

<학술논문>

DOI <https://doi.org/10.3795/KSME-B.2017.41.3.183>

ISSN 1226-4881(Print)
2288-5324(Online)

고농도 차아염소산나트륨 발생장치의 소독부산물 제어에 관한 연구

조해진* · 신현수** · 고성호***†

* K-water, ** (주) 테크윈, *** 충남대학교 기계공학부

A Study on Control Disinfection By-products in High Sodium Hypochlorite Generation

Haejin Cho*, Hyunsoo Shin** and Sungho Ko***†

* K-water, ** Techwin,

*** School of Mechanical Engineering, Chungnam Nat'l Univ.

(Received July 25, 2016 ; Revised December 8, 2016 ; Accepted December 12, 2016)

Key Words: Control Disinfection By-products(소독부산물 제어), Drinking Water Treatment(먹는물 처리), Disinfection Process(소독공정), Electrolytic Cell(전해조), High Sodium Hypochlorite Generation (고농도 차아염소산나트륨 발생장치)

초록: 상수도 소독공정에서 사용되고 있는 차아염소산나트륨은 일반적으로 유효염소 0.8%로 생산되어 투입되고 있으며, 투입량이 많아질수록 소독부산물(Chlorate)이 증가되었고 수질기준을 초과하게 된다. 이에 따라 본 연구에서는 유효염소를 12%로 높인 차아염소산나트륨 발생장치의 전해조에 대해 소독부산물을 제어할 수 있도록 양극수 pH를 조절하였다. 실험결과 전해조 내 양극수 pH를 4.2(일반적인 차아염발생장치 운전 pH)에서 1.53으로 조절함으로써 Chlorate 농도는 95% 이상 낮아진 것으로 나타났으며, 또한 낮은 전류가 인가됨에 따라 양극의 효율도 15% 개선되는 결과를 얻었다. 이 장치의 개발로 대용량 상수도에서도 안전한 차아염소산나트륨의 적용이 가능하여 소독공정의 안전성 향상에 기여할 것으로 기대된다.

Abstract: Sodium hypochlorite used in water disinfection processes is generally in the production of chlorine to 0.8%. As the dose of chlorine increases, disinfection by-products (Chlorate) also increase simultaneously and exceed water quality standards. In this study, the electrolytic cell of a sodium hypochlorite generator (12% chlorine) was adjusted to control the production of the disinfection by-products. As a result, it was possible to reduce Chlorate concentrations by more than 95% by adjusting the pH of the electrolytic cell from 1.53 to 4.2 (normal pH of the electrolytic cell). As a low current is required to obtain these results, a 15% improvement in the efficiency of the positive electrode is also observed. For the development of High Sodium Hypochlorite Generation can be used in a safe sodium hypochlorite solution, which is expected to contribute to improvement in the safety of the disinfection process.

1. 서 론

인류의 평균수명 증가는 의학기술의 발전과 더불어 위생적인 상수도의 보급⁽¹⁾이 큰 기여를 하였으며 안전하고 위생적인 상수도보급은 염소를 활용한 소독이 결정적인 역할을 하였다고 보고되

고 있다. 국내 정수처리공정에서도 소독공정에 염소가 사용되어지고 있으며, 운전비용이 저렴하고 잔류염소 농도관리가 용이하여 염소가스를 액화시킨 액화염소를 대부분 소독공정에서 사용하여 왔다.

그러나 액화염소는 독성이 강한 고압가스 형태로 제조, 운송 및 보관하여 사용되고 있으며 소규모의 정수장들을 통합하여 중대규모화 시킴으

† Corresponding Author, sunghoko@cnu.ac.kr

© 2017 The Korean Society of Mechanical Engineers

로서 경제적이고 효율적인 시설운영 형태로 변화하고 있다. 이러한 대규모 정수장은 대부분 인구 밀집지역이나 공업단지 등 수요처에 인접하고 있으며 자연재해 뿐 아니라 운영관리자의 실수나 사고로 인해 심각한 피해가 발생하고 있다.

이러한 독성 고압가스의 위험성을 해소하기 위해 최근 액화염소와 동일한 소독성을 가지고 있으면서 안전하고 안정적인 차아염소산나트륨을 소독제로 선택하는 정수장이 늘어나고 있는 추세이다.

소금물의 전기분해를 통해 발생하는 0.8% 차아염소산나트륨을 공급하는 설비를 각 정수장에 설치하여 고압가스의 규제로부터 자유롭고 독성가스가 발생하지 않아 운영자의 안전과 근무 피로도를 향상시키고 있다.

이러한 장점에도 불구하고 0.8% 유효염소의 낮은 농도로 인해 100,000m³/일 이상의 대용량 정수장에 적용하기에는 설치공사비 증가에 따라 경제적이 못되고, 최근 먹는 물 수질기준에 추가된 소독부산물(2~5)의 발생에 따른 문제점이 대두되어 12~15% 유효염소를 가진 고농도 차아염소산나트륨 발생장치의 개발이 이루어져 왔다.

이에 본 연구는 고농도 차아염소산나트륨 발생장치의 전해조에서 소독부산물의 제어가 가능하도록 양극수 pH를 조절함으로써 기존 저농도 차아염소산나트륨 발생장치보다 안전한 장치개발에 대한 연구결과를 제시하고자 한다.

2. 고농도 차아염소산나트륨 발생장치

고농도 차아염소산나트륨 발생장치는 소금(NaCl)내의 염소이온(Cl⁻)이 양극반응을 통해 염소가스(Cl₂)로 전환된다. 이때 양극반응은 물(H₂O)의 전기분해에 의한 산소(O₂) 발생반응과 경쟁반응으로 양극 전극의 특성, 소금물 농도 및 전기분해 방식에 따라 그 효율이 결정된다고 볼 수 있다.

또한 양극반응이 일어나는 동안 음극에서는 물 분해를 통해 수소가스(H₂)와 수산화이온(OH⁻)이 생성되고 수산화이온은 나트륨이온(Na⁺)과 만나 가성소다(NaOH)를 형성하는 반응이 일어나게 된다. 전극반응으로 생성된 염소가스와 가성소다를 기액접촉 반응을 통해 차아염소산나트륨(NaOCl)을 생성하게 된다.⁽⁶⁾

Fig. 1과 같이 양극조는 소금물이 충전되어 있으며 운전시 일정 수위 이하가 되면 소금물 정제장치에서 포화소금물이 유입되고 전도도가 제어 범위 이하로 떨어지면 과포화 소금물이 유입된다. 전해조에 직류 전원이 인가되면 순환 펌프에 의해 소금물이 양극실로 유입되어 염소가스가 발생된다. 이때 전해조의 이온교환막을 통해 소금물 중 Na⁺ 이온이 물과 함께 넘어가기 때문이다.

음극조는 연수가 밸브에 의해 일정 수위로 제어되며 유입되어 전해조에 직류 전원이 인가되면 연수가 전해조의 음극실로 유입되어 자연 대류하며 가성소다가 생성된다. 이때 생성된 가성소다는 정량펌프에 의해 기액반응조로 이송되며 이송된 만큼 연수가 음극조로 유입된다.

유격막 전해조는 연수 및 포화 소금물을 이용하여 양극에서는 염소가스를 음극에서는 가성소다를 제조하는 핵심 장치로서, 티타늄 판에 백금족 산화물이 코팅되어 있는 촉매전극(상품명 DSA,⁽⁷⁻⁹⁾ CSA)을 양극으로 사용하고, 음극은 Ti, STS 및 Ni 합금 등이 사용된다.

효율적인 전극의 조건은 전극표면의 생성물인 염소가 낮은 에너지에서 발생되어야 하며, 전극 수명이 길어야 한다.^(7,10)

유격막 전해조의 음극실에서는 음극반응을 통해 생성된 수소가스가 생성되고 음극조 상부에 설치된 블로워를 통해 유입된 외기에 의해 생성과 동시에 수소가스 농도는 2% 이하 범위로 희석되어 대기로 배출된다.

Fig. 1은 전기분해장치의 발생이론을 그림으로

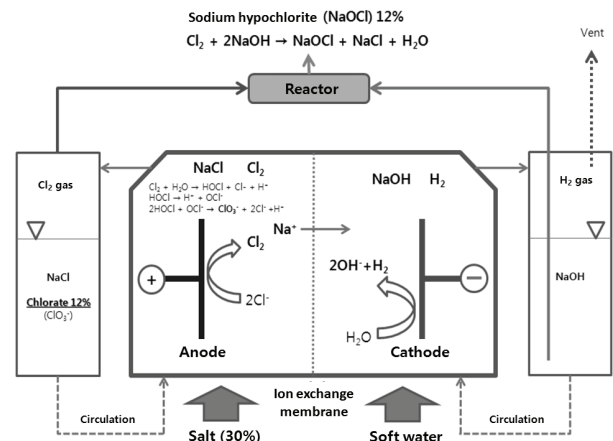


Fig. 1 Theory of electrolytic cell in High Sodium Hypochlorite

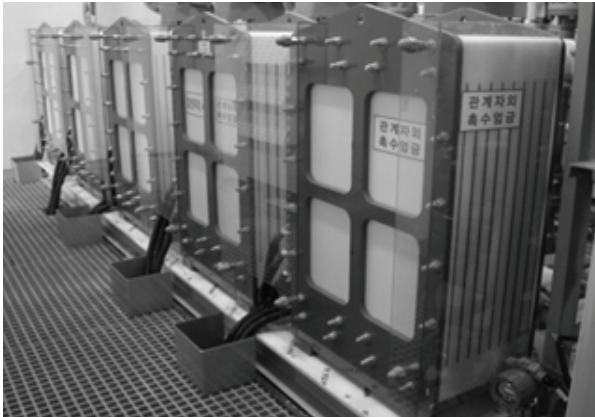


Fig. 2 Photograph of electrolytic cell in High Sodium Hypochlorite facilities

나타내었으며 Fig. 2는 실제 고농도 차아염발생장치의 전해조이다.

전기분해 장치의 양극 생성물인 염소가스를 이젝터(기액접촉기)를 통하여 음압으로 흡입하여 음극 생성물인 가성소다와 기액 접촉 반응하여 고농도 차아염소산나트륨을 생성한다. 반응열을 제거하기 위한 열교환기와 생성되는 차아염소산나트륨에 일정량의 잔존 가성소다를 제어하는 ORP 센서가 설치된다. 이를 통해 원하는 농도의 차아염소산나트륨으로 제조되어 차아염소산나트륨 저장 탱크로 이송된다.

3. 실험방법

무격막의 전해조를 중심으로 하는 저농도 차아염발생장치와는 다르게 고농도 차아염발생장치는 고농도의 차아염 생산과 더불어 소독부산물의 발생을 저하시키기 위해 격막 전해조를 사용한다. 고농도 차아염발생장치는 격막에 의해 양극실과 음극실로 구분되어 지며, Fig. 3과 같이 기본적으로 양극조, 음극조, 전해조, 반응조로 구성된다.

실험에 이용된 고농도 차아염 발생장치의 과일릿은 Fig. 4와 같은 부분으로 구성하였다. 양극조는 염산을 넣어 pH 2가 되는 정제수에 과량의 소금을 녹여 과포화 상태의 포화 소금물을 사용하였으며, 80°C의 일정한 온도 유지를 위해 항온수조의 온도 값을 설정하였다. 음극조는 15% 가성소다를 제조하여 사용하였고, 추가 가성소다는 33% 농도의 가성소다를 제조하여 사용하였다. 또한 양극조에 주입되는 염산은 10% 농도로 제조하여 사용하였다.



Fig. 3 High Sodium Hypochlorite facilities in pilot plant

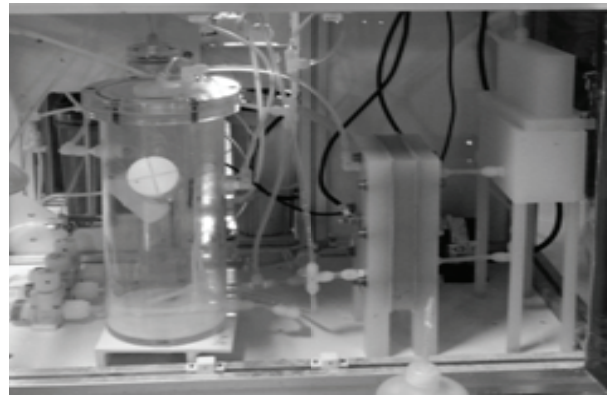
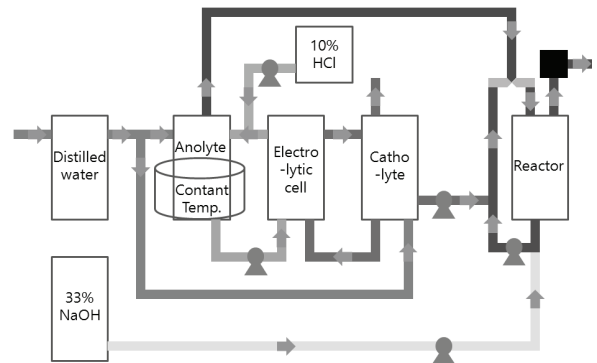


Fig. 4 Schematic diagram of High Sodium Hypochlorite facilities



정제수는 필터를 통해 걸러진 원수로서 양극조와 음극조에 공급되며, 양극조에 포화 소금물과 음극조의 가성소다는 전해조에 유출입되어 순환되어진다. 전기분해 반응이 일어나는 전해조는 일정 전류를 인가해주는 정전류 방법으로 운전하였다. 양극조에 일정한 온도의 유지는 항온수조를 통해 제어하였으며, 일정한 pH의 유지는 pH미터의 측정에 따른 염산의 주입으로 제어하였

다. 기액접촉조는 용액의 순환에 의해 음압이 형성되도록 하였으며, 이로부터 양극조의 발생된 염소 가스와 음극조에서 주입되는 가성소다가 반응이 일어나게 하였다. 추가 가성소다는 일정한 주기로 기액접촉조로 주입되어 생산차염의 잔류 가성소다를 제어한다.

Chlorate 농도는 이온크로마토 그래피(IC)를 사용하여 측정하였으며, 소금농도는 적정법을 사용하여 얻어지는 염소이온 농도를 계산에 의해 구했다. 가성소다의 농도는 산-염기 적정법으로 측정하였고, 차아염소산 나트륨의 농도는 씨오황산 나트륨을 사용한 적정법으로 측정하였다. 유리 pH 전극은 용액의 pH를 측정하는데 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. pH 조건에 따른 양극수 내 Chlorate 농축 농도 변화 비교

Fig. 5는 pH가 다른 두 조건에서 양극수 내

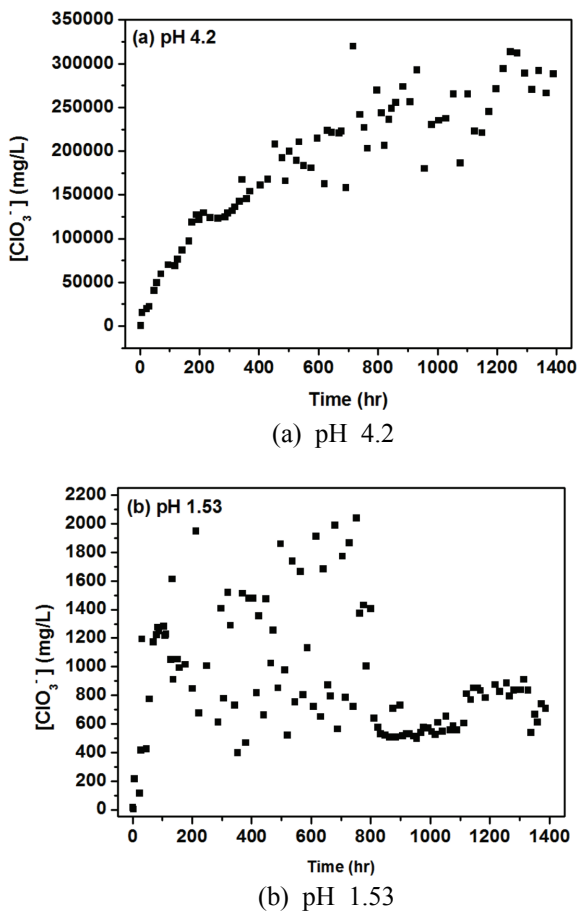


Fig. 5 Concentration of Chlorate at (a) pH 4.2 and (b) pH 1.53

Chlorate 농축 농도를 보여주며, pH 4.2(기본적인 고농도 차아염 발생장치 운전 시 pH)와 pH 1.53은 시간에 따라 측정된 pH 값들의 평균값을 표기한 것이다.

pH 4.2 조건에서 Chlorate 농축 농도는 200,000~300,000 mg/L 범위 내 수준을 보이는 반면에, pH 1.53 조건의 경우 Chlorate 농축 농도는 평균 1,000 mg/L 수준(최대 2,000 mg/L)을 보인다.

양극수 내 Chlorate 농축 농도가 pH 1.53에서 pH 4.2인 경우보다 약 95% 이상 낮아짐을 확인하였다. 따라서, 위의 결과로부터 낮은 pH의 유지는 Chlorate 저감에 효과적임을 보여준다.

상기 조건(낮은 pH)을 고려한 고농도 차아염 발생장치 설비의 실제 운전 환경에서도 실험 결과와 유사한 경향을 보인다. 만약, pH를 제어하지 않는다면 짧은 시간 내에 양극수가 갖는 기본적인 pH는 4~4.5에 도달하고 Chlorate는 증가할 것이다. 하지만 관련된 실험(U.S Patent 4,169,773 in 1987)의 결과와 같이 증가된 Chlorate 농축 농

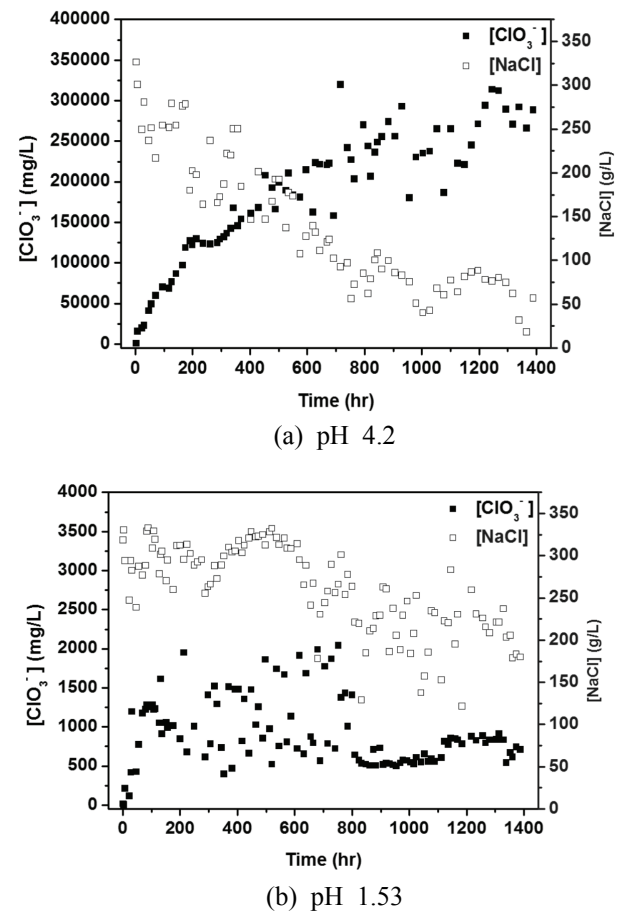


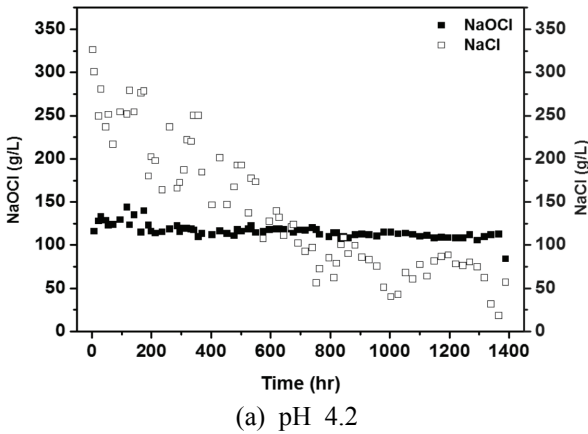
Fig. 6 Concentration of chlorate (■) with NaCl (□) in anolyte at (a) pH 4.2 and (b) pH 1.53

도는 HCl의 주입으로 pH 제어(낮은 pH)에 의해 점차 감소하는 경향을 나타내고 있다.

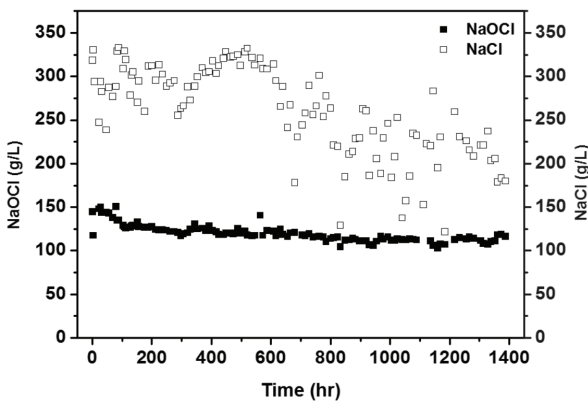
4.2. 양극수 내 Chlorate 농축 농도에 대한 양극수 내 NaCl 농도 변화 비교

Fig. 6은 양극수의 Chlorate 농축 농도에 대한 NaCl 농도 변화를 나타낸 것이다. pH 4.2 조건에서 시간이 지남에 따라 Chlorate 농축 농도가 증가하는 경향에 반하여 NaCl 농도는 지속적인 감소를 보인다. 이는 일정한 양의 양극수 내에 Chlorate의 농도 증가가 NaCl의 용해에 영향을 줄 수 있음을 보여주며, 이에 따른 NaCl 농도 감소에 의한 Cl⁻ 이온의 감소는 양극에서의 Cl₂ 생성 반응에 부정적인 영향을 줄 가능성이 있다.

pH 1.53 조건은 pH 4.2와 다소 상이한 경향을 보인다. NaCl 농도가 일부 영역에서 다소 감소하는 경향을 보이지만 전반적으로 일정 범위 내에서 유지됨을 알 수 있다. 이는 Chlorate 농축 농도의 경향과 견주어 유사한 경향을 보여준다.



(a) pH 4.2



(b) pH 1.53

Fig. 7 Concentration of NaOCl (■) with NaCl (□) in anolyte at (a) pH 4.2 and (b) pH 1.53

4.3. 양극수 내 NaCl 농도에 대한 생산 차염 (NaOCl) 농도 및 양극효율

앞서 언급한 NaCl 농도 감소에 대한 영향을 생산 차염 농도와 비교하여 확인하였다. Fig. 7은 양극수 내 NaCl 농도와 이에 대한 생산 차염 농도를 보여준다. 양극수 pH 4.2에서 NaCl 농도는 감소하는 경향을 보이지만 12% 수준의 생산 차염 농도가 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 또한 pH 4.2에서 보다 상대적으로 높은 NaCl 농도를 보이는 pH 1.53에서도 생산된 차염의 농도가 12% 수준으로 일정한 것을 알 수 있다. 이 결과에서 NaCl 농도가 낮지만 생산 차염 농도에 만족하는 수준의 농도를 갖는다면 생산 차염에 영향을 주지 않음을 보여준다.

Fig. 8은 다른 두 값의 pH에 대한 양극효율과 전류에 대한 것이며, 양극 효율은 식 (1)에 의해 계산하여 구하였다. 여기서, F는 양극 효율, C는 차염 농도, P는 차염생성량, I는 인가 전류를 각각 의미한다.

$$F(\%) = \frac{C(g/L) \times P(L/h)}{I(A) \times 1.324(g/A \cdot h)} \times 100 \quad (1)$$

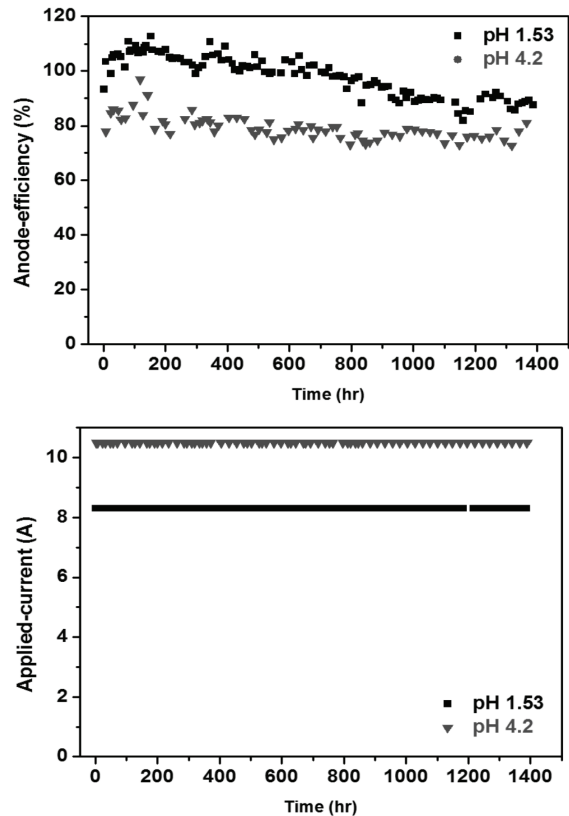
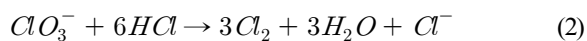


Fig. 8 Anode-efficiency and applied-current

pH 4.2 조건의 경우에 양극 효율이 75~85 % 수준인 반면에 pH 1.53 조건의 경우 90~100 % 수준의 양극 효율을 보인다. 식 (1)에서 생산 차염 농도 및 차염 생성량은 두 pH에서 동일한 수치를 나타내기에 pH에 대한 양극 효율의 차이는 인가 전류에 영향 때문이다. Fig. 8에 다른 두 pH의 인가 전류 그래프에서 pH 1.53의 경우 pH 4.2이 보다 상대적으로 낮은 인가전류를 보임을 알 수 있다.

pH 1.53 조건의 경우 인가되는 전류 값이 낮음에도 불구하고 pH 4.2 조건의 경우와 견주었을 때, 생산차염 농도는 거의 같고 양극 효율은 높게 나오는 현상의 원인은 인가 전류 값의 차이를 상쇄 할 수 있는 정도의 추가적인 Cl_2 발생에 의한 것으로 예상된다.

주입되는 염산에 의한 Chlorate 분해에 대한 반응은 아래 반응식 (2)와 같다.



반응식 (2)에서와 같이 염산에 의한 화학적 반응으로 인해서 Chlorate가 분해⁽¹¹⁾되면서 Cl_2 가 발생된다. 이는 앞서 언급한 낮은 전류 값에서 생산차염 농도와 양극 효율에 대한 현상이 Chlorate 분해에 의해 발생하는 Cl_2 일부가 보충하는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

양극수의 pH를 낮은 수준(pH 1.53)으로 유지하여 Chlorate의 농축 농도와 이에 따른 고농도 차아염소산나트륨 발생장치의 영향에 대한 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) pH 1.53에서 양극수 내의 평균 Chlorate 농도는 1,000 mg/L 정도로 pH 4.2 조건에서의 양극수 내 Chlorate 농축 농도에 비해 95% 이상의 Chlorate가 저감된다.

(2) 양극수 내 Chlorate 저감은 NaCl 농도를 pH 4.2에서 보다 상대적으로 일정한 수준으로 유지하는 경향을 보인다.

(3) 낮은 전류의 인가에도 불구하고 생산차염 농도에 변화가 없는 것은 Chlorate 및 Chlorite의 분해에 의한 추가적인 Cl_2 의 생성에 의한 영향으로 보인다.

(4) 낮은 전류와 동일한 고농도의 생산 차염 농도에 의해 높은 양극효율을 얻을 수 있었다.

후 기

이 연구는 K-water, (주)테크윈과 충남대학교 학술연구비의 지원으로 수행된 결과입니다.

참고문헌 (References)

- (1) D. Lantagne, P.E., Preston, K., Blanton, E., Kotlarz, N., Gezagehn, H., van Dusen, E., Berens, J. and Jellison, K., 2011, "Hypochlorite Solution Expiration and Stability in Household Water Treatment in Developing Countries," *Journal of Environmental Engineering*, 137, Vol. 2, pp. 131~136.
- (2) Snyder, S.A., Stanford, B.D. and Pisarenko, A.N., 2009, "HYPOCHLORITE-. An Assessment of Factors That Influence the Formation of Perchlorate and Other Contaminants," *American Water Works Association*.
- (3) Taube, H. and Dodgen, H., 1949, "Application of Radioactive Chlorine to the Study of the Mechanisms of Reactions Involving Changes in the Oxidation State of Chlorine," *Journal of the American Chemical Society*, 71, Vol. 10, pp 3330~3336.
- (4) Vivion de Valera, 1953, "On the Theory of Electrochemical Chlorate Formation," 1953, *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 49, pp. 1338~1351.
- (5) Emmenegger, F. and Gordon, G., 1967, "The Rapid Interaction between Sodium Chlorite and Dissolved Chlorine," Vol. 6, No. 3, pp. 633~635.
- (6) European Commission, 2010, "Best Available Technique(BAT) Reference Document for the Production of Chlor-Alkali," JRC Science and Policy Reports.
- (7) View issue TOC, De Nora V, 1975 "Der Beitrag der Dimensionsstabilen Anoden (DSA) zur Chlor-Technologie," *Chemie-Ingenieur-Technik*, 4, Vol. 47, pp. 125~128.
- (8) Foti, G., Mousty, C., Reid, V. and Comminells, Ch., 1998, "Characterization of DSA Type Electrode Prepared by Rapid Thermal Decomposition of the Metal Precursor," *Electrochimica Acta*, 5, Vol. 44, pp. 813~818.
- (9) Mousty, C., Foti, G., Comminellis, Ch. and Reid, V., 1999, "Electrochemical Behaviour of DSA Type Electrodes Prepared by Induction Heating," *Electrochimica Acta*, 3, Vol. 45, pp. 451~456.
- (10) Ihos, M., Bocea, G. and Manea, F., 2006, "DSA

Type Electrodes Characterisation by Cyclic Voltammetry in the Presence of Surfactants,” Chem. Bull. Politehnica Univ., 65, Vol. 51, pp. 54~56.

(11) House, J. E. and House, K. A., 2015, “Descriptive Inorganic Chemistry,” 3rd, Academic Press, Cambridge, Massachusetts, pp. 279~280.