

클로알칼리 멤브레인법과 전망

박인기·이창현[†]

단국대학교 에너지공학과
(2015년 6월 11일 접수, 2015년 6월 19일 채택)

Chlor-alkali Membrane Process and its Prospects

In Kee Park and Chang Hyun Lee[†]

Department of Energy Engineering, Dankook University 330-717 Korea
(Received June 11, 2015, Accepted June 19, 2015)

요약: 클로알칼리(CA) 멤브레인법은 이온전도성 고분자 전해질을 이용한 염수전기분해공정을 의미하며, 전통적으로는 가성소다와 염소 생산을 목적으로 하고 있다. CA 멤브레인법은 기존 클로알칼리 공정으로 사용되어왔던 수은법 및 격막법에 비해 환경적 유해성이 낮으며, 에너지비용을 상당히 감소시킬 수 있다는 장점을 나타낸다. 본 총설에서는 멤브레인법의 기본개념 및 특징, 핵심기술에 관한 내용을 다루고자 한다. 또한 높은 에너지비용을 갖는 염수전기분해에 대한 에너지 절감효과를 달성하기 위한 시스템 집적화기술, 산소탈분극전극 기술과 이중 기술과의 하이브리드를 통한 고도 CA 시스템기술의 예로서의 이산화탄소 직접전환기술에 대해 논할 것이다. 마지막으로, 멤브레인법에 기반한 국내외 CA 기술동향을 소개할 것이다.

Abstract: Chlor-alkali (CA) membrane process is based on salined water electrolysis employing cation conductive polymer electrolytes, which has been used for the conventional production of both sodium hydroxide and chlorine gas. The CA membrane process has advantages such as relatively low environmental impacts and fairly reduced energy consumption, when compared with diaphragm and mercury process. In this review articles, basic concepts, fundamental characteristics, key technologies of CA membrane process are dealt with in detail. In addition, advanced technologies associated with CA membrane process are described. They include zerogap and oxygen depolarized cathode technologies to improve energy efficiency during the electrolysis. Carbon dioxide mineralization technology will also be introduced as an example of hybridization with different technologies. Finally, current market trend in CA membrane process will be presented.

Keywords: Chlor-alkali technology, Membrane process, Zerogap, Oxygen depolarized cathode, Carbon mineralization

1. 서 론

클로알칼리(Chlor-Alkali; CA) 기술은 고농도의 염수(Brine)에 전기에너지를 가해 산화극(anode)에서 염소를, 환원극(cathode)에서 가성소다(Caustic soda, NaOH)와 부산물인 수소를 동시에 생산하는 기술이며, 대표적인 에너지소비기술로 알려져 있다[1]. CA 기술은 현대화학산업의 근간이 되는 기초화학물질이자 세계 10대 주요 화학상품인 고순도 염소와 가성소다 생산하기 위해 적용되고 있다[2-4]. Fig. 1은 유럽대륙에서 CA 반응의 결

과 얻어지는 염소를 활용한 다양한 응용분야를 보여준다[5-10]. 염소는 펄프 및 제지산업용의 표백제, 수인성 질병을 방지하기 위한 음용수 및 폐수처리용 살균제(NaOCl)로 사용되는 것 외에, 주로 PVC (Polyvinyl chloride)와 PC (Poly carbonate)와 같은 고분자합성 시 필수 기본반응물로 사용된다[11]. 반면, 가성소다는 50 wt% 이상 고농축된 고체상태 또는 저농도의 액체상태로 제조되어져, Fig. 2와 같이 비누, 표백제, 식품산업, 석유 및 천연가스공정에 사용되어진다[12].

대표적인 CA 공정기술로는 격막법(Diaphragm cell proc-

[†]Corresponding author(e-mail: chlee@dankook.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-6717-3131>)

European chlorine applications in 2009
9,108 kilotonnes



Fig. 1. CA 주요반응물인 염소 활용 분야 및 상대적인 시장규모분석.

European caustic soda applications in 2009
8,701 kilotonnes

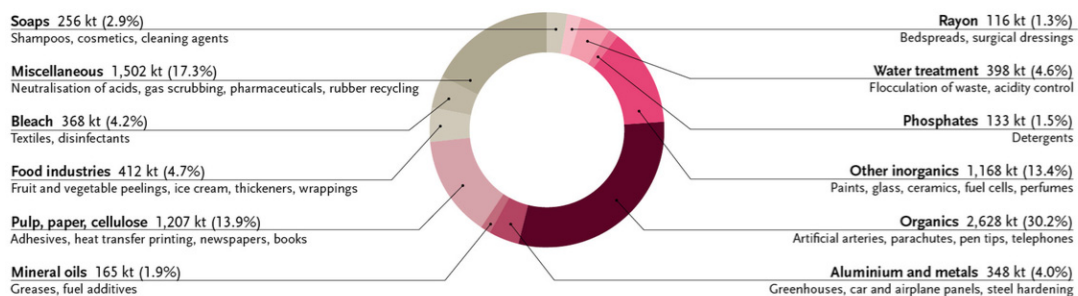


Fig. 2. CA 주요반응물인 가성소다 활용 분야 및 상대적인 시장규모분석.

ess), 수은법(Mercury cell process), 멤브레인법(Membrane cell process)이 있다. 격막법은 1833년 페러데이 법칙을 기초한 특허를 기반으로, 1851년 Charles Watt에 의해 최초 개발되어졌다[13]. 공식적인 생산 및 보급은 1888년 독일 BASF사에서부터 이루어졌다[14]. 격막법은 다공성 재질이며 높은 내화화성을 갖는 석면을 격리막으로 이용하는 전통적인 염수전해공정이다. 산화극에 유입된 염수는 격리막을 통해 환원극의 가성소다 용액 내부로 혼입되어져, 가성소다 농도를 일정수준(~20%) 이상까지 증가시키는 것을 막는다. 따라서, 가성소다의 농도를 50 wt% 이상까지 농축시키기 위해서는 별도의 증발공정이 요구되며, 이러한 이유로 인해 추가적 에너지비용발생은 필수 불가결하다. 또한 CA 반응의 결과 발생된 염소와 가성소다가 1 : 1의 몰비로 반응조 내부에서 반응하게 되어 NaOCl로 전환되는 문제점이 나타난다[15]. 이러한 기술적인 문제점에 더해, 20세기 중후반 환경오염 및 인체유독성 문제로 인한 석면사용규제에 따라 격막법이 채택된 CA 시스템 시장은 점차 줄어들고 있는 추세이다[16].

Castner-Kellner process로 알려진 수은법은 1982년 Castner Hamilton에 의해 발명되었다. 수은법에서는 얇

은 수은층이 환원극으로 사용되어지며, 염수와 접촉하여 전기에너지가 가해졌을 때, Na^+ 이온과 반응하여 나트륨 아말감(Sodium amalgam, NaHg)을 형성한다. 이후 나트륨 아말감은 셀 외부로 흘러가 물과 반응하여 고농도(~50 wt%)의 가성소다와 수은으로 분해되어진다[17]. 이론적으로, 재처리된 수은은 전량 전해조로 다시 회수되어야 하지만, 중금속인 수은회수는 쉽지 않다. 또한 일본에서 최초 발생된 수은중독에 의한 미나마타병(Minamata disease)에 대한 논란은 수은 이용에 관한 환경규제의 원인이 되었고, 점차 수은법에 기반한 CA 공정은 시장성을 잃어가고 있다[18].

격막법과 수은법이 갖는 기술적, 환경적 이슈들로 인해, 1970년대 이후 CA 산업에 있어 이온선택성 고분자 전해질 소재를 이용하는 멤브레인법이라는 새로운 방식의 CA 공정기술이 나타나게 되었고, 기존 격막법과 수은법에 기반한 CA 시스템을 대체하고 있는 상태이다[19]. 본 총설에서는 고에너지비용 및 환경문제로부터 상대적으로 자유로운 멤브레인법에 대한 기본개념, 운용상의 특징, 멤브레인법의 핵심기술인 이온전도성 고분자전해질막 및 전극재료에 관한 내용을 다루고자 한다. 더해서, 멤브레인법에 기반한 최신 CA 기술동향을

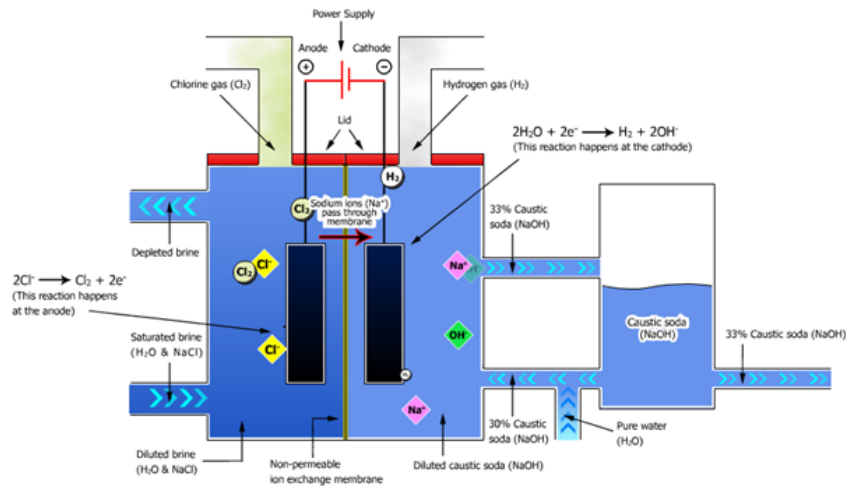


Fig. 3. 멤브레인법에 기반한 CA 시스템의 기본구성.

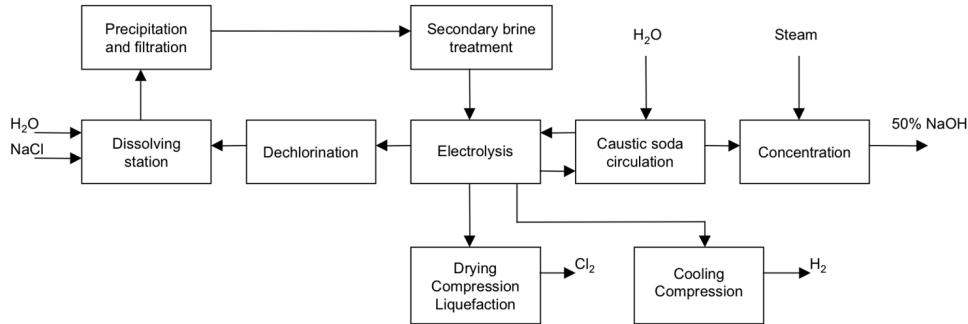


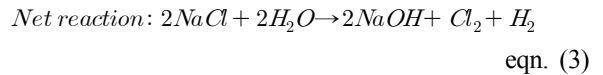
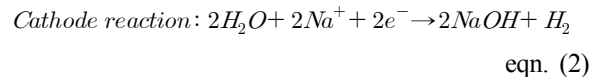
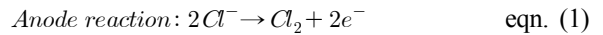
Fig. 4. 멤브레인법에 기반한 CA 시스템을 통한 공정반응물 및 생성물의 순환.

시스템 집적화기술(zerogap) 및 산소탈분극전극(oxygen depolarized cathode; ODC), CA 기술이 통합된 하이브리드시스템을 활용한 이산화탄소 전환기술을 중심으로 논할 것이다. 마지막으로, 멤브레인법에 기반한 국내외 CA 시장동향을 다룰 것이다.

2. 멤브레인법(Membrane cell process)의 개념 및 특징

멤브레인법에 기반한 CA 시스템은 산화극, 환원극, 이온전도성 고분자전해질막(Polymer electrolyte Membrane; PEM), 담수조 및 염수조로 구성된다(Fig. 3). 양이온선택성 PEM은 1) 염수조로 공급된 일정농도의 염수에 용해된 Na^+ 이온을 선택적으로 담수조로 전달시키는 역할, 2) 염수와 담수를 분리하는 역할, 3) 염수조 및 담수조에서 발생한 염소가스 및 수소가스에 대한 배리어 역할을 수행한다[20]. 염수 내 하전된 Cl^- 이온은 eqn. (1)을 통해

산화되어 염수가스로 전환되며, PEM을 통해 담수조로 이동한 Na^+ 이온은 물과의 전극반응을 통해 얻어진 OH^- 이온과 결합하여 가성소다로 전환된다(eqn. (2) 참조).



멤브레인법에 사용되는 PEM은 격막법에 사용되는 석면과는 달리 밀집막 구조를 가지고 있으며, 가성소다가 발생하는 담수조로의 염의 유입이 방지될 수 있으며, 가성소다의 별도 농축공정 없이도 최고 32 wt%까지 농도를 증가시킬 수 있다. 또한 반응에 참여하지 못한 미

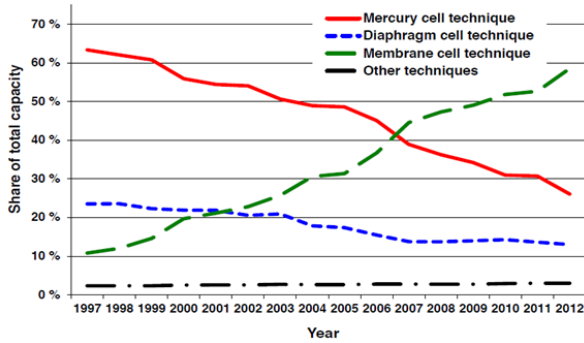


Fig. 5. CA 공정기술별 연도별 설비현황추이.

반응 염수는 외부로 배출되어 탈염소화 반응 이후 유입 수 농도 제어 시스템에 의해 유입염수조로부터 공급된 고순도 염수와 만나 포화농도 수준으로 재조정되어 CA 전기분해셀로 다시 유입된다(Fig. 4). 이때, 유입염수조로 공급되는 염수는 그 순도 및 다가(multivalent) 염의 농도가 매우 중요하므로, 별도의 전처리과정이 필요하다[21]. 염수조에서 발생하는 염소가스는 다량의 수증기를 함유하고 있어, 건조공정을 거쳐 고압으로 압축되어 액화시켜 이송할 수 있도록 한다. 환원극이 위치한 담수조에서 발생하는 가성소다는 순환공정을 거치면서 농축되어지며, 고온 수증기 증발공정을 통해 고형화되어진다. 밀도가 낮은 수소기체의 경우 상방치환법에 의해 쉽게 분리되어 저온에서 압축을 통해 제품화 되어진다.

고순도의 CA 생성물을 얻어낼 수 있는 이점 외에도, 석면이나 수은사용이 배제되어 있어 상대적으로 친환경적이라는 점 또한 멤브레인법이 갖는 특징이라 할 수 있다. 멤브레인법의 가장 큰 장점은 동일질량의 생성물(예 : 염소 및 가성소다 등) 제조에 필요한 에너지비용이 다른 CA 공정기술들에 비해 저렴하다는 데 있다. 2003년 기준으로, 미국 내 CA 공정기술별 염소 1톤을 생산하기 위한 에너지비용에 대한 통계자료에 따르면, 수은법과 격막법의 경우 3.7 MWh와 2.9 MWh가 필요한 데 반해, 멤브레인법을 통하면, 2.5 MWh의 수준으로 상기 방법 대비 각각 32%와 14%의 에너지비용절감이 이루어질 수 있다[22].

위에서 서술한 종합적인 멤브레인법의 이점으로 인해 격막법과 수은법은 점점 시장에서 외면받고 있는 추세이다. 1997년 통계치에 의하면 격막법과 수은법에 기반한 CA 시스템은 2012년까지 각각 30% 및 15% 이하의 생산설비 감소가 이루어지고 있는 추세이며, 멤브레인법에 기반한 시스템은 오히려 약 60% 수준까지 생산

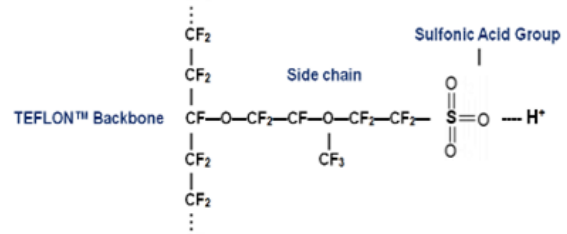


Fig. 6. PFSA 양이온전도성 고분자전해질 대표소재인 DuPont사 Nafion의 기본화학구조.

설비 증가가 이루어지고 있다(Fig. 5)[23]. 이러한 추세는 대륙별, 국가별로 약간의 차이를 보이고 있지만, 전체적인 추세와는 크게 다르지 않다. 그중 일본은 수은법과 관련된 과거의 공포여파로 인해 가장 먼저 CA 시스템을 전량 멤브레인법에 기반한 공정으로 전환시켜 2015년 현재정상 가동 중에 있다[24].

3. CA용 이온전도성 고분자전해질막

멤브레인법에 기반한 이온전도성 고분자전해질막은 다음의 기본적인 요건을 만족해야 한다[25].

- 높은 이온전도도(예 : Na⁺ ion conductivity)
- 강염기(예 : > 32 wt% NaOH)와 강산(예 : Cl₂ 및 HCl)에 대한 우수한 내화학성
- 염소 및 수소가스에 대한 배리어성
- 높은 전기화학적 안정성
- 높은 내열성(~60-90°C)
- 우수한 가공성
- 저렴한 생산단가

상기 조건들 중 가공성과 생산단가를 제외한 대부분의 요구조건들은 직접적으로 전기분해반응속도, CA 생성물의 순도 및 에너지효율과 관련된다. 상기 조건 대부분 만족하는 소재로는 양이온교환능을 지닌 과불소계 술폰화 이오노머(Perfluorinated sulfonic acid ionomer; PFSA, Fig. 6)를 들 수 있다. PFSA는 우수한 내화학성을 지닌 PTFE (Polytetrafluoroethylene) 주쇄에 곁가지에 퍼플루오로비닐에테르술폰산이 도입된 랜덤 공중합체 고분자로, 1960년대 염수전기분해를 위한 클로알칼리 공정용 고체전해질로 최초로 개발되었다. 제조사에 따라, 특허권의 이슈로 인해 반복단위의 수, 이온교환능(ion exchange capacity, IEC), 결정화도 등의

차별점을 보이며, DuPont사의 Nafion, 3M사의 3M ionomers, Asahi Glass사의 Flemion, Asahi Kasei사의 Aciplex 등의 제품들이 판매되고 있다. 그중 가장 많은 점유율을 가지는 제품은 DuPont사의 Nafion이며, 다른 PFSA 소재에 비해 양산체계를 갖춰 대량생산이 가능하며, 최초 개발 이래 현재까지 장시간 동안 제품신뢰도를 쌓아왔다는 점 또한 장기운전을 요구하는 CA 시스템용 이온전도성 고분자전해질막으로 우선적으로 사용되는 주요 원인이 되어진다.

상용 PFSA 기반의 이온전도성 고분자전해질막 역시 CA 시스템에 적용되었을 경우 보완되어야 할 몇 가지 문제점을 가지고 있다. CA 시스템 구동조건인 강산 및 강염기 수용액에 노출되어졌을 경우, 상대적으로 높은 팽윤도(> 25%@전방향)를 지니며, 이로 인해 단위부피당 양이온전도성기인 술폰산기(Sulfonic acid group, -SO₃) 농도가 희석에 의해 낮아지게 된다[25-27]. 그 결과 양이온전달속도(Na⁺ ion conductivity)가 낮아지게 되어, 시스템 효율이 감소하게 된다. 또한, 강염기조건인 NaOH 고농도(예 : 32 wt%)에서 PFSA 전해질막의 화학적 분해가 지속적으로 발생하여, 수명특성저하와 에너지 소비량 증가로 이어지게 된다[28]. 마지막으로, PFSA 고분자전해질막의 높은 가격(Nafon 기준 \$400/m²)과 전량 수입에 의존하는 공급체계 역시 해결되어야 한다. 이를 해결하고자, 1990년 중반 한국석유화학과 한국화학연구원의 불소계 양이온교환막 독자개발에 대한 시도가 있었지만, 불소화학에 대한 산업적 기반부족과 연구인프라의 한계로 개발실패를 경험하였다. 최근 염수전해(생산량 : 15,000 m²/년, 시장규모 : 3천억 원/년)뿐 아니라, 현대자동차 중심의 수소연료전지 자동차 개발을 위한 핵심소재로 PFSA 이온전도성 고분자전해질막(시장규모 : 1.1조원/년)이 재조명을 받고 있으며, 이를 위한 상용화 기반구축을 위한 국가연구개발사업이 진행되고 있다[29].

4. CA용 전극소재

멤브레인법에 기반한 전극소재는 다음의 기본적인 요건을 만족해야 한다[30].

- 강염기(예 : > 32 wt% NaOH)와 강산(예 : Cl₂ 및 HCl)에 대한 우수한 내화학성
- 산화환원반응에 대한 상대적으로 낮은 과전압

- 높은 전기화학적 활성면적
- 전기적 저항 감소를 위한 집적의 편이성
- 높은 내열성(~60-90°C)
- 우수한 가공성
- 저렴한 생산단가

상기 기술된 조건들은 앞서 서술된 이온전도성 고분자전해질막의 요구조건과 유사하다. 추가적으로는 전극 소재에 요구되는 점은, 전력인가시 에너지손실을 최소화하기 위한 낮은 과전압과 높은 활성면적 및 전기화학 반응이 발생하는 산화극 및 환원극 사이에 존재하는 저항요소(예 : 전해질막과의 계면저항 등) 최소화를 위한 집적화(compact packing)에 용이한 전극구조여야 한다는 것이다. 전극면적의 경우, 대부분의 전기화학적 반응이 전극표면에서 이루어지므로, 이를 증가시킬 때 반응 효율의 증가가 동시에 달성될 수 있다. 이를 위해 전극의 거칠기를 증가시키거나, 모폴로지를 변화시키거나, 높은 비표면적을 갖는 기공구조를 도입하는 방법들이 사용될 수 있다[14]. 하지만, 비표면적을 증가시키기 위해 매우 작은 평균기공크기를 갖는 나노기공구조를 도입할 경우에는, 전극표면에서 발생된 생성가스(예 : Cl₂ 및 H₂)의 탈착이 어려워져, 계면저항 증가와 이를 해결하기 위한 높은 과전압이 요구되는 문제점이 발생할 수 있다[31]. 따라서 가스의 발생과 탈착이 용이한 적절한 크기의 기공구조가 바람직하다.

염소가스제조를 위한 산화극 소재로는 백금(Platinum, Pt)과 자철광(magnetite), 흑연(Graphite) 등이 사용되었다. 하지만, 백금의 경우 초기에는 백금 판의 형태로 제작되어 높은 제조단가로 인해 공정적용에 한계를 드러내었다. 반면, 자철광의 경우, 낮은 기계적 물성, 깨짐성 문제와 함께 흑연에 비해 5% 미만의 낮은 전기전도도로 인하여 고효성 전극소재로 채택되어지지 못했다. 이러한 이유로, 1960년대 후반까지 흑연이 대표적인 산화극 소재로 채택되어 CA 멤브레인 시스템에 적용 되어졌다. 하지만, 여전히 짧은 수명특성(교체수명주기 : 6-24개월)과 높은 마모성, 부반응으로의 탄화수소계 증기발생에 의한 오염문제 등 문제점[32]으로 인해 대체소재개발이 요구 되어졌다. 1960년 이후부터는 흑연 대신에 다양한 합금소재로 이루어진 치수안정성전극(Dimensionally Stable Anode : DSA)이 De Nora사로부터 개발되어 CA 시스템에 채택되어 현재까지 사용되고 있다[33]. DSA전극은 티타늄(Titanium, Ti)과 Pt, 티타늄 산화물(TiO₂), 루테튬

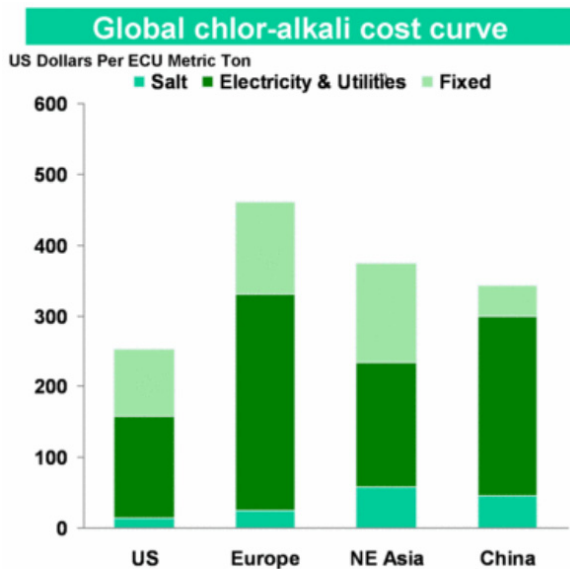


Fig. 7. 전세계 지역별 CA 공정 소요비용 분석.

산화물(RuO_2), 이리듐 산화물(IrO_2) 등이 합금된 형태를 가지고 있어, 높은 내화학적 및 수명특성을 지닌다[34]. DSA전극은 현재 CA 염수전해공정뿐 아니라, 금속회수, 도금, 수처리 산업에 다양하게 응용되어지고 있다. 이러한 높은 활용도를 갖는 DSA 전극조차 해결되어야 할 많은 문제점을 포함하고 있다. DSA전극은 활성면적이 그리 크지 않으며, 부식/침식을 막기 위해 Ti 표면에 두꺼운 코팅층을 입혀야 하기 때문에 상대적으로 높은 내부 저항을 유발하게 된다. 또한 과전압이 인가되었을 시, 코팅층이 열화되어 전기분해능력이 급속히 감소되는 현상이 발생한다[35].

최근, 이러한 DSA 전극소재를 대체하기 위한 시도로 높은 표면적을 지니며, 동시에 매우 우수한 기계적 강도를 갖는 폼(foam)전극 개발이 이루어지고 있다. 주로 Ti나 니켈(Nickel, Ni) 소재를 기반으로 제조된 폼전극은 연료전지용 촉매전극이나 무기소재 가스확산층으로 사용되어졌으며[36], 멤브레인법에 기반한 CA 시스템 적용에 따른 선행연구를 통해 그 가능성을 높게 평가되고 있다[37]. 폼전극은 높은 활성면적 외에도, 표면에 형성된 얇은 산화피막을 통해 내부식성을 부여하여, 전극수명특성 향상에 기여할 것이라 기대되어진다.

수소 및 가성소다를 제조하는 환원극의 경우, 흑연, Ni, 스테인리스강(Stainless steel)을 기반으로 반응성을 향상시키기 위해 Ni-황(Sulfur, S), Ni-알루미늄(Aluminium, Al), 알루미늄 산화물(Aluminium oxide)이나 Pt를 촉매코

팅시키거나, 표면적을 넓혀 전극활성을 증가시키는 시도가 꾸준히 이루어지고 있다[38].

5. 멤브레인법에 기반한 최신 CA 기술동향

CA 기술은 높은 에너지비용이 요구되는 에너지집약 기술로, 대륙별로 약간의 차이가 있지만, 운전소요비용 중 전력비용이 가장 높은 비율을 차지한다는 공통점을 가지고 있다(Fig. 7). 기존 CA 공정기술 중에서 가장 높은 에너지효율을 갖춘 멤브레인법에서조차 에너지비용은 천문학적으로 높다. 실제로, 미국의 경우, CA 공정운전을 위해 약 10 GW/년을 투입하고 있으며, 이는 미국 제조업 분야에서 사용하는 에너지 비용의 2%를 차지할 정도이다[22]. 따라서, 전 세계적인 CA 기술방향은 CA 공정운전을 위해 투입되는 에너지비용을 저감시키는 방향으로 진행되고 있다. 기본적인 에너지비용 절감방안에 대한 기술적 바탕은, 멤브레인법에 기반한 CA 시스템에서 이루어지는 과전압 및 저항요소를 최대한 줄이는데 있다. 본 총설에서는 에너지 효율 증가를 위한 1) 집적화 기술과 2) 산소탈분극전극 기술에 대한 내용을 다룰 것이다. 더해서, 전통적인 염소 및 가성소다를 생산하기 위한 공정에서 진일보하여, 다른 기술과 하이브리드된 시스템 형성을 통해 새로운 시장을 창출하는 spin-off 기술에 대해서 논의될 것이다.

5.1. 시스템 집적화기술(Zerogap technology)

초기 멤브레인법에 기반한 CA 시스템은 염수조와 담수조가 멤브레인 층으로 분리되어지고, 각각의 반응조에 산화극과 환원극이 침지되는 방식으로 단위셀이 구성되며, 각각의 단위셀들이 모노폴라 플레이트 타입의 직렬연결된 구조로 체결되어졌다[39,40]. 이러한 셀 및 시스템 디자인적인 특성은 CA 시스템의 초기설치비용을 상당히 낮추며, 각각의 셀에 대한 전기화학적 구동을 쉽게 모니터링할 수 있게 한다. 하지만, 염수의 해리로 인해 발생하는 Na^+ 이온이 멤브레인을 통해 환원극으로 이동하는 경로(예 : 산화극과 멤브레인 계면사이의 저항, 멤브레인 계면으로부터 환원극까지의 저항 등)를 상대적으로 길게 한다. 긴 이온전달경로는 저항요소증가로 이어지며, 이를 극복하기 위한 추가적인 과전압을 가해지게 하여, 에너지비용은 상승할 수밖에 없다[41]. 또한, 셀의 기본 구성부품이 단위셀마다 적용되어야 하므로, 시스템 부피의 증가는 불가피하게 되며, 그

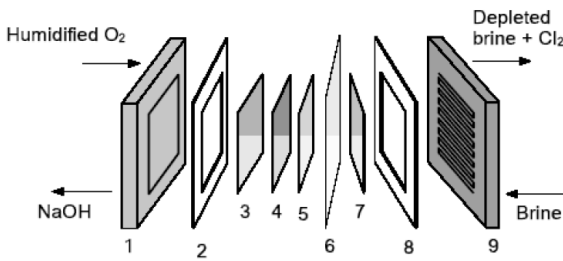


Fig. 8. 시스템 집적화 기술에 적용된 CA용 단위셀 : 1. 환원극 집전체, 2. 테플론 가스켓, 3. 환원극의 유체흐름로, 4. 가스확산전극, 5. 친수성 스페이서, 6. 이온전도성 고분자전해질막, 7. DSA형 산화극, 8. 테플론 가스켓, 9. 음극의 유체흐름로.

로 인한 단위 셀의 내부저항 및 셀과 셀 사이의 경로저항이 증가하게 되며, 이는 에너지효율감소로 귀결되었다[42].

이를 보완하기 위해 도입된 최신기술이 “제로갭”이라 불리는 시스템 집적화기술이다. 기본적인 제로갭의 원리는 Na^+ 이온의 이동거리를 최소화하여, 내부저항을 감소시켜 에너지비용절감을 유도하는 개념이다(Fig. 8)[40]. 이를 위해 단위셀들은 바이폴라 플레이트 타입을 통해 상호연결되고, 단위셀 내부에서도 전극과 멤브레인이 직접 접촉하는 방식을 취한다. 반응조로부터 반응물(예 : NaCl 수용액 및 NaOH 수용액)의 공급은 각각의 바이폴라 플레이트를 통해 각각의 단위셀로 한 번에 공급되며, 전기분해 반응 후 다시 바이폴라플레이트를 통해 한 곳으로 배출되게 된다. 이로 인해, 염소 및 수소가스가 포함되어 있는 반응물로부터 기액분리가 원활해지며, 밀집구조형성을 통해 셀 내부에 염소 또는 수소가스가 잔존하여 발생하는 셀 구성부품의 내구성 손실이나 추가 과전압 발생을 최소화할 수 있다[14]. 이러한 구조적 특징은 에너지효율 증가로 이어지게 된다.

5.2. 산소탈분극전극(Oxygen Depolarized Cathode: ODC)

멤브레인법에 기반한 CA 시스템 효율은 1970년대 후반 이루어진 산소탈분극전극(ODC) 기술연구에 의해 획기적인 전환점을 가졌고, 1990년 이후 ODC 기술의 완성도가 향상 되어졌다. ODC 기술의 이론적 배경은 다음의 반쪽전지반응식에 기인한다.

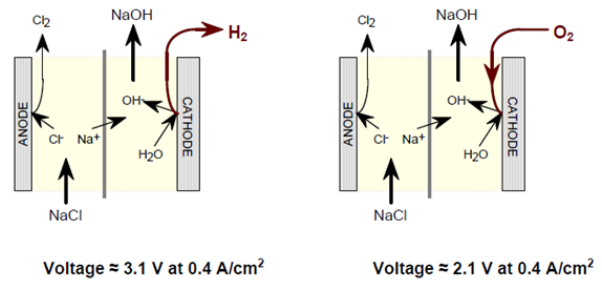
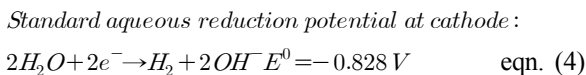
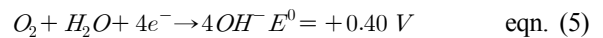
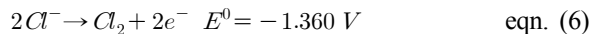


Fig. 9. 환원극으로 수소발생전극(좌)과 ODC전극(우)을 채택한 CA 단위셀별 소요전력량 비교.

Standard aqueous reduction potential at cathode :



Standard aqueous oxidation potential at anode :



즉, 일반적인 CA 멤브레인법의 수소발생이 이루어지는 환원극을 채택한 경우의 화학반응식은 eqn. (4)와 eqn. (6)의 조합으로 이루어져, CA 전체반응에 대한 이론전압값은 2.2 V이 된다. 반면, ODC 기술을 채택할 경우에는 환원극에서 eqn. (4) 대신 eqn. (5) 반응이 이루어지게 되며, 결과적으로 CA 전체반응에 대한 이론전압값은 0.96 V으로 현저히 낮아지게 된다. 현상학적으로는 환원극에서 전자를 얻어 수소가스를 발생시키는 대신 산소를 도입시켜 물을 분해하여, 수소로 인한 분극작용을 최소화하는 것으로 ODC 기술은 이해될 수 있다.

하지만, CA 반응을 위한 실제전압은 각 CA 핵심부품들의 내부저항과 핵심부품간의 접촉저항과 같은 다양한 저항요소로 인해 추가적으로 과전압이 인가될 수밖에 없다. Fig. 9는 미국 로스알라모스 국립연구소에서 수행되었던 수소발생전극 대비 ODC 전극의 효율실험에 대한 결과를 보여준다[43,44]. 일정한 활성면적에서 동일한 전류를 인가시켰을 경우(예 : 0.4 A/cm²), 수소발생전극의 경우 3.1 V의 실전압이 인가되는데 반해, ODC 전극을 사용할 경우에는 2.1 V로 단위면적당 약 32%의 전력량감소가 이루어진다.

바람직한 ODC 전극은 1) 다공성 전극 구조 내로의 원활한 산소 및 물 확산, 2) 강염기 조건에서의 산소반응에 대한 화학적 안정성, 3) 높은 전기전도성, 4) 우수한 기계적 안정성, 5) 넓은 표면적, 6) 높은 전기화학적

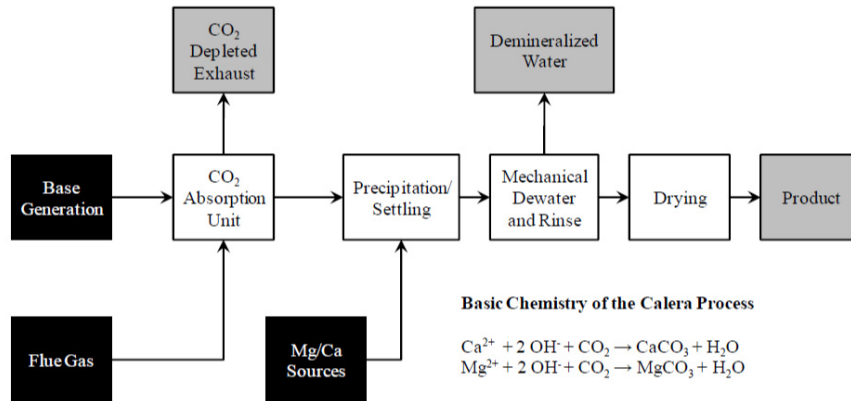


Fig. 10. 미국 Calera사의 이산화탄소 광물화공정(ABLE Process) 도식도.

축매활성, 7) 전극-양이온전도성 고분자전해질-산소가 용해된 알칼리 수용액의 삼상계면 반응에 적합한 기공 구조, 8) 우수한 내화학성 등의 다양한 요건을 만족시켜야 한다[45,46]. 이러한 다양하고 엄격한 요건들로 인해 ODC 전극의 상용화는 독일의 Uhde사와 일본의 Asahi Chemical사를 중심으로 2007년 최초의 파일럿 모델을 시작으로 시장을 확대해 나가고 있다. 독일 Uhde사의 경우, 4 kA/m²의 에너지 소비량을 가지는 표준전해조를 이용하여, 2.0 V의 셀전압 인가를 통해 현재까지 보고된 가장 높은 에너지효율(1.6 MWh/ton Cl₂)을 보이고 있다. 이 수치는 일반적인 멤브레인법에 기반한 CA 공정 효율에 비해 약 30% 향상된 수준이다[47].

5.3. 이산화탄소 직접전환을 위한 CA 기술통합 하이브리드 시스템

최근 CA 기술은 염소와 가성소다를 생산하는 전통적인 CA 기술 범위를 초월하여, 이중 기술과 통합된 하이브리드 시스템을 통해 고가 화합물을 생산하는 응용으로 그 범위를 확대해 나가고 있다. 대표적인 예가 이산화탄소 저장기술로서의 CA 기술 응용이다. 이산화탄소 포집-이용기술(Carbon Capture and Utilization, CCU), 이산화탄소 직접전환(Carbon Dioxide Direct Conversion) 기술, 또는 이산화탄소 광물화(Carbon Mineralization) 기술로 알려진 이 기술은, 화력발전소로부터 배가스로 배출되는 산성의 이산화탄소 가스를 CA 반응의 염기성 생성물인 NaOH나 Ca(OH)₂, Mg(OH)₂과 산-염기 중화반응을 시켜 카보네이트 화합물(Carbonate derivatives)를 형성시켜, 이산화탄소를 유용가능하게 자원화시킬 수 있다[48,49]. 이러한 방식은, 기존의 이산화포집기술(Carbon Capture

and Sequestration, CCS) 기술 중 염기성 아민류(Amine derivatives)의 흡수제를 사용하는 습식법과 산-염기 중화반응을 이용한다는 점에서 유사점을 찾을 수 있다. 하지만, 습식법은 아민흡수제를 이용하여 염의 형태로 포집된 이산화탄소를 열적 방법으로 통해 탈착시켜 고압의 이산화탄소 형태로 저장한다는 점에서 큰 차이를 보인다.

CA 기술을 이산화탄소 직접전환을 위해 통합시킨 하이브리드 시스템을 산업적으로 적용한 대표사례는 미국 Calera사와 Skyonic사의 경우에서 찾을 수 있다. 미국 Calera사에서 개발한 ABLE Process는 배가스 내 이산화탄소만을 흡수탑을 통해 분리시키고, 이를 CA 반응물인 Ca(OH)₂, Mg(OH)₂과 반응시켜 시멘트 재료인 CaCO₃ 및 MgCO₃으로 석출시키는 방식을 취하고 있으며, Fig. 10과 같이 구성된다. 이를 통해 1톤 시멘트 당 0.8-1.5 ton의 이산화탄소 저장효과를 달성할 수 있다[50]. 미국 Skyonic사는 시멘트공장에서 석탄산화를 통해 발생된 이산화탄소를 광물화할 수 있는 세계 최대 규모의 5 MW급 CA 시스템을 통합한 하이브리드시스템을 보유/운영 중에 있다[51].

국내에서는 2013년부터 동서발전의 지원 하에 한국전력 전력연구원과 단국대학교가 이산화탄소 직접전환을 위한 CA 기술통합 하이브리드 시스템을 최초 개발하고 있다. 단계반응기를 이용하여 배가스 중 약 14% 농도의 이산화탄소와 CA 반응기로부터 배출되는 NaOH 수용액을 교차흐름(Crossflow) 방식을 통해 반응시켜, pH 제어를 통해 중탄산나트륨(NaHCO₃)이나 탄산나트륨(Na₂CO₃)를 동시에 생산해 낼 수 있었다. 해당 하이브리드 시스템의 이산화탄소 전환율은 0.1 kW급 실험실 규모 반응기

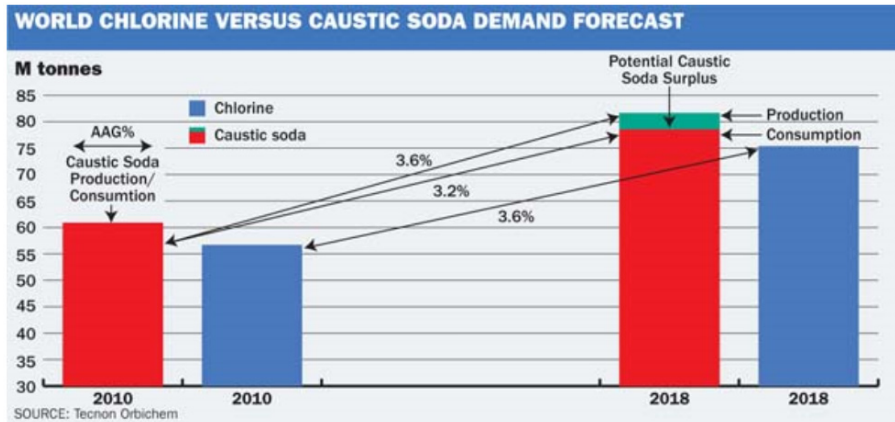


Fig. 11. 세계 염소가스 및 가성소다 시장예측.

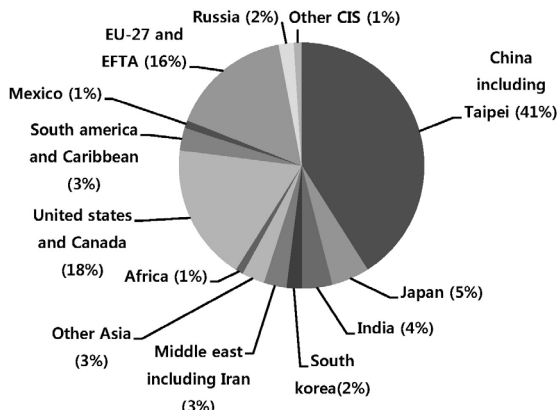


Fig. 12. 국가별 CA 반응화합물 생산규모분석.

기준으로 약 99%이었다. 또한 이산화탄소 저감효과만을 강조하는 미국의 Calera 및 Skyonic사의 시스템 개념과는 달리, CA 반응물인 염소가스, 수소가스 및 차염소산 나트륨, 고순도 염산 생산을 통한 경제성 모델을 세우고 시장성을 확보코자 하고 있다. 이를 위해 2016년부터는 국가연구개발사업을 통해 0.2 MW급 CA 시스템 통합 하이브리드 시스템 건설을 계획하고 있다.

6. 멤브레인법에 기반한 국내외 시장동향

Fig. 11은 ICS Chemical Business 보고서에 의거한 가성소다 및 염소가스 시장예측결과를 보여준다. 가성소다와 염소가스는 2010년 기준 각각 6.0천만 톤 및 5.6천만 톤 규모의 세계시장규모를 보여주고 있으며, 2018년까지 약 3.6%의 지속적인 성장률을 보이며, 8.1천만 톤 및 7.5천만 톤 규모로 성장할 것으로 예측된다.

현 시점에서는 가성소다와 염소가스 생산량과 소비량이 편차없이 균형을 이루는 반면, 2018년 무렵에는 유사한 양상이 예측되는 염소가스 시장과는 달리, 가성소다 시장은 생산량이 소비량을 0.3천만 톤 가량 초과할 것이라 판단되어 진다.

세계 최대 규모의 CA 생산량을 나타내는 국가는 중국으로, 기반산업 및 제조업의 급속한 성장으로 인해, 중국의 CA 산업은 유럽과 미국 규모를 초과하여 세계 최대 규모로 성장하였다(Fig. 12). 실례로서, 2012년 중국의 가성소다 생산량은 2.7천만 톤으로 전년대비 약 9.4%성장하였으며, 염소가스를 원료로 하는 Poly(vinyl chloride) (PVC) 시장은 1.3천만 톤으로 1.7% 증가를 보였다. 하지만, 설비과다로 인해 공장가동률은 오히려 전년도 대비 2.2% 감소하여 70% 이하로 감소되는 양상을 보이고 있다[52].

CA 기술을 기반으로 1차 생성물인 염소가스와 가성소다를 포함한 다양한 화합물을 제조하는 대표회사는 Dow, Axiall, Bayer MaterialScience, BASF SE, Altair Chimica SpA, Evonik, Solvin, Solvay, Ashai Glass 등이 있다. 또한 CA 시스템 생산은 독일의 Thyssenkrupp Uhde사와 Industrie De Nora SpA사의 합자회사(UHDENORA SpA)와 일본의 Ashai chemical사가 시장을 양분하고 있다. 양사의 CA 시스템은 현재 시스템 집적화기술을 채택한 모델과, ODC 기술이 추가된 개량모델로 구분되어 공급되고 있다[53].

국내 CA 시장은 한화케미칼과 LG화학이 주도하고 있으며, 양사의 CA 플랜트는 인천, 군산, 여수, 울산에 위치하여 전통적으로 가성소다 및 염소가스 생산을 목적으로 운전되고 있다. 하지만, CA 시스템에 대한 기반

기술부족, CA용 이온전도성 고분자전해질막 및 전극소재에 대한 핵심원천기술이 부재하여, 전량 수입에 의존하고 있다. 국내 최대 CA 기반의 화합물 생산업체인 한화의 경우 UHDENORA SpA사의 시스템을, LG화학은 Ashai Chemical사의 시스템을 채택/사용[32]하고 있지만, 시스템 운전기술을 제외한 부품소재기술에 대한 의존도가 매우 높은 양상을 보인다. 이는 고스란히 제조화합물 가격상승요인으로 작용하여, 제품의 가격대비효율 감소로 이어지고 있어, 부품소재에 대한 연구개발이 절실히 요구된다.

7. 결 론

CA 멤브레인법은 특정 양이온(예 : Na^+ 이온)을 선택적으로 투과시키는 이온전도성 고분자전해질막을 산화와 환원이 이루어지는 염수조와 담수조 사이에 위치하여, 각 용액의 혼입을 막음과 동시에 투과된 Na^+ 이온과 물의 해리반응에 의해 형성된 수산화이온의 화학결합을 통해 가성소다를 제조하고, 염수조에서 해리된 염소 음이온(Cl^-)이 산화되어 염소가스를 생산해내는 염수전해공정을 의미한다. 기존의 수은법이나 격막법에 비해 환경적인 유해성이 매우 낮으며, 상대적으로 낮은 에너지비용을 소모하는 장점을 갖는다. CA 멤브레인법을 구성하는 핵심소재부품으로는 이온전도성 고분자전해질막과 산화 및 환원용 전극소재 등이 있다. 각각의 대표소재로는 고내구성, 고이온전도성 PFSA 전해질막과 DSA 전극이 있으나, 각 소재별 단점으로 인해, 추가적인 개량이 필요하다.

CA 멤브레인법의 최신연구는 1) 높은 CA 반응에 대한 높은 전기화학적 특성을 보이면서, 2) 에너지비용을 최소화할 수 있는 방향으로 진행되고 있다. 이를 위해서는 시스템 최적화 및 핵심소재의 개량이 필수적이다. 대표적인 시스템 최적화 기술로는 CA 핵심부품간의 저항요소를 최소화하기 위한 zerogap이라 불리는 시스템 집적화기술을 들 수 있다. 본 총설에서 소개된 핵심소재 개량기술로는, 수소발생이 이루어져 분극에 의한 과전압이 부가되는 전형적인 환원극 대신 산소를 공급하여 환원전위를 낮추는 ODC 기술을 소개하였다. ODC 기술을 통해 수소발생전극을 채택한 CA 시스템 대비 최대 33%의 에너지절감효과를 달성할 수 있다. 최근에는 가성소다 및 염소가스를 생산하기 위한 전통

적인 CA공정기술을 넘어, 이중 시스템과의 접목되어 다양한 반응화합물을 생산해내는 하이브리드기술이 도입되어지고 있다. 그중 대표적인 기술로는 온실가스인 이산화탄소 저장기술 중 하나인 탄소광물화 기술을 들 수 있다. 이 기술은 CA 멤브레인법의 환원극 생성물인 가성소다와 배가스 중 이산화탄소를 직접 반응시켜, pH에 따라 다양한 형태의 카보네이트 화합물을 생산하는 개념의 이산화탄소 전환기술을 의미한다. CCS 기술 대비 높은 초기설치비용 및 이산화탄소 처리량의 한계로 인해, 대량의 이산화탄소 저장에는 기여하기 어려운 점이 있지만, 카보네이트 화합물 외에 고가의 화합물 생산이 동시에 이루어질 수 있다는 점에서 CCS 기술과 양립될 수 있다.

CA 멤브레인법의 산업적 중요성에도 불구하고, 국내 CA 멤브레인법에 대한 원천기술 및 연관기술 연구는 미비하다. 현재 국내 관련 업체들은 독일 및 일본으로부터 시스템 및 주요부품들을 전량 수입하고 있다. 이러한 수급구조는 필연적으로 국가 기술경쟁력 약화로 이어질 수밖에 없다. 따라서, 이러한 문제점을 타개하기 위해서는 CA 멤브레인법에 기반한 시스템기술 및 부품소재기술의 국산화가 선행되어야 한다. 또한 CA 멤브레인법을 위한 원료수급구조의 이해를 바탕으로 공정 운영의 안정성을 향상시키기 위한 노력 또한 필요할 것이다.

감 사

본 논문은 한국동서발전의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. P. W. Harben, "The industrial minerals handybook: a guide to markets, specifications, & prices", pp. 25-30, Metal Bulletin PLC (1999).
2. K. Greenwood and M. Pearce, "The removal of carbon dioxide from atmospheric air by scrubbing with caustic soda in packed towers", *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **31**, 201 (1953).
3. K. M. Porter and K. C. Varshney, "Interfacial areas and liquid-film mass transfer co-efficients of a 3 ft

- diameter bubble cap plate derived from absorption rates of CO₂ into water and caustic soda solution”, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **44**, 274 (1966).
4. S. Hazen, F. Hsu, D. Mueller, J. Crowley, and J. Heinecke, “Human neutrophils employ chlorine gas as an oxidant during phagocytosis”, *J. Clin. Invest.*, **98**, 1283 (1996).
 5. http://hcc.hanwha.com/business/bus_hwaseong.jsp.
 6. http://www.cmaiglobal.com/marketing/samples/cmr_summary.pdf.
 7. B. K. Lahl, U. Düselen, J. V. Gabel, and B. Stachel, “Distribution and balance of volatile halogenated hydrocarbons in the water and air of covered swimming pools using chlorine for water disinfection”, *Water Res.*, **15**, 803 (1981).
 8. S. Kelly and W. W. Sanderson, “The effect of chlorine in water on enteric viruses”, *Am. J. Public Health.*, **48**, 1323 (1958).
 9. J. R. Caldwell and J. W. Jackson, “High modulus polyester and polycarbonate compositions”, US Patent 3,625,877, January 1 (1968).
 10. A. Reinstaller, “Policy entrepreneurship in the co-evolution of institutions, preferences, and technology: comparing the diffusion of totally chlorine free pulp bleaching technologies in the US and Sweden”, *Res. Policy.*, **34**, 1366 (2005).
 11. D. S. Varma and A. J. Kondapalli, “A comparative study of the thermal behavior of PVC, a series of synthesized chlorinated polyethylenes and HDPE”, *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 1 (1999).
 12. C. S. Macedo, R. A. Frederique, R. T. André, P. A. Melquizedeque, B. Z. Luiz, F. R. Joel, and C. S. Paulo, “New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil trans-esterification”, *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**, 1291 (2006).
 13. J. Moorhouse, “Modern chlor-alkali technology”, pp. 45-90, John Wiley & Sons, New York, NY (2008).
 14. T. F. O'Brien, T. V. Bommaraju, and F. Hine, “Handbook of chlor-alkali technology: volume i: fundamentals”, pp. 18-27, Springer Science & Business Media (2007).
 15. http://www.eurochlor.org/media/10663/sustainable_development_progress_report_august_2007.pdf.
 16. http://www.eurochlor.org/media/9385/3-2-the_european_chlor-alkali_industry_-_an_electricity_intensive_sector_exposed_to_carbon_leakage.pdf.
 17. M. S. Landis, K. J. Gerald, A. W. Khalid, and I. S. Robert, “Divalent inorganic reactive gaseous mercury emissions from a mercury cell chlor-alkali plant and its impact on near-field atmospheric dry deposition”, *Atmos. Environ.*, **38**, 613 (2004).
 18. M. Lodenius and T. Esa, “Environmental mercury contamination around a chlor-alkali plant”, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **32**, 439 (1984).
 19. D. Bergner, “Membrane cells for chlor-alkali electrolysis”, *J. Appl. Electrochem.*, **12**, 631 (1982).
 20. M. Seko, “The ion-exchange membrane, chlor-alkali process”, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **15**, 286 (1976).
 21. M. Sugiyama, K. Saiki, A. Sakata, H. Aikawa, and N. Furuya, “Accelerated degradation testing of gas diffusion electrodes for the chlor-alkali process”, *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 929 (2003).
 22. http://www.sensorprod.com/news/white-papers/aca/wp_aca.pdf.
 23. S. E. Kang and C. H. Lee, “Perfluorinated sulfonic acid ionomer-PTFE pore-filling membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells”, *J. Membr.*, **25**, 171 (2015).
 24. A. Eisenberg and H. L. Yeager, “Perfluorinated ionomer membranes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **180**, 30 (1982).
 25. H. Y. Lee, H. Hwang, S. Park, S. Choi, and Y. G. Shul, “Nafion impregnated electrospun polyethersulfone membrane for PEMFC”, *J. Membr.*, **20**, 40 (2010).
 26. http://www.kosen21.org/work/03_information/0302_gtbReports/board_kosencollect_detailview.jsp?bid=761699.
 27. D. Kim and S. Y. Nam, “Research trend of organic/inorganic composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell”, *J. Membr.*, **22**, 155 (2012).

28. P. Hayfield, "Development of the noble metal/oxide coated titanium electrode", *Platinum Met. Rev.*, **42**, 46 (1998).
29. F. Hine, M. Yasuda, and T. Yoshida, "Studies on the oxide coated metal anodes for chlor alkali cells", *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 500 (1977).
30. G. Faita and F. Federico, "Electrolysis cell with gas diffusion electrode", US Patent 7,670,472, March 2 (2010).
31. S. Trasatti, "Electrocatalysis: understanding the success of DSA®", *Electrochim. Acta.*, **45**, 2377 (2000).
32. Y. Takasu, W. Sugimoto, Y. Nishiki, and S. Nakamatsu, "Structural analyses of RuO₂-TiO₂/Ti and IrO₂-RuO₂-TiO₂/Ti anodes used in industrial chlor-alkali membrane processes", *J. Appl. Electrochem.*, **40**, 1789 (2010).
33. Z. X. Zhang and J. H. Zhang, "Study on electrochemical performance of the titanium electrode coated with IrO₂ · Ti₂O₅", *J. Guangdong Non ferr. Met.*, **2**, 3 (2004).
34. S. Fiameni, I. Herraiz-Cardona, M. Musiani, V. Pérez-Herranz, L. Vázquez-Gómez, and E. Verlató, "The HER in alkaline media on Pt-modified three-dimensional Ni cathodes", *Int. J. Hydrogen Energy.*, **37**, 10507 (2012).
35. J. Jorne and J. F. Louvar, "Gas diverting electrodes in the chlor alkali membrane cell", *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 298 (1980).
36. A. Bulan, R. Weber, and M. Weis, "Process for producing transport-and storage-stable oxygen-consuming electrodes", US Patent 251,328, November 3 (2011).
37. C. W. Walton and R. E. White, "Utility of an empirical method of modeling combined zero gap/attached electrode membrane chlor alkali cells", *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 565 (1987).
38. L. Lipp, S. Gottesfeld, and J. Chlistunoff, "Peroxide formation in a zero-gap chlor-alkali cell with an oxygen-depolarized cathode", *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 1015 (2005).
39. D. Morris, "Energy analysis and cumulative energy consumption of complex chemical process", *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 459 (2009).
40. R. J. Gilliam, B. K. Boggs, V. Decker, M. A. Kostowskyj, S. Gorer, T. A. Albrecht, J. D. Way, D. W. Kirk, and A. J. Bard, "Low voltage electrochemical process for direct carbon dioxide sequestration", *J. Electrochem. Soc.*, **159**, 627 (2012).
41. I. Moussallem, J. Jörissen, U. Kunz, S. Pinnow, and T. Turek, "Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects", *J. Appl. Electrochem.*, **38**, 1177 (2008).
42. H. Burney, "Membrane chlor-alkali process", PP. 393-394, Springer, New York, NY (1993).
43. E. Joudaki, F. Farzami, V. Mahdavi, and S. J. Hashemi, "Performance evaluation of oxygen depolarized cathode with PtPd/C electrocatalyst layer in advanced chlor alkali cell", *Chem. Eng. Technol.*, **33**, 1525 (2010).
44. J. Petersen, J. Baurmeister, O. Uensal, F. Jordt, and J. Kiefer, "For polymer electrolyte membranes (PEM) fuel cell", US Patent 7,834,131, February 16 (2007).
45. M. Hosseini and P. Zardari, "Electrocatalytical study of carbon supported Pt, Ru and bimetallic Pt-Ru nanoparticles for oxygen reduction reaction in alkaline media", *Appl. Surf. Sci.*, **345**, 223 (2015).
46. http://www.mcilvainecompany.com/Decision_Tree/subscriber/Tree/DescriptionTextLinks/April%202012,%202009%20Hot%20Topic%20Hour/David%20St.%20Angelo%20-%20Skyonic%204-2.pdf
47. A. J. Hunt, E. H. Sin, R. Marriott, and J. H. Clark, "Generation, capture, and utilization of industrial carbon dioxide", *Chem. Sus. Chem.*, **3**, 306 (2010).
48. P. Luckow, M. A. Wise, J. J. Dooley, and S. H. Kim, "Large-scale utilization of biomass energy and carbon dioxide capture and storage in the transport and electricity sectors under stringent CO₂ concentration limit scenarios", *Int. J. Greenhouse Gas Control.*, **4**, 865 (2010).
49. R. E. Hester and R. M. Harrison, "Issues in envi-

- ronmental science and technology - carbon capture sequestration and storage”, pp. 100-125, RSC Publishing, Cambridge, UK (2010).
50. <http://www.prnewswire.com/news-releases/global-chlor-alkali-caustic-sodasodium-hydroxide-chlorine-soda-ashsodium-carbonate-market---industry-trends--forecasts-to-2019-300029819.html>.
51. N. Chavan, S. Pinnow, G. D. Polcyn, and T. Turek, “Non-isothermal model for an industrial chlor-alkali cell with oxygen-depolarized cathode”, *J. Appl. Electrochem.*, **1**, 1 (2015).
52. <http://www.chemlocus.co.kr/news/pdfView/1223>.
53. S. K. Sugiyama, M. A. Sakata, and A. H. Furuya. “Accelerated degradation testing of gas diffusion electrodes for the chlor-alkali process”, *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 929 (2003).