

## 아염소산나트륨의 무격막 전기분해에 의한 이산화염소 생성: 양전극 재질에 따른 영향

권태옥\* · 박보배\* · 노현철\* · 문일식\*\*†

\*제이에이건설(주)  
540-951 전남 순천시 연향동 1437-2  
\*\*순천대학교 화학공학과  
540-742 전남 순천시 매곡동 315  
(2009년 11월 17일 접수, 2009년 12월 21일 채택)

## Electrochemical Generation of Chlorine Dioxide from Sodium Chlorite Using Un-Divided Electrochemical Cell: Effect of Anode Materials

Tae Ok Kwon\*, Bo Bae Park\*, Hyun Cheul Roh\* and Il Shik Moon\*\*†

\*JA Construction Co., Ltd., 1437-2 Younhyang-dong, Suncheon, Cheonnam 540-951, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Cheonnam 540-742, Korea

(Received 17 November 2009; accepted 21 December 2009)

### 요 약

아염소산나트륨( $\text{NaClO}_2$ )의 무격막 전기분해(un-divided electrolysis)에 의한 이산화염소(chlorine dioxide;  $\text{ClO}_2$ ) 제조에서 양전극(anode) 재질에 따른 이산화염소수 발생특성을 조사하였다. 양전극으로는  $\text{IrO}_2$ -coated Ti,  $\text{RuO}_2$ -coated Ti, DSA(dimensionally stable anode) 전극을 사용하였으며, 음전극으로는 Pt-coated Ti 전극을 사용하였다. 다양한 양전극을 사용한 무격막 전해셀(un-divided electrochemical cell) 시스템에서 이산화염소의 전구체인 아염소산나트륨( $\text{NaClO}_2$ ) 농도, 전해질로 사용된 염화나트륨( $\text{NaCl}$ ) 농도 그리고 전구체 용액의 전해셀 체류시간(cell residence time;  $t_R$ ), 전구체 용액의 초기 pH 그리고 무격막 전해셀에 공급된 전류(current; A)와 같은 운전 파라미터가 이산화염소수 발생에 미치는 영향을 조사하고 최적 운전조건을 도출하였다.  $\text{IrO}_2$ -coated Ti,  $\text{RuO}_2$ -coated Ti 그리고 DSA 양전극 시스템에서 최적 전해셀 체류시간은 각각 약 2.27, 1.52, 1.52 s, 전구체 용액의 초기 pH는 약 2.3, 최적 아염소산나트륨 농도는  $\text{IrO}_2$ -coated Ti와  $\text{RuO}_2$ -coated Ti 양전극 시스템이 약 0.43 g/L, DSA 양전극 시스템이 약 0.32 g/L 그리고 최적 전해질 농도는 약 5.85 g/L로 나타났으며 무격막 전해셀에 공급된 최적 전류는 약 0.6 A로 나타났다. 산출된 최적 무격막 전해셀 조건에서 이산화염소수 발생을 위한  $\text{IrO}_2$ -coated Ti,  $\text{RuO}_2$ -coated Ti 그리고 DSA 양전극 시스템의 전류 효율(current efficiency; C.E.%)과 에너지 소모율(energy consumption; E.C. W·hr/g- $\text{ClO}_2$ )은 각각 약 79.80, 114.70, 70.99% 그리고 1.38, 1.03, 1.61 W·hr/g- $\text{ClO}_2$ 로 나타났다.

**Abstract** – A characteristic study of aqueous chlorine dioxide generation from sodium chlorite( $\text{NaClO}_2$ ) by an un-divided electrochemical cell with different anode materials were performed.  $\text{IrO}_2$ -coated Ti,  $\text{RuO}_2$ -coated Ti and DSA were used as anode materials and Pt-coated Ti electrode was used as cathode. Various electrochemical cell operating parameters such as cell residence time( $t_R$ ), initial feed solution pH, sodium chlorite and sodium chloride( $\text{NaCl}$ ) concentration and applied current for the generation of chlorine dioxide in an un-divided cell were investigated and optimized. Estimated optimal cell residence times in  $\text{IrO}_2$ -coated Ti,  $\text{RuO}_2$ -coated Ti and DSA anode material systems were around 2.27, 1.52 and 1.52 sec, respectively. Observed optimum initial feed solution pH was around 2.3 in all anode material systems. Optimum sodium chlorite concentrations in  $\text{IrO}_2$ -coated Ti,  $\text{RuO}_2$ -coated Ti and DSA anode systems were around 0.43, 0.43 and 0.32 g/L, respectively. Optimum electrolyte concentration and applied current were around 5.85 g/L and 0.6 A in all anode systems. Current efficiencies of  $\text{IrO}_2$ -coated Ti,  $\text{RuO}_2$ -coated Ti and DSA anode systems under optimum conditions were 79.80, 114.70 and 70.99%, respectively. Obtained energy consumptions for the optimum generation of chlorine dioxide were 1.38, 1.03 and 1.61 W·hr/g- $\text{ClO}_2$ , respectively.

Key words: Chlorine Dioxide, Un-Divided cell,  $\text{IrO}_2$ -Coated Ti,  $\text{RuO}_2$ -Coated Ti, DSA

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ismoon@sunchon.ac.kr

## 1. 서 론

현재 수처리 분야에서 가장 널리 적용되고 있는 살균·소독 공정으로는 염소(chlorine), 오존(ozone), UV(ultraviolet) 그리고 이산화염소(chlorine dioxide) 처리공정 등이 있다[1-4]. 이중 염소처리 공정은 가격이 싸고 높은 소독능과 소독 잔류효과로 인해 가장 오랫동안 보편적으로 널리 사용되어 왔으나, 최근 수중에 존재하는 자연유기물(natural organic material; NOM)과 살균·소독제로 주입된 염소와의 반응에 의해 생성되는 트리할로메탄(trihalomethanes; THMs) 또는 할로아세트산(haloacetic acids; HAAs)과 같은 발암성 소독 부산물로 인한 인체 위해성이 대두되면서 점차 그 활용이 감소되고 있는 실정이며[2,5,6], 오존 처리공정은 수중에 존재하는 각종 유기물(organic matter) 및 박테리아(bacteria)나 바이러스(virus)까지 완벽하게 살균하는 강력한 산화력을 가지는 대신 염소 소독공정에 비해 장치가 고가이고 수중에 존재하는 브롬이온( $\text{Br}^-$ )과 오존이 반응하여 인체에 유해한 브로마이온(bromate;  $\text{BrO}_3^-$ )의 생성 또는 유기물과 반응하여 알데히드(aldehydes) 등과 같은 소독부산물을 형성할 뿐만 아니라 소독 잔류효과가 없어 국내의 경우 일부 음용수 살균 처리 공정에도 적용되고 있으나, 주로 하·폐수의 고도처리 공정에 집중적으로 적용되고 있다[7,8]. 또한 UV 램프를 이용한 자외선 살균·소독 공정 또한 소독 부산물을 형성하지 않는 장점을 가지고 있으나 물의 탁도나 색도가 높을 경우 투과율이 낮아 효율이 떨어지고 오존과 마찬가지로 소독 잔류효과가 없는 문제점을 안고 있다. 그러나 이산화염소(chlorine dioxide;  $\text{ClO}_2$ )는 기존 살균소독제로 널리 사용되고 있는 염소( $\text{Cl}_2$ ) 산화제보다 산화력은 2.5배 이상, 물에 대한 용해도는 10 배 이상 높을 뿐만 아니라 수중에서 질소(nitrogen)를 포함한 성분이나 암모니아 성분들과도 잘 반응하지 않기 때문에 유독 성분으로 알려진 클로라민(chloramine)을 생성하지 않아 최근 음료 제조공정, 식품가공 및 저장 공정의 살균·소독, 하·폐수 처리장의 유기물 및 악취 제거공정 등에 이르기까지 다양한 산업분야에서 염소의 대체산화제로 널리 주목을 받고 있다[6,9-13]. 특히 이산화염소는 염소계 산화제의 가장 큰 문제점으로 대두되고 있는 THMs 또는 HAAs와 같은 발암성 소독 부산물을 발생시키지 않을 뿐만 아니라, 넓은 pH 범위에서 다양한 종류의 미생물 및 박테리아에 대해 광범위하고도 높은 살균력을 가지고 있는 장점이 있다. 이와 같은 장점들에도 불구하고 이산화염소는 기체 상태로의 압축 및 수송과 저장이 용이하지 않아 필요한 장소에서 바로 만들어 사용해야만 하는 단점을 가지고 있어 상업화 및 보급화에 많은 걸림돌이 되어 왔으나, 근래에 아염소산나트륨( $\text{NaClO}_2$ )과 염소( $\text{Cl}_2$ )의 기-액 접촉, 강산( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )을 이용한 산화, 그리고 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ )와 같은 환원제를 이용하는 화학적 방법 그리고 아염소산나트륨의 전기화학적 방법에 의한 이산화염소의 효과적 발생기술 및 관련 장치들이 개발되면서 이산화염소의 상업적 활용성이 점차 증가되고 있다[9,12,14]. 다양한 이산화염소 제조방법 중 제조공정의 편리성과 작업의 안전성 그리고 산화제 및 환원제와 같은 사용약품의 최소화를 위한 경제적 관점에서 화학적 제조방법 대신 전기화학적 방법에 의한 이산화염소수의 제조 기술이 새롭게 주목을 끌고 있는데, 기존의 전기화학적 방법에 의한 이산화염소수 제조공정은 주로 양전극(anode)과 음전극(cathode)이 다양한 형태의 이온교환 수지층(ion exchange resin) 또는 이온교환막(ion exchange membrane)으로 별도 분리되어 있는 격막 전해셀(divided electrochemical cell) 방식을 이용하고 있다. 그러나 격막 전해셀 방식

은 전해셀 구조가 복잡하고 고가의 이온교환막을 사용할 뿐만 아니라 양극과 음극액을 순환시키기 위한 별도의 용액 이송장치가 필요한 단점을 가지고 있어, 이산화염소 발생장치와 전해셀 구조의 단순화 및 유지보수 그리고 경제적인 관점에서 무격막 전해셀(un-divided electrochemical cell) 방식을 이용한 이산화염소의 생성 연구가 높은 관심을 끌고 있다[9,15,16].

이에 본 연구에서는  $\text{RuO}_2$ -coated Ti,  $\text{IrO}_2$ -coated Ti 그리고 DSA (dimensionally stable anode)를 각각 양전극으로 사용하고 Pt-coated Ti를 음전극으로 사용하는 무격막 전해셀 방식에 의한 이산화염소수 제조연구를 수행하였으며, 전구체로 사용된 아염소산나트륨 용액의 전해셀 체류시간, 초기 전구체 용액의 pH, 전구체 용액 중 아염소산나트륨 농도, 전해질로 사용된 염화나트륨의 농도 그리고 무격막 전해셀에 공급된 전류량과 같은 다양한 공정 파라미터가 이산화염소 발생농도에 미치는 영향을 조사하고, 각각의 양전극 재질에 따른 무격막 전해셀에서의 이산화염소 발생효율을 최적 운전조건에서의 전류효율(current efficiency)과 에너지 소모율(energy consumption) 산출을 통해 비교하였다.

## 2. 실 험

### 2-1. 재료 및 장치

이산화염소의 무격막 전기분해반응에서 전구체로 사용된 아염소산나트륨(Junsei chemical co. Ltd., Japan)과 전해질인 염화나트륨(Duksan pure chemicals co. Ltd., Korea)은 각각 특급 시약을 구입하여 사용하였으며, 전구체 용액은  $18.3 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 의 순수(Human power III+, human corporation co. Ltd. Korea)를 이용하여 제조하였으며 외부 빛에 의한 영향을 방지하기 위해 제조된 전구체 용액은 갈색병(brown bottle)에 저장하여 실험에 사용하였다. 전구체 용액의 pH 조절은 5 M의 황산(95%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , DC chemical co. Ltd. Korea) 용액을 이용하여 실험범위에 맞게 조절하였으며, 실험은  $19 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 흡 후드(fume hood) 내에서 수행하였다.

아염소산나트륨의 무격막 전기분해에 사용된  $\text{IrO}_2$ -coated Ti,  $\text{RuO}_2$ -coated Ti, DSA, Pt-coated Ti 전극은 mesh형 전극을 WESCO co. Ltd., Korea에서 구입하여 사용하였다.  $\text{IrO}_2$ -coated Ti,  $\text{RuO}_2$ -coated Ti 그리고 DSA 전극은 양전극(A), Pt-coated Ti는 음전극(C)으로 사용하였으며 전해셀 내 전극 배치는 2개의 양전극과 1개의 음전극 배열로 전해셀을 구성하였다. 공극률을 고려한 유효 전극 면적은 각각 약  $0.12 \text{ dm}^2$  그리고 전극간 간격은 1 mm로 테플론(teflon) 재질의 스페이서(spacer)를 이용하여 간격을 유지하였다. 무격막 전해셀에 공급된 전류는 한국 스위칭(15 V, 100 A, Korea switching co. Ltd., Korea)의 가변형 전원 공급 장치(power supply)를 이용하여 공급하였다. Fig. 1에 실험에 사용된 무격막 전해셀과 이산화염소수 제조 실험 장치를 나타내었다.

### 2-2. 실험 및 분석방법

아염소산나트륨 용액의 무격막 전기분해 반응에서 생성된 이산화염소수 농도는 전기분해 반응개시 후 생성된 이산화염소수의 농도가 안정화되는 20 min 후의 샘플을 측정하였으며, 분석 오차를 줄이기 위해 모든 실험은 4회 반복하여 평균값을 취하였다. 반복 실험에서 생성된 이산화염소수의 농도 오차는 약  $\pm 20 \text{ mg/L}$  이내로 나타났다. 생성된 이산화염소수의 농도는 U.S. EPA DPD Method를 기반으로 한

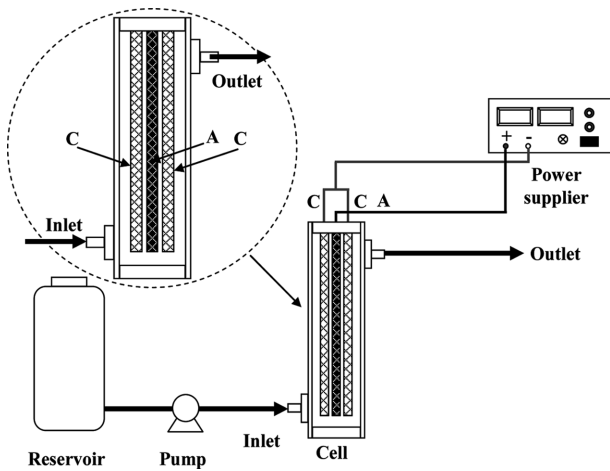


Fig. 1. An un-divided cell structure and schematic diagram of electrochemical cell system for generation of aqueous  $\text{ClO}_2$ .

UV spectrophotometric (HACH DR 2500, hach co. ltd. loveland, USA) 방법으로 측정하였으며, 생성된 이산화염소수에 존재하는 아염소산 이온( $\text{ClO}_2^-$ )과 염소산 이온( $\text{ClO}_3^-$ )은 AS 50 autosampler와 ED 50 conductivity detector 그리고 SRS(Self-Regenerating Suppressor)가 장착된 이온크로마토그래피(Model DX-600 ion chromatography system, Dionex, Sunnyvale, CA)를 이용하여 분석하였다. 컬럼은 AG-18 guard column(IonPack, 4-mm, USA)와 AS-18 analytical column (IonPac, 4-mm, USA)을 사용하였으며, 이온크로마토그래피 이동상은 EG 50 eluent generator와 EGC-KOH cartridge - 32 mM KOH를 이용하여 1.0 ml/min의 유량 조건 하에서 시료 주입량 10  $\mu\text{L}$ 로 하여 분석을 수행하였다. 아염소산 이온( $\text{ClO}_2^-$ )과 염소산 이온( $\text{ClO}_3^-$ )의 표준물질로는 초특급 시약을 이용하여 1.3410 g/L-NaClO<sub>2</sub>, 1.2753 g/L-NaClO<sub>3</sub> 용액을 각각 제조하여 사용하였다. 용액 중 차아염소산(hypochlorite; HOCl)과 차아염소산 이온(hypochlorite ion; OCl<sup>-</sup>) 같은 부산물 농도는 U.S.EPA DPD Method를 기반으로 한 UV spectrophotometric(HACH DR-2500, hach co. ltd. loveland, USA) 방법에 의해 총 염소(total chlorine)와 자유염소(free chlorine) 농도 분석을 통해 차아염소산과 염소산 이온의 전체 혼합농도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 전구체 용액의 전해셀 체류시간에 따른 이산화염소 발생특성

무격막 전해셀을 이용한 아염소산나트륨의 전기분해 반응에서 이산화염소의 발생효율에 영향을 미치는 주요 공정파라미터 중 하나인 전구체 용액의 전해셀 내부 체류시간이 이산화염소의 생성에 미치는 영향을 조사하였다. 전구체 용액의 아염소산나트륨의 농도를 0.43 g/L, 전해질인 염화나트륨 농도는 5.85 g/L, 전구체 용액의 초기 pH는 2.3 그리고 무격막 전해셀에 공급된 전류는 0.59 A로 하여 전구체 용액의 전해셀 체류시간을 0.91~13.64 s까지 증가시켰다. Fig. 2~4의 결과에 의하면 양극에서의 산화반응과 음극에서의 환원반응이 동일한 공간에서 동시에 일어나는 무격막 전해셀의 특성상 전구체 용액의 전해셀 내부 체류시간은 아염소산나트륨의 산화반응에 의해 생성되는 이산화염소수의 농도 및 pH에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. Fig. 2에 보인 전해셀 내부 체류시간( $t_R$ ) 변화에 따른 생성된 이산화염소수의 농도변화 결과에서 전구체 용액의 전해셀 주입유량이 증가

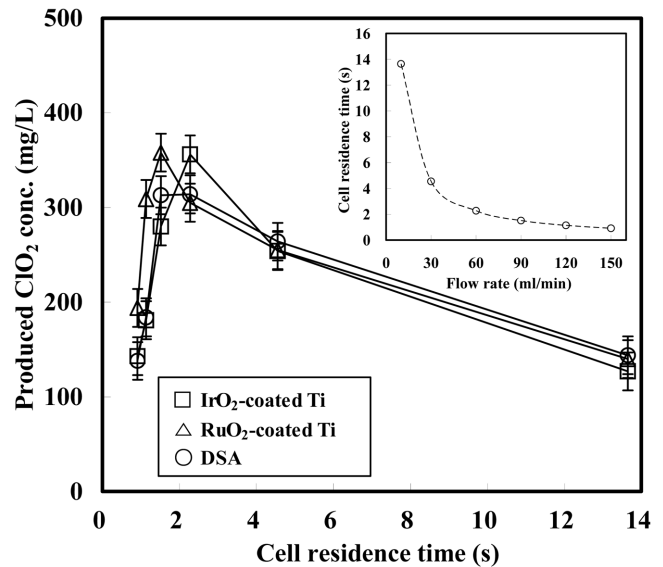


Fig. 2. Dependence of steady state  $\text{ClO}_2$  concentration as a function of cell residence time( $t_R$ )(Inset: Feed solution flow rate versus cell residence time).

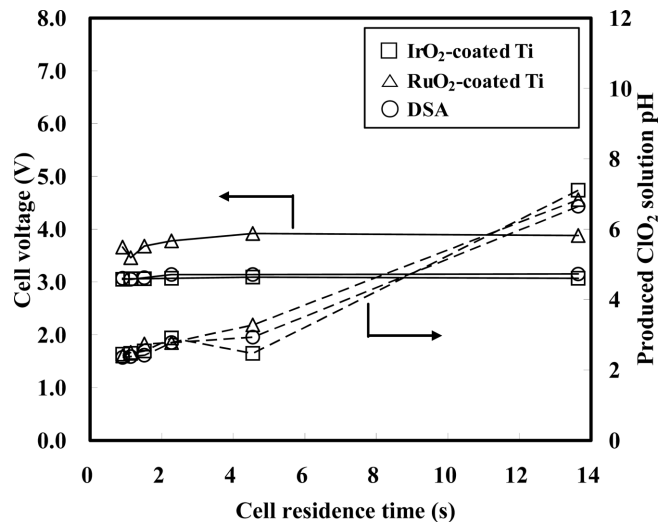


Fig. 3. Influence of residence time( $t_R$ ) on steady state an un-divided cell voltage and produced  $\text{ClO}_2$  solution pH.

하면서 이산화염소의 전구체 물질인 아염소산이온의 전해셀 내부 체류시간이 감소하게 되어 식 (1)에 보인 양극에서의 아염소산이온 산화반응에 필요한 충분한 접촉시간을 확보하지 못함으로써 생성된 이산화염소의 농도가 감소한 것으로 판단되며, 반대로 전구체 용액의 전해셀 주입유량이 감소하게 되면 Fig. 3에 보인 바와 같이 전구체 용액의 전해셀 체류시간 증가로 인해 식 (2)의 음극에서 생성된 수산화이온( $\text{OH}^-$ )의 농도가 급격히 증가함에 따라 식 (3)과 같이 이산화염소의 아염소산이온(Chlorite ion;  $\text{ClO}_2^-$ ) 또는 염소산이온(Chlorate ion;  $\text{ClO}_3^-$ )으로의 전환 반응이 증가되어 이산화염소 농도가 감소한 것으로 판단된다[15-17].

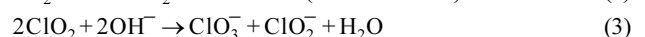
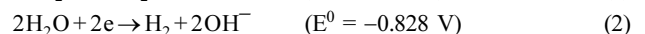
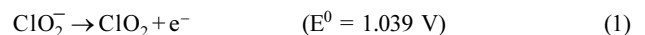


Fig. 2의 결과에서 양전극 재질에 따른 최적 이산화염소 발생에 필요한 전구체 용액의 전해셀 체류시간은  $\text{IrO}_2$ -coated Ti,  $\text{RuO}_2$ -coated Ti 그리고 DSA 전극이 각각 약 2.27, 1.52, 1.52 s로 나타났으며, 이때 생성된 이산화염소수의 농도는 각각 약 356, 358 그리고 314 mg/L이었다.  $\text{IrO}_2$ -coated Ti와  $\text{RuO}_2$ -coated Ti 양전극의 경우 생성되는 이산화염소수의 농도는 유사하게 나타났으나,  $\text{RuO}_2$ -coated Ti 양전극 시스템의 체류시간이  $\text{IrO}_2$ -coated Ti 양전극 시스템에 비해 약 0.75 s 빠른 것으로 나타나, 보다 짧은 시간에 동일한 농도의 이산화염소수를 생성시킬 수 있음을 알 수 있다. 이산화염소수 발생을 위한 무격막 전해셀 내부 체류시간 변화에 따른 전해셀 전압변화는 Fig. 3에 보인 바와 같이 체류시간 증가에 큰 영향을 보이지 않는 것으로 나타났으나,  $\text{RuO}_2$ -coated Ti 전극이  $\text{IrO}_2$ -coated Ti 전극과 DSA 전극에 비해 약 1.0 V 가량 높은 전압을 나타내었다. 또한 전해셀 체류시간이 증가하면서 발생하는 이산화염소수의 pH 역시  $\text{IrO}_2$ -coated Ti,  $\text{RuO}_2$ -coated Ti, DSA 전극 모두 증가하는 것으로 나타났으며, 전구체 용액의 전해셀 체류시간이 0.91에서 4.55 s까지 증가시에는 생성된 이산화염소수의 pH도 약 2.4에서 3.4까지 서서히 증가하다 전해셀 체류시간이 4.55 s 이상 증가시 급격히 증가하여 13.64 s에서는 생성된 이산화염소수의 pH가 약 7.0까지 증가하였다.

### 3-2. 전구체 용액 초기 pH 변화에 따른 이산화염소 발생 특성

아염소산나트륨의 무격막 전기분해에 의한 이산화염소수 생성 반응에서 전구체 용액의 초기 pH가 생성된 이산화염소수의 농도와 pH 그리고 전해셀 전압에 미치는 영향을 Fig. 4와 5에 나타내었다.  $\text{IrO}_2$ -coated Ti와 DSA 양전극 시스템에서의 전구체 용액 체류시간은 2.27 s 그리고  $\text{RuO}_2$ -coated Ti 양전극 시스템은 1.52 s로 하였으며, 전구체 용액의 아염소산나트륨 농도는 0.43 g/L, 전해질인 염화나트륨 농도는 5.85 g/L 그리고 무격막 전해셀에 공급된 전류는 0.59 A로 하여 전구체 용액의 초기 pH를 2.3~9.4까지 증가시켰다. Fig. 4에 보인 바와 같이 전구체 용액의 초기 pH가 증가함에 따라 아염소산나트륨의 무격막 전기분해에 의해 생성된 이산화염소수의 농도는 감소하였다. 전구체 용액의 초기 pH가 2.3에서 2.9로 증가하면서 생성된 이산화염소수의 농도는 초기 약 300~350 mg/L에서 약 200~250 mg/L로 감소하였으나, 전구체 용액의 pH가 2.9 이상일 때는 더 이상의 농도

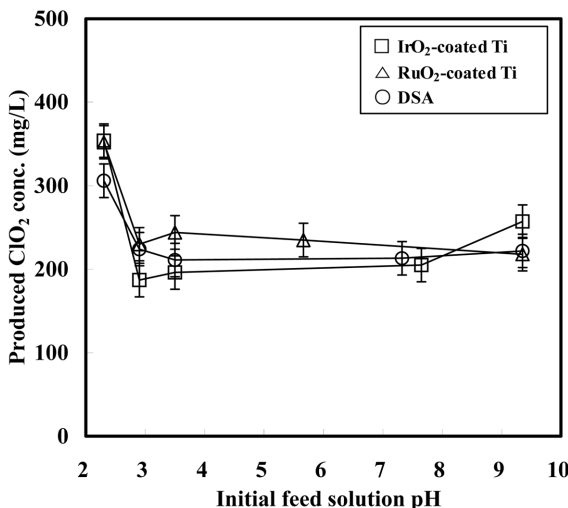


Fig. 4. Dependence of steady state  $\text{ClO}_2$  concentration as a function of initial feed solution pH.

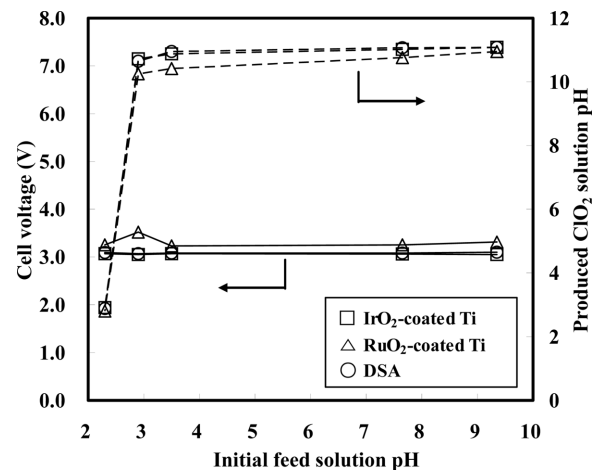


Fig. 5. Influence of initial feed solution pH on steady state an un-divided cell voltage and produced  $\text{ClO}_2$  solution pH.

감소는 일어나지 않는 것으로 나타났다. 생성된 이산화염소수의 농도는  $\text{RuO}_2$ -coated Ti 전극이  $\text{IrO}_2$ -coated Ti 전극과 DSA 전극에 비해 초기 pH 2.3의 조건에서는 약 50 mg/L 그리고 pH 2.9 이상의 조건에서는 약 30 mg/L 가량 높게 발생되었다. 이와 같은 전구체 용액 초기 pH증가에 따른 생성된 이산화염소수의 농도변화는 Fig. 5의 전구체 용액 초기 pH 변화에 따른 생성된 이산화염소수 pH 변화 결과와 부합된다. Fig. 5의 결과에서 생성된 이산화염소수의 pH는 초기 전구체 용액의 pH가 2.3일 생성된 이산화염소수의 pH는 약 2.8이었으나 전구체 용액의 초기 pH가 2.9 이상에서는 생성된 이산화염소수의 pH는 약 10~11로 급격히 증가하였고, 이와 같은 pH의 증가는 식 (2)의 음극에서의 수소( $\text{H}_2$ ) 발생으로 인한 결과로 판단되며, 발생된 이산화염소수의 pH가 증가함에 따라 생성된 이산화염소가 식 (3)의 반응에 의해 아염소산 또는 염소산이온으로의 급격한 전환반응으로 이산화염소수의 농도가 감소한 것으로 추정된다. 그러나 전구체 용액의 초기 pH 변화에 대한 무격막 전해셀의 전압변화는 일정하게 나타났으며, 양전극 재질에 따른 무격막 전해셀 전압 그리고 생성된 이산화염소수의 pH 변화는 큰 영향이 없는 것으로 나타났다.

### 3-3. 전구체 용액의 아염소산나트륨 농도 변화에 따른 이산화염소 발생 특성

이산화염소의 전구체로 사용된 아염소산나트륨 농도 변화에 따른 무격막 전해셀에서의 이산화염소 생성농도 및 전해셀 전압 그리고 생성된 이산화염소수의 pH 변화를 각각 Fig. 6과 7에 나타내었다.  $\text{IrO}_2$ -coated Ti와 DSA 양전극 시스템에서의 전구체 용액 체류시간은 2.27 s 그리고  $\text{RuO}_2$ -coated Ti 양전극 시스템은 1.52 s로 하였으며, 전구체 용액의 초기 pH는 2.3, 전해질인 염화나트륨의 농도는 5.85 g/L 그리고 무격막 전해셀에 공급된 전류는 0.59 A로 하여 전구체 용액의 아염소산나트륨 농도를 0.14~0.7 g/L까지 증가시켰다. Fig. 6에 보인 바와 같이 전구체용액의 아염소산나트륨 농도가 증가함에 따라 생성된 이산화염소수의 농도 역시 증가하는 경향을 보였으나, 아염소산나트륨 농도가  $\text{IrO}_2$ -coated Ti와  $\text{RuO}_2$ -coated Ti 양전극에서는 0.43 g/L 그리고 DSA 양전극에서는 0.32 g/L 이상에서는 더 이상의 이산화염소수 농도 증가가 나타나지 않고 오히려 감소하는 경향을 보였다. 그리고 아염소산나트륨의 농도가 0.14 g/L에서 0.7 g/L까지 급격히 증가하였음에도 불구하고 무격막 전해셀에서의 전압 및 생성

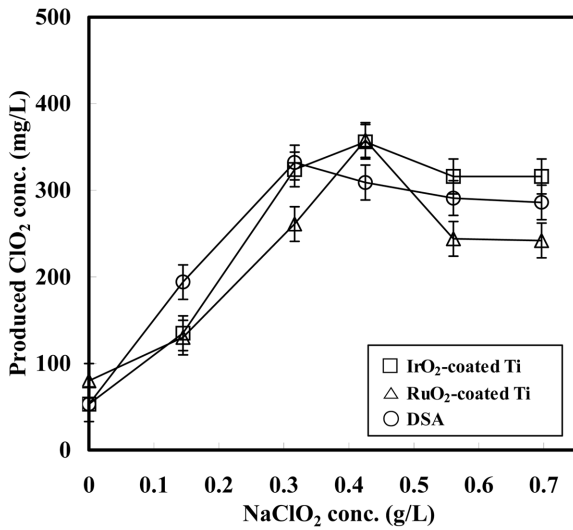


Fig. 6. Dependence of steady state  $\text{ClO}_2$  concentration as a function of sodium chlorite concentration.

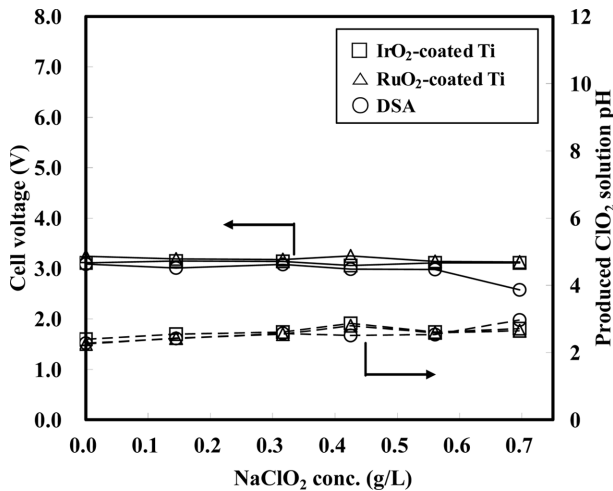
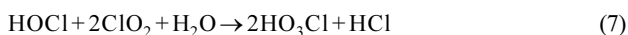
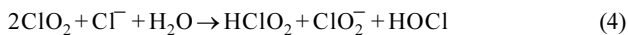


Fig. 7. Influence of sodium chlorite concentration on steady state an un-divided cell voltage and produced  $\text{ClO}_2$  solution pH.

된 이산화염소수의 pH 변화는 Fig. 7에 보인 바와 같이 일정한 값을 나타내었다.

이와 같이 이산화염소의 전구체 물질인 아염소산나트륨의 농도가 급격히 증가하였음에도 불구하고 무격막 전기분해 반응에 의해 생성되는 이산화염소수의 농도가 더 이상 증가하지 않는 이유는 식 (1)과 같이 아염소산이온의 산화에 의한 이산화염소 생성반응과 함께 낮은 pH의 전구체 용액 조건에서 식 (4)와 같은 이산화염소와 염소이온과의 반응[18] 또는 식 (5)-(7)과 같이 전해질로 사용한 염화나트륨의 전기분해에 의해 생성된 차아염소산이 용액 중 이산화염소와 반응하여 염소산(chloric acid;  $\text{HO}_3\text{Cl}$ )을 생성시키는 반응도 일어나기 때문으로 추정된다[19].



### 3-4. 전해질 농도 변화에 따른 이산화염소 발생 특성

아염소산나트륨의 무격막 전기분해에 의한 이산화염소수 생성반응에서 전해질로 사용된 염화나트륨 농도에 따른 이산화염소수 생성농도, 무격막 전해셀 전압 그리고 생성된 이산화염소수의 pH 변화를 Fig. 8과 9에 나타내었다.  $\text{IrO}_2$ -coated Ti와 DSA 양전극 시스템에서의 전구체 용액 체류시간은 2.27 s 그리고  $\text{RuO}_2$ -coated Ti 양전극 시스템은 1.52 s로 하였으며 전구체 용액의 초기 pH는 2.3, 전구체 용액의 아염소산나트륨 농도는  $\text{IrO}_2$ -coated Ti 전극과  $\text{RuO}_2$ -coated Ti 전극은 0.43 g/L 그리고 DSA 전극은 0.32 g/L, 무격막 전해셀에 공급된 전류는 0.59 A로 일정하게 하여 전해질인 염화나트륨의 농도를 1.99~9.94 g/L까지 증가시켰다. Fig. 8의 전해질 농도 증가에 따른 생성된 이산화염소수의 농도 변화 결과에서 볼 수 있듯이 전해질의 주입 없이 아염소산나트륨만의 전기분해 반응에 의해서도  $\text{RuO}_2$ -coated Ti 전극과 DSA 전극의 경우 각각 약 150과 130 mg/L의 이산화염소를 발생시켰으며,  $\text{IrO}_2$ -coated Ti 전극의 경우는 약 40 mg/L의 이산화염소를 발생시키는 것으로 나타났다. 그러나 아염소산나트륨 전구체 용액의 전해질 주입 농도가 증가함에 따라 발생된 이산화염소수의 농도는 증가하였으나, 6 g/L 이상의 전해질 농도에서는  $\text{IrO}_2$ -coated

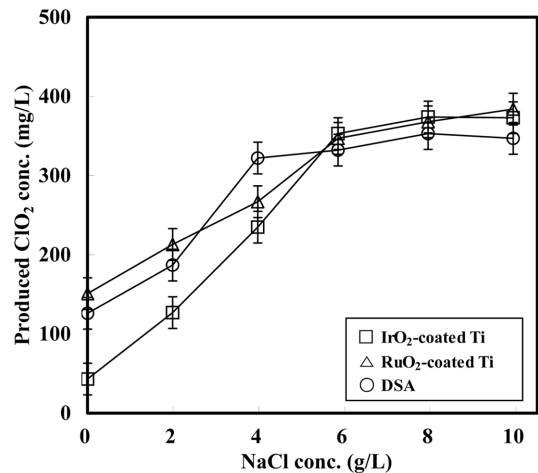


Fig. 8. Dependence of steady state  $\text{ClO}_2$  concentration as a function of sodium chloride electrolyte concentration.

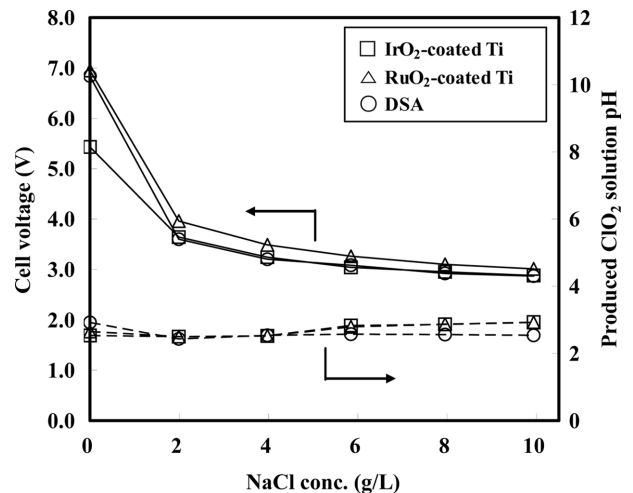


Fig. 9. Influence of sodium chloride concentration on steady state an un-divided cell voltage and produced  $\text{ClO}_2$  solution pH.

Ti, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 그리고 DSA 전극 모두 생성되는 이산화염소수의 농도는 모두 약 350~370 mg/L로 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. Fig. 9에는 전해질 농도 증가에 따른 무격막 전해셀에서의 전압과 생성된 이산화염소수의 pH 결과를 나타내었다. 전해질인 염화나트륨 없이 아염소산나트륨만의 전기분해 시 전해셀에 부가되는 전압은 IrO<sub>2</sub>-coated Ti 전극이 약 5.43 V, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 전극과 DSA 전극은 약 6.95, 6.84 V를 각각 보였으나, 전해질 농도 증가에 따라 무격막 전해셀에 부가되는 전압은 모두 급격히 감소하여 약 3.98 g/L 이상의 전해질 농도에서는 IrO<sub>2</sub>-coated Ti, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 그리고 DSA 전극 모두 약 3.2~3.5 V의 균일한 전압을 보였다. 그러나 생성된 이산화염소수의 pH는 전해질 농도가 약 9.94 g/L까지 증가하였음에도 불구하고 양전극 재질에 상관없이 약 2.5~2.9의 일정한 pH 범위를 보였다. IrO<sub>2</sub>-coated Ti, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 그리고 DSA 전극을 양전극으로 사용한 무격막 전해셀에서 생성된 이산화염소수의 농도와 무격막 전해셀에서의 전압 감소 효과를 동시에 고려한 최적 전해질 주입농도는 모두 약 5.85 g/L로 나타났다.

### 3-5. 전해셀 공급 전류변화에 따른 이산화염소 발생 특성

IrO<sub>2</sub>-coated Ti, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 그리고 DSA 전극을 양전극으로 사용한 무격막 전해셀에 공급된 전류 변화가 이산화염소수 생성농도, 전해셀 전압 그리고 생성된 이산화염소수의 pH에 미치는 영향을 Fig. 10과 11에 나타내었다. IrO<sub>2</sub>-coated Ti, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 전극에서는 전구체 용액 체류시간을 2.27 s 그리고 RuO<sub>2</sub>-coated Ti 전극은 1.52 s로 하였으며, 전구체 용액의 초기 pH는 2.3, 전구체 용액의 아염소산나트륨 농도는 IrO<sub>2</sub>-coated Ti 전극과 RuO<sub>2</sub>-coated Ti 전극은 0.43 g/L 그리고 DSA 전극은 0.32 g/L 그리고 전해질로 공급된 염화나트륨 농도는 모두 5.85 g/L로 하여 무격막 전해셀에 공급된 전류를 0.12~1.18 A로 증가시켰다. Fig. 10의 결과와 같이 무격막 전해셀에 공급된 전류 증가에 따라 생성된 이산화염소수의 농도도 증가하였으며, 전해셀에 공급된 전류가 0.12 A일 때 IrO<sub>2</sub>-coated Ti, DSA 전극을 이용한 무격막 전해셀에서 생성된 이산화염소수의 농도는 각각 약 35, 46 mg/L 그리고 RuO<sub>2</sub>-coated Ti 전극을 이용한 무격막 전해셀은 약 80 mg/L이었으나, 공급된 전류가 0.59 A로 증가하자 IrO<sub>2</sub>-

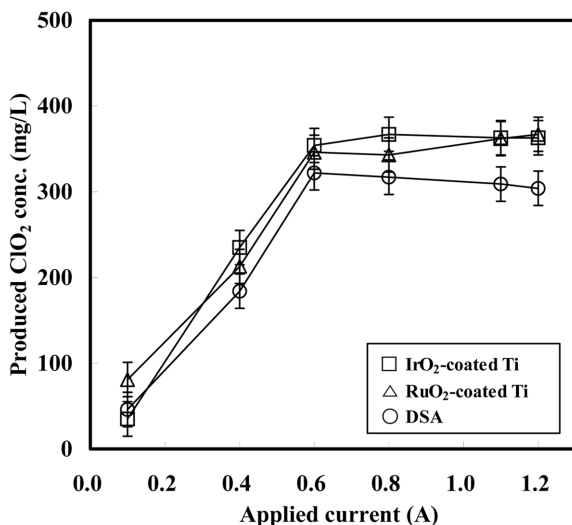


Fig. 10. Dependence of steady state ClO<sub>2</sub> concentration as a function of applied current.

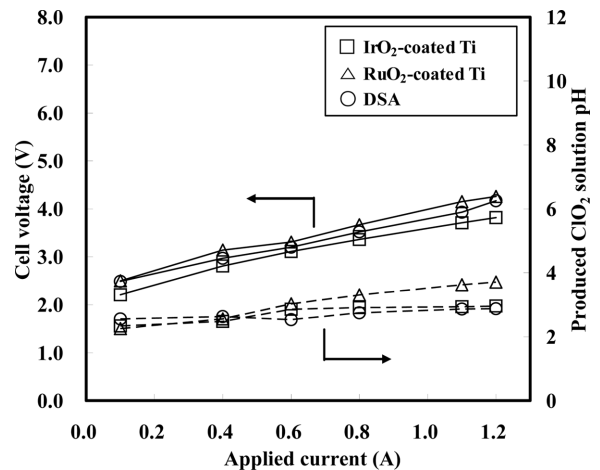


Fig. 11. Influence of applied current on steady state an un-divided cell voltage and produced ClO<sub>2</sub> solution pH.

coated Ti, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 전극에서는 각각 약 354, 346 mg/L 그리고 DSA 전극은 322 mg/L까지 이산화염소수 농도가 급격히 증가한 후 0.59 A 이상의 전류 공급에서는 더 이상의 이산화염소수 농도 증가가 나타나지 않았다. 양전극 재질에 따른 이산화염소 생성농도는 IrO<sub>2</sub>-coated Ti 전극이 약 363 mg/L, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 전극이 약 360 mg/L 그리고 DSA 전극이 약 300 mg/L로 나타났다. Fig. 11에 나타난 무격막 전해셀에 공급된 전류 변화에 따른 전해셀 전압과 생성된 이산화염소수의 pH 결과에서 알 수 있듯이 전류 공급량이 0.1 A에서 1.2 A까지 증가함에 따라 전해셀 전압은 약 2.2 V에서 4.2 V까지 증가하였으며, 생성된 이산화염소수의 pH도 2.4에서 3.7까지 다소 증가한 것으로 나타났으나 양전극 재질에 따른 영향은 미미한 것으로 나타났다.

### 3-6. 전류밀도에 따른 무격막 전해셀 전류효율 및 에너지소모량

IrO<sub>2</sub>-coated Ti, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 그리고 DSA 전극을 양전극으로 이용한 무격막 전해셀에서 공급 전류밀도(current density) 변화에 따른 각각의 전류효율(current efficiency)과 에너지소모율(energy consumption)을 Table 1에 나타내었다. IrO<sub>2</sub>-coated Ti, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 그리고 DSA 전극 모두 전해셀에 공급된 전류밀도가 0.84 A/dm<sup>2</sup>에서 5.07 A/dm<sup>2</sup>로 증가하면서 전류효율은 30.02, 105.06 및 57.17%에서 각각 79.80, 114.70 그리고 70.99%까지 증가한 후 전류밀도가 5.07 A/dm<sup>2</sup>에서 10.14 A/dm<sup>2</sup>로 증가하면서 다시 각각 39.90, 60.21, 32.52%로 감소하는 결과를 보였다. 무격막 전해셀에서 이산화염소를 생산하는데 소요되는 에너지소모율 역시 IrO<sub>2</sub>-coated Ti, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 그리고 DSA 전극 모두 전해셀에 공급된 전류밀도가 0.84 A/dm<sup>2</sup>에서 5.07 A/dm<sup>2</sup>로 증가하면서 에너지 소모율은 2.63, 0.85 및 1.56 W·hr/g-ClO<sub>2</sub>에서 1.38, 1.03 및 1.61 W·hr/g-ClO<sub>2</sub>로 IrO<sub>2</sub>-coated Ti의 경우에는 감소, 다른 전극들은 증가하다가, 전류밀도가 5.07 A/dm<sup>2</sup>에서 0.14 A/dm<sup>2</sup>로 증가하면 3.41, 2.53 및 4.58 W·hr/g-ClO<sub>2</sub>로 모두 증가하였다. Table 1에서 이산화염소수 제조를 위한 무격막 전해셀에서 전류효율과 에너지 소모율을 고려한 최적 전류값은 0.6 A로 나타났으며, 이때의 IrO<sub>2</sub>-coated Ti, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 그리고 DSA 전극에서 발생된 이산화염소수 농도는 각각 354, 346 그리고 322 mg/L이었다. 그리고 Table 2에 전류효율이 가장 높으며 에너지소모율이 낮은 것으로 나타난 RuO<sub>2</sub>-coated Ti 전극을 양전극으로 사용한 무격막 전해

Table 1. Effect of applied current density on the current efficiency(C.E.) and energy consumption(E.C.) at different anode materials

Current density (A/dm <sup>2</sup> )	C.E. (%)			E.C. (W·hr/g-ClO <sub>2</sub> )		
	IrO <sub>2</sub> /Ti	RuO <sub>2</sub> /Ti	DSA	IrO <sub>2</sub> /Ti	RuO <sub>2</sub> /Ti	DSA
0.84	30.02	105.06	57.17	2.63	0.85	1.56
3.38	71.47	104.52	57.53	1.41	1.07	1.84
5.07	79.80	114.70	70.99	1.38	1.03	1.61
6.76	61.46	86.83	50.56	1.95	1.51	2.49
9.29	44.18	66.46	37.29	3.00	2.23	3.77
10.14	39.90	60.21	32.52	3.42	2.53	4.58

Table 2. Chlorite(ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>), chlorate(ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>), total chlorine(T.C.) and free chlorine(F.C.) concentration in the produced ClO<sub>2</sub> solution at RuO<sub>2</sub>-coated Ti anode system

	ClO <sub>2</sub> (mg/L)	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	T.C. (mg/L)	F.C. (mg/L)
Precursor solution	20.0	12.5	34.0	12.4	7.7
Produced ClO <sub>2</sub> solution	346.0	16.2	48.6	134.0	120.0

셀에서 생성된 이산화염소수의 아염소산 이온, 염소산 이온 그리고 총염소와 자유염소 농도를 나타내었다. 무격막 전기분해 반응전 전구체 용액의 이산화염소 농도는 약 20 mg/L, 아염소산 이온 농도는 약 12.5 mg/L, 염소산 이온 농도는 약 34.0 mg/L, 총 염소농도는 약 12.4 mg/L 그리고 자유염소 농도는 약 7.7 mg/L로 나타났으며, 전기 분해 후 생성된 이산화염소수의 이산화염소 농도는 약 346 mg/L, 아염소산 이온 농도는 약 16.2 mg/L, 염소산 이온농도는 약 48.6 mg/L, 총 염소농도는 약 134.0 mg/L 그리고 자유염소이온 농도는 약 120.0 mg/L로 나타났다. 이와 같은 결과는 아염소산나트륨의 무격막 전기 분해반응에 의해 생성된 이산화염소수의 pH가 약 2.9 이하로 낮아 아염소산 또는 염소산 이온 농도는 큰 증가를 보이지 않았으나, 전해질로 사용된 염화나트륨에 의한 총 염소이온과 자유염소이온 농도는 높은 증가를 보이는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

IrO<sub>2</sub>-coated Ti, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 그리고 DSA 전극을 양전극으로 사용한 무격막 전해셀에서 아염소산나트륨의 전기분해반응에 의한 이산화염소수 생성 실험 결과 전구체 용액의 최적 전해셀 체류시간은 IrO<sub>2</sub>-coated Ti 전극이 약 2.27 s, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 전극과 DSA 전극은 약 1.52 s로 나타났다. 또한 전구체 용액의 전해셀 체류시간이 증가함에 따라 생성되는 이산화염소수의 pH도 함께 증가하였다. 무격막 전해셀에서 전구체 용액의 초기 pH가 이산화염소수 생성농도에 미치는 영향은 IrO<sub>2</sub>-coated Ti, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 그리고 DSA 전극 모두 전구체 용액의 pH가 증가함에 따라 생성되는 이산화염소수의 농도가 감소하였으며, 전구체 용액의 초기 pH가 2.9 이상에서는 생성된 이산화염소수의 pH가 약 10~11까지 급격히 증가하여 생성된 이산화염소수의 농도도 약 200~250 mg/L로 감소시키는 것으로 나타났다. 이산화염소의 전구체로 사용된 아염소산나트륨 농도는 생성된 이산화염소수의 pH와 무격막 전해셀 전압에는 영향을 미치지 않으며 발생된 이산화염소의 농도 증가에만 기여한 것으로 나타났다. 최적 아염소산나트륨 농도는 IrO<sub>2</sub>-coated Ti 전극과 RuO<sub>2</sub>-coated Ti 전극이 모두 약 0.43 g/L 그리고 DSA 전극이 약 0.32 g/L로 나타났다. 전해질로 사용된 염화나트륨은 이산화염소의 농도 향상뿐만 아니라 무격막 전해셀에 부가되는 전압의 감소에도 기여하였으며, IrO<sub>2</sub>-coated Ti, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 그리고 DSA 전극 모두 최적 전해질

주입농도는 약 5.85 g/L로 나타났다. IrO<sub>2</sub>-coated Ti, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 그리고 DSA 전극을 양전극으로 사용한 무격막 전해셀에서 공급된 전류량의 증가에 따라 생성된 이산화염소수의 농도는 증가하였으나 전해셀에 부가되는 전압 역시 함께 증가하였으며, 이산화염소수 생성농도 증가량과 전해셀 전압 증가량을 고려한 최적 전류량은 약 0.6 A로 나타났다. IrO<sub>2</sub>-coated Ti, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 그리고 DSA 전극을 양전극으로 사용한 무격막 전해셀에서 최적 운전조건을 고려한 전류효율은 IrO<sub>2</sub>-coated Ti 전극이 약 79.80 %, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 전극이 약 114.70 % 그리고 DSA 전극이 약 70.99 %로 RuO<sub>2</sub>-coated Ti 전극의 전류효율이 가장 높은 것으로 나타났다. 또한 이산화염소수 발생을 위한 에너지소모량 역시 IrO<sub>2</sub>-coated Ti 전극이 약 1.38 W·hr/g-ClO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 전극이 약 1.03 W·hr/g-ClO<sub>2</sub> 그리고 DSA 전극이 약 1.61 W·hr/g-ClO<sub>2</sub>로 나타나, RuO<sub>2</sub>-coated Ti 전극을 양전극으로 Pt-coated Ti 전극을 음전극으로 사용한 무격막 전해셀 시스템의 이산화염소 발생 효율이 가장 우수한 것으로 나타났다.

#### 감 사

본 연구는 “교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업”과 “지식경제부의 출연금으로 수행한 차세대소재퓨전그린테크놀로지 지역혁신센터사업”의 연구결과입니다.

#### 참고문헌

- Kim, B. G. and Kim, J. H., “A Study on Non-powered Flow Combined Chlorine Addition Units for Control of Chlorine Residual,” *J. of KSWST*, **15**(3), 81-88(2007).
- Jo, W. K., Kwon, K. D., Dong, J. I. and Chung, Y., “Comparison of Household Trihalomethanes(THMs) Exposure Associated with Use of Municipal Tap Water Treated with Chlorine or Ozone-Chlorine,” *J. Environ. Sci.*, **13**(7), 627-635(2004).
- Kim, B. H., Ahn, K. C. and Kim, D. J., “A Study on Enhancement of UV Disinfection System Performance by the Vortex Generator,” *Journal of the KOSOS*, **22**(1), 24-29(2007).
- Park, K. J., Jeong, J. W., Lim, J. H., Jang, J. H. and Park, H. J., “Effect of an Aqueous Chlorine Dioxide Generator and Effect on Disinfection of Fresh Fruits and Vegetables by Immersion Washing,” *Korean J. Food Preserv.*, **15**(2), 236-242(2008).

5. Kim, Y. J., Im, Y. S., Sin, P. S. and Hyun, K. S., "A Study on the Production and Control of DBPs in Drinking Water Treatment," *J. of KTSWT*, **12**(1), 75-82(2004).
6. Hyun, K. S. and Kim, Y. J., "Characteristics of Intermediate THM and Bromic Reaction by Chlorination," *J. of KTSWT*, **14**(1), 97-104(2006).
7. Lee, B. C., Lee, S. H. and Lee, C. H., "Characteristics of Color Removal and Distribution Containing Textile Wastewater in Sewage by Ozonation," *J. of KSEE*, **29**(10), 1085-1092(2007).
8. Kwon, T. O., Park, B. B., Moon, J. S. and Moon, I. S., "Destruction of Acetic Acid Using Various Combinations of Oxidants by an Advanced Oxidation Processes," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**(4), 314-319(2007).
9. Bergmann, H. and Koparal, S., "The Formation of Chlorine Dioxide in the Electrochemical Treatment of Drinking Water for Disinfection," *Electrochim. Acta*, **50**(25-26), 5128-5228(2005).
10. Jin, Y. Y., Kim, Y. J., Chung, K. S., Won, M. S. and Song, K. B., "Effect of Aqueous Chlorine Dioxide Treatment on the Microbial Growth and Qualities of Strawberries During Storage," *Food Sci. Biotechnol.*, **16**(6), 1018-1022(2007).
11. Lee, Y. J., "Impact of Water Quality Parameters on the Disinfection of Total Coliform with Chlorine Dioxide," *Kor. J. Env. Hlth.*, **32**(3), 215-221(2006).
12. Deshwal, B. R. and Lee, H. K., "Manufacture of Chlorine Dioxide from Sodium Chlorite: Process Chemistry," *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**(1), 125-136(2005).
13. Volk, C. J., Hofmann, R., Chauret, C., Gagnon, G. A., Ranger, G. and Andrews, R. C., "Implementation of Chlorine Dioxide Disinfection: Effects of the Treatment Change on Drinking Water Quality in a Full-scale Distribution System," *J. Environ. Eng. Sci.*, **1**, 323-330(2002).
14. Bergmann, M. E. H. and Rollin, J., "Product and By-product Formation in Laboratory Studies on Disinfection Electrolysis of Water Using Boron-doped Diamond Anodes," *Catal. Today*, **124**(3-4), 198-203(2007).
15. Pillai, K. C., Kwon, T. O., Park, B. B. and Moon, I. S., "Studies on Process Parameters for Chlorine Dioxide Production Using IrO<sub>2</sub> anode in an Un-divided Electrochemical Cell," *J. Hazard. Mater.*, **164**(2-3), 812-819(2009).
16. Kwon, T. O., Park, B. B., Roh, H. C. and Moon, I. S., "Preparation of Chlorine Dioxide Aqueous Solution by Un-divided Electrochemical Cell using RuO<sub>2</sub> Anode," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**(3), 296-300(2009).
17. Selcuk, H. and Anderson, M. A., "Effect of pH, Charge Separation and Oxygen Concentration in Photoelectrocatalytic System: Active chlorine Production and Chlorate Formation," *Desalination*, **176**(1-3), 219-227(2005).
18. Stanbury, D. M. and Figlar, J. N., "Vanishingly Slow Kinetics of the ClO<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> Reaction," *Coord. Chem. Rev.*, **187**(1), 223-232(1999).
19. Scialdone, O., Randazzo, O., Galia, A. and Silvestri, G., "Electrochemical Oxidation of Organics in Water: Role of Operative Parameters in the Absence and in the Presence of NaCl," *Water Res.*, **43**(8), 2260-2272(2009).