

전기화학적방법에 의한 과산화수소제조

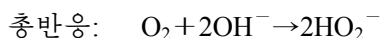
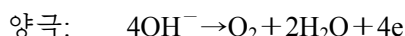
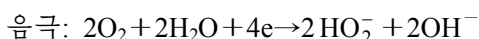
리광일, 김덕성

지금 세계적으로 공업적규모에서 생산되고있는 과산화수소의 대부분은 종이, 섬유 등 경공업제품의 표백제로 리용되고있으며 그 수요량은 계속 늘어나고있다. 특히 종이공업에서 과산화수소는 종이의 질을 개선하며 인체와 환경에 영향을 미치지 않는것으로 하여 차아염소산염을 대신하는 표백제로 널리 리용되고있다. 현재 과산화수소의 리용에서 보관과 수송문제 등으로 하여 현장에서 직접 생산하여쓰는 《Onside》방법이 하나의 세계적추세로 되고있다.

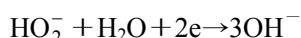
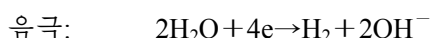
우리는 기체확산형산소전극우에서 산소의 음극환원에 기초한 새롭고 간단한 방법으로 과산화수소를 리용현장에서 제조하기 위한 연구를 하였다.

1. 전기화학적방법에 의한 과산화수소제조의 이론적기초

알카리매질에서 기체확산형산소전극을 음극으로, 산소과전압이 낮은 금속을 양극으로 하여 전해할 때 다음과 같은 반응이 일어난다.[2, 3]



한편 음극에서 산소가 부족하거나 음극쪽에 HO_2^- 농도가 축적될 때 다음의 부반응이 동시에 일어날수 있다.



그러므로 음극에 산소를 충분히 공급하고 일정한 전해조건을 보장해줄 때 과산화수소의 거둢률을 높일수 있다.

2. 과산화수소의 제조방법

과산화수소제조장치는 그림 1과 같이 구성하였다.

양극으로는 불수강판(170mm×100mm×1.0mm)을, 음극으로는 선행연구[1]에서와 같은 방법으로 만든 기체확산형산소전극을 리용하였다. 전해액으로는 EDTA를 첨가제로 넣은 일정한 농도의 수산화나트

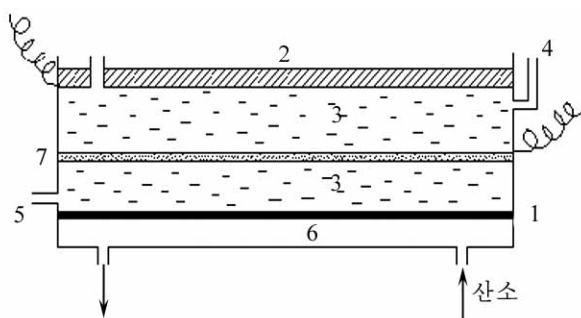


그림 1. 과산화수소제조장치

1-음극, 2-양극, 3-전해액, 4-전해액입구,
5-전해액출구, 6-산소통, 7-격막

리튬용액을, 격막으로는 두께가 0.48mm, 기공도가 45%인 폴리유타염화비닐다공판을 리용하였다.

실험은 산소를 음극실에 충분히 공급하면서 정전류, 방온도조건에서 하였다. 이때 전극의 분극특성은 선행연구[1]에서와 같은 방법으로 아연전극에 대하여 측정하였고 전해액에서 과산화수소의 농도는 과망간산칼리움적정법으로 결정하였다.

3. 실험결과 및 해석

전해과정의 음극분극특성 1mol/L 수산화나트륨용액으로 방온도에서 전해할 때 음극분극특성은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 전해과정의 음극분극은 타펠식을 만족시킨다. 이것은 위의 조건에서 전해할 때 음극분극과정이 전류밀도 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 이하에서 전기화학적운동학영역에 놓인다는것을 보여준다.

전류밀도의 영향 EDTA를 0.05% 넣은 1mol/L 수산화나트륨용액으로 180min동안 전해할 때 전류밀도에 따르는 과산화수소의 농도변화는 그림 3과 같다.

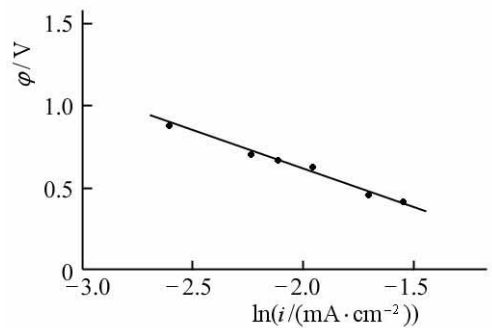


그림 2. 전해과정의 음극분극곡선

그림 3에서 보는바와 같이 생성된 과산화수소의 농도는 전류밀도가 커짐에 따라 짙어진다. 이것은 전류밀도를 크게 할수록 보다 높은 농도의 과산화수소를 생성할수 있다는것을 보여준다. 그러나 전류밀도를 높일수록 음극전위가 수소석출전위($0.42\text{V vs Zn}/\text{Zn}^{2+}$)에로 다가가면서 부반응이 일어나며 장치의 내부온도가 올라가면서 과산화수소의 분해를 촉진시킨다.

수산화나트륨의 영향 전류밀도 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때 수산화나트륨농도에 따르는 과산화수소의 농도변화는 그림 4와 같다.

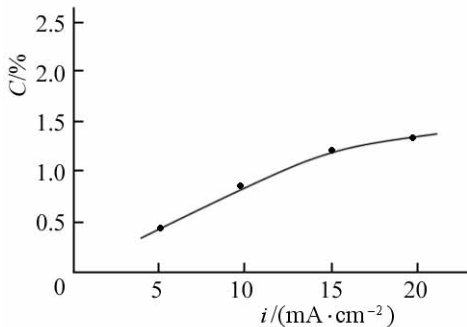


그림 3. 전류밀도에 따르는 과산화수소의 농도변화

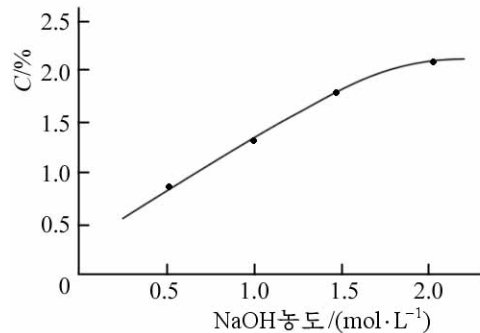


그림 4. 수산화나트륨농도에 따르는 과산화수소의 농도변화

그림 4에서 보는바와 같이 수산화나트륨의 농도가 짙어질수록 생성된 과산화수소의 농도는 짙어진다. 이것은 전해액의 농도를 증가시킬수록 보다 높은 농도의 과산화수소를

얻을수 있다는것을 보여준다. 그러나 전해액농도를 너무 짙게 하면 기체화산형전극인 음극의 수명에 영향을 주며 동시에 전해액인 수산화나트륨의 소비량이 커진다. 따라서 수산화나트륨용액의 농도를 1mol/L로 하는것이 좋다.

전해시간의 영향 1mol/L 수산화나트륨용액에서 15mA/cm²의 전류밀도로 전해할 때 전해시간에 따르는 과산화수소의 농도변화는 표 1과 같다.

표 1. 전해시간에 따르는 과산화수소의 농도변화

| 전해시간/min | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 | 210 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|
| 과산화수소농도/% | 0.24 | 0.59 | 0.73 | 0.92 | 1.18 | 1.30 | 1.34 |

수 있다.

불순물의 영향 실험에서는 Fe²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ 등이 미량으로 포함되어있는 공업용수산화나트륨수용액을 순수한 전해액과 대비평가하였다.

농도가 23.7%(1.26g/cm³)인 공업용수산화나트륨수용액을 4% 되게 희석하고 여기에 EDTA를 0.05% 첨가하여 전해액으로 리용하였다.

공업용 및 순수한 수산화나트륨용액으로 180min동안 전해할 때 전류밀도에 따르는 과산화수소의 농도변화는 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 공업용수산화나트륨용액을 리용한 경우 과산화수소의 농도는 순수한것을 리용한 경우와 큰 차이가 없다. 이것은 Fe²⁺을 비롯한 과산화수소의 분해촉매로 되는 과도금속이온들이 EDTA에 의하여 안정한 착화합물을 형성하기때문이다.

따라서 불순물이 미량으로 포함되어있는 공업용수산화나트륨용액도 첨가제를 잘 선정하면 과산화수소제조에서 전해액으로 리용할수 있다는것을 알수 있다.

과산화수소의 거동률변화 각이한 전해조건에서 생성된 과산화수소의 농도를 측정하여 과산화수소의 거동률(%)은 다음식에 의하여 계산하였다.

$$\alpha = \frac{m}{m_0} \times 100$$

여기서 α 는 과산화수소의 거동률, m_0 은 과산화수소제조장치에서 리론적으로 만들수 있는 과산화수소량, m 은 실험에서 얻어진 과산화수소량이다.

표 3. 전류밀도에 따르는 과산화수소의 거동률변화

| 전류밀도 (mA · cm ⁻²) | 과산화수소생성량 | | | | 거동률/% |
|----------------------------------|----------|-------|------------------------------------|-------|-------|
| | 농도/% | 체적/mL | 순H ₂ O ₂ 량/g | 리론량/g | |
| 5 | 0.36 | 100 | 0.36 | 1.20 | 30.0 |
| 10 | 0.83 | 100 | 0.83 | 2.28 | 34.9 |
| 15 | 1.30 | 100 | 1.30 | 3.61 | 36.0 |
| 20 | 1.45 | 100 | 1.45 | 4.75 | 30.5 |

밀도 15mA/cm²에서 제일 높다.

표 1에서 보는바와 같이 전해시간이 길어질수록 생성되는 과산화수소의 농도는 점차 짙어진다. 전해시간을 180min으로 하면 1.30%이상의 과산화수소를 얻을

표 2. 전류밀도에 따르는 과산화수소의 농도변화(%)

| 전해액종류 | 전류밀도/(mA · cm ⁻²) | | | |
|------------|-------------------------------|------|------|------|
| | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 순수한 수산화나트륨 | 0.36 | 0.83 | 1.30 | 1.45 |
| 공업용수산화나트륨 | 0.35 | 0.81 | 1.29 | 1.43 |

EDTA를 0.05% 넣은 1mol/L 수산화나트륨수용액으로 180min동안 전해할 때 전류밀도에 따르는 과산화수소의 거동률변화는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 과산화수소의 거동률은 전류

맺 는 말

산소의 음극환원반응을 리용한 과산화수소제조장치로는 다음의 전해조건(전류밀도 $15\text{mA}/\text{cm}^2$, 수산화나트륨용액의 농도 1mol/L , 전해시간 180min , 전해온도 20°C)에서 1.3% 이상의 과산화수소를 얻을수 있다. 이때 과산화수소의 거둢률은 36.0%이다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 56, 8, 115, 주체99(2010).
- [2] B. E. Alcaide et al.; Electrochimica Acta, 48, 4, 331, 2002.
- [3] E. B. Wayne; WO2008042662, 2008.

주체104(2015)년 5월 5일 원고접수

Preparation of Hydrogen Peroxide by Electrochemical Method

Ri Kwang Il, Kim Tok Song

We studied on the preparation of hydrogen peroxide by novel and facile method based on cathode reduction of oxygen over the gas diffusion type-oxygen electrode.

In the suggested device we can obtain hydrogen peroxide more than 1.3% under the following conditions: the density of current is $15\text{mA}/\text{cm}^2$, the concentration of sodium hydroxide is 1mol/L , electrolyte time is 180min and working temperature is 20°C .

Key words: hydrogen peroxide, cathode reduction, electrochemical method