J. of the Korean Radioactive Waste Society
Vol.3(4), P. 269-278, Dec. 2005.

Development of a continuous electrolytic system with an ion exchange membrane for pH-control with only one discharge of electrolytic solution and its characteristics

단일 전해액 배출만을 가지는 pH 조절용 연속식 이온 교환막 전해 시스템의 개발과 그 특성

Kwang-Wook Kim, In-Tae Kim, Geun-Il Park and Eil-Hee Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duckjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

nkwkim@kaeri.re.kr

김광욱, 김인태, 박근일, 이일희

한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150

(Received August 17, 2005 / Approved September 7, 2005)

Abstract

In order to produce only a pH-controlled solution without discharging any unwanted 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 the other counter chamber with its pH being controlled. The internal circulation of the pH-adjustment reservoir solution through the anodic chamber in the case of using a cation exchange membrane and that through the cathodic chamber in the case of using an anion exchange membrane could make the solution discharged from the other counter chamber effectively acidic and basic, respectively. 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 words : 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 만 조절시켜 배출시키기 위한 연속식 이온교환막 전해 시스템을 개발하였다. 여기서는 전해 반응기 앞에 한 pH-조정조를 두고 대상 용액을 pH-조정조로 주입하면서 pH-조정조의 용액의 일부를 이온 교환막에 따라 음극방 또는 양극방으로 거쳐 다시 pH-조정조로 순환하게 하며, pH-조정조의 용액의 일부를 상대극 방으로 통과시킴으로써 pH가 조절되어 배출되게 하였다. 양이온 교환막을 사용하는 경우 음극방을 거치는 용액을 pH-조정조로 순환하게 하고, 음이온 교환막을 사용하는 경우 양극방을 거치는 용액을 pH-조정조로 순환하게 함으로서 배출되는용액을 효과적으로 산성용액 또는 알카리용액으로 만들 수 있었다. 이러한 전해반응기에서 pH 조절 과정은 음극과 양극 사이에 전압 차가 형성될 시, 이온교환막을 통한 용액 중 이온의 전기이동 현상에 의해 유발되는 음극방과 양극방에서 용액의 전하 비 평형 현상과 이에 따른 물의 전해 분해과정에 의해 설명되었다.

중심단어 : pH 조절 전해조, 이온 교환막, 전기이동, 전해 물 분해

Ⅰ. 서 론

다양한 산업분야에서는 때때로 용액의 pH 조절이 요구되는데, 이런 경우 약품을 첨가하지 않고 pH를 조절할 수 있으며, 또한 pH를 조절하는 과정에서 불필요한 폐액이 발생되지 않는다면 대상 계의 물질수지 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.

이온교환막을 사용하는 전해분해를 이용한 용액의 pH 조절에 관해서는 잘 알려져 있다. [1-3]pH 조절을 위한 전해 반응기에서는 이온교환막을 사이에 두고 양극과 음극에서 각각 물의 분해 반응이 일어나 양극에서는 수소 이온의 생성에 따른 산성용액이 발생되고 음극에서는 수산기 이온의 생성에 따른 알카리용액이 생성된다. 따라서 약품의 사용이 없이 일정한 pH를 가지는 용액을 만들기 위해서 지금까지의 방법에서는 이온 교환막을 가지는 전해 반응기의 양극방과 음극방에 일정한 전기전도성을 가지는 양극 용액과 음극 용액을독립적으로 주입하여 pH가 다른 용액을 각각 생성시켜 사용하거나, 하나의 용액을 양극방과 음극방에 각각 분할 주입하여 양극방과 음극방으로부터 pH가 다른 용액을 생성시킨 후 이들 용액을 섞어 원하는 pH를 가지는 용액을 만든다.[1-3] 이와 같이 전해 반응기의 음극방과 양극방에서 pH가 다른 용액이 독립적으로 생성되는 지금까지의 방법에서 생성된 용액이 모두 목적하는 용도로 사용되지 않는다면, 다시 말해서, 전해 반응기의 음극방과 양극방에서 배출되는 두 용액 중 한 용액만 사용되거나, 음극방과 양극방에서 만들어진 용액이 목적하는 pH용액을 만들기 위해서 혼합된 후 남게 되는 경우, 사용되지 않는 전해 용액은 환경 오염원으로 남게 될 수 있게 된다. 이것은 전해 운전 비용의 상승뿐만 아니라, 또 다른 이차 폐기물 발생을 야기시킬 수 있다.

일반적으로 양극과 음극에서 발생하는 물의 분해 반응은 용액의 pH에 따라 변화되는데 산성 분위기에서 양극과 음극에서의 전해반응은 식(1)과 식(2)로, 알카리 분위기에서 양극과 음극에서의 전해반응은 식(3)과 식(4)로 표현된다.

산성 분위기 양극 : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ … (1)

산성 분위기 음극 : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ …… (2)

알카리 분위기 양극 : $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$ (3)

알카리 분위기 음극: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (4)

식 (1)과 식 (4)경우는 물이 직접 분해되어 수소 이온 (H+)과 수산기 이온 (OH-)을 생성시키지만, 식 (2)와 식 (3)의 경우는 물로부터 수소이온 또는 수산기 이온이 소모됨에 따라 물의 자체 이온화 반응의 이온적 $[[H^+][OH^-]\approx10^{-14}]$을 만족하기 위하여 음극에서는 수산기 이온 농도가 상승되고 양극에서는 수소 이온 농도가 상승하게 된다. 이러한 전극에서의 물 분해반응에 의한 양극방과 음극방을 나오는 용액의 pH 변화는 각 용액이 전해 방에 체류하는 동안 전극을 통해 용액에 공급되는 전기량에 비례하게 된다. 지금까지 알려진 전해적인 방법에 의한 pH 조절 반응기에서는 위와 같은 음극과 양극에서의 전극반응을 이용하여 음극방에서는 알카리성 용액을 양극방에서는 산성용액을 동시에 생성시켜 이들을 각각 사용하거나, 이렇게 만들어진 용액을 섞어서 원하는 pH로 조정하여 사용한다. 이때 사용되지 않는 용액은 폐수로서 버려지게 되게 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 전에 이를 처리하기 위한 과정이 더욱 필요하게 된다. 현재까지 화학약품의 첨가 없이 용액의 pH 조정이 가능한 전해적 방법을 사용하되, 미 사용될 전해액이 발생되지 않게 하는 전해 방법이 필요하지만 지금까지 이에 관한 연구는 많이 알려지지 않은 상태이다.

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

Ⅱ. 실 험

Fig.1은 본 연구에서 사용된 장치의 개념도이다. W 2 cm × H 4 cm × T 0.2 cm의 크기를 갖는 IrO_2 양극과 Ti 음극으로 구성된 분리막 전해 반응기를 사용하였으며 음극방과 양극방의 각 부피는 16.5ml 이었다. 이때 사용된 IrO_2 전극은 본연구팀의 이전 논문에서[4,5] 사용되었던 촉매성 산화물 전극체 제조방법과 동일한 방법으로 제작되었다. 분리막 전해 반응기 앞에 pH-조정조를 두고 이 pH-조정조에 초기 pH가 약 7인 0.1 M Na_2SO_4인 대상 용액을 주입하면서, 동시에 pH-조정조 용액의 일부를 전해조의 음극방과 양극방으로 각각 주입한 후 양이온 교환막(Nafion 424)이 사용되는 경우 음극방으로 주입된 용액을 [음이온 교환막 (Electrolytica A-7001)이 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.

본 연구에서는 pH-저장조로 유입되는 대상 용액의 유속을 2 - 20 ml/min으로, 음극과 양극에 공급되는 셀 전압을 4 - 12 Volt로 변화시키고, 이온 교환막에 따른 pH-조정조의 용액의 순환방법을 변화시키면서 배출되는 용액의 pH 변화를 조사하였다.

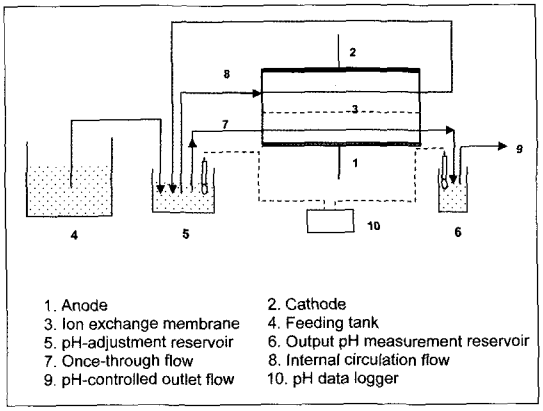

Fig.1. A schematic diagram of an electrolytic system equipped with an ion exchange membrane with one pH-controlled output

Ⅲ. 결과 및 고찰

본 연구에서는 전해계로 주입되는 용액을 미 사용되는 용액의 방출이 없이 오직 원하는 pH로 조정된 용액으로 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 주입하면서, 동시에 pH-조정조 용액의 일부를 전해조의 음극방과 양극방으로 각각 주입한 후, 이온교환막에 따라 음극방 또는 양극방으로 주입된 용액은 다시 pH-조정조로 순환하게 하고, 상대 전극방으로 주입된 용액은 pH가 조절되면서 전해 반응기를 떠나게 하는 방법으로 오직 pH가 조절된 용액만을 생성시킬 수 있었다. Fig.2에는 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 이였으며 전해 반응 계로 공급되는 대상 용액의 유속은 2.3 ml/min이었다. pH-조정조를 사용하지 않는 경우, 음극방과 양극방을 직접 통과하는용액의 pH는 정상상태에서 각각 12.6과 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 점차증가하여 정상상태에서는 pH가 약 12.8에 도달함을 볼 수 있다. Fig.3에는 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 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.2 - Fig.3의 결과로부터 Fig.1과 같이 구성된 이온 분리막 전해조를 사용하는 경우에서는 pH-조정조를 사용하지 않는 경우의 음극방과 양극방을 통해 독립적으로 배출되는 용액보다 산성도와 알카리도는 다소 낮지만 전해 시스템으로부터 충분

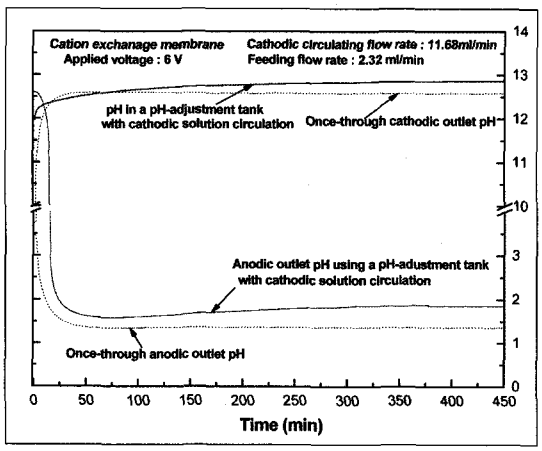

Fig.2. Changes of the pHs at anodic outlet of an electrolytic system with an internal cathodic solution circulation and an electrolytic system with anodic and cathodic discharge solutions with time in the case of using a cation exchange membrane.

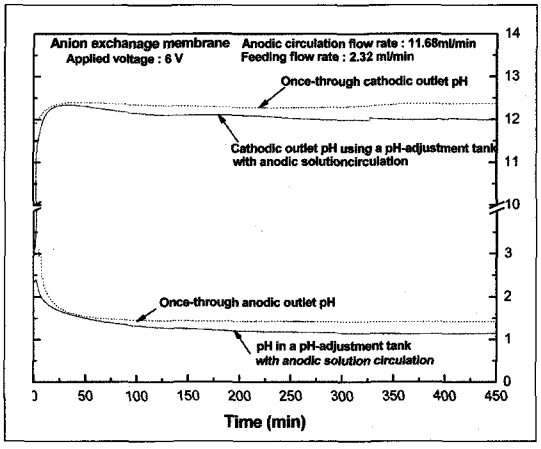

Fig.3. Changes of the pHs at cathodic outlet of an electrolytic system with an internal anodic solution circulation and an electrolytic system with anodic and cathodic discharge solutions with time in the case of using a anion exchange membrane.

히 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 배출되는경우 전해 계로 주입되는 용액의 pH는 거의 변화되지 않고 전해 계를 빠져 나올 것으로 생각할 수 있다. 즉, 대상 용액이 음극방과 양극방을 모두 거치게 되면, 분리막이 없는 전해조의 경우와 같이 음극과 양극에 동일하게 공급되는 전기량에 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 전압에의해 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 통해서 Fig.1의 전해 계에서 배출되는 용액의 pH 변화 과정을 설명할 수 있다. Fig.4에는 양이온 교환막을 사용하는 Fig.1의 전해 계에 Na_2SO_4의 용액이 주입될 때 산성화된 단일 전해액만이 배출되는 Fig.2의 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 Ji는 전해액 내에 대류 현상이 없다면 식 (5)와 같이 이온의 확산과 전극간에 형성된 전압에 의한 전기이동 항으로 표현될 수 있다.

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

여기서 D_i는 확산계수, n_i는 이온가 수, C_i는 이온의 농도, F는 파라데이 상수, $d\phi/dx$는 두 전극간에 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 OH^- 이온의 발생에 의해 음극방의 용액은 알카리화되어 전해 계를 나오게 되고, 양극방에서는 물의 분해에 의한 산소 발생과 더불어 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 알카리화 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

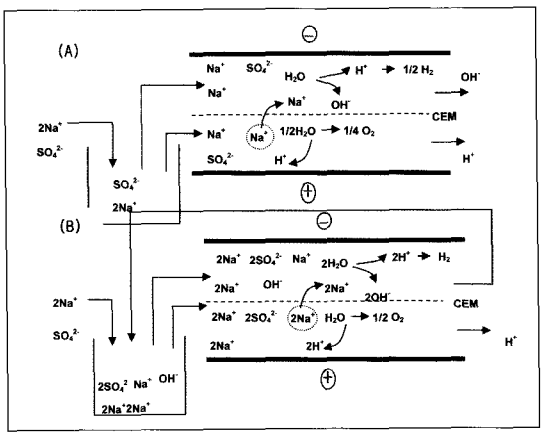

Fig.4. A schematic diagram to show the electro-migration of cation and its subsequent water split reactions at the anode and cathode in a cation exchange membrane electrolytic system with an internal anodic solution circulation and only one acidic-controlled solution discharge.

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 알카리화와 산성화된다. 이때 양극방에는 알카리화된 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 되다. 이때 pH-조정조에서는 높은 알카리 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.

한편 Fig.5에는 pH조절 대상용액으로 Na_2SO_4의 전해액을 사용하고 음이온 교환막을 사용하며 양극방 용액이 pH-조정조로 재순환되는 음극방으로부터 알카리화된 단일 전해액 만을 배출하는 Fig.3의 결과를 설명하는 이온의 막 이동과정과 이에 따른 전극반응 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 SO_4^{-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 SO_4^{-2} 이온 농도가 높아지게 되어 막을 통한 SO_4^{-2} 이온 전기이동이 증가된다. 이에 따라 음극과 양극에서의 물 분해가 증폭되어 양극방을 나오는 용액은 더욱 알카리화 되어 pH-조정조로 순환되고 양극방의 용액은 더욱 산성화되어 전해 계를 빠져 나오게 된다. 이때 보다 산성화된 pH-조정조의 용액이 주입되므로음극방에서는 생성되는 OH^- 이온이 용액중의 H^+를 중화시키는데 사용되어 Fig.5 (A)의 경우보다는 낮은 알카리도를 가지게 된다.

Fig.6에는 셀 전압을 6 V로 하고 산성용액을 생성시키기 위하여 음극방에서 배출되는 용액을 pH-조정조로 순환시키는 경우 음이온 교환막 또는 양이온 교환막을 사용할 때 시간에 따른 pH-조정조에서 pH와 전해 계로부터 배출되는 용액의 pH 변화와 그때의 셀 전류의 변화가 함께 비교되어 있다. 양극방을 통해 배출되는 용액의 pH는 양이온 교환막을 사용하는 경우 정상상태에서약 1.8 정도이나, 음이온 교환막을 사용하는 경우는 약 3 정도로 양이온 교환막을 사용하는 경우가 배출되는 용액의 산성도를 보다 높게 만들 수 있음을 볼 수 있다. 또한 pH-조정조에서의 pH도 양이온 교환막을 사용하는 경우가 음이온 교환막을 사용하는 경우보다 다소 높음을 볼 수 있다. 이것은 음이온 교환막을 사용하는 경우, 음극방 용액이 pH-조정조 내로 순환되는 과정에서 Na^+ 이온의 증폭과정이 양이온 교환막의 경우 보다 상대적으

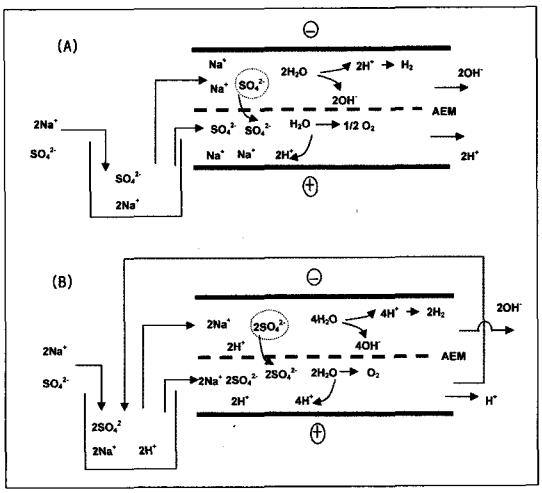

Fig.5. A schematic diagram to show the electro-migration of anion and its subsequent water split reactions at the anode and cathode in an anion ion exchange membrane electrolytic system with an internal cathodic solution circulation and only one basic-controlled solution discharge.

로 작기 때문으로 생각된다. 이런 경우 Fig.4에서 설명한 것처럼 각 전해 방에서 전하 비 평형 상태가 줄고 이에 따라 전극에서의 물의 분해반응이 줄어들게 됨으로써, 음극방에서의 알카리도와 양극방에서의 산성도는 줄게 된다. 또한 양이온 교환막을 사용하는 경우는 음이온 교환막을 사용하는 경우 보다 전해 계에서 Na^+ 이온의 증가와 물의 분해에 의한 H^+와 OH^- 이온 증가에 의해 전체 전해 계의 전기전도도가 높아지게 되므로 정전압 상태에서 음극과 양극 사이에 흐르는 셀 전류 값은 시간에 따라 뚜렷이 증가하다 정상상태 도달함을 볼 수 있다. Fig.7에는 셀 전압을 6 V로 하고 알카리성 용액을 생성시키기위하여 양극방에서 배출되는 용액을 pH-조정조로 순환시키는 경우, 음이온 교환막 또는 양이온 교환막을 사용할 때 시간에 따른 pH-조정조에서와 전해 계로부터 배출되는 용액의 pH 변화, 그리고 그 때의 셀 전류의 변화가 함께 비교되어 나타나 있다. 음이온 교환막을 사용하는 경우, 배출되는 용액의 pH는 정상상태에서 12.2에서 안정되나, 양이온 교환막을 사용하는 경우의 pH는 처음에는 상승하다 감소되어 11에서 정상상태에 도달하지만 불안정하게 변화됨을 볼 수 있다. pH-조정조의 pH도 음이온 교환막을 사용하는 경우가 양이온 교환막을 사용하는 경우 보다 낮아지는 것을 볼 수 있는데, 이러한 결과는 Fig.6의 경우와 유사하게 설명될 수 있다. 양극방에서 배출되는 용액이 pH-조정조로 순환될 경우, 음이온 교환막을 사용하는 경우가 양이온 교환막을 사용하는 경우 보다 음이온인 SO_4^{-2}이 전해 계 내에서 증폭과정이 증가하여 SO_4^{-2} 이온의 막을 통한 전기이동의 증가한다. 따라서 음극방에서 물의 분해에 의한 OH^- 이온이 증가되어 배출되는용액의 알카리도가 높아지게 된다. 정상상태의 셀 전류는 양이온 교환막을 사용하는 경우보다 음이온 교환막을 사용하는 경우에서 다소 높게 나타난다.

Fig.1에서 pH-조정조 없이 대상 용액을 음극방 또는 양극방으로 주입하고 이들로부터 배출된 용액을 상대 극 방으로 다시 주입하여 전해 계를 나오게 한다 하여도 막을 통한 이온의 이동이일어나게 되므로, 이런 경우 Fig.2와 Fig.3의 결과와 유사하게 pH-조정조 없이도 배출된 용액의pH가 조정될 수 있을 것으로 생각할 수도 있다. 그러나본 연구에서와 같이 pH-조정조를 두고 이 pH-조정조로 대상 용액이 주입이 되며 pH-조정조 용액이 양극방 또는 음극방을 통한 용액의 순환되는 과정이 없다면, 용액 중에 존재하는 양이온 또는 음이온이 pH-저장조를 순환하면서 농축되어 나타나는 이온의 전기이동이 증폭되지 않기 때문에 음극과 양극에서 물의 분해 반응이 증가하지 않게 되어 pH 조정 효과가 뚜렷하지 않게 된다. 이를 확인하기 위하여 pH-조정조를 사용하지 않는 상태에서 양이온 교환막을 사용하는 경우 대상용액을 음극방으로 먼저 주입하고 이후 배출되는 용액을 양극방을 다시 통과하게하였을 때와,음이온 교환막을 사

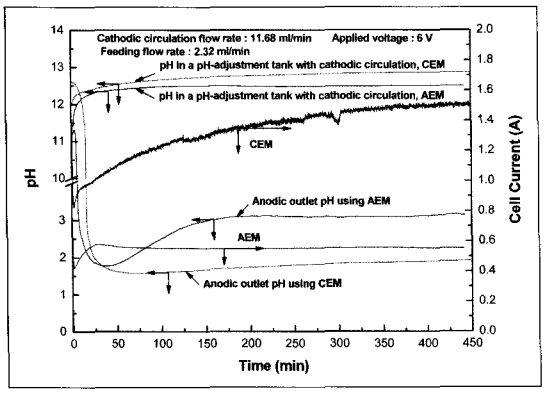

Fig.6. Changes of the pHs at the anodic outlet of an electrolytic system equippedwith a cation or anion exchange membrane with an internal cathodic solution circulation and their cell currents with time.

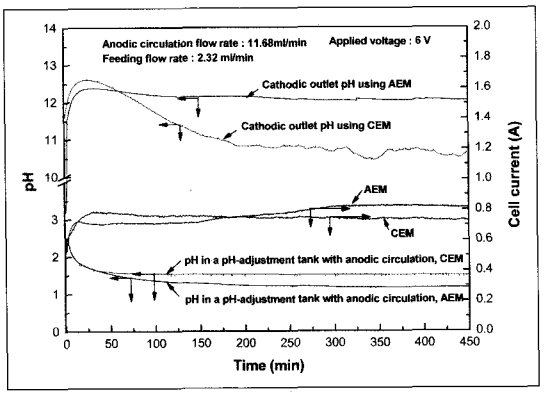

Fig.7. Changes of the pHs at the cathodic outlet of an electrolytic system equipped with a cation or anion exchange membrane with an internal anodic solution circulation and their cell currents with time.

용하는 경우 대상용액을 양극방으로 먼저 주입하고 이후 배출되는 용액을 양극방을 통과하게 하였을 때, 시간에 따른 배출용액의 pH 변화를 관찰한 실험이 수행되었고, 그 결과가 Fig.8과 Fig.9에 나타나 있다. Fig.2와 Fig.3에서와 같이 pH-조정조를 사용하는 경우 보다 pH 조정 상태가 뚜렷하지 않고 불안정하게 pH가 변화됨을 볼 수 있어 pH-조정조를 사용한 음극방 용액 또는 양극방 용액을 순환시키지 않은 전해 반응기의 경우는 본 발명에서와 같이 pH 조정 효과를 극대화시킬 수 없음을 알 수 있다.

Fig.1과 같은 전해 계에서 최종 배출되는 용액의

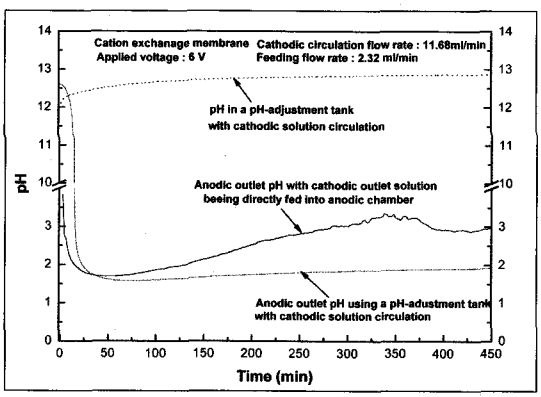

Fig.8. Changes of the pH at the anodic outlet of an electrolytic system equipped with a cation exchange membrane with an internal cathodic anodic solution circulation and the pH at the anodic outlet of an electrolytic system with cathodic outlet solution being directly fed into the anodic chamber.

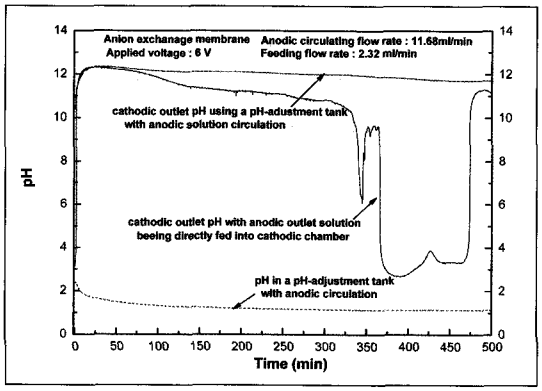

Fig.9. Changes of the pH at the cathodic outlet of an electrolytic system equipped with a anion exchange membrane with an internal anodic solution circulation and the pH at the cathodic outlet of an electrolytic system with cathodic outlet solution being directly fed into the anodic chamber.

pH 변화 특성은 막을 통한 이온의 전기이동에 영향을 주는 셀 전압에 의해 큰 영향을 받게 된다. Fig.10에는 Fig.2와 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 알카리용액의 pH는 증가되고 산성용액의 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 분해반응에 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.11에는 Fig.2와 Fig.3에서 셀 전압을 8 V로 하였을 때 전해 계로 주입되는 대상용액의 유속에 따른 최종 배출되는 용액의 정상상태에서의 pH 변화가 나타나 있다. 대상 용액의 주입속도가 낮을수록 생성되는 전해 계로부터 배출되는 알카리용액의 pH는 증가되고 산성용액의 pH는 감소함을 볼 수 있다.

Fig.12에는 산성용액을 생성시키기 위하여 양이온 교환막을 사용하고 음극방 용액을 pH-조정조로

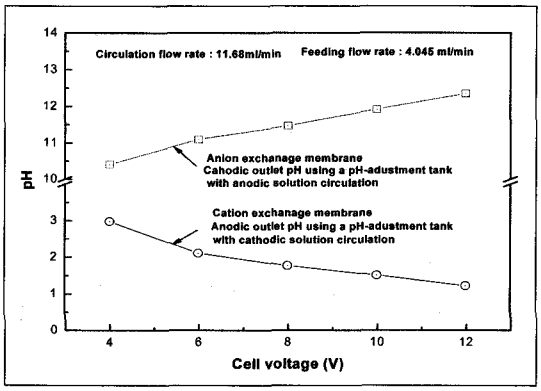

Fig.10. Changes of the pH at the cathodic or anodic outlet of an electrolytic system equippedwith a anion or cation exchange membrane with an internal anodic or cathodic solution circulation in a steady state with a change of applied cell voltage.

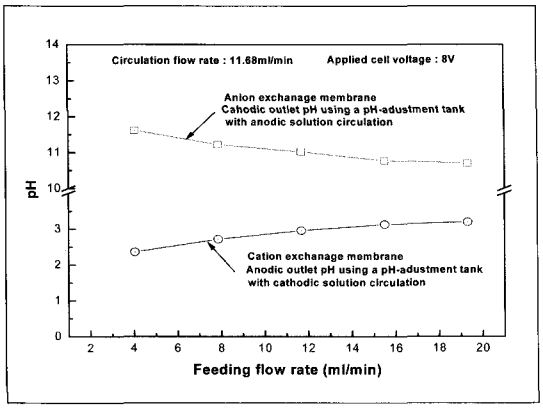

Fig.11. Changes of the pH at the cathodic or anodic outlet of an electrolytic system equipped with a anion or cation exchange membrane with an internal anodic or cathodic solution circulation in a steady state with a change of feeding flow rate.

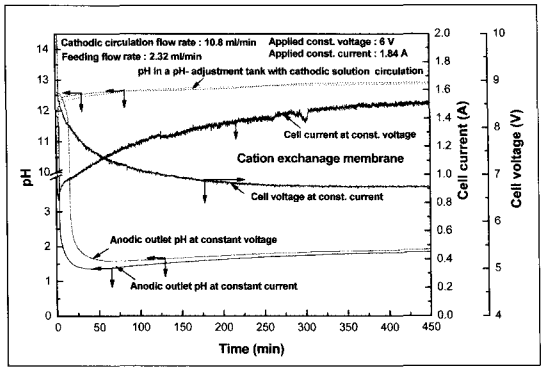

Fig.12. Changes of the pHs at the anodic outlet of an electrolytic system equippedwith an cation exchange membrane with an internal anodic solution circulation in the controlled-cell voltage and controlled-current operations with time and their changes of cell current and cell voltage.

순환시킬 때 전해 셀에 정 전압과 정 전류를 공급하는 경우 시간에 따른 pH-조정조의 pH와 양극방으로부터 배출되는 용액의 pH가 나타나 있다. 정 전압을 6 V로 하였을 정상상태에서 셀 전류는 약 1.5 A가 되었고, 정 전류 1.84 A로 공급할 때 정상상태에서의 셀 전압은 6.5 V 이었다. 이때 pH-조정조와 양극방을 나오는 용액의 pH는 거의 비슷한 거동을 보이며 정 전류 1.84 A를 공급하는 경우에 형성되는 셀 전압이 다소 증가하므로 배출되는 용액의 pH가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 셀에 공급되는 전류는 전압에 비례하게 되므로 정 전압에 의해

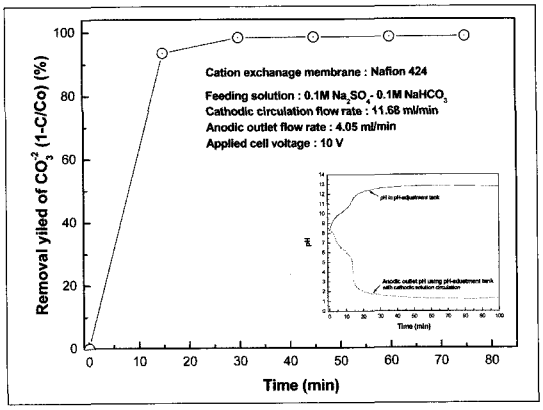

Fig.13. Change of the removal yield of carbonate ion in a solution by using an electrolytic system equipped with a cation exchange membrane with an internal cathodic solution circulation and its pH change of the anodic outlet solution from the system with time.

형성되는 최종 셀 전류 값과 동일한 정 전류 공급은 동일한 결과를 보이는 것을 의미한다. 그러나 위에서 설명한 것처럼 양극방 또는 음극방을통해 생성된 용액의 pH는 음극과 양극에형성된 전압차에 의한 이온의 전기이동에 의해 영향을 받게 되므로, 정 전압 방법으로 운전을 하는 경우가 정 전류 방법으로 운전하는 경우보다 전체적으로 쉽게 배출 용액의 pH를 제어할 수 있음을 실험적으로 관찰할 수 있었다.

Fig.13에는 화학약품을 사용하지 않으며 전해반응에 의한 폐액 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 Na_2SO_4에 0.1 M $NaHCO_4$이 용해된 용액을 4.05 ml/min 유속으로 주입될 때 시간에 따른 배출 용액에서의 탄산염 이온 (CO_4^{-2})의 제거율과 pH 변화가 나타나 있다. 용액 중의 CO_4^{-2} 이온은 pH가 7 - 10에서 HCO_2^-로 변화되며 pH 4 이하에서 H_2CO_3를 거쳐 CO_2로 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 제거할수 있음을 볼 수 있다.

Ⅳ. 결 론

이온교환막을 가진 전해 반응기 앞에 위치한 pH-조정조에 대상 용액을 주입하고, pH-조정조의 용액 일부를 이온교환막에 따라 음극방 또는 양극방으로 거쳐 다시 pH-조정조로 순환과정을 갖게 하면서 또 다른 pH-조정조의 용액을 상대극 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 알카리용액을 생성시킬 수 있었다. 셀 전압을 증가시킬 수록 그리고 주입되는 용액의 유속을 낮출수록 생성되는 산성용액의 pH는 낮아지고 생성되는 알카리용액의 pH는 증가하였다. 본 연구에서 개발된 pH 조절용 전해 반응기는 약품의 첨가가 없이, 수용액 중의 탄산염 이온을 폐액 발생이 거의 없이 효과적으로 제거할 수 있음을 보여주었다.

참고문헌

[1] Zito, R., "Electrochemical Approaches to Water Processing", Technology research laboratories, Inc.-Publication, (1998).

[2] Aoki, H., Yamanaka,K., Imaoka, T., Futstsuki,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-Stochiometry of a Ru-Based Mixed Oxide Electrode", Electrochimica Acta., 46, pp. 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, pp. 2525-2531 (2002).