

## 전기 투석기에서 전류-전압 관계의 연구

김 인 호

충남대학교 공과대학 화학공학과  
(1994년 12월 7일 접수, 1995년 5월 17일 채택)

### A Study on the Relationship between Current and Voltage in Electrodialyzer

In Ho Kim

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea  
(Received 7 Decembert 1994; accepted 17 May 1995)

#### 요 약

전기 투석기 내에서 일어나는 이온 전달 현상을 고려하여 간단한 방정식을 세우고 이 식을 이용하여 전류-전압 곡선을 계산하였다. 이 방정식의 유효성을 확인하기 위해 실험실 규모의 전기 투석기를 제작하고 NaCl을 모델 전해질로 해서 실험후 전류-전압 곡선을 얻었다. 전기 투석기에 공급되는 전해질의 유속이 증가할수록 한계전류밀도가 증가하였고 이론에 의해 충실히 예측되었다.

**Abstract**—Ionic mass transport in electrodialysis was modelled to describe current-voltage characteristics. Modelling equations were checked by the experiments conducted with a laboratory electrodialyzer. Sodium chloride solution was supplied to the dialyzer where current-voltage curves were generated. Limiting current density was increased with the increase of flow rate, which was also predicted by the model equations.

#### 1. 서 론

이온교환막이 상업적으로 생산된 것은 1950년으로 거슬러 올라간다[1]. 미국의 Ionic사에서 디비넬벤젠과 스티렌을 공중합한 고분자막에 이온교환기를 도입하여 이온교환막을 개발했다. 이온교환막은 양이온(cation)을 선택적으로 투과시킬 때 양이온교환막(Cation Exchange Membrane, CEM)이 되고 음이온(anion)을 선택적으로 투과시킬 때 음이온교환막(Anion Exchange Membrane, AEM)이 된다. 막 내부의 고정이온교환기와 같은 전하를 갖는 이온을 coion, 반대 전하를 갖는 이온을 counterion이라 지칭하며 막 주위에 전장을 걸 때 counterion은 막을 투과하고 coion은 막에 의해 반발

된다. Fig. 1에 보인 CEM과 AEM주변에서 소금(NaCl)의 전달현상을 살펴보면  $\text{Na}^+$ 은 CEM을 통과하고  $\text{Cl}^-$ 는 AEM을 통과한다. 따라서 소금이온의 농도가 줄어든 희석액실(diluted compartment)과 농축액실(concentrated compartment)이 교대로 생긴다. 양이온  $\text{Na}^+$ 의 이동방향이 전류의 방향이 되며 막주변에는 농도구배가 있는 확산경계층(diffusion boundary layer)이 존재한다. 용액에서 양이온의 transport수가 CEM 내에서 양이온의 transport수보다 작기 때문에 CEM의 왼쪽에서 막표면의  $\text{Na}^+$ 이온 농도는 희석실 농도  $C_d$ 보다 작고 오른쪽에서 막표면의  $\text{Na}^+$ 이온 농도는 농축실 농도  $C_c$ 보다 크다. 이 때 용액의 모든 점에서 전기적으로 중성이 유지되므로 막표면의 NaCl농도는  $\text{Na}^+$ 이온 농도에

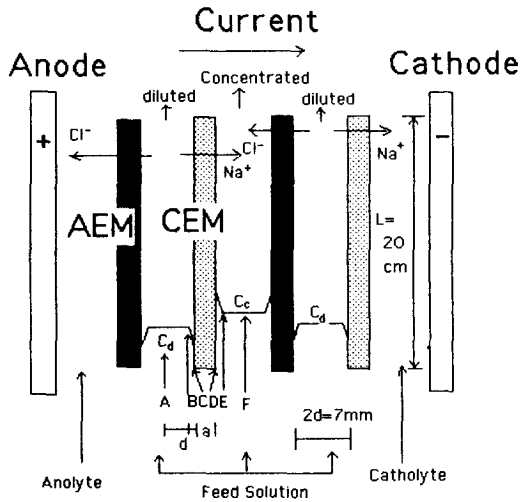


Fig. 1. Schematic diagram of electrodesialysis.

따라 결정된다. 이러한 막표면의 소금농도가 용액 내의 소금농도와 다른 현상을 농도분극(concentration polarization)[2] 현상으로 지칭한다.

이상의 전기투석기 내의 이온 전달현상을 고려하고 전기투석기에 가한 전압( $V$ )과 그에 따라 흐르는 전류( $I$ )사이의 관계를 연구한 보고가 다수 있다[3-6]. Sonin과 Probstein[3]은 확산경계층 내의 농도분포를 2차다항식으로 가정하고 적분법을 이용하여 물질전달 방정식을 해석하였다. Aquilella 등의 연구자들[6]은 수치해석법을 이용하여 물질전달 방정식을 해석한 후  $I$  대  $V$ 의 그래프를 만들고 농도분극현상이 극대화되었을 때, 즉  $V$ 의 증가에도 불구하고  $I$ 가 더 이상 증가하지 않는 한계전류밀도가 나타나는 점을 예측하였다. 앞서의 이들 연구자들은 이온들의 물질전달식을 엄밀하게 해석하였지만 해를 구하는데 많은 계산과정을 거쳐야 하는 단점이 있다.

본 보고에서는 전기투석기를 운전할 때 외부에서 전압을 가함에 따라 흐르는 전류를 계산하고 이온교환막 사이에 흐르는 전해질의 유속에 따라 한계전류밀도를 간단히 계산할 수 있는 이론식을 유도하였다. 그리고 이온들의 물질전달식을 간단히 풀 때 해의 물리적 의미를 해석하고, 실험에 의해 구한  $V-I$  자료가 간단히 구한 이론해에 어느정도 부합하는가를 연구하였다.

## 2. 이 론

Fig. 1의 CEM부근에서 양이온을 1, 음이온을 2라 하고 이온들의 전달현상을 flux,  $\phi$ , 방정식으로 표현하면 [7],

$$\phi_1 = -D_1 \nabla C + C \mu_1 E + C u \quad (1)$$

$$\phi_2 = -D_2 \nabla C - C \mu_2 E + C u \quad (2)$$

(1)식에  $\mu_2$ , (2)식에  $\mu_1$ 을 곱하고 (1)과 (2)를 더한후,

$$u_m = 0 \quad (\text{막 표면})$$

$$\mu_{2,m} = 0 \quad (\text{CEM에서})$$

조건을 적용하면 전류 밀도가 다음식으로 표현된다.

$$J = -F \frac{\mu_1 D_2 + \mu_2 D_1}{\mu_2} (\nabla C)_m \quad (3)$$

용액의 농도가 높지 않을 때 Nernst-Einstein 법칙[8]을 적용하면,

$$J = -2FD_1 (\nabla C)_m = -2\mu_1 RT (\nabla C)_m \quad (4)$$

전류 밀도는 용액 내에서 양이온과 음이온의 flux 합으로 표현되므로

$$J = F(\phi_1 - \phi_2) \quad (5)$$

(1), (2), (5)식에서,

$$J = F(D_2 - D_1) \nabla C + C(\mu_1 + \mu_2) E \quad (6)$$

(6)식을  $E$ 에 대해 표현하면,

$$E = \frac{J}{CF(\mu_1 + \mu_2)} + \frac{(D_1 - D_2)}{(\mu_1 + \mu_2)} \frac{\nabla C}{C} \quad (7)$$

(7)식에서 우변의 첫항은 옴저항, 두번째항은 농도 구배에 의한 전압 강하이다.

한편, (7)식을 A-F 사이에 적용하여 A-F 사이의 전압 강하를 표시하는 식을 유도하면,

$$V_A - V_F = \int_A^F \frac{J dx}{CF(\mu_1 + \mu_2)} + \frac{D_1 - D_2}{\mu_1 + \mu_2} \int_A^F \frac{dC}{C} \quad (8)$$

적분 구간을 A-B, B-C, C-D, D-E, E-F로 나누어 살펴 보면,

$$\begin{aligned} V_A - V_B &= \int_A^B \frac{J dx}{C_d F(\mu_1 + \mu_2)} + \frac{D_1 - D_2}{\mu_1 + \mu_2} \int_A^B \frac{dC}{C} \\ &= \frac{J(d - \delta)}{C_d F(\mu_1 + \mu_2)} \end{aligned} \quad (9)$$

$$V_B - V_C = \int_B^C \frac{J dx}{CF(\mu_1 + \mu_2)} + \frac{D_1 - D_2}{\mu_1 + \mu_2} \int_B^C \frac{dC}{C} \quad (10)$$

(4)식의 결과  $\frac{dC}{dx} = -\frac{J}{2FD_1} = -\frac{\Delta C}{\delta}$ 을 이용하여

(10)식을 풀면,

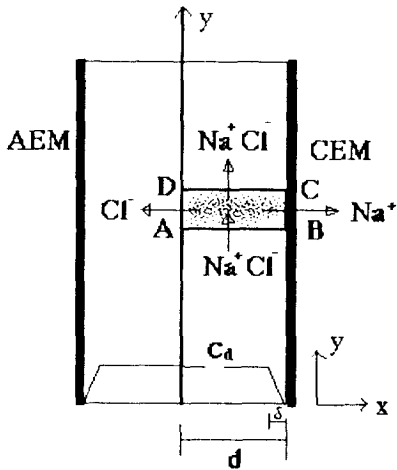


Fig. 2. Mass balance of ions around a control cross section.

$$V_B - V_C = \frac{D_1 - D_2}{\mu_1 + \mu_2} \ln \frac{C_o}{C_d - \Delta C} \quad (11)$$

마찬가지로 C-D, D-E, E-F에서도 같이 유도하면,

$$V_A - V_C = J \left[ \rho_{CEM} + \frac{d - \delta}{\lambda} \left( \frac{1}{C_c} + \frac{1}{C_d} \right) \right] + \frac{RT}{F} \ln \frac{(C_c + \Delta C)}{(C_d - \Delta C)} \quad (12)$$

여기서  $\rho$ 는 막의 비저항,  $\lambda$ 는 용액의 당량 전도도이고,  $\mu = zDF/RT$ 를 이용하여  $D/\mu$ 를 소거하였다. (12)식에서  $\delta$ 에 대한 식을 유도하기 위해 음이온의 물질 수지식을 Fig. 2를 참고로 해서 세우면[4],

$$N_2 = w \int_0^d C(x, y) u(x) dx \quad (\text{A-B면}) \quad (13)$$

$$dN_2 = -\frac{\mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \frac{Jw}{F} dy \quad (\text{A-D면}) \quad (14)$$

여기서,

$$u(x) = u_o \left( 1 - \frac{x^2}{d^2} \right) \quad (0 < x < d - \delta)$$

$$C(x, y) = C_o - (x - d + \delta) \frac{J}{2FD_1} \quad (d - \delta < x < d) \quad (15)$$

(13)과 (15)식에서

$$N_2 = u_o w \int_0^d C_o \left( \frac{1 - x^2}{d^2} \right) dx$$

$$- \frac{u_o w J}{2FD_1} \int_{d-\delta}^d \left( 1 - \frac{x^2}{d^2} \right) (x - d + \delta) dx \quad (16)$$

(16)식을  $\delta$ 에 대해서 미분하면,

$$\frac{dN_2}{d\delta} = \frac{-u_o w J}{2FD_1} \int_{d-\delta}^d \left( 1 - \frac{x^2}{d^2} \right) dx \quad (17)$$

(17)식을 계산하면,

$$\frac{dN_2}{d\delta} = \frac{-u_o w J}{2FD_1} \frac{(3d - \delta)\delta^2}{3d^2} \quad (18)$$

(14)와 (18)식에서

$$dy = \frac{u_o}{3d^2 D} (3d - \delta) \delta^2 d\delta \quad (19)$$

여기서  $\frac{2}{D} = \frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2}$ ,  $\mu = \frac{zDF}{RT}$ 의 관계를 사용하였다[7]. (19)식에서,

$$y = \frac{u_o \delta^3}{3dD} \left( 1 - \frac{\delta}{4d} \right) \quad (20)$$

$\delta \ll d$ 의 조건에서,

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{3dDy}{u_o}} \quad (21)$$

(21)식의 농도경계층 두께  $\delta$ 를 이용하여 Fig. 2의 두께  $d$ 의 전해질의 저항을 계산할 수 있다.

### 3. 실험

#### 3-1. 시약 및 재료

실험에 사용한 feed 용액은 0.016N 소금 용액이었고 전극 용액은 0.2N 소금 용액이었다. 사용한 이온교환 막은 61AZL183(CEM), 103PZL183(AEM)으로 미국 Ionics사 제품이었다.

#### 3-2. 장치 및 운전

막 사이에 삽입한 spacer는 양쪽에 0.1 cm 두께의 고무판을 댄 0.5 cm 두께의 아크릴판이었고 아크릴판 내부에 4 cm(W) × 20 cm(L)의 공간이 있도록 설계하였다. Spacer의 양끝에는 소금 용액의 입출구로 tygon관이 연결되어 있고 원심펌프(Model AC2CPMD, March Co., U.S.A.)로 소금 용액을 공급하였다. 양극으로는 스테인레스 스틸판, 음극으로는 흑연판을 사용했고 전극액도 원심펌프로 순환시켰다. 전극은 1 cm 두께의 아크릴판(10 cm × 25 cm)에 0.3 cm 두께로 홈을 파서 에폭시수지로 고정하였다. 전극판 사이에 막(AEM, CEM)과 spac-

er를 교대로 Fig. 1과 같이 넣어 스택(stack)을 구성한 후 스택의 밀봉을 위해 전극판과 스택을 나사를 이용해 양쪽에서 단단히 조였다. Power supply로 전원을 공급하였고 전류계와 전압계를 이용하여 전류(I)와 전압(V)을 측정하였다. 스택의 여러곳에 백금선을 삽입하여 원하는 장소 사이의 전압 차이를 전압계(Model 2830, Dynascan, U.S.A.)를 이용하여 측정하였다.

### 3-3. 분석

소금 농도를 측정하는데 전위차 적정법[9]과 전도도 측정법을 병용하였다. 농도가 낮은 경우에는 전도도를 측정(solution analyzer, Cole-Parmer)하고 미리 보정된 표를 이용하여 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 전류밀도 대 전압(J-V) 곡선의 계산

농도 경계층의 값을 구하기 위해 막 사이의 거리의 반값  $d=3.5 \times 10^{-3}$  m, 확산계수  $D=1.6 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, 유속  $u_0=2.7 \times 10^{-3}$  m/s을 (21)식에 대입하면,

$$\delta = 1.8 \times 10^{-3} \text{ y}^{1/3} \text{ m}$$

으로  $\delta$ 는 전해질이 흐르는 방향으로 전해질 입구에서 갠 거리 y의 1/3승에 비례한다. (12)식을 이용하여 J-V 곡선을 계산하기 위해 농도경계층 내에서 농도 변화  $\Delta C$ 를 표현하는 식을 (4)식을 변형하여 구하면,

$$\Delta C = \frac{J}{2FD_1} \delta$$

그러면 J값이 작고  $\Delta C \ll C_0$ 인 조건에서,

$$V_A - V_F = V_{AF} = J \left[ \rho_{CEM} + \frac{d}{\lambda} \left( \frac{1}{C_c} + \frac{1}{C_d} \right) \right] + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_c}{C_d} \quad (22)$$

(22)식은 전류 밀도가 작을 때( $\delta \ll d$ ,  $\Delta C \ll C_0$  전위차는 y의 값에 무관하며 전류 밀도도 y에 따라 별로 변함이 없음을 보이고 있다. 한편, J의 값이 커져  $\Delta C \rightarrow C_d$  조건이 되면,  $\Delta V$ 를 증가시켜도 J는 증가하지 않는 한계 전류밀도 조건에 도달하게 된다. 이 때 (12)식의 우변의 ln 항이 급격히 커지고  $J=J_{lim}$ 가 된다.

$$J_{lim} = 2FD_1 \frac{C_d}{\delta} \quad (23)$$

(22)식과 (23)식을 이용하여 전형적인 전기투석기 운전 조건에서 J-V곡선을 그리면 Fig. 3과 같다. 사용한 변수

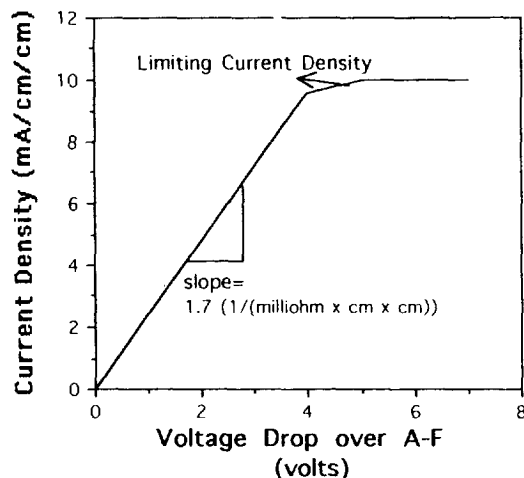


Fig. 3. Calculated local current density vs. potential difference.

Table 1. Experimental parameter used in calculation for Fig. 3

$\rho_{CEM} = 1.2 \times 10^{-3}$	ohm·m <sup>2</sup>
$C_0 = 0.01$	Kg·equiv/m <sup>3</sup>
$C_c = 0.01$	Kg·equiv/m <sup>3</sup>
$C_d = 0.01$	Kg·equiv/m <sup>3</sup>
$d = 3.5 \times 10^{-3}$	m
$D_1 = 1.5 \times 10^{-9}$	m <sup>2</sup> /s
$\lambda = 12$	ohm <sup>-1</sup> Kg·equiv <sup>-1</sup>
$R = 8.31 \times 10^3$	Joule K <sup>-1</sup> Kg·equiv <sup>-1</sup>
$T = 298$	K
$F = 9.65 \times 10^7$	coul/Kg·equiv
$\delta = 0.001$	m

값은 Table 1에 주어졌다. Fig. 3에서 계산된 J-V 곡선은 낮은 전압을 가해 주었을 때 전압 증가에 따라 전류증가가 선형 관계를 보이다가 전압이 한계 전압 이상으로 증가하게 되면 전류가 한계전류밀도 이상으로 흐르지 않음을 보이고 있다.

### 4-2. 예비실험에 의한 J-V 곡선

Fig. 1의 배치로 각 실의 유량 30 ml/min, 소금 농도 0.016N 조건에서 실험했을 때 왼쪽 끝 AEM과 오른쪽 끝 CEM 사이의 전위차 대 전류 밀도, pH 변화, 농도 변화를 그리면 Fig. 4와 같다. 전위차가 증가함에 따라 전류 밀도가 증가하였고 이론상의 한계전류밀도는 관찰되지 않았다. 이유는 회석실의 막표면에서 소금의 농도가 영이 될 때 막 표면에서 물의 전기분해가 일어나고 이 때 생긴 H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>이온이 전류를 흐르게 하기

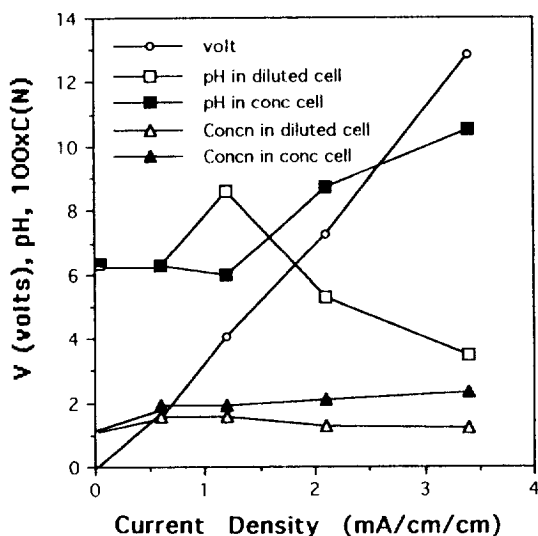


Fig. 4. Experimental voltage current characteristics in the electrolysers of three compartments.

때문이다. 밀도가  $1.2 \text{ mA/cm}^2$ 인 경우 회석실의 pH가 증가하고 농축실의 pH가 감소하였다. 이는 CEM 주변에서 농도분극현상이 먼저 일어나 물의 전기분해가 진행되고 용액상에서 확산계수가 큰 수소이온이 인접한 CEM을 먼저 통과하고 뒤에 남은 하이드록시이온으로 인해 회석실의 pH가 증가하는 것으로 설명된다(Fig. 5 A). 전류밀도가 계속 증가하여 AEM 주변에서도 농도분극현상이 일어나면, 농도분극에 따른 물의 전기분해의 정도가 AEM 표면에서 더욱 강하게 나타난다. 그리고 하이드록시이온은 바로 인접한 AEM을 통하여 제거된다. 따라서 전류밀도가 높을 때는 회석실에서 수소이온의 양이 하이드록시이온의 양보다 많아지므로 pH가 감소하게 된다(Fig. 5B). 유사한 실험결과가 문헌 10에 보고되어 있다.

전류 밀도  $1.2 \text{ mA/cm}^2$  이상에서 회석실의 pH가 감소하고 농축실의 pH가 증가하였다. 이 현상은 앞서 설명한 바와 같이 물의 전기 분해로 생기는  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  이 CEM 표면보다 AEM 표면에서 많고 AEM에서 하이드록시이온이 더 많이 통과하기 때문에 생기는 현상이다. Fig. 3의 계산 결과에서는 NaCl의 이동만 고려하였기 때문에 한계전류밀도가 존재하였으나 실제로는 막 표면에서 NaCl의 농도가 감소할 때 물의 전기분해가 일어나 전류가 계속 흐르게 되므로 한계전류밀도가 존재하지 않는다.

전류밀도가 낮을 때 소금 이온의 이동을 보면 유입된 소금용액의 농도와 비교할 때 농축실의 농도 증가에 비해 회석실의 농도 감소가 덜하다. 이 때 전류효율

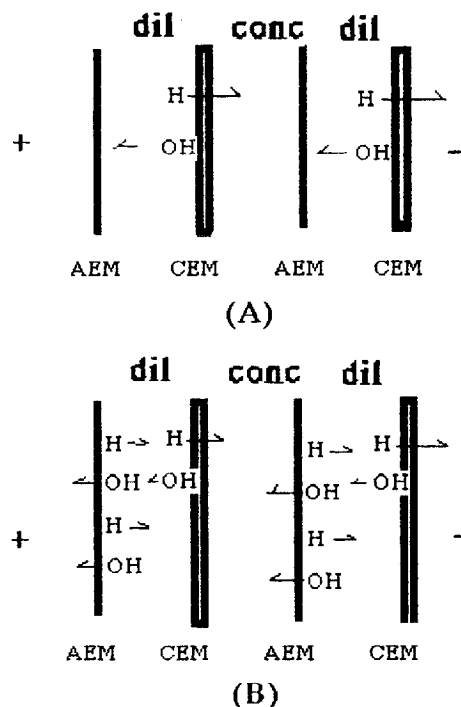


Fig. 5. Water molecules dissociation around cation exchange membrane(A) and cation/anion exchange membranes(B).

(당량변화  $\times$  유량  $\times$  패러데이상수/전류 밀도  $\cdot$  면적)을 계산하여 보면 전류밀도가  $2.1 \text{ mA/cm}^2$ 인 경우 전류 효율이 약 90%인데 비해 전류밀도가  $1.2 \text{ mA/cm}^2$ 인 경우 전류 효율이 약 30%에 불과했다. 그 원인에 대해 생각하여 볼 때 전극실의 소금 농도가 0.2N이고 유입액의 농도가 0.016N이어서 확산현상에 의해 회석실의 농도가 상승했을 것으로 사려된다. 스택에서 회석실과 농축실의 숫자가 작을 때 나타나는 이런 현상은 다른 연구자들 [11]도 보고한 바 있다.

전극실의 pH를 살펴 보면 anolyte에서 물이 분해되어 산소, 수소이온, 그리고 전자가 발생하여 anolyte는 산성, catholyte에서 물이 전자와 반응하여 수소와 하이드록시이온이 생기므로 catholyte는 알칼리성을 띤다. Fig. 1을 참고로 보면 왼쪽의 회석실은 anolyte의 수소이온이 확산되어 pH가 하강할 가능성이 있고 오른쪽의 회석실은 catholyte의 하이드록시이온이 확산되어 pH가 상승할 가능성이 있다. 전극실의 이온이 인접한 회석실의 pH에 미치는 영향을 조사하기 위해 Fig. 1의 왼쪽 전극실과 오른쪽 회석실의 pH를 측정하였다. Table 2에 보인 자료를 보면 오른쪽 회석실과 왼쪽 회석실 사이에는 pH 차이가 그리 크지 않으며 전극실의 pH 영향이

Table 2. pH changes of diluted cells near electrode cells configured as Fig. 1

Current density (mA/cm <sup>2</sup> )	Dilute comp. beside anolyte	pH conc. comp.	Dilute comp. beside catholyte
0.6	6.8	6.3	6.3
1.2	8.8	6.0	8.4
2.1	6.0	8.4	5.3
3.4	3.5	10.5	3.5

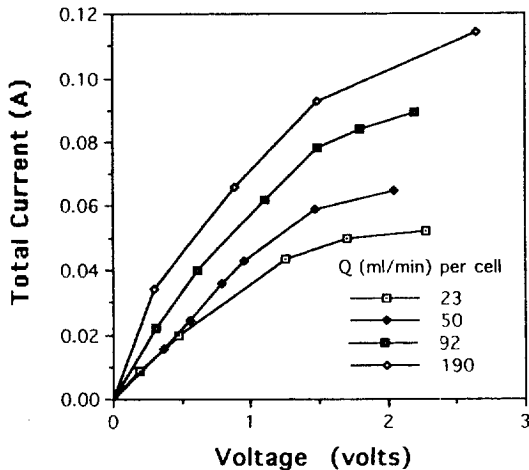


Fig. 6. Experimental current voltage characteristics with variation of flow rate in the electro dialyzer of four compartments.

미미함을 보이고 있었다.

#### 4-3. 본 실험에 의한 전류 대 전압(I-V)곡선

전극실 이온의 스택에의 영향을 줄이기 위해 cathode 쪽에 spacer와 AEM을 한장씩 더 추가하여 Fig. 1의 왼쪽부터 회석실, 농축실, 회석실, 농축실의 배치를 갖는 전기 투석기를 운전하였다. 한 개의 실에 공급되는 유량을 23, 50, 92, 190 ml/min으로 변화시켜 스택양쪽에서 전위차와 전류를 측정하여 Fig. 6에 표시하였다. 약 2V 까지 전위차가 증가했을 때 농축액과 회석액의 pH변화는 1이하였고 농도분극현상이 미미했고 따라서 물 분해가 적게 일어났다고 생각할 수 있다. Fig. 4와는 달리 I-V곡선의 모양이 이론으로 예측한 모습에 더욱 유사하였다.  $I_{lim}$ 의 값은 (23)식에 의하면  $\delta$ 에 반비례하므로 유량이 증가할수록  $I_{lim}$ 가 증가하게 된다. 정량적으로 이론에 의해 예측된 I-V곡선과 실험에 의한 I-V곡선을 비교하기 위해 Fig. 7을 그렸다. (12)식을 4개의 실로

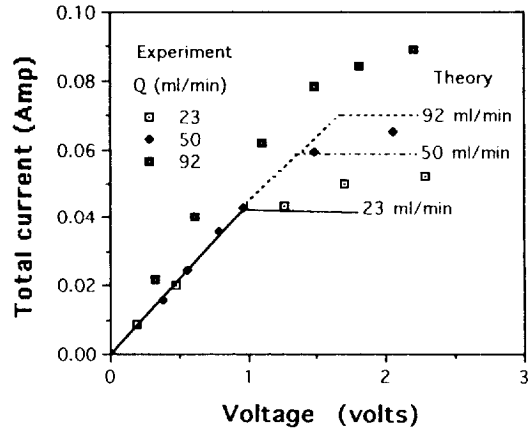


Fig. 7. Comparison of experimental and theoretical current-voltage curve.

구성된 전기투석기에 적용시키기 위해 다음과 같이 확장하면,

$$\begin{aligned} \Delta V = & J \left[ 2\rho_{CEM} + 3\rho_{AEM} + \frac{5(d-\delta)}{\lambda} \left( \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_d} \right) \right] \\ & + \frac{5RT}{F} \ln \left( \frac{C_d + \Delta C}{C_d - \Delta C} \right) \\ \approx & J \left[ 2\rho_{CEM} + 3\rho_{AEM} + \frac{5(d-\delta)}{\lambda} \frac{2}{C_0} \right] \\ & + \frac{5RT}{F} \ln \left( \frac{C_0 + \Delta C}{C_0 - \Delta C} \right) \end{aligned} \quad (24)$$

(24)식에서  $\delta$ 는  $y$ 에 따라 변하므로  $\delta(y=L/2)$ 을  $\delta$ 의 평균값으로 취했다. 그리고 본 실험조건에서  $C_i$ 나  $C_d$ 가  $C_0$ 보다 10% 이상 변하지 않으므로  $C_0 = C_i = C_d$ 로 취하였다. 또  $\Delta C$ 를 구하기 위해

$$\Delta C = \frac{J}{2FD_1} \delta$$

의 관계식을 사용한다. 먼저 (24)식에서  $\ln$ 항을 0으로 놓고  $J$ 를 구한 후  $\Delta C$ 를 계산하고 이번에는  $\ln$ 항을 포함하여  $J$ 를 구한다. 앞의  $J$ 와 뒤의  $J$ 가 차이가 없을 때까지 계산을 반복하면, 주어진  $\Delta V$ 에 대해 (24)식을 만족하는  $J$ 가 계산된다. Fig. 7의 이론 I-V 곡선은 이상의 과정을 거쳐 계산된 값이다. (24)식의 변수에 숫자를 대입하여 계산하면,

$$\Delta V = \left( 2 \times 12 + 3 \times 16 + \frac{5(0.35 - \delta)}{10^{-3} \times 120} \frac{2}{0.016} \right) J (\text{amp/cm}^2)$$

$$+ \frac{5 \times 8.3 \times 298}{96500} \ln \left[ \frac{0.016 \times 10^{-3} + \frac{J\delta}{2 \times 96500 \times 10^{-5}}}{0.016 \times 10^{-3} - \frac{J\delta}{2 \times 96500 \times 10^{-5}}} \right]$$

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{3 \times 0.35 \times 1.5 \times 10^{-5} \times 10}{1.5Q/(4 \times 0.7 \times 60)}} \text{ (cm)} \quad Q \text{ in ml/min}$$

여기서 Q는 막사이에 흐르는 전해질의 유량이다.

유량이 23 ml/min의 경우 낮은 전압에서 이론과 실험은 잘 일치하였다. 이 때 한계전류밀도에서 총 전류의 이론치는 49 mA이었으나 실험에서의 총 전류가 계속 증가하였다. 이유는 앞에서 논한 바와 같이 물의 전기분해에 의해 전류가 계속 흐르기 때문이다. 낮은 전압을 가했을 때 전류-전압의 관계는 선형이고 유량 23 ml/min와 50 ml/min의 실험과 이론은 잘 일치하였다. 전압이 높아질 때 이론은 한계전류밀도를 예측하였으나 실험 결과는 전류-전압 사이의 기울기가 감소하면서 전류가 계속 증가하였다. 유량이 증가하여 92 ml/min인 경우 실험치가 이론치보다 약간 증가하였는데 가정된 유체 흐름이 층류(laminar flow)의 가정에서 벗어나, 8값 계산에서  $\delta$ 값이 실제보다 두껍게 계산된 것으로 생각된다. 유속이 빨라질 때 전기 투석 cell 내에서 지역적으로 소용돌이가 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 이 소용돌이에 의해 확산 경계층의 두께가 얇아진 것으로서 실험치가 이론치보다 높게 나타난 것을 설명할 수 있겠다.

## 5. 결 론

(1) Nernst-Planck 방정식에 근거한 이론식은 전기 투석 실험자료를 낮은 전압과 낮은 유속에서 잘 설명하였다.

(2) 전압이 높아져 농도 경계층 내의 소금이온의 농도가 떨어지면 물의 전기분해가 일어나 pH 변화가 일어난다. 이 때 이론은 한계전류밀도를 예측하지만 실험에서는 전압의 증가에 따른 전류의 증가가 계속되었다.

(3) 높은 유속에서는 실험에서 얻은 전류값이 이론에서 예측한 전류값보다 전반적으로 높게 나타났다. 이는 이론에서 농도경계층 두께  $\delta$ 가 실제보다 작게 예측되었기 때문이다.

## 감 사

본 연구는 과학재단 '92년도 특정 기초 연구의 연구비

지원에 의해 수행된 것이며 이에 감사드립니다.

## 사용기호

- C : concentration [Kg·equiv/m<sup>3</sup>]  
d : half thickness of a compartment [m]  
D : diffusion coefficient [m<sup>2</sup>/s]  
E : electric field [volt/m]  
F : Faraday constant [coul/Kg·equiv]  
I : total current [Ampere]  
J : current density [Ampere/m<sup>2</sup>]  
L : length of compartment [m]  
N : number of moles transported per unit time [Kg·mole/s]  
R : gas constant [Joule/°K/Kg·equiv]  
Q : volumetric flow rate per channel [m<sup>3</sup>/s]  
T : temperature [°K]  
u : flow velocity [m/s]  
V : potential difference [Volt]  
w : width of a compartment [m]

## 그리스 문자

- $\delta$  : diffusion layer thickness [m]  
 $\Phi$  : ion flux [Kg·equiv/m<sup>2</sup>/s]  
 $\lambda$  : equivalent conductance [ $\Omega^{-1}$ m<sup>2</sup>Kg mole<sup>-1</sup>]  
 $\mu$  : mobility [m<sup>2</sup>/volt/s]  
 $\rho$  : specific resistance of membrane [ $\Omega$ ·m<sup>2</sup>]

## 하첨자

- 1 : cation  
2 : anion  
c : concentrated  
d : diluted  
m : on membrane  
o : center value  
CEM : cation exchange membrane  
AEM : anion exchange membrane

## 참고문헌

1. Juda, W. and McRae, W. A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1044(1950).
2. Mulder, M.: "Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Pub.(1991).
3. Sonin, A. A. and Probst, R. F.: *Desalination*, **5**, 293(1968).
4. Mas, I. J. et al.: *ibid*, **7**, 285(1970).
5. Spiegler, K. S.: *ibid*, **9**, 367(1971).

6. Aquilella, V. M. et al.: *J. Mem. Sci.*, **61**, 177(1991).
7. Newman, J. S.: "Electrochemical Systems", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.(1973).
8. Robinson, R. A. and Stokes, R. H.: "Electrolyte Solutions", Butterworth, London(1955).
9. MacInnes, D. A.: "The Principles of Electrochemistry", Dover Pub., Inc., New York(1961).
10. Oda, Y. and Yawata, T.: *Desalination*, **5**, 129(1968).
11. Mandersloot, W.G.B. and Hicks, R.E.: *I&EC Proc. Des. & Develop.*, **4**, 304(1965).