

## 소금물전기분해에서 전기분해시간에 따르는 차아염소산 나트륨의 농도 및 전류효율변화

전민용, 김주영, 김성

정애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 주체공업, 사회주의자립경제의 위력을 강화하고 인민생활을 향상 시키는데서 나서는 과학기술적문제들을 우선적으로 해결하며 최점단의 새로운 경지를 개척하기 위한 연구사업을 심화시켜야 합니다.》

소금물(바다물)을 전기분해하여 만든 살균 및 소독수는 다른 살균 및 소독제들보다 원가가 낮고 제조공정이 간단하여 수산, 축산, 농업, 식료 및 일용공업, 의학부문에서 광범히 리용되고있다.[1-6]

지금까지 소금물전기분해에 의한 살균 및 소독수의 제조에 대한 많은 연구들[3-6]이 진행되었지만 전해시간에 따르는 차아염소산의 농도변화 및 전류효율변화를 구체적으로 검토하고 그 원인을 밝히지 못하였으며 전기분해과정에서 전극과정만을 논의하고 반응생성물의 호상작용까지 고려하여 전해과정을 포괄적으로 연구하지 못하였다.

우리는 무격막법으로 소금물을 전기분해할 때 시간에 따르는 차아염소산나트륨의 농도와 전류효율변화과정을 해석하였다.

### 실험 방법

소금물을 전기분해할 때 양극으로는 염소석출과전압이 작고 산소석출과전압이 큰 티탄판에 이산화루테니움을 피복시킨  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$ 를, 음극으로는  $\text{Ti}$ 판을 리용하였다. 전기분해실험은 무격막전해조에서 하였다.

예비실험을 통하여 양극과 음극의 결면적비  $S_{\text{양}}/S_{\text{음}}=1.4$ , 전극사이의 거리 1.0cm, 소금물의 농도 107.1g/L(10%용액, 1.83mol/L), 양극전류밀도  $100\text{mA}/\text{cm}^2$ , 전기분해온도  $8\sim 12^\circ\text{C}$ 로 선정하였다.

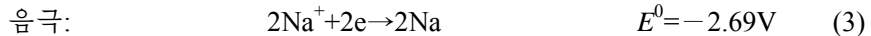
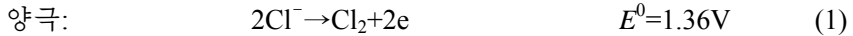
전기분해시간에 따르는 차아염소산나트륨과 부반응생성물인 염소산나트륨의 생성량을 측정하였다.

소금물을 전기분해하여 얻은 차아염소산나트륨용액속에 포함되어있는 염소의 여러가지 산소산들이  $\text{I}^-$ 을  $\text{I}_2$ 로 산화시키는 능력이 매질의 산도에 따라 다르다는데 기초하여 분별정량하였다.[3]

시간에 따르는 전기분해과정의 전류효율은 이론적으로 1F의 전기량이 통과할 때 차아염소산나트륨이 0.5mol(37.2g) 생성된다는데 기초하여 결정하였다.

## 실험결과 및 해석

양극과 음극반응식은 다음과 같다.



양극에서는 보다 음성의 전위를 가진 물에 의한 산소식출반응이 우선적으로 진행되어 야 하지만 양극으로 리용하는  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$  흑연극판의 산소식출과전압이 높고 염소식출과전압이 낮으므로  $\text{Cl}^-$ 에 의한 염소생성반응이 주반응으로 진행된다.

음극에서는 보다 양성의 전위를 가진 수소식출반응이 우선적으로 일어나며 결과 음극 주변에서는  $\text{Na}^+$ 과  $\text{OH}^-$ 에 의하여 수산화나트륨이 생성된다.



한편 양극에서 생성된 염소의 일부는 전해액인 소금물에 용해되어 유리상태로도 존재 하고 일부는 물과 작용하여 차아염소산과 염산도 생성한다.



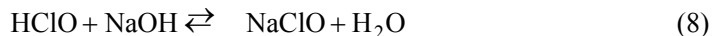
이 반응의 평형상수  $K_1$ 은  $25^\circ\text{C}$ 에서  $4 \cdot 10^{-4} \text{mol/L}$ 이다.[4]

생성된 차아염소산은 약산이며 다시 다음과 같이 해리된다.

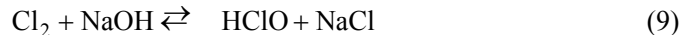


이 반응의 해리상수  $K_2$ 는  $25^\circ\text{C}$ 에서 약  $3 \cdot 10^{-8} \text{mol/L}$ 이다.[4]

염소가 소금물에 용해될 때  $K_1$ ,  $K_2$ 값은 크지 않으므로 이 반응들에 의한 염소의 소모량은 적다. 그러나 무격막법으로 전기분해하면 용액에서의 확산과 발생하는 수소기체에 의한 용액의 교반 등에 의하여 생성된 차아염소산은 가성소다와 반응하여 차아염소산나트륨을 생성한다.



따라서 소모된 차아염소산을 보충하기 위하여 염소와 수산화나트륨과의 반응이 일어나게 된다.



반응식 (8), (9)를 종합하면 다음과 같다.



반응식 (10)의 평형상수  $K_3(\text{mol/L})$ 은  $25^\circ\text{C}$ 에서 다음과 같다.

$$K_3 = (K_1 \cdot K_2) / K_W^2 \approx 1.2 \cdot 10^{17} \quad (11)$$

여기서  $K_W$ 는 물의 이온적이다.

평형상수가 매우 크다는것은 염소와 수산화나트륨의 반응이 거의 정방향으로 일어난다는것을 의미한다.

무격막법으로 소금물을 전기분해할 때 양극과 음극과정을 종합적으로 표시하면 그림 1과 같다.

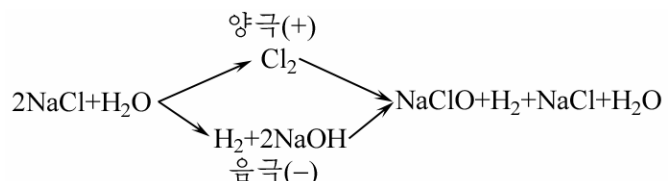


그림 1. 소금물전기분해과정

소금물을 전기분해하면 전해액에는 차아염소산나트륨을 기본으로 하는 유리염소, HClO 등이 존재하게 되는데 이것들을 통털어 활성염소라고 부른다.[3, 4] 이러한 활성염소들의 강한 산화제적작용으로 하여 전해액은 살균, 소독 및 표백제로서의 훌륭한 특성을 가지게 된다.

소금물용액을 전기분해할 때 시간에 따르는 차아염소산나트륨과 염소산나트륨의 농도변화는 그림 2와 같다.

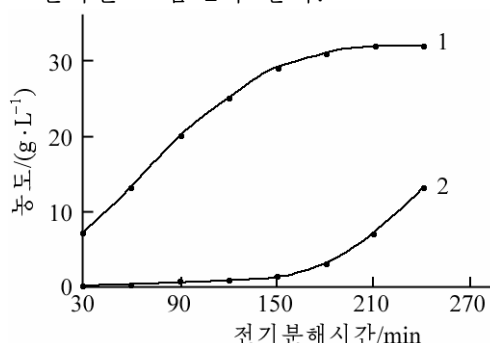
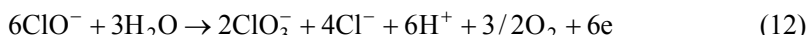


그림 2. 전기분해시간에 따르는 차아염소산나트륨(1)과 염소산나트륨(2)의 농도변화

그림 2에서 보는바와 같이 차아염소산나트륨의 농도는 전기분해시간이 길어짐에 따라 증가하다가 210min후에는 거의 일정해진다. 한편 염소산나트륨의 농도는 전기분해시간 180min까지는 매우 서서히 증가하며 210min후에는 비교적 급격히 증가한다. 이것은 반응식 (10)으로부터 생성되는 차아염소산나트륨의 양이 많아지게 되면서  $\text{Cl}^-$  보다 비교적 쉽게 방전된다는것을 보여준다. 즉 용액속에  $\text{Cl}^-$ 이 존재하여도 양극에서 차아염소산나트륨이 방전되어 부반응생성물인 염소산염과 함께 산소를 발생시킨다.[4, 5]

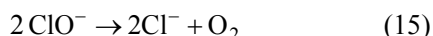
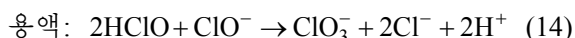
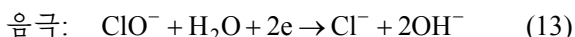


따라서 생성된 차아염소산나트륨이 염소산나트륨으로 넘어가면서 전기분해시간 210min후에는 차아염소산나트륨의 농도는 증가하지 않고 거의 일정한 값을 유지하며 염소산나트륨의 농도는 급격히 커지게 된다.

전기분해시간에 따르는 전류효율변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 전류효율은 전기분해시간이 길어짐에 따라 서서히 감소하다가 180~210min에서 비교적 급격히 감소하며 210min후에는 다시 서서히 감소한다.

전류효율은 음극과 용액에서의 다음과 같은 부반응에 의해서도 감소되게 된다.



또한 전류효율의 감소는 전기분해과정에 차아염소산나트륨이 발생기수소(금속에 흡착된 수소)와 반응하는것과도 관련된다.



음극에서의 차아염소산나트륨의 환원작용을 억제하기 위하여 양극과 음극의 결면적비( $S_{\text{양}}/S_{\text{음}}$ )를 크게 하여 즉 음극전류밀도를 크게 하여 흡착된 수소가 빨리 분자상태로 석출되게 하거나 전해액에 크롬산칼리움(또는 중크롬산칼리움)을 적은 량 첨가하여 음극결면에 수산화크롬막을 형성시켜 전해액이 발생기수소와 접촉하는것을 방지하여야 한다.

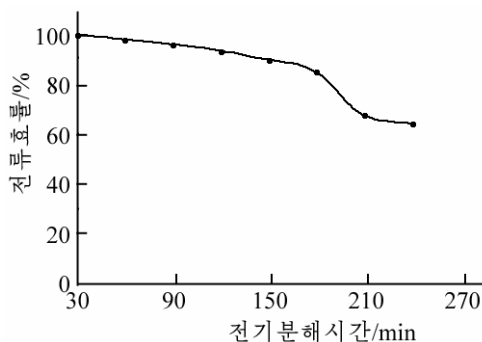


그림 3. 전기분해시간에 따르는 전류효율변화

## 맺 는 말

무격막법으로 소금물을 전기분해할 때 생성되는 차아염소산염의 농도는 전기분해시간 210min까지는 점차 증가하다가 210min후에는 거의 일정해진다.

전기분해시간에 따라 전류효율은 점차 낮아지다가 210min에서 68%, 240min에서 64%이다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김성 등; 조선수산, 2, 15, 주체100(2011).
- [2] 김응철 등; KP0056413, 주체102(2013).
- [3] 로옥찬 등; 음료수소독, 공업출판사, 15~16, 85~107, 1984.
- [4] C. Belmont et al.; Electrochimica Acta, 44, 597, 1998.
- [5] R. Ferrigno et al.; Electrochimica Acta, 44, 2871, 1998.
- [6] Claudio Ronco et al.; Disinfection by Sodium Hypochlorite, Karger, 9~19, 2007.

주체105(2016)년 3월 5일 원고접수

## **Changes of the Concentration of Sodium Hypochlorite and the Current Efficiency according to Electrolysis Time in Electrolysis of NaCl Solution**

*Jon Min Ung, Kim Ju Yong and Kim Song*

The concentration of hypochlorite formed by electrolysis of NaCl solution with undivided cells, increases up to 210min of electrolysis time and then is almost constant after 210min.

The current efficiency decreases gradually according to the electrolysis time, and it is 68% at 210min, 64% at 240min.

Key words: electrolysis, sodium hypochlorite, current efficiency