

이온交換樹脂膜을 利用한 電氣透析의 檢討

李 鎭 澤
仁荷大學校 理科學 化學科
(1973. 3. 26 접수)

Study on the Electrolysis Using Ion Exchange Membrane

Chin Taik Rhee

Department of Chemistry, College of Science, Inha University, Incheon, Korea

(Received March 26, 1973)

要約. 陰陽兩이온交換樹脂膜을 利用한 電氣透析에 의하여 電解質을 濃縮할때 濃縮液의 濃度, 透析量/電氣量 및 濃縮液增加量/ion 透析量과 溶液의 濃度, 電流密度와의 關係를 實驗해 보았으며 膜內의 含水率, 이온의 移動度 및 電氣透析의 流速으로 해석됨을 알았다.

Abstract. The relation between the concentration of concentrated solution, the quantity of electromigrated solute/electricity and the increasing volume of concentrated solution/the quantity of electromigrated ion to the concentration of solution and the applied current density in the electro-dialysis using ion exchange membranes are studied. It is found that the experimental results on the above mentioned quantities can be understood by the ionic concentration in the membrane phase, the mobility of electrolytes and the flux of electro-osmosis.

序 論

1953년에 英國의 B. A. Adams에 의하여 着眼되어 Manhattan project를 계기로 급속한 발전을 보게된 이온交換樹脂膜은 1950년에 이르러 W. Juda에 의하여 이온交換樹脂膜이란 形態로 발전 되었다.

그 이후 海水의 濃縮, 工業用水 또는 음료수 제조를 위한 脫鹽淡水化, 방사성 폐액의 처리^{1,2}, 各種工場廢액의 처리, uran의 電解還元等^{3,4}을 비롯한 전극반응장치의 隔膜으로서의 利用等 電氣透析의 原理와 結付시킨 利用뿐만이 아니라 擴散透析膜으로서 또는 電池의 隔膜으로서의 利用⁵까지도 研究되고 있는 實情이다.

이온交換膜을 利用한 電氣透析의 實驗과 理論의 解析은 많은 結果가 發表되고 있으나 아직도 樹脂相을 定量的으로 表現할 수 있는 土臺는 充

분히 이룩되지 못하였다고 본다. 그것은 운동의 自由度가 크게 制限을 받고 있는 固定 解離基를 포함한 樹脂內電解質溶液內의 전해질의 行動과 一般的인 溶液相內의 그것과의 定量的인 差異가 表現될수 있는 단계에 이르지 못함에 기인된다고 생각된다.

본 연구자는 전해질의 농도, 電流密度的 變化에 따르는 電氣透析濃縮液의 濃度 및 透析量/電氣量의 變化경향을 검토하여 몇가지 結果를 얻었으며 특히 濃縮液量의 變化 경향에 대해서는 既히 發表된 내용⁶과 다른 結果를 얻었으므로 이에 報告한다.

實 驗

이온交換樹脂膜其他, 이온交換樹脂膜은 美國 Ionics社製 NEPTON CP-61 및 AR-111을 通

常의 conditioning⁷을 하여 使用하였다. 膜의 두께는 報文⁸에는 0.08 cm로 나와있으나 實測한 結果는 0.07 cm였다. NaCl, Mg Cl₂는 C. P 級을 使用하였고 分析用試藥은 G. R 級을 使用하였다.

裝置 및 操作. 電氣透析槽는 1.4 mm 두께의 acryl 樹脂板으로 만든 frame 및 spacer 에 1.5 mm 두께의 고무板 gasket 를 Fig. 1 과 같은 모양으로 만들어 Fig. 2 와 같은 順序로 組立하여 兩端에 鐵板을 대고 壓縮함으로써 交換장치의 支持 및 물과 전류의 leakage 를 막도록 하였다. 전극실에는 7 mm-dia 의 導管으로 別途의 水槽에 마련된 순환펌프에 의하여 所定組成의 溶液(순환액)을 순환시켜 發生氣體를 除去토록 하였다.

농축실과 공급실에는 3.5 mm-dia 의 導管으로 出入液의 通路를 만들었으며 供給室에는 10 cm 높이에 位置한 水槽로부터 水壓을 利用하여 (調節弁으로 調節함) 3 l/hr 의 率로 供給液을 흘렸

다.

濃縮室에는 開閉弁에 依하여 순환펌프와의 연결을 開閉토록 하여 所定의 濃縮室流入液을 供給토록 하였다.

전극은 兩極 共히 白金線으로 90×90 mm 넓이의 거미줄망 모양을 만들어 使用하였다. 電源은 整流장치에 의하여 直流로 轉換시켜 使用하였고 電流密度 및 電壓은 Multimeter ME-87A/U 로 測定하였다. 濃縮操作은 우선 濃縮室에 所定濃度의 溶液을 넣은 다음 入口弁을 닫고 通電時 濃縮液이 出入管으로 넘쳐 나오도록 하였다. 各 용기의 入口는 下部, 出口는 上部에 位置토록 하였다.

必要한 경우에는 一定時間 操作後 濃縮室內의 溶液을 全部 빼내고 操作途中 넘쳐나온 濃縮液과 混合하여 分析 및 부피 測定을 하였다. Cl⁻의 定量은 AgNO₃ 滴定, Mg⁺⁺ 및 Ca⁺⁺에 대해서는 EDTA 滴定法을 使用하였다.

交換膜의 有效面積은 9×9 cm/板이었으며 濃縮室의 free volume 은 74 cm³였다.

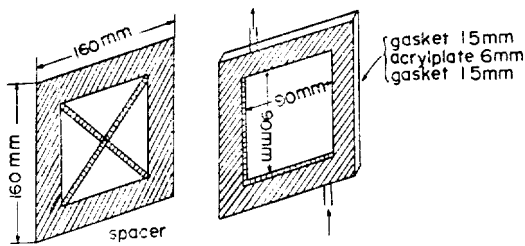


Fig. 1. Cell compartment

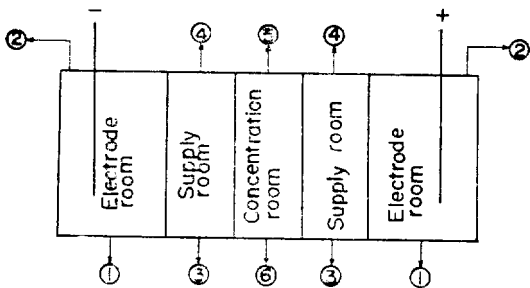


Fig. 2. Arrangement of cells

- ①~②: Connect of circulating pump
- ③~④: Connect of reservoir tank
- ⑤: Concentrates over flow tube
- ⑥: Connect circulating pump(with valve)
- C: Cation exchange membrane
- A: Anion exchange membrane

結果 및 考察

NaCl 만을 溶存物로 하는 各 所定濃度의 供給液(순환액과 동일농도)에 對한 實驗條件과 結果를 Table 1a 에 그 結果에 대한 考察에 必要한 計算值를 Table 1b 에 表示하였다. 濃縮液의 量(表에는 over flow 된 量만을 表示)과 濃度의 測定은 每 30 分間隔으로 하였으며 電流密度(C. D)는 2.5 amp/0.81 dm²로 固定시켰다. 透析量/電氣量은 電流效率의 比較를 위하여 over flow/Cl⁻ 透析量은 용매인 물의 통과 비율을 比較해 보기 위하여 計算된 것이다. pH 變化는 농축실의 初期注入液과 최종채취농축액의 것으로 나타내었다. Table 1b 의 結果로 보면 C. D가 一定할 경우 透析量/電氣量의 값은 供給液의 濃도가 증가 될수록 감소하며 농축실과 공급실의 농도차의 영향은 나타나지 않음을 볼수 있다.

또한 濃縮液의 증가량은 供給液의 濃도가 클수록 감소되며 대략 직선적인 역비례 관계가 성립됨을 볼수 있다.

더욱 흥미로운 사실은 over flow/Cl⁻ 透析量의

Table 1a. Results of electrolysytic concentration experiments—effect of the concentration of circulate and supply solutions(NaCl only system)

Ex. No.	Concentration of circulating solution (M-NaCl)	Concentration of suppling solution (M-NaCl)	Current (amp)	Concentration of concentrates (M-Cl ⁻)					
				1	3	2	4	5	6
1	0.52	0.52	2.5	0.74	0.94	1.14	1.34	1.48	1.59
2	1.50	1.50	2.5	1.72	1.88	1.96	2.04	2.14	2.26
3	2.49	2.49	2.5	2.60	2.70	2.76	2.82	2.90	3.00
4	2.98	2.98	2.5	3.10	3.19	3.29	3.38	3.45	3.50
5	3.44	3.44	2.5	3.50	3.59	3.64	3.70	3.74	3.78

Ex. No.	Over flow (ml)						Moles of electromigration (Cl ⁻) ($\frac{M}{1000}$)					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
1	14	14	14	14	14	14	26.64	27.96	30.76	33.56	32.56	30.40
2	8.2	8.4	8.4	8.4	7.8	7.8	30.38	27.63	22.38	23.05	24.09	25.15
3	5.5	5.5	5.5	5.5	6.0	5.5	22.44	22.25	19.62	19.95	23.32	23.90
4	4	4	4	4	4	4	21.28	19.42	20.56	20.18	19.00	17.70
5	3.8	3.8	4.1	3.8	3.8	4	17.74	20.30	19.62	18.50	17.17	17.38

Table 1b. Calculated current efficiency and volume of over flow per mole of electromigrated Cl⁻ for Table 1a

Ex. No.	Quantity of electromigrated/elect. (M/F) $\times \frac{100}{1000}$ (%)						Over flow(ml)/moles of Cl ⁻ electromigrated $\times 1000$						PH (concentrates)
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	
1	57.1	59.9	65.9	72.0	69.7	65.2	0.53	0.50	0.45	0.41	0.46	0.46	8.7→5.6
2	65.1	59.2	47.9	49.4	51.6	53.9	0.25	0.30	0.37	0.36	0.32	0.29	8.4→5.6
3	48.1	47.7	42.0	42.9	50.0	51.2	0.31	0.24	0.21	0.21	0.25	0.23	8.1→6.1
4	45.6	41.6	44.1	43.2	40.7	37.9	0.18	0.20	0.19	0.19	0.21	0.22	8.4→6.8
5	38.0	43.5	42.0	39.6	36.8	37.3	0.21	0.21	0.19	0.21	0.22	0.21	9.0→6.8

값이 大體적으로 보아 供給液의 농도증가와 더불어 감소하는 경향을 나타낸다는 것이다.

Table 2 에는 NaCl과 MgCl₂의 공존용액에 대하여 供給液의 濃度를 固定시키고 C.D만을 변화시켰을 경우의 結果와 解析値를 나타내었다.

操作時間은 C.D가 큰 Ex. 6과 Ex. 7(各 30分)외에는 1時間으로 하였으며 各 實驗마다 所定時間 操作後의 結果만을 測定한 것이다. Table 2의 結果로 보면 透析量/電氣量의 값은 공급액

의 농도가 一定한 限 C.D의 증가와 더불어 증가하며 특히 Cl⁻총량에 대한 값의 증가율에 비하여 Mg⁺⁺에 對한 값의 증가율이 크게 나타난다. 이것은 供給室쪽에서의 이온濃度不足에 因한 물의 滲리를 무시하고 濃縮內에서의 電氣的中性을 Na⁺, Mg⁺⁺ 및 Cl⁻에 의해서만 이루어진다고 가정한다면 결국 Na⁺의 透析量/電氣量은 감소되어가고 Mg⁺⁺에 대한 그 값만이 C.D와 더불어 증가된다는 推定이 成立된다.

이 推定은 各實驗의 pH 測定值로 부터 濃축실 내의 pH가 다소 酸性쪽으로 變化된다는 事實로 부터 얼마간의 물의 滲리가 수반됨이 事實이라고 하더라도 더욱 타당한 推定으로 생각할 수 있다. 한편 over flow/Cl⁻ 透析量의 값은 실험치가 고르지 못하여 단결기는 어려우나 大體적으로 C, D 증가와 더불어 감소하는 경향으로 推定된다.

Table 3a 은 순환액은 NaCl 만의 溶液이고 공급액은 NaCl 과 MgCl₂ 의 공존용액 또는 MgCl₂ 만의 용액인 경우의 실험조건과 결과이며 Table 3b 는 그 결과에 대한 계산치이다. Ex. 1~4 는 供給液의 MgCl₂ 의 濃도를 一定히 하고 공급액과 순환액의 NaCl 만을 變化시킨 實驗이며 C, D 는 2.5 amp/0.81 dm² 로 고정시켰다. Ex. 5~9 는 순환액의 NaCl 농도를 대략 일정히 하고 供給液의 MgCl₂ 농도 또는 C, D 를 變化시켜본 것이다.

이 Table 에서 보면 C, D 가 一定할 경우 濃縮液量이 단순히 供給液의 농도에만 의존되는 것이 아니고 도리어 순환액의 농도에 의존됨을 볼 수 있다. Fig. 2 에 表示된 장치의 구조로 보아 電極室의 순환액의 농도가 濃縮室의 兩交換膜學動에 직접적인 영향을 미친다고 생각하기 보다는 濃축실의 초기주입액의 농도가 濃축액량에 영향을 미친다고 생각하여야 할것이다. 그러나 각 實驗의 全濃縮過程을 통하여 (即 時間적으로

濃축실내의 농도가 변화되어 가는데) 濃축액의 증가율은 대략 一定하다는 事實은 이와같은 단순한 추정이 허용되지 않음을 나타내고 있다. 透析量/電氣量의 값은 Table 1 에서의 경향과 같으나 Ex. 5~9 의 경우 即 供給液의 組成이 MgCl₂ 단독인 경우에는 反對의 結果가 나타난다. C, D 의 變化에 따르는 透析量/電氣量의 變換경향은 Table 2 에서와 같다. 한편 over flow/Cl⁻ 透析量의 값이 C, D 증가와 더불어 감소하는 경향은 Ex. 5 와 Ex. 9 및 Ex. 6 과 Ex. 8 의 結果로 보아 뚜렷하다고 볼 수 있다. Table 4a 및 Table 4b 는 Table 3 의 實驗과 유사한 實驗의 結果 및 계산치이며 다만 MgCl₂ 대신 CaCl₂ 를 사용한 點만이 다른 뿐이다. 이 Table 의 結果는 Table 3 에서 본 경향과 같다. Table 3 및 Table 4 에서 供給液이 MgCl₂ 또는 CaCl₂ 單獨溶液인 경우 濃축액 내에서 Na⁺ 의 증가는 무시할 수 있다고 생각되며 Mg⁺⁺ 또는 Ca⁺⁺ 의 透析量(當量으로 환산하여)과 Cl⁻ 의 透析量과를 비교해 보면 후자의 透析量이 월등히 클을 볼 수 있다. 이것은 濃縮液에 대하여 測定된 비교적 근소한 pH 변화와 아울러 생각할때 매우 흥미로운 사실이다. 이상의 結果를 종합해 보면 다음과 같다.

(1) C, D 가 一定할때 濃축액의 증가량은 供給液의 농도보다 순환액의 농도(濃축실의 初期濃度)에 의하여 결정되며 상호 역비례적인 관계가 성립된다. 그러나 通電時의 濃縮液과 供給液

Table 2. Results of the electro-dialytic concentration experiments—effect of the current density

Ex. No.	Concentration of supply & circulating solution (M-NaCl)		Current (amp)	Concentration of concentrates (M)		Over flow (ml)	Moles of electro-migrated ($\frac{M}{1000}$)		Quantity of electromigrated/elect. (equiv/F) $\times \frac{100}{1000}$ (%)		Overflow / moles of Cl ⁻ electromigrated $\times 1000$	Operation period
	Cl ⁻	Mg ⁺⁺		Cl ⁻	Mg ⁺⁺		Cl ⁻	Mg ⁺⁺				
1	0.426	0.080	0.5	0.524	0.080	7	10.92	0.56	58.5	6.0	0.64	1hr
2	0.426	0.075	1	0.601	0.089	15	21.97	2.37	58.6	6.4	0.68	"
3	0.407	0.075	2	0.747	0.113	31	46.97	6.32	63.0	8.5	0.66	"
4	0.426	0.075	2.5	0.765	0.141	38	54.14	10.24	58.0	11.0	0.71	"
5	0.426	0.075	3.5	0.970	0.173	43	82.35	14.69	63.1	11.3	0.52	"
6	0.426	0.075	4.5	0.795	0.159	33	53.52	11.46	63.8	13.6	0.62	$\frac{1}{2}$ hr
7	0.426	0.075	5.5	0.854	0.169	40	65.82	13.72	64.2	13.4	0.60	"

Table 3a. Results of electro-dialytic concentration experiments—effect of the different composition between circulate and supply solutions(NaCl-MgCl₂ system)

Ex. No.	Concentration of circulating solution (M-NaCl)	Concentration of supplying solution (M)		Current (amp)	Concentration of concentrates (M)											
		NaCl	MgCl ₂		Cl ⁻						Mg ⁺⁺					
					1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
1	0.57	0.57	0.09	2.5	0.76	1.01	1.17	1.30	1.47	1.57	0.02	0.07	0.10	0.12	0.15	0.17
2	1.50	1.50	0.09	2.5	1.64	1.74	1.84	1.93	2.02	2.12	0	0.005	0.01	0.02	0.03	0.04
3	2.51	2.51	0.09	2.5	2.61	2.71	2.81	2.90	2.97	3.03	0	0.01	0.015	0.02	0.03	0.031
4	3.01	3.01	0.09	2.5	3.10	3.18	3.26	3.33	3.38	3.43	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03
5	0.62	—	0.09	2.5	0.88	1.06	1.18	1.30	1.52	1.58	0.07	0.15	0.23	0.36	0.46	0.47
6	0.52	—	0.05	2.5	0.70	0.80	0.90	1.00	1.07	1.07	0.05	0.11	0.16	0.21	0.24	0.24
7	0.56	—	0.02	1.5	0.61	0.65	0.70	0.72	0.74	0.74	0.01	0.03	0.05	0.07	0.08	0.08
8	0.55	—	0.05	1.5	0.60	0.63	0.69	0.75	0.78	0.83	0.015	0.030	0.060	0.095	0.115	0.135
9	0.54	—	0.09	1.5	0.60	0.65	0.75	0.85	0.94	0.95	0.01	0.04	0.08	0.14	0.20	0.20

Ex. No.	Over flow (ml)						Moles of electromigration ($\frac{M}{1000}$)											
							Cl ⁻						Mg ⁺⁺					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
1	15.4	15	15	15	14	14	25.76	33.65	29.39	29.12	33.16	29.38	1.79	4.75	3.72	3.28	4.32	3.86
2	7.8	8	8	8	8	8	23.15	21.32	22.12	22.10	22.82	24.36	0	0.41	0.45	0.90	0.98	1.06
3	5.2	5.2	5	5.2	5.2	5.2	20.97	21.49	21.45	21.74	20.62	20.20	0	0.79	0.45	0.47	0.90	0.55
4	4.2	4.3	4.3	4.4	4.2	4.0	19.68	19.59	19.94	19.83	17.98	17.42	0.39	0.41	0.43	0.46	0.48	0.49
5	14	14	15	14	14	14	31.56	28.16	26.58	27.08	37.56	26.56	6.16	8.02	9.37	14.66	13.84	7.32
6	14.5	14.8	14	14	14	14	23.47	19.24	20.00	21.40	20.16	14.98	4.43	6.07	5.94	6.64	5.58	3.36
7	7	7	7	7	7.2	7.2	7.97	7.51	8.60	6.52	6.81	5.29	0.81	1.69	1.79	1.97	1.32	0.57
8	8.5	9	8.5	8.5	8.5	8.5	8.80	7.89	10.31	10.81	8.35	10.75	1.24	1.32	2.73	3.40	2.46	2.63
9	9	9	8.9	8.8	9	8.8	9.84	9.55	14.08	14.88	15.12	9.16	0.83	2.49	3.75	57.9	6.24	1.76

과의 농도 차는 무관하다.

(2) over flow/Cl⁻ 透析量의 값은 供給液의 농도 증가와 더불어 감소하며 C. D 증가와 더불어 역시 감소한다.

(3) 透析量/電氣量의 값은 C. D에 비례하여 증가하며 C. D의 一定時에는 순환액(즉 농축실 초기농도)의 농도증가와 더불어 감소한다. 그러나 操作途中의 濃縮室과 供給室과의 농도차 변화에

는 크게 영향을 받지 않는다.

용매의 膜移動에 대해서는 一般적으로 i) 濃度 勾配에 따른 滲透 ii) 透析이온의 溶媒和에 의한 移動 및 iii) 對立이온의 移動에 따르는 電氣浸透를 생각할 수 있다. 그러나 i)의 滲透는 今般 使用된 樹脂膜에서는 무시할 수 있을 정도이므로 主로 ii)와 iii)에 의하여 농축액의 양이 증가 될 것이다. N. W. Rosenberg, *et al.*⁸이 지적한

Table 3b. Calculated current efficiency and volume of over flow per moles of electromigrated Cl⁻ for Table 3a

Ex. No.	Quantity of electromigrated/elect. (equiv/F) × $\frac{100}{1000}$ (%)												Over flow/moles of Cl ⁻ electromigrated × 100						pH (concentrates)	
	Cl ⁻						Mg ⁺⁺													
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6		
1	55.2	72.1	63.0	62.4	71.1	63.0	7.8	2.0	3.1	5.9	14.0	18.5	16.5	0.60	0.45	0.51	0.52	0.42	0.48	8.0→6.2
2	49.6	45.7	47.4	44.7	44.8	952.2	0	1.8	1.9	3.9	4.2	4.5	0.24	0.39	0.36	0.36	0.36	0.32	8.8→6.9	
3	44.9	46.0	45.9	46.6	44.2	43.3	0	3.4	1.9	2.0	3.9	2.4	0.25	0.24	0.24	0.21	0.25	0.32	8.4→6.2	
4	42.2	42.0	42.7	42.5	38.5	37.3	1.7	1.8	1.8	2.0	2.1	2.1	0.21	0.22	0.21	0.22	0.23	0.23	8.3→6.6	
5	67.6	60.3	56.9	58.0	80.5	56.9	26.4	34.4	40.2	62.8	59.3	31.4	0.44	0.49	0.56	0.52	0.38	0.53	7.8→6.2	
6	50.3	41.2	43.0	45.9	43.2	32.1	19.0	26.0	25.5	28.5	23.9	14.4	0.62	0.77	0.70	0.65	0.69	0.93	8.1→6.5	
7	28.4	26.8	30.7	23.3	24.3	18.8	5.8	12.0	12.8	14.1	9.4	4.1	0.88	1.23	0.81	1.07	1.01	1.95	7.3→6.0	
8	31.0	28.2	36.8	38.6	31.6	38.4	8.9	9.4	19.5	24.3	17.6	18.8	0.97	1.14	0.83	0.79	0.96	0.80	7.8→6.1	
9	35.1	34.1	50.3	53.1	54.0	32.7	5.9	17.4	26.8	42.6	64.4	612.6	0.91	0.94	0.63	0.59	0.59	0.97	7.5→6.3	

Table 4a. Results of the electrodialytic concentration experiments-effect of the different composition between circulate and supply solutions (NaCl-CaCl₂ system)

Ex. No.	Concentration of circulating solution (M-NaCl)	Concentration of supplying solution (M)		Current (amp)	Concentration of concentrates (M)											
		NaCl	CaCl ₂		Cl ⁻						Ca ⁺⁺					
					1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
1	0.50	0.50	0.09	2.5	0.90	0.94	1.14	1.30	1.44	1.54	0	0.025	0.050	0.08	0.10	0.12
2	1.51	1.51	0.09	2.5	1.64	1.75	1.85	1.95	2.05	2.15	0	0	0.01	0.02	0.03	0.04
3	2.50	2.50	0.09	2.5	2.61	2.71	2.80	2.88	2.95	3.03	0	0	0.005	0.01	0.015	0.02
4	2.99	2.99	0.09	2.5	3.08	3.16	3.24	3.32	3.38	3.43	0	0	0	0.005	0.007	0.01
5	0.60	—	0.09	1.5	0.65	0.73	0.81	0.87	0.89	0.92	0	0.06	0.10	0.13	0.14	0.15

Ex. No.	Over flow (ml)						Moles of electromigration ($\frac{M}{1000}$)											
							Cl ⁻						Ca ⁺⁺					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
1	13.5	14	13.5	13	12	24.25	30.92	30.76	29.39	29.08	25.88	0	2.20	2.25	3.30	2.78	2.92	
2	7.4	7.5	7.3	7.5	7.3	7.5	21.76	21.26	20.90	22.02	22.36	23.52	0	0	0.81	0.86	0.96	1.04
3	5	5	5	5	5	5	21.19	20.95	20.66	20.30	19.93	21.07	0	0	0.39	0.42	0.44	0.47
4	4.4	4.6	4.4	4.4	4.2	4	20.21	20.45	20.17	20.53	19.31	17.42	0	0	0	0.39	0.18	0.26
5	7.8	7.2	7.2	7.2	7.6	7.2	8.77	11.17	11.75	10.70	8.24	8.84	0	4.87	3.68	3.16	1.80	1.82

Table 4b. Calculated current efficiency and volume of over flow per moles of electromigrated Cl⁻ for Table 4a

Ex. No.	Quantity of electromigrated/elect. (equiv/F) × $\frac{100}{1000}$ (%)												Over flow (ml)/moles of Cl ⁻ electromigrated × 100						pH (concentrates)
	Cl ⁻						Ca ⁺⁺												
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	
1	52.0	66.3	65.9	63.0	62.3	55.5	0	9.4	10.9	14.1	11.9	12.4	0.56	0.67	0.45	0.43	0.45	0.46	8.4→7.2
2	46.6	45.6	44.8	47.2	47.9	50.4	0	0	3.5	3.8	4.1	4.5	0.34	0.35	0.35	0.34	0.33	0.32	8.3→7.4
3	45.4	44.9	44.3	43.5	42.7	45.3	0	0	1.7	1.8	1.9	2.0	0.24	0.24	0.24	0.25	0.25	0.24	8.2→9.7
4	43.3	43.8	43.2	44.0	41.4	37.3	0	0	0	1.7	0.8	1.1	0.22	0.22	0.22	0.21	0.23	0.23	8.0→7.1
5	31.3	39.9	42.0	38.2	29.4	31.6	0	34.8	26.3	22.6	12.9	13.0	0.89	0.64	0.61	0.67	0.92	0.81	7.6→6.2

바와 같이 이들 두가지 이동을 실험적으로 구분하여 확인 할수는 없고 그들의 습으로서 용매의 輸率을 定하는 수 밖에 없다⁷. 世古, *et al.*⁶은 물의 移動量은 이온交換膜의 膜內濃度의 함수가 될 것으로 생각하여 膜과 평형을 이루고 있는 용액의 농도 특히 通電時에는 供給液의 농도에 의존된다고 제안하였다. 그러나 本 實驗結果로 보면 (1)에서 지적한바와 같이 순환액과 供給液의 농도가 동일 내지는 비슷한 경우에는 순환액을 基準으로 하던지 供給液을 基準으로 하던지 농도와의 역비례관계가 報文의 結果와 일치 되지만 Table 3a의 Ex. 5~9, Table 4a의 Ex. 5의 경우에는 명백히 달라진다. 結果적으로 보아서 基準이 되는것은 供給液이 아니고 순환액의 농도가 되고있다. 이것에 대해서는 다음과 같이 해석할수가 있을 것으로 본다. 이온交換膜은 完全한 半透膜이 아니므로 膜外와 膜內와는 균일한 용액상에서 보다는 제한을 받기는 하지만 通電時外에도 이온의 移動이 일어난다. 膜內의 이온 농도는 固定解離基와 量的均衡을 이루는 對立이온의 농도(이것은 외부용액의 농도에 무관하게 一定하다고 볼수있고 一般的으로 외부농도에 비하여 큰값)와 Donnan 평형에 따르는 외부용액의 농도에 영향을 받는 농도와와 습으로 나타날 것이다. 膜 兩側의 溶液이 差異가 있을 때에는 평형에 가까운 상태로 되는 충분한 시간만 있으면 이온의 확산으로 因하여 농도가 큰쪽의 용액과 평형을 이루는 상태에 도달할 것이다. 한편 通電時의 電氣浸透에 의한 물의 통과량은

膜의 含水率(이온의 水和水는 Bockris⁹의 정의에 따르는 第一水和水만을 생각하고 全體量에 그다지 큰 영향을 미칠 程度가 아니라고 가정하면 膜內濃度와 역비례되는 함수관계를 가질것임)과 이온의 이동도와 함수관계를 가질 것이다.

또한 이온의 移動度는 농도증가와 더불어 감소함으로 농축액의 증가량이 膜의 兩側外部溶液中 농도가 큰 용액과 함수관계를 갖는다고 해석된다. 그러나 일단 通電이 始作되어 膜內溶液이 對立이온의 이동방향으로 이동되는 동안에는 농축실의 농도가 증가되어 가더라도(확산층에 造成될수도 있을 별도의 원인에 起因되는 이온移動度의 變化가 생기지 않는한은) 膜內의 농도가 농축실의 농도와 새로운 평형을 이루어 용매의 투과율이 변하지는 않을 것이다.

이것이 濃縮液의 증가율이 今般實驗에서와 같이 농축실의 초기농도와 함수관계를 가지며 操作途中的 濃축액 농도변화에는 無關하게 되는 原因이라고 해석된다.

(2)의 結果는 (1)의 結果로부터 당연히 成立될 것이나 (3)에서 요약된 結果 即 透電量/電氣量의 값이 외부액의 농도나 C.D에 의하여 다소 변화되는 경향이 나타나는 것은 다음과 같이 해석된다.

전류의 흐름에 대응하는 이온의 흐름은 濃度나 C.D에 의하여 量的인 變化가 있을 수 없으나 電氣透析과 같이 膜內의 液에 作用하는 힘이 걸려 있을 경우에는 擴散電位勾配에 起因되는 Schlögl¹⁰의 異常浸透와 같은 形式의 여분의 이

은移動이 溶媒의 흐름 方向에 나타날 수 있을 것이다. 이것은 結果적으로 溶媒의 流速의 크기에 비례할 것 임으로 (3)의 結果가 나타날 것으로 推定된다.

Over flow/Cl⁻透析量의 값은 이온의 透析量 보다도 溶媒의 移動量이 濃度の 영향을 크게 받음으로 (2)와 같은 結果가 나타난다고 생각된다.

結 論

이온交換膜을 통한 電氣透析에 依하여 전해질을 농축할 때에는 다음과 같은 경향이 나타난다.

溶媒의 투과량은 이온交換膜이 接하고 있는 兩側溶液中 濃도가 큰 용액의 농도와 함수관계를 가지며 농도증가와 더불어 감소한다. 透析量/電氣量의 값도 같은 경향을 나타내며 電流密度가 커지면 비례하여 커진다. 濃縮液增加量/ion 透析量의 값은 供給液 및 電流密度의 증가와 더불어 감소한다. 그러나 이상 세가지 양은 通電時의 濃縮液濃度變化에는 영향을 받지 않는다. 이와 같은 結果는 膜內의 對立이온 濃도에 따르는 溶

水率의 變化, 濃度變化에 따르는 이온의 移動度の 변화 및 溶媒의 電氣浸透에 便乘되는 이온의 加算的 移動으로 해석이 된다.

本 研究은 仁荷大學校 附設 産業科學技術研究所의 支援으로 이루어졌음으로 謝意를 表한다.

引 用 文 獻

1. 石原, *et al.*, 用水と淡水 3, 141(1961)
2. 西土井, 工業用水, No. 26, 13(1960).
3. I. R. Higgins, *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 285 (1958).
4. W. W. Schulz, *ibid.*, 50, 1768(1958).
5. W. T. Grubb, *et al.*, *J. Electr. Chem. Soc.*, 107, 131(1960).
6. 世古, 電氣化學, 33, 835.
7. 山邊, *et al.*, “イオン交換樹脂膜技報堂發行”, 1961.
8. N. W. Rosenberg, *et al.*, *Electrochem. Soc.*, 104, 111(1957).
9. J. D. M. Bockris, *Quart. Rev.*, 173 (1947).
10. R. Schlögl, *Z. Physik. Chemie N. F.*, 3, 73(1955).