

Development of a Continuous Electrolytic System for pH-control with Only One Discharge of Electrolytic Solution by Using Non-equilibrium Steady State Transfer of Ions across Ion Exchange Membranes

이온 교환막에서 이온의 비 평형 정상상태 이동을 이용한 단일 전해액의 배출만을 가지는 pH 조절용 연속식 전해 반응기 개발

Kwang-Wook Kim, Je-Wook Lyu, In-Tae Kim, Geun-Il Park and Eil-Hee Lee
Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duck-Jin Dong, Yusung-Ku, Daejeon

nkwkim@kaeri.re.kr

김광욱, 유제욱, 김인태, 박근일, 이일희
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

Abstract

In order to produce only a pH-controlled solution without discharging any unused solution, this work has developed a continuous electrolytic system with a pH-adjustment reservoir being placed before an ion exchange membrane-equipped electrolyzer, where as a target solution was fed into the pH-adjustment reservoir, some portion of the solution in the pH-adjustment reservoir was circulated through the cathodic or anodic chamber of the electrolyzer depending on the type of the ion exchange membrane used, and some other portion of the solution in the pH-adjustment reservoir was discharged from the electrolytic system through other counter chamber with its pH being controlled as acid or base. The phenomena of the pH being controlled in the system could be explained by the electro-migration of the ion species in the solution through the ion exchange membrane under a cell potential difference between anode and cathode and its consequently-occurring non-charge equilibriums and electrolytic water-split reactions in the anodic and cathodic chambers.

Key word : pH-control electrolyzer, ion exchange membrane, electro-migration, electrolytic water-split reaction.

요 약

본 논문에서는 불필요한 용액의 발생이 없이 전해 반응계로 주입되는 용액을 오직 pH 만을 조절시켜 배출시키기 위한 연속식 이온 교환막 전해 시스템을 개발하였다. 여기서는 전해 반응기 앞의 pH-조정조를 두고 대상 용액을 pH-조정조로 주입하면서 pH-조정조의 용액의 일부를 이온 교환막에 따라 음극방 또는 양극방으로 거쳐 다시 pH-조정조로 순환하게 하고, 또한 pH-조정조의 용액의 일부는 상대극방을 통과시킴으로써 pH가 산성 또는 알카리로 조절되어 배출되게 하였다. 이러한 전해반응기에서 pH 조절 과정은 음극과 양극 사이에 전압 차가 형성될 시, 이온 교환막을 통한 용액에 존재하는 이온의 전기이동 현상에 의해 유발되는 음극방과 양극방에서 용액의 전하 비 평형 현상과 이에 따른 물의 전해 분해 과정에 의해 설명되었다.

중심단어 : pH 조절 전해반응기, 이온 교환막, 전해이동, 전해 물 분해 반응

1. 서 론

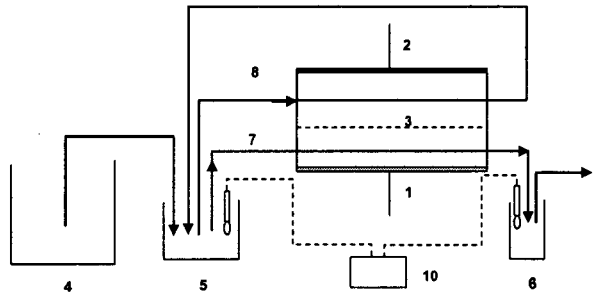
원자력 분야의 액체를 다루는 공정에서는 때때로 용액의 pH 조절이 요구되는데, 이런 경우 약품을 첨가하지 않고 pH를 조절하며, pH를 조절하는 과정에서 불필요한 폐액이 발생되지 않는다면 대상 계의 물질 수지 변화의 최소화, 운전비 절감 및 폐기물 발생의 최소화를 기할 수 있다. 약품의 첨가 없이 용액의 pH를 조절할 수 있는 한 방법으로 전해적 방법이 사용될 수 있다. 일반적으로 전해 반응기에서 물의 분해가 일어나는 경우, 양극에서는 수소 이온이 음극에서는 수산기 이온이 생성되므로, 일정한 전기전도성을 가지는 용액의 pH를 조절하기 위해서 분리막을 가지는 전해 반응기의 양극방과 음극방에 양극 용액과 음극 용액을 독립적으로 주입을 하여 배출되는 용액 pH를 각각 변화시키거나, 동일한 용액을 양극방과 음극방에 분할하여 주입하여 양극방과 음극방으로부터 pH가 다른 용액을 생성시키고 이들 용액을 섞어 원하는 용액의 pH를 조절한 후 남은 용액은 배출하기도 한다.[1-3] 전해 반응기의 음극방과 양극방에서 배출되는 두 용액 중 한 용액만 사용된다면, 사용되지 않는 전해 용액은 환경 오염원으로 남게 될 수 있다. 사용되지 않고 배출되는 용액의 처리는 전해 운전비용의 상승을 야기시킬 뿐만 아니라, 또 다른 이차 폐기물 발생을 야기시킬 수 있다. 따라서 화학약품의 첨가 없이 용액의 pH 조정이 가능한 전해적 방법을 사용하되 미 사용될 전해액이 발생되지 않게 하는 전해 방법이 필요하지만 지금까지 이에 관한 연구는 없는 상태이다.

본 연구에서는 이온교환막을 가지는 전해 반응기의 전극간 전압 차에 의해 발생하는 막을 통한 이온의 전기이동과 이에 따른 용액의 전하 비 평형 상태를 회복하기 위해 발생하는 전해 반응 특성을 이용하여 대상 용액을 불필요한 전해 용액의 생성이 없이 산성 또는 알칼리 pH를 갖도록 할 수 있는 전해 시스템의 개발과 이의 특성에 관한 연구가 수행되었다.

2. 실험

전해반응 시 물의 분해에 의한 용액의 pH 변화를 관찰하기 위하여 분리막과 W 2 cm x H 4cm x T 0.2cm의 크기를 갖는 IrO₂ 양극과 Ti 음극으로 구성된 전해 반응기를 사용하였다. 이때 각 음극방과 양극방의 부피는 16.5ml 이었다. IrO₂ 전극으로 본 연구팀의 이전 논문에서[8-10] 사용되었던 촉매성 산화물 전극체 제조 방법과 동일한 방법으로 제작하였으며, 분리막으로는 음이온 교환막 (AEM : Electrolytica, Inc. A-7001) 또는 양이온 교환막 (CEM : Nafion 424)을 사용하였다. 물의 전해 분해에 의한 용액의 pH를 변화를 관찰하기 위하여 음극방과 양극방 각각에 초기 pH가 조정된 0.1 M Na₂SO₄ 용액 75ml를 독립적으로 순환시키며 음극방 및 양극방 용액의 pH를 각각 관찰하였으며 이때 반응기에 공급되는 전류는 80mA/cm²이었다.

Fig.1에는 본 연구에서 사용된 연속식 pH 조정 장치의 개념도가 나타나 있다. 분리막 전해 반응기 앞에 pH-조정조를 두고 이 pH-조정조에 초기 pH가 약 7인 0.1 M Na₂SO₄인 대상 용액을 주입하면서, 동시에 pH-조정조 용액의 일부를 전해조의 음극방과 양극방으로 각각 주입한 후 양이온 교환막이 사용되는 경우 음극방으로 주입된 용액을 [음이온 교환막이 사용되는 경우 양극방으로 주입된 용액] pH-조정조로 다시 순환하게 하면서, 양극방으로 주입된 용액은 [음이온 교환막을 사용하는 경우 음극방으로 주입된 용액] pH가 조절되면서 배출되게 하였다. pH-조정조에 주입되는 대상 용액의 유속과 pH-조정조로부터 음극방 또는 양극방에 주입되어 pH가 조절되면서 배출되는 용액의 유속을 갖게 하여 pH-조정조의 내의 전해액 부피를 30ml로 일정하게 하였다. 중간 저장조의 용액과 배출되는 용액의 pH가 pH-meter와 data logger에 의해 실시간으로 측정되었다.



1. Anode 2. Cathode 3. Ion exchange membrane 4. Feeding tank 5. pH-adjustment reservoir
6. Output pH measurement reservoir 7. Once-through flow 8. Internal circulation flow
9. pH-controlled outlet flow 10. pH data logger

Fig.1. A schematic diagram of an electrolytic system equipped with an ion exchange membrane with one pH-controlled output

3. 결과 및 고찰

전해반응 시 pH는 음극과 양극에서 일어나는 물의 분해 반응에 의해 변화되므로 이에 대한 이해가 먼저 필요하다. 산성 분위기에서 양극과 음극에서의 전해 반응은 식(1)과 식(2)로, 알카리 분위기에서 양극과 음극에서의 전해 반응은 식(3)과 식(4)로 표현된다.

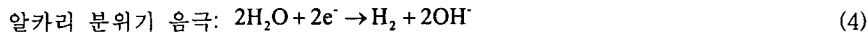
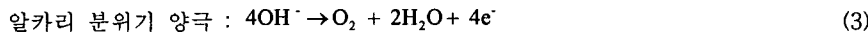
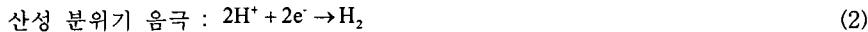
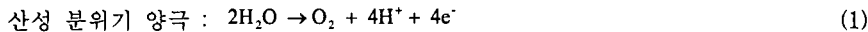


Fig.2에는 양이온 교환막 또는 음이온 교환막을 가지는 반응기에 여러 초기 pH를 가지는 0.1 M Na₂SO₄ 용액이 양극방과 음극방을 독립적으로 순환할 때 시간에 따른 각 전해 방에서의 pH 변화가 나타나 있다. 양극방의 pH 변화를 보이는 Fig.2 (A)에서는 초기 pH에 따라 어느 일정한 시간까지는 pH가 큰 변화가 없이 서서히 감소하다가 pH가 12 정도에 도달하면 초기 pH에 관계없이 pH가 3 이하로 급격히 감소하고 그 이후 pH 2 이하로 서서히 낮아지는 것을 볼 수 있다. 양극방에서 pH 변화는 다음과 같이 설명될 수 있다. pH 12 이상의 알카리 분위기에서는 식 (3)에 의한 산소 발생이 증가되면서 용액 중 OH⁻의 소모 속도가 점차 증가된다. 용액 중의 OH⁻ 소모가 일어나면 전해 용액은 물의 자체 이온화 반응(Self-ionization reaction of water)에 의한 이온 적 ([H⁺][OH⁻]=10⁻¹⁴)을 만족시키기 위해 물의 해리가 일어나고 이에 따라 H⁺ 농도는 증가하게 되어 pH는 서서히 감소하게 된다 pH가 12에 도달하면 양극에서의 반응이 식(3)에서 식(1)로 바뀌면서 양극으로부터 수소 이온이 직접 생성되면서 pH는 급격히 감소하게 된다, pH 3 이하에서는 pH가 낮아지기 위하여 용액 중에 보다 많은 H⁺이 필요하게 되므로 pH는 반응 시간에 따라 다시 서서히 감소하게 된다. 이때 양이온 교환막을 사용할 때보다 음이온 교환막을 사용할 때 음극방에서 생성되는 OH⁻가 막을 통한 전기이동 (Electric-migration)이 더 많이 되어 양극방에서 알카리도가 보다 오래 유지됨을 볼 수 있다. 한편 음극방에서는 Fig.2 (B)에서 보듯이 양극방에서의 현상과 유사하게 어느 일정한 시간까지는 pH의 큰 변화 없이 서서히 증가하다가 pH가 약 3 정도에 도달하면 pH가 12까지 급격히 증가한 후 서서히 13으로 접근하는 것을 볼 수 있다. pH 3 이전까지

pH의 완만한 상승은 음극방에서 식(2)와 같이 용액 중의 H⁺를 소모시키며 수소 발생이 진행됨에 따라 전해 용액은 물의 자체 이온화 반응에 의한 이온 적을 만족시키기 위해 물의 해리가 일어나고 이에 따라 OH⁻농도는 증가하게 되어 pH는 서서히 증가하게 된다. pH가 3에 도달하면 음극에서의 반응이 식(2)에서 식(4)로 전환되어 OH⁻가 다량으로 발생하여 pH가 급격히 상승하는 것으로 생각되고, 이후 pH 12에서는 pH가 상승하기 위하여 용액중의 OH⁻가 많이 필요하게 되므로 pH는 반응 시간에 따라 다시 서서히 증가하게 된다. 이때 양이온 교환막을 사용하는 것이 음이온 교환막을 사용하는 것보다 양극에서 생성된 H⁺이 더 많이 전기이동 되어 음극방에서 용액이 알칼리로 변환되는 시간이 더 길어짐을 볼 수 있다. 이러한 전극에서의 물의 분해 과정을 통한 양극방과 음극방을 나오는 용액의 pH의 변화는 각 용액이 전해 방에 체류하는 동안 전극을 통해 용액에 공급되는 전기량에 비례하게 된다.

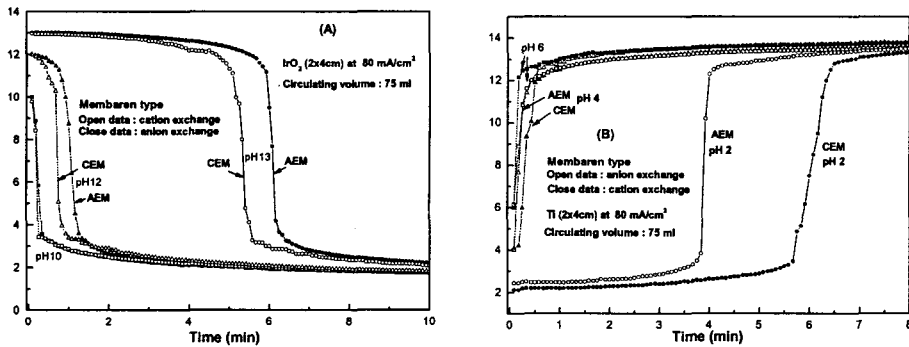


Fig.2 pH changes in anodic and cathodic chambers of a divided cell with an anion exchange membrane or a cation exchange membrane with electrolytic time at different initial pH of 0.1 M Na2SO4 solutions.

지금까지 알려진 전해적인 방법에 의한 pH 조절 반응기에서는 위와 같은 음극과 양극에서의 전극 반응을 이용하여 음극방에서는 알칼리성 용액을 양극방에서는 산성 용액을 동시에 생성시켜 이들을 각각 사용하거나, 이렇게 만들어진 용액을 섞어서 원하는 pH로 조정하여 사용한다. 이때 사용되지 않는 용액은 폐수로서 버려지게 되는데, pH가 변화되어 버려지는 용액은 자연 평형 상태 관점에서는 처리를 요하는 폐수가 된다. 또한 버려지는 폐수에 pH가 조정되는 과정에서 환경에 유해한 물질에 의해 오염되는 경우는 방류 이전에 이를 처리하기 위한 과정이 더욱 필요하게 된다.

본 연구에서는 전해 계로 주입되는 용액을 미 사용되는 용액의 방출이 없이 오직 원하는 pH로 조정된 용액만으로 생성시키기 위하여 Fig.1과 같이 구성된 전해 시스템을 고안하였다. 여기서는 이온 교환막을 가지는 전해 반응기 앞에 한 pH-조정조를 두고 이 pH-조정조에 대상 용액을 주입 하면서, 동시에 pH-조정조 용액의 일부를 전해조의 음극방과 양극방으로 각각 주입한 후, 이온 교환막에 따라 음극방 또는 양극방으로 주입된 용액은 다시 pH-조정조로 순환하게 하고, 상대 전극 방으로 주입된 용액은 pH가 조절되면서 전해 반응기를 떠나게 하는 방법으로 오직 pH가 조절된 용액만을 생성시킬 수 있었다. Fig.3 (A)에는 양이온 교환막을 장착한 전해 반응기를 사용하고 pH-조정조로부터 음극방으로 주입되는 용액을 pH-조정조로 재순환시키면서, pH-조정조로부터 양극방으로 주입되는 용액이 pH가 조절되어 배출되게 할 때, 시간에 따른 pH-조정조의 용액과 배출되는 용액의 pH 변화가 나타나 있으며, 동시에 pH-조정조를 사용하지 않고 대상 용액이 음극방과 양극방으로 직접 통과하여 배출되는 용액의 pH 변화가 함께 비교되어 나타나 있다. 이때 전해 반응기에 공급되는 셀 전압은 6 V 이었으며 전해 반응계로 공급되는 대상 용액의 유속은 2.3 ml/min이었다. pH-조정조를 사용하지 않는 경우, 음극방과 양극방을 직접 통과하는 용액의

pH는 정상상태에서 각각 12.6와 1.3 이었다. pH-조정조를 사용하고 양극방을 통과해 전해 계로부터 배출되는 용액의 pH는 약 1.8 이었으며, 이때 pH-조정조 용액의 일부가 음극방을 통해 순환하게 되므로 pH-조정조 용액의 pH가 시간에 따라 점차 증가하여 정상상태에서는 pH가 약 12.8에 도달함을 볼 수 있다. Fig.3 (B)에는 음이온 교환막을 장착한 전해 반응기를 사용하고 양극방으로 주입되는 용액을 pH-조정조로 재순환시키면서, pH-조정조로부터 음극방으로 주입되는 용액의 pH가 조절되어 배출되게 할 때, 시간에 따른 pH-조정조의 용액과 배출되는 용액의 pH

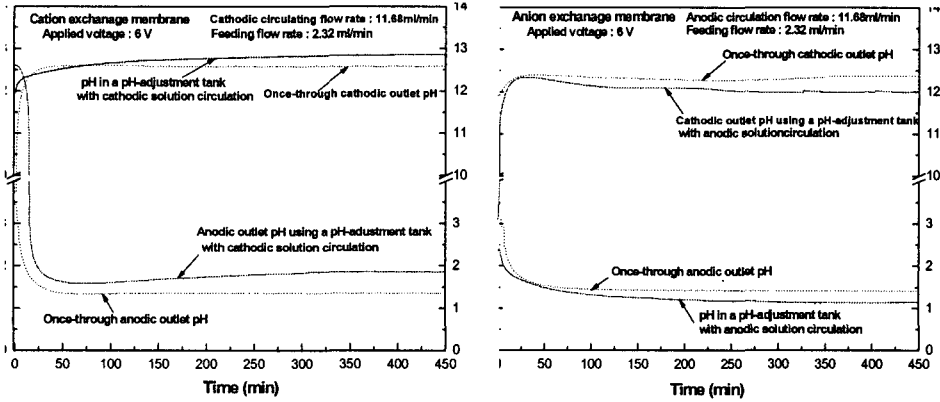


Fig.3 Changes of the pHs at anodic(A) or cathodic (B) of an electrolytic system with an internal cathodic (A) or anodic (B) solution circulation and an electrolytic system with anodic and cathodic discharge solutions with time in the case of using a cation (A) or anion (B) exchange membrane.

변화가 나타나 있으며, 동시에 pH-조정조를 사용하지 않고 대상 용액을 음극방과 양극방으로 직접 통과하여 배출되는 용액의 pH 변화가 함께 비교되어 나타나 있다. 정상상태에서 음극방과 pH-조정조로 순환되는 용액의 pH는 1.1에 도달하고 음극방을 통해 전해 계로부터 배출되는 단일 용액의 pH는 12이었다.

Fig.3의 결과로부터 Fig.1과 같이 구성된 이온 분리막 전해조를 사용하는 경우에는 pH-조정조를 사용하지 않는 경우의 음극방과 양극방을 통해 독립적으로 배출되는 용액보다 산성도와 알카리도는 다소 낮지만 전해 시스템으로부터 충분히 산성 또는 알카리로 조절된 단일 용액만을 배출시키는 것이 가능함을 볼 수 있다. 음극과 양극에 공급되는 전기량은 동일하므로 전기량 관점에서 보면 Fig.1과 같이 대상용액이 pH-조정조, 음극방, 양극방을 거쳐 배출되는 경우 전해 계로 주입되는 용액의 pH는 거의 변화되지 않고 전해 계를 빠져 나올 것으로 생각할 수 있다. 즉, 대상용액이 음극방과 양극방을 모두 거치게 되면, 분리막이 없는 전해조의 경우와 같이 음극과 양극에 동일하게 공급되는 전(電)량에 의해 음극에 의한 용액의 pH 변화가 양극에 의한 용액의 pH 변화에 의해 상쇄되어 전체적인 용액의 pH는 변화되지 않을 것으로 생각된다. 따라서 Fig.1과 같이 구성된 전해 계로 주입되는 용액에 대하여 pH가 조절된 단일 전해액만 배출할 수 있는 원리는 단순히 각 전극 방에 공급되는 전기량에 따른 전극에서의 물의 전해 반응의 결과만으로는 설명될 수 없다.

이온교환막을 가지는 전해조에서 음극과 양극에 전기가 흐를 때 두 전극 사이에 형성되는 전압에 의해 전해액의 이온이 막을 통해 이동하는 전기이동(Electro-migration) 현상이 일어나게 된다. 막을 통한 이온의 이동은 양극방과 음극방에서 용액의 전하 비 평형 상태를 유발시키고, 이는 용액이 전기적 중성도를 유지할 수 없게 만들므로, 양극방과 음극방에서는 이를 보상하기 위한 물의 전해 분해 반응이 일어나게 된다. 막을 통한 이온의 전기이동과 이에 따른 전극 반응 과정을 통

해서 Fig.1의 전해 계에서 배출되는 용액의 pH 변화 과정을 설명할 수 있다. Fig.4에는 양이온 교환막을 사용하는 Fig.1의 전해 계에 Na₂SO₄의 용액이 주입될 때 산성화된 단일 전해액 만이 배출되는 Fig.3 (A)의 결과를 설명할 수 있는 이온의 막 이동 과정과 이에 따른 전극 반응 과정이 도식적으로 나타나 있다. 분리막 전해 셀의 막을 통한 이온 i의 이동 속도 J_i는 전해액 내에 대류 현상이 없다면 식 (5)와 같이 이온의 확산과 전극 간에 형성된 전압에 의한 전기이동 항으로 표현될 수 있다.

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} - \frac{n_i F}{RT} D_i C_i \frac{d\phi}{dx} \quad (5)$$

여기서 D_i는 확산계수, n_i는 이온가 수, C_i는 이온의 농도, F는 패라데이 상수, dφ/dx는 두 전극 간에 형성된 전압 기울기를 의미한다. 먼저 Fig.4 (A)에는 음극방 용액이 pH-조정조의 순환이 없이 pH-조정조의 용액이 음극방과 양극방으로 주입되어 전해 계를 빠져 나오는 경우, 이온의 막을 통한 이동 과정과 이에 따른 전해반응 과정이 나타나 있다. 양극방을 통과하는 용액 중의 Na⁺ 이온은 음극과 양극에 형성된 전위차에 의해 전기이동이 일어나 음극방으로 이동하게 된다. 막을 통한 Na⁺ 이온이 이동됨에 따라 음극방과 양극방의 각 용액은 전하 비 평형 상태가 되므로 전기적 중성을 유지하기 위하여 각 전해 방에서는 물의 전해 분해가 일어나게 된다. 따라서 음극방에서는 물의 분해에 의한 수소 발생과 더불어 OH⁻ 이온의 발생에 의해 음극방의 용액은 알칼리화되어 전해 계를 나오게 되고, 양극방에서는 물의 분해에 의한 산소 발생과 H⁺ 이온의 발생에 의해 용액은 산성화되어 전해 계를 빠져 나오게 된다. 이때 전해액의 체류시간이 길어지면 막을 통한 이온의 이동이 증가되어 각 전극 방을 나오는 용액은 더욱 높은 산성과 알칼리화 된다. 한편 막을 통해 양극방으로부터 Na⁺ 이온이 이동됨으로써 보다 높은 농도의 Na⁺ 이온을 포함하게 된 음극방 용액이 pH-조정조로 순환되어 주입되는 대상 용액과 섞여 다시 음극방과 양극방으로 주입되는 Fig.4 (B)의 경우, 양극방과 음극방에서의 Na⁺ 이온 농도는 Fig.4 (A)의 경우보다 높아지게 된다. 따라서 식 (5)에서 보듯이 Na⁺ 이온 농도가 높아지는 경우 Na⁺ 이온의 전기이동이 더욱 늘어나 Fig.4 (A)의 경우 보다 각 전해 방에서의 전하 비 평형 상태가 더욱 커지므로 전기적 중성을 유지하기 위하여 각 전해 방에서는 물의 전해 분해가 증가되어 음극방과 양극방을 나오는 용액은 더욱 알칼리화와 산성화된다. 이때 양극방에는 알칼리화된 pH-조정조의 용액이 주입되므로 물의 전해 반응으로부터 생성되는 H⁺ 이온이 용액중의 OH⁻를 중화시키는데 사용되어 Fig.2.에서 보듯이 Fig.4 (A)의 경우보다는 낮은 산도를 가지게 된다. Fig.4 (A)와 같은 과정이 반복 진행되면서 전해 시스템은 정상상태에 도달하게 된다. 이때 pH-조정조에서는 높은 알칼리 상태에 도달하고 양극방으로부터 배출되는 용액은 일정한 산성 pH를 갖는 상태에 도달된다. 이러한 pH 변화 과정은 이온 교환막을 통한 이온들의 비 평형 정상상태 이동 (Non-equilibrium steady state transfer) 과정으로 생각할 수 있다.

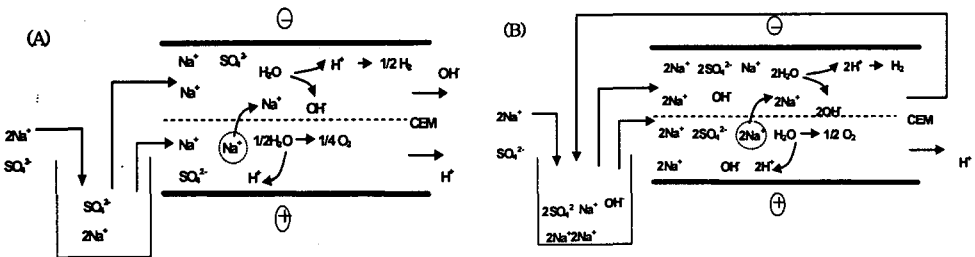


Fig.4. A schematic diagram to show the electro-migration of cation and its subsequent water split reactions at the anode and cathode in a cation exchange membrane electrolytic system with an internal anodic solution circulation and only one acidic-controlled solution discharge.

한편 Fig.5에는 pH조절 대상용액으로 Na₂SO₄의 전해액을 사용하고 음이온 교환막을 사용하며 양극방 용액이 pH-조정조로 재순환되는 음극방으로부터 알카리화된 단일 전해액을 배출하는 Fig.3의 결과를 설명하는 이온의 막 이동과정과 이에 따른 전극 반응 과정이 도식적으로 나타나 있다. Fig.5에서 이온의 이동 과정과 배출되는 용액의 pH 변화과정은 Fig.4와 유사하게 설명될 수 있다. Fig.5에서 막을 통해 이동되는 물질은 음이온 교환막을 사용하기 때문에 SO₄-2 이온이 전기이동에 의해 음극방에서 양극방으로 이동하고 이에 따라 각 전해 방에서는 전기적 중성도를 유지하기 위하여 물이 분해됨으로써 음극방에서 배출되는 용액은 알카리화가 되고 양극방에서 배출되는 용액은 산성화된다. 음극방과 양극방에서 나오는 용액의 순환이 없이 직접 배출되는 Fig.5 (A)의 경우 보다 양극방을 나오는 용액이 pH-조정조로 재순환되는 Fig.5 (B)의 경우, 각 방에서의 SO₄-2 이온 농도가 높아지게 되어 막을 통한 SO₄-2 이온 전기이동이 증가된다. 이에 따라 음극과 양극에서의 물 분해가 증폭되어 양극방을 나오는 용액은 더욱 알카리화되어 pH-조정조로 순환되고 양극방의 용액은 더욱 산성화되어 전해 계를 빠져 나오게 된다. 이때 보다 산성화된 pH-조정조의 용액이 주입되므로 음극방에서는 생성되는 OH⁻ 이온이 용액중의 H⁺를 중화시키는데 사용되어 Fig.5 (A)의 경우보다는 낮은 알카리도를 가지게 된다.

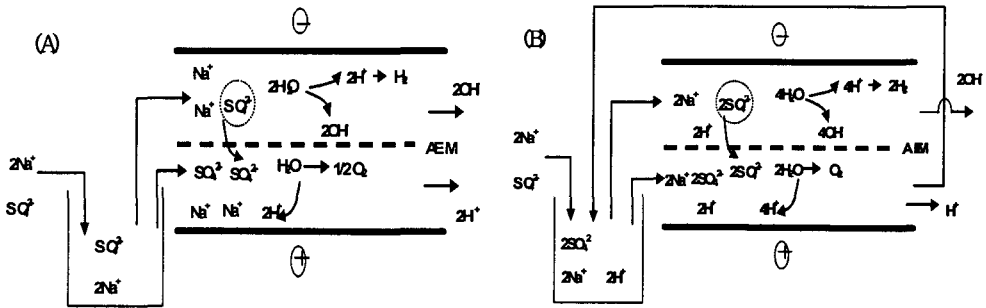


Fig.5. A schematic diagram to show the electro-migration of anion and its subsequent water split reactions at the anode and cathode in an anion ion exchange membrane electrolytic system with an internal cathodic solution circulation and only one basic-controlled solution discharge.

Fig.6에는 Fig.3에서 pH가 조절된 배출용액의 생성에 대한 셀 전압의 영향을 보기 위하여 pH-조정조에서 전해조로 주입되는 용액의 유속을 4.05 ml/min로 일정하게 하였을 때 셀 전압에 따른 정상상태에서 배출되는 용액의 pH 변화가 나타나 있다. 셀 전압이 증가할수록 배출되는 알카리 용액의 pH는 증가되고 산성 용액의 pH는 감소함을 볼 수 있다. 이것은 셀 전압이 증가할수록 일정한 시간 동안에 막을 통한 양이온 또는 음이온의 전기이동이 증가하고 이에 따라 각 전해 용액의 전하 비 평형이 커지므로, 물의 분해 반응에 의해 배출되는 용액의 OH⁻와 H⁺ 이온이 증가하기 때문으로 생각된다. 또한 일정한 셀 전압에서 용액의 이온이 이온 교환막을 통한 전기이동이 일어나는 시간 즉, 주입 용액의 반응기 내 체류 시간이 증가하여도 용액 이온의 막을 통한 이동이 증가되어 생성되는 용액의 pH가 변화된다.

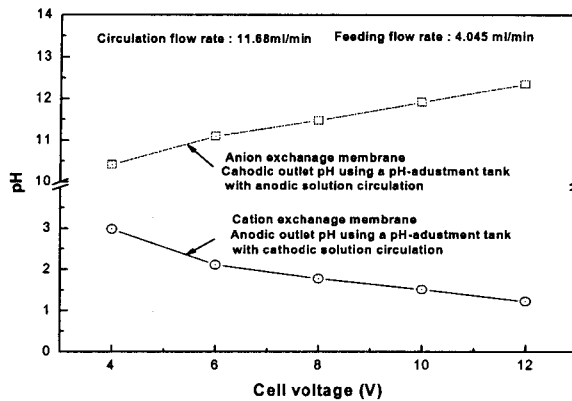


Fig.6 Changes of the pH at the cathodic or anodic outlet of an electrolytic system equipped with a anion or cation exchange membrane with an internal anodic or cathodic solution circulation in a steady state with a change of applied cell voltage.

Fig.6에는 화학약품을 사용하지 않으며 전해 반응에 의한 폐액의 발생이 없이 용액의 pH를 조절하여 물질 분리를 필요로 하는 경우, 본 연구에 의해 개발된 전해 반응기의 적용 예가 나타나 있다. 양이온 교환막을 사용하며 셀 전압을 10 V로 하는 Fig.1의 전해 계에 초기 pH가 약 8인 0.1 M Na₂SO₄에 0.1 M NaHCO₃이 용해된 용액을 4.05 ml/min 유속으로 주입될 때 시간에 따른 배출 용액에서의 탄산염 이온 (CO₃²⁻)의 제거율과 pH 변화가 나타나 있다. 용액 중의 CO₃²⁻ 이온은 pH가 7 - 10에서 HCO₃⁻로 변화되며 pH 4 이하에서 H₂CO₃를 거쳐 CO₂로 변환되어 대기로 날아가는 것으로 알려져 있다. 정상상태에서 배출 용액의 pH는 1.25 정도로 낮아지게 되므로 용액 중의 탄산염 이온은 이산화탄소로 변환되어 용액으로 거의 98% 이상을 제거할 수 있음을 볼 수 있다.

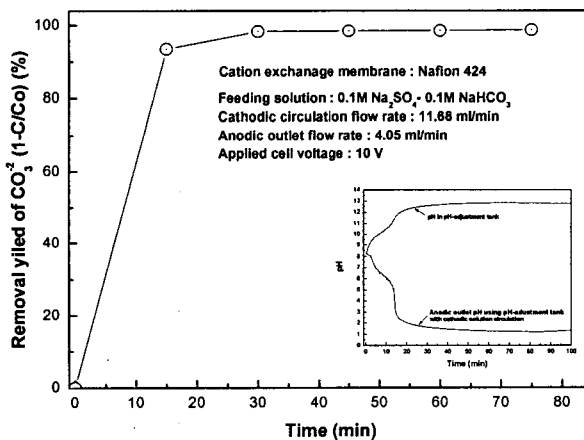


Fig.6 Change of the removal yield of carbonate ion in a solution by using an electrolytic system equipped with a cation exchange membrane with an internal cathodic solution circulation and its pH change of the anodic outlet solution from the system with time.

4. 결 론

이온교환막을 가지는 전해 반응기 앞에 위치한 pH-조정조에 대상 용액을 주입하고, pH-조정조의 용액 일부를 이온 교환막에 따라 음극방 또는 양극방으로 거쳐 다시 pH-조정조로 순환과정을 갖게 하면서 또 다른 pH-조정조의 용액을 상대 극 방을 거쳐 배출케 함으로서 전해 반응계로 주입되는 용액을 불필요한 용액의 생성이 없이 원하는 pH를 가진 용액으로 조절시킬 수 있었다. 양이온 교환막을 사용하는 경우 음극방을 거치는 용액을 pH-조정조로 순환하게 함으로서 산성용액을 생성시킬 수 있었으며, 음이온 교환막을 사용하는 경우 양극방을 거치는 용액을 pH-조정조로 순환하게 함으로서 알칼리 용액을 생성시킬 수 있었다. 셀 전압을 증가할수록 그 생성되는 산성용액의 pH는 낮아지고 알칼리 용액의 pH는 증가하였다. 본 연구에서 개발된 pH 조절용 전해 반응기는 약품을 첨가하지 않으며, 또한 폐액의 발생이 없이 pH 조절에 의해 물질 분리에 효과적으로 사용될 수 있음을 보여 주었다.

참 고 문 헌

1. Zito, R., "Electrochemical approaches to water processing", Technology research laboratories, Inc.-Publication, (1998).
2. Aoki, H., Yamanaka, K., Imaoka, T., Futstuki, T., Yamashita, Y., "Electrolytic ionized water producing apparatus", U.S. Patent 5,616,221 (1997)
3. Yamaguti, S., Ukon, M., Misawa, S., Arisaka, M., "Method and device for producing electrolytic water", U.S. Patent 5,445,722 (1995)
4. Kim, K.W., Lee, E.H., Kim, J. S., Shin, K.H. and Kim, K.H., "Study on the electroactivity and non-stoichiometry of a Ru-based mixed oxide electrode", *Electrochimica Acta.*, 46, 915-921 (2001).
5. Kim, K.W., Lee, E.H., Kim, J.S., Shin, K.H. and Chung, B.I., "A study on performance improvement of Ir oxide-coated titanium electrode for organic destruction", *Electrochimica Acta.*, 47, 2525-2531 (2002).