

전기화학적 공정에 의한 클로레이트의 생성메커니즘 Formation Mechanism of Chlorate (ClO_3^-) by Electrochemical Process

백고운 · 정연정 · 강준원[†] · 오병수*
Ko Woon Baek · Yeon Jung Jung · Joon Wun Kang[†] · Byung Soo Oh*

연세대학교 환경공학과, 환경과학기술연구소(YIEST) · *광주과학기술원, 해수담수화 플랜트 사업단
Department of Environmental Engineering, Yonsei University, YIEST
*Gwangju Institute of Science and Technology, Center for Seawater Desalination Plant

(2009년 1월 13일 접수, 2009년 7월 22일 채택)

ABSTRACT : This study was done to find out the formation mechanism of chlorate by electrochemical process using chloride ion (Cl^-) as an electrolyte. Firstly, the effective factors such as pH and initial chloride concentration were figured out to see the formation property of chlorate during electrolysis. And the relation of free chlorine, and mixed oxidants such as OH radical and ozone with chlorate were estimated to concretize the formation mechanism. As a result, it was found that the major reaction of chlorate formation would be electrochemical reaction with free chlorine, and also the direct oxidation of chloride ion and the reaction by OH radical were participated in the formation of chlorate. Moreover, it was observed that formed chlorate was oxidized to perchlorate. Lastly, the optimum condition was recommended by comparing free chlorine with chlorate concentration during the electrochemical process with the different electrode separation.

Key words : Electrochemical process, Mixed oxidants, Chlorate (ClO_3^-)

요약 : 본 연구는 염화 이온 (Cl^-)을 전해질로 이용하는 전기화학적 공정에서 생성되는 염소산화부산물인 클로레이트 (ClO_3^- , 염소산염)의 생성 메커니즘을 알아보기 위해 수행되었다. 우선, pH 및 초기농도에 따른 생성 특성을 살펴보았으며, 유리염소 생성과의 관련성 및 오존, OH 라디칼 등의 혼합산화제의 영향을 간접 평가하여 클로레이트의 생성 메커니즘을 구체화하였다. 그 결과, 클로레이트의 생성은 유리염소 (HOCl/OCl^-)의 전기화학적 반응을 주된 반응으로 하며, 염화 이온의 직접 양극산화 반응 및 OH 라디칼에 의한 경로가 있음을 확인하였다. 이어서 생성된 클로레이트가 퍼클로레이트로 산화되는 반응도 볼 수 있었다. 또한, 전극 간격에 따른 생성 농도를 유리염소 생성과 함께 평가하여, 유리염소 생성 효율은 극대화 시키되 클로레이트의 발생을 최소화 할 수 있는 최적조건을 찾는 방안을 제시하였다.

주제어 : 전기화학적 공정, 혼합산화제, 클로레이트 (ClO_3^- , 염소산염)

1. 서론

전기화학적 공정은 전극 표면에서 직접적인 전자의 이동에 의해 오염물질을 제거할 수 있고 동시에 강한 산화력을 갖는 혼합 산화제를 생성하는 장점이 있어 폐수처리 분야에 활발히 적용되고 있으며, 최근에는 염소 소독을 대체할 수 있는 공정으로서 주목 받고 있다.^{1,2)} 특히 염화 이온을 전해질로 이용하는 전기화학적 공정은 정수처리에서 일반적으로 사용되고 있는 염소 소독공정을 대체할 수 있는 방법으로서 전극에서 전기 화학적인 조건들에 의해 유리염소뿐만 아니라 산화력이 강한 오존(O_3), 과산화수소(H_2O_2), 이산화염소(ClO_2) 및 순간적으로 발생하는 각종 자유 라디칼 등을 포함한 혼합 산화제를 생산할 수 있는 장점이 있어 염소보다 개선된 소독

효과를 얻을 수 있다.³⁾ 또한 생물막 증식의 억제, 트리할로메탄(Trihalomethanes, THMs) 등의 염소 소독 부산물 생성의 저감이 가능하다고 보고되고 있다.^{4,5)} 반면, 중간 생성 산화제인 이산화염소 및 오존 등에 의해 클로레이트(ClO_3^-), 퍼클로레이트(ClO_4^- , 과염소산염) 등의 부산물이 생성될 수 있기 때문에 이에 대한 제어 대책이 필요하다.⁶⁾ 클로레이트는 신경계 독성물질로서 체내의 적혈구를 파괴하여 용혈성 빈혈의 원인이 될 수 있는 것으로 알려져 있으며, 염소생성을 위한 전기분해 부산물로서 U.K. 기준 최종 처리수에서의 농도가 $700 \mu\text{g/L}$ 이하로 제한되고 있다.⁷⁾ 그리고 클로레이트는 내분비계 환경호르몬의 일종으로서 갑상선 암을 유발할 수 있는 퍼클로레이트의 전단계 산화물로서 전기화학적 공정에서 반드시 고려되어야 할 물질이다. 클로레이트의 생성경로

[†] Corresponding author : E-mail : jwk@yonsei.ac.kr Tel : 033-760-2436 Fax : 033-763-5224

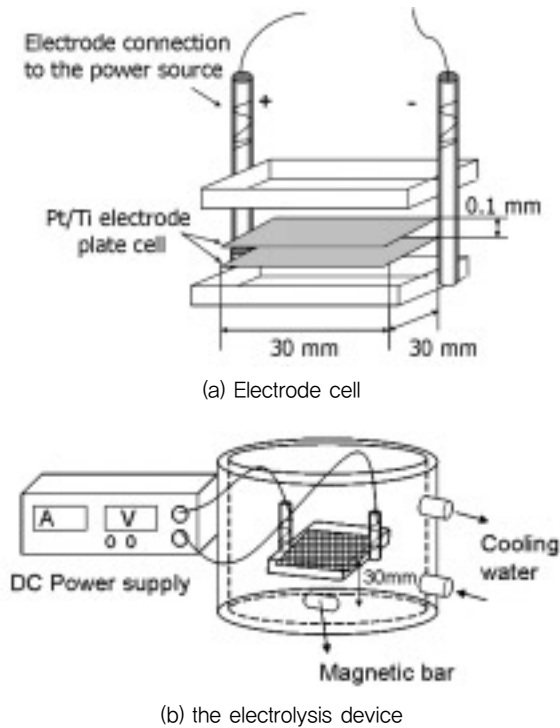
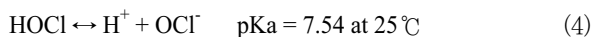
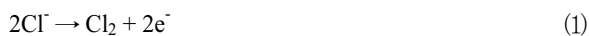
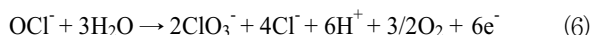


Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical system.

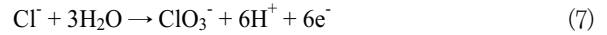
를 보면, 우선 전기화학적 공정의 전해질 내에 염화 이온이 있을 경우, 식 (1), (2), (3)과 같이 강력한 산화력의 유리염소 (Free chlorine, HOCl/OCl⁻)를 생성하고, 식 (4)에서 볼 수 있듯이 pH에 따라 존재하게 된다.⁸⁾



차아염소산(HOCl)과 차아염소산 이온(OCl⁻)의 산화력과 소독력을 이용하는 것이 염화 이온을 이용한 전기화학적 공정의 목적이라고 할 수 있으나, 위와 같이 생성된 유리염소는 식 (5), (6)에 제시된 반응과 같이 전기화학반응에 의해 클로레이트를 부산물로서 생성할 수 있다.⁹⁾



특히, 다음 식 (7)과 같이 양극에서 직접적인 산화반응 (direct oxidation)이 일어나 클로레이트를 생성할 수 있다는 연구결과가 있으며, 일반적으로 유리염소는 오존 및 OH 라디칼과 반응하여 클로레이트를 생성할 수 있는 것으로 알려져 있다.^{10, 11)}



그러나 염소 이외에 순간적으로 동시에 생성되는 혼합산화제의 정량 분석의 어려움과 복잡 다양한 반응의 가능성으로 인해 클로레이트의 구체적인 생성 메커니즘과 제어에 대한 연구가 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 염소 산화 부산물인 클로레이트의 생성 특성을 살펴봄으로써 전기화학적 공정의 메커니즘을 구체화하고자 하였으며, 중간 경로에 작용하는 주요 산화제의 농도 및 영향력을 간접적으로 평가함으로써 클로레이트 생성의 직접적인 영향 인자를 찾고자 하였다. 나아가 본 연구에서 사용된 전기화학적 공정의 설계 조건의 적절한 변화를 시도하여, 유리염소의 생성 효율은 극대화 하되 클로레이트의 생성은 저감할 수 있는 최적 조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 전기화학적 공정의 장치구성

본 연구에서는 Fig. 1a와 같이 티타늄 담체에 백금으로 코팅된 격자형 평판전극을 사용하였다. 비격막 형식으로 양극과 음극 동일하게 Pt/Ti 소재의 정사각형 cell (단면적 9 cm²)을 사용하여 Fig. 1b와 같이 300 mL 반응기에 평행하게 이중으로 장착하였고, 전류계와 전압계가 장착되어 있고 30 V까지 전압공급이 가능한 직류전원장치(Digital electronics Co Ltd)를 사용하여 직류 전류를 공급하였다. 또한, 전극 표면에 흡착되는 물질들의 영향을 방지하기 위하여 매 실험마다 전극 및 반응기를 초음파 세척한 후 실험에 사용하였다. 반응이 진행되는 동안의 온도 상승을 방지하기 위해, 반응기에 물을 순환시켜 18~23°C의 수온을 유지하였다.

전해질 용액은 3차 증류수에 NaCl 수용액을 조제하고 각각의 실험조건에 따라 주입하여 초기 염화 이온 농도를 조절해 주었다. 여기에 다른 산화제를 생성시키지 않는 K₂SO₄를 첨가해 줌으로써 초기 전기전도도를 맞추어 일정한 전류를 공급하였다. pH의 영향을 보는 실험을 제외한 나머지 실험

Table 1. Operating conditions of the ion chromatography for the chlorate analysis

Item	Analyzing condition
Separation Column	AG-9HC
Guard Column	AS-9HC
Eluent	9.0 mM Na ₂ CO ₃
Flow rate	1 mL/min
Suppressor	ASRS ULTRA II 4 mm
Injection loop	480 μL
Pump	DXP Pump
Detector	Suppressed Conductivity
Storage solution	9.0 mM Na ₂ CO ₃

의 초기 pH는 전기 분해 과정에서 변화를 줄이기 위해 0.1 M 인산염 완충용액(pH 7)으로 고정하였다.

2.2. 시료 분석

유리염소의 생성 및 잔류농도는 DPD법(N,N-diethyl-1,4-phenylene diamine)을 이용하여 실험 중 실시간으로 시료를 채취한 뒤, 흡광광도계(DR4000, HACH, USA)로 분석하였다. 염화 이온과 클로레이트는 이온 크로마토그래피(DX-120, Dionex)를 사용하여 동시에 분석하였다. Table 1은 이온 크로마토그래피의 구성 및 분석조건을 보여 주고 있다.

또한 퍼클로레이트의 분석을 위하여 EPA method 314를 modify하여 IC-MS 시스템을 구축하였다. 염화 이온 이외에 전해질로써 첨가해 준 sulfate (SO₄⁻)는 과량 존재하게 되면 클로레이트의 정량에 방해할 일으키게 되므로, On-Guard II Ba cation resin (Dionex)을 이용하여 시료를 전처리 하였다. 또한 실험 후 분석용 시료는 질소기체로 산화제를 즉시 탈기하여 반응이 더 이상 진행되지 않도록 하였고, 분석 전까지 4℃에서 냉장보관 하였다. 분석조건에서 염화 이온과 클로레이트의 검출한계는 10 μg/L이다. 다음 Table 2는 이온 크로마토그래피와 질량 분석계의 분석조건을 나타내고 있다. 퍼클로레이트의 분석시료에는 염화 이온 역시 과량 존재 할 경우 정량에 영향을 줄 수 있으므로 On-Guard II Ag

Table 2. Operating conditions of the IC-MS system for the perchlorate analysis

Ion Chromatograph	ICS-3000, Dionex	Mass Spectrometer	6120 MS Quad SL
Mobile Phase	65 mM KOH		1.5 kV
Guard and Separator Column	Dionex AG20+ AS20 250 mm x 2 mm	Capillary Voltage	60 psi
		Nitrogen Pressure	50 V
Flow rate	0.3 mL/min	Fragment Voltage	300 °C
		Drying Gas temp	7 L/min
Suppressor	ASRS300-2 mm, 49 mA	Drying Gas flow rate	
Injection volume	400 μL	Selected Ion Monitoring	m/z 99,101,107
		Mass scan range	0.1 amu
		Dwell time per mass	195 msec

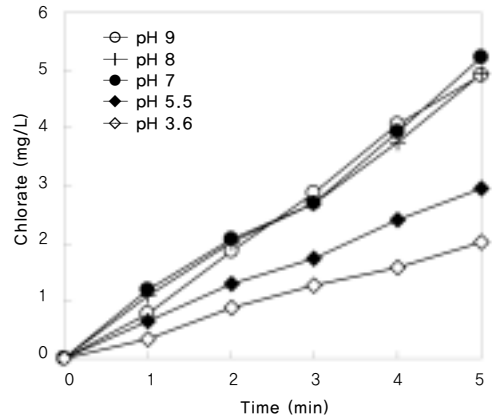


Fig. 2. Effect of pH on the formation of chlorate in the chloride electrolysis (V = 300 mL, applied voltage = 30 V, 20°C, electrolyte : DW with K₂SO₄ and [Cl⁻]₀ = 30 mg/L, electric conductivity = 250 μs/cm).

cation resin (Dionex)을 이용한 전처리 과정을 추가하였으며, 검출한계는 4 ng/L였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 클로레이트의 생성특성

전기화학 공정에서 클로레이트가 생성되는 경로를 자세히 살펴보기 위해 다양한 pH 조건 및 염화 이온 초기농도를 달리 설정하였다. 우선 pH의 영향을 알아보기 위해 다음과 같은 조건으로 실험을 수행하였다. 각종 산화제를 안정적으로 발생시키기 위해 염화 이온 초기농도를 30 mg/L로 주입하여, 30 V의 전압으로 약 2 A의 전류를 5분간 연속적으로 공급하였고, 시료의 초기 pH는 각각의 완충용액을 제조하여 고정하였다. Fig. 2에 각 pH 별 클로레이트의 생성을 나타내었다. 클로레이트의 생성 농도를 살펴보면 pH 7, 8, 9에서 비슷한 경향으로 생성되는 것을 확인할 수 있으며, 초기 pH를 5.5, 3.6으로 낮춰줄 수록 생성되는 클로레이트 농도가 감소하였다.

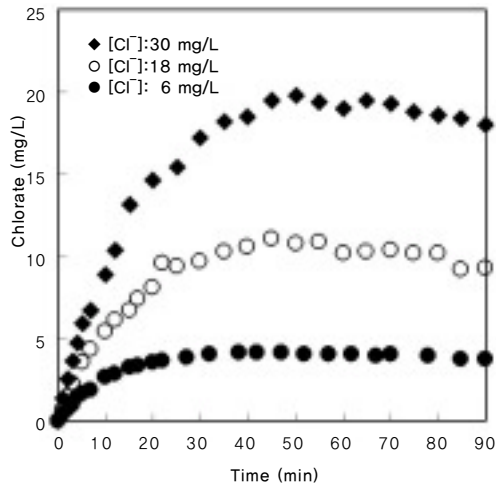


Fig. 3. Effect of initial chloride concentration on the formation of chlorate ($V = 300$ mL, applied voltage = 30 V, 20°C , electrolyte : DW with K_2SO_4 and NaCl, electric conductivity = $250 \mu\text{s}/\text{cm}$, $\text{pH} = 7$).

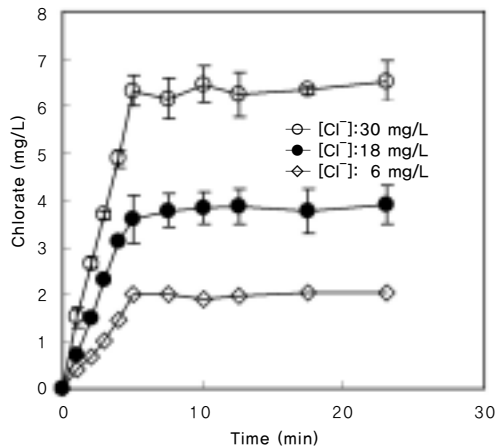


Fig. 4. Formed chlorate observation after 5 min electrolysis ($V = 300$ mL, applied voltage = 30 V, 20°C , electrolyte : DW with K_2SO_4 and $[\text{Cl}^-]_0 = 30$ mg/L, electric conductivity = $250 \mu\text{s}/\text{cm}$, $\text{pH} = 7$).

Fig. 3에는 전기화학적 공정에서의 염화 이온의 초기 주입 농도에 따른 90분 동안의 클로레이트의 생성 경향을 나타내었다. 염화 이온 주입 농도가 다른 대신, K_2SO_4 를 주입하여 초기 전기전도도를 $250 \mu\text{s}/\text{cm}$ 로 맞추어 같은 전압 및 전류조건에서 실험을 진행하였다. 전기화학적 반응이 진행되는 동안 초기 염화 이온 농도의 증가에 따라 클로레이트의 농도 역시 증가하는 경향을 확인 할 수 있었다. 클로레이트는 시간이 지남에 따라 일정한 농도를 유지하는 특성을 나타내었으며, 그 시간대는 초기 염화 이온의 농도가 높아질수록 늦추어지는 것을 볼 수 있었다. 또한 일정한 농도를 유지한 후에 반응시간이 더 길어지면, 그 농도가 감소하는 경향이 있는 것을 관찰 할 수 있었다. 전기 화학반응 뒤의 pH 는 $7.3 \sim 7.6$ 으로, 완충용액을 했음에도 불구하고 $\text{pH} 7$ 에서 $0.3 \sim 0.6$ 정도 상승하는 결과를 보였다.

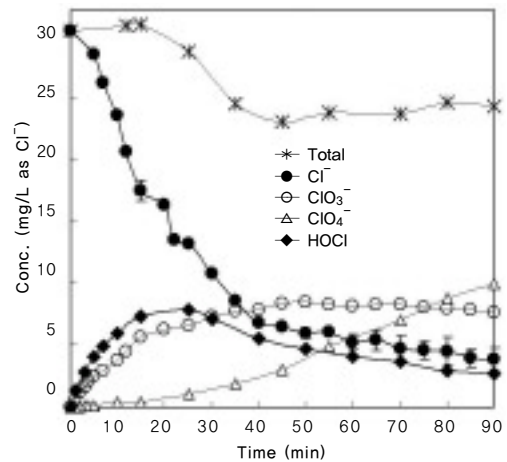


Fig. 5. The observation of chloride and products by NaCl electrolysis (initial chloride conc. = 30 mg/L, $V = 300$ mL, applied voltage = 30 V, 20°C , electrolyte : DW with K_2SO_4 and NaCl, electric conductivity = $250 \mu\text{s}/\text{cm}$, $\text{pH} = 7$).

또한, 반응 후 잔류산화제에 의한 클로레이트의 생성여부를 알아보기 위해 전류를 공급을 중단한 뒤 20분 동안의 농도 변화를 관찰하였다. 그 결과, Fig. 4에서 나타난 바와 같이 5분간의 전기분해 이후의 클로레이트 농도는 최대 0.3 mg/L 증가하였는데, 오존 및 OH 라디칼 등의 산화제는 순간적으로 미량 생성되기 때문에 혼합산화제에 의한 잔류효과는 무시할 수 있는 정도라고 판단된다. 즉, 클로레이트가 생성되기 위해서는 전류의 공급이 필수적이라고 할 수 있겠다.

3.2. 클로레이트의 생성 메커니즘

이번 실험에서는 염화 이온이 전기분해 되어 감소하는 경향 및 유리염소, 클로레이트 및 퍼클로레이트의 생성을 동시에 살펴봄과 동시에, 혼합산화제의 영향을 간접평가 함으로써 클로레이트의 복잡한 생성 메커니즘에 대한 접근을 시도하였다.

우선 염화 이온의 전기분해 과정에서 생성되는 차아염소산, 클로레이트 및 퍼클로레이트의 농도를 염화 이온의 농도로서 환산해주고, 이들의 생성에 의해 감소되는 염화 이온의 농도와 함께 Fig. 5에 나타내어 전체적인 반응경향을 살펴보았다. 초기 염화 이온 농도는 30 mg/L , 초기 전기전도도는 K_2SO_4 를 주입하여 $250 \mu\text{s}/\text{cm}$ 로 맞춘 뒤, 30 V 의 고정전압으로 약 2 A 의 전류를 연속적으로 공급하여 실험을 진행하였다. 염화 이온은 전기분해 되어 점차 차아염소산, 클로레이트 및 퍼클로레이트로 전환되면서 농도가 감소하고 있는 것을 볼 수 있으며, HOCl은 초반에 빠른 속도로 생성되지만 염화 이온의 농도가 감소함에 따라 더 생성되지 못하고 감소하는 경향을 보인다. 그리고 클로레이트는 앞선 실험의 결과(Fig. 3)와 같이 생성반응이 어느 정도 진행되면 일정 농도를 유지하다 점차 감소하는

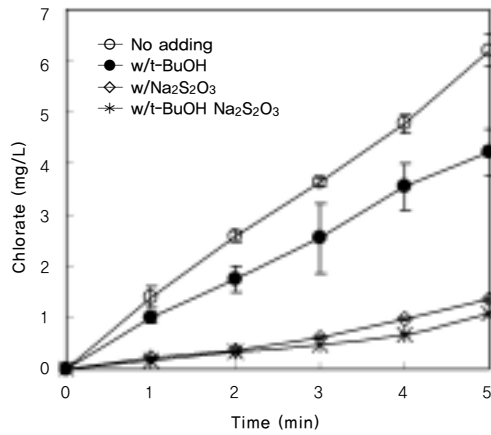
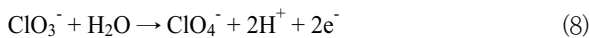


Fig. 6. The formation of chlorate adding *t*-BuOH/Na₂S₂O₃ for quenching oxidizing agent (V = 300 mL, applied voltage = 30 V for 5 min, 20°C, electrolyte : DW with K₂SO₄ and [Cl⁻]₀ = 30 mg/L, electric conductivity = 250 μS/cm, pH = 7).

경향을 나타낸다. 염소의 최종산화물로서 퍼클로레이트는 차아염소산의 생성이 감소하기 시작하는 25분 이후 급격히 생성이 증가하여, 클로레이트가 감소하기 시작하는 반응 80분 뒤에는 클로레이트보다 높은 농도로 지속적으로 생성되는 것을 알 수 있었다. 전기화학적 perchlorate의 생성 반응으로 다음과 같은 식이 제시되고 있다.¹²⁾



전체 염화 이온농도는 각 물질을 염화 이온의 몰농도로써 환산한 값을 더한 값으로, 초반 모든 물질이 동시에 생성되고 있을 때에는 염화 이온의 주입농도 값과 일치하는 결과를 보이고 있다. 그러나 반응이 진행됨에 따라 염화 이온의 감소와 더불어 차아염소산의 생성반응이 더 이상 진행되지 않고 농도가 감소하기 시작하면서, 생성된 차아염소산이 클로레이트, 퍼클로레이트 이외의 이산화염소(gas) 등으로 전환되거나, 염화 이온이 다른 복합적인 경쟁반응들에 의해 차아염소산을 생성하지 못하고 염소 기체 상태로 증발함에 따라 전체 염화 이온의 농도가 감소한 것으로 사료된다.

이어서, 전기화학적 반응에서 생성되는 OH 라디칼 및 오존 등의 산화제가 클로레이트 생성에 미치는 영향을 평가하기 위해서 OH 라디칼의 scavenger로 알려져 있는 Tertiary butyl alcohol (*t*-BuOH, 10 mM)과 오존, 차아염소산을 quenching 할 수 있는 티오황산나트륨(sodium thiosulfate ; Na₂S₂O₃, 170 μM)을 주입하여 클로레이트의 생성경향을 평가하였다.

Fig. 6은 *t*-BuOH 및 Na₂S₂O₃의 주입 여부에 따른 클로레이트 생성 농도를 나타낸 그래프이다. 어떤 퀘칭제(quenching

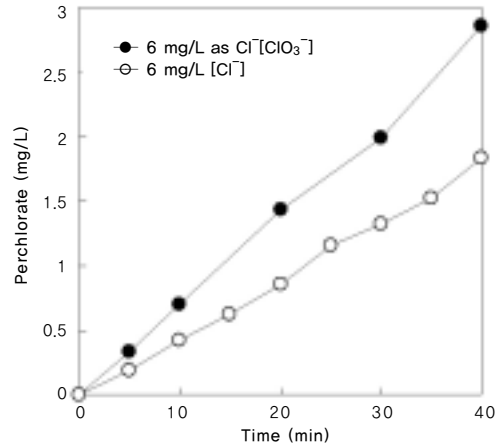


Fig. 7. The formation of perchlorate from chlorate and chloride (V = 300 mL, applied voltage = 30 V, 20 °C, electrolyte : DW with K₂SO₄, NaCl and NaClO₃, electric conductivity = 250 μS/cm, pH = 7).

agent)도 첨가하지 않았을 경우에는 5분 반응 동안 약 6 mg/L의 클로레이트가 생성되었으나, OH 라디칼 scavenger인 *t*-BuOH을 첨가한 경우 약 4 mg/L로 chlorate의 생성농도가 감소하는 결과를 나타내었다. 수중에 생성된 OH 라디칼은 중간에 생성된 염소계 라디칼과의 반응성이 오존보다 높고, 생성된 클로라이트(ClO₂⁻, 아염소산염)를 빠른 속도로 클로레이트로 전환시키는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 따라서 *t*-BuOH에 의한 클로레이트의 생성 감소는 전기 화학적 공정에 의한 OH 라디칼 생성의 간접적인 증거이며, 전기 분해 반응 동안 생성되는 OH 라디칼이 클로레이트의 생성경로에 관여함을 의미한다. 또한, 차아염소산 및 오존을 quenching 할 수 있는 Na₂S₂O₃을 주입한 경우와 거기에 *t*-BuOH을 첨가한 결과, 클로레이트의 생성농도가 약 1 mg/L로 확연히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 사전 연구에서 같은 전기전도도 조건에서 생성된 오존의 생성농도는 10분에서 0.15 mg/L로,¹⁴⁾ 본 실험에서도 오존의 생성농도는 높지 않을 것으로 예상된다. 따라서, 오존보다는 차아염소산에 의한 반응이 클로레이트의 생성 메커니즘 중 가장 주된 반응일 것으로 판단된다. 또한, *t*-BuOH과 Na₂S₂O₃를 동시에 주입하여 산화제를 모두 quenching하였음에도 불구하고 약 1 mg/L의 클로레이트가 생성된 것은 식 (7)과 같은 전극에 의한 염화 이온의 직접산화반응을 증명해 주는 결과이다.

생성된 클로레이트는 퍼클로레이트로 전환될 수 있는데, Fig. 7은 초기 염화 이온 농도 6 mg/L에서 40분 동안의 전기 화학적 반응을 통해 생성된 퍼클로레이트와, 클로레이트를 염화 이온의 몰농도로써 6 mg/L 초기농도로 주입한 뒤 같은 조건에서 전기분해 하여 생성된 퍼클로레이트를 비교한 그래프이다. 염화 이온에서부터 생성된 퍼클로레이트는 1.8

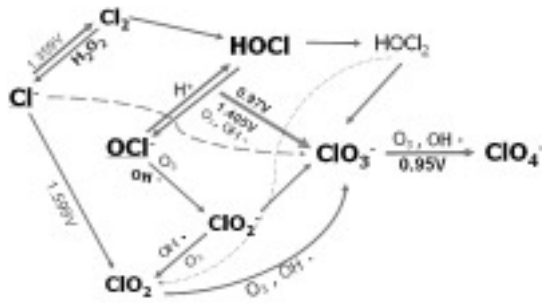


Fig. 8. The formation mechanism of chlorate and perchlorate.

mg/L로 클로레이트에서 퍼클로레이트가 대략 3 mg/L의 농도로 생성된 것에 비해 낮게 생성되었다. 또한 클로레이트에서 퍼클로레이트로의 전환율을 몰농도로 계산한 값은 17%로, 염화 이온의 퍼클로레이트 전환율 11%에 비해 높은 값을 나타내었다. 이처럼 클로레이트에서 퍼클로레이트가 생성되는 반응은 퍼클로레이트를 생성하는 메커니즘에서 주된 역할을 차지할 것으로 판단된다. 즉, 퍼클로레이트의 생성을 제어하기 위해서는 클로레이트 발생 제어가 우선 시 되어야 할 것이다.

지금까지의 실험 결과와 참고문헌들의 클로레이트 및 퍼클로레이트 생성 반응식을 바탕으로 염화 이온 용액의 전기화학 공정에서 클로레이트와 퍼클로레이트가 전기화학 반응 및 오존, OH radical 등에 의해 생성되는 메커니즘을 Fig. 8에 종합하였다.

우선 염화 이온이 염소를 거쳐 유리염소를 생성하고, 생성된 유리염소가 클로레이트로 전환되는 경로를 거쳐 최종적으로 퍼클로레이트가 생성되는 경로가 주된 생성메커니즘으로 판단된다. 그리고 클로레이트의 생성은 유리염소뿐만 아니라 염화 이온의 직접적인 산화반응에 의해서도 생성되는 것을 확인하였으며, OH 라디칼에 의한 생성부분도 확인 할 수 있었다. 또한 퍼클로레이트의 생성은 클로레이트와 상관성이 높은 것으로 판단된다.

3.3. 클로레이트의 제어 조건

일반적으로 전기화학적 시스템을 구성하는 데 있어서 고려해야 할 영향인자로 전해질의 종류, 전해조의 구조(전극 재질, 전극 간극, 전극면적 및 전극 구성) 및 전해조건(전압 및 전류) 등이 있다.¹⁵⁾ 특히 전기분해 시 전극 사이에 격막을 사용하는 경우는 음극에서 생성되는 수소방울이 전극에 달라붙어 전압을 떨어뜨리는 분극현상을 억제하고, 양극 및 음극의 반응에서 얻을 수 있는 다른 화학종을 분리하여 목적에 맞게 사용하기 위함이다.¹⁶⁾ 또한 지금까지 본 연구에서 사용된 무격막 방식은 전극에서 발생하는 기포를 떨어뜨려 분극현상을 방지할 수 있도록 하는 시스템으로 격막의 유무에 따라 차아염소산 발생의

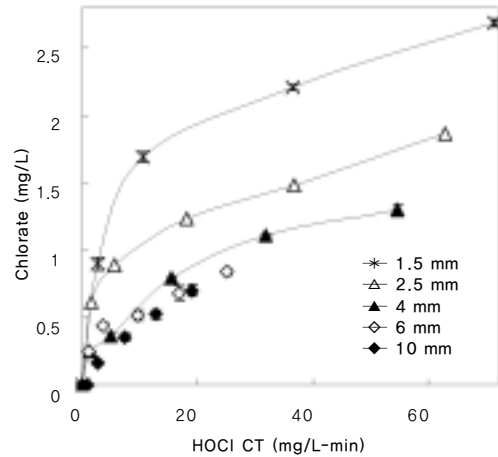


Fig. 9. The formation of chlorate with different HOCl CT levels (V = 300 mL, current = 1 A, 20°C, electrolyte : DW with K₂SO₄ and [Cl⁻]₀ = 30 mg/L, pH = 7).

최대효율을 도모하기 위한 전극간격, 즉 간극조건에 차이가 있는 것으로 연구 보고되었다.¹⁷⁾ 차아염소산 뿐만 아니라 간극의 조건에 따라 클로레이트의 생성에도 차이를 보여주고 연구결과도 있으며,¹⁸⁾ 따라서 실험을 진행했던 시스템에서 간극을 조절함으로써 차아염소산 및 클로레이트, 퍼클로레이트의 생성을 평가하고 최적의 전극간격 조건을 찾아보고자 하였다.

Fig. 9에 주로 소독 공정에 사용되는 개념으로 소독제의 농도와 접촉시간의 곱으로 계산 되는 HOCl CT (Concentration of disinfectant × Contact Time) 값 대비, 클로레이트의 생성 농도를 나타내었다. 이는 동일 소독효율 대비 클로레이트의 생성 농도를 비교하기 위해서 HOCl CT를 기준으로 간극 별로 클로레이트의 생성을 평가하기 위함이다. 간극이 2.5 mm, 1.5 mm로 점차 줄어들수록 생성되는 HOCl CT 값 대비, chlorate의 생성 농도는 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 그리고 간극이 넓어짐에 따라 생성되는 HOCl 농도가 낮아져 클로레이트의 생성 농도 또한 감소하게 되는데, 4 mm부터 10 mm의 간극 조건에서는 HOCl CT 대비 클로레이트 생성이 동일한 경향을 나타내고 있다. 즉, 4, 6, 10 mm에서 동일한 클로레이트가 생성될 때 HOCl은 4 mm에서 짧은 시간에 많이 생성되어, 본 연구에 사용된 전기화학적 시스템 안에서 HOCl을 많이 생성하면서도 클로레이트를 저감할 수 있는 최적의 조건으로 판단된다. 소독공정에서 *E.coli* 2log 제거를 위해 요구되는 HOCl CT 값은 같은 온도 및 pH 조건에서 약 0.05 (mg/L·min)로,¹⁹⁾ 본 전기화학적 공정에 적용할 경우 좁은 간극에서 반응시간을 짧게 주거나 간극을 넓게 조절해 줌으로써 클로레이트의 생성을 U.K. 기준 농도인 700 μg/L 이하로 제어할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 전기화학적 공정에서의 클로레이트 생성 특성을 관찰하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 유리염소는 pH에 따라($pK_a=7.54$) HOCl 및 OCI^- 로 존재한다. 클로레이트는 pH 7 이상에서 OCI^- 이 주화합종으로써 반응하여 비슷한 경향으로 생성되고 pH가 낮아질수록 생성농도가 감소한다. 또한 초기 염화 이온의 농도가 높을수록 클로레이트 생성 농도가 높아지며, 전류 공급이 중단 된 후의 농도 변화는 미비하였다.
- 2) 전기화학 반응조 내의 염화 이온, 차아염소산, 클로레이트와 퍼클로레이트의 농도를 동시에 비교한 결과, 전기분해 반응이 진행됨에 따라 염화 이온이 계속적으로 감소하면서 차아염소산, 클로레이트, 퍼클로레이트가 각각 다른 경향을 보이며 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 차아염소산은 초기에 가장 빠른 속도로 생성되었다가 염화 이온이 비슷한 정도로 감소하면서 급격한 농도 감소를 보인다. 그리고 클로레이트는 차아염소산과 동시에 빠른 속도로 생성되다가 염화 이온 및 차아염소산의 농도가 감소되면서 더 이상 생성되지 않고 일정한 농도를 유지하다가 반응이 더 진행되면서 조금씩 농도가 낮아졌다. 끝으로 염소계 최종산화물인 퍼클로레이트는 서서히 생성되다가 차아염소산 및 클로레이트의 농도가 더 증가하지 않게 되면서 계속적으로 농도가 상승되는 결과를 보여주었다.
- 3) 전기화학적 반응에서 생성되는 OH 라디칼의 영향을 $t-BuOH$ 의 주입을 통해 알아본 결과, 클로레이트의 생성 메커니즘에 OH 라디칼이 관여하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한, $Na_2S_2O_3$ 의 주입으로 오존과 차아염소산을 배제하고 반응을 진행하였을 때 클로레이트의 농도가 크게 감소한 것을 통해 차아염소산이 클로레이트 생성반응에 주된 역할을 한다는 것을 확인하였으며, 차아염소산 및 오존, OH 라디칼을 모두 배제한 상태에서도 클로레이트가 생성된 결과로써 양극에서의 직접 산화메커니즘을 증명할 수 있었다.
- 4) 클로레이트에서 퍼클로레이트가 생성되는 반응은 퍼클로레이트를 생성하는 메커니즘에서 주된 역할을 차지할 것으로 판단되며, 퍼클로레이트의 생성을 제어하기 위해서는 클로레이트 발생 제어가 우선 시 되어야 할 것이다.
- 5) 전기화학적 공정에서 클로레이트의 생성을 제어하면서 소독제 및 산화제로써 실제 공정에서 얻고자 하는 차아염소산의 생성을 최적화 하기 위해, 본 전기화학 장치

에서 전극 간격 별로 동일한 HOCl CT 대비 클로레이트의 생성을 평가하였다. 전극 간격이 넓어짐에 따라 HOCl 및 클로레이트 농도가 감소하였는데 4 mm의 간극 조건에서 HOCl CT 값 대비, 클로레이트의 생성 농도가 가장 낮았다. 즉, 전기화학적 공정의 설계에서 적정 클로레이트 제어를 위한 전극 간격의 설정의 필요성을 확인하였다.

KSEE

사 사

본 연구는 2단계 두뇌한국 (BK21)사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Guohua Chen, "Electrochemical technologies in wastewater treatment", *Separation and Purification Technol.*, **38**, 11~41(2004).
2. L. V. Venczel, M. Arrowood, M. Hurd and M. D. Sobsey, "Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts and *Clostridium perfringens* spores by a mixed-oxidant disinfectant and by free chlorine", *Appl. Environ. Microbiol.*, **63**, 1598~1601(1997).
3. K. Rajeshwar and J. Ibanez, "Environmental Electrochemistry", Academic Press, New York, (1997).
4. G. Paternaraki and E. Fountoucidis, "Disinfection of water by electrochemical treatment", *Water Res.*, **24**(12), 1491~1496 (1990).
5. 이경혁, "전기분해 방식에 의한 혼합산화제 소독 특성 평가", 상하수도학회지, **19**(5), 625~631(2005)
6. Ch. Comminellis, "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment", *Electrochim. Acta.*, **39**, 1857~1862(1994).
7. Mohamed S. Siddiqui, "Chlorine-ozone interactions: formation of chlorate", *Wat. Res.*, **30**(9), 2160~2170(1996).
8. Connell G. F., "The chlorination/chloramination handbook", *American Water Works Association*, Denver, Co., (1996).
9. L. R. Czarnetzki and L. J. J. Janssen, "Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solution at an RuO_2/TiO_2 anode", *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 315~324(1992).

10. Bradley J. Hernlem, "Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA electrodes in a recycled batch cell", *Water Res.*, **39**, 2245~2252(2005).
11. U. von Gunten, "Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine", *Water Res.*, **37**(7), 1469~1487(2003).
12. L. J. J. Janssen and P. D. L. Van Der Heyden, "Mechanism of anodic oxidation of chlorate to perchlorate on platinum electrodes", *J. Appl Electrochem.*, **25**, 126~136(1995).
13. Hoigne J., and Bader H., "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. III. Inorganic compounds and radicals", *Water Res.*, **19**, 993~1004(1985).
14. 정연정, 백고운, 강준원, "Pt/Ti 격자형 평판 전극을 이용한 혼합산화계 생성 및 E. coli 불활성화", *한국물환경학회지*, **22**(5), 851~855(2006).
15. Minoru K., "Application of electrolyzed-oxidizing water on food processing", *Shokuhin Kagyo Gisyus*, **14**, 332~339(1994).
16. Machuo S., "The technology of foundation and application of electrolyzed-oxidizing water", Kihotou press, Tokyo, Japan (1999).
17. 김명호, 정진웅, 조영제, "전해인자에 따른 전기분해수의 특성 비교", *한국식품과학회지*, **36**(3), 416~422(2004).
18. Huseyin Selcuk and Marc A. Anderson, "Effect of pH, charge separation and oxygen concentrateion in photoelectrocatalytic systems: active chlorine production and chlorate formation", *Desalination*, **176**, 219~227(2005).
19. U. von Gunten, A. Laplanche, "Oxidation and disinfection with ozone, and overview", EAWAG homepage.