

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 15, No. 5, 1971
Printed in Republic of Korea

전착과산화납양극에 의한 황산염.
전해산화시의 전해온도의 영향

남 종 우 · 김 학 준
인하공과대학 화학공학과

(1971. 5. 18 접수)

Influence of Temperature on the Electrolytic Oxidation of Sulphate
Solutions by Electro-deposited Lead Peroxide Anode

Chong Woo Nam and Hak Joon Kim.

Department of Chemical Engineering, Inha Institute of Technology, Inchon, Korea

(Received May 18, 1971)

Abstract In the electrolytic preparation of persulphate from sulphate solution, the current efficiency decrease with temperature increase at the platinum anode. But in case of electrodeposited lead peroxide anode, the current efficiency increase with temperature of the solution. The reason seems to be that the ozone formation is faster in platinum anode than in lead peroxide as temperature increase.

서 론

과산화수소의 공업적인 제조는 주로 전해법^{1,2}에 의존하고 있으나, 이 경우 사용될 수 있는 실용적인 양극은 오직 백금뿐이라는 제한을 받고 있다. 즉 과산화수소 제조의 중간원료인 과황산염은 백금양극에 의하여 황산염을 전해산화 시킴으로써 얻을 수 있다. 따라서 본실험에서는 종래에 사용되어 온 백금양극 대용으로 전착과산화납양극을 황산염 전해산화에 응용하기 위하여 우선 전착과산화납전극에 의한 전해시, 전류효율에 미치는 전해온도의 영향에 관하여 검토코자 한다.

이미 보고되어 있는 바와 같이 염소산염 전해산화의 경우, 전착과산화납양극에 의하여 매우 좋은 효율로 반응이 진행됨이 보고되어 있으며 또한 판상과산화납전극에 의한 황산염 전해산화의 보고가 있으나, 백금에 비해 매우 낮은 전류

효율을 나타내고 있어, 백금대용의 양극으로서 거의 실용성이 없는 것으로 인정하고 있으며 백금에 비해 낮은 전류효율을 나타내는 것은 전극 자체의 큰비저항으로 인한 전극표면에서의 국부파열로 설명하고 있다. 단일 전극자체의 온도를 냉각시키여 전극표면온도를 저온으로 유지시켜 준다면, 염소산염전해의 경우와 같이 비교적 좋은 효율로 황산염 전해가 진행될 것을 예측할 수 있으며, 따라서 이와 같은 예측이 실증되면, 백금대용으로 전착과산화납을 황산염전해의 양극으로 사용할 수 있을 것이다.

실 험 방 법

시약 황산암모늄, 황산 및 기타시약은 시판일급품을 그대로 사용하였음.

양극 양극으로서 주로 전착과산화납을 사용하였으며, 비교기 위하여 백금도 같이 사용하였

Table 1. Electrodepositional conditions of lead peroxide

Run number of electrode	Electrolyte (g/l)	Anode current density (A/dm ²)	Current concentration (A/l)	Temperature (°C)	Duration of electrodeposition (hrs)
1	Pb(NO ₃) ₂ ; 350 Cu(NO ₃) ₂ ; 4 Al(NO ₃) ₃ ; 5	3.5-4.5	23-30	60	10
2	Pb(NO ₃) ₂ ; 350 Cu(NO ₃) ₂ ; 4 Al(NO ₃) ₃ ; 5	2.7-9.0	18-50	40-60	10
3	Pb(NO ₃) ₂ ; 350 Cu(NO ₃) ₂ ; 4	2.7-9.0	18-50	40-60	10
4	Pb(NO ₃) ₂ ; 350 Cu(NO ₃) ₂ ; 4 Gelatine; 0.1	2.7-9.0	18-50	40-60	10

다.

전착과산화납양극으로서 Table 1에 나타낸 바와 같은 상이한 전착조건에서 흑연소지에 전착제조된 네종류의 것을 사용하였으며 전극자체의 높은 전류밀도에서의 온도상승을 막으시키기 위하여, Fig. 1에 도시한 바와 같은 원통형의 흑연소지에 전착시킨 과산화납전극을 제조하여 사용하였다. 즉 전착과산화납전극에 냉각수를 순환시킬 수 있게끔 원통형의 흑연소지를 만들어 그 표면에 과산화납을 전착시키였다.

전해조 양극생성물인 과황산염의 음극에서의 환원을 방지하기 위하여 각막이 있는 H-type 전해조를 사용하였다.

전해액조성 백금양극을 사용한 경우 황산염으로서는 암모늄염이 유리함을 침작하여 본실험에서는 다음과 같은 조성의 전해액을 사용하였다. 즉 25°C에서 4 규정농도의 황산용액에 황산암모늄을 포화시킨 용액을 전해액으로 사용하였다.

전해액 및 전해가스 중의 오존분석 전해산화에 의하여 생성된 과황산암모늄은 황산제일철암모늄용액을 과잉량 가하고, 70~80°C의 증류수로 2배로 희석시킨 후, 과망간산カリ로 역적정하였다. 전해가스중의 오존정량은 요-드화칼륨수용액에 유리되는 요드를 통과시키어 오존에 의해서 유리되는 요-드를 적정하여 오존함량을 결정하

였다.

실험결과 및 고찰

전극비저항측정 황산염전해의 경우 양극전류밀도가 클수록 전류효율이 높아지는 것으로 알려지고 있으며, 백금양극의 경우에는 비저항이 작으므로 높은 전류밀도에서도 전극표면온도의 상승은 크지 않겠으나, 과산화납의 경우에는 일반적으로 비저항이 백금에 비해 상당히 클것이므로 높은 전류밀도에서는 전극표면온도가 상승되어 즉, 앞에서 이미 언급한 바와같이 국부과열로 인한 과황산염생성효율의 상승은 기대할수 없을 것이다. 그리하여 가능한한 비저항이 적은 전착과산화납전극이 유리할 것이므로 Table 2에 각종 과산화납전극 및 비교기 위하여 흑연 및 은의 비저항치를 나타내었다. 표준비저항값은 Croydon precision Instrument Ltd 제 P.3 type 포텐시메타를 사용하여 전압강하법에 의해 측정한값이며, 100°C에서 2시간 열처리하므로서 비저항이 적어지지만, 열처리하므로서 소지와 전착층간의 부착력 약화를 고려하여, 본실험에서는 열처리를 하지 않은 전착과산화납전극을 모든 경우 사용키로 하였다.

전류전위곡선 자작정전위전해장치에 의하여 부에서 정전위측으로 양극전위를 일정시간 설정

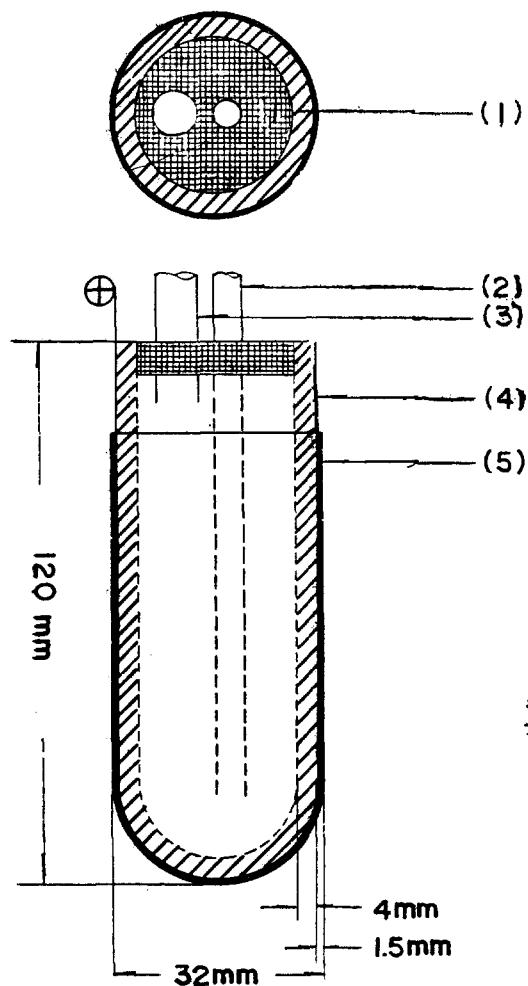


Fig. 1 Deposited lead peroxide anode
 (1); Covered with rubber stopper
 (2); Cooling pipe (Inlet)
 (3); " (Outlet)
 (4); Graphite basis electrode
 (5); Deposited lead peroxide

한후 전류를 읽어 전류전위곡선을 측정하였으며 이들 곡선으로부터 황산염전해에 적합한 전극제조 조건을 선정하기 위하여, 상이한 전착과산화납 전극제조 조건에 따른 전류전위곡선을 측정 검토하였고, 또한 불산첨가에 따른 전류전위곡선의 변화를 검토한 결과 다음과 같다.

1. 과산화납 전착조건에 따른 전류전위곡선.

Table 1에 표시한 바와 같은 전착조건에 의해 제조된 과산화납전극에 의한 전해액중에서의 전류

Table 2. Specific resistance of various electrode

Electrode	Specific resistance (mho/cm)
Deposited lead peroxide	7.45×10^{-3}
Deposited lead peroxide*	4.50×10^{-3}
Lead peroxide-Plate**	6.76×10^{-3}
Graphite-GH125	3.73×10^{-3}
Graphite***	1.10×10^{-4}
Silver	2.60×10^{-6}

*Heat treatment at 100°C

**Prepared by Sanghwa Chemical

***J. Electrochem. Soc. Japan, 11, 112(1943)

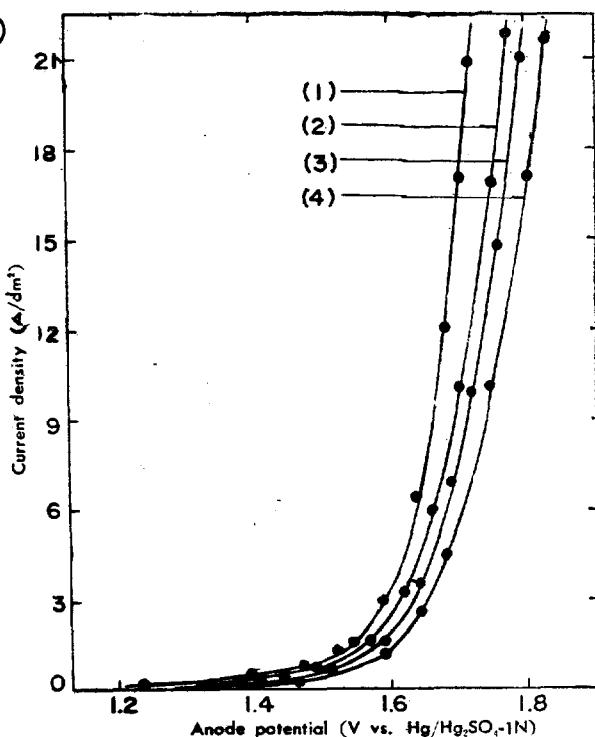


Fig. 2 Current density vs. anode potential curves differential
 Curve (1), (2), (3), (4); Run numbers of electrode in Table 1

전위곡선을 Fig. 2에 도시하였으며, 그림중 곡선(4)의 경우 즉 전극제조시 제라전이 첨가되었을 경우가 가장 정전위측에 있으므로 본전해실험용 양극으로서는 Table 1 중의 (4)와 같은 전극의 전착조건 하에서 과산화납전극을 제조하여

사용키로 하였다. 즉, 황산염에서부터 과황산염 생성 평형전위값이 2.01V의 비교적 높은 정전위값을 갖는 것을 참작하여, 곡선(4)의 경우에 해당하는 전극을 제조하여 본전해실험에 제조 사용하였다.

2. 불산의 영향 과산화납의 경우 수용액중에 불소이온을 첨가하므로서 산소과전압이 커지는 경향성이 보고되어 있으며, 황산염전해액중에 불산이온을 첨가한 경우와 비교키 위하여 백금의 경우의 전류전위곡선을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 이로부터 불산의 첨가량의 증가에 따라

염 생성효율이 높아질 것이라는 것을 추정할 수 있으나, 전해조의 부식도를 고려하여, 불산을 사용하더라도 소량 첨가하여야 할것이며 실제의 전해에서는 불화수소의 유독성을 고려하여야 할 것이므로 본연구에서는 불산첨가의 영향에 관해서는 검토하지 않았다.

전류효율에 미치는 전해온도의 영향 백금을 양극으로한 경우에는 전해온도의 하강과 더불어 전류효율이 상승되는 것으로 보여 되어 있으며⁴, 이는 전해생성물인 과황산염이 온도의 하강과 더불어 분해가 적어지기 때문이라고 설명하고 있다. Mizuguchi 등에 의하면 백금에 비해 과산화납의 경우가 동일한 온도하에서는 과황산염 생성효율이 극히 낮은 값을 나타내며, 이는 과산화납의 산소과전압이 백금에 비해 낮고 또한 비저항이 커 전극표면에서의 국부파열로 인한 생성물분해 때문이라고 설명하고 있다. 그러나 염소산염에서부터 과염소산염까지의 전해산화의 경우, 백금양극을 사용할때에는 과황산염의 경우와 똑같이 전해온도가 낮아질수록 전류효율이 커지지만, 과산화납의 경우에는 이와 반대로 온도가 높아질수록 전류효율이 증가하는 현상을 참작하여 동일한 전해조건하에서 백금과 전자과산화납을 양극으로 하여 전해한 결과를

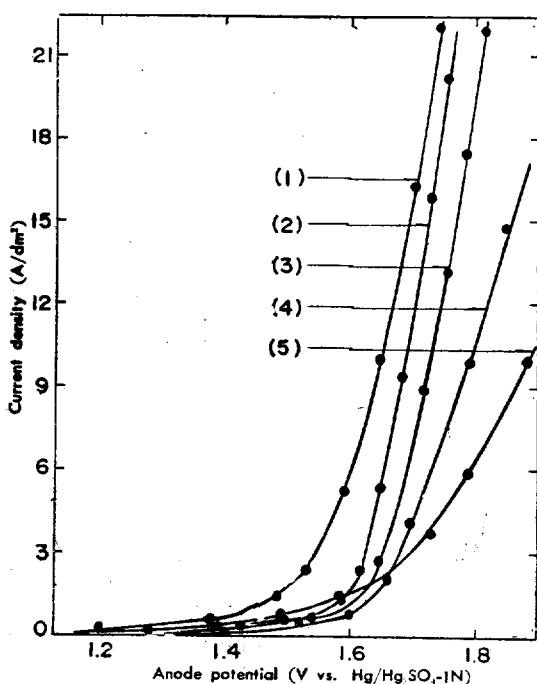


Fig. 3 Current density vs. anode potential curves at various electrode and different electrolyte
 Curve(1); In Sat- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /4N H_2SO_4 -1L at PbO_2 -Plate
 " (2); " / "
 " at PbO_2 -Deposited
 " (3); In 24g HF + Sat- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /4N H_2SO_4 -1L at "
 " (4); In 48g " " / "
 " at "
 " (5); In Sat- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /4N H_2SO_4 -1L at Pt

정전위 측으로 전위전류곡선이 이동되어 과황산

Table 3. Relation between current efficiency and electrolytic temperature at each of electrode

Electrolyte;	644 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /4N- H_2SO_4 1L
Anode current density;	77A/dm ²
Current concentration;	400A/L
Duration of electrolysis;	2hrs
Electrolysis temperature (°C)	
Electrode	10 20 30 40 50 60
Lead peroxide	3.5 4.3 5.9 7.8 10.3 13.0
Platinum	— 54.2 48.2 43.6 28.2 8.9

Table 3에 나타내었다.

즉, 백금양극의 경우에는 종래의 보고와 같이

전해액의 온도상승과 함께 전류효율의 격심한 감소현상이 나타나나, 전착과산화납의 경우에는 이와는 반대로 전해온도의 상승과 더불어 과황산염생성효율이 커지는 경향성이 있다.

이는 앞에서 언급한 바와 같이 전해온도의 상승에 따라 과황산염의 분해로 인한 전류효율의 저하현상이 있어야 함에도 불구하고, 전착과산화납의 경우에는 이와는 반대의 결과가 얻어지 다음과 같은 실험을 행하였다.

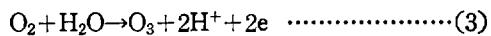
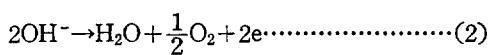
즉, 과황산염의 분해로 인하여 전류효율이 저하되는가를 재검토기 위하여, 과황산염의 온도 및 시간에 따른 분해량을 측정하여 Table 4에 나타내었으며, 이로부터 온도상승과 더불어 과황

Table 4. Decomposition percentage of ammonium persulphate in aqueous solution

Temperature (°C)	Decomp. time (hrs)				
	1	2	3	4	10
35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
40	0.29	2.65	4.40	5.85	—
45	5.88	7.65	10.29	12.94	—
50	7.65	14.71	21.18	26.47	—

Initial concentration of ammonium persulphate; 34 gr/l

산염의 분해량의 증가가 명확하다. 따라서 온도 상승과 더불어 전류효율이 저하하여야 함에도 불구하고, 전착과산화납 양극의 경우 전해온도가 상승함에 따라 전류효율이 상승하는 것은 과황산염분해 이외의 또 다른 요인인 있으리라는 것을 예상할 수 있다. 즉, 양극반응으로서 과황산염 생성반응이외에 각종 부반응속도의 크기가 백금의 경우와 상이하기 때문이라고 추정된다. 즉, 황산염 수용액중에서 일어날수 있는 양극반응중 다음과 같은 세반응이 경쟁반응이라고 생각할수 있으며, 전해온도가 상승함으로서 전착과산화납



의 경우보다 백금양극의 경우가 반응(1)보다 반응(2)와 (3)이 더욱 우세하여지기 때문이라고 추정할수 있다. 그리하여 동일통전량에 대한 전해온도에 따르는 오존발생량을 측정하여 Table 5에 표시하였으며, 이로부터 명확히 백금양극의

Table 5. Amount of ozone in electrolytic producing gas

Electrode	Current amount; 4 A. hr		Anode current density; 62 A/dm ²	
	Lead peroxide	Platinum		
Electrolytic temperature (°C)	10	40	10	40
Ozone (cc)	14.30	7.80	1.96	2.74

경우가 전해온도의 상승에 따라 오존발생량이 증가하는 것으로부터, 앞에서 추정한 이론의 타당성을 증명하여 주는 것이다.

결 론

황산염으로부터 과황산염 전해산화에 있어 백금양극을 사용할 경우에는, 종래의 보고와 같이 전해온도가 상승함에 따라 전류효율이 격심하게 저하되지마는, 전착과산화납을 백금대신 양극으로 사용할 경우에는 백금양극의 경우와 상반된 결과가 나타난다.

즉, 백금양극의 경우와는 반대로 전착과산화납양극의 경우에는 전해온도가 높아질수록 과황산염 생성반응에 비해 오존발생반응속도가 저하되어 전류효율이 상승되는 것으로 추정된다. 끝으로 본연구는 인하공과대학부속 인하산업과학연구소 연구비에 의하여 이루어졌기에 이에 사의를 표함.

인 용 문 헌

- N. A. Izgaryshev, A. A. Petrova, *Zhur. Fiz. Khim.*, 24, 881 (1950).
- Walter, C. Schumb, *Hydrogen Peroxide (American Chemical Soc.* 1955), p. 122.

3. S. Mizuguchi, *J. Electrochem. Soc. Japan*, **17**,
260 (1949).
 4. C. L. Mantell, *Ind. Electrochmistry*(McGraw Hill,
1950), p. 111.
 5. C. W. Nam, T. Sekine, *J. Electrochem. Soc. Ja-
pan*, **37**, 258 (1969).

DAECHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 15, Number 5, 1971
Printed in Republic of Korea

니트로벤젠溶液 및 1, 2, 4-트리클로로벤젠 溶液內에서의 브롬화갈륨과 *n*-브롬화부틸과의 相互作用

權 五 千 · 金 洋 吉

漢陽大學校 化學科

(1971. 6. 2 접수)

The Interaction of Gallium Bromide with *n*-Butyl Bromide in Nitrobenzene and in 1, 2, 4-Trichlorobenzene.

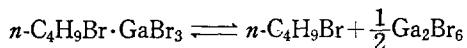
Oh Cheun Kwun and Yang Kil Kim

Department of Chemistry, Hanyang University

(Received June 2, 1971)

Abstract The solubilities of *n*-butyl bromide in nitrobenzene and in 1, 2, 4-trichlorobenzene have been measured at 19°, 25° and 40°C in the presence and absence of gallium bromide. When gallium bromide does not exist in the system, the solubility of *n*-butyl bromide in nitrobenzene is greater than in 1, 2, 4-trichlorobenzene, indicating a stronger interaction of *n*-butyl bromide with nitrobenzene than with 1, 2, 4-trichlorobenzene. In the presence of gallium bromide, complex of *n*-butyl bromide with gallium bromide, 1:1 complex, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$, is formed in the solution.

The instability constant *K* of the complex was evaluated.



The changes of enthalpy, free energy and entropy for the dissociation of the complex were also calculated.

要 約 니트로벤젠 및 1, 2, 4-트리클로로벤젠에서의 *n*-브롬화부틸의 溶解度를 19°, 25°, 40°C에서 브롬화갈륨이 있을때와 없을때에 각각 測定하여 보았다. 브롬화갈륨이 存在하지 않을때에 니트로벤젠에서의 *n*-브롬화부틸의 溶解度가 1, 2, 4-트리클로로벤젠에서 보다 더 큰점은 *n*-브롬화부틸과 니트로벤젠과의 相互作用이 1, 2, 4-트리클로로벤젠 보다 더 강하다는 것을 나타낸다.

브롬화갈륨이 存在할 때에는 溶液內에서 *n*-브롬화부틸과 브롬화갈륨의 1:1 complex, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ 가 형성된다. 이 complex의 instability constant *K*를 計算하였다.

