

무격막 전해셀을 이용한 이산화염소의 발생조건 최적화

권태옥, 박보배, 노현철¹, 문일식*

순천대학교 공과대학 화학공학과, ¹제이에이건설(주)

(ismoon@sunchon.ac.kr*)

Optimization of Chlorine Dioxide Production by Un-divided Electrochemical Cell

Tae Ouk Kwon, Bo Bae Park, Hyun Cheol Roh¹, Il Shik Moon*

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, ¹JA Construction Co. Ltd.

(ismoon@sunchon.ac.kr*)

1. 서 론

기존 염소(Cl_2) 산화제를 대신할 새로운 살균·소독제로 높은 관심을 끌고 있는 이산화염소(Chlorine dioxide)는 물에 대한 용해성이 염소에 비해 10배가량 높을 뿐만 아니라 염소에 비해 약 2.5배 이상의 높은 산화력을 가지고 있다[1]. 이산화염소는 염소와 달리 수처리 공정에서 암모니아 성분과 반응하지 않아 유독물인 클로라민(Chloramine)을 생성하지 않으며, 수중의 자연유기물질(Natural Organic Matter, NOM)과 반응하여 THMs (Trihalomethanes) 또는 HAAs (Haloacetic acids)와 같은 발암성 소독 부산물을 생성시키지 않는다. 이와 같은 장점으로 인해 이산화염소는 정수처리공정 뿐만 아니라 과일과 야채 등의 살균소독, 육류 및 수산물의 살균, 하·폐수 처리공정에 이르기까지 다양한 분야에서 점차 수요가 증가하고 있다. 그러나 이산화염소는 매우 불안정한 물질로서 운송이나 장기간 저장이 곤란하여 필요시 현장에서 바로 제조하여 사용해야하는 문제점을 가지고 있다[2,3]. 일반적으로 이산화염소는 산성의 아염소산나트륨(NaClO_2) 또는 염소산나트륨(NaClO_3) 용액과 sulfur dioxide, methanol, oxalic acid, hydrogen peroxide, sodium chloride 등의 환원제를 이용한 화학적 방법과 다공성 또는 선택적 이온 투과막을 사용하는 격막 전해셀 방식의 전기분해 방법에 의해 제조된다[3,4]. 본 연구에서는 기존의 격막 전해셀 (Divided Electrochemical Cell) 방식과 달리 다공성 격막 또는 선택적 이온 투과막을 사용하지 않는 무격막 전해셀(Un-divided Electrochemical Cell) 방식의 전기분해방법에 의한 이산화염소의 발생 가능성 및 다양한 전기분해 조건이 이산화염소의 발생농도에 미치는 영향에 대하여 알아보았다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 장치

본 연구에서 이산화염소의 전구체 시약으로 사용한 NaClO_2 (Kanto Chemical Co. Inc., Japan)와 전해질로 사용한 NaCl (Daejung Chemicals & Metals Co. Ltd., Korea)은 특급시약을 구입하여 사용하였으며, 용액의 pH는 H_2SO_4 (DC Chemical Co. Ltd., Korea)를 사용하여 조절하였다. 모든 실험용액은 초순수 제조장치(Human Power III Plus, Korea)를 이용하여 실험농도에 맞게 제조하여 사용하였다. Fig. 1에 무격막 전해셀 방식의 전기분해 실험에

사용된 실험 장치를 나타내었다. 전해셀에 공급된 전류는 DC 전원장치(10V, 50A, Korea Switching Inc., Korea)를 이용하여 일정하게 공급하였다.

2.2. 실험 및 분석방법

NaClO₂용액의 농도는 1 - 10 mM, 전해질로 사용된 NaCl의 농도는 0.034 - 0.171 M로 달리하여 실험을 수행하였으며, 초기 pH 범위는 2.5 - 5에서, 반응온도는 실온에서 수행되었다. 무격막 전해셀의 전극으로는 Mesh type의 DSA전극과 Pt전극을 사용하였으며, 공급된 전류밀도는 1- 10 A/dm²의 범위에서 수행되었다. NaClO₂용액의 전기분해에 의해 발생된 이산화염소의 농도는 UV/Vis spectrophotometer ($\lambda = 445$ nm, HACH DR 2500, USA)를 이용하여 측정하였다.

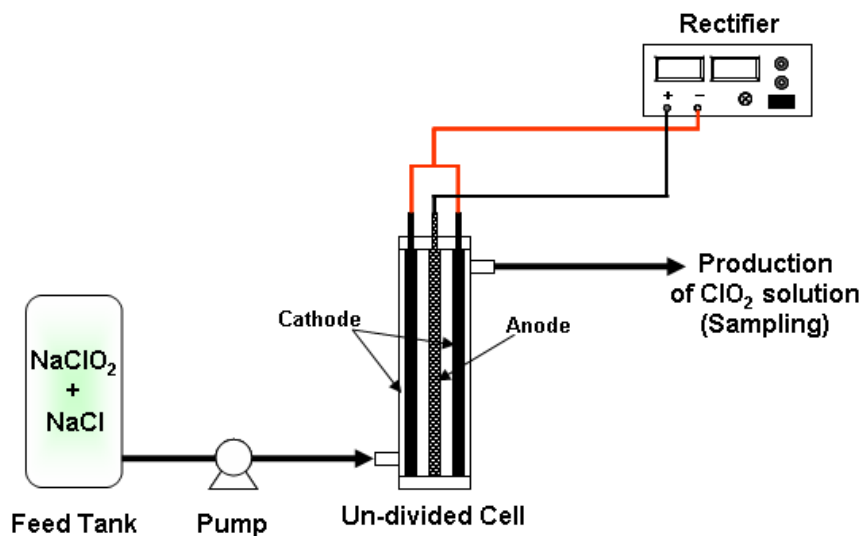


Fig. 1. Schematic diagram of un-divided electrochemical cell.

3. 결과

Fig. 2에 무격막 전해셀에서 NaClO₂의 농도 4.5 mM, pH 9.5의 조건에서 전해셀 주입 유속에 따른 이산화염소의 발생농도를 보였다. 유속을 10 - 150 ml/min까지 증가시키며 실험을 수행한 결과 10 ml/min에서 90 ml/min까지는 유속 증가에 따라 발생하는 이산화염소의 농도도 비례하여 증가하다 90 ml/min 이후부터 점차 감소하기 시작하였다. 이는 격막 전해셀의 연구결과와 같이 일정한 유속이상에서는 용해된 이산화염소의 탈기속도가 급격히 증가함으로 인한 것으로 판단되며, 주어진 조건에서의 최적 유속은 90 ml/min, 이때의 이산화염소 발생농도는 약 175 ppm으로 나타났다. Fig. 3은 전구체 용액의 유속을 90 ml/min, pH 9.5, NaClO₂ 농도 4.5 mM일 때 전류밀도에 따른 이산화염소의 발생농도를 나타낸 것이다. 공급된 전류밀도가 증가함에 따라 발생하는 이산화염소의 농도도 증가하였으나, 전류밀도가 증가함에 따라 전해셀에 걸리는 전압도 증가하여 이산화염소 발생농도와 전압을 고려한 최적 전류밀도는 5 A/dm²로 나타났다. Fig. 4에 NaClO₂ 용액의 초기 pH 변화에 따른 이산화염소의 발생농도를 나타내었다. 주어진 실험조건은 NaClO₂ 4.5 mM, 유속은 90 ml/min, 전류밀도 5 A/dm²로 전구체 용액의 초기 pH가 낮을수록 이산화염소의 발생농도는 증가하였으며, 이는 낮은 pH 범위에서 이산화염소가 더 안정하며, pH

가 증가하면 수중의 수산화이온(OH-)과 이산화염소가 반응하여 Chlorite(ClO_2^-) 또는 Chlorate(ClO_3^-) 이온을 형성하기 때문으로 예측된다. Fig. 5에 NaClO_2 의 농도에 따른 이산화염소의 발생농도변화를 나타내었다. 실험은 유속 90 ml/min, 전류밀도 5 A/dm², 초기 pH 2.93에서 수행되었으며, NaClO_2 농도가 증가함에 따라 발생하는 이산화염소의 농도도 비례하여 증가하였다. NaClO_2 의 농도가 2 - 10 mM일 때 발생하는 이산화염소의 농도는 약 172 - 270 ppm로 나타났다.

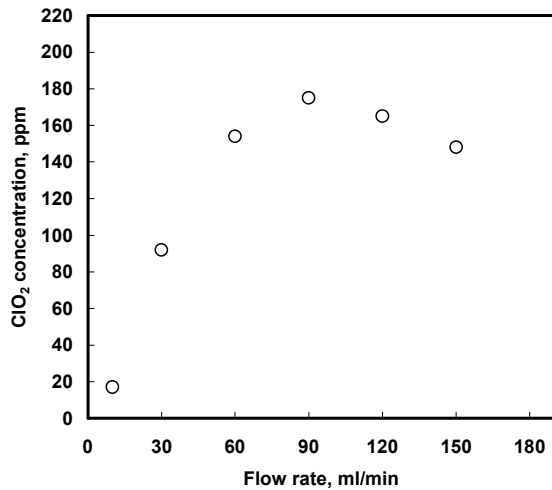


Fig. 2. Effect of flow rate on the chlorine dioxide production.

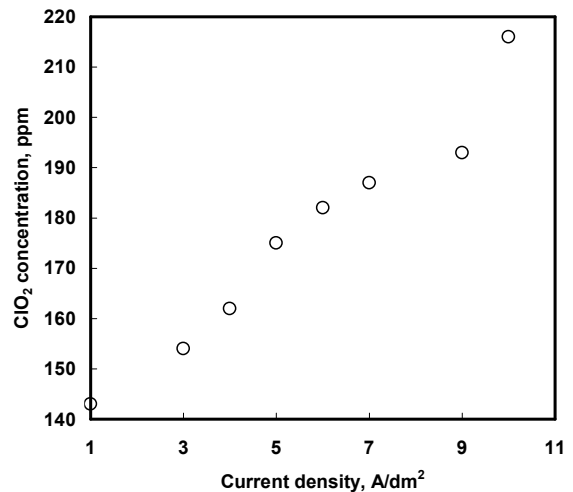


Fig. 3. Effect of current density on the chlorine dioxide production.

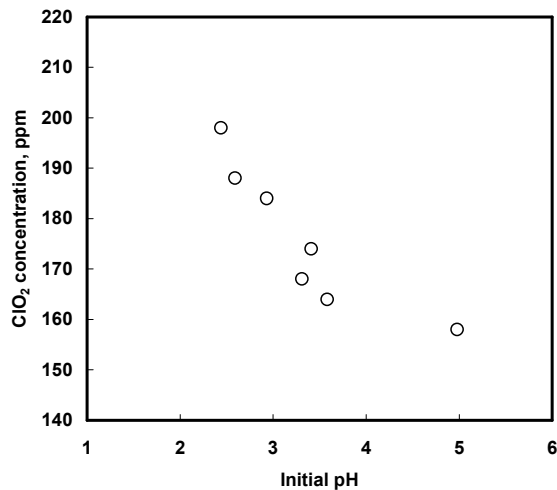


Fig. 4. Effect of feed solution pH on the chlorine dioxide production.

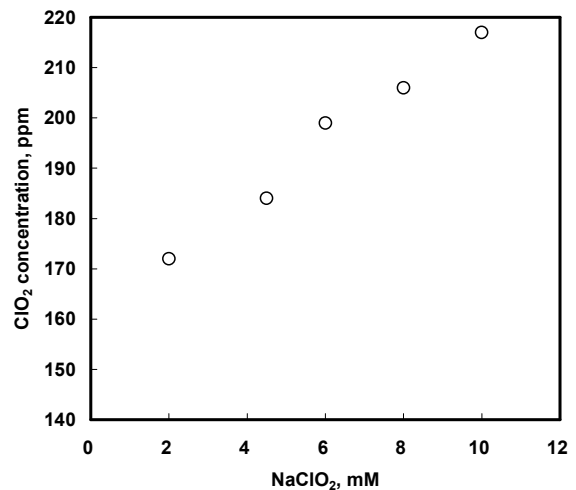


Fig. 5. Effect of NaClO_2 concentration on the chlorine dioxide production.

4. 결론 및 고찰

무격막 전해셀에서 NaClO_2 전기분해에 의한 이산화염소의 발생 실험 결과 기존 격막 전해셀 방식을 사용하지 않고도 안정적으로 약 170 - 200 ppm의 이산화염소를 발생시킬 수 있음을 확인하였다. NaClO_2 용액의 초기 pH가 낮을수록, 전류밀도가 증가할수록, 전구체 물질인 NaClO_2 의 농도가 높을수록 이산화염소 발생농도도 증가하였으나, 너무 낮은 pH조건에서는 전기분해와 함께 화학적 산화반응에 의해서도 이산화염소가 일부 생성되는 것으로 나타났다. 또한 공급된 전류밀도에 비례하여 발생하는 이산화염소의 농도 증가와 함께 전해셀의 전압도 증가하게 되어 전체 전류소모량이 증가하므로 필요한 이산화염소의 농도와 pH 조건등의 고려한 전해셀 운전 조건 최적화가 필요할 것으로 판단된다.

사사

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

참고문헌

1. V.C.H. Wu, B. Kim, Effect of a simple chlorine dioxide method for controlling five foodborne pathogens, yeasts and molds on blueberries, *Food Microbiology*, 24, 794-800 (2007).
2. N. Sinkaset, A.M. Nishimura, J.A. Pihl and W.C. Trogler, Slow heterogeneous charge transfer kinetics for the $\text{ClO}_2^-/\text{ClO}_2$ Redox couple at platinum, gold and carbon electrodes. Evidence for nonadiabatic electron transfer, *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 10461-10469 (1999).
3. B.R. Deshwal, H.K. Lee, Kinetics and mechanism of chloride based chlorine dioxide generation process from acidic sodium chlorate, *Journal of Hazardous Materials*, 108, 173-182 (2004).
4. H. Bergmann, S. Koparal, The formation of chlorine dioxide in the electrochemical treatment of drinking water for disinfection, *Electrochimica Acta*, 50, 5218-5228 (2005).