2000년도 대한전기학회 전문대학교육연구회 하계학술대회 논문집 2000. 7. 7-8

수중 방전과 공간전하제어에 의한 효과적인 산화성물질 발생특성

°김진규*, 이대희*, 문재덕**
부산정보대학 전기전자계열*, 경북대학교 전기전자공학부**

Effective Oxidant Generation and Ion Precipitation Characteristics of Electrolyzing Cell by Discharge and Space Charge Control

°Jin-Gyu Kim*, Dae-Hee Lee*, Jae-Duk Moon**
Faculty of Electricity & Electronic, Pusan Information Technology College*,
Dept. of Electrical Engg., Graduate School, Kyungpook National University**

Abstract - A new type electrolyzing cell with slits on parallel plate electrodes and wire-to-cylinder type electrode system has been proposed instead of the conventional parallel plate type. An investigation was carried out on the effect of the number and size of slits on ion precipitation and oxidant generation characteristics, evidenced by eliminated space charge limiting action and by elevated electric fields in active interelectrode spacing. And it is also studied on the effect of the diameter of wire electrode to ion precipitation and oxidant generation characteristics. With electrode with 48 slits, very oxidants generation water of 3.1 [ppmm] and 19.0 [ppmm] in positive electrode side were obtained with tap water and 0.1 [wt%] NaCl dissolved tap waterfed. In addition, with wire-to-cylinder type electrode system, it is found that oxidant contained water of 0.48 [ppmm] and 5.46 [ppmm] in positive electrode side were obtained with tap water and 0.1 [wt%] NaCl dissolved tap water fed for the case of discharge electrode diameter of 0.5 [mmφ]. Consequently, very high ion precipitation and dense oxidant generation characteristics can be realized by having slits on the electrodes of conventional cell as these slits increase the electric fields and decrease the space charge limiting actions in interelectrode spacing.

1. 서 론

전계에 의한 수중 이온의 집속작용과 전기분해작용에 의해 만들어지는 강전해수는 인체에 대한 무해성과 무공해성의 장점을 가지면서도 매우 뛰어난 살균소독효과와 작물의 생장효과를 가지고 있다[1~3]. 강산성수의 경우, 의료기구용 살균소독수[4,5] 및 작물의 병해방지[6] 등에 적용되고 있고, 강알카리수의 경우, 종자의 발아촉진[7], 작물의 생장효과[8] 등 매우 다양하고 광범위하게 적용할 수 있기 때문에 최근 선진 각국에서 학문적 및 기술적으로 큰 관심을 불러일으키고 있다[6,9,10].

종래의 전해수 발생장치는 평행평판전극간에 이온분리막을 설치하고, 이를 전극간에 직류전압을 인가하여 전해작용과 수중의 하전입자를 양극과 음극전극으로 분리집속하는 것이 사용되고 있다. 이와 같은 종래의 전해수 발생장치에서는 전해작용과 이온 분리 및 집속능력 향상을 위해 주로 전극간격을 줄이거나 인가 전압을 상승시키는 방법이 사용되고 있으나, 효율이 높지 못하고 전극수명 단축을 초래하는 등의 문제점이 있으다. 또한, 동일 전압하에서 전계를 상승시키기 위하여 좁은 전극간격을 설정하게 되며, 이 경우 전해작용은 증가하나 전극간의 집속이온들에 의한 공간전하제한작용이 발생하여 이온집속을 방해하기 때문에 수중 이온의 분리 및 집속효율이 높지 못한 단점이 있었다.

본 논문은 종래의 전해수발생장치의 결점을 보완하고 고효율화를 위하여 종래의 평행평판전극상에 水流의 流通이 가능한 슬릿(開部, slit)을 형성하고 전극 외측에 다른 공간을 형성함으로서 공간전하제한효과를 감소하게 하며 또 슬릿변에의 전계를 상대적으로 크게 하여 수중방전을 발생시킴으로서 전해작용과 이온분리 및 집속효과를 크게 할 수 있는 가능성을 검토하고자 하였다. 따라서 슬릿이 형성된 평행평판형 전극을 제작, 설치하여 평판전극상의 슬릿면적과 분포상태가 강전해수 발생특성에 미치는 영향을 실험적으로 조사 검토하였다. 인입수중의 이온을 효과적으로 분리집속시키기 위하여 종래형 평행평판전극보다 전극면적을 줄이고 수중 이온을 효과적으로 분리집속 할 수 있는 선대원통형전극구조로 제안하여 강전해수 발생특성에 미치는 영향을 실험적으로 조사 검토하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법 및 장치

그림 1은 본 실험에 사용된 수중 슬릿형 평행평판전극계의 실험장치 개략도이다. 인입수는 수도수 공급장치(TW)와 여과장치(MF)를 거쳐서 전해수발생장치(IS)중의 전해 및 이온분리공간으로 주입된다. 이때 인입수중의 이온들은 슬릿형(slit type) 평행평판전극(SUS304, 0.2[mmt], 60x200 [mm^2](A와 C))간의 공간중의 전계에 의해 중앙부에 설치된 이온분리막(IM)의 양측으로 분리집속되어 배출된다. 이온분리막과 양쪽 슬릿형 평행평판전극간의 거리는 각각 2.5 [mm]로 고정 설치하였으며, 개부의 면적은 전전극면적(S)의 40%, 즉, S = 60%로 고정하고 전극폭과 길이와 개부의 폭과 길이는 동일하게 설정하였다. 즉, 슬릿개수가 적으면 각 슬릿의 면적이 커지며 슬릿개수가 많으면 각 슬릿의 면적은 작아지게 하였다. 이때 평행평판전극의 슬릿개수는 1~48개로 가변하면서 이들이 수중 이온분리집속 및 전해특성에 미치는 영향을 실험적으로 검토하였다. 본 실험에 인가된 전압은 구형파펄스(squarewave pulse)로서 펄스지속시간(pulse on-time, t_{on})을 100.0[ms], 휴지시간(pulse off-time, t_{off})은 1.0 [ms]로 고정하여 실험하였다.

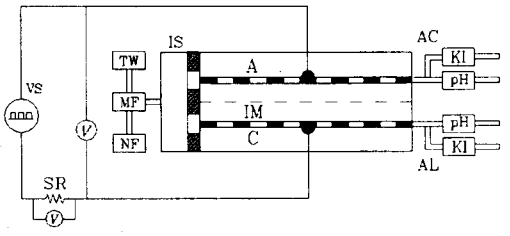
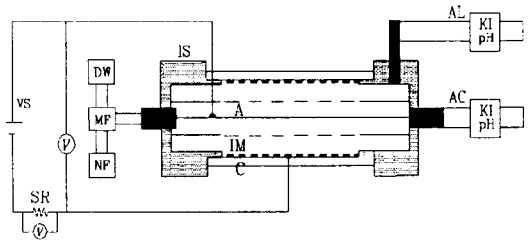


그림 1. 수중 슬릿형 평행평판전극계의 실험장치 개략도.



A	: anode electrode	AC	: acid water
AL	: alkali water	C	: cathode electrode
IS	: ion separation cell	IM	: ion exchange membrane
KI	: KI titration	MF	: microfilter
NF	: NaCℓ feeder	pH	: pH meter
SR	: shunt resistor	DW	: distilled water tank
V	: voltmeter	VS	: source voltage

그림 2. 수중 선대원통형전극계의 실험장치 개략도.

공급수의 온도는 17±3 〔℃〕이며, 이온분리 공간 내에서의 공급수의 유속을 0.5 〔LPM〕으로 고정하여 실험하였다. 발생된 이온농도는 디지털 pH메타(pH meter HM-40V, Japan)로서 측정하였고, 발생된 강산화성 전해물질의 농도는 KI 적정법을 사용하여 측정하였다. 그림 2는 본 실험에 사용된 수중 선대원통형 전극계의 실험장치 개략도이다. 인입수는 수도수 공급장치(DW)와 여과장치(MF)를 거쳐서 전해수 발생장치(IS)내의 전해 및 이온분리 공간으로 주입된다. 이때 인입수중의 이온들은 선대원통형 전극(Pt wire 0.1, 0.2, 0.5 〔mmφ〕), SUS304 mesh-type cylinder)간의 전계에 의해 선전극 주위에 설치된 이온분리막(IM)의 양측으로 분리집속되어 배출된다. 이온분리막과 양쪽 선전극 및 원통전극간의 거리는 각각 7.0 〔mm〕로 고정 설치하였다. 이때 선대원통형전극에서 선의 직경은 0.1, 0.2, 0.5 〔mmφ〕로 가변 하면서 이들이 수중 이온분리집속 및 전해특성에 미치는 영향을 실험적으로 검토하였다.

2.2. 실험결과 및 고찰

그림 3은 수도수의 유속을 0.5 〔LPM〕으로 고정하였을 때의 강전해수발생장치내의 양전극측수의 평균펄스전류 증가에 따른 강산화성물질 발생특성곡선이다. 인가전압(전류)이 높아짐에 따라 전해작용이 크게 발생하게 되며 또한 슬릿개수가 증가함에 따라 침전극과 같은 날카로운 전극측면수가 증가하고 따라서 발생 강산화성물질량도 크게 증가하게 되는 것을 보여준다. 따라서 평균펄스전류가 증가함에 따라 고농도의 강산화성물질수가 발생되었으며, 특히, 슬릿개수가 48개인 경우가 2.0 〔A〕일 때 3.1 〔ppmm〕 정도의 강산화성물질을 발생시켰다. 이는 슬릿개수가 증가할 수 록 슬릿의 날카로운 측면(edge side)이 증가되고 따라서 고전계발생면이 증가하기 때문에 수중 고전계분포는 전극전면에 걸쳐 커지게 되기 때문이다.

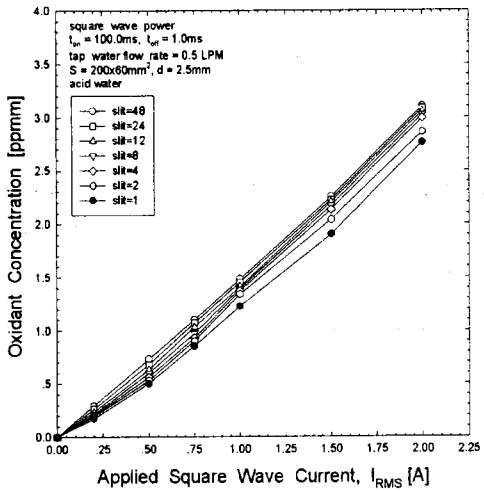


그림 3. 수도수에서 양전극측의 산성수에 의한 총산화성 물질-전류특성.

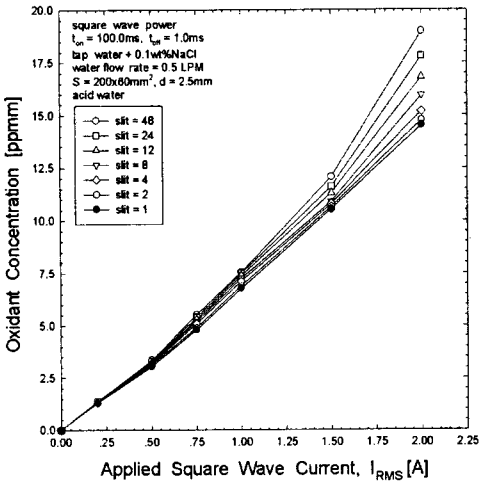


그림 4. 염화나트륨 0.1 〔wt%〕가 용해된 수도수에서 양전극측의 산성수에 의한 총산화성물질-전류특성.

그림 4는 0.1 〔wt%〕 NaCl 용해수를 인입수로 사용한 경우 평균펄스전류 증가분에 따른 산화성물질발생특성 곡선이다. 수도수를 사용한 경우보다 6배인 19.0 〔ppmm〕 정도의 고농도 산화성물질용존수를 발생시켰다. 그림 4에서 슬릿의 수가 많아짐에 따라 슬릿변의 길이가 길어지고 따라서 이들 슬릿변에서는 강한 전계가 집중되어 질 뿐만 아니라 수중방전까지 발생되어 더욱 효과적으로 강산화성물질이 생성되는 것으로 사료된다. 이는 수중에 용해된 염화나트륨으로 인한 Cl_2의 증가에 따라 HClO가 다량으로 생성되었기 때문이다.

일반적으로 수중의 평판전극간에 분리막(membrane)을 설치하고, 이 전극간에 비교적 낮은 전압을 인가하면 식(1), (2)와 같은 순수한 전기에너지만에 의해서 물의 전기분해작용이 일어나서, 양극에는 O_2가 그리고 음극에는 H_2가 발생된다. 또한 정전력(Coulomb Force)에 의해 양극에는 음이온(Ca^-, SO_3^-, S^{--}등)이 집속되어 산성수가 되고, 음극에는 양이온(Ca^{++}, Fe^{++}, Mg^{++}, Na^+, 등)이 집속되어 알카리수가 된다.

한편, 인입수중에 염소가 존재하게 되면, 양극측에는 식(3)과 같은 반응이 일어나고, 다시 식 (4)와 같은 반응을 유발하게 되어

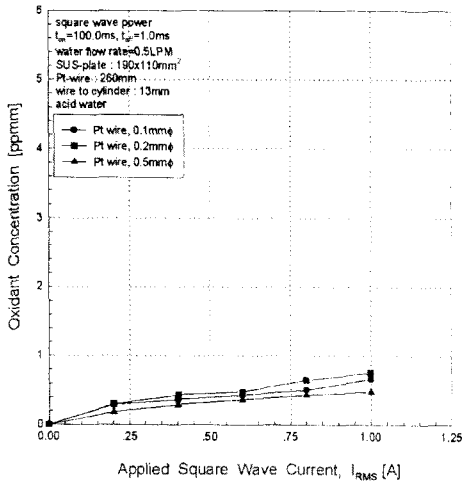


그림 5. 수도수의 경우 양전극측에서 선직경변화에 대한 산화성물질-전류특성.

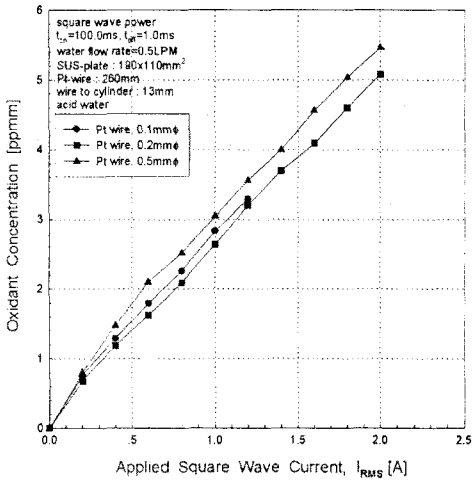


그림 6. 염화나트륨 0.1 〔wt%〕 용해수의 경우 양전극측에서 선직경변화에 대한 산화성물질-전류특성.

활성염소(HClO)를 생성하게 되어 양극측 수중에 용존하게 된다.

$$4H_2O \rightarrow 8H^+ + 2(O) + O_2 + 8e \quad \text{---------} \quad (1)$$
$$4H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- + 2H_2 \quad \text{---------} \quad (2)$$
$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e \quad \text{---------} \quad (3)$$
$$Cl_2 + H_2O \rightarrow H^+ + Cl^- + HClO \quad \text{---------} \quad (4)$$

이상의 원리에 의해 양전극측수는 강한 산성을 띄게 되며, HClO에 의해 살균력을 가지게 된다. 음전극측수는 주로 양이온(Ca^{++}, Fe^{++}, Mg^{++}, Na^+, K^+ 등)이 과잉 존재하여 알카리성을 띄게 된다. 한편, 수중에 슬릿 또는 침전극과 같이 날카로운 전극형상에 30V 이상의전압을 인가하면 수중방전이 발생할뿐만 아니라 강하게 전해하여 식 (1) 또는 (2)와 같은 작용이 일어남은 물론 양극측에서는 식 (5), (6), (7)과 같이 강산화성물질이 용이하게 촉진 생성될 수 있게 되고, 음극에서는 식 (2), (4)와 같은 반응이 일어날 수 있게 된다.

$$O_2 \rightarrow 2O \quad \text{----------} \quad (5)$$
$$O_2 + O \rightarrow O_3 \quad \text{----------} \quad (6)$$
$$H_2O + O \rightarrow H_2O_2 \quad \text{----------} \quad (7)$$

슬릿형 평행평판전극계의 경우, 인가전압(전류)이 높아짐에 따라 방전이 크게 발생하게 되며, 또한 전극간격이 5.0~1.5 〔mm〕로 좁아지고 슬릿개수가 증가함에 따라 날카롭게 대향된 전극측면수가 증가하여 다량의 불평등전계부분이 발생되고, 이러한 슬릿형 평행평판전극측의 면에서 전기분해에 의해 생성된 기포속에는 강력한 전계에 의해 방전이 일어나서 기포가 분열하게 된다. 이는 슬릿형으로 형성된 전극면들에 의해 수중 방전이 원활하게 발생되기 때문이다. 또한 물의 유전율이 $\varepsilon_w \fallingdotseq 80$이고 공기의 유전율이 $\varepsilon_a \fallingdotseq 1$인 이유로 유전율이 80배 작은 기포내에서의 전계가 물에서의 경우보다 약 80배 커져서 기포내의 기체방전이 먼저 형성[50]되고 이때 발생하는 열에 의하여 고온으로 되어 파열과 생성을 반복하면서 기포방전을 유도하게 된다. 따라서 평균펄스전류가 증가함에 따라 고농도의 강산화성물질 용존수가 발생되었다. 특히, 슬릿형 평행평판전극의 간격이 1.5 〔mm〕이고, 슬릿개수가 48개인 경우에 2.0 〔A〕에서

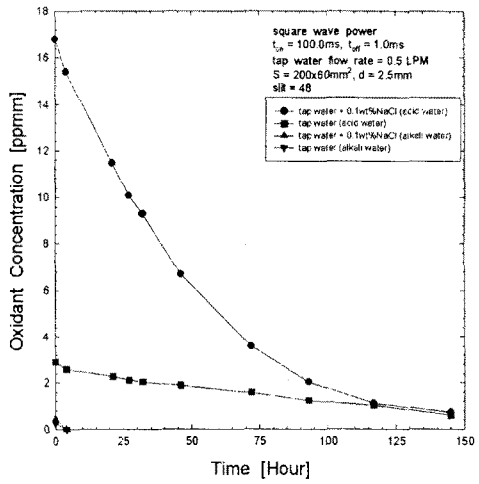


그림 7. 수도수와 염화나트륨 0.1 〔wt%〕가 용해된 수도수에서 방치시간에 따른 총산화성물질 분해특성.

3.60 〔ppmm〕 정도의 산화성물질 용존수를 발생시켰다. 이는 슬릿형 평행평판전극간에 슬릿개수가 증가할수록 슬릿의 날카로운 측면이 증가되고
따라서 고전계 발생면이 증가하기 때문에 수중 고전계분포는 대향전극의 전면에 걸쳐서 커지게 되기 때문이다.

그림 5은 수도수의 유속을 0.5 〔LPM〕으로 고정하였을 때의강전해수 발생장치내의 양전극측수의 평균펄스전류 증가에 따른 강산화성물질 발생특성곡선이다. 인가전류가 높아짐에 따라 최대 0.76 〔ppmm〕 정도의 강산화성물질을 발생시켰으나 선직경의 증가에 따른 산화성물질의 농도는 큰 차이를 보이지 않았으며, 인가된 평균펄스전류분이 증가할수록 점차적으로 포화하는 경향을 보여주었다.

그림 6은 수도수를 사용한 경우보다 4배인 3.05 〔ppmm〕 정도의 고농도 산화성물질용존수를 발생시켰다. 그러나 이는 수중에 용해된 염화나트륨으로 인한 Cl_2의 증가에 따라 HClO가 다량으로 생성되었기 때문이다.

그림 7은 수도수와 0.1 〔wt%〕 NaCl 용해수를 사용하였을 때의 방치시간 증가에 따른 양전극측과 음전극측에서 발생된 강산화성물질의 분해감소특성곡선이다. 음전극측의 알카리성수의 경우 용존된 강산화성물질은 5시간 이내에 완전히 분해되었으며 양전극측의 강산성수의 경우

매우 서서히 분해 감소되어 150시간 경과 후 초기농도가 약 17 〔ppmm〕이었던 값이 1.5 〔ppmm〕 정도로 감소하였다. 이는 수도수의 경우나 NaCl 용해수의 경우 모두 양전극측수중에는 O_3, H_2O_2, HClO등의 산화물질이 생성될 수 있으나, 수도수중에는 반감기가 짧은 O_3가 주로 생성되나 염수중에서는 비교적 오랫동안 안정된 특성을 보여주는 HClO가 많이 생성되었기 때문인 것으로 사료되나, 자세한 것은 앞으로 검토할 예정이다.

3. 결 론

본 연구에서는 종래형의 수전해장치의 평행평판전극을 슬릿형과 선대원통형 전극으로으로 하여 수류유통이 가능한 개부를 형성하여 전해작용을 증가시킴은 물론 공간전하제한작용을 완화시켜서 수중이온집속효율을 증가시킬수 있는 가능성을 검토하였다. 수도수 및 염화나트륨이 0.1 〔wt%〕 용해된 수도수를 인입수로 사용하여 0.5 〔LPM〕의 유속으로 일정하게 흘렸을 때의 슬릿의 형태와 개수의 변화에 따른 수중 이온집속 및 강산화성물질발생특성을 실험적으로 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 평판전극을 슬릿형으로 함으로서 고전계를 슬릿측면에 발생 분포하게 하여 수전해 효과를 증가시킴과 수중방전을 유발시켜서 고농도의 강산화성물질을 매우 효과적으로 발생하게 하였다. 슬릿이 48개인 평행평판전극을 사용한 경우는 수도수 및 염화나트륨 0.1 〔wt%〕 용해된 수도수의 경우 3.1 〔ppmm〕과 19.0 〔ppmm〕의 산화성물질 용존수를 발생시켰다.
2. 선대원통형전극을 형성함으로서 고전계를 선전극주위에 발생 분포하게 하여 수전해 효과를 증가시킴과 수중방전을 유발시켜서 고농도의 전해수 및 강산화성물질을 매우 효과적으로 발생하게 하였다. 그리고 선전극의 직경을 0.5 〔mmφ〕로 사용하고 수도수 및 염화나트륨 0.1 〔wt%〕 용해된 수도수를 인입하였을때 2.0 〔A〕에서 0.5 〔ppmm〕과 5.5 〔ppmm〕의 산화성물질 용존수를 발생시켰다.

〔참 고 문 헌〕

〔1〕 安倍 敏 外, "酸化電位水のMRSAおよび緑膿菌に對する殺菌作用", 日歯保誌, 37, 34 (1994)
〔2〕 安倍 敏 外, "HBウイルスに對する不活性作用", 日歯保誌, 37, 33 (1994)
〔3〕 一色由紀恵 外,"アクア酸化水による消毒效果", 医學檢査, 40, 787 (1991)
〔4〕 岩澤篤郎 外, "臨床分離株に對するアクア酸化水の效果", 日環感, 8, 11-16 (1993)
〔5〕 齊藤 毅, "醫用材料の滅菌と消毒",東歯醫師 會誌, 42, 25-32 (1994).
〔6〕 岸田義典, "機能水農業", 株式會社 新農林社 (1997)
〔7〕 J. D. Moon, J. G. Kim and D. H. Lee, "Discharges of Point-to-Plate Gaps in Pure Water", Record of IEEE/IAS 1993 Annual Meeting, 1611-1616 (1993).
〔8〕 岡田 淳, "注目を集める强酸性電解水の效用", The Medical & Test Journal, 388, 351 (1994)