

## 음이온 교환막에서 염산의 이동특성 연구

강 문 성 · 오 석 중 · 문 승 현

광주과학기술원 환경공학과  
(1998년 7월 3일 접수, 1998년 10월 7일 채택)

### A Study on Transport Characteristics of Hydrochloric Acid in an Anion Exchange Membrane

Moon-Sung Kang, Suk-Jung Oh and Seung-Hyeon Moon

Department of Environmental Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology, Kwangju, Korea, 506-712

(Received July 3, 1998, Accepted October 7, 1998)

**요 약** : 이온교환막을 이용하는 확산투석은 농도차가 구동력인 막공정으로서 철강 산업, 금속 제련 산업, 전기 도금 산업 등으로부터 발생되어지는 폐산으로부터 염산 및 기타 산들을 회수하는데 사용된다. 이론적으로는 초기 산 농도가 증가함에 따라 구동력인 농도차가 커지므로 선형적으로 산의 투과속도가 증가하게 된다. 그러나 염산의 경우 약 3 N 이상의 고농도 범위에서는 투과속도 증가율이 농도차가 커짐에 따라 감소하였다. 본 연구에서는 막 흡수 실험과 확산투석조 실험을 통해 염산을 회수하기 위한 확산투석에 산의 농도가 미치는 영향과 농도 범위에 따른 음이온 교환막 내부에서의 산의 이동 기작을 고찰하였다. 실험 결과 저농도 (<2 N)산의 경우에는 산의 분자 확산, 그리고 고농도 (>2 N)산의 경우에는 수소이온 투과현상 (proton leakage)이 막에서의 지배적인 이동 기작임을 알 수 있었다. 또한 고농도 범위에서는 삼투압에 의한 물분자의 이동과 막의 탈수현상이 수소이온의 이동을 방해하므로 막에서의 산 플럭스 증가율이 감소하였다.

**Abstract** : Diffusion dialysis is a membrane process driven by concentration difference using ion-exchange membranes and has been employed for many years for the acid recovery from acidic waste generated in steel, metal-refining and electro-plating industries. Theoretically acid flux increases in proportion to the acid concentration difference. At acid concentrations higher than 3 N HCl, however, the acid flux had not increased linearly with the concentration difference. In this paper the effects of acid concentrations on diffusion dialysis for hydrochloric acid recovery and the acid transport mechanism in an anion exchange membrane were studied by membrane sorption tests and diffusion dialysis cell tests. The experimental results showed that the molecular diffusion was a major transport mechanism in a low acid concentration range and the proton leakage through an anion exchange membrane played an important role at higher acid concentrations. Also osmotic water transport and membrane dehydration retarded the transport of protons and caused the permeate flux to decrease.

## 1. 서론

철강, 금속공업 및 도금공업 등으로부터 발생되어지는 금속함유 산폐수는 응집침전, 흡착, 전기분해 등의 방법에 의해 처리될 수 있다. 한편 이온교환막을 이용하는 전기투석 또는 확산투석 공정은 산 폐수로부터 추가되는 화학물질 없이 산을 회수함으로써 오염 물질의 부하를 줄이고 동시에 회수된 산을 재활용하는 청정 기술로서 중요성을 더해 가고 있다[1].

확산투석은 산의 농도차와 산과 금속 염의 확산계수차를 이용한 막분리 공정이다. 확산투석에 사용되는 막은 음이온 교환막으로 산 용액만 통과시키고 금속 염은 통과시키지 않는다. 이러한 선택적 투과성을 이용하여 고농도의 산을 금속 염으로부터 분리시킬 수 있다[2, 3].

이론적으로는 유입되는 초기 산 농도가 증가함에 따라 구동력인 농도차가 커지므로 선형적으로 산의 투과속도가 증가하게 된다. 그러나 실험적인 연구 결과 농도차가 증가할 때 고농도에서 산의 투과속도가 선형적으로 증가하지 않는 것이 관찰되었다[2]. 고농도에서 산의 투과속도가 저하되는 현상은 몇 가지 요인들에 의해 설명될 수 있다. 산의 농도가 증가함에 따라 막 내부에 흡수되어 있던 물분자들이 빠져나가는 막의 탈수 현상이 일어나게 되어[4] 물분자를 매개로 막에서 이동하는 수소이온들의 투과속도가 마찰저항에 의해 감소될 수 있다. 또한 막 양단에 작용하는 삼투 현상에 의한 물분자의 이동으로 산의 투과속도가 감소하며, 막의 이온 교환 능력이 고농도에서 제한되어 이온들의 이동속도가 증가하지 않게 된다. 이외에도 고농도 산이 회석될 때 발생하는 열이 막의 탈수 현상을 촉진시켜 산의 투과속도를 감소시킬 수도 있다. 본 연구에서는 확산투석 공정에 많이 사용되는 NEOSEPTA® AFN (Tokuyama Soda Co. Ltd.)막을 대상으로 초기 투과속도와 막 전위차, 그리고 막흡수 현상등을 조사하여 음이온 교환막에서 염산의 이동특성을 고찰하였다. 또한 일반적으로 음이온교환막에서 산의 이동 기작을 산의 분자확산 또는 수소이온 투과현상 (proton leakage)으로 해석하고 있는데 본 연구에서는 농도에 따라 이 기작이 적용되는 범위를 조사하였다.

## 2. 이론

### 2.1. 음이온 교환막에서의 염산의 확산투석 현상

Fig. 1은 산 회수를 위한 확산투석의 기본 원리를

보여준다. 음이온 교환막은 하전된 양이온 작용기를 가지고 있으므로 음이온만 투과시키고 양이온은 투과시키지 않는다. 그러나 가장 작은 이온 중의 하나인 수소이온은 주로 물분자를 매개로 이동을 하기 때문에 음이온 교환막을 투과할 수 있다. 이러한 현상을 수소이온 투과현상이라 하며 산의 농도와 막에 흡수된 물의 함량에 비례하여 증가하게 된다[2,3]. 확산투석 공정에서는 이러한 수소이온 투과현상이 산을 회수하는 중요한 구동력이 된다.

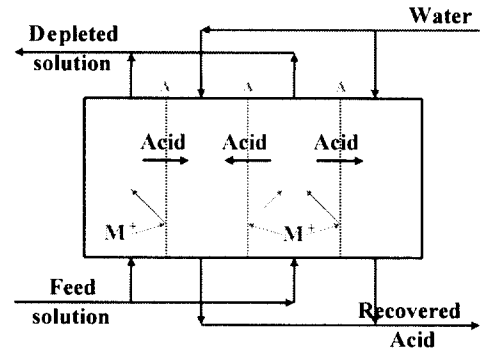


Fig. 1. Principle of diffusion dialysis (A: Anion Exchange Membrane, M+: positively charged metal ion).

### 2.2. 확산 계수

이온 교환막에서의 유효 확산계수는 2실 확산투석 실험으로부터 다음과 같은 과정을 통해 얻어진다[5]. 막을 통과하는 산의 플럭스 식은 Fick's law에 의해 (1)식과 같이 표현된다.

$$j = D_{eff} \frac{\overline{C}_H - \overline{C}_L}{\delta} \quad (1)$$

여기서  $\overline{C}_H$  와  $\overline{C}_L$ 는 각각 고농도와 저농도일 쪽의 막 내부에 흡수된 산 농도이며  $D_{eff}$ 는 막에서의 유효 확산 계수 그리고  $\delta$ 는 막의 두께를 나타낸다. 그리고 플럭스 정의로부터 (2)식을 나타낼 수 있다.

$$j = \frac{V_L}{A} \frac{dC_L}{dt} \quad (2)$$

여기서  $V_L$ 는 저농도일의 부피이며  $A$ 는 막의 면적이다. 위의 두 식을 같다고 하면 (3)과 같은 식이 얻어진다.

$$\frac{dC_L}{dt} = \frac{D_{eff}A}{\delta V_L} (\overline{C}_H - \overline{C}_L) \quad (3)$$

그리고 염산의 물질수지식으로부터 (4)와 같은 식이 얻어진다.

$$C_H^0 V_H = C_H V_H + C_L V_L \quad (4)$$

여기서  $C_H^0$ 는 고농도실의 초기 산 농도이다.

(3)식과 (4)식을 이용하면 확산계수를 구할 수 있는데 막 내부의 농도를 직접적으로 알 수 없으므로 막 내부의 산 농도와 평형을 이루는 막 외부의 산 농도의 함수로서 나타내는 식으로부터 결정하게 된다. 이 평형관계는 일반적으로 변형된 Langmuir식으로 표시된다[5, 6].

$$\frac{C}{C^0} = \frac{aC}{1 + bC + cC^2} \quad (5)$$

따라서 식 (3), (4), (5)를 이용하여 실험적으로 확산계수를 구할 수 있다.

### 3. 실험 장치 및 방법

#### 3.1. 음이온 교환막

본 연구에서 사용된 음이온 교환막은 산을 회수하기 위한 확산투석 공정에서 일반적으로 사용되는 NEOSEPTA® AFN (Tokuyama Soda Co. Ltd.)막이었다. Table 1에 AFN 막의 특성[7, 8]을 나타내었다.

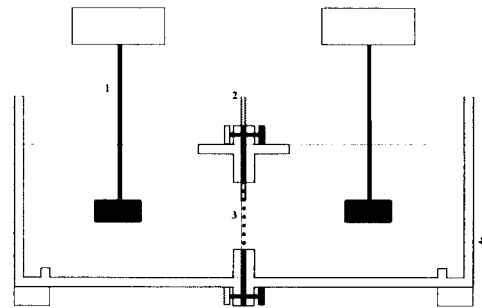
**Table 1.** Characteristics of the NEOSEPTA® AFN Membrane[7, 8].

Type	Strongly basic anion permeable
Characteristics	High and diffusion coefficient (Cl-form)
Electric Resistance* ( $\Omega\text{cm}^2$ )	0.2-1.0
Burst Strength ( $\text{kgf/cm}^2$ )	2.0-4.0
Thickness (mm)	0.15-0.18
Exchange capacity (mmol/g)	1.90
Density ( $\text{g/cm}^3$ )	1.05
Functional groups	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N(R)}_2^+$
Applications	Diffusion dialysis of acid Demineralization of organics Desalination of ground water Concentration of inorganics Demineralization of sucrose

\* Equilibrated with a 0.5N NaCl solution, at 25°C

#### 3.2. 확산투석조 실험

확산투석 실험에서는 초기 염산농도 변화에 따른 산 플럭스 변화와 이온들의 이동에 의한 막 전위차를 측정하였다. Fig. 2는 실험에 사용된 확산투석 장치를 보여주고 있다. 이 확산투석 장치의 재질은 아크릴이며 2실로 구성되었다. 각실의 부피는 230 ml였으며 부피 변화를 측정하기 위해 정밀한 눈금자를 부착하였다. 막의 유효면적은 5 cm×5 cm였고 교반기는 Caframo RZR 1모델을 사용하였으며 실험 중에는 약 230 rpm으로 일정하게 교반을 해 주었다. 막 표면의 전위차는 막 표면에 백금선 전극을 고정시켜 HP 34401A voltmeter로 측정하였다. 확산투석조 실험은 저농도실에 증류수를 채우고 고농도실에는 0.1에서 8 N 까지 초기 염산농도를 변화시키며 회분식으로 수행하였으며 시간에 따라 각 실의 부피변화와 산 농도차를 측정하였다. 초기 부가속도 또는 이동속도는 최초 120분 동안 측정되었다.



**Fig. 2.** Two-compartment diffusion dialysis cell: 1. stirrers; 2. platinum wire electrode; 3. membrane; 4. dialysis cell.

#### 3.3. 막 흡수 실험

막 흡수 실험에서는 막에 흡수된 물의 함량과 염산의 농도가 측정되었다. 이 실험에서는 막을 3 cm×3 cm 크기로 잘라 정해진 농도의 염산 용액에 24시간 동안 평형상태가 될 때까지 담구어 놓았다. 그 후 막을 꺼내어 표면의 용액을 제거하고 젖은 막의 무게를 재었다. 그리고 50 ml의 증류수에 막을 넣어 다시 24시간 동안 흡수된 산을 막으로부터 제거하였다. 막에 흡수된 산의 농도는 이 용액의 pH (ORION 250A)를 측정하여 계산되었다. 젖은 막은 60 °C 진공상태에서 건조시켜 건조된 막의 무게를 측정하였다. 막에 흡수된 물의 함량은 막의 젖은 무게에서 건조된 무게를 제하여 결정되었다[3, 5, 6, 9].

4. 결과 및 고찰

4.1. 염산과 물의 이동 속도

4.1.1. 산의 플럭스 (acid flux)

일반적으로 확산투석에 의한 산의 이동은 비이온성 산 (free acid)의 분자확산에 의한다는 이론과 수소이온의 이동이 구동력이 된다는 이론이 있다[10]. 그 외에도 확산속도에 영향을 미치는 인자는 막의 이온교환 능력, 막의 흡습성, 산 농도에 따른 확산 계수의 변화 등이 있다. Fig. 3에 1시간 동안 확산된 초기 산 농도로부터 계산된 산의 투과속도를 나타내었다. (1) 식에서 알 수 있듯이 이론적으로 산의 투과속도는 농도차에 비례하지만 실제로는 염산의 투과속도가 약 3 N 이상에서는 선형적으로 증가하지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 염산의 확산현상이 농도에 따라 다른 기작에 의하거나 막의 물성이 농도에 따라 변화하기 때문이다.

같은 실험에서 용액의 투과속도를 보여주는 Fig. 4는 초기 산 농도 변화에 따른 저농도 실의 부피변화로부터 계산되었다. 일반적으로 산은 수화된 상태로 이동하기 때문에 산의 이동 속도가 증가함에 따라 비례하여 물의 이동량도 증가하게 된다. Fig. 4는 초기 산 농도가 증가함에 따라 산의 투과속도가 증가하므로 저농도실의 부피가 증가하다가 약 3 N 이상에서는 거의 부피 변화가 없는 현상을 보여주고 있다. 이러한 현상은 농도차가 커짐에 따라 막의 양단에서 크게 발생하는 삼투압이 산의 투과속도 증가를 저하시키는 것이 원인이 될 수 있다. 따라서 삼투 현상에 의한 효과가 초기 염산농도 약 3 N 이상에서 이온들의 이동에 크게 영향을 미치는 것으로 보이며 이 범위에서는 농도차가 커짐에 따른 산의 투과속도 증가와 반대 방

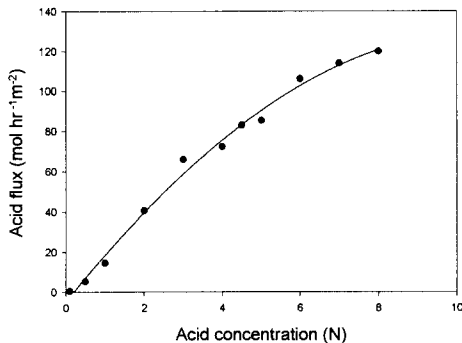


Fig. 3. Effect of the initial acid concentration on the acid flux.

향으로 작용하는 삼투압에 의한 영향이 서로 상쇄되어 부피차가 더 이상 증가하지 않는 것으로 사료된다.

또한 확산투석이 진행되는 동안의 염산과 물의 이동비를 조사하였다. Fig. 5에 2시간 후에 측정된 여러 초기 염산농도에서 이동한 산의 몰수에 대한 이동한 물의 몰수의 비를 나타내었다. 수소이온은 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>형태로 이동하며 수용액에서 염산의 평균 수화수 (hydration number)는 2로 알려져 있는데[11] 본 연구에 이용된 확산투석 막의 경우에도 이와 비슷한 범위인 염산 1 분자당 1 - 3 분자의 물이 이동되었음을 알 수 있다. 저농도에서 물의 이동비가 낮은 것은 저농도에서 염산의 이동기작이 막내부 (interstitial volume)에서 이온 상태로 이동되는 것이 아니라 염산분자가 음이온 교환막내에 하전된 양이온기를 따라 이동 (hopping)하고 있으며 농도가 증가함에 따라 점차 수소이온 투과 현상이 주된 구동력이 됨을 추정할 수 있다. 그러나 4 N 이상에서 물의 이동비가 감소되는 것이 관찰되었는데 이것은 고농도에서 발생하는 막의 탈수 현상에 의

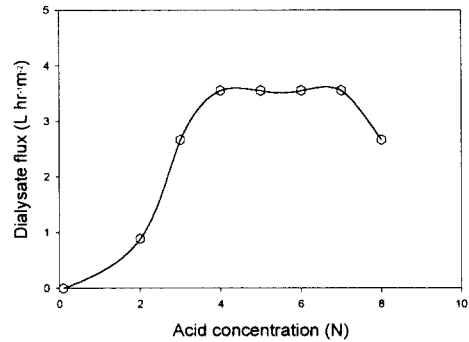


Fig. 4. Dialysate flux with the initial acid concentration.

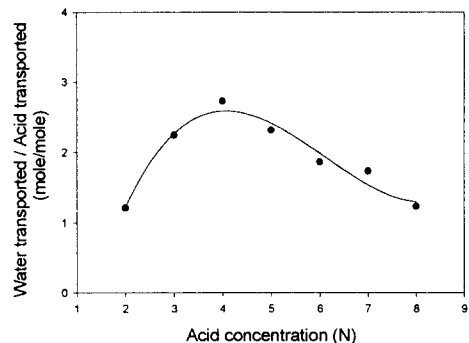


Fig. 5. Water flow per acid flow as function of the initial acid concentrations.

한 효과로 생각할 수 있다. 이 현상의 규명을 위해 일정한 농도의 염산과 평형상태에 있는 음이온 교환막의 물 함량과 흡수된 산 농도를 조사하였다.

4.2. 막의 흡수 현상

4.2.1. 막에 흡수된 물의 함량 (water content)

Fig. 6에 산 농도 변화에 따른 막의 물 흡수량을 나타내었다. 그림에서 막에 흡수된 물의 함량이 약 3 N 이상의 고농도 범위에서 점차 감소하는 경향을 관찰할 수 있다. 막 내부에서 수소이온은 물분자를 매개로 하여 이동하기 때문에 막이 흡수하는 물이 감소하면 수소이온 이동 속도도 감소하게 된다[3,8]. 이 결과는 Fig. 4에서 본 바와도 같이 염산에 대한 물의 이동비가 고농도에서 감소하는 경향과 일치한다. 이러한 막의 탈수현상(dehydration)은 막 내 외부의 농도차가 커짐에 따라 발생하는 삼투현상인 것으로 사료된다.

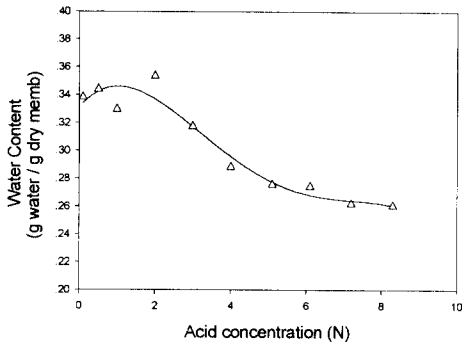


Fig. 6. Amount of water sorbed in the membrane at various acid concentrations.

4.2.2. 막에 흡수된 염산의 평형농도 (sorbed acid concentration)

Fig. 7은 여러 산 농도에서 막에 흡수된 염산농도를 나타내고 있다. 저농도에서는 막에 흡수된 염산의 농도가 선형적으로 증가한 반면 초기 염산농도 4 N 이상의 고농도 범위에서는 막에 흡수되는 염산농도 증가율이 감소함을 볼 수 있다. 막에 흡수되는 산의 양은 막에 흡수되는 물의 함량과 산의 농도에 비례하여 증가한다[3]. 따라서 고농도에서 막의 물 함량이 감소함에 따라 막에 흡수되는 산의 농도증가율도 감소하였음을 알 수 있다. Fig. 3과 Fig. 7을 비교하면 확산투석의 실질적인 구동력은 막에 흡수되어 확산현상을 일으키는 산 농도임을 알 수 있다. 이 실험결과는 변형된 Langmuir equation (5)에 잘 일치하였다[5, 6].

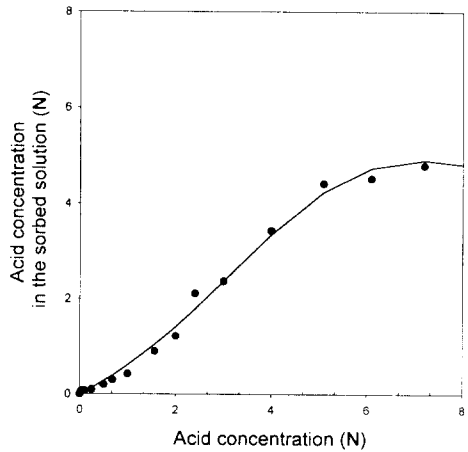


Fig. 7. Acid concentrations in the membrane and nonlinear regressing model at various acid concentrations (— : values calculated from equation (5), ● : experimental values).

Fig. 7에 (5)식을 이용하여 계산된 막 내부에 흡수된 산의 농도를 선으로 나타내었다.

$$\bar{C} = \frac{aC}{1 + bC + cC^2} \tag{5}$$

4.3 수소이온 투과와 염산의 이동기작

4.3.1. 막 확산 포텐셜 (membrane diffusion potential)

음이온 교환막에서 확산투석에 의한 염산의 이동은 수소이온의 투과현상이 중요한 기작으로 알려져 있다. 막에서 이온이 이동할 때 막 양단에 전위차가 나타나는데 산 회수를 위한 확산투석에서는 수소이온의 투과에 의해 일반적인 경우와 다른 경향을 보이게 된다. Fig. 8은 초기 염산농도 증가에 따른 막 확산 전위차를 측정된 결과이다. 막을 통하여 전하를 띤 이온들이 이동하므로 막 표면의 전위차를 측정할 수가 있는데 이 결과를 이용하여 어떤 이온들이 막에서 더 빠르게 이동하고 있는지를 알 수가 있다. Fig. 8에서 아래쪽의 직선은 음이온인 염소이온만 이동한다고 생각했을 때 (6)식과 같은 Nernst equation에 의해 계산된 이론적인 전위차를 나타내며 위쪽의 곡선은 실제로 측정되어진 전위차를 나타낸다.

$$E = (RT/nF) \ln(C_{Cl}^{II}/C_{Cl}^{I}) \tag{6}$$

이론적인 값과 실제 측정 결과 사이에 차이가 나는

이유는 실제로는 음이온 교환막에서 수소이온 누출 (proton leakage) 현상이 생기기 때문이다. 초기 염산농도가 2 N 이상 일 때 측정된 전위의 극성이 바뀌는 현상을 관찰할 수 있는데 이것은 음이온인 염소 이온보다 양이온인 수소이온이 더 빠르게 이동하고 있음을 나타낸다. 3 N 까지는 초기 염산농도가 증가함에 따라 수소이온 누출이 일정한 경향으로 증가함을 알 수가 있는데 문헌에 보고된 연구 결과와 유사한 경향을 나타내고 있다[3]. 그러나 3 N 이상에서는 막 전위차 증가율이 감소하였고 따라서 고농도에서는 음이온 교환막에서의 수소이온 투과가 저해되고 있음을 알 수 있다. 이것은 앞의 실험결과에서 토의되었던 막의 탈수 현상과 삼투압의 영향으로 수소이온의 이동이 방해될 있기 때문이다.

또한 측정되어진 막 포텐셜 데이터와 Teorell-Meyer-Sievers (TMS) theory에 의한 식 (7),(8)을 이용하여 초기 염산농도 변화에 따른 수소이온과 염소 이온의 수송수(transport number)를 계산하였다[3].

$$E = (RT/nF) (\bar{t}_{Cl^-} - \bar{t}_{H^+}) \ln(C_L^{Cl}/C_H^{Cl}) \quad (7)$$

$$\bar{t}_{Cl^-} + \bar{t}_{H^+} = 1 \quad (8)$$

Fig. 9에서 보인 바와 같이 산의 농도가 증가함에 따라 수소이온의 수송수는 증가하고 염소이온의 수송수는 감소하였다. 그러나 3 N 이상의 고농도 범위에서는 수소이온의 수송수 증가율이 크게 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과 역시 초기 염산농도가 3 N 이상일 때 막 내부에서 수소이온의 이동이 방해될 받고

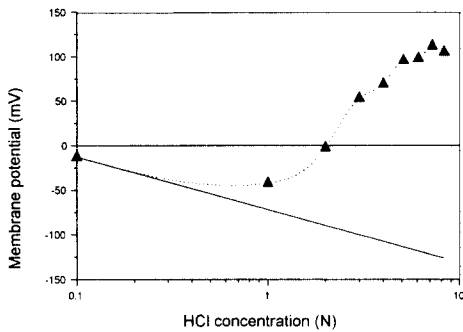


Fig. 8. Diffusion membrane potential with the acid according to the initial acid concentrations (— : values calculated from Nernst equation, -▲- : experimental values).

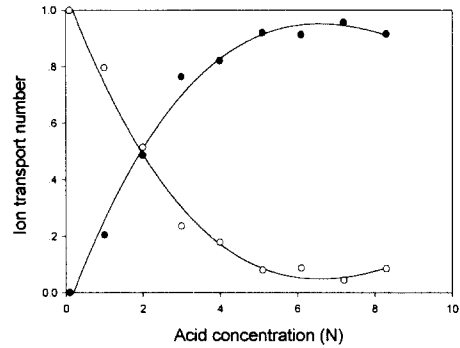


Fig. 9. Ion transport numbers of proton and chloride ion at various acid concentrations (● : transport number of proton, ○ : transport number of chloride ion).

있음을 나타낸다.

Cohen[3]등은 Nernst equation에서 음이온인 염소이온만이 막을 통과하는 것으로 가정하였으나 실제로는 양이온인 수소이온도 함께 이동하므로 Nernst equation을 다음과 같이 막양단에서의 이온 활동도와의 관계식으로 표시하였다.

$$E = (RT/nF) \{ \ln(A_L^{Cl}/A_H^{Cl}) - \ln(A_L^H/A_H^H) \} \quad (9)$$

$$= \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_L^{Cl} \cdot A_H^H}{A_L^H \cdot A_H^{Cl}}$$

여기서  $A_L^{Cl}$ 과  $A_H^H$ 는 저농도실에 접해 있는 막 내부의 염소와 수소이온 활동도이며  $A_H^{Cl}$ 과  $A_L^H$ 는 고농도실에 접해 있는 막 내부의 염소와 수소이온 활동도이다. 저농도실의 염산농도는 고농도실의 염산농도에 비하여 훨씬 낮은 농도이므로  $A_L^{Cl}$ 과  $A_L^H$ 은 매우 작은 값이며 전기적인 중성을 유지하기 위해 동일하다고 가정하면 (9)식은 다음과 같이 간단하게 정리된다.

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_H^H}{A_H^{Cl}} \quad (10)$$

(10)식을 이용하여 초기 산 농도에 따른 염소이온과 수소이온의 활동도 비율을 계산하여 Fig. 10에 나타내었는데 저농도 (<2 N)에서는 염소이온의 활동도가 수소이온의 활동도보다 더 크며 2-8 N의 고농도에서는 수소이온의 활동도가 염소이온의 활동도보다 크게 나타났다. 이것은 저농도에서는 음이온 교환막의 성질인 음이온 선택성이 크므로 막의 고농도실 표면에서 수

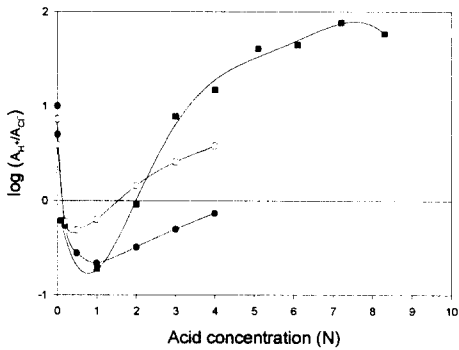


Fig. 10. Variation of the activity ratio of proton and chloride ion according to the acid concentrations (■ : Experimental data in this study for NEOSEPTA® AFN (the exchange capacity: 1.90 mmol/g [8]), ● : Anion exchange membrane with the exchange capacity of 0.5 mmol/g, ○ : Anion exchange membrane with the exchange capacity of 1.48 mmol/g [3]).

소이온이 반발되기 때문이며 고농도에서는 염소이온이 막 표면에 전기적으로 결합되어 있는 반면 수소이온은 자유스럽게 이동할 수 있기 때문이다. 그러나 3 N 이상에서는 활동도 비 증가율이 감소하였고 이는 3 N 이상에서 산의 플렉스가 선형적으로 증가하지 않는 앞의 실험결과와 일치한다. 문헌[3]에 보고된 실험 결과를 이용하여 Fig. 10에 나타낸 결과를 보면 NEOSEPTA® AFN (exchange capacity: 1.90 mmol/g)의 경우와 비슷한 경향을 보이고 있다. 인용된 실험결과는 막의 이온교환능력에 따른 차이를 보여주고 있는데 (exchange capacity: 1.48 and 0.50 mmol/g) 이온교환용량이 큰 막의 경우 막 내부에 흡수된 염산의 농도가 높기 때문에 이온교환용량이 작은 막에 비해 저농도 산에서도 수소이온 투과 현상이 일어나는 것으로 보인다.

4.3.2 유효 확산 계수 (Effective diffusion coefficient)

앞의 실험에서 측정된 저농도실의 농도 변화와 각 실의 부피 변화, 그리고 (5)식으로 표현되는 막에 흡수된 산의 농도를 이용하여 (3),(4)식으로부터 확산 계수를 계산하였다. Fig. 11은 초기 염산농도가 막 내부에서의 유효 확산 계수에 미치는 영향을 보여주고 있다. 2 N 까지는 초기 염산농도가 증가함에 따라 유효 확산 계수가 증가했으며 이후 감소하여 4 N 이상에서는 거의 일정한 경향을 나타내었다. 이러한 확산 계수

의 감소는 저농도 범위 (<2 N)에서는 염산의 분자 확산에 의한 이동기작이 지배적이며 고농도 범위 (>2 N)에서는 수소이온 투과 현상이 주된 구동력으로 작용하고 있으므로 삼투압과 막의 탈수 현상으로 수소이온의 투과가 저해되는 고농도에서는 확산 계수도 감소하고 있음을 나타낸다. 또한 4 N 이상에서 거의 일정한 경향을 보이는 것은 초기 염산농도 증가에 따라 증가되는 농도구배의 영향과 삼투현상에 의한 영향이 서로 상쇄되기 때문으로 보인다.

Fig. 12, 13에 음이온 교환막에서의 이온 이동기작을 그림으로 나타내었다. Fig. 12는 산의 농도가 저농도일 경우 (E<0)를 나타낸 것이다. 저농도일 때에는 음이온 교환막의 양전하를 가진 이온교환기가 부분적으로 음이온인 염소이온으로 포화되어 있으므로 양이

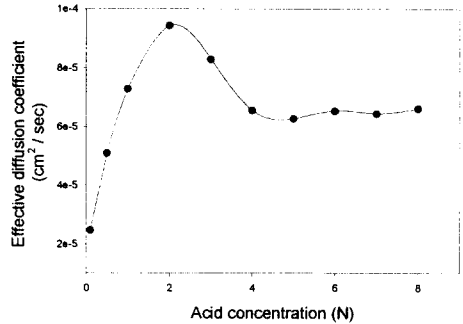


Fig. 11. Effective diffusion coefficients of hydrochloric acid in the membrane (AFN) at various acid concentrations.

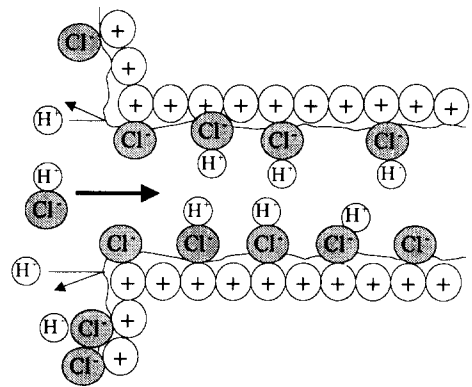


Fig. 12. Ion transport mechanism at a low acid concentration (E<0). Chloride ions move more actively because protons are rejected partly by membrane anion exchangers.

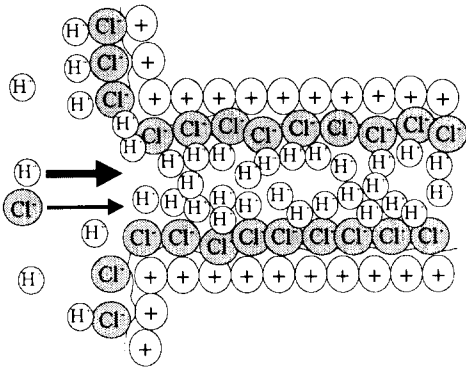


Fig. 13. Ion transport mechanism at a high acid concentration ( $E > 0$ ).

Protons move more actively because membrane anion exchangers are fully loaded with chlorides while proton can hop over the chloride ions.

은인 수소이온이 쉽게 음이온 교환막을 통과하지 못한다. 그러므로 막의 이온교환용량이 완전히 포화되기 전까지는 막 내부의 염소이온 활동도가 수소이온의 활동도보다 크게 되며 수소이온은 염소이온과 결합하여 전기적인 중성을 유지하며 음이온 교환막의 작용기를 따라 이동 (hopping)하게 된다.

Fig. 13에는 산의 농도가 약 2 N 이상의 고농도일 경우 ( $E > 0$ )를 나타내었다. 고농도일 때는 음이온 교환막의 이온교환기가 완전히 염소이온으로 포화되어 있으므로 수소이온에 대한 반발력이 약화된다. 따라서 수소이온은 막 내부에서 염소이온과 결합된 형태 외에도 막 내부의 자유공간에서 이온상태로 이동할 수 있게 된다. 이것은 양(+)의 기전력을 발생시키고 수소이온의 이동에 따라 전기적인 중성을 유지하기 위해 염소이온의 이동도 촉진된다. 그러나 약 3 N 이상에서는 막의 탈수 현상이 일어나게 되므로 물분자를 매개로 이동하는 수소이온들의 이동이 방해될 받게 되고 따라서 막 내부의 수소이온 활동도 증가율이 감소하게 된다. 또한 고농도에서 막의 양단에 발생하는 삼투압이 산의 투과속도 증가를 감소시킨다. 따라서 3 N 이상에서는 산 투과속도 증가율이 감소하며 회수율이 더 이상 증가하지 않게 된다.

### 5. 결론

본 연구에서는 염산을 회수하기 위한 확산투석 공정에 산의 농도가 미치는 영향과 여러 농도 범위에서

변화하는 음이온 교환막 내부에서의 산의 이동기작을 고찰하였다. 이를 위해 확산투석 반응조 실험과 막흡수 실험 등을 수행하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 농도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하던 산의 투과속도가 약 3 N 이상에서는 증가율이 감소하였다. 또한 산의 회수에 따른 부피 증가율이 약 3 N 이상에서 현저히 감소하였으며 산의 수화수도 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 농도차에 의해 발생되어지는 삼투압이 초기 염산농도가 약 3 N 이상일 때 이온들의 이동에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.
- (2) 막의 탈수현상이 약 3 N 이상에서 관찰되었으며 막에 흡수된 산 농도 증가율도 고농도 범위에서 현저히 감소하였다. 이 결과는 막의 탈수현상으로 인해 막 내부에서 물분자를 매개로 하여 이동하는 수소이온의 이동 속도가 감소하고 막에 흡수되는 산 농도 증가율도 감소하며 그 결과 산 투과속도도 감소하게 되었음을 나타낸다.
- (3) 저농도( $< 2$  N)에서는 막 내부의 염소이온 활동도가 수소이온 활동도보다 크게 나타났으나 산의 농도차가 커짐에 따라 수소이온의 활동도가 염소이온의 활동도 보다 크게 증가하였다. 이것은 저농도에서는 음이온 선택성이 큰 막 표면에서 수소이온이 반발되나 막의 이온교환용량이 포화되는 고농도( $> 2$  N)에서는 수소이온이 물분자를 매개로 자유롭게 이동할 수 있기 때문이다. 그러나 초기 염산농도 3 N 이상에서는 막 전위차 증가율이 감소하였으며 수소이온의 수송수 증가율이 크게 감소하였다. 따라서 3 N 이상에서는 막 내부에서 수소이온의 이동이 방해를 받고 있음을 알 수 있다.
- (4) 2 N 까지는 초기 염산농도가 증가함에 따라 유효확산계수가 증가했으나 이후 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 초기 산 농도 2 N 까지는 염산의 분자확산에 의한 이동기작이 지배적이며 2 N 이상에서는 수소이온 투과 현상이 주된 구동력으로 작용하고 있으므로 삼투압과 막의 탈수현상으로 수소이온의 투과가 저해되는 고농도에서는 확산 계수도 감소하고 있음을 나타낸다.

### 기 호 설 명

- $C_H$  : 고농도실 산 용액 농도 (mol/L)
- $C_L$  : 저농도실 산 용액 농도 (mol/L)



$C_H^0$  : 고농도실 초기 산 용액 농도 (mol/L)  
 $\overline{C}_H$  : 고농도실 쪽 막 내부에 흡수된 산 용액 농도 (mol/L)  
 $\overline{C}_L$  : 저농도실 쪽 막 내부에 흡수된 산 용액 농도 (mol/L)  
 $A_H$  : 고농도 쪽 막 내부에 흡수된 산 용액 활동도  
 $A_L$  : 저농도 쪽 막 내부에 흡수된 산 용액 활동도  
 $V_H$  : 고농도실 부피 (ml)  
 $V_L$  : 저농도실 부피 (ml)  
 $D_{\text{eff}}$  : 유효 확산계수 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )  
 $\delta$  : 막 두께 (mm)  
 $A$  : 막 면적 ( $\text{cm}^2$ )  
 $t$  : 시간 (min)  
 $a$  : 상수  
 $b$  : 상수 (L/mol)  
 $c$  : 상수 ( $\text{L}^2/\text{mol}^2$ )  
 $M'$  : 양이온  
 $E$  : 막 확산 포텐셜 (mV)  
 $R$  : 기체 상수 (8.3145 J/K · mol)  
 $T$  : 온도 (K)  
 $F$  : 패러데이 상수 (95,500 A · sec/eq)  
 $n$  : 이온의 전하  
 $\overline{t}_{\text{Cl}}$  : 염소이온의 수송수  
 $\overline{t}_{\text{H}}$  : 수소이온의 수송수

## 참고 문헌

1. H. J. Lee, S.-H. Moon, S.K. Park and H. D. Chun, *Clean Tech.*, **3**(2), 74 (1997).
2. S. J. Oh, S.-H. Moon and S. K. Park, "Diffusion dialysis for recovery of acids from metal finishing wastes", Proceedings AWMA Annual Meetings, 96-MP20.02, 1 (1996).
3. T. Cohen, P. Dagard, J. Molenat, S. Brun and C. Gavach, *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 329 (1986).
4. S. K. Sikdar, *J. Memb. Sci.*, **24**, 59 (1985).
5. A. Heinz and C. Illenberger, *J. Memb. Sci.*, **113**, 179 (1996).
6. Z. Palaty and A. Zakova, *J. Memb. Sci.*, **119**, 183 (1996).
7. Product information, Tokuyama Soda Co. Ltd.
8. F. Aouad, A. Lindheimer and C. Gavach, *J. Memb. Sci.*, **123**, 207 (1997).
9. Y. Lorrain, G. Pourcelly and C. Gavach, *J. Memb. Sci.*, **110**, 181 (1996).
10. J. D. Edward, "Evaluation of diffusion dialysis, Dialysis for the recovery of acids from spent deoxidizing solutions", Ph.D. Thesis, University of Washington (1988).
11. W. J. Moore, "Physical Chemistry", 4th ed., Prentice-Hall (1972).