

Chloralkali Electrolysis에서 한계전류밀도의 변화

황민재, 민병렬

연세대학교 공과대학 화학공학과

1. 서론

전해질용액에 있는 이온교환막을 통해 전류가 흐를 때 막표면에는 경계층이 형성된다. 희석실 쪽 막표면에서 전해질의 농도는 감소하고 농축실쪽에서 증가 하는 농도분극현상이 일어난다. 이와 같은 농도분극현상은 전류밀도에 변화를 주어 에너지 소비를 증가시키고 막표면에 스케일을 형성할 수도 있다. ED에서는 농축실보다는 희석실쪽의 농도분극현상이 더 많은 관심을 갖게 되며 이 부분 연구가 활발하게 진행된다. 따라서 전기 투석을 이용한 물질분리는 항상 한계전류밀도(i_{lim}) 이하에서 이루어져야 하는데 i_{lim} 은 막자체의 성능 외에도 용액의 종류 및 농도, 온도, pH, 전압등에 의해 변화한다. 따라서 i_{lim} 이 각 변수에 의해 얼마만큼 변화하는지를 살펴봄으로써 임의의 환경에서 i_{lim} 을 추정할 수 있는 모델을 제시하고자 한다.

2. 본론

i_{lim} 를 측정하는 방법에는 여러 가지가 있는데 그중 Current-Voltage Plotting법이 가장 용이한데 본 실험에서는 이 방법에 기초를 두었다. 실험에 사용된 막은 Selemion, Acipex의 두가지이며 막은 양이온교환막과 음이온교환막이 각각 20장, 22장으로 구성된 연속형과 각각의 막을 한 장씩 거는 batch형으로 두가지이다. 시료로는 Chloralkali 용액(KCl, LiCl, NaCl)이 사용되었다. 전압은 0-25V로 정전압이고 저항에 따라 전류가 변화한다.

농도 분극현상이 일어나면 전해질용액의 변화가 생긴다. 이는 물의 이온분열현상 때문이다. 즉 H_2O 가 H^+ 와 OH^- 로 해리하여 전하의 수송에 가담되는데 H^+ 는 음극을 향해 OH^- 는 양극을 향해 이동함에 따라 용액의 pH가 변한다. 이온의 이동에는 potential gradient, concentration gradient, convection의 세 가지 구동력이 작용하는데 일반적으로 convection항을 무시하는 경우가 많다.(Nernst-Planck Eq.) 하지만 ED에서 한계전류밀도 현상은 convection을 고려하지 않을 수 없다.

경계층내 농도분포는,

$$C = \frac{\beta i}{\alpha V} + (C_0 - \frac{\beta i}{\alpha V}) \exp[-\alpha V(\delta - X)]$$

$c' = 0$ 이 되는 한계전류밀도(i_{lim})를 구하는 식은

$$i_{lim} = \frac{\alpha V C_0}{\beta(1 - \exp \alpha V \delta)}$$

$$C_0 = \frac{\beta i}{\alpha V} \text{ 라 놓으면, } V_{crit} = \frac{\beta i}{\alpha V}$$

여기서 V_{crit} 은 한계전류밀도에 도달할 당시의 막면에 수직인 방향으로의 이온전달속도 이다.

3. 결 론

ED공정에 적용되는 한계전류밀도의 관계식은

$$\frac{i_{lim}}{C_0} = aV^n f(pH, T)$$

으로 주어질수 있으며 이것은 V_{crit} 과 연관 시켜보면 농도와 선형적관계를 가짐을 나타낸다. Fig.1,2는 NaCl에 대한 실험결과이다. 온도에 대한 영향을 보면 온도가 증가할수록 시스템에 적용되는 V_{crit} 은 증가함을 보여주는데 이는 이온의 이동속도가 온도에 따라 빨라지기 때문이다. 하지만 온도상승은 막을 팽윤시키기 때문에 전기삼투현상이 두드러지게되어 이온 1개당 물전송 수도 따라서 증가하게된다. 하지만 30℃ -40℃사이에서 물전송수의 증가에 한계를 보여주는 데 이는 각 이온의 수화능이 떨어지기 때문이다. 열팽창계수가 낮은 재질의 이온교환막이라면 고온에서 농축하는 것이 유리하다고 할 수 있겠다. 유량을 0.6 - 2.2 l/min 으로 변화시키며 실험한 결과를 보면 막표면을 흐르는 유속이 변화하여도 V_{crit} 에는 큰 영향을 못 주고 있음을 알 수있다. 이는 막과 막사이에 있는 스페이서가 적은 유속에서도 충분히 난류를 형성해주고 있기 때문으로 추측할 수 있는 데 실제로 이 스페이서에 의한 시스템전체의 압력강하는 스페이서가 없을때의 두배이상이다.

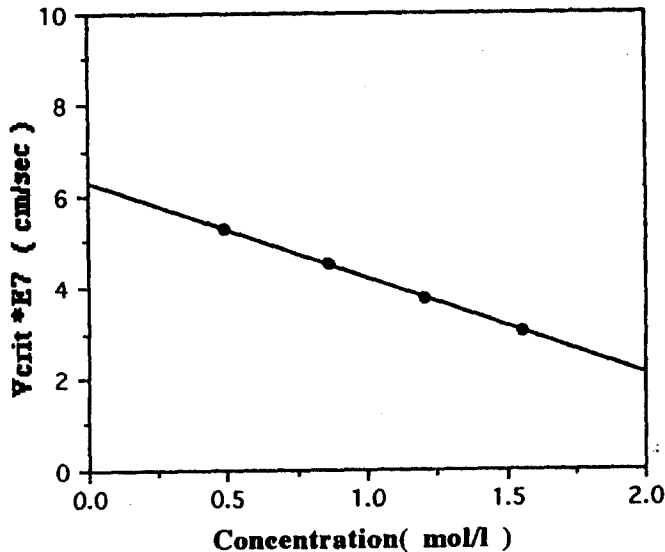


Fig.1. Change of V_{crit} by concentration
(20 C, 15V, 2.2 l/min, 30,000 - 90,000 ppm)

참고문헌

1. Yoshinobu Tanaka, "Concentration polarization in ion exchange membrane electrodyalisis" J. Memb. Sci., 57,1991.
2. N. Berezina, N. Gnusin, O. Dyomina and S. Tuimofeyev, "Water electransport in membrane system", J. Memb. Sci., 86,1994