

전해수의 특성에 관한 연구

이찬우¹ · 배기서*

¹호서대학교 첨단산업기술학과, 충남대학교 섬유공학과

The Study of Characteristics of Electrolytic Water

Chan-Woo Lee¹ and Kie-Seo Bae*

¹Dept. of Innovative Industrial and Technology, Hosoe University, Asan 336-796, Korea
Dept. of Textile Engineering, Chungnam National University, Daejon 305-764, Korea

(Received July 25, 2006/Accepted October 31, 2006)

Abstract— Electrolytic water(EW), studied in recent decades in the Japan, Russia and United State of America, have shown promise as a method of disinfection whereby low levels of free chlorine, sodium hypochlorite, or hypochlorous acid may be produced in situ in NaCl-containing solution. These methods have shown promise in destruction of microorganisms in medical, dental environment, and in the agriculture and food industry.

A recently EW treatment system was evaluated for reducing scouring agent and other surfactants in the washing and scouring process of textile industry. Unfortunately, there is, to my knowledge, no serious studies of the properties of EW for textile industry.

In order to study the characteristics of EW and confirm the possibility of applications in textile industry processes, the pH, surface activity, penetration force, surface tension, and contact angle of EW was measured under various conditions.

In general terms, What all this shows is that there is fundamental difference between the properties of EW and that of distilled water.

Keywords: electrolytic water(EW), property of EW, the surface activity ,surface tension , washing and scouring, electrolytic reduction water

1. 서 론

모든 산업 분야에 많은 양의 물이 사용되고 있지만 특히 섬유산업에서는 섬유원료의 세정, 가호, 탈호, 정련, 표백, 염색, 가공 등의 대부분의 공정에 다량의 물이 사용되고 있기 때문에 발생되는 폐수 처리 문제는 오래 전부터 해결해야 하는 커다란 과제로 되어 있다.

그러므로 공업용수를 적게 사용하여 폐수를 줄이거나 오염물질을 발생시키지 않는 방법에 대하여 지속적으로 연구해 오고 있으나^{1,2)} 확실한 해결책을 제시하지 못하고 있는 실정이다. 그러나, 최근 섬유 공업의 몇몇 분야에서 물을 전기분해하여 얻어지는

전해수(Electrolytic Water, EW)를 이용하여 이러한 문제를 해결함으로서 그 성능을 인정받아 적극적인 실용 가능성성이 검토되어 일부분 채택되고 있으며³⁻⁵⁾ 환경 분야에 있어서도 폐수의 색소제거 및 그 효율 등에 큰 성과를 올리고 있음은 이미 잘 알려진 바이다⁶⁻⁸⁾.

한편 이온교환막의 개발에 의해 전해산화수(Electrolytic Oxidation Water, EOW)와 전해 환원수(Electrolytic Reduction Water, ERW)를 얻을 수 있는 장치가 개발되었고, 전기·전자기술의 발전에 의해 전해수 제조기술도 발전하여 대량 생산 및 일반 수도수나 지하수를 전기분해하여 pH 11 이상의 전해환원수와 pH 3 이하의 전해산화수를 쉽게 얻을 수 있게 되었다.

물의 전기분해에 관한 문헌상 최초의 연구는

*Corresponding author. Tel.: +82-42-821-6617; Fax: +82-42-823-3736; e-mail: pfbks@cnu.ac.kr

1743년 영국에서 바닷물을 이용하여 강산화 물을 만드는 실험 결과가 보고 된 이래, 크게 발전하지 못하였으나 근 세기부터 본격적인 연구가 진행되어 최근에는 의료, 농업, 식품 위생 등의 분야⁹⁻¹¹⁾에서 활발히 연구하고 있을 뿐 아니라 공업 분야에서도 큰 관심을 갖게 되었으나 전기 분해로 생성되는 전해수의 성질이 일반적인 물리화학적 상식으로 설명하기가 매우 어려운 독특한 성질을 나타내고 물리화학적 이론에 근거를 둔 학술적 해석이 이루어 지지 않아 전해수의 이용 확대가 제한되고, 아직 확립된 기술로서 인정을 받지 못하고 있는 실정이라고 판단된다.

따라서, 본 논문에서는 전해수의 pH, 계면활성, 세정력, 표면장력, 침투·흡수력, 접촉각 등에 관한 기초연구와 섬유공정에의 응용가능성을 확인해 보았다.

2. 실험 및 장치

2.1 실험 장치

격막식 전해수 제조장치는 전해환원수와 전해산화수를 별도로 제조하여 각각의 용도로 사용하는 것이 가능하다. 섬유 염색 가공공정의 알칼리 가수분해에는 전해환원수를 사용하고 후속공정인 수세, 중화공정에는 전해산화수를 사용함으로서 용수의 소비를 줄일 수 있다. 그러나 이러한 장치는 다량의 전해수 생산에 제한을 받으며, 현장의 용수 가열방식에 따라 전해수의 성능저하를 가져 올 수 있으므로 주의를 요한다.

Fig. 1은 격막식 전해수 제조장치의 모식도를 나타낸 것이다. 이 장치는 전원으로 교류전원(AC 220V, 60Hz)을, 전해질로는 NaCl을 사용하며, 1일 30톤의 전해산화수와 전해환원수를 제조할 수 있도록 설계 제작하였다.

공업용수의 불순물을 일차 필터로 제거하고 소량의 전해질(NaCl)이 투입되어 전해조로 유도되며 전해조에서 전기 분해된 전해수는 전해환원수와 전해산화수를 각각 생산할 수 있도록 하였다.

2.2 전해수 특성

2.2.1 안정성

전해수의 안정성을 평가하기 위하여 전해수의 성질 중 가장 중요한 pH를 온도, 저장방법 그리고 일반 물과 혼합되었을 때의 물성을 검토하였다.

전해환원수와 전해산화수를 PET 저장용기(20ℓ)에 각각 저장하여 7일 동안 밀폐한 경우와 개방한

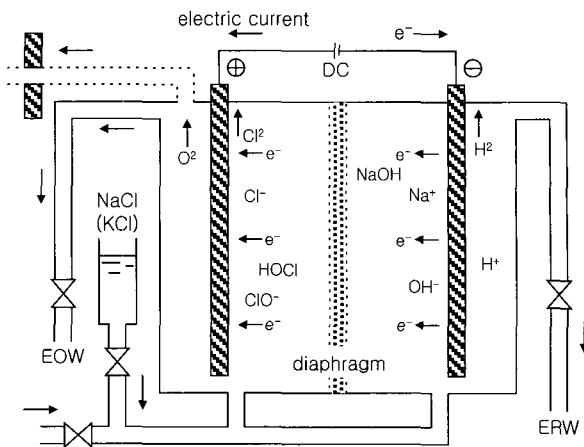


Fig. 1. Diagram of Electrolytic Water(EW) manufacture apparatus.

경우의 pH 변화를 관찰하였고, 120분 동안 전해환원수와 전해산화수를 각각 교반시키면서 pH 변화를 알아보았다. 또한, 대부분의 섬유공정이 고온에서 행해지기 때문에 상온에서 98°C까지 승온하면서 온도 변화에 따른 전해수의 pH 변화를 pH meter (720P, ISTEK Co.)를 사용하여 측정하였고, 전해산화수와 전해환원수를 일정 비율로 만든 혼합용액의 pH를 측정 확인하였다.

2.2.2 계면활성

계면활성을 확인하기 위하여 전해환원수와 전해산화수를 비커에 담고 전해수의 약 10%에 해당되는 광유를 첨가한 후 10분간 일정속도로 교반하여 2시간 동안 유화 현상을 관찰하였고, 10분마다 사진 촬영하여 비교하였다.

2.2.3 세정력

전해환원수의 대표적인 특성으로 알려져 있는 세정작용을 확인하기 위하여 중류수, 전해환원수 및 계면활성제를 첨가한 중류수를 사용하여 KS K0640의 세정 실험법에 의해 세정력을 평가하였다.

2.2.4 침투·흡수력

직물을 20mm×150mm의 크기로 만든 뒤 중류수와 중류수에 계면활성제를 첨가한 용액, 그리고 전해환원수에 침지하여 250초 동안 흡수양의 변화 및 흡습거동을 자체 제작한 측정장치를 이용하여 측정하였다.

2.2.5 표면장력

전해수의 표면장력이 계면활성 및 침투력 등에 영향을 미칠 것으로 기대되어 표면장력 측정기(K8, KRUESS GmbH Germany Co.)를 사용 Du Nouy Ring법에 의하여 중류수, 전해수, 혼합 용액의 표면장을 측정하였다.

2.2.6 접촉각

액체의 물성변화는 표면 자유에너지의 변화를 가져오고, 이러한 에너지 변화는 접촉각 측정에 의해 간접적으로 측정이 가능하다. 따라서 전해수의 물성변화를 확인하기 위해 접촉각 측정장치(ERMA G-1, Erma optical works Co. Japan)를 사용하여 sessile drop법에 의해 중류수, 전해수 및 두 용액의 혼합 용액의 PET와 Nylon 필름에 대한 접촉각을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전해수의 안정성

3.1.1 교반에 따른 pH

Table 1은 전해수의 물리적 외력에 대한 pH 안정성을 알아보기 위해 전해수를 120분 동안 교반하면서 pH 변화를 측정한 결과이다.

전해 환원수는 교반 시간에 따라 pH 값이 약간 증가하는 반면 전해 산화수는 시간이 경과함에 따라 약간씩 떨어지고 있음을 보이고 있는데 이는 물리적 외력에 의해 수소 이온이 가스로 되어 날라가기 때문인 것으로 생각된다. 즉 수소이온 감소에 의해 OH 이온의 량이 상대적으로 많아지기 때문에 일어나는 현상으로 생각 된다. 또한 그 변화의 정도가 매우 작아 실용에는 큰 문제가 되지 않을 것으로 판단된다.

Table 2는 전해수의 보관 방법에 따른 pH 변화를 검토한 것으로 보관 용기를 열어놓고 정치시킨 상태로 일주일 동안 보관하였을 경우 전해 산화수는 거의 변함이 없으나 전해 환원수는 약간의 변화

Table 1. pH stability of EW according to the stirring time

| min. sam. | 0 | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 |
|--------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ERW1 | 12.3 | 12.38 | 12.40 | 12.44 | 12.47 | 12.49 | 12.50 | 12.52 | 12.52 |
| ERW2 | 11.2 | 11.28 | 11.31 | 11.36 | 11.39 | 11.40 | 11.42 | 11.43 | 11.43 |
| EOW | 2.18 | 2.22 | 2.27 | 2.35 | 2.39 | 2.44 | 2.48 | 2.53 | 2.61 |

Table 2. pH stability of EW according to the keeping time and bath type

| day sam. | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| open EOW | 3.01 | 3.01 | 3.02 | 3.04 | 3.00 | 3.02 | 3.01 | 3.01 |
| bath ERW | 12.11 | 12.05 | 12.08 | 12.01 | 11.97 | 11.94 | 11.91 | 11.87 |
| close EOW | 3.01 | 3.02 | 3.00 | 3.03 | 3.02 | 3.01 | 3.02 | 3.02 |
| bath ERW | 12.11 | 12.13 | 12.10 | 12.09 | 12.11 | 12.11 | 12.09 | 12.08 |

가 관측되었고, 용기를 밀폐시킨 상태의 경우는 두 전해수의 pH는 모두 변화하지 않는 것으로 관측되었다. 이는 장기간 보관에 의해 수분이 증발하기 때문인 것으로 판단되는 한편 전해환원수를 개방 상태로 저장하는 경우 공기와의 접촉에 의해 점진적으로 증성이 된다는 보고¹¹⁾도 있는 것을 고려한다면 본 실험에서도 보문과 같은 결과를 나타내었다.

3.1.2 온도변화에 따른 전해수의 pH

순수한 물의 pH는 0°C일 때 7.5이던 것이 25°C에서는 7.1, 30°C일 때는 6.9, 50°C에서는 6.6으로 온도가 상승할수록 감소하는 것으로 보고되고 있다¹²⁾.

Fig. 2는 상온에서부터 100°C까지 온도를 올렸을 때 전해수와 중류수의 pH 변화를 나타낸 것이다. 온도가 상승함에 따라 중류수의 pH는 60°C까지 0.2 정도 감소했지만, 그 이후의 온도에서는 서서히 증가하는 경향을 나타냈으며, 전해산화수의 pH는 거의 변화가 없었으나 전해환원수의 pH는 크게 변화하였다. 이로 미루어 볼 때 전해환원수는 상당히 불안정하다는 것을 알 수 있으며 OH⁻ 이온들이 수화하여 물로 되돌아가기 때문이 아닌가 생각되며 이에 관하여는 보다 깊은 연구가 요구된다.

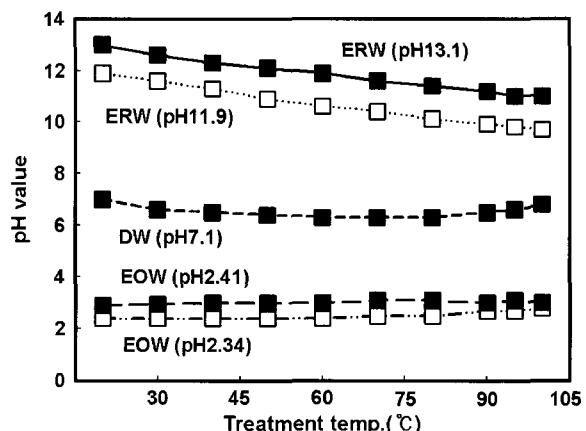


Fig. 2. pH stability of EW according to the treatment temperature.

3.1.3 계면활성

Photo. 1은 전해산화수, 전해환원수, 중류수, 계면활성제를 첨가한 중류수를 일정하게 교반한 후 120분 동안 나타나는 유화작용의 변화를 촬영한 것이다. 교반 직후부터 4종류의 시료 모두가 유화현상의 차이를 보였는데, 그 중 전해산화수와 중류수는 유화현상을 나타내지 않고 즉시 상분리가 관찰되었고, 전해환원수와 계면활성제를 첨가한 중류수는 상분리가 일어나지 않는 유화현상이 관찰되었다. 한편 시간경과에 따른 전해환원수와 계면활

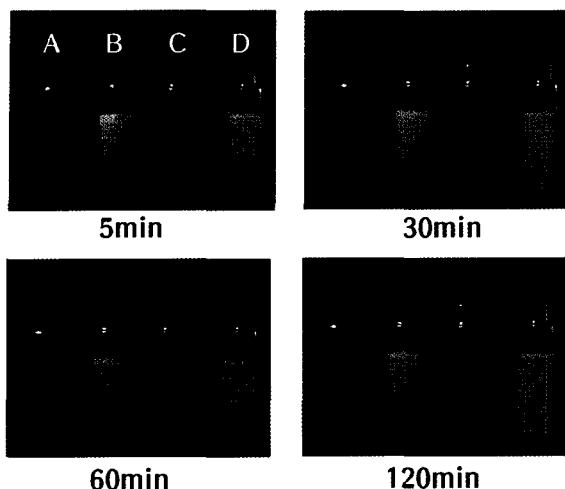


Photo. 1. Emulsification according to the treatment time.
A : EOW, B : ERW, C : DW, D : DW+Soap

성제를 첨가한 중류수의 유화 작용을 비교하면, 초기에는 비슷한 유화작용이 관찰 되었으나 60분 이후에는 계면활성제를 첨가한 중류수보다 전해환원수가 더 현저한 유화현상이 확인되었다. 이는 전해환원수가 계면활성제를 첨가한 중류수보다 계면활성성이 강하다는 것을 의미하는 것으로 판단된다. 전해환원수의 이러한 현상은 OH⁻이온이 물과 수화하여 H₃O⁺가 되어 계면에너지가 감소하게 되어 계면활성을 갖게 되고¹³⁾, 이것이 음전하를 띠기 때문에 환원력이 크게 나타나며, 표면장력이 작아져서 침투력이 향상되는 것으로 판단된다.

즉 OH⁻는 소수기, H₃O⁺는 친수기의 역할을 하면서 구조를 이루게 되어 계면활성을 갖는 것으로 판단된다.

3.1.4 세정력

일반적으로 기름이나 단백질이 무기질을 둘러쌓아 섬유에 부착되어 있는 것을 때라고 말하며 때의 제거 메카니즘은 때와 섬유의 계면에 계면활성제가 침투되어 섬유질에 붙어있는 기름이나 단백질을 분리함으로서 때를 제거하게 되는 것으로 알려져 있다.

또한, 정전기에 의한 오염에 관하여도 일반 때와 같은 메카니즘으로 오염이 제거되는 것으로 설명이 가능하지만 전해수에 함유된 미량의 미네랄성분에 의해 세정 후에 초박막이 형성되어 먼지의 부착을 막을 수 있다고 알려져 있다.

따라서 전해환원수의 계면활성과 세정력을 확인하기 위하여 유성오염을 중심으로 세정력을 검토한 것이 Photo. 2이다.

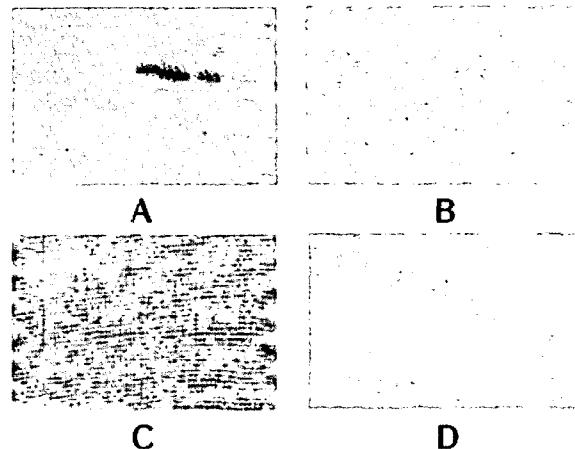


Photo. 2. Washability of ERW in stained PET fabrics.
(SA : scouring agent)
A : untreated, B : water+0.2%SA+0.2%Na₂CO₃,
C : ERW, D : ERW+0.2%SA

Photo. 2는 PET편직물을 제편하기 전 공정인 연사공정에서 자주 발생하는 기계유에 의한 연사오염을 제거하기 위하여 현장에서 사용하고 있는 세정방법(정련제 0.2%와 유발제 0.1%, 탄산나트륨 0.2%)과 전해수를 사용한 방법을 비교한 것으로 전해수만으로 세정한 것(C)과 약제를 사용한 현장방법에 의한 것(B)과의 차이는 거의 없었다. 또한, 전해수에 계면활성제를 첨가하여 세정한 것(D)도 (B)와 큰 차이가 없었다.

이와 같이 계면활성에 의해 젖음성과 침투력이 좋아지고, 전해수의 OH⁻이온의 운동과 작용이 다른 이온 보다 활발하다는 것, 그리고 물분자 클러스터 크기가 일반 물보다 작다는 것 등이 원인이 되어 전해수의 높은 세정력이 나타나는 것으로 생각된다.

3.1.5 표면장력

Table 3은 온도에 따른 표면장력의 변화를 나타낸 것으로, 0°C에서 15°C의 물의 표면장력은 문헌값이다¹⁴⁾.

온도가 상승함에 따라 물과 전해환원수의 표면장력이 감소함을 알 수 있으며 전해환원수의 표면장력이 일반 물에 비하여 20°C에서는 1.5dyne/cm, 25°C에서는 1.4dyne/cm, 30°C에서도 1.4dyne/cm 정도 낮게 나타났다. 이러한 현상은 앞에서 검토한 전해

Table 3. Surface tension of according to the treatment temperature

| Temperature(°C) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
|---------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Surface tension (dyne/cm) | Water | 75.6 | 74.9 | 74.2 | 73.5 | 72.8 | 72.0 |
| | ERW | - | - | - | - | 71.3 | 70.6 |

환원수의 특성인 계면활성, OH이온의 활동성, 물분자 클러스트의 크기 등에 의한 것으로 판단된다.

3.2 접촉각

Fig. 3은 중류수와 전해환원수, 전해 산화수, 중류수 그리고 전해수에 일정비율의 물을 첨가한 용액의 PET 필름과 Nylon 필름에 대한 접촉각을 측정한 결과이다.

PET 필름에 대한 중류수, 전해환원수 그리고 전해산화수의 접촉각은 각각 74.1° 와 62.5° , 그리고 63.1° 를 나타내고, Nylon 필름에 대해서는 중류수는 58.2° , 전해환원수는 41.5° , 전해산화수는 43.7° 의 접촉각을 보였다. PET 필름에서 중류수와 전해수의 접촉각 차이는 $11\text{--}12^\circ$ 정도였고, Nylon 필름에서는 중류수와 전해수의 접촉각 차이는 $11\text{--}16^\circ$ 정도의 차이가 있음을 알 수 있다. 즉 PET 필름과 Nylon 필름 모두 중류수가 전해수보다 높은 접촉각을 보였고, 전해환원수가 전해산화수보다 낮은 접촉각을 나타났다.

또한 중류수에 전해산화수 또는 전해환원수를 10%만 첨가하여도 접촉각이 현저하게 저하하는 것을 알 수 있으며, 그 이후 전해수의 혼합 비율을 높이더라도 접촉각의 변화는 그다지 크지 않다는 것을 알 수 있다. 이는 중류수에 전해수를 소량 첨가하더라도 중류수의 성질이 급격히 변화되어 전해수의 특성을 나타낸다는 것을 확인해 준다.

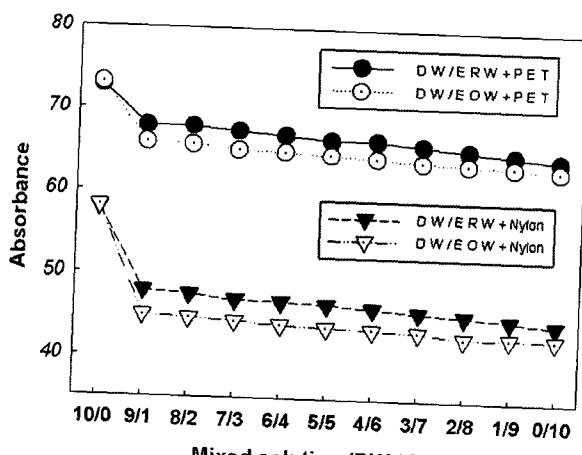


Fig. 3. Contact angle of mixed solution according to the mixing ratio on PET and Nylon films.

3.3 침투·흡수력

Fig. 4는 중류수, 계면활성제를 첨가한 중류수, 전해환원수의 면직물에 대한 흡수량을 직접 제작한 침투·흡수력 측정장치를 사용하여 흡수량을 나타낸 결과이다.

면직물의 경우 전해환원수의 흡수량이 가장 크고 중류수의 흡수량이 가장 적게 나타났으며 중류수에 계면활성제를 첨가한 용액은 전해환원수와 거의 같은 흡수력을 보였다.

한편 Fig. 5의 PET직물에서는 각 용액의 흡수량의 순서는 전해환원수, 계면활성제가 첨가된 중류수 그리고 중류수단독의 순으로 침투력이 크게 나타났고 전해수의 침투력과의 차이가 매우 크게 나타났다.

이와 같이 전해환원수의 흡수량이 중류수 및 중류수에 계면활성제를 넣은 용액보다 높게 나타난 것은 전해수의 계면활성력과 낮은 표면장력 그리고 전해환원수 클러스트의 크기가 순수 물의 $1/3$ 정도로 그 크기가 작기 때문에 직물 내부의 섬유와 섬유 사이의 공간 및 섬유 내부의 분자쇄 사이에 침투할 수 있는 능력이 매우 크기 때문인 것으로 판단된다.

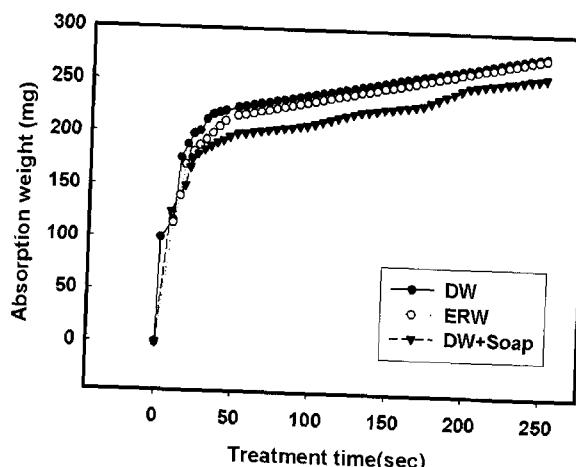


Fig. 4. Water-absorbance weight according to the treatment time on cotton fabrics.

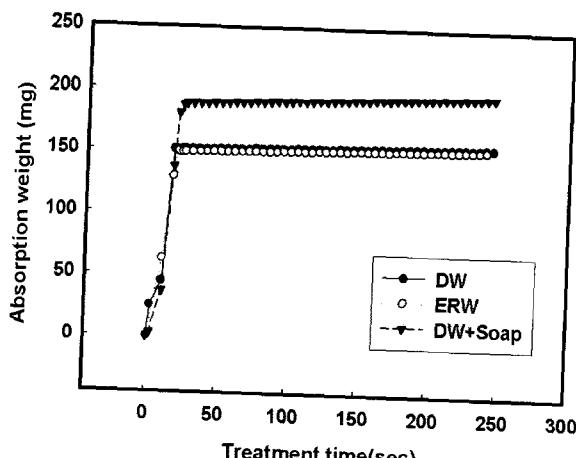


Fig. 5. Water-absorbance weight according to the treatment time on PET fabrics.

4. 결 론

전해수의 특성을 파악하여 섬유공정에의 응용가능성을 확인하기 위해 전해수의 pH, 계면활성, 세정력, 표면장력, 침투·흡수력, 접촉각 등에 관하여 실험 검토한 결과, 전해수는 pH가 매우 안정하고 계면활성을 가지며 높은 세정력 및 침투력 등의 유용하고 특이한 특성을 갖기 때문에 섬유공업의 습식공정에 이용이 가능하다는 것을 확인하였다.

참고문헌

- O. Groterud and L. Smoczynski, Phosphorus removal from water by means of electrolysis, *Water Research*, **20**(5), 667-669(1986).
- M. S. E. Abdo, Al-Ameeri and S. Rasheed , Anodic oxidation of a direct dye in an electrochemical reactor, *Journal of environmental science and health Part A, Environmental science and engineering*, **A22**(1), 27-45(1987).
- K.S. Bae, H.J. Ha and K.S. Park, The degumming and sericin recovery of the silk fabric using the electrolytic water(I), *J. korea Soc. Dyers & Finishers*, **14**(4), 249(2002).
- K.S. Bae, T.S. Lee, D.K. RO and Y.K. Hong, The degumming and sericin recovery of the silk fabric using the electrolytic water(II), *J. korea Soc. Dyers & Finishers*, **16**(4), 189(2004).
- D.K. RO, Y.K. Hong and K.S. Bae, Weight reduction properties of PET fabrics treated with electrolytic reduction water, *J. korea Soc. Dyers & Finishers*, **17**(5), 259(2005).
- D. W. Kirk and A. E. Ledas, Precipitate formation during sea water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, **7**(12), 925-932(1982).
- J. W. Richards, The electrolysis of water, *Journal of the Franklin Institute*, **160**(5), 377-390(1905).
- S. Srinivasan and F. J. Salzano , Prospects for hydrogen production by water electrolysis to be competitive with conventional methods, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2**(1), 53-59(1977).
- 松尾昌樹, “電解水の基礎と利用技術”, 技報堂出版, p.16, 2000.
- J. Jia, J. Yang, J. Liao, W. Wang and Z. Wang, Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes, *Water Research*, **33**(3), 881-884(1999).
- 松尾昌樹, 強電解水の農業等における殺菌防除技術, 農業および園藝, **72**(6), 693(1997).
- 日本化學會 編：“化學便覽・基礎編II(改訂4版)”, 丸善, 1993.
- 久保田哲次郎, 電氣石がつくる水の界面活性, 固體物理, **24**(12), 47-52(1989).
- R.C.Weast, M.J.Astle, and W.H.Beyer, "Hand book of chemistry and physics" 65th Ed., CRC Press, F32, 1985.