

고농도 차아염소산나트륨 발생장치 국산화 개발[§]

김정식* · 신현수* · 이은경* · 정봉익*

* (주)테크윈

Localization Development of On-Site High Sodium Hypochlorite Generation.

Kim Jung Sik*, Shin Hyun Su*, Lee Eun Kyoung* and Jung Bong Ik*

* TECHWIN. Co. Ltd.,

(Received May 21, 2013 ; Revised June 6, 2013 ; Accepted June 6, 2013)

Key Words: On-Site High Sodium Hypochlorite Generation(고농도 차아염소산나트륨 발생장치), Drinking Water Treatment(먹는물 처리), Bleach(표백제), Electrolytic Cell(전해조).

초록: 본 연구는 정수처리공정에서 사용하는 염소소독으로 취급이 용이하며, 기존 액화염소를 대체할 수 있는 현장발생형 고농도 차아염소산나트륨 발생장치를 국산화 개발하는 것이다. 이 장치는 포화소금 물을 이용한 전기화학적 특성으로 고농도(12%)의 차아염소산나트륨을 생성하는 것으로, 저농도(0.8%)의 차아염소산나트륨 발생장치보다 전류효율 38.7 % 높이고, 소금사용량 54.6 % 와 클로레이트 함량 97.3 %을 저감하는 장치이다.

Abstract: The purpose of this study is to replace existing liquid chlorine with localization of on-site high (12%) sodium hypochlorite generation system. On-site high (12%) sodium hypochlorite generation system is higher the current efficiency of 38.7%, 54.6% reduction of salt consumption, and 97.3% lower rate of chlorate than on-site low (0.8%) sodium hypochlorite generation system.

1. 서 론

현재 정수처리 공정에서 사용되는 살균소독은 수인성 질병의 억제와 상수도관망에서 미생물의 재성장을 제어하는데 목적으로 전통적인 액화염소(Cl_2)에 의한 살균소독이 일반적으로 적용되고 있다. 염소는 취급이 간단하고 잔류농도 관리가 용이하며, 운전비용이 저렴하다는 장점이 있으나, 염소가스는 부식성이 크며, 독성물질로 규정되어 있고, 국산화율이 낮고, 법적관리 대상물질로 유지 관리에 어려움이 있다. 특히 현대의 산업화와 도시화로 정수장이 위치한 인근에 밀집된 주거지역이 늘어나고, 지진 등의 자연 재해가 증가함에 따라 염소가스 누출에 따른 인적, 물적 재해의 가능성이 증가하고 있는 추세이다.

이러한 요인으로 현재 액화염소와 동일한 살균소독의 기작을 가지고 있으나, 안전하고 취급이 용이한 차아염소산나트륨에 의한 살균소독이 대두되고 있다. 특히 소금물의 전기분해를 통해 현장에서 직접 차아염소산나트륨을 제조 투입하는 현장발생형 차아염소산나트륨 발생장치가 염소 대체소독설비로의 전환이 폭발적으로 증가하고 있다. 현재까지 개발되어 적용되는 현장발생형 차아염소산나트륨 발생장치는 3% 내외의 소금물을 이용하여 저농도(0.8%)의 차아염소산나트륨을 생성하는 장치가 주를 이루고 있으며, 이러한 저농도의 차아염소산나트륨 발생장치는 낮은 농도로 주입량이 높고, 소금전환율이 낮아 운영비가 높다는 면에서 대용량 정수시설에 적용이 어려우며, 최근에 환경부의 규제대상으로 추가된 무기계 소독부산물인 클로레이트 및 브로메이트의 생성에 따른 문제점이 대두되고 있다.

이에 본 연구에서는 기존 저농도의 현장발생형 차아염소산나트륨의 문제점을 개선하여, 광역정수장급

§ 이 논문은 대한기계학회 플랜트부문 2013년도 춘계학술강연회(2013. 6. 4.-5., 한국수자원공사 교육원) 발표논문임.

† Corresponding Author, jskim@techwin.co.kr

© 2013 The Korean Society of Mechanical Engineers

으로 적용가능하고, 무기계 소독부산물이 대폭적으로 저감된 고농도의 차아염소산나트륨 발생장치의 국산화 기술개발에 대한 연구결과를 게재하고자한다.

2. 연구 개요

차아염소산나트륨 발생장치는 원료로 소금, 물을 사용하여 단지 전기적 힘만을 이용하여 차아염소산나트륨을 생성하는 장치로 일반적으로 상용화된 무격막식의 저농도 차아염소산나트륨 발생장치(0.8% 이내)와 유격막식의 고농도 차아염소산나트륨 발생장치(대체적으로 5% 이상 13% 이내를 사용함)로 구분될 수 있다.

두 방식 모두에서 차아염소산나트륨의 생산은 동일한 반응기작에 의해 이루어진다. 우선 소금(NaCl)내의 염소이온(Cl⁻)이 양극반응을 통해 염소가스(Cl₂)로 전환된다. 이때 양극반응은 물(H₂O)분해에 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(H₂O)분해를 통해 수소가스(H₂)와 수산화이온(OH⁻)이 생성되고 수산화이온(OH⁻)은 나트륨이온(Na⁺)과 만나 가성소다(NaOH)를 형성하는 반응이 일어나게 된다. 전극반응으로 생성된 염소가스(Cl₂)와 가성소다(NaOH)가 반응하여 차아염소산나트륨(NaOCl)을 생성하게 된다.⁽⁴⁾ 이러한 차아염소산나트륨 생성반응이 저농도 설비에서는 전극반응과 동일한 사이트인 무격막전해조 내부의 벌크상에서 이루어지며, 고농도 설비에서는 전해조 외부 별도의 기액 접촉기에서 반응이 이루어지는 면에서 공정의 차이를 가진다. 이러한 차아염소산나트륨 생성반응을 아래 반응식에 나타냈다.^(3,5)

3. 실험 방법 및 결과

3.1 전극소재 개발

고농도 차아염소산나트륨 발생장치에서 핵심소재기술은 양극소재 기술이다. 양극소재는 DSA (Dimensionally

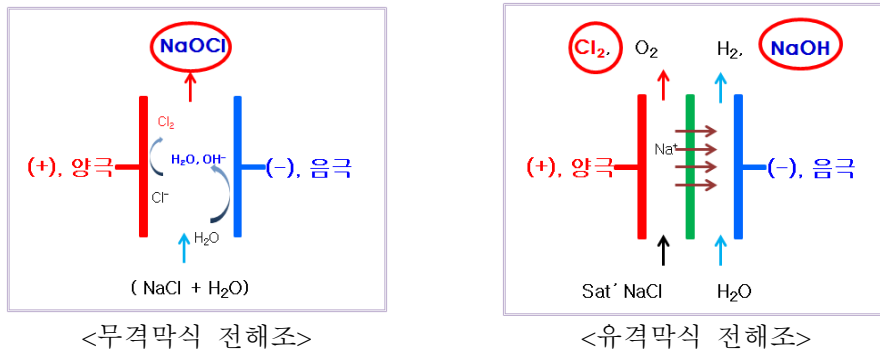
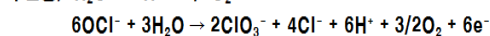
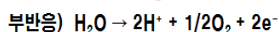
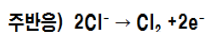


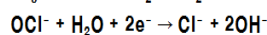
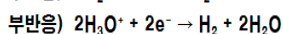
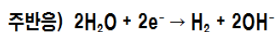
Fig. 1 Electrolyzer system type

❖ 전기화학반응

(양극반응)



(음극반응)



❖ 기액접촉 반응

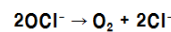
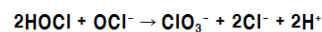
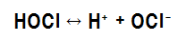
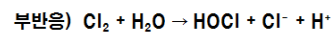
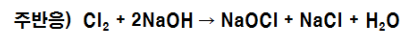


Fig. 2 The reaction of sodium hypochlorite

Stable Anode)라 불리는 불용성양극으로 일반적으로 티타늄(Ti) 기재위에 백금족 산화물이 코팅된 전극을 말한다.⁽¹⁾ 고농도 차아염소산나트륨 발생장치에 사용되는 양극은 염소에 대한 과전압을 낮추어 염소발생 효율을 높이고, 포화소금물 및 낮은 pH 조건인 양극액에서 안정적인 수명이 확보되어야 한다.

이러한 양극소재의 개발을 위해 촉매의 종류 및 량의 결정, 애칭이나 샌딩 등의 모재의 전처리조건 확보, 촉매 코팅 방법, 소결조건 확립 등의 다양한 변수를 조절하여 제조조건을 확립하였으며, 개발된 전극은 Chlor-Alkali 공정에 적용되고 있는 외산 전극들을 입수하여 전극에 대한 In-site 및 Out-site에 대한 전극 기초 평가와 염소에 대한 전류효율 및 수명평가를 통한 성능비교를 수행하였다. 성능비교는 공인시험기관인 화학융합시험연구원에 용역 의뢰하여 결과를 도출하였다. 자체 제작한 전극으로 공정조건을 달리하여 각각 제조한 TW(I), TW(II)와 제조사별 외산전극 A, B, C사의 전극을 각 실험조건별 비교시험 결과, 개발된 전극이 염소 발생효율 및 전극수명에서 외산전극과 동등수준 이상의 성능을 확보할 수 있었다. 염소발생효율은 페러데이법칙에 따라 Cl₂의 이론적 발생량 1.323 g/A.hr을 총 유효염소생성량(g/hr)를 전류공급량(A)으로 나눈값을 나눈 것으로 외산전극보다 개발전극에서 전류효율이 약 1 % 내외로 높게 나타났다.

아래 [Table 1]에 개발된 2개의 전극과 외산전극에 대한 전기화학적 성능비교 결과를 나타냈으며, [Fig. 3]의 CV(Cyclic voltammetry) 결과, C사의 결과가 가장 좋았으며, B사와 TW(II)가 비슷한 결과를 나타냈다. 따라서, 전극의 성능비교평가 결과 C사의 제품이 활성면적(mC), 전극수명(Hr) 평가 결과 가장 좋았고, 소비전력량(W/hr)은 가장 좋지 않았다. 그 다음으로 좋은 성능을 나타낸 개발전극 TW(II)는 A사, B사, TW(I)보다 성능에서 약간의 비교우위를 나타냈다.

Table 1 Test result of DSA electrode

(화학융합시험연구원 용역시험 결과)

전극종류	활성면적 ¹⁾ (mC)	소비전력량 (W/hr)	밀착성 (색차대비값)	전류효율 ²⁾ (%)	전극수명 ³⁾ (Hr)
TW(I)	727	4.877	1.50	78.79	179
TW(II)	308	4.935	0.17	75.38	263
A-사	227	4.980	0.05	74.49	245
B-사	687	4.832	3.33	74.71	254
C-사	918	5.130	0.06	77.88	356

※ 주 1) 시험조건 : R.E. = Ag/AgCl, 3N H₂SO₄, Scan Rate = 0.2V/sec

2) 전류효율 :
$$= \frac{\text{총 유효염소 생산량 (g/hr)} / \text{전류공급량 (A)}}{1.323 \text{ g/A} \cdot \text{hr}}$$

3) 가속수명평가 시험(전해질 조건 : sat'NaCl, 전류밀도 : 3000 mA/cm)

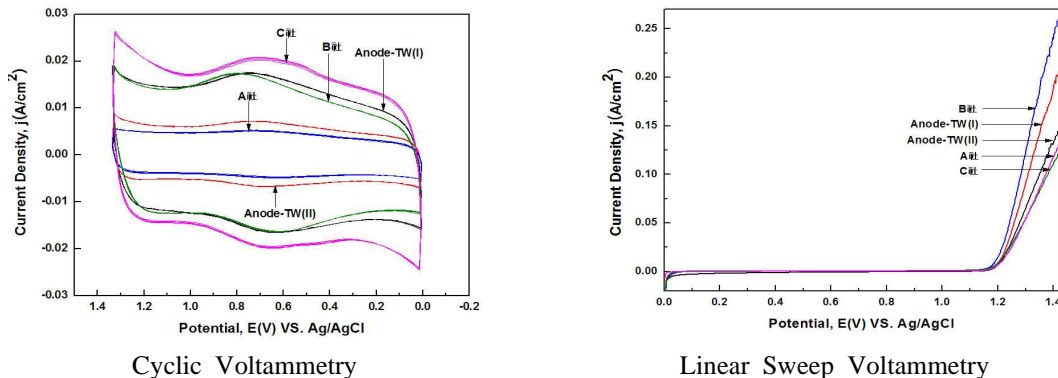


Fig. 3 Cyclic voltammetry of product developed and overseas product

개발전극의 성능은 전극의 샌딩과 에칭과정을 통해 조도의 균일성을 확보하여, 촉매와 Titanium의 결합력을 높였다. 그리고 차별화된 열처리공정을 통해 Cell 전압을 낮추는 기술로 전류효율을 높여 소비전력을 낮추었다.

또한, 전극에 대한 수명평가는 자체 제작한 전극수명평가시스템을 통해 외산전극과의 내구성평가를 수행하였다. 시험조건은 전극크기 1cm x 1cm, 가속액은 25 % 포화소금물, 반응온도 80 °C, 250rpm으로 교반하여 전류(전류밀도 3000mA/cm²)를 걸어주어 현장조건대비 10배 가속한 조건으로 수명평가시험을 하였으며, 초기 전압보다 4V 상승하면 시험을 중단하여 시간을 측정하였다. 그 결과 C사>CSA-II>B사>A사>CSA-I 순으로 전극수명이 좋게 나타났다.

3.2 외산제품 및 개발전해조의 Pilot 성능비교 결과

자체 개발된 설비와 외산설비의 성능 비교 및 외산설비의 문제점을 개선하기 위하여, 미국 내 정수장에 적용실적을 가진 고농도 차아염소산나트륨 발생장치 100 kg-Cl₂/day 규모 설비를 k-water 연구원 Pilot 시험실에서 성능평가를 수행하였다. 아래 [Fig. 5]에 외산설비의 공정구성도와 k-water 연구원에 설치한 Pilot 장치에 대해 나타내었으며, 그 결과는 [Fig. 6]에 나타났다.

1차 시험(개선전)은 외산설비의 운전결과이다. 수입된 외산설비의 경우 가동이 장기적으로 갈수록 소금의 소모에 따라 양극수의 전도도가 떨어지게 되고 전도도센서에 의해 포화소금물이 양극탱크로 주입되게 된다. 이때 양극탱크에서 기액접촉조로 양극수가 일부 넘어가는 구조로 되어있다. 이때 양극수에는 낮은 pH조건과 고온의 전기분해 반응조건에 의한 화학반응과 전술한 양극 부반응에 의해 생성되는 클로레이트를 다량 포함하고 있어, 생산되는 차아염소산나트륨에 클로레이트의 농도가 급격히 증가하는 구간이 발생했다.

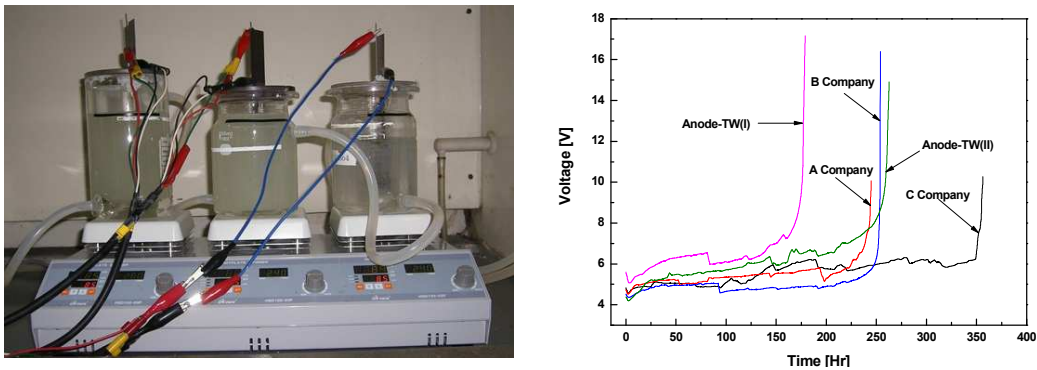
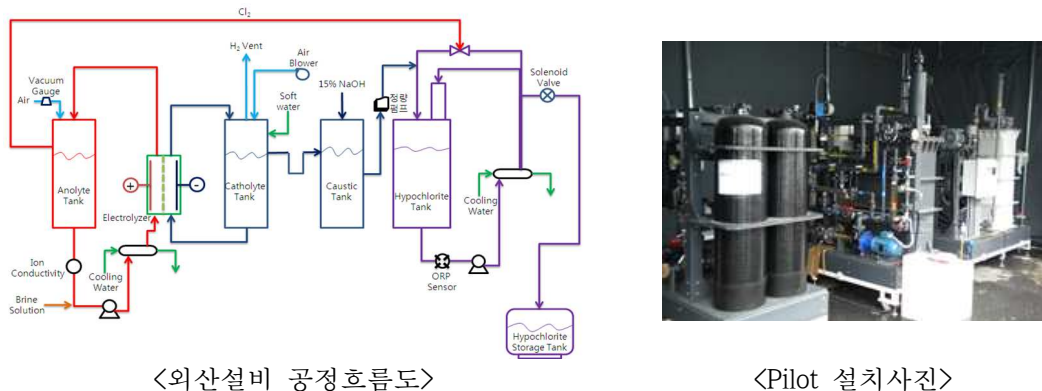


Fig. 4 Accelerated life test



<외산설비 공정흐름도>

<Pilot 설치사진>

Fig. 5 Schematic diagram of overseas pilot

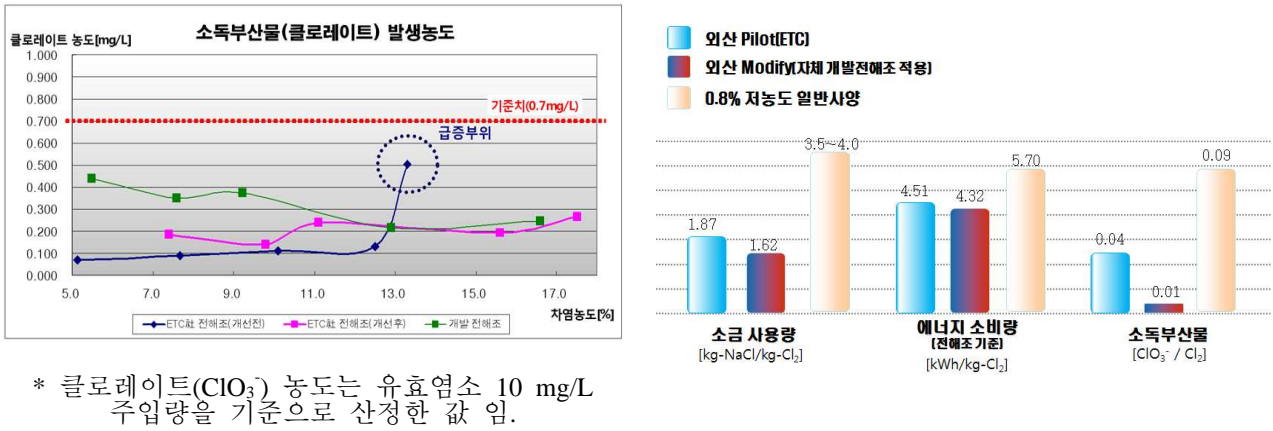


Fig. 6 Result of pilot test (k-water)

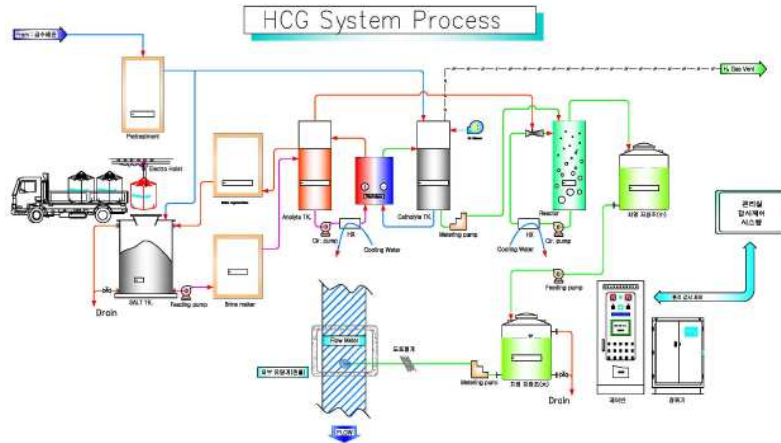


Fig. 7 Schematic diagram of plant

이에 2차 시험(개선후)에서는 기존 수입설비에서 염소가스가 이송되는 라인 상 양극수가 배출되어 생산되는 차아염소산나트륨에 혼입되지 않도록 라인 중간에 별도의 챔버를 두어 양극수 유입을 차단하는 구조로 개선하여 성능평가를 수행하였다. 그 결과 1차 시험(개선전)과 달리 클로레이트의 증가는 발생하지 않았으나, 이러한 구조에서는 잔여 양극수가 폐액으로 발생하게 되고, 양극수 내에 존재하는 소금이 버려지게 됨에 따라 소금사용량이 다소 증가하게 되는 문제점을 내포하고 있다. 마지막으로 개선된 시스템에 개발된 전극을 적용한 자체 제작 격막식 전해조를 적용한 시험을 수행하였고, 안정화된 상태에서는 외산전해조와 같은 경향을 나타냄을 확인할 수 있었다. 따라서, 자체 제작 격막식 전해조는 외산 설비와 비슷한 성능을 가지며, 저농도 차염설비에 비해 소금사용량은 54.6 %, 전류효율 38.7 %, 클로레이트 97.3% 저감됨을 알 수 있었다.

3.3 고농도 차아염소산나트륨 발생장치의 성능 결과

유격막식 전해조는 전처리부, 전기분해부, 기액반응부, 양극수재생부, 제어부로 나누어진다. 전처리부는 유입 원수를 연수화하고, 포화소금물을 생성하며, 포화소금물은 다시 한 번 소금내에 존재하는 경도 물질을 제거하는 정제공정을 거쳐 전기분해부의 양극탱크(포화소금물 공급) 및 음극탱크(연수 공급)에 공급하게 된다. 전기분해부는 격막식 전해조의 양극에는 포화소금물이 순환되고, 음극에는 연수가 공급되어 전해반응을 통해 양극에서는 염소가스가 음극에서는 가성소다가 생성된다. 생성된 염소가스와 가

성소다는 기액반응부로 이송되어 기액반응을 통해 차아염소산나트륨을 생성하게 된다.

이때 양극재생부의 양극탱크 내 포화소금물은 전도도 256 mS/cm을 유지하며 양극으로 보내지고, 양극 반응에 의한 염소가스(Cl₂)는 기액반응부로 이송되고, 양극수는 유효염소농도 (5 ~ 6) g/L로 다시 양극탱크로 순환되는 시스템이다. 본 시험에 사용되는 소금은 일반 식용소금으로 정제염을 사용하였다. 음극탱크의 가성소다는 일정수위를 유지시키기 위해 소모된 가성소다만큼 연수를 공급하였으며, 생성된 가성소다 농도는 (15 ± 0.5) %를 유지하면서 기액반응부로 보내진다.

기액반응부에서는 전기분해부에서 이송된 염소가스(Cl₂)와 가성소다를 기액반응시켜 생성된 차아염소산나트륨은 차아염소산나트륨 저장조에 저장되어 필요한 곳에 공급펌프를 통해 투입되도록 구성되어 있다. 또한, 생산된 차아염소산나트륨의 농도를 모니터링하기 위해 별도로 개발한 희석식 잔류염소 모니터링시스템을 적용하여 데이터 수집을 하였다. 개발된 실증설비의 공정흐름도와 구성도를 [Fig. 7]에 나타내었다.

현재에는 천안정수장에서 지속적인 실증운영을 통해 데이터를 도출하고 있으며, 설비의 안정성을 점검하고 있다.

천안정수장에 설치된 실증용 고농도 차아염소산나트륨 발생장치의 운영결과, 격막식 전해조의 전기분해부는 양극에서 염소가스가 음극에서는 15 %의 가성소다가 생성되면서 생성된 염소가스와 가성소다는 기액반응부에서 기액반응을 통해 80 시간 연속운전에서 (11.9 ± 1.2) (trade)% (=g/L)/10) 의 안정적인 고농도 차아염소산나트륨이 생성되었다. 그리고, 유효염소당 클로레이트 비(mg/L[ClO₃⁻]/mg/L[Cl₂])는 (0.0017 ± 0.0009)을 나타냈으며, 이는 국내 유효염소(Cl₂) 최대주입량 일때도 법정기준치 ClO₃⁻ 0.7 mg/L을 만족하는 결과이다.

유효염소의 측정방법은 (환경부고시 제2008-69호) 「수처리제의 기준과 규격 및 표시기준」의 Ⅱ.살균소독제 (3. 차아염소산나트륨 - 유효염소)에 따라 시료는 1 mL을 사용하여 0.1 N 티오황산나트륨으로 적정하여 측정하였으며, 클로레이트는 초순수로 2,000 ~ 4,000배 희석하여 이온크로마토그래프(ICS 1100)를 이용하여 분석하였고, 분석조건은 다음과 같다[Table 2].

Table 2 Ion chromatography condition

<ul style="list-style-type: none"> • Chromatograph : Dionex 1100 • Eluent : KOH 25 mM • Suppressor : ASRS® ULTRA II, 4mm • Column : IonPac AG19(4x50 mm)+AS19(4x250 mm) • Flow rate : 1 mL/min • Injection volume : 250 uL • Detector : Conductivity

Table 3 Result of Plant test

구 분	저농도(0.8%) 차염발생장치	고농도(12.0%) 차염 발생장치	
	연속 운전	80hr 연속운전	간헐적 자동운전 ('12.10/19 ~ 13.3/28)
NaOCl 생산량(kg/day)	0.7	115	112
NaCl 사용량 (kg-NaCl/kg-Cl ₂)	3.90	1.77	1.80
전력 사용량 (kWh/kg-Cl ₂)	5.48	3.21	3.35
NaOCl 농도 (g/L)	7.4	118.9 ± 1.2	115.8 ± 4.0
전류효율 (%)	51.88	90.6 ± 0.9	88.4 ± 2.8
ClO ₃ ⁻ /Cl ₂ (kg-[ClO ₃ ⁻]/kg-Cl ₂)	0.11	0.0017 ± 0.0009	0.0051 ± 0.0016

있다.

(2) 시범 운영결과 기존 저농도(0.8%) 차아염소산나트륨 발생장치에 대비하여 전류효율 38.7 % 증가, 소금사용량 54.6 % 저감으로 운영비 절감효과를 이루었으며, 안정적인 고농도 차염 생산을 이루어 대용량 정수장에 적용이 가능한 국산화 설비(국산화율 85 %) 개발에 성공하였다.

(3) 저농도(0.8%) 대비 클로레이트 함량 97.3 % 저감으로 국내 암모니아성질소에 따른 염소과다 주입 지역에서도 환경부의 법적기준치에 만족하는 설비기술로 완성됨으로 국내 정수장 어느 곳에서나 적용할 수 있는 공정기술을 확보할 수 있었다.

후 기

본 논문은 K-water 와 공동연구로 수행된 연구임.

참고문헌

- (1) Lee, J.-S., Lee, C.-T. and Yun, K.-S., 1996, "Anodic Oxidation Characteristics of RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti Type Mixed Oxide Electrode, *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, Vol. 34, No. 1, pp.135~141
- (2) 환경부고시 제2008-69호, 2008 “수처리체의 기준과 규격 및 표시기준.”
- (3) Casson, L. W. and Bess, J. W., Jr., 2002, “Conversion to On-Site Sodium Hypochlorite Generation.”
- (4) Connell, G. F., "The Chlorination/Dechlorination Handbook," Water Environment Federation."
- (5) Brien, T. F.O', Bommaraju, T. V. and Hine, F., 2004, "Handbook of Chlor-Alkali Technology," Springer.