

음극환원법에 의한 과산화수소의 제조

리영석, 이정찬, 리영일

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

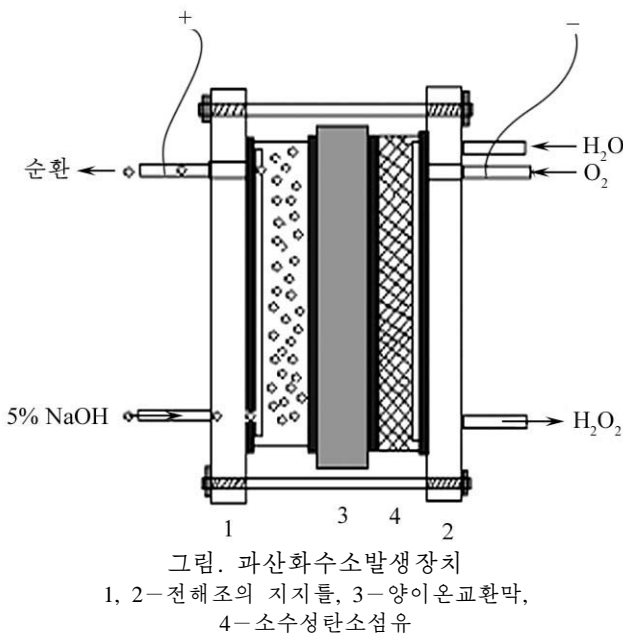
《인민경제의 주체화는 우리 당의 주체사상을 구현한것으로서 인민경제를 자기의 힘과 자체의 원료, 자체의 자원에 의거하여 발전시키는것을 의미합니다.》(《김일성전집》 제68권 93페이지)

현재까지 알려진 과산화수소제조방법에는 무기과산화물의 산분해법, 과류산 및 과류산염의 물작용분해법, 유기화합물의 전해 및 산화법(안트라키논법, 이소프로필법, 에타놀의 산화방법), 광화적합성법, 전기방전법 등이 있다.[1, 2]

본문에서는 우리 나라의 실정에 맞는 산소의 음극환원법에 의하여 과산화수소를 제조하는데 미치는 여러가지 인자들의 영향을 검토하였다.

실험 방법

과산화수소발생장치의 구조는 그림과 같다.[3-5] 탄소섬유의 두께는 5mm, 극간거리는 5mm, 극판면적은 50cm²이다.



증류수와 5% NaOH를 음극실과 양극실에 주입하고 양극액공급속도는 10mL/min, 음극액공급속도는 2mL/min로 하였다. 다음 산소를 화학량론비의 약 10배정도(4~5L/min)로 공급하였다.

장치전류는 극판(양극)전류밀도가 300A/m²되게 조종하였는데 우리의 실험조건에서 1.5A로 하였고 이때 장치의 단자전압은 1.2~1.5V사이에서 변하였다.(단자전압이 커질 때 과산화수소의 분해반응이 촉진되고 산소의 환원보다 수소의 환원이 진행될수 있는 경향성이 있다.) 실험은 5h이상 하면서 30min간격으로 시료를 분취하여 과망간산칼리움적정법[1, 2]으로 분석하였다.

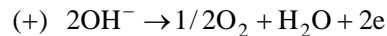
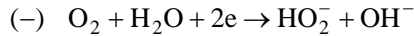
격막특성은 다공성격막(알루미나사기재료)과 양이온교환막(《Amberlite IR-120》)과의 대비실험을 통하여 평가하였다.

NaOH의 농도를 4~10%사이에서, EDTA를 0.005~0.02%사이에서 변화시키면서 양극액의 조성을 연구하였다.

양극액으로는 정제된 알칼리와 공업용알칼리로 대비실험을 하였다.

실험결과 및 해석

전극반응은 다음과 같다.



각이한 격막재료에서 H_2O_2 의 농도변화 양이온교환막과 다공성격막에서 시간에 따르는 H_2O_2 의 농도변화는 표 1과 같다.

표 1. 시간에 따르는 H_2O_2 의 농도변화

시간/min	다공성격막		양이온교환막	
	전압/V	H_2O_2 의 농도/질량%	전압/V	H_2O_2 의 농도/질량%
30	10	0.22	2	0.43
60	8	0.28	1.5	0.85
90	8	0.28	1.5	1.28
120	8	0.43	1.5	1.7
180	8	0.85	1.5	2.55

표 1에서 보는바와 같이 다공성격막은 양이온교환막에 비하여 격막저항이 크므로 단자전압이 5배이상 크다는것을 알수 있다. 양이온교환막은 선택적으로 음이온의 이동을 막지만 다공성격막은 이온들을 모두 통과시키므로 음극실에서 생성된 페록시드이온까지 양극실로 이동되게 하여 H_2O_2 의 농도를 작게 한다.

양극액조성에 따르는 H_2O_2 의 농도변화 양극액조성에 따르는 H_2O_2 의 농도변화는 표 2와 같다.

표 2. 양극액조성에 따르는 H_2O_2 의 농도변화

전류/A	전압/V	시간/min	NaOH/%	H_2O_2 의 농도/질량%
1.5	1.5	60	4	0.85
1.5	1.4	60	6	0.85
1.5	1.4	60	8	1.28
1.5	1.3	60	10	0.63

표 2에서 보는바와 같이 NaOH의 농도가 짙어질수록 양이온교환막을 통하여 양이온들이 이동하면서 음극액에서 pH가 높아져 페록시드이온의 분해가 촉진된다는것을 알수 있다. 따라서 양극액의 농도를 적당하게 유지하여야 한다.

EDTA의 농도에 따르는 H_2O_2 의 농도변화 양극액에 들어있는 불순물들은 양이온교환막을 오염시켜 단자전압을 크게 하고 음극에서 생성된 페록시드이온을 분해시키는 촉매로 된다. 특히 NaOH를 정제하자면 자재와 노력이 많이 들며 양극액을 순환시키는 경우 불순물이 양극액속에 농축되게 된다. 우리는 NaOH용액에 풀려있는 Ca^{2+} 을 엄폐시키기 위하여 EDTA를 리용하였다. EDTA의 농도에 따르는 H_2O_2 의 농도변화는 표 3과 같다.

표 3. EDTA의 농도에 따르는 H_2O_2 의 농도변화

No.	EDTA의 농도/%	NaOH/질량%	시간/min	H_2O_2 의 농도/질량%
1	0.005	8	60	1.28
2	0.010	8	60	1.28
3	0.015	8	60	1.28
4	0.020	8	60	1.28

표 3에서 보는바와 같이 EDTA의 농도에 따라 H_2O_2 의 농도는 변하지 않았다. 그러나 12h 후에는 4번 시료에서 H_2O_2 의 농도가 0.85질량%로서 제일 높았다.

이로부터 EDTA가 페록시드생성에는 직접적인 영향을 주지 않지만 생성물과 양이온교환막의 안정성에 영향을 준다는것을 알수 있다.

시간에 따르는 H_2O_2 의 농도변화 EDTA 0.02%, 정제한 NaOH와 공업용NaOH 8질량%로 대비실험을 하여 시간에 따르는 H_2O_2 의 농도변화를 측정한 결과는 표 4와 같다.

표 4. 시간에 따르는 H_2O_2 의 농도변화(질량%)

시간/min	공업용NaOH	정제한 NaOH
30	0.43	0.85
60	1.28	1.28
90	1.28	1.70
120	1.70	2.55
180	2.55	3.40
240	2.55	7.65
300	2.55	7.65

표 4에서 보는바와 같이 양극액으로 정제한 NaOH를 리용할 때 H_2O_2 의 농도는 크게 증가한다. 이로부터 불순물 특히 페록시드이온을 분해시키는 촉매적역할을 하는 Fe, Ni, Mn 등을 제거하여야 한다는것을 알수 있다.

그리고 H_2O_2 의 농도는 증가하지만 양이온교환막이 분해되었다. 이것은 생성물의 농도가 지내 높으면 오히려 장치의 파괴를 가져오며 보다 안정한 양이온교환막을 리용하여야 한다는것을 보여준다.

또한 실험에서 H_2O_2 의 농도가 4h이상에서 포화된다는것을 알수 있다.

맺 는 말

산소음극환원법에 의한 과산화수소제조에서 격막을 통한 음이온의 이동은 생성물의 거둬를 낮추는 중요한 인자이다.

양극액에서 NaOH의 농도는 8질량%가 적당하며 순도가 높을수록 과산화수소의 거둬들과 안정성이 높아진다.

EDTA를 양극액에 0.02%정도 첨가하면 생성물의 안정성을 높일수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 김만수; 과산화수소, 과학백과사전출판사, 33~55, 1984.
- [2] 엄종걸 등; 화학공업편람 20, 공업출판사, 112~154, 1989.
- [3] N. Yamada et al.; Electrochemistry, 69, 3, 154, 2001.
- [4] T. Hibino et al.; Denki Kagaku, 12, 1091, 1997.
- [5] N. Yamada et al.; Senigastukaishi, 56, 6, 309, 2000.

주체104(2015)년 2월 5일 원고접수

Preparation of Hydrogen Peroxide by Cathodic Reduction

Ri Yong Sok, Ri Jong Chan and Ri Yong Il

In the preparation of hydrogen peroxide by the cathodic reduction method, the movement of anions throughout the diaphragm is the important fact that reduces the yield of production.

The concentration of NaOH in the anolyte is suitable 8wt% and the higher the purity is, the higher the yield and stability of hydrogen peroxide is. The stability of production can be higher by adding EDTA 0.02% in the anolyte.

Key words: cathodic reduction, hydrogen peroxide