



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0107394
 (43) 공개일자 2011년09월30일

- (51) Int. Cl.
B01D 61/52 (2006.01) *B01D 65/02* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7019531
- (22) 출원일자(국제출원일자) 2010년01월15일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2011년08월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/000094
- (87) 국제공개번호 WO 2010/085320
 국제공개일자 2010년07월29일
- (30) 우선권주장
 61/205,754 2009년01월23일 미국(US)

- (71) 출원인
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
- (72) 발명자
 조우 지안칭
 독일 21614 북스테후데 켈러쿨레 25
- (74) 대리인
 제일특허법인

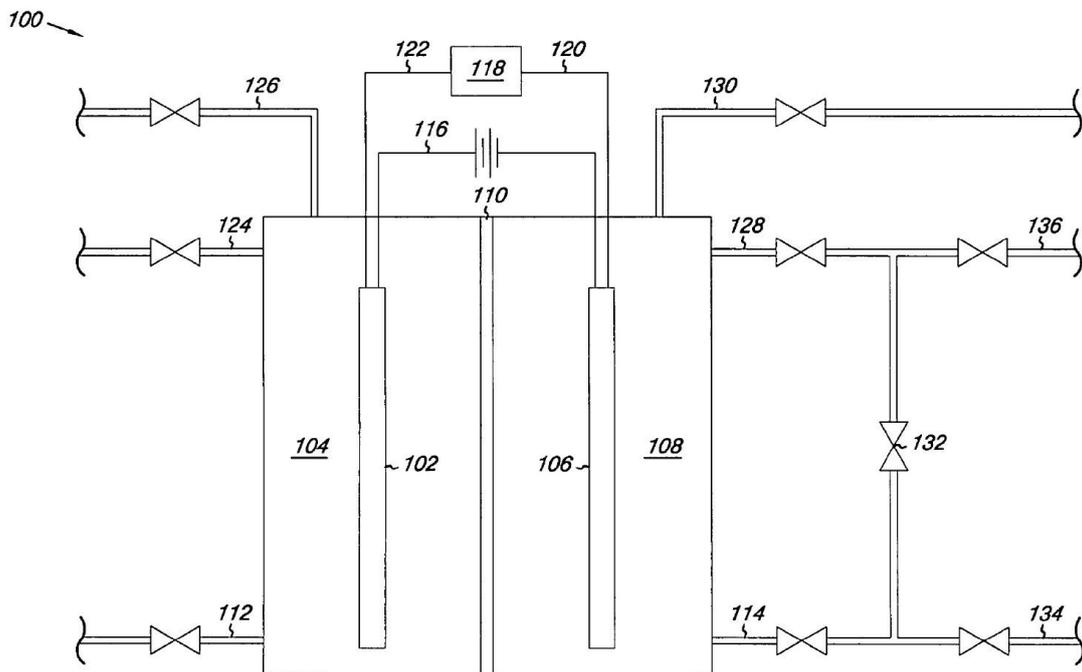
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 막 재생

(57) 요약

본 발명은 막 재생 방법에 관한 것이다. 막은 셀의 애노드액 및 캐소드액을 유기산을 갖는 용액으로 대체함으로써 재생될 수 있다. 상기 셀은 애노드, 캐소드 및 금속으로 오염된 막을 포함할 수 있다. 상기 금속과 상기 용액 중의 유기산의 킬레이트가 형성될 수 있고, 상기 셀의 애노드와 캐소드 사이에 전류를 제공하여 상기 킬레이트를 형성하는 동안 상기 셀을 부식으로부터 보호할 수 있다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

애노드, 캐소드 및 금속으로 오염된 막을 포함하는 셀의 애노드액 및 캐소드액을 유기산을 갖는 용액으로 대체하는 단계;

상기 금속과 상기 용액 중의 유기산의 킬레이트를 형성하는 단계;

상기 셀의 애노드와 캐소드 사이에 전류를 제공하여 상기 킬레이트를 형성하는 동안 상기 셀을 부식으로부터 보호하는 단계

를 포함하는, 막 재생 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기산이 옥살산, 시트르산, 아세트산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 막 재생 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 용액이, 알칼리, 알칼리 토금속 수산화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 강 염기를 포함하는, 막 재생 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 강 염기가 수산화 나트륨인, 막 재생 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용액이 약 2 내지 약 7의 pH를 갖는, 막 재생 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용액이 약 0.5 시간 내지 약 48 시간 동안 셀 내에 체류하는, 막 재생 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀 내의 용액을 약 0°C 내지 약 90°C의 온도로 유지시키는 것을 포함하는, 막 재생 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 막 재생 방법에 의해 수득가능한 재생된 막.

청구항 9

셀의 애노드, 캐소드 및 막을, 상기 막을 오염시키는 금속과 킬레이트를 형성할 수 있는 용질을 갖는 용액과 접촉시키는 단계; 및

상기 애노드와 캐소드 사이에 셀 전압을 제공하여, 상기 용질이 막을 오염시키는 금속과 킬레이트를 형성하는 동안, 부식으로부터 상기 셀의 캐소드를 보호하는 단계

를 포함하는, 셀의 캐소드를 부식으로부터 보호하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 셀 전압을 제공하는 단계가, 약 1.6V 내지 약 2.0V의 셀 전압을 상기 애노드와 캐소드 사이에 제공하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 셀 전압을 제공하는 단계가, 직류를 상기 애노드와 캐소드 사이에 제공하여 셀 전압을 성취하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 12

제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용질이, 옥살산, 시트르산, 아세트산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기산을 포함하는, 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 용질이, 알칼리, 알칼리 토금속 수산화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 강 염기를 포함하는, 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 강 염기가 수산화 나트륨인, 방법.

청구항 15

제 9 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용액이 약 2 내지 약 7의 pH를 갖는, 방법.

청구항 16

제 9 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀의 애노드, 캐소드 및 막과 상기 용액을 접촉시키는 단계가 약 0.5 시간 내지 약 48 시간 동안 수행되는, 방법.

청구항 17

제 9 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셀 내의 용액을 약 0℃ 내지 약 90℃의 온도로 유지시키는 것을 포함하는, 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 막 재생 방법 및 상기 막 재생 방법에 의해 재생된 막, 특히 전기화학 공정에서 사용되는 막을 재생하는 막 재생 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 클로르(chlor)-알칼리 산업은 염수로부터 염소, 수소 및 가성 소다의 제조를 위해 3가지 공정, 즉 수은 셀 공정, 다이어프램 셀 공정 및 막 셀 공정을 사용해 왔다. 수은 셀 공정 및 다이어프램 셀 공정은 모두 수은 및 석면을 포함할 수 있는 유해 폐기물을 생성할 수 있으므로, 종종 비선호적이다.
- [0003] 막 셀 공정은, 나트륨 이온이 캐소드 구획으로 통과될 수 있게 하는 막을 사용하며, 상기 막에서 하이드록실 이온과의 반응은 가성 소다를 형성할 수 있다. 셀에서 사용되는 막의 성능은 시간 경과에 따라 저하될 것이고, 가능하게는 셀 전압의 증가, 가성 전류 효율의 감소 및 전력 소모 증가를 포함할 수 있는 바람직하지 못한 효과를 초래할 것이다.
- [0004] 막의 교체는 종종 비용을 초래하며 노동 집약적인 공정으로서, 이는 막 셀에 상당한 다운-타임(down-time)을 필요로 하고, 상당한 생산 손실을 초래할 수 있다. 이와 같이, 셀 막을 대체함과 동시에 제조 비용 감소, 성능 개선, 생산 속도 증가 또는 막 작동 수명의 연장을 제공하는 대안에 필요성이 클로르-알칼리 산업에서 존재한다.

발명의 내용

- [0005] 본원은 막 재생 방법의 실시양태를 제공한다. 본원의 실시양태는 본원에 기재된 방법들 중 하나 이상에 의해 수득가능한 재생된 막을 제공할 수 있다.
- [0006] 본 발명의 실시양태에 따르면, 막 재생 방법은, 셀의 애노드와 캐소드 사이에 인가된 전류에 의해 막을 가진 셀에서의 캐소드를 보호하는 단계; 상기 캐소드를 보호하면서 상기 막 상에 침착된 금속 이온을 유기산을 갖는 용액으로 킬레이트화하는 단계; 및 상기 셀로부터 킬레이트화된 금속 이온을 제거하는 단계를 포함한다.
- [0007] 본 발명의 실시양태에 따르면, 재생된 막은 상기 막 재생 방법에 의해 수득될 수 있다.
- [0008] 본 발명의 실시양태는 또한, 애노드, 캐소드 및 금속으로 오염된 막을 포함하는 셀의 애노드액 및 캐소드액을 유기산을 갖는 용액으로 대체하는 단계; 상기 금속과 상기 용액 중의 유기산의 킬레이트를 형성하는 단계; 및 상기 셀의 애노드와 캐소드 사이에 전류를 제공하여 상기 킬레이트를 형성하는 동안 상기 셀을 부식으로부터 보호하는 단계를 포함하는, 막 재생 방법을 포함할 수 있다.
- [0009] 본 발명의 실시양태에 따르면, 상기 용액은 강 염기를 포함할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 강 염기는 알칼리, 알칼리 토금속 수산화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 실시양태에 따르면, 상기 유기산은 옥살산, 시트르산, 아세트산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본 발명의 실시양태에 따르면, 상기 용액은 약 2 내지 약 7의 pH를 가질 수 있다.
- [0010] 본 발명의 실시양태에 따르면, 상기 용액은, 약 0.5 시간 내지 약 48 시간 동안 셀 내에 체류하도록 애노드액 및 캐소드액을 대체할 수 있다. 본 발명의 실시양태에 따르면, 상기 용액은 약 0°C 내지 약 90°C의 온도로 유지될 수 있다. 본 발명의 실시양태에 따르면, 상기 용액은 약 20°C 내지 약 70°C의 온도로 유지될 수 있다.
- [0011] 본 발명의 실시양태에 따르면, 셀의 캐소드를 부식으로부터 보호하는 방법은 셀의 애노드, 캐소드 및 막을, 상기 막을 오염시키는 금속과 킬레이트를 형성할 수 있는 용질을 갖는 용액과 접촉시키는 단계; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 셀 전압을 제공하여, 상기 용질이 막을 오염시키는 금속과 킬레이트를 형성하는 동안, 부식으로부터 상기 셀의 캐소드를 보호하는 단계를 포함한다.
- [0012] 전술된 본 발명의 요약은 본 발명의 개시된 개별적 실시양태 또는 모든 실시를 기재하는 것으로 의도되지 않는다. 후술되는 기재는 예시적 실시양태를 보다 구체적으로 예시한다. 본원의 몇몇 곳에서, 다양한 조합으로 사용될 수 있는 예들의 리스트를 통해 안내(guidance)가 제공된다. 각 예에서, 인용된 리스트는 단지 대표적 그룹으로서의 역할을 수행하며, 독점적 리스트로서 해석되어서는 안된다.
- [0013] 본원에 사용된, 단수형 관사, "하나 이상" 및 "하나 또는 그 이상"은 상호교환적으로 사용된다. 용어 "비롯하는" 및 "포함하는" 및 이들의 변형태는 이런 용어가 명세서 및 특허청구범위에 기재된 부분에서 한정적 의미를 갖지 않는다. 따라서, 예컨대 유기산을 포함하는 용액은 하나 이상의 유기산을 포함하는 용액을 의미하는 것으

로 해석될 수 있다.

[0014] 용어 "및/또는"은 하나, 하나 이상 또는 열거된 모든 요소를 의미한다.

[0015] 또한 본원에서, 한계점을 갖는 수치 범위의 인용은 그 범위 내에 포함된 모든 수치를 포함한다(예: 약 1 내지 약 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5 등을 포함한다).

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따라 재생될 수 있는 막을 포함하는 셀의 실시양태를 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 전기분해는, 작동 전류를 전해질에 통과시키고, 이어서 양으로 하전된 이온 및 음으로 하전된 이온이 음극 및 양극으로 이동하는 것을 포함하는 전기화학적 공정이다. 전기분해 동안, 하나 이상의 상이한 화학물질 및/또는 상이한 화합물의 생성을 초래하는, 전해질에서의 화합물의 분해가 존재할 수 있다. 이런 전기분해 공정의 하나의 예는 염수의 염소 및 수산화 나트륨으로의 전기분해이다.

[0018] 도 1은 전기분해에 사용될 수 있는 셀(100)의 실시양태를 예시한다. 상기 셀은 특히 막 셀 또는 전기화학적 반응기로서 불릴 수도 있다. 셀(100)은 애노드액 구획(104) 내에 위치한 애노드(102) 및 캐소드액 구획(108) 내에 위치한 캐소드(106)를 포함할 수 있다. 전기분해에 유용하도록, 전극인 애노드(102) 및 캐소드(106)는 전기 전도성이어야 한다. 애노드(102)는 양 전극이고, 캐소드(106)는 음 전극이다.

[0019] 전해질은 전기 전도체로서 거동하는 물질이다. 전해질은 용액중의 이온으로 이루어질 수 있으며 때로는 이온 용액으로도 지칭되나, 용융된 전해질 및 고체 전해질 또한 공지되어 있다. 작동 전류가 셀(100)의 애노드(102) 및 캐소드(106) 사이에 인가되면, 애노드액(anolyte)(애노드액 구획(104)내의 전해질) 및 캐소드액(catholyte)(캐소드액 구획(108)내의 전해질)은 작동 전류를 전도하여, 캐소드(106)에서 화학반응이 일어나 캐소드(106)로부터의 전자를 소비하고 캐소드 반응 생성물을 생성하도록 하며, 애노드(102)에서는 다른 반응이 일어나 애노드(102)에 의해 취해질 전자를 생성하고 애노드 반응 생성물을 생성하게 한다. 전기분해 중에, 양으로 하전된 이온(양이온으로 불리움)은 캐소드(106)을 향해 이동하고, 음으로 하전된 이온(음이온으로 불리움)은 애노드(102)를 향해 이동한다.

[0020] 도 1에 예시한 바와 같이, 막(110)이 셀(100)의 애노드액 구획(104) 및 캐소드액 구획(108)을 분리할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 상기 막(110)은 이온 투과성이고 선택적이어서, 특정 전기 전하를 가진 이온들을 상기 막에 통과하게 할 수 있다. 양이온 교환막은 양이온을 통과시키고, 음이온 교환막은 음이온을 통과시킨다.

[0021] 막(110)에 대한 고려사항은 하기를 포함할 수 있다: 상대 이온에 대해서는 투과성이고 공이온(co-ion)에 대해서는 불투과성일 수 있도록 하는 이온 선택성; 상대 이온에 대한 투과성이 가능한 한 높도록 하는 낮은 전기저항성; 손상에 대해 내성이 있고 묽은 이온 용액에서 농축된 이온 용액으로 전이시 낮은 팽윤도를 갖도록 하는 기계적 및 치수 안정성; 및 다양한 pH 값에 걸쳐 산화제의 존재하에 안정할 수 있도록 하는 화학적 안정성. 다양한 실시양태에서, 막(110)은, 막(110)의 중합체 매트릭스에 고정된 음-하전된 기를 가진 양이온 교환막일 수 있다. 이 실시양태에서, 상기 막의 예로는, 아사히 카제이 F4401 막(일본 도쿄 소재의 아사히 카제이 케미칼스 코포레이션에서 구입가능), 나피온(등록상표)900 시리즈 막(미국 노스캐롤라이나 파에트빌 소재의 듀폰, 나피온 글로벌 커스톰머 서비스에서 구입가능), 및 아사히 클래스 F8000 시리즈 막(일본 도쿄 소재의 아사히 클래스 코포레이션에서 구입가능)이 있으나, 이에 국한되지 않는다. 전기분해 공정에 사용되는 이온 교환막을 포함하는(이에 국한되지 않음) 다른 막 또한 본 개시내용의 범주 내에 드는 것으로 간주될 수 있다.

[0022] 다양한 실시양태에서, 막(110)은 셀(100)의 애노드액 구획(104)과 캐소드액 구획(108)을 분리하며, 추가로 애노드 반응 생성물과 캐소드 반응생성물을 분리할 수 있다. 몇몇 실시양태에서 막(110)은, 양이온, 예컨대 나트륨 이온, 물 및 다른 비-하전 종(species)은 애노드액 구획(104)에서 캐소드액 구획(108)로 통과하게 하면서 음이온, 예컨대 클로라이드 및 수산화물의 통과를 저지할 수 있다. 막(110)을 통한 이온의 이동은 전기적 접촉부(116)을 통해 애노드(102)와 캐소드(106) 사이에 인가된 작동 전류에 의해 작동될 수 있다.

[0023] 전기화학 공정을 위한 셀(100)에서의 막(110)의 성능은 시간 경과에 따라 저하될 수 있다. 막 성능 저하의 하나의 원인은 막(110)의 오염(fouling)에 기인될 수 있다. 오염된 막은, 물질이 축적, 침전 및/또는 침착된 막일 수 있다. 다양한 실시양태에 있어서, 상기 물질은 금속일 수 있다. 다양한 실시양태에 있어서, 상기 금속

은 금속 이온, 예컨대, 칼슘, 마그네슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄 또는 이들의 조합을 포함하며, 이에 국한되지 않는다. 상기 물질은 막의 성능을 변화시킬 수 있으며, 전기화학 공정에 대한 오염물로서 간주될 수 있다. 전기화학 공정에 대한 오염물은, 셀(100)의 제작에 사용된 물질, 셀(100)의 구성성분, 및 셀(100)로의 유입물(influent)을 포함하는(이에 국한되지 않음) 다양한 공급원으로부터 발생할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 셀(100)로의 유입물은, 애노드액 구획 유입물(112) 및 캐소드액 구획 유입물(114)을 포함할 수 있으며, 이들 둘다 셀(100)로의 유입물을 제공할 수 있다.

[0024] 다양한 실시양태에서, 셀(100)은 캐소드(106)를 보호하기 위한 캐소드 보호 정류기(118)를 포함할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 캐소드(106)를 보호하기 위해, 캐소드 보호 정류기(118)는 애노드(102) 및 캐소드(106) 간에 전류를 제공할 수 있다. 캐소드 보호 정류기(118)에 의해 제공되는 바와 같이 캐소드(106)를 보호하는 것은, 막(110)이 본원 발명의 실시양태에 따라 재생되는 경우, 셀(100)의 캐소드(106)과 같은 금속 표면의 부식을 감소 및/또는 방지할 수 있다.

[0025] 본 발명의 실시양태에 따르면 막 재생 공정은, 셀(100)의 캐소드(106)를 애노드(102)와 캐소드(106) 사이에 인가된 전류로 보호하는 것을 포함할 수 있다. 애노드(102)는 보호할 금속 표면, 예컨대 캐소드(106)에 전기적으로 접속되어, 애노드(102)와 캐소드(106)간 전류가 인가되면, 보호할 금속 표면의 모든 영역이 금속환원성으로 되어 부식을 최소화하거나 방지할 수 있게 된다. 다양한 실시양태에서, 전기적 접속부(120) 및 전기적 접속부(122)는 애노드(102)와 캐소드(106)를 캐소드 보호 정류기(118)를 통해 전기적으로 접속시킨다. 캐소드 보호 정류기(118)는, 애노드(102)와 캐소드(106) 사이에 인가된 전류가 직류이도록 할 수 있다. 전기적 접속부(120) 및 전기적 접속부(122)를 통해 셀(100)의 애노드(102)와 캐소드(106) 사이에 인가되는 전류는 인가시 애노드(102)와 캐소드(106) 사이의 셀 전압을 달성할 수 있다. 주지하듯이, 셀 전압은 다양한 전기화학 공정에 대해 다양한 값을 가질 수 있다. 예를 들어, 셀(100)의 애노드(102)와 캐소드(106) 사이에 약 1.6 내지 약 2.0 V의 셀 전압이 제공될 수 있다. 몇몇 실시양태에서는, 캐소드(106)를 보호하기 위해 셀(100)의 애노드(102)와 캐소드(106) 사이에 인가되는 전류는, 전기적 접속부(116)을 통해 애노드(102)와 캐소드(106) 사이에 인가되는 작동 전류가 중단되는 경우에 인가될 수 있다.

[0026] 막 재생 공정의 실시양태는, 막(110) 상에 침착된 금속 이온을 유기산을 가진 용액으로 킬레이트화하면서 캐소드(106)를 보호하는 것을 포함할 수 있다. 당 분야의 숙련가들이 주지하고 있듯이, 킬레이트는, 킬레이트제의 둘 이상의 원자와 금속 이온이 결합된 착물이다. 몇몇 유기산, 예를 들어 옥살산, 시트르산, 아세트산 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된 유기산이 킬레이트화 성능을 가지며, 킬레이트제로 간주될 수 있다. 금속 이온을 킬레이트화하는 것 또는 킬레이트 형성은, 유기산과 같은 킬레이트제를 포함하는 용액이 본원에 개시된 금속 이온과 접촉되는 경우에 일어난다.

[0027] 막의 블리스터링(blistering)은 막(110)에 대한 기계적 손상의 한 유형으로서, 이는 셀(100) 성능을 감소시키거나 심지어는 셀(100)에 다시 막을 형성할 것을 필요로 할 수 있다. 막의 블리스터링은 과도한 산성화에 의해 야기될 수 있다. 과도한 산성화는, 막(110)이 산과 상기 특정의 막(110)의 블리스터링 농도(전기화학 공정 중에 막(110)을 통한 나트륨 이온의 이동에 대해 저항을 나타내게 되어 막 재생 공정이 후속적으로 수행되게 하는 농도)보다 크거나 그와 동등한 농도를 갖는 산과 접촉시에 일어날 수 있다.

[0028] 용액이 셀(100)의 막(110) 및 캐소드(106)와 접촉시 셀(100)의 막(110)의 블리스터링 가능성 및/또는 캐소드(106)의 손상 가능성을 감소시키기 위해, 상기 용액은 물, 예컨대 탈이온수로 사전결정된 농도로 희석된 유기산을 포함할 수 있다. 예컨대, 옥살산은 탈이온수로 약 0.05 내지 약 0.22의 몰농도로 희석될 수 있다. 본원에 기술된 상기 막 재생 공정에 사용되는 용액내의 유기산은 약산으로 지칭될 수 있다. 약산은, 당분야의 숙련가들에 의해 이해되는 바와 같이, 수용액중에서 완전히 해리되지 않는 산이다. 따라서, 상기 용액내의 약산 및 그의 공액 염기는 본 발명의 실시양태를 위한 완충 용액을 제공할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 상기 유기산과 탈이온수의 완충 용액에 강염기를 가하여 생성 용액이 약 2 내지 약 7의 pH를 가져서 본 발명의 용액을 제공하도록 할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 상기 강염기는, 알칼리, 알칼리토 금속 수산화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 상기 강염기는 수산화 나트륨일 수 있으며, 옥살산과 탈이온수의 0.2몰 용액에 가해져 약 5의 pH를 가진 용액을 형성할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 수산화 나트륨은, 용액 총 중량을 기준으로 약 32중량%의 수산화 나트륨을 함유하는 용액으로서 첨가될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 상기 막 재생 공정을 수행하는데 사용되는 용액은, 막(110)을 오염시키는 금속을 킬레이트화할 수 있으면서도 또한 막 재생 공정 후 셀(100)에서 전기화학 공정이 재설정될 때 막(110)이 과도하게 산성화되고/되거나 블리스터링되지 않도록 한다. 다양한 실시양태에서, 셀(100)의 캐소드(106)는, 애노드(102), 캐소드(106) 및 막(110)이, 막(110)을 오염시키는 금속과 킬레이트를 형성할 수 있는 용질을 가진 용액과 접촉

시에 및 막(110)을 오염시키는 금속과 상기 용질이 킬레이트를 형성하는 동안 애노드(102)와 캐소드(106) 사이에 셀 전압이 제공될 때에, 부식을 방지할 수 있다.

- [0029] 본 발명의 실시양태에 따르면, 상기 막 재생 공정은, 셀(100)이 애노드(102), 캐소드(106) 및 금속 오염된 막(110)을 포함할 때, 셀(100)의 애노드액 및 캐소드액을, 본원에 제시한 바와 같은 유기산을 가진 용액으로 대체시키는 것을 포함한다. 본원에 언급된 바와 같이, 상기 애노드액 및 캐소드액은 각각 셀(100)의 애노드액 구획(104) 및 캐소드액 구획(108)에 위치될 수 있으며, 이때 상기 애노드액 구획(104) 및 캐소드액 구획(108)은 막(110)에 의해 분리되며, 상기 막(110)은 본원에 언급된 바와 같이 금속과 같은 오염물로 오염된 것일 수 있다.
- [0030] 셀(100)의 애노드액 및 캐소드액을, 본원에 제시한 바와 같은 유기산을 가진 용액으로 대체시키는 것은, 셀(100)에서 용액과 금속에 인접하게 제공되어 킬레이트가 형성되도록 할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기산을 함유하는 상기 용액은 애노드액 및 캐소드액을 대체하여 오염된 막(110)과 접촉하여 금속과 유기산으로 이루어진 킬레이트가 형성되게 할 수 있다. 주지하듯이, 애노드액 및 캐소드액을 대체하는 상기 용액은 또한, 애노드액 구획(104), 애노드(102), 캐소드액 구획(108) 및 캐소드(106)와도 접촉될 수 있다. 따라서, 셀(100) 내의 금속 이온을 포함한 금속은, 상기 애노드액 및 상기 캐소드액을 대체하는 용액 중의 유기산과 킬레이트를 형성할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 실시양태에 따르면, 상기 용액은 셀(100) 내에 약 0.5 내지 약 48 시간 동안 체류할 수 있다. 따라서, 다양한 실시양태에서, 상기 애노드액 및 상기 캐소드액은 본원에 언급된 용액에 의해 약 0.5 내지 약 48 시간 동안, 또는 약 2 내지 약 24 시간 동안, 또는 약 6 내지 약 10 시간 동안, 또는 약 8 시간 동안 대체될 수 있다. 상기 용액을, 상기 본원에 제시된 몇몇 시간 간격보다 짧은 시간간격 동안 셀(100)에 체류시키는 것은, 이론적 킬레이트 양보다 상당하다고 여겨질 수 있는 정도로 적은 킬레이트 양을 초래할 수 있다. 상기 용액을, 상기 본원에 제시된 몇몇 시간 간격보다 긴 시간간격 동안 셀(100)에 잔류시키는 것은, 셀(100)에 대해 연장된 다운타임(이 시간 동안에는 무시할만한 킬레이트량 증가가 관찰될 수 있다)을 초래할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 실시태양은 또한, 셀(100)에서 상기 용액을 약 0 내지 약 90°C의 온도로 유지하는 것을 포함한다. 따라서, 다양한 실시양태에서 상기 애노드액 및 상기 캐소드액은 본원에 언급된 용액에 의해 대체되며, 상기 용액이 약 0 내지 약 90°C, 또는 약 20 내지 약 70°C, 또는 약 40 내지 약 60°C, 또는 약 50°C, 또는 약 45°C의 온도로 유지될 수 있다. 상기 용액을 본원에서 제시한 온도 이하인 온도로 유지하는 것은, 이론적 킬레이트 양보다 상당하다고 여겨질 수 있는 정도로 적은 킬레이트 양을 초래할 수 있다. 상기 용액을, 상기 본원에 제시된 온도보다 높은 온도로 유지하는 것은, 아무런 킬레이트 양 증가가 없거나 무시할만한 킬레이트량 증가가 일어나는 동안의 막의 과도한 팽창 및/또는 큰 유틸리티 소비로 인해 막에 손상을 초래할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 실시태양은, 셀(100)으로부터 킬레이트화된 금속 이온을 제거하는 것을 포함한다. 따라서, 본원에 개시된 실시양태에 따르면, 상기 애노드액 및 상기 캐소드액은 본원에 언급된 용액에 의해 대체된 경우, 킬레이트화된 금속 이온을 함유하는 상기 용액은, 셀(100)의 상기 애노드액 구획(104) 및 상기 캐소드액 구획(108)로부터 제거되어, 셀(100)으로부터 킬레이트화된 금속 이온이 제거될 수 있다. 상기 용액이 셀(100)으로부터 제거된 후, 상기 셀(100)은 물, 예컨대 탈이온수로 플러쉬될 수 있다.
- [0034] 본원에 기술된 바와 같이, 상기 전기화학 공정은 주지하다시피 상기 셀(100)에서 일어날 수 있으며, 전기화학 공정은 또한, 다중 셀이 하나의 유닛으로 합쳐진 전기분해 장치에서도 일어날 수 있다. 예를 들면, 전기화학 공정은, 셀(100)의 캐소드(106)가 인접 셀의 애노드에 직접 연결되는 이극성 전기분해기에서 일어날 수 있거나, 또는 전기 화학 공정은, 애노드와 캐소드가 평행하게 연결되는 단극성 전기분해기에서 일어날 수 있다.
- [0035] 다양한 실시양태에서, 셀(100)은 애노드액 구획 액상 배출부(124), 애노드액 구획 기상 배출부(126), 캐소드액 구획 액상 배출부(128), 및 캐소드액 구획 기상 배출부(130)를 포함하여, 애노드액 구획(104) 및/또는 캐소드액 구획(108)의 내용물이 셀(100)으로부터 제거되도록 할 수 있다. 실시양태에서, 상기 셀(100)은 또한 재순환 밸브(132)를 포함하여, 캐소드액 구획(108)으로부터 캐소드액 구획 액상 배출부(128)를 통해 제거된 액체의 일부가, 캐소드액 구획 유입부(114)로 공급될 수 있는 재순환 밸브(132)를 통해, 캐소드액 구획(108)으로 재순환될 수 있다. 한 실시양태에서, 보충 액체 유입부(134)가 포함되어, 캐소드액 구획 유입부(114)를 통해 캐소드액 구획(108)으로 재순환될 수 있는 액체의 일부의 농도 및/또는 조성을 보충 액체 유입에 의해 변경하는데 이용될 수 있다. 예를 들어, 캐소드액 구획(108)으로 재순환되는 액체 부분은, 물과 같은 보충 액체의 도입에 의해 희석될 수 있다. 상기 보충 액체가 물인 경우, 물은 탈이온수일 수 있다. 한 실시양태에서는, 액체 생성물 배출부(136)가 포함되어, 캐소드액 구획(108)로부터 제거된 액체 부분이 캐소드액 구획(108)으로 재순환되지 않도록 할 수도 있다.

- [0036] 클로르-알칼리(chlor-alkali) 공정은 염수로부터 염소, 수소 및 가성 소다를 생성한다. 본원에 사용된 염수는, 염으로 포화된 물 또는 포화 농도보다 적은 높은 염 농도를 가진 물을 포함할 수 있다. 상기 클로르-알칼리 공정은, 셀(100)의 실시양태에서 일어날 수 있으며, 당분야의 숙련가들에게 주지되어 있듯이, 전기분해 장치에서도 일어날 수 있다.
- [0037] 상기 클로르-알칼리 공정에서는, 염수가 애노드액 구획 유입부(112)를 통해 애노드액 구획(104)로 공급되어, 애노드(102)에서 염소 가스가 생성되어 애노드액 구획 기상 배출부(126)를 통해 셀(100)로부터 제거되도록 할 수 있다.
- [0038] 전류 밀도는, 애노드(102)와 캐소드(106) 사이에 전기적 접속부(116)을 통해 인가되는 작동 전류를 정량화할 수 있다. 애노드(102)와 캐소드(106) 사이에 전기적 접속부(116)을 통해 인가되는 작동 전류는 수화된 나트륨 이온이 막(110)을 통해 캐소드액 구획(108)로 이동되게 할 수 있다. 상기 클로르-알칼리 공정에서, 상기 전류 밀도는 약 1.5 내지 약 8.0 kA(킬로암페어)/m² 범위 값을 가질 수 있다. 캐소드(106)로부터 수소가 생성되어 캐소드액 구획 기상 배출부(130)를 통해 셀(100)으로부터 제거되어 캐소드액 구획(108)에 하이드록실 이온을 남길 수 있다. 상기 하이드록실 이온은 투과성 나트륨 이온과 함께 가성 소다를 구성하고, 이는 캐소드액 구획 액상 배출부(128)를 통해 캐소드액 구획(108)로부터 제거될 수 있다. 상기 가성 소다의 일부는, 캐소드액 구획 유입부(114)로 공급될 수 있는 재순환 밸브(132)를 통해 캐소드액 구획(108)으로 재순환될 수 있다. 상기 캐소드액 구획(108)으로 재순환되는 가성 소다 부분은, 보충 액체 유입부(134)를 통한 탈이온 수의 첨가에 의해 희석될 수 있다. 상기 캐소드액 구획(108)으로 재순환되지 않는 가성 소다 부분은 액체 생성물 배출부(136)를 통해 생성물로서 제거될 수 있다. 애노드액 구획 도입부(112)를 통해 셀(100)에 공급된 염수보다 염화 나트륨 농도가 낮은 염수인 희석 염수가 애노드액 구획 액상 배출부(124)를 통해 애노드액 구획(104)으로부터 제거될 수 있다.
- [0039] 셀(100)의 성능은, 본원에 개시된 바와 같이, 애노드액 농도, 캐소드액 농도, 작동 전류 밀도, 작동 온도, 셀 공정 내 오염물, 오염물로 오염된 막을 포함할 수 있는(이에 국한되지 않음) 작동 조건에 의해 영향을 받을 수 있다.
- [0040] 막(110)의 성능을 결정하는 것은, 가성 소다 전류 효율(CCE)를 결정하는 것을 포함할 수 있다. CCE는, 이론적인 가성 소다 생성값에 관계되는 생성된 가성 소다의 양의 직접적인 측정에 의해 결정되거나, 애노드 가스 및 애노드액의 조성을 고려하는 애노드 균형에 의해 결정될 수 있다. 애노드 균형은 하기 식 1에 의해 제공된다.
- [0041] [식 1]
- [0042]
$$CCE(\%, NaOH) = 100 - n_{O_2} - n_{ClO_3} - n_{ClO} + n_{NaOH} + n_{Na_2CO_3}$$
- [0043] 상기 식에서,
- [0044] n_{O_2} , n_{ClO_3} , 및 n_{ClO} 는 산소, 하이포클로라이트 및 클로레이트의 생성에 기인된 전류 효율의 손실을 나타내고,
- [0045] n_{NaOH} 및 $n_{Na_2CO_3}$ 는 공급 염수에서 도입된 NaOH 및 Na₂CO₃를 고려한 것이다.
- [0046] 본 발명의 실시양태에 따르면, CCE는 막 재생 공정 전 아무 때에 결정될 수도 있고, 막 재생 공정 후 아무 때에 결정될 수도 있으며, 각각 CCE_{Before} 및 CCE_{After}로 지칭될 수 있다. 막 재생 공정은, 본 발명의 실시양태에 따르면, 특정 CCE_{Before} 값이 도달되기 전에 수행되는 경우 매우 효과적일 수 있다. 예를 들어, 막 재생 공정은 막이 96%의 CCE_{Before} 값을 갖기 전에, 또는 막이 95%의 CCE_{Before} 값을 갖기 전에, 또는 막이 93%의 CCE_{Before} 값을 갖기 전에, 또는 막이 92%의 CCE_{Before} 값을 갖기 전에 수행될 수 있다. CCE_{Before}와 CCE_{After}의 차이는, 하기 식 2에 제공된 바와 같이 CCE의 변화를 제공할 수 있다.
- [0047] [식 2]
- [0048]
$$\Delta CCE = CCE_{Before} - CCE_{After}$$
- [0049] 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따르면, 막 재생 공정 후에 측정되며 CCE_{Before} 보다 큰 CCE_{After} 값은 개선된 막 성능의 지표로 간주될 수 있다.
- [0050] 막(110)의 성능을 결정하는 것은 셀 전압을 측정하는 것을 포함할 수 있다. 상기 셀 전압은 분해 전압, 막 전

위, 전극 과전위, 막에서의 오믹(ohmic) 드롭, 전해질에서의 오믹 드롭 및 전극들과 전도체에서의 오믹 드롭과 같은 요소를 포함하는 것으로 간주될 수 있다. 셀을 포함하는 클로르-알칼리 공정의 분해 전압은 약 2.20 V일 수 있으며, 이는 클로르-알칼리 공정의 온도, 농도 및/또는 압력에 따라 변화될 수 있다. 막 전위는 막 표면에서의 과전위를 나타낼 수 있으며, 셀이 3.0 kA/m², 90°C, 및 32중량% 가성 용액(예컨대, 32중량% 수산화나트륨 용액)에서 작동되는 경우, 약 0.08 V의 값을 갖는다. 염소에 대한 전극 과전위는, 이리듐, 루테튬 또는 백금 산화물 코팅을 가진 티타늄 애노드 사용시 3.0 kA/m²의 작동 조건에서 약 0.05 V의 값을 가질 수 있으며, 수소에 대한 전극 과전위는, 니켈, 코발트, 루테튬 또는 다른 코팅(귀금속과 같은 다른 금속을 가진 코팅 포함)을 포함할 수 있는 코팅을 가진 니켈 기재를 포함할 수 있는 활성화된 캐소드 사용시 3.0 kA/m²의 작동 조건에서 약 0.10 V의 값을 가질 수 있다. 3.0 kA/m², 90°C, 및 32중량% 가성 용액에서 작동되는 상업적으로 구입가능한 막에서의 오믹 드롭은 약 0.25 내지 약 0.30 V의 값을 가질 수 있다. 전해질에서의 오믹 드롭은, 막과 전극 간의 갭을 최소화함으로써 최소화될 수 있다. 전극들 및 전도체에서의 오믹 드롭은, 금속 구조물을 따라 존재하는 바람직하지 못한 전류 통로 때문에 일어날 수 있으며, 클로르-알칼리 셀은 3.0 kA/m²에서 약 20 내지 40 mV의 오믹 드롭을 가질 수 있다.

[0051] 다양한 실시양태에서, 셀 전압은, 본원에 기술된 실시양태에 따른 막 재생 공정 전 아무 때에 결정될 수도 있고, 막 재생 공정 후 아무 때에 결정될 수도 있으며, 각각 U_{Before} 및 U_{After}로 지칭될 수 있다. U_{Before}와 U_{After}의 차이는, 하기 식 3에 제공된 바와 같이 셀 전압의 변화(ΔU)를 제공할 수 있다.

[0052] [식 3]

[0053]
$$\Delta U = U_{\text{Before}} - U_{\text{After}}$$

[0054] 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따르면, 막 재생 공정 후에 측정되며 U_{Before} 보다 큰 U_{After} 값은 개선된 막 성능의 지표로 간주될 수 있다.

[0055] NaOH%의 1 ton(미터법)을 생성하는데 필요한 전력은, 하기 식 4에 나타난 바와 같이, 셀에 걸친 전압 드롭 및 NaOH 전류 효율에 의해 결정될 수 있다.

[0056] [식 4]

[0057]
$$P_{CS} [kWh/t \text{ 100\% NaOH}] = 670.1 \frac{U_{\text{cell}}}{CCE} \cdot 100$$

[0058] 상기 식에서,

[0059] U_{cell}은 셀 전압(V)이고,

[0060] CCE는 NaOH 전류 효율(%)이다.

[0061] 전력 소비의 감소는 하기 식 5로 나타난 바와 같이 결정할 수 있다.

[0062] [식 5]

[0063]
$$P_{CS, \text{Reduction}} = \frac{\left(\frac{U}{CCE} \right)_{\text{Before}}}{\left(\frac{U}{CCE} \right)_{\text{After}}}$$

[0064] 전력 소비는, 공정에 사용되는 에너지 비용 때문에 셀 공정의 작동에서 경제적인 고려사항이다. 본원에 기술된 막 재생 공정 전 아무 때 내지는 막 재생 공정 후 아무 때에 일어나는 전력 소비의 감소는 개선된 막 성능의 지표로서 간주될 수 있다.

[0065] 본원에서 언급되는 바와 같이, 염소와 가성 소다를 생성하는 상기 클로르-알칼리 공정이 셀(100)에서 일어날 수 있다. 본 발명의 실시양태는 셀(100)이 염소 및 가성 소다 생성 공정, 예컨대 클로르-알칼리 공정을 중단하게 하는 것을 포함할 수 있다. 셀(100)이 클로르-알칼리 공정을 중단하게 하는 것은, 셀 공정 셧다운(shutdown)으로 간주될 수 있거나 또는 상기 생성 공정으로부터 벗어난 셀(100)으로서 간주될 수 있다. 사전결정된 공정(예컨대, 표준 작동 공정)이 후속 수행되어 셀(100)을 중단시킬 수 있다. 셀(100)이 염소 및 가성 소다 생성 공정

을 중단하게 하는 것은, 애노드(102)와 캐소드(106) 사이에 전기적 접속부(116)을 통해 인가되는 작동 전류를 중단하는 것을 포함할 수 있다. 셀(100)을 중단시키는 것은 또한, 셀(100)로 유입물을 제공하는 공정 스트림을 중단하는 것을 포함한다. 셀(100)로 유입물을 제공하는 공정 스트림은, 애노드액 구획 유입물(112), 캐소드액 구획 유입물(114) 및 보충 액체 유입물(134)을 포함할 수 있으며, 이에 국한되는 것은 아니다. 공정 스트림은 중단되어, 셀(100)이 생성 공정 반응물 및 생성물을 적게 함유하게 할 수 있다. 셀(100)으로의 공정 스트림 도입을 중단한 후, 셀(100)은 플러쉬되어, 셀(100)이 생성 공정 반응물 및 생성물이 본질적으로 없게 할 수 있다. 셀(100)이 무엇보다도 탈이온수로 플러쉬된 후 막 재생 공정이 수행될 수 있다.

[0066] 본 발명의 실시양태는, 막(110)이 셀(100)으로부터 제거될 때 사용하기 위한 막 재생 공정을 제공한다. 셀(100)로부터 막(110)을 제거하는 것은, 본원에 개시된 생성 공정, 예컨대 염소 및 가성 소다 생성 공정을 셀(100)에서 중단시키는 것을 포함한다. 셀(100)이 섯다운되거나 오프라인인 것으로 간주되는 경우, 셀(100)은 막(110)을 제거하기 위해 조립해제될 수 있다.

[0067] 셀(100)으로부터 제거된 막(110)은, 본원에 기술된 용액이 막(110)의 일부를 덮도록 위치될 수 있다. 예를 들어, 제거된 막(110)은, 본원에 개시된 용액이 막(110)을 완전히 덮어 막의 주요 표면 둘다가 상기 용액과 접촉하도록 편평하게 위치될 수 있다. 다양한 실시양태에서, 상기 용액은 본원에 개시된 바와 같이 막(110)과 접촉한다.

[0068] 본원에 개시된 시간 간격 동안 상기 용액과 접촉된 막(110)은 킬레이트화된 금속을 함유하는 상기 용액으로부터 분리되어, 물, 예컨대 탈이온수로 플러쉬되거나 린스될 수 있다. 플러쉬되거나 린스된 막(110)은 셀(100)에 다시 배치될 수 있다. 제조된 셀(100)은 염소 및 가성 소다의 생성을 위해 재가동될 수 있다.

[0069] 본 발명이 상기에서 상세하게 도시 및 기재되었지만, 변화 및 변형이 본 발명의 정신 및 범위로 부터 벗어남이 없이 가해질 수 있다는 것이 당업자에게 자명할 것이다. 이와 같이, 전술된 기재내용 및 첨부된 도면에 개시된 내용은 예시로만 제공되며 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 본 발명의 실제 범위는 하기의 특허청구범위와 이런 특허청구범위에 대한 전체 균등범위에 의해 정의되는 것으로 의도된다.

[0070] 또한, 당업자는 본 명세서를 정독 및 이해 시에 본원에 기재된 본 발명의 다른 변형체가 본 발명의 범위 내에 포함될 수 있음을 이해할 것이다.

[0071] 실시예

[0072] 하기 실시예는 본 발명의 범위를 예시하지만 이를 한정하지는 않도록 제공된다. 달리 기재되지 않는 한, 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 한다. 달리 기재되지 않는 한, 사용된 모든 장비 및 화학물질은 상업적으로 입수가 가능하다.

[0073] 재료

[0074] 유기산: 옥살산, 99% 초과와 순도; 독일 다름슈타트 소재의 메르크 카가아아로부터 입수가 가능.

[0075] 강 염기: 수산화 나트륨, 32중량% NaOH 수용액; 클로르-알칼리 막 플랜트에서 현장에서 제조.

[0076] 클로르-알칼리 막 셀: 본원에 참고로 인용된 사토의 미국 특허 제 4,734,180 호에 기재된 양극성 전기분해기.

[0077] 실험실 클로르-알칼리 셀: 200 밀리리터(ml) 캐소드 구획, 500 ml 애노드 구획, 전극 크기 7.5 x 7.5 cm², 본원에 참고로 인용된 초우의 미국 특허 제 5,645,930 호에 기재된 캐소드 활성 코팅, 본원에 참고로 인용된 초우의 미국 특허 제 5,503,663 호에 기재된 애노드 활성 코팅.

[0078] 막: 아사이 카제이 F4401; 일본 도쿄 소재의 아사히 카제이 케미칼즈 코포레이션.

[0079] 클로르-알칼리 막 플랜트로부터의 2개의 F4401 막을 실험실 시험에 사용하였다. 2개의 막은 제조 셀로부터 제거되기 전에 약 90°C의 캐소드액 온도, 약 32중량%의 NaOH 농도, 애노드액 중 약 210 g/L의 NaCl 농도, 및 약 5.5 kA/m²의 전류 밀도로 각각 2 및 7개월 온라인(online)시켰다. 단편을 각 막으로부터 절단하고(각 단편은 9 cm x 9 cm의 치수를 가짐), 각각 실험실 클로르-알칼리 셀에 넣었다. 실시예 1을, 2개월 동안 수행된 막을 사용하는 공정으로 명명하고, 실시예 2를, 7개월 동안 수행된 막을 사용하는 공정으로 명명하였다. 실험실 클로르-알칼리 셀은 애노드 구획, 염수 유입부, 전류 접속부, 염소 배출부, 소진된 염소 배출부, 가열 봉, 셀 온도 지시계, 염수 러깅(lugging) 모세관, 캐소드 구획, 물 유입부, 수소 배출부, 가성물 배출부, 및 가성물 러깅 모

세관을 포함하였다.

[0080] 염수(약 26중량% NaCl입) 및 탈이온수(F4401 막에서 사용된 순도)를 저장 탱크로 공급하고, 여기서 개별적으로 염수 유입부 및 물 유입부를 통해 셀로 공급된다. 캐소드와 애노드 표면 사이의 거리는 약 0 밀리미터(mm) 내지 2.7 mm이다.

[0081] 약 85℃의 온도, 약 4 kA/m²의 전류 밀도, 및 약 31 내지 32.5중량%의 가성물 농도를 약 24시간 동안 유지하였다. 약 24시간 후, 전류 밀도를 5.5 kA/m²로 증가시키고, 온도를 90℃로 증가시키고, 물 및 염수 공급물을 약 32%의 가성물 농도 및 약 210 g/L의 애노드액 중 염 농도를 유지하도록 증가시켰다. U_{Before} 및 CCE_{Before}를 2 - 7 일에 일어난 안정화 후에 각 실험실 셀에 대해 기록하였다. U_{Before}를, 2 mV 정밀도를 갖는 플루크(Fluke) 휴대용 전압계로 애노드와 캐소드 사이에서 측정하였다. CCE_{Before}를, 주어진 시간 간격에서 생성된 가성물을 주어진 시간 간격 및 전류 흐름에서 패러데이 법칙으로 결정된 이론적 가성물 양으로 결정함에 의해 측정하였다.

[0082] 옥살산을 탈이온수를 사용하여 0.2 몰/리터(M)로 희석하였다. 32중량% 수산화 나트륨 용액을 첨가하여 용액의 pH를 5로 조정하였다. 실험실 셀을 작동 전류를 꺼서 셧 다운(shut down)시켰다. 애노드액 및 캐소드액을 배출시킨 후 탈이온수를 캐소드 구획 및 애노드 구획으로 공급하여 상기 셀을 플러쉬하였다. 이를 2회 반복하였다. 캐소드와 애노드 사이에 약 1.6 내지 약 2 V의 셀 전압을 성취하도록 애노드와 캐소드 사이에서 캐소드 보호 정류기를 통해 전류를 인가하면서 상기 용액을 실험실 셀의 캐소드액 구획으로 펌핑한 후, 실험실 셀의 애노드액 구획으로 펌핑하였다. 약 45℃의 용액 온도를 셀 가열 봉에 의해 유지시켰다. 캐소드 보호 정류기가 애노드와 캐소드 사이에 약 1.6 내지 약 2 V의 셀 전압을 유지하면서, 상기 용액을 셀의 애노드액 구획 및 캐소드액 구획에 8시간 동안 유지시켰다.

[0083] 상기 용액을 애노드액 구획 및 캐소드액 구획으로부터 제거하고, 셀로부터 상기 용액을 제거한 후에 캐소드 보호 정류기를 켜었다. 구획들을 탈이온수로 2회 플러쉬하였다. 상기 셀을 하기의 표준 절차에 의해 재시동시키고, 재생 공정 전과 동일한 조건에서 수행하였다. 2 내지 7일 내에 일어나는 안정화 후에 U_{After} 및 CCE_{After}를 각 실험실 셀에 대해 결정하였다.

[0084] 막 재생 이전에 수집된 데이터 및 막 재생 이후에 수집된 데이터를 분석하였다.

[0085] 실시예 1

[0086] U_{Before} = 3,265 mV

[0087] U_{After} = 3,083 mV

$$\Delta U = 3,265 - 3,083 \approx + 182 \text{ mV}$$

$$CCE_{Before} = 94.6$$

$$CCE_{After} = 95.6$$

$$\Delta CCE = 94.6 - 95.6 \approx - 1 \%$$

$$P_{CS,Reduction} = \frac{\left(\frac{3,265}{94.6}\right)}{\left(\frac{3,083}{95.6}\right)} = (1.07 - 1.00)100 \approx 7\%$$

[0088]

[0089] 실시예 1에 대한 데이터 및 계산은, 막 재생 후에 셀 전압이 182 mV만큼 감소하고, 가성 전류 효율이 1%만큼 개선되었음을 보여 준다. 이런 개선은 7%의 전력 소모 절감을 제공하였다.

[0090] 실시예 2

[0091] U_{Before} = 3,224 mV

[0092] $U_{After} = 3,155 \text{ mV}$

$$\Delta U = 3,224 - 3,155 \approx + 90 \text{ mV}$$

$$CCE_{Before} = 92.9$$

$$CCE_{After} = 92.0$$

$$\Delta CCE = 92.9 - 92.0 \approx + 0.9 \%$$

$$P_{CS,Reduction} = \frac{\left(\frac{3,244}{92.9}\right)}{\left(\frac{3,155}{92.0}\right)} = (1.018 - 1.000)100 \approx 1.8\%$$

[0093]

[0094] 실시예 2에 대한 데이터 및 계산은, 막 재생 후에 셀 전압이 90 mV만큼 감소하였음을 보여 준다. 실시예 2에서, 가성 전류 효율은 0.9%만큼 감소되었다. 그러나, 실시예 2는 1.8%의 전력 소모 절감을 제공하였다.

[0095] 실시예 1 및 실시예 2는 모두 막 재생(rejuvenation) 공정이 막 성능 개선에 성공적임을 보여주는 데이터를 제공하였다.

[0096] 실시예 3

[0097] 실시예 2의 막(7개월 온라인)의 추가 단편을, 막에서의 오염물질을 측정하기 위한 추출법 분석을 위해 절단하였다. 그 결과를 표 1에 도시한다.

표 1

[0098]

오염물	막 상에서의 오염물 침착(mg/dm ²)
알루미늄	1.29
바륨	0.29
칼슘	0.24
코발트	0.83
구리	0.62
철	0.73
마그네슘	0.31
니켈	6.45
규소	0.18
스트론튬	1.25

[0099] 실시예 2의 막(7개월 온라인)의 추가 단편을 9 cm x 9 cm의 크기로 절단하고, 각각 단편이 평탄해지도록 실험실 비커에 넣었다.

[0100] 옥살산을 탈이온수를 사용하여 0.2 M로 희석하였다. 32중량% 수산화 나트륨 용액을 첨가하여 용액의 pH를 5로 조정하였다. 상기 용액 약 500 ml를 각 실험실 비커에 넣어 실험실 비커 내의 상기 막을 덮었다. 샘플 1의 경우, 막을 접촉시키면서 상기 용액을 8시간 동안 약 18°C에서 유지시키고; 샘플 2의 경우, 막을 접촉시키면서 상기 용액을 8시간 동안 약 45°C에서 유지시키고; 샘플 3의 경우, 막을 접촉시키면서 상기 용액을 8시간 동안 약 80°C에서 유지시켰다. 용액을 실험실 비커로부터 제거하고, 각 샘플로부터 오염물의 양 및 유형을 울티마 2 방출 분광계를 사용하여 ICP(유도 결합 플라즈마) 방출 분광법으로 측정하였다. 결과를 표 2에 도시한다.

표 2

[0101]

제거된 (mg/dm ²)	오염물	샘플 1	샘플 2	샘플 3
	알루미늄	0.183	0.349	0.456
	바륨	0.063	0.080	0.109
	칼슘	0.067	0.068	0.059
	코발트	0.183	0.349	0.417

구리	0.213	0.298	0.273
철	0.219	0.397	0.349
마그네슘	0.059	0.106	0.160
니켈	2.643	3.245	3.000
규소	0.212	0.400	0.586
스트론튬	0.069	0.074	0.057

[0102] 실시예 3은 본 막 재생 방법이 막으로부터의 오염물 제거에 성공적임을 보여주는 데이터를 제공한다.

[0103] 또한, 막 재생 공정에 사용되는 용액이 Na⁺ 이온을 함유하기 때문에, 막의 후처리가 필요하지 않고, 막은 막 재생 공정 직후에 클로르-알칼리 막 셀 공정으로 되돌아올 수 있다.

도면

도면1

