특별강연 II-1

# 이온투과현상에서 막-메트릭스의 수학적 해석

조 성우, 정 우준, 길 범재, 박 근덕*, 양 원강
*포항 산업 과학기술 연구소,
동국대학교 자연과학대학 자연과학부 화학전공

# Solution of Mathematical on Membrane Matrix Through Ion Exchange Membrane

## 1.서 론

고전 막투과 이론은 네른스트-프랑크식을 이용한 이온의 프락스, 막전위, 및 막 전도도의 관계식을 해석 하는 것이 보통이다. 종전에 보고된 일련의 막투과 현상식도 마찬가지의 방식였으나, 새로히 비평형 열역학을 기초로 막 투과 현상의 메트릭스를 해석이 가능하여 졌다.

지금까지 막을 투과하는 투과계수의 메트릭스의 펙타에 대한 상관 관계는 물리화학적 방법에서 취급한 것이 관례였다. 이 관계를 수학적 방법에서 해석 및 증명하고자 한다.

## 2. 이 론

지금까지의 보고된 분리막 system에서 막과 전해질 수용액에서 이온의 프락스 식은 다음과 같다[1-3].

$$\begin{pmatrix} j_\alpha \\ j_\beta \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} P_{\alpha\alpha} & P_{\alpha\beta} \\ P_{\beta\alpha} & P_{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta \bar{a}_\alpha \\ \Delta \bar{a}_\beta \end{pmatrix} \tag{1}$$

$$\Delta \bar{a}_\alpha = a_\alpha^{\mathrm{II}} e^{+Z_\alpha \psi/2} - a_\alpha^{\mathrm{I}} e^{-Z_\alpha \psi/2} \tag{2}$$

$$= 2\ (a_\alpha^{\mathrm{I}} a_\alpha^{\mathrm{II}})^{1/2} \ \sinh \frac{Z_\alpha(\psi - \psi_\alpha)}{2} \tag{3}$$

$$\psi = FV/RT \tag{4}$$

$$\psi_\alpha = FV_\alpha/RT \tag{5}$$

$$V_\alpha = (RT/Z_\alpha F) \ln a_\alpha^{\mathrm{I}}/a_\alpha^{\mathrm{II}} \tag{6}$$

여기서 I, II는 막의 양쪽 수용액 상이고, $\alpha, \beta$는 전해질 수용액의 양이온, 음이

온을 각각 나타낸다. $j$는 이온 화학종의 프락스 값이고, $\Delta a_\alpha$는 막을 통과하는 이온 화학종의 전기 화학적 활동도차를 나타낸 것이다. Z는 이온화학종의 하전가이고, $P_{\alpha\alpha}$, $P_{\alpha\beta}$, $P_{\beta\alpha}$ 및 $P_{\beta\beta}$는 막투과 현상의 메트릭스이다. $\psi$는 막전위의 값이고, $\psi_\alpha$는 $\alpha$이온의 평형 전위이다. 또, $V$는 막전위 측정값, $F$는 페러디 상수, $R$은 기체상수, $T$는 절대온도이다. 막을 투과 하는 전 전류에 대한 각각의 이온식을 정돈하면 다음과 같다.

$$\begin{pmatrix} i_\alpha \\ i_\beta \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} P_{\alpha\alpha} & Z_\alpha P_{\alpha\beta}/Z_\beta \\ Z_\beta P_{\beta\alpha} Z_\alpha & P_{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_\alpha \\ \psi_\beta \end{pmatrix} \tag{7}$$

$$\psi_\alpha = 2 Z_\alpha F\,(a_\alpha^{\mathrm{I}} \cdot a_\alpha^{\mathrm{II}})^{1/2} \ \sinh \frac{Z_\alpha(\psi - \psi_\alpha)}{2} \tag{8}$$

여기서 $i_\alpha, i_\beta$ 는 $i$ 이온의 이동으로 생기는 전류식이다[4]. 한편 이온 전류에 대한 식을 달리 나타내면 다음과 같다.

$$\begin{pmatrix} i_\alpha \\ i_\beta \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} g_{\alpha\alpha} & g_{\alpha\beta} \\ g_{\beta\alpha} & g_{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V - V_\alpha \\ V - V_\beta \end{pmatrix} \tag{9}$$

여기서 $g_{\alpha\alpha}$, $g_{\alpha\beta}$, $g_{\beta\alpha}$ 및 $g_{\beta\beta}$는 이온 전류의 전도도의 메트릭스다. $P_{\alpha\beta}$의 막투과 펙타의 Onsager상관관계식을 정리하면 $g_{\alpha\beta}$식으로 나타낼 수 있다.

$$g_{\alpha\beta}(V - V_\beta) = Z_\alpha P_{\alpha\beta}\,\psi_\beta / Z_\beta \tag{10}$$

본 논문의 목적은 (10)식을 간단히 정리 하는데 막전류 관계식에서 위의 (7), (9) 식을 정리하면 다음과 같이 된다.

$$I = -P_\alpha \psi_\alpha - P_\beta \psi_\beta \tag{11}$$

$$I = -g_\alpha(V - V_\alpha) - g_\beta(V - V_\beta) \tag{12}$$

여기서 $P_\alpha$, $P_\beta$ 는 이온 $\alpha$, $\beta$의 도전성 막 투과계수이다. 한편 $g_\alpha$, $g_\beta$는 이온 전도성 막전도 이고, 각각의 식은 다음과 같다[5-6].

$$P_\alpha = \frac{(Z_\alpha P_{\alpha\alpha} + Z_\beta P_{\beta\alpha})}{Z_\alpha} \quad , \quad P_\beta = \frac{(Z_\beta P_{\beta\beta} + Z_\alpha P_{\alpha\beta})}{Z_\beta} \tag{13}$$

$$g_\alpha = g_{\alpha\alpha} + g_{\beta\alpha} \quad , \quad g_\beta = g_{\beta\beta} = g_{\alpha\beta} \tag{14}$$

막전류가 없을때( I = zero ), (7), (11), (13)식을 정리하면 다음과 같다.

$$i_\alpha^o = -P_\alpha^o\,\psi^o \tag{15}$$

$$P_\alpha^o / P_\alpha = 1 - \left( \frac{Z_\beta P_{\beta\alpha}}{Z_\alpha P_\alpha} + \frac{Z_\alpha P_{\alpha\beta}}{Z_\beta P_\beta} \right) \tag{16}$$

여기서 윗첨자 $o$는 막전류가 제로 일때를 나타내고, $P_\alpha^o$는 이온확산성 막투과 계수가 된다.
한편 (9), (12), (14)식의 관계를 정리 하면 다음식이 성립한다[7].

$$I_\alpha^o = -g_\alpha^o(V_o - V_\alpha) \tag{17}$$

$$g_\alpha^o / g_\alpha = 1 - g_{\alpha\beta}\left(\frac{1}{g_\alpha} + \frac{1}{g_\beta}\right) \tag{18}$$

여기서 $V_0$ 는 막전류가 영일때 막전위값을 나타내고, $g_\alpha^o$는 전류가 영일때 이온의 확산성 전도도 값이다. (15)식이 (17)식과 같을 때 다음 식이 된다.

$$g_\alpha^o = P_\alpha^o \psi_\alpha^o / (V_o - V_\alpha) \equiv P_\alpha^o \psi_\alpha^o \tag{19}$$

또 막전류값이 제로 일때 (7), (9)식으로 부터 아래식을 얻는다.

$$P_\alpha \psi_\alpha^o = -P_\beta \psi_\beta^o \tag{20}$$

$$g_\alpha(V_o - V_\alpha) = -g_\beta(V_o - V_\beta) \tag{21}$$

(20)식을 (21)식으로 나누면,

$$g_\alpha(V_o - V_\alpha)/P_\alpha \psi_\alpha^o = \lim_{V\to V_o} g_\alpha(V - V_\alpha)/P_\alpha \psi_\alpha \tag{22}$$

$$g_\beta(V_o - V_\beta)/P_\beta \psi_\beta^o = \lim_{V\to V_o} g_\beta(V - V_\beta)/P_\beta \psi_\beta \tag{23}$$

또, (11)식과 (12)식이 같으면 다음과 같다.

$$\frac{g_\alpha(V - V_\alpha) + g_\beta(V - V_\beta)}{P_\alpha \psi_\alpha + P_\beta \psi_\beta} = 1 \tag{24}$$

$$\lim_{V\to V_o}\left(\frac{g_\alpha(V - V_\alpha) + g_\beta(V - V_\beta)}{P_\alpha \psi_\alpha + P_\beta \psi_\beta}\right) = 1$$

$$= \frac{g_\alpha(V_o - V_\alpha) + g_\beta(V_o - V_\beta)}{P_\alpha \psi_\alpha^o + P_\beta \psi_\beta^o} \tag{25}$$

(20), (21), (22), (23)식과 (25)식을 비교하면 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$g_\alpha = P_\alpha \psi_\alpha^o / (V_o - V_\alpha) \equiv P_\alpha \psi_\alpha^o \tag{26}$$

(19)식을 (26)식으로 나누면 아래식 된다.

$$g_\alpha^o / g_\alpha = P_\alpha^o / P_\alpha \tag{27}$$

이전에 식과 같은 관계식이 성립하는 것을 알 수 있다. (16), (18)식을 비교하면,

$$g_{\alpha\beta}\left(\frac{1}{g_\alpha}+\frac{1}{g_\beta}\right)=\frac{Z_\beta P_{\beta\alpha}}{Z_\alpha P_\alpha}+\frac{Z_\alpha P_{\alpha\beta}}{Z_\beta P_\beta} \tag{28}$$

$$\frac{g_{\alpha\beta}}{g_\alpha}-\frac{Z_\beta P_{\beta\alpha}}{Z_\alpha P_\alpha}+\frac{g_{\alpha\beta}}{g_\beta}-\frac{Z_\alpha P_{\alpha\beta}}{Z_\beta P_\beta}=0 \tag{29}$$

(26)식과 (29)식을 대입한 결과 다음 식이 된다.

$$\frac{1}{g_\alpha}\left(g_{\alpha\beta}-\frac{Z_\beta}{Z_\alpha}P_{\beta\alpha}\psi_\alpha^o\right)+\frac{1}{g_\beta}\left(g_{\alpha\beta}-\frac{Z_\alpha}{Z_\beta}P_{\alpha\beta}\psi_\beta^o\right)=0 \tag{30}$$

$$g_{\alpha\beta}=\frac{Z_\beta}{Z_\alpha}P_{\beta\alpha}\psi_\alpha^o=\frac{Z_\alpha}{Z_\beta}P_{\alpha\beta}\psi_\beta^o \tag{31}$$

이상의 결과식으로 확인 알 수 있는 것은 막 투과현상에서 이온의 전도성 막전도도 값과 이온의 투과계수 관계의 메트릭스에 대한 상관관계식이 수학적 방법으로 완전히 증명 된 셈이다. 즉, 분리막을 통한 이온교환의 막 투과현상에서 일어나는 여러가지 현상 가운데서 투과계수의 값을 높이는 연구에 일관 해온 것은 사실이다. 그러나 이온 도전성 막전도도 계수를 투과계수와 상관[8,9]시켜 수학적 방법으로 이온교환 현상을 해석 하는 것이 처음이다.

## References

1. F. Helfferich, " Ion Exchange," Chap VI, McGraw-Hill, N.Y. 1962
2. V. S. Vaidhyanathan, J. Theoret. Biological. **7**, 334(1964)
3. N. Laksshminarayanaiah, Transport phenomena in membranes, Academic, N.Y. 1969
4. H. Kimizuka, and K. Kaibara, J. Colloid Interface Sci. **52**(2). 516 (1975)
5. P. Lauger, Science, **178**, 24(1972)
6. H. Kimizuka, K. Kaibara, E. Kumamoto, and M. Shirozu, J. Membr. Sci. **4**. 81(1978)
7. H. Kimizuka, Y. Nagata, and K. Kaibara, Bull. Chem. Soc. Jpn, **56**, 2371(1983)
8. H.Kimzuka,Y Nagata and W.Yang, MEMBRANs and MEMBRANE PROGRESS,
Ed. E. Drioli and M. Nakagaki, pp85(1986) Plenum Pub. Co.
9. W.Yang,A.Yamauchi and H.Kimizuka, J.Membr.Sci., **70**, 277(1992)