

## 바이폴라막 전기투석에 의한 유기산회수에 관한 모델링

김상현, 김영목, 이병철\*  
 홍익대학교 과학기술대학 화학시스템공학과  
 (bclee@wow.hongik.ac.kr\*)

### Modeling for the recovery of organic acid by bipolar membrane electro dialysis

Sang-Hun Kim, Young-Mok Kim, Byung-Chul Lee\*  
 Department of Chemical System Engineering, Hongik University  
 (bclee@wow.hongik.ac.kr\*)

#### 서론

유기산들은 식품, 의약품, 화장품 그리고 생분해성고분자 원료 등 넓은 영역에서 사용되어지고 있으며 그 생산량도 증가하고 있다[1]. 기존의 유기산 처리에 사용되고 있는 방법에는 많은 양의 화학약품이 요구되며 화학적 부산물들이 발생하게 된다. 따라서 친환경적이고 생산비용을 절감할 수 있는 새로운 공정들이 제안되고 있다. 바이폴라막 전기투석(EDBM, electro dialysis with bipolar membrane)은 양이온과 음이온 교환막으로 구성된 탈염용 전기투석 공정에 물을 분해하여 수소이온과 수산화이온을 생성할 수 있는 바이폴라막을 도입한 공정이다[2].

본 연구에서는 바이폴라막과 양이온교환막으로 구성된 2실 구조의 EDBM장치를 이용하여 유기산과 가성소다를 제조하는 실험을 수행하였으며 이를 기초로 하여 이들의 이동과 이동에 영향을 주는 중요한 변수인 pH를 예측할 수 있는 수학적 모델을 세우고자 하였다.

#### 이론

##### 1) 유기산 농도의 변화

Fig. 1과 같이 스택은 양이온교환막과 바이폴라막을 교대로 하여 구성되었다. AC(acid compartment)에서는  $H^+$ 이온의 생성으로 인하여 pH값이 감소하고 산염은 산으로 변환되고 BC(base compartment)에서는 AC에서 양이온교환막을 통과하여온 양이온들이 바이폴라막에 의해 생성된  $OH^-$ 이온과 결합하여 염기를 형성하게 된다.

Fig. 2는 모델을 세우기 위한 흐름과 반응의 개략도이다. AC에서는 다음과 같은 반응이 일어난다.



여기서  $K_A$ 는 평형상수이고 다음과 같이 바꾸어 쓸 수 있다.

$$K_A = \frac{n_H^A(t)n_{Ac}^A(t)}{V_A(t)n_{HAc}^A(t)} \quad (1)$$

또한, 각 이온들의 흐름은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_H^{BM} = J_{OH}^{BM} = J_H^{CEM} + J_{Na}^{CEM} \quad (2)$$

따라서 AC와 BC에서의 이온 평형이 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dn_H^A(t)}{dt} + \frac{dn_{HAc}^A(t)}{dt} = J_H^{BM} - J_H^{CEM}, \quad \frac{dn_{OH}^A(t)}{dt} = J_{OH}^{BM} - J_H^{CEM} \quad (3)$$

Na<sup>+</sup>이온이 H<sup>+</sup>이온보다 크기 때문에 분리막을 통과하는 속도가 느리다. 따라서 이것을 고려하여 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$n_H^A(t) + n_{HAc}^A(t) = n_{OH}^B(t) = n_{Na}^B(t) - rt \quad (4)$$

여기서 r은 전류밀도의 크기에 관계된 상수로 r = 0.002I 이다. 따라서 시간에 따른 농도의 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_A(t) = \frac{n_H^A(t) + n_{HAc}^A(t) + rt}{V_A(t)}, \quad C_B(t) = \frac{n_{Na}^B(t)}{V_B(t)} \quad (5)$$

여기서 V<sub>A</sub>(t) = V<sub>0</sub> - at, V<sub>B</sub>(t) = V<sub>0</sub> + at 이다. a는 물의 이동에 관계된 인자이다.

## 2) pH의 변화

AC에서는 H<sup>+</sup>이온과 Acetate<sup>-</sup>이온이 반응하여 아세트산이 생성되기 때문에 pH값이 감소하게 된다. pH값의 변화를 산출하기 위하여 물질수지를 취하면 다음과 같다.

$$n_H^A(t) = n_{H,0}^A + n_{Na}^B(t) + rt - e(t) - h(t), \quad n_{Ac}^A(t) = n_{Ac,0}^A - e(t), \quad n_{HAc}^A(t) = n_{HAc,0}^A + e(t) \quad (6)$$

여기서 e(t)는 시간에 따라 생성되는 아세트산의 몰수이고 h(t)는 양이온교환막을 통과하는 H<sup>+</sup>의 몰수이다. (6)식을 (1)식에 대입한 다음 e(t)에 대해 정리하면 다음과 같이 된다.

$$e(t) = \frac{g(t) \pm \sqrt{g(t)^2 - 4n_{Ac,0}^A [n_{Na}^B(t) + rt - h(t)]}}{2} \quad (7)$$

여기서 g(t) = K<sub>A</sub>V<sub>A</sub>(t) + n<sub>H,0</sub><sup>A</sup> + n<sub>Na</sub><sup>B</sup>(t) + rt + n<sub>Ac,0</sub><sup>A</sup> - h(t) 이다. 또한 h(t)는 실험에 의해 구할 수 있으며 다음 식과 같다.

$$h(t) = (pI - q)It^2 \quad (8)$$

여기서 p와 q는 전류밀도와 시간에 관계된 상수로서 각각 5.7 × 10<sup>-6</sup>, 3.0 × 10<sup>-4</sup> 이다. 초기 아세트산과 아세테이트의 농도는 식(9)와 같이 이온화분율(α)에 의해 구할 수 있다.

$$n_{Ac,0}^A = n_0^A \alpha_0, \quad n_{HAc,0}^A = n_0^A - n_{Ac,0}^A \quad (9)$$

(7), (8), (9)식을 (6)식에 대입하여  $n_H^A(t)$ 를 구한다음 pH로 표시하면 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$pH_A = -\log \frac{n_H^A(t)}{V_A(t)} \tag{10}$$

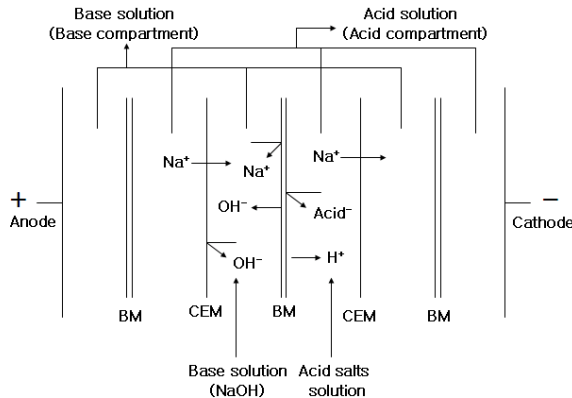


Fig. 1. Principle of EDBM for the conversion of organic acid

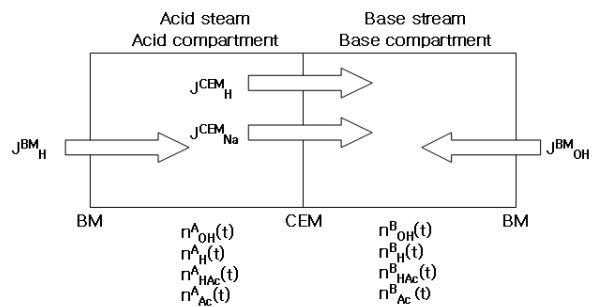


Fig. 2. Schematic drawing of the fluxes and reactions considered for the model establishment

### 실험장치 및 방법

전기투석 스택에 Astrom사의 NEOSEPTA<sup>®</sup> BP-1과 Ashahi chemical사의 스티렌계 ACIFLEX K-501SB 막을 교대로 배열하여 총 20 cell pair를 조립하여 전기투석 실험을 실시하였다. 전기투석 장치에 사용된 막 한 장의 유효면적은 50cm<sup>2</sup>이며 전체 유효 막면적은 0.1m<sup>2</sup>이다. 양극으로 백금판을 사용하였고 음극으로는 스테인리스 스틸판을 사용하였다. 바이폴라막 전기투석공정은 산흐름, 염기흐름, 전극액흐름의 세 개의 독립된 흐름으로 구별되며 각각 1.5L용 PVC 탱크에서 펌프로 셀에 공급하는 회분식 재순환공정을 택하였다. 극액으로는 0.3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액을 사용하였고 pH를 2로 조절하여 사용하였으며, 극액에서 발생한 기체의 제거를 위해 극액을 3L/min의 일정한 속도로 순환시켰다. 산흐름으로는 아세트산과 젓산을 택하였으며 각각 NaOH로 pH 6.8로 맞추어 공급하였고 염기흐름에는 0.3M NaOH수용액을 공급하였다. 전류밀도 변화에 따른 유기산의 생성과 pH 변화를 살펴보았다.

### 결과

시간에 따른 농도 변화와 pH변화를 예측할 수 있는 수학적 모델을 만들어 이론값과 실험값을 비교해 보았다. Fig. 3은 시간에 따른 BC의 Na<sup>+</sup>이온 농도변화를 계산값과 실험값을 비교한 그래프이다. EDBM 장치에 전류를 공급하게 되면 AC의 Na<sup>+</sup>이온은 양이온교환막을 통해 이동하게 되는데 이온의 이동과 함께 약간의 물도 이동한다. 따라서 BC에서의 Na<sup>+</sup>이온의 농도변화는 직선이 아닌 약간의 곡선으로 나타나게 된다. Fig. 4는 시간에 따른 AC에서의 pH변화를 도시한 것으로 시간에 따라 pH값이 감소되었으며 계산값과 실험값이 잘 일치함을 알 수 있었다.

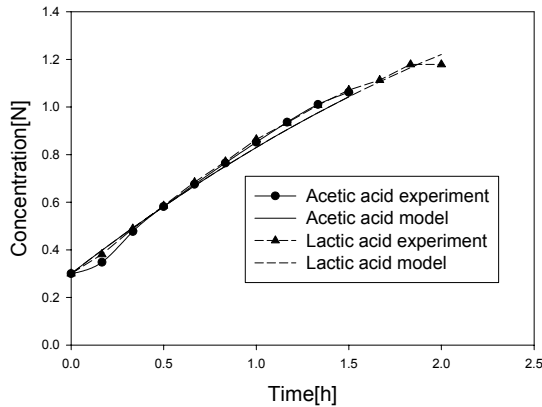


Fig. 3. Concentration of sodium ion in the base compartment at 200A/m<sup>2</sup>

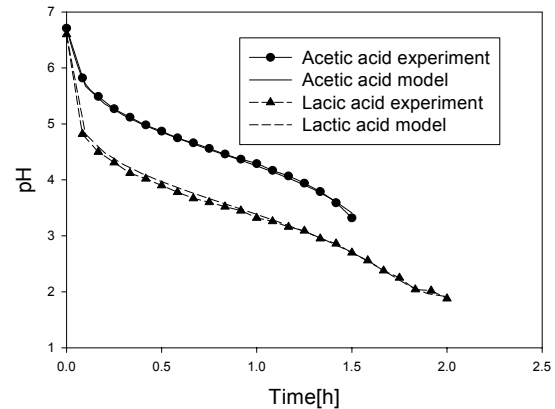


Fig. 4. pH value in the acid compartment at 200A/m<sup>2</sup>

## 결론

바이폴라막과 양이온교환막을 교대로 사용한 EDBM의 유기산 변환에서 각 실에서의 시간에 따른 농도변화와 pH변화를 중심으로 살펴보았으며 이들의 예측을 위해 수학적 모델링을 행하였다. 수학적 모델에 의해 계산된 결과와 각각 다른 종류의 유기산들의 변환에서 얻어진 실험을 비교하였는바 잘 일치하는 것을 볼 수 있었다.

### 사용기호

C	: concentration [N]
I	: current density [A/m <sup>2</sup> ]
J	: flux
K <sub>A</sub>	: equilibrium constant
n	: mol
t	: time [h]
V	: volume [L]

### 첨자

A	: acid compartment
B	: base compartment
BM	: bipolar membrane
CEM	: cation exchange membrane

## 참고문헌

1. Kirk and Othmer, D. F., in H.G. Mary(Ed), "Encyclopedia of Chemical Technology"(J Wiley & Sons, New York, 3rd edn), **21**, 848-864(1983)
2. Kang, M.S., Water-splitting phenomena and applications in ion-exchange membranes, Ph.D Thesis, GIST, Gwangju, (2003)
3. Paula J.M., Satish J.P., Shih P.T., "Competitive anion transport in desalting of mixtures of organic acids by batch electrodialysis", J. Membr. Sci., **141**(1), 75-89 (1998)
4. H. Roux-de Balmann, M. Bailly, F. Lutin, P. Aimar, "Modelling of the conversion of weak organic acids by bipolar membrane electrodialysis", Desalination, **149**(1-3), 399-404 (2002)