Metal Recovery from Reverse Osmosis Concentrate," *J. Cleaner Production*, **17**, 703-707(2009).
- Hamzaoui, A. H., M'nif, A., Hammi, H. and Rokbani, R., "Contribution to the Lithium Recovery from Brine," *Desalination*, **158**, 221-224(2003).
- Mohammadesmaeili, F., Badr, M. K., Abbaszadegan, M. and Fox, P., "Mineral Recovery from Inland Reverse Osmosis Concentrate Using Isothermal Evaporation," *Water Res.*, **44**, 6021-6030 (2010).
- Martinetti, C. R., Childress, A. E. and Cath, T. Y., "High Recovery of Concentrated RO Brines Using Forward Osmosis and

- Membrane Distillation”, *J. Membr. Sci.*, **331**, 31-39(2009).
6. Kiros, Y., Pirjamali, M. and Bursel, M., “Oxygen Reduction Electrodes for Electrolysis in Chlor-alkali Cells”, *Electrochim. Acta*, **51**, 3346-3350(2006).
  7. Madaeni, S. S. and Kazemi, V., “Treatment of Saturated brine in Chlor-alkali Process Using Membranes”, *Sep. Purif. Technol.*, **61**, 68-74(2008).
  8. Hocking, M. B., *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*, 3<sup>rd</sup> ed., Oxford: Academic, 221-252(2005).
  9. Jalali, A. A., Mohammadi, F. and Ashrafizadeh, S. N., “Effects of Process Conditions on Cell Voltage, Current Efficiency and Voltage Balance of a Chlor-alkali Membrane Cell”, *Desalination*, **237**, 126-139(2009).
  10. Desai, A. S., Chougule, V. D., Patil, S. S. and Sriram, M., “Chromatographic Determination of Anions in Industrial Salt and Sodium Chloride Brines Used in Chlor-alkali Industry”, *J. Chromatogr. A*, **841**, 55-62(1999).
  11. Savari, S., Sachdeva, S. and Kumar, A., “Electrolysis of Sodium Chloride Using Composite Poly(styrene-co-divinylbenzene) Cation Exchange Membranes”, *J. Membr. Sci.*, **246-261**, 310(2008).
  12. Xu, T., “Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perspective”, *J. Membr. Sci.*, **263**, 1-29(2005).
  13. Almeida, S. H. and Kawano, Y., “Thermal Behavior of Nafion Membrane”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **58**, 569-577(1999).
  14. Richard, P. B. and Carsten, M., “Origins of Finite Transmission Lines for Exact Representations of Transport by the Nernst-Planck Equations for Each Charge Carrier”, *Electrochim. Acta.*, **44**, 1999-2018(1999).
  15. Mohammadi, T., Razmi, A. and Sadrzadeh, M., “Effect of Operating Parameters on  $Pb^{2+}$  Separation from Wastewater Using Electrodialysis”, *Desalination*, **167**, 379-385(2004).