



전기분해에 의한 잔류염소 생성 예측 모델 개발

Model development for chlorine generation using electrolysis

손진식 · 이선재 · 신초롱*

Jinsik Sohn · Sunjae Lee · Chorong Shin*

국민대학교 건설시스템공학부

(2009년 4월3일 접수 ; 2009년 6월10일 수정; 2009년 6월 12일 채택)

Abstract

Electrolysis produces hypochlorous acid by using a small quantity of NaCl as electrolyte. This process maximizes the stabilization of drinking water through the control of chlorine residual concentration.

This study investigated free chlorine generation by an electrolytic method using Ti/IrO₂ and stainless steel. The generation of free chlorine was increased with increasing hydraulic retention time, voltage, chlorine ion concentration and the number of electrodes. However, the change of pH did not affect the generation of free chlorine. There was no significant difference on the behavior of chlorine concentration between electrolytic method and NaOCl injection. In this study, the concentration of free chlorine predicted model based on power functional model was developed various under conditions. Electrolysis free chlorine generation model can be effective tool in the estimation of free chlorine generation.

Key words : **Electrolysis, chlorine, modeling**

주제어 : **전기분해, 잔류염소, 모델링**

1. 서론

상수처리에서 소독은 염소(Cl₂), 이산화염소(ClO₂), 클로라민(Chloramine), 오존(O₃) 등 소독제를 사용하거나, 자외선(UV)을 이용하는 방법이 있다. 이 중 염소소독은 원수 내 암모니아성 질소 및 여러 유기물질들을 산화시키고 수인성 질병의 원인이 될 수 있는 병원성 미생물과 세균을 제거시키기 위해 널리 사용되고 있다.

염소는 취급이 간단하고 잔류성이 우수하며 운전비용이 저렴한 장점으로 인해 널리 사용되고 있지만(J. burch et al., 1998) 고체 또는 액체 형태의 염소 소독제를 주입하는

방식은 정량주입이 어렵고 유지관리가 어려워 소독공정의 신뢰도를 확보할 수 없기 때문에 염소 처리 소독의 문제점으로 제시되고 있다.

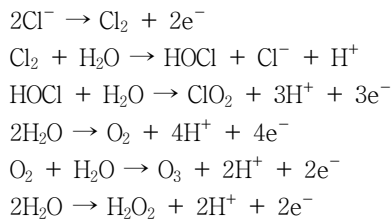
전기분해방식을 이용한 잔류염소 생성의 경우 고체 또는 액체 형태의 염소소독제를 사용하지 않고, 전해질을 사용하지 않거나 소량의 NaCl을 전해질로써 이용하여 차아염소산 이온을 생성시키고 잔류 농도를 조절함으로써 먹는 물의 안전성을 극대화 할 수 있는 장점이 있다. 전해질을 사용하지 않는 경우, chloride 이온을 함유한 원수라면 전기분해방식의 소독이 적용가능하다(A. T. Kuhn, et al., 1975)

전기분해 방식의 원리는 전기분해하여 산화제를 생성시키

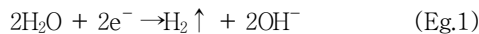
* Corresponding author Tel:+82-2-910-5060, Fax:+82-2-910-8597, E-mail: saywarinee@hanmail.net(Shin, C.R.)

면 전극의 양극에서는 Cl^- 가 산화되어 Chlorine gas(Cl_2)를 생성하고 물은 음극에서 환원되어 수소가스를 발생시킨다. 사용되는 전극의 재질에 따라 Cl_2 외에도 오존(O_3), 이산화염소(ClO_2), 과산화수소(H_2O_2) 등 다양한 산화제들의 생성 가능성이 보고되고 있다(US Patent, 1998, 1994, 1995). 이러한 산화제들이 발생된다고 가정하였을 때 전기분해 반응조의 양극에서 일어날 수 있는 주요 반응은 다음과 같다.

<Anode reactions>



<Cathode reaction>



양극에서는 free chlorine, O_3 , ClO_2 , H_2O_2 외에 Chlorite (ClO_2^-)와 Chlorate(ClO_3^-) 등이 생성 될 수 있으며, 음극에서 발생하는 수소가스는 반응조 시스템 내에서 안전하게 날아가므로 안전에 영향을 주지 않는다(손현주, 2003).

전기분해시 가장 많이 사용되는 전극은 titanium, zirconium, tantalum, niobium등이 있으며 전극의 부식문제로 인하여 산화 코팅이 되어있는 전극을 사용한다(MAXHOBANDILE SIGUBA, 2005). 이러한 산화 코팅전극으로는 TiO_2 , RuO_2 , IrO_2 , MnO_2 , PtO_2 , Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , NiO_2 과 같은 것들이 주로 사용된다. 따라서 본 연구에서는 시중에서 쉽게 구할 수 있는 Ti-IrO₂ 전극과 stainless steel 전극을 이용하여 전기분해 소독을 수행하였다.

이와 같은 기술의 특징은 염소소독이 요구되는 현장에 설치하여 전해촉매와 전력만으로 적정농도의 잔류염소를 필요한 시점에 생산하여 원수에 접촉시키는 방식이기 때문에 원수의 수질변동에 따라 선택적으로 공정운명을 할 수 있고, 별도의 저장시설을 필요로 하지 않으며, 위험한 화학제품이나 폭발력이 강한 고압염소가스를 사용하지 않기 때문에 소

규모의 급수 및 급식시설 등을 중심으로 적용실적이 증가하고 있는 추세이다.

본 연구에서는 티타늄-이리듐, stainless steel 전극을 이용하여 다양한 조건에서 전해소독장치의 free chlorine 생성을 조사하고, 실험 결과를 토대로 다양한 조건하에서의 염소 발생농도를 예측할 수 있는 모델식을 제시하고자 한다. 제시된 모델식은 염소소독의 문제점으로 제시되었던 정량주입 방식의 문제점을 보완하여 소독공정의 신뢰도를 향상시키는 데 도움을 줄 것으로 예상된다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 시료

실험에 사용된 시료는 chloride의 농도에 따른 잔류염소 생성의 변화를 알아보기 위해 실험실의 증류수와 한강, 낙동강 원수를 사용하였다. 한강원수는 서울시 한강 상수원 보호구역(북한강, 금남취수장)에서 채수하였으며, 낙동강 원수는 낙동강 본류 지점인 물금 취수장에서 채수하였다. 실험에 사용한 원수의 수질 특성은 Table. 1에 나타내었다.

시료들은 채수 후 실험실에서 4°C로 보관되었고, 측정은 표준시험방법(Standard method)에 따라 수행되었다. 모든 시료는 측정전에 0.45μm 필터를 이용하여 부유물질을 제거한 후 측정하였으며, 원수는 실험실 조건에서 알루미늄 응집제를 사용하여 응집 후 전기분해 실험을 수행하였다.

2.2 실험방법

Fig. 1은 전기분해 system이다. 본 실험에 사용한 전기분해 반응조는 아크릴을 이용하여 내부면적 20×10cm², 높이 15cm로 제작하고 적절한 교반을 위해 반응조 아래에 자석 교반기를 이용하여 반응조 내의 시료가 충분히 혼합되게 하였다. 전력 공급은 최대전압 60 Voltage, 전류 5 Ampere의 변압기를 사용하였다. 사용된 전극은 전자 방출로 유발되는 극판 부식을 방지하기 위해 티타늄에 이산화이리듐(IrO_2)를 전착한 극판을 양극에, 음극에는 stainless steel 전극을 사용하였다. 사용된 전극은 시중에서 쉽게 구할 수 있는 전극으로, 전기분해 반응조의 크기에 맞추어 사용하였다.

Table 1. Characteristics of raw water

	pH	Cl^- (mg/L)	TOC (mg/L)	Turbidity (NTU)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Alkalinity (mg/L)	NO_3^- -N (mg/L)	NH_3 -N (mg/L)
Han river	8.44	10.15	2.13	3.1	0.054	57.5	1.89	0.079
Nakdong river	8.12	31.81	2.83	10.5	0.097	68.6	2.05	0.071

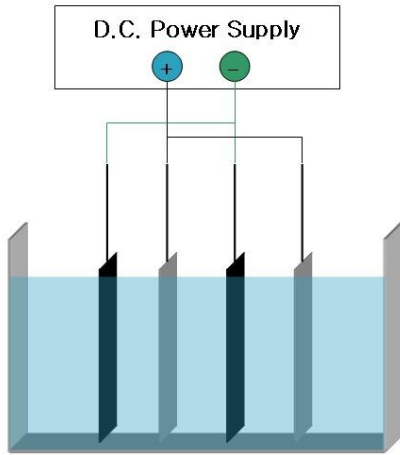


Fig. 1. Electrolysis system

전기분해 실험은 운전인자에 따른 염소 생성량을 파악하고자 chloride주입량, 전압, 전극면적, 체류시간, pH 등을 변화시켜 실험하였다.

chloride주입량은 3차 증류수에 NaCl을 용해하여 Chloride의 농도를 0~100mg/L로 변화시켰고, 전압은 10~60V까지 변화시켰다. 전극면적에 의한 영향을 알아보기 위해 전극의 양극과 음극의 개수를 1~3개까지 변화시켜 실험하였으며, 체류시간은 10~60분, pH는 5~9로 변화시켰다.

실험에 사용된 시료는 전기분해 반응조에 반응시킨 후 잔류염소를 측정하였다. 잔류염소는 Hach사의 pocket chlorimeter를 사용하여 DPD방법으로 측정하였다. 최저 검출한계는 0.01 mg/L 이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 반응시간에 따른 특성

반응 시간에 따른 특성을 알아보기 위하여 60분간의 잔류염소 생성량을 측정하였다. chloride의 농도 50mg/L, 전극은 양극과 음극 2개씩, 전극 간격 3cm, 전압 30V로 동일하게 유지시킨 후 실험하였다. 반응 후 30분까지 급격한 잔류염소가 생성되다가 30분 이후로는 잔류염소 생성 반응이 느린 경향이 나타났다. 전기분해 반응에 의해 chloride가

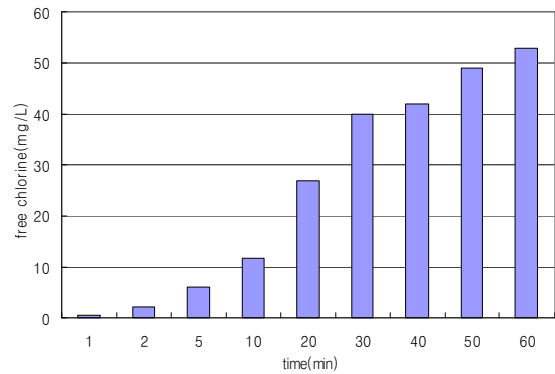


Fig. 2. Free chlorine generation by reaction time

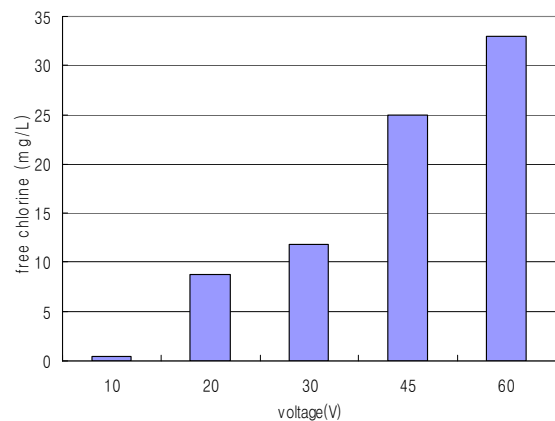


Fig. 3. Free chlorine generation by voltage

소모되어 시간이 지날수록 잔류염소의 생성 반응이 느려진 것으로 판단된다.

3.2 전압의 세기에 따른 특성

변압기를 이용하여 전압을 10V에서 60V까지 변화시켜 10분간 반응시켰다. chloride의 농도 50mg/L, 전극 간격 3cm, 전극판 양극과 음극 2개씩 반응시간 10분으로 모두 동일하게 유지시켰다. free chlorine의 농도를 측정할 결과, 0.47~33mg/L 까지 측정되었고, 전압이 증가함에 따라 free chlorine의 농도가 증가하는 경향이 나타났다.

Table 2. Experimental conditions by reaction time

Chloride concentration(mg/L)	Voltage(V)	pH	Temperature(°C)	Electrodes Area (brace)
50	30	5.87	17.8	2

3.3 Chloride 농도에 따른 특성

NaCl을 이용하여 Chloride 농도를 10~100ppm까지 변화시켜 생성되는 잔류염소량을 측정하였다. 전압 30V, 전극은 음극과 양극 각 2개씩, 전극 간격 3cm로 유지시킨 후 10분간 반응시킨 결과, 10ppm의 chloride농도에서 0.33mg/L, 100ppm의 농도에서 42mg/L까지 나타났다. 실제 원수에서의 chloride 이온 농도가 약 10ppm 내외인 것을 감안할 때, NaCl과 같은 전해질의 추가 주입 없이도 free chlorine이 생성 가능할 것으로 판단된다. chloride 이온 농도가 증가함에 따라 발생하는 free chlorine농도는 지수적으로 증가하는 경향이 있다.

발생되는 free chlorine의 농도를 측정하였다. pH를 조정하기 위하여 NaCl을 용해시켜 만든 수용액에 H₂SO₄와 NaOH를 첨가하여 실험을 수행하였다. chloride 농도 50mg/L, 전압 30V, 전극개수는 음극과 양극 각 2개씩, 전극의 간격 3cm, 반응시간 10분으로 동일하게 유지시켰다. pH를 5~9까지 변화시켜 측정한 결과, pH의 변화에 따른 free chlorine의 농도 변화는 나타나지 않았다. 10분간 반응시킨 결과 pH 6에서 11.8mg/L의 가장 높은 값이 측정되었으나, 가장 적게 측정된 pH 4.95에서 10.0mg/L의 free chlorine이 측정된 것으로 보아, pH에 의한 영향은 적은 것으로 판단된다.

3.4 pH에 따른 특성

H₂SO₄와 NaOH를 이용하여 pH를 조정하여 전기분해시

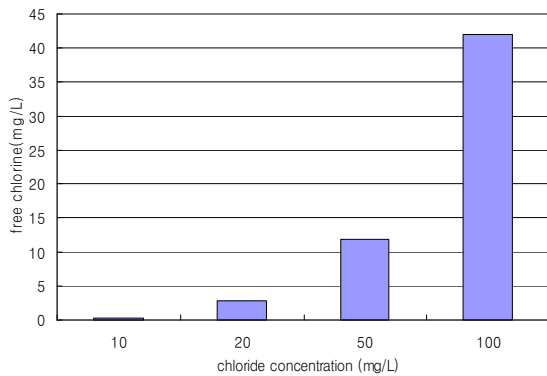


Fig. 4. Free chlorine generation by chloride concentration

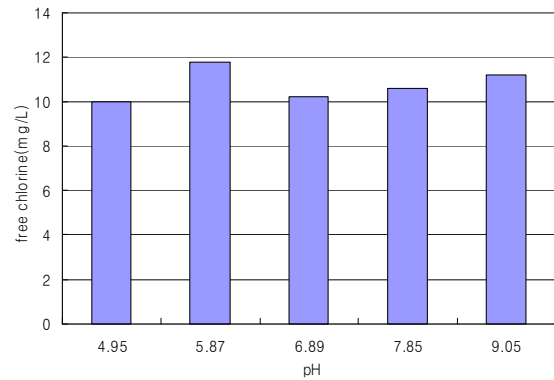


Fig. 5. Free chlorine generation by pH

Table 3. Experimental conditions by voltage

Chloride concentration(mg/L)	pH	Temperature(°C)	Eletrodes Area (brace)
50	5.73~5.87	17.8~20.3	2

Table 4. Experimental conditions by chloride concentration

Voltage(V)	pH	Temperature(°C)	Eletrodes Area (brace)
30	5.79~5.97	17.4~18	2

Table 5. Experimental conditions by pH

Voltage(V)	Chloride concentration(mg/L)	Temperature(°C)	Eletrodes Area (brace)
30	50	17.8~19.6	2

Table 6. Experimental conditions by number of electrodes

Voltage(V)	Chloride concentration(mg/L)	Temperature(°C)	pH
30	50	17.8~19.9	5.86~5.87

3.5 전극 개수에 따른 특성

전극의 개수에 따른 염소 생성량을 비교하기 위해 양극과 음극판의 전극 개수를 각 1개~3개로 직렬로 연결하여 변화시켰다. chloride의 농도를 50mg/L, 전압 30V, 체류시간 10분, 전극 간격 3cm로 유지시켰다. 실험 결과, 전극의 개수가 증가함에 따라 생성된 free chlorine의 농도가 증가하였고, 전극의 개수가 1개일 때 10분 동안 1.06mg/L, 전극 개수가 3개일 때, 20.5mg/L의 free chlorine이 생성되었다.

3.6 원수에의 적용

위의 기초 실험 결과를 토대로, free chlorine에 대한 모델

식을 제시하고 한강과 낙동강 및 지하수에 적용 시켜 발생하는 free chlorine을 측정하였다. 모델식의 제시에 사용된 프로그램은 statistica이며, 모델식은 아래와 같다.

$$\text{Free chlorine} = 0.0073(\text{Cl})^{1.41}(\text{V})^{1.23}(\text{A})^{1.20}(\text{t})^{0.77}$$

$$R^2 = 0.99, F = 499.4 \quad (\text{Eq.2})$$

n = 56

Cl ; chloride concentration(mg/L) : $10 \leq \text{Cl} \leq 100$

V ; volt(V) : $10 \leq V \leq 60$

A ; electrode area(m²) : $0.018 \leq A \leq 0.054$

t ; reaction time(min) : $1 \leq t \leq 60$

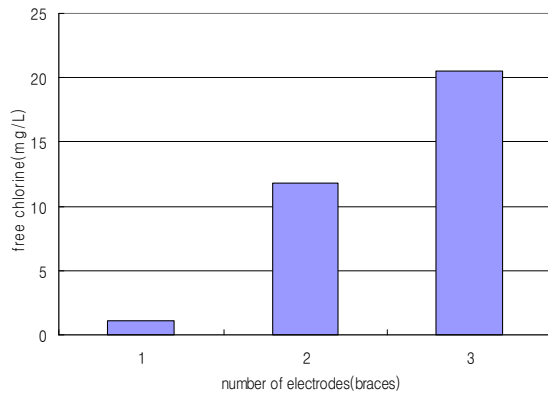


Fig. 6. Free chlorine generation by number of electrodes

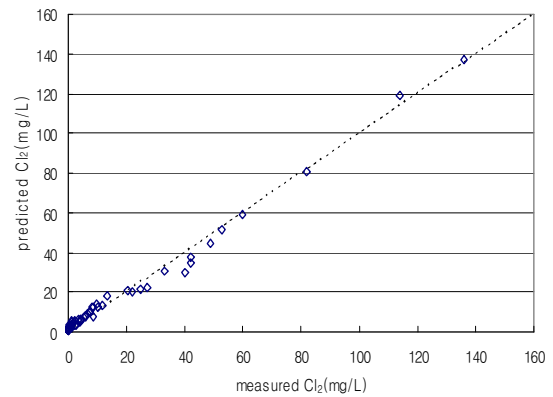


Fig. 7. Measured free chlorine compare with predicted free chlorine

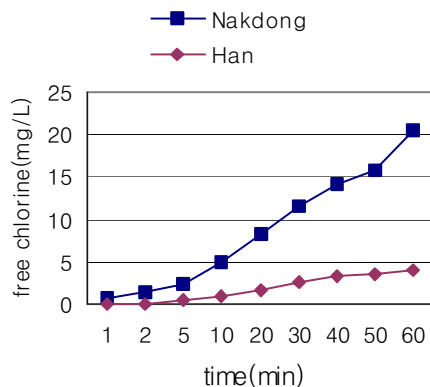


Fig. 8. Free chlorine generation by water system

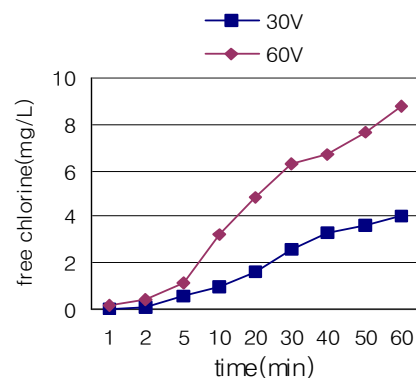


Fig. 9. Free chlorine generation(Han river)

잔류염소 생성 모델식에서 지수식의 R² 값이 1에 근사하므로 위 모델식을 적용하는 것이 적합할 것으로 판단된다. 위 모델식에서 변수들의 p-value가 0.05 이상인 pH는 제외하였으며, 기초 실험에서 수행되었던 전극 개수에 대한 부분을 전극 면적으로 수정하여 사용하였다. 사용된 전극의 면적은 양극과 음극의 면적을 합한 것으로 사용하였다. 생성된 모델식을 바탕으로, 예측값과 실측값을 비교 검토하였다. 실선에 가까울수록 예측값이 실측값과 일치하는 것을 의미하는데, 대부분의 경우에서 예측값과 실측값에 차이가 작은 것으로 나타났다.

생성된 잔류염소 모델식을 바탕으로 한강과 낙동강 원수에 비교검토 하였다.

낙동강과 한강원수를 대상으로 전압 30V, 전극 개수 2개, 반응시간 60분동안 실험한 결과, 한강에 비해 낙동강에서 약 5배 정도 높은 20.5mg/L 정도가 발생하였다. 낙동강과 한강의 chloride 이온 농도가 낙동강 31.81mg/L, 한강 10.15mg/L로 한강에 비해 낙동강의 chloride 이온 농도가 더 높기 때문인 것으로 판단된다.

한강 원수를 대상으로 전극 개수 2개, 반응시간 60분동안 30V와 60V로 변화시켜 실험한 결과, 60V에서 8.8mg/L로 30V에 비해 약 2배 이상 높은 free chlorine이 생성되었다. 측정된 data를 바탕으로 상위에 제시된 모델식에 적용 시킨 결과, 실측값이 예측값에 비해 작게 나타났는데, free chlorine이 원수 중의 DOC 농도로 인해 소모되었기 때문으로 추측된다.

DOC를 고려하여 모델식을 재설계 하였다. 기존의 모델식에 DOC 인자를 추가하여 DOC농도에 따른 free chlorine의 생성결과를 검토하였다. DOC를 고려하여 모델식을 재설계한 경우, F비가 501, R² 값이 0.99로 DOC를 고려한 모델식 역시 높은 정확성을 보여주었다. 원수는 DOC를 함유하고 있으므로, 실제 사용에 있어서 DOC를 고려한 모델이 적합할 것으로 판단된다. DOC를 고려한 모델의 식과 예측값-실측값을 아래에 나타내었다. DOC를 고려한 모델이 실제 한강과 낙동강 원수에 적용시켰을 때 DOC를 고려하지 않은 모델에 비해 더 높은 정확성을 보여주었다.

$$\text{Free chlorine} = 0.006(\text{Cl})^{1.41}(\text{V})^{1.21}(\text{A})^{1.19}(\text{t})^{0.79}(\text{DOC})^{-0.06}$$

$$R^2=0.99, F = 501 \quad (\text{Eq.3})$$

3.7 잔류염소 비교

한강과 낙동강 원수에 NaOCl을 주입하여 전기분해 반응시 생성된 잔류염소량과 동일하게 유지시켰다. 전기분해 시 반응 시간과 전압 등을 변경하여 잔류염소의 농도를 변화시켰

고, 전기분해로 생성된 염소량만큼 NaOCl을 주입하여 소독 부산물의 변화를 관찰하고자 하였다. 잔류염소 거동을 검토한 결과, 한강과 낙동강에서 전기분해 시료와 NaOCl을 주입한 시료의 잔류염소 거동은 큰 차이를 보이지 않았다.

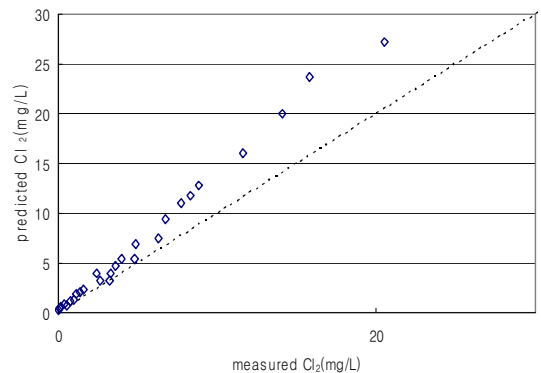


Fig. 10. Measured free chlorine compare with predicted free chlorine(Nakdong, Han river)

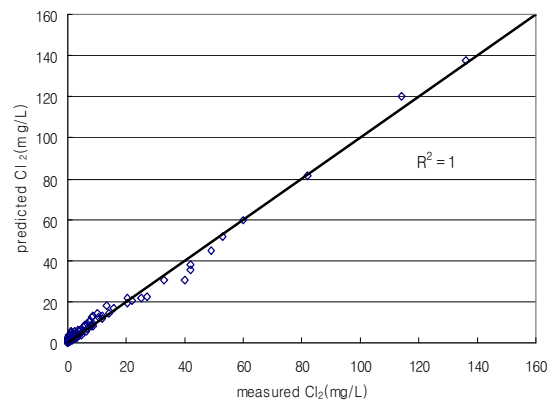


Fig. 11. Measured free chlorine compare with predicted free chlorine (considering DOC)

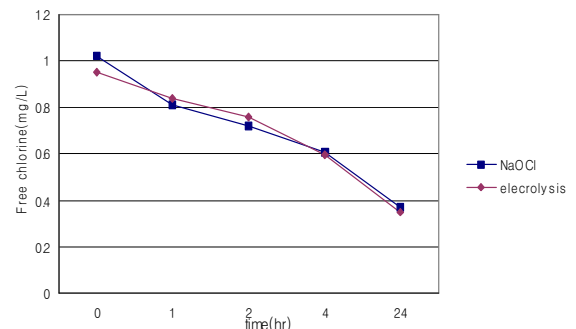


Fig. 12. Variation of chlorine residual (Han river)

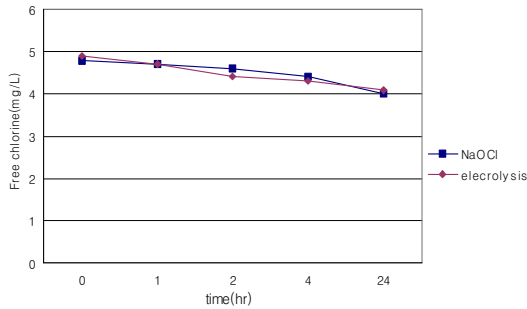


Fig. 13. Variation of chlorine generation (Nakdong river)

4. 결론

1. Stainless steel, Ti-IrO₂ 전극을 적용한 전기분해 방식에 의해 생성된 잔류염소는 반응시간 및 전압, chloride 농도, 전극개수가 증가함에 따라 증가하였고, pH 변화는 잔류염소 발생에 영향이 없는 것으로 나타났다.

2. 전기분해 장치를 통한 잔류염소 생성 모델식을 개발하였다. 모델은 지수식 형태로 표현되었으며, R²값은 0.99, F비는 501로 높은 정확성을 보여주었다.

3. 전기분해로 인해 생성된 잔류염소와, NaOCl을 주입하여 생성된 잔류염소 거동은 둘 사이에 큰 차이를 보이지 않았다.

Stainless steel, Ti/IrO₂ 전극을 사용한 전기분해 방식에서 잔류염소 생성에는 효과적이거나, 염소와 오존이 발생함에 따라 생성될 수 있는 염소소독부산물 및 오존 소독부산을 검토해야 할 것으로 판단된다.

5. 감사의 글

본 연구는 환경부 차세대 핵심환경기술개발사업의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다. (과제번호: 2008-06001-0031-1)

6. 참고문헌

1. United States Patent No. 5,308,507. method and apparatus for removing organic contaminants. 3 May, 1994.
2. United States Patent No. 5,316,740. Electrolytic cell for generating sterilization solutions having increased ozone content.31 May, 1994.
3. United States Patent No. 5,385,711. Electrolytic cell for generating sterilization solutions having increased ozone content.31 January, 1994.
4. United States Patent No. 4,761,208. Electrolytic method and cell for sterilizing water. 2 August, 1998.
5. 손현주, 석사학위논문, 소금물의 전기분해로 생성된 산화제의 화학적 특성과 소독효과 연구, 2003.
6. 노형진, 정한열, Statistica에 의한 알기쉬운 통계분석, 형설출판사, 2002
7. 이성우 외, 고도상수처리, 동화기술, 2006.
8. 이정수, 상하수도공학(기초와 응용), 신광문화사, 2006
9. J. Burch and K. Thomas, Water disinfection for developing countries and potential solar thermal pasteurization. *Soal Energy*, 64(87),1998
10. MAXHOBANDILE SIGUBA, THE DEVELOPMENT OF APPROPRIATE BRINE ELECTROLYSERS FOR DISINFECTION OF RURAL WATER SUPPLIES, 2005
11. C. -H. Yang, C. -C. Lee and T. -C. Wen, Hypochlorite generation on 꺾-Pt binary oxide for treatment of dye wastewater, *Journal of Applied Electrochemistry*(30), 2000
12. V.S. Bagotzky, *Fundamentals of electrochemistry*, New York, Plenum, p.397-408, 1993.
13. A. T. Kuhn and R. B. Lartey, *Chem. Ing. Tech.*, **47**, (4), 129, 1975