

악취성 VOCs 제거를 위한 전해 산화제 OCl⁻의 생산 최적화

양우영, 이태호, 류희욱*

승실대학교 화학공학과
06978 서울특별시 동작구 상도로 369

(2021년 3월 19일 접수; 2021년 5월 21일 수정본 접수; 2021년 5월 26일 채택)

Optimization of Electrolytic Oxidant OCl⁻ Production for Malodorous VOCs Removal

Woo Young Yang, Tae Ho Lee, and Hee Wook Ryu*

Department of Chemical Engineering, Soongsil University
369, Sangdo-ro, Dongjak-gu, Seoul, 06978, Republic of Korea

(Received for review March 19, 2021; Revision received May 21, 2021; Accepted May 26, 2021)

요 약

다양한 환경문제를 일으키는 휘발성 유기 화합물(volatile organic compounds, VOCs)은 산업 지대 및 도시의 실내외에서 다양하게 발생한다. 악취성 VOCs는 심미적 불쾌함과 더불어 인체에 심각한 영향을 미칠 수도 있다. 기존에 악취성 VOCs를 저감하는 방식에 비하여, 전기 분해를 통해 생산된 산화제를 이용한 수세정 방식은 오염 물질 저감과 동시에 산화제의 재생이 가능하다는 장점이 있다. 본 연구에서는 염소계 산화제인 OCl⁻을 생산하기 위한 최적 조건을 연구하였다. 산화 및 환원 전극의 종류와 전해질의 종류, 전해질의 농도 및 전류 밀도를 변화시켰다. 산화 전극은 Ti/IrO₂, 환원 전극은 Ti를 사용하였을 때 OCl⁻ 생산이 가장 우수하고 안정적이었다. 전해질의 OCl⁻ 생산 능력은 KCl과 NaCl이 유사하게 나타났으나, 경제적이고 쉽게 구할 수 있는 NaCl이 최적이라고 판단하였다. OCl⁻ 생산 속도가 우수하고 농도가 가장 높게 생산된 NaCl 농도 및 전류 밀도 조건은 0.75 M NaCl, 0.03 A cm⁻²이었다. 하지만 전력 비용을 고려했을 때 본 실험에서는 1.00 M NaCl, 0.01 A cm⁻²의 조건의 OCl⁻ 생산이 가장 효율적이었다. 실제 현장 적용시 오염물질의 농도 및 특성에 따라서 전류밀도를 조절하여 OCl⁻을 생산하는 것이 바람직할 것이다.

주제어 : 악취성 VOCs, OCl⁻, 전기 분해, 전력

Abstract : Volatile organic compounds (VOCs) occur in indoor and outdoor industrial and urban areas and cause environmental problems. Malodorous VOCs, along with aesthetic discomfort, can have a serious effect on the human body. Compared with the existing method of reducing malodorous VOCs, a wet scrubbing method using an electrolytic oxidant has the advantage of reducing pollutants and regenerating oxidants. This study investigated the optimal conditions for producing OCl⁻, a chlorine-oxidant. Experiments were conducted by changing the type of anode and cathode electrode, the type of electrolyte, the concentration of electrolytes, and the current density. With Ti/IrO₂ as the anode electrode and Ti as the cathode electrode, OCl⁻ production was highest and most stable. Although OCl⁻ production was similar with the use of KCl or NaCl, NaCl is preferable because it is cheap and easy to obtain. The effect of NaCl concentration and current density was examined, and the OCl⁻ production rate and concentration were highest at 0.75 M NaCl and 0.03 A cm⁻². However, considering the cost of electric power, OCl⁻ production under the conditions of 1.00 M NaCl and 0.01 A cm⁻² was most effective among the conditions examined. It is desirable to produce OCl⁻ by adjusting the current density in accordance with the concentration and characteristics of pollutants.

Keywords : Malodorous VOCs, OCl⁻, Electrolysis, Electric power

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hwryu@ssu.ac.kr; Tel: +82-2-820-0611; Fax: +82-2-821-4192

doi: 10.7464/ksct.2021.27.2.152 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

휘발성 유기 화합물(volatile organic compounds, VOCs)은 실내외의 다양한 장소에서 발생한다. 실내에서는 주로 건축 자재, 페인트, 접착제 등 건축물에서 자연 발생하거나, 담배, 요리, 난방 등의 실내 활동을 통해 발생한다[1-3]. 주요 실외 발생원은 도심의 음식점, 세탁소 등 열원을 이용하는 업종이나, 석유 화학 및 반도체 생산시설 등 유기 화학 물질을 사용하는 공장과 소규모 영업장이 해당된다.

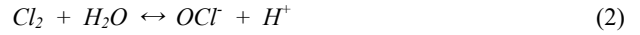
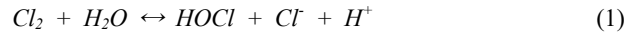
VOCs는 보건학적으로 악취를 유발하여 일상 생활의 질을 감소시키고 신체 자극이나 암을 유발할 가능성이 있으며, 대기 오염을 유발하는 광화학 스모그나 오존의 전구체 역할을 한다[4-6]. 이에 전세계 적으로 VOCs 저감에 대한 요구가 높아지고 있으며, 국내에서는 환경부가 대기 환경 보전법 제2조 제10호를 관련 근거로 하여 총 37가지의 VOCs를 규제하고 있다.

VOCs 제거 기술은 전통적으로 물리, 화학, 생물학적 방법이 있으며, 흡수법, 흡착법, 소각법, 막 분리, 응축법, 습식 세정법, 광분해, 오존 촉매법, 생분해 등이 이에 해당된다[7-11]. VOCs의 농도가 낮거나 수분이 다량 함유된 물질은 흡착법은 이용하여 제거하는 것이 적합하며, 다양한 종류의 VOCs와 무기 가스는 생분해로 효율적으로 제거할 수 있다[8,10]. 하지만 대부분의 전통적 기술은 VOCs 제거는 우수하지만, VOCs 제거 효율이 장기간 유지되지 않거나, 2차 오염 부산물이 발생하여 국지적으로 악취를 유발할 수 있다. 또한 운전 조건이 까다로워 pH, 온도 등을 조절해야 하는 단점이 존재한다.

현장에 주로 설치되는 대기 오염 방지 시설은 흡착탑, 여과탑, 습식 세정탑 등이 있다. 흡착탑은 흡착제로 활성탄을 주로 사용하는데, 활성탄은 다양한 물질을 우수한 성능으로 흡착할 수 있고, 재생이 가능하다는 장점이 있다[10]. 하지만 유입 가스의 온도가 높으면 VOCs의 흡착 제거능이 감소하고, 활성탄 재생시 추가적인 비용이 발생하여 흡착탑의 효율이 떨어진다. 단점이 있다[12]. 여과탑은 입자성 물질을 제거하는데 효과적이고, 유지 보수가 용이하다는 장점이 있다. 그러나 장기 구동시 여과재가 막혀 압력 손실로 인해 효율이 감소하기 때문에 주기적으로 유지 보수를 실시해야 한다[13]. 습식 세정탑은 입자 물질 및 수용성 가스 물질 제거에 모두 효과적이고, 온도와 습도의 적용 범위가 넓은 장점이 있다[14]. 하지만 습식 세정탑에 사용하는 세정제를 장기간 사용하면 오염 물질이 포화되어 주기적으로 교체가 필요하고, 약품 소비량이 증가하는 단점이 있다.

반면 전해 산화제를 이용한 세정법은 산화제 이외에 추가적인 약품을 사용하지 않기 때문에 상대적으로 친환경적이다. 또한 전기 분해에 의한 산화제 재생이 가능해 교체 주기가 길어진다는 장점이 있다.

염소계 산화제는 Cl⁻이 용액에 포함된 물질을 전기 분해시켜 생산하며, Cl₂, HOCl, OCl⁻ 등이 전해질 NaCl을 전기 분해하여 생산되는 대표적인 염소계 산화제이다. NaCl 전기 분해에 대한 기작은 Equation (1) ~ (3)과 같다[15].



전류 밀도, 전극의 종류, 전극의 간격, pH, 용액의 온도 등은 전해 산화제를 효율적으로 생산하기 위한 주요 인자들이다. 전극 중 산화 전극은 산화제가 생산되는 전극으로 중요한 주제로 논의되어 왔다. 최근에는 전극의 물질이 용출되는 기존 전극의 단점을 보완한 불용성 전극(dimensionally stable anode, DSA)에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. Park et al. [16]은 산화 전극의 종류와, NaCl 농도에 따른 염소계 산화제의 생산 효율에 대해 보고하였다. Lee and Park [17]은 산화 전극으로 사용한 Ti/RuO₂ 전극의 도포량에 따른 염소 발생 특성에 대해 보고하였다. Kwon et al. [18]은 Ti/RuO₂, Ti/IrO₂, Ti/PtO₂의 산화 전극을 사용하여 이산화 염소를 소독제로 생산하는 연구를 진행하였다. 공통적으로 사용된 불용성 전극은 부식에 강하며 안정성이 높아 염소계 산화제 생산에 적합하다고 보고되고 있다[19].

환원 전극에서는 산화제 생산 시 물의 전기 분해에 의해 수소가 발생한다. 환원 전극은 클로로 알칼리 공정에서 염소, 가성소다 등을 생산할 때, 낮은 수소 과전압을 달성하고 에너지 소비를 감소시키기 위해 전극의 표면 및 소재를 개선하는 연구가 주로 진행되어 왔다[20-22]. 하지만 환원 전극이 OCI 생산에 미치는 영향에 대해서는 많은 연구가 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 전기 분해에 의한 OCI 생산에 미치는 산화 및 환원 전극의 종류, 전해질의 종류와 농도, 전류 밀도 등의 영향을 규명하고자 한다. 또한, 소비전력당 OCI 생산 수율과 OCI 생산량을 분석하여 경제적인 운전 조건을 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험 장치 및 전극

2.1.1. 전기 분해 반응조 구성

전해 산화제 OCI를 생산하기 위해 1 L 용량의 아크릴 전기 분해 반응조를 사용하였다(Figure 1). 실험 장치는 전기 분해 반응조, 전극, 자력 교반기(MSH-20D, DAIHAN, Korea), 전원 공급용 DC power supply (GPS-3303, GWINSTEK, Taiwan)로 구성되어 있다. 아크릴 전기 분해 반응조는 비격막 방식으로 W 100 mm × L 90 mm × H 250 mm의 크기이다. 전극을 삽입할 수 있도록 반응조 내부에는 3개의 홈을 1 mm 간격으로 냈다. 전극의 홈은 마그네틱 바를 이용하여 용액을 혼합하기 위해 바닥에서 약 2 cm 높이에 만들었다.

2.1.2. 전극

전극은 상업용 산화 전극 3종(Ti/RuO₂, Ti/IrO₂, Ti/PtO₂) (S.I, Korea)과 환원 전극 4종(Titanium (Ti), Aluminium (Al),

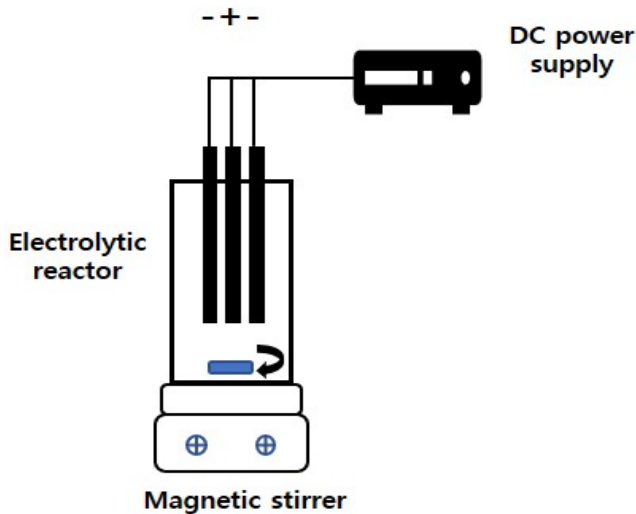


Figure 1. Electrolysis device.

Table 1. Summary of experiment conditions

Parameter	Experiment condition	Fixed condition	
Electrode	Oxidation	Ti/RuO ₂ , Ti/IrO ₂ , Ti/PtO ₂	Ti/IrO ₂ ,
	Reduction	Ti, Al, SUS-304, SUS-316	Ti
Electrolyte type	NaCl, KCl	NaCl	
Electrolyte concentration (M)	0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 0.75, 1.00	0.20	
Current density (A cm ⁻²)	0.01, 0.02, 0.03	0.02	

SUS-304, SUS-316)(Ganatech, Korea)을 W 70 mm × H 150 mm × T 10 mm 크기로 주문 제작하였다. 산화 전극은 모두 Ti 모재에 Ru, Ir, Pt를 도포하여 제작되었다. Ru와 Ir은 2 μm 이상의 두께와, 9 layer 이상으로 도포되었다. Pt는 약 0.5 μm의 두께로 도포되었다. 환원 전극은 Al, SUS-304, SUS-316을 니켈(Ni)에 코팅하는 방법으로 제작되었다.

2.2. 전해 산화제 OCl⁻의 생산 최적화

제작한 전기 분해 반응조를 이용하여, 전해 산화제 OCl⁻의 생산을 최적화하기 위하여 전극의 종류, 전해질의 종류, 전해질의 농도 및 전류 밀도의 관계를 변수로 설정하였다(Table 1). 시약은 NaOCl, Sodium chloride (NaCl)와 Potassium chloride (KCl)로 Merck (Germany)에서 reagent grade 이상으로 구매하여 사용하였다. 용액의 농도를 균일하게 유지하기 위해서 전기 분해 반응조 내에 마그네틱 바를 투입하여 자력 교반기에서 약 150 rpm의 속도로 교반하였다.

2.2.1. OCl⁻의 최적 생산에 대한 전극의 영향

산화 전극은 Ti/RuO₂, Ti/IrO₂, Ti/PtO₂을 사용하였고, 환원 전극 Ti, Al, SUS-304, SUS-316를 사용하였다. 산화 전극과 환원 전극의 조합이 미치는 영향에 대해 시간에 따라 생산되는

산화제 OCl⁻를 통해 확인하였다. NaCl 0.20 M을 전기 분해 반응조에 투입하여 0.02 A cm⁻²의 전류 밀도로 전기 분해를 실시하였다. 실험은 전해질에 의한 OCl⁻의 최대 생산량이 아닌 초기 생산 속도에 초점을 맞추어 30분간 실시하였다.

2.2.2. OCl⁻ 최적 생산에 대한 전해질의 영향

전해질은 NaCl과 KCl을 사용하였다. NaCl 0.20 M을 전기 분해 반응조에 투입하여 0.02 A cm⁻²의 전류 밀도로 30분간 전기 분해를 실시하였다. 산화 전극 3종(Ti/RuO₂, Ti/IrO₂, Ti/PtO₂), 환원 전극 4종(Ti, Al, SUS-304, SUS-316)을 사용하여 전극과 전해질 간의 상관 관계에 대해 추가적으로 확인하였다.

2.2.3. OCl⁻ 농도 및 소비 전력당 생산되는 OCl⁻에 전해질 농도 및 전류 밀도가 미치는 영향

NaCl 농도는 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 0.75, 1.00 M로 변화시켜 전기 분해를 하였다. 전류 밀도는 0.01, 0.02, 0.03 A cm⁻²로 변화시켰다. 전해질 농도 및 전류 밀도와 OCl⁻의 농도 및 소비 전력당 생산된 OCl⁻ 간의 상관 관계에 대해 확인하였다. OCl⁻이 충분히 생산되어 포화되는 60분 동안 실험을 실시하였다.

2.3. 분석 방법

OCl⁻ 농도 분석은 UV-spectrophotometer (Optizen POP, Mecasys, Korea)를 이용하여 292 nm의 파장에서 측정하였다. 실험 전 Sodium hypochlorite (NaOCl) 용액(4%)을 이용하여 OCl⁻의 검량 선을 작성하였다. 흡광도 측정에는 석영 셀(Quartz cell, Hellma, Germany)을 이용하였다. OCl⁻ 희석에 사용한 물은 3차 증류수를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. OCl⁻ 생산에 미치는 전극의 영향

다양한 산화 전극(Ti/RuO₂, Ti/IrO₂ 및 Ti/PtO₂)과 환원 전극(Ti, Al, SUS 304, SUS 316)의 조합에서 전해질로 0.2 M NaCl을 사용하였을 때 생산된 전해 산화제 OCl⁻의 농도 변화와 초기 생산 속도를 Figure 2와 Figure 3에 도시하였다. 30분 동안 생산된 OCl⁻ 농도는 Ti/IrO₂ 전극의 경우 환원 전극의 종류와 무관하게 1,370 ~ 1,480 mg L⁻¹이었고, Ti/RuO₂ 전극의 경우 환원 전극이 Ti이었을 때만 1,160 mg L⁻¹로 다소 낮지만 나머지 환원 전극들은 1,240 ~ 1,390 mg L⁻¹이었다. 반면에 Ti/PtO₂ 전극의 경우 생산된 OCl⁻ 농도는 환원 전극에 따라 860 ~ 1,070 mg L⁻¹이었다.

30분 동안 평균 OCl⁻ 생산 속도는 환원 전극의 종류와 무관하게 Ti/IrO₂ 전극의 경우 46 ~ 49 mg L⁻¹ min⁻¹로 유사하였고, Ti/RuO₂ 전극의 경우도 환원 전극이 Ti 일 때 41 mg L⁻¹ min⁻¹로 다른 전극에 비해 다소 낮은 경우를 제외하고 나머지 전극에서는 약 45 ~ 49 mg L⁻¹ min⁻¹로 유사하였다. 반면에 Ti/PtO₂ 전극의 경우 환원 전극의 종류에 따라 OCl⁻ 생산 속도가 17 ~ 36 mg L⁻¹ min⁻¹으로 다른 산화 전극의 약 35 ~ 78% 수준으로

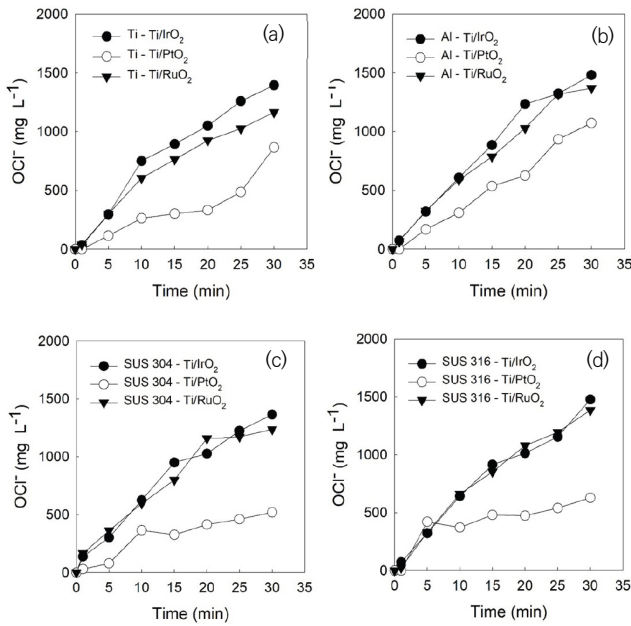


Figure 2. Time course of hypochlorite ion (OCI⁻) concentration in the electrolysis by anode electrodes. (a) Ti cathode, (b) Al cathode, (c) SUS-304 cathode, and (d) SUS-316 cathode (Electrolyte : NaCl 0.20 M, current density : 0.02 A cm⁻²).

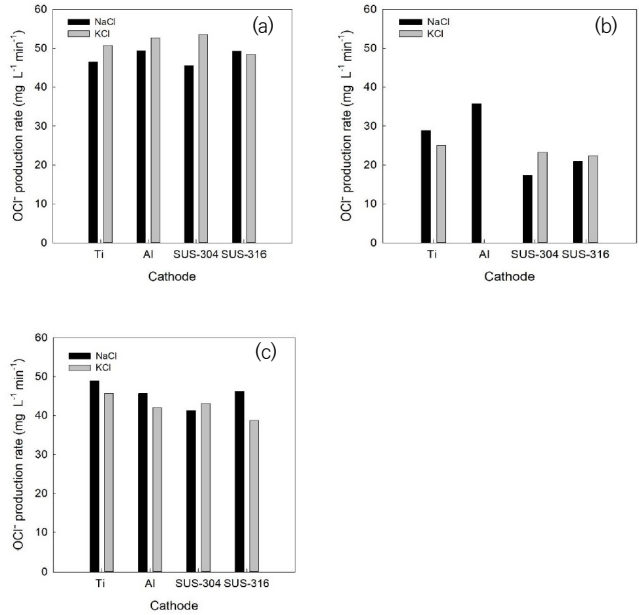


Figure 4. Effect of electrolyte on OCI⁻ production rate. (a) Ti/IrO₂ anode, (b) Ti/PtO₂ anode, and (c) Ti/RuO₂ anode (Electrolyte : 0.20 M, current density : 0.02 A cm⁻², time : 30 min).

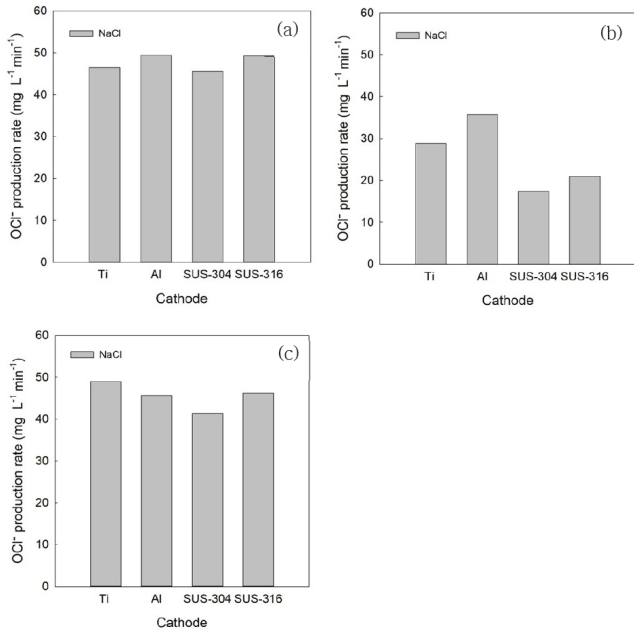


Figure 3. Effect of cathode electrode on OCI⁻ production rate. (a) Ti/IrO₂ anode, (b) Ti/PtO₂ anode, and (c) Ti/RuO₂ anode (Electrolyte : 0.20 M, current density : 0.02 A cm⁻², time : 30 min).

낮았다.

3.2. OCI⁻ 생산에 미치는 전해질의 영향

전해질이 OCI⁻ 생산 속도에 미치는 영향을 Figure 4에 도시하였다. OCI⁻ 생산 속도는 Ti/IrO₂ 전극의 경우 전해질로 KCl을

사용할 때 대부분의 환원 전극들에서 NaCl 보다 다소 빠르고, Ti/RuO₂ 전극의 경우는 NaCl 전해질이 KCl 전해질과 비교하여 유사하거나 다소 빨랐다. 마찬가지로 Ti/PtO₂ 전극의 경우에도 유사한 수준의 OCI⁻ 생산 속도를 보였다. 사용한 전극에 따라 조금의 차이는 있었지만, OCI⁻ 생산에 사용된 두 종류의 전해질의 영향은 미미하였다.

3.3. OCI⁻ 생산에 미치는 전해질 농도와 전류 밀도의 영향

산화 전극 Ti/RuO₂와 환원 전극 Ti를 사용하여 전해질 NaCl 농도 0.05 ~ 1.00 M일 때 시간에 따른 OCI⁻ 생산 농도의 변화를 Figure 5에 도시하였고, 60분 경과 후 전해질 농도 변화에 따른 OCI⁻의 최대 생산 농도와 초기 생산 속도를 Figure 6에 도시하였다. 전해질의 농도가 낮을수록, 전류 밀도가 증가할수록 OCI⁻ 생산 농도가 일정하게 유지되는 평형 농도에 빠르게 도달하였다. 전류 밀도가 0.01 A cm⁻² 로 낮은 조건에서 평형 농도에 도달하는 시간은 0.05 M NaCl에서 약 35분이었고, 1.0 M NaCl에서는 평형 농도에 도달하지 않았다. 전류 밀도가 높은 조건(0.03 A cm⁻²)에서 평형 농도에 도달하는 시간은 0.05 M NaCl에서 약 20분이었고, 1.0 M NaCl에서는 40분 이상 소요되었다.

60분 동안 최대 OCI⁻ 생산 농도는 전해질 NaCl 농도가 증가함에 따라 증가하였다(Figure 6(a)). 0.01 A cm⁻²의 낮은 전류 밀도 하에서 최대 생산 농도는 전해질 농도 0.05 M에서 590 mg L⁻¹이었고 전해질 농도가 증가함에 따라 증가하여 1.0 M NaCl에서 약 2.5배 증가한 1,500 mg L⁻¹까지 증가하였다. 상대적으로 높은 전류 밀도인 0.03 A cm⁻²에서 최대 농도는 전해질 농도 0.05 M에서 863 mg L⁻¹ 이었고 전해질 농도 증가에 따라

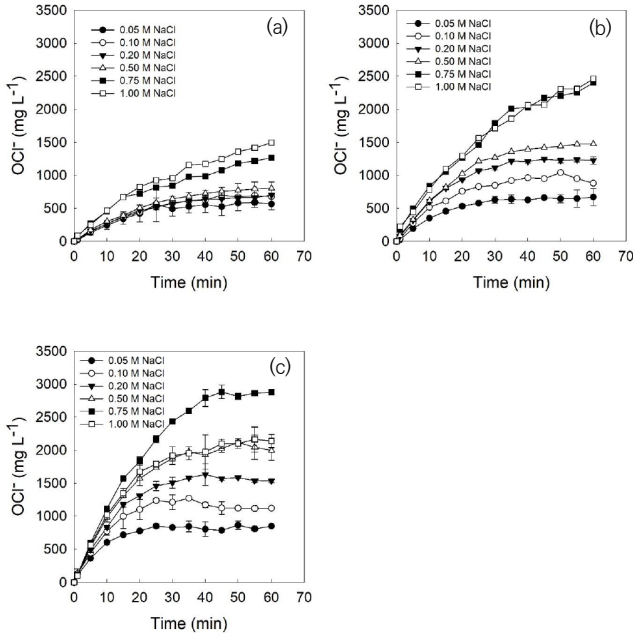


Figure 5. Effect of electrolyte concentration in the different current density conditions. Current density : (a) 0.01 A cm⁻², (b) 0.02 A cm⁻² and (c) 0.03 A cm⁻² (Anode electrode : Ti/IrO₂, cathode electrode : Ti, Electrolyte : NaCl).

0.75 M까지 선형적으로 증가하여 가장 높은 농도인 2,880 mg L⁻¹에 이르렀다.

초기 OCl⁻ 생산 속도는 전해질 농도가 증가함에 따라 0.75 M 농도까지 거의 선형적으로 증가하여 각각의 전류 밀도와 무관하게 0.75 M 농도에서 최대값을 보였다(Figure 6(b)). 0.01 A cm⁻²의 낮은 전류 밀도 하에서 생산 속도는 전해질 농도 0.05 M에서 24.4 mg L⁻¹ min⁻¹이었고 전해질 농도가 증가함에 따라 증가하여 0.75 M NaCl에서 약 1.9배 증가한 46.1 mg L⁻¹ min⁻¹까지 증가하였다. 상대적으로 높은 전류 밀도인 0.03 A cm⁻²에서 생산 속도는 전해질 농도 0.05 M에서 60.4 mg L⁻¹ min⁻¹이었고, 전해질 농도가 증가함에 따라 0.75 M까지 선형적으로 증가하여 약 1.8배 증가한 111 mg L⁻¹ min⁻¹이었다.

전류 밀도 변화에 따른 소비된 전력당 생산된 OCl⁻의 수율과 생산 농도를 Figure 7에 도시하였다. OCl⁻ 생산시 Ti/IrO₂ 산화 전극과 Ti 환원 전극 조건에서 NaCl의 농도 및 전류 밀도에 따라 출력된 전류와 전압을 측정하였다(Table 2). 전류는 정전류로 0.01, 0.02, 0.03 A cm⁻²의 전류 밀도에서 각각 2.1, 4.2, 6.3 A였다. OCl⁻ 생산 수율은 전류 밀도가 증가함에 따라 감소하였고, 전해질의 농도가 증가할수록 그 현상은 두드러졌다(Figure 7(a)). 본 연구의 실험 조건에서 전류 밀도 0.01 A cm⁻² 과 1.0 M NaCl 전해질 농도 조건에서 생산 수율은 3.6 mg L⁻¹ Wh⁻¹으로 가장 높았다. 같은 전류 밀도에서 생산 수율은 전해질 농도에 많은 영향을 받는데, 전류 밀도 0.01 A cm⁻²에서 생산 수율은 전해질 농도가 1.0 M일 때 0.05 M 보다 약 5.6배 증가하였고, 전류 밀도 0.02 A cm⁻²에서 생산 수율은 전해질 농도가 1.0 M (2.8 mg L⁻¹ Wh⁻¹) 일 때 0.05 M (0.26 mg L⁻¹ Wh⁻¹) 보다 약 10.8 배 증가하였다. 0.03 A cm⁻²의 높은 전류 밀도에

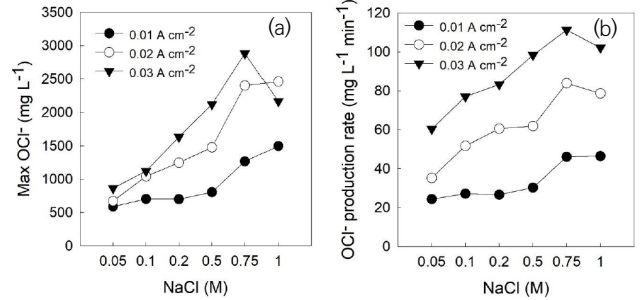


Figure 6. Effect of current density and NaCl concentration on OCl⁻ max production concentration and initial production rate. (a) OCl⁻ max production concentration for 60 min (peak value) (b) OCl⁻ initial production rate at 10 min (Anode electrode : Ti/IrO₂, cathode electrode : Ti).

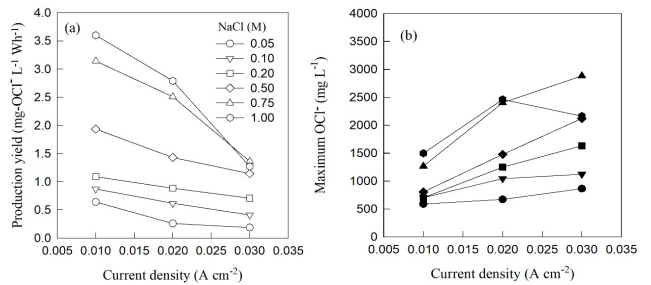


Figure 7. Effect of current density and NaCl concentration on production yield and maximum OCl⁻ concentration. (a) OCl⁻ production yield and (b) Maximum OCl⁻ (Anode electrode: Ti/IrO₂, cathode electrode: Ti, electrolyte: NaCl, time : 60 min).

Table 2. Measured voltage and current by electrolyte concentration and current density during electrolysis (Anode : Ti/IrO₂, Cathode : Ti, Electrolyte : NaCl)

Electrolyte concentration (M)	Voltage / current (V / A)		
	Current density (A cm ⁻²)		
	0.01	0.02	0.03
0.05	7.3 / 2.1	10.3 / 4.2	12.3 / 6.3
0.10	6.4 / 2.1	6.7 / 4.2	8.2 / 6.3
0.20	5.1 / 2.1	5.6 / 4.2	6.1 / 6.3
0.50	3.3 / 2.1	4.1 / 4.2	4.9 / 6.3
0.75	3.2 / 2.1	3.8 / 4.2	5.6 / 6.3
1.00	3.3 / 2.1	3.5 / 4.2	4.5 / 6.3

서는 생산 수율이 전해질 농도가 1.0 M (1.3 mg L⁻¹ Wh⁻¹)일 때 0.05 M (0.02 mg L⁻¹ Wh⁻¹) 보다 약 6.8 배 증가하여 NaCl 증가에 따른 생산수율 증가폭이 감소하였다. 최대 OCl⁻ 농도는 전류 밀도가 증가함에 따라 증가하였으며, 전해질의 농도가 증가함에 따라 증가하였다(Figure 7(b)).

3.4. 고찰

OCl⁻의 생산 효율은 전극 종류, 전해질 종류, 전해질의 농도, 및 전류 밀도에 영향을 받는다. OCl⁻의 생산은 전극의 종류에

영향을 많이 받는데 본 연구 결과에서는 환원 전극의 영향은 미미하였으며, OCl⁻의 생산이 우수한 산화 전극은 Ti/IrO₂ > Ti/RuO₂ >> Ti/PtO₂의 순이었다[Figure 2 & 3]. 산화 전극 Ti/RuO₂와 Ti/IrO₂는 염소 발생에 대한 과전압이 낮기 때문에 염소계 산화제 반응에 주로 사용되는데, Ru과 Ir을 혼합하여 생산한 전극으로 OCl⁻ 생산 효율을 개선하기도 한다[23].

Ti/PtO₂는 Ti/RuO₂과 Ti/IrO₂에 비하여 염소 발생 과전압이 높아 염소 생산 효율이 낮은 것으로 보고되고 있는데 본 연구 결과와 잘 일치한다. 한편 Ti/PtO₂는 생산 수율이 낮는데 반하여 과전압이 낮기 때문에 수명이 긴 장점이 있다고 한다[24].

산화 전극 Ti/RuO₂과 Ti/IrO₂의 유효 염소 생산 효율에 대한 연구는 상반된 결과들이 있다. Kraft et al. [25]의 연구에 의하면 유효 염소의 생산 속도는 Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Ti/PtO₂ 순이며, 선형 주사 전위법(Linear sweep voltammetry, LSV)으로 측정된 전기 촉매 작용값은 Ti/IrO₂ 전극이 Ti/RuO₂와 Ti/PtO₂ 전극에 비하여 크기 때문에 Ti/IrO₂의 유효 염소 생산 효율이 더 우수하다고 한다[26]. 반면에 Ti/RuO₂의 유효 염소 생산능이 Ti/IrO₂ 보다 우수하다는 보고도 있다. Luu et al. [27]의 연구에 의하면 Ti/RuO₂의 유효 염소 생산에 있어서 전류 효율이 Ti/IrO₂ 보다 우수하였는데 그 원인은 전극 제조 방식의 차이로 추정하였다. 염소 생산 효율은 도포법으로 제작한 전극은 Ti/IrO₂이 우수하였고, 딥 코팅법으로 제작한 전극은 Ti/RuO₂이 더 우수하였다[27].

본 연구에서 사용한 Ti/RuO₂과 Ti/IrO₂의 산업용 산화 전극은 Ti 모재에 Ru와 Ir를 도포하여 제작한 것으로 Ti/IrO₂의 염소 생산 효율이 Ti/RuO₂에 비해 다소 우수한 이들의 연구 결과와 일치한다.

환원 전극은 산화 전극에 비해서 전체적으로 OCl⁻ 생산에 있어 큰 차이를 보이지는 않았다[Figure 3]. Ti 전극은 부식에 매우 강한 특성을 가지고 있어 염소계 산화제 생산에 일반적으로 사용하며, Al 전극은 전기 분해시 성분이 용액에 용해되는 가용성 전극으로 전기적 저항이 낮고 부식에 강한 특성이 있다[28]. 본 연구에서도 산화 전극 Ti/PtO₂과 환원 전극 Al의 조합에서 Al 환원 전극의 표면이 용해되는 현상이 관찰되어 실험을 중단하였다[Figure 3]. 스테인리스 전극(SUS-304와 SUS-316)은 일반적으로 부식에 강한 특성이 있지만 SUS-304는 염소와 반응하면 부식이 된다. SUS-316은 SUS-304에서 인(P)의 비율을 줄이고 몰리브덴(MO)의 비율을 증가시켜 염소에 대한 부식성을 감소시킨 전극이다[29]. Wang et al. [30]에 의하면 SUS-304에서 염소에 의한 부식성을 개선한 SUS-316 전극과 Ti 전극을 환원 전극으로 각각 사용하였을 때 OCl⁻ 생산능의 차이는 미미하였지만 Cl⁻의 농도가 높아질수록 SUS-316 전극이 Ti 전극 보다 부식이 더 진행된다고 하였다. 본 연구에서는 OCl⁻ 생산 효율은 산화 전극으로 Ti/RuO₂와 Ti/IrO₂를 사용하고 전해질이 NaCl 일 때 SUS-316이 SUS-304보다 다소 우수하였고, 전해질이 KCl 일 때는 반대로 SUS-304가 SUS-316이 다소 우수하였다(Figure 4). 산화 전극이 Ti/IrO₂일 때 환원 전극 SUS-304와 SUS-316의 OCl⁻ 생산 효율이 Ti 환원 전극과 차이

가 없지만, 염소에 대한 안정성과 OCl⁻ 생산능을 종합적으로 고려하여 환원 전극을 Ti로 선정하였다. Figure 4에서 OCl⁻ 생산은 환원 전극 보다 산화 전극에 더 많은 영향을 받았으며, 환원 전극의 영향은 미미하였다. 이는 산화 전극 Ti/RuO₂와 전해질 2 M NaCl에서 생산된 유효 염소 생산량이 환원 전극들(Carbon, SUS, Ni, Ti) 중 Ti가 가장 우수하였지만 환원 전극들간의 차이가 크지는 않았던 Ponzano [31]의 연구 결과와 유사하다.

전해질 종류(NaCl과 KCl)가 OCl⁻ 생산에 미치는 영향은 미미하였다(Figure 4). Jeong et al. [32]의 연구에서도 Ti/IrO₂과 Ti를 각각 산화 전극과 환원 전극으로 사용하였을 때 전해질 NaCl과 KCl의 HOCl 생산에 미치는 영향은 차이를 보이지 않았다. 본 연구에서는 NaCl의 대체재로 소금을 사용할 수 있어 경제적이고 소금 사용에 대한 심리적 거부감이 적으므로 KCl 보다 NaCl을 주로 사용하였다.

Figure 5 ~ 7에서 보는 바와 같이 전해질 농도와 전류 밀도는 OCl⁻ 생산에 많은 영향을 미치는 중요한 인자이다. 전해질의 농도가 높을수록 전해 산화제의 이온이 많으므로 전자의 이동이 활발해져 전기 분해 속도가 빨라지고, 전류 밀도가 증가할 수록 전극의 단위 표면적당 흐르는 전류가 증가하여 OCl⁻ 생산 속도가 빨라진다. 하지만 전해질 농도가 너무 높으면 산화제 내 이온의 양이 너무 많아 오히려 이온의 움직임 방해할 수 있고, 전극 표면에 수소 이온이 달라붙어 전극의 활성화 표면을 줄일 수 있다. 또한, 전류 밀도가 너무 높으면 과전압으로 인해 저항이 높아져 전기 분해 효율이 감소할 수도 있다. 따라서 OCl⁻의 효율적 생산을 위해 전해질 농도와 전류 밀도는 최적화가 필요하다.

Figure 6에서 보는 바와 같이 전해질 농도가 증가함에 따라 OCl⁻의 농도와 생산속도가 선형적으로 증가하지는 않았다. 전류 밀도가 0.03 A cm⁻² 일 때 NaCl 전해질 농도가 1 M 보다 0.75 M에서 더 많은 OCl⁻이 생산되었다. 용액 내 전해질의 농도가 높아지면 용액 내 저항이 감소하면서 운동 능력이 활발해진 수소 기포가 전극의 표면에 달라붙고, 그에 따라 반응 면적이 감소하게 되는 분극 현상이 발생할 수 있다. 특히 본 연구에서 사용한 것과 같은 비격막 방식의 전기 분해는 전극에 수소 기포가 붙어 전해 효율이 감소할 수 있다[33]. Czametzki와 Janssen [34]에 의하면 정전류로 NaCl을 전기 분해하여 OCl⁻을 생산하면 OCl⁻이 증가하면서 용액 내 산소의 비율도 증가하게 되며 높은 전류 밀도에서 산소의 비율이 약간 상승하며, 산소 증가는 수소 이온의 증가를 수반하기 때문에 전해질이나 전류 밀도가 너무 높으면 전극 내 분극 현상이 더욱 가속화 될 수도 있다.

전해질 농도가 낮은 조건(0.2 ~ 0.5 M)에서는 전류 밀도 증가에 따른 OCl⁻ 생산 수율의 감소 폭이 작다(Figure 7(a)). 이러한 현상은 전해질 농도가 낮은 경우 전류 밀도를 증가시켜도 용액 내 Cl⁻ 이온이 부족하여 OCl⁻의 생산 수율이 낮고, 전해질이 0.75 M 이상의 고농도 조건에서는 분극 현상[33]으로 인해 소비된 전력 대비 OCl⁻ 생산 효율이 낮아지는 것으로 보인다. Figure 7에서 알 수 있는 바와 같이, 소비 전력당 OCl⁻의 생산 수율은 전류 밀도가 낮을수록 전해질인 NaCl의 농도가 높을수록 증가하는 반면, 전해 산화제 OCl⁻ 농도는 전류 밀도와 전해

질의 농도가 증가할수록 증가한다. 산화제 OCI^- 농도가 높을수록 오염 물질 제거에 유리한데, 이를 얻기 위해서는 생산 수율이 낮은 고전류 밀도 조건에서 운전해야 한다. 반면에 생산 수율을 높게 유지하려면 저전류 밀도의 조건에서 운전하여야 하는데 OCI^- 의 농도가 낮아 오염 물질의 산화가 저하되는 문제점이 있다. 산화제인 OCI^- 생산을 위한 경제적인 운전 조건은 (1) 저전류 밀도의 조건에서 전해질의 농도를 높게 유지하거나 (2) 중간 정도의 OCI^- 생산 수율과 OCI^- 농도를 얻을 수 있는 중전류 밀도(0.02 A cm^{-2})이다. 예를 들면, 중전류 밀도(0.02 A cm^{-2})에서 전해질 농도 0.75 M NaCl 로 운전할 경우 소비 전력당 OCI^- 의 생산 수율과 최대 OCI^- 농도는 각각 $2.5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Wh}^{-1}$ 와 $2,400 \text{ mg L}^{-1}$ 였다. 오염 물질의 종류와 농도에 따라 OCI^- 생산을 위한 최적 운전 조건은 달라질 수 있으므로, Figure 7(a)와 7(b)의 정보는 적정 운전 조건을 선정하는데 유용하게 활용할 수 있다.

본 연구진의 이전 연구[35]에서는 실험실 규모의 세정탑을 이용하여 다양한 악취성 VOCs가 전해 산화제 OCI^- 에 의해 효과적으로 제거됨을 보고하였다. 세정탑과 전해 산화제를 재생하는 전기 분해 반응조를 결합하면 오염 물질의 제거 효율과 산화제 재생력을 동시에 상승시킬 수 있을 것이다. 실제 현장에서는 장기간 유입되는 악취성 VOCs의 종류 및 농도와 체류 시간을 고려하여 전해질의 생산 속도와 농도를 조절해야 할 것이다. 즉, 저농도 혹은 제거가 용이한 악취성 VOCs는 경제성을 고려하여 상대적으로 낮은 전류 밀도 및 낮은 전해질 농도의 조건에서 제거하는 것이 효율적인 것이다. 또한 고농도 혹은 난분해성의 악취성 VOCs는 OCI^- 가 가장 빠르고 많이 생산되는 조건에서 전기 분해를 실시하는 것이 바람직하다.

본 연구는 소규모의 반응기에서 단시간 실험이 실시되었으며, 비교적 낮은 전류 밀도에서 실험이 실시되었다. 따라서 도출되었던 최적 조건을 실제 현장에서 적용하는 과정이 추가로 필요할 것이다. 또한 전기 분해 반응조 내 OCI^- 생산에 대한 측면만 확인하였기 때문에, 오염 물질 유입에 대한 변수를 고려하지 않았다는 한계가 있다. 하지만 본 실험 조건을 기준으로 실제 산업 현장에서 배출되는 악취성 VOCs에 적용하는 연구가 추가로 진행된다면, 저비용으로 OCI^- 를 생산 및 재생하고 악취성 VOCs를 효율적으로 제거할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

본 연구에서는 악취 및 VOCs 제거를 위한 전해 산화제 OCI^- 의 최적 생산조건을 연구하였고, 주요 결과는 다음과 같다. 산화 전극과 환원 전극의 조합을 통해 전기 분해시 Ti/IrO_2 산화 전극과 Ti 환원 전극의 OCI^- 생산 능력이 최대임을 확인하였다. 전해질 종류에 의한 OCI^- 생산 실험결과 NaCl 과 KCl 의 OCI^- 생산능은 동일 전극에서 큰 차이를 보이지 않았다. OCI^- 생산은 $0.01 \sim 0.03 \text{ A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도와 $0.05 \sim 0.75 \text{ M}$ 의 NaCl 범위에서는 전해질 농도와 전류 밀도가 증가함에 따라 증가하였고, 0.03 A cm^{-2} 의 전류 밀도에서는 전해질(NaCl) 농도 1.00 M 보다 0.75 M NaCl 에서 OCI^- 생산능이 더 우수하였

다. 고농도의 NaCl 의 OCI^- 생산능이 감소한 것은 전극에 수소 기포가 붙어 전극의 표면적을 줄이는 분극 현상으로 인한 것으로 추측된다. OCI^- 의 최대 생산 속도와 농도는 전류밀도 0.03 A cm^{-2} 과 전해질 농도 0.75 M NaCl 에서 얻을 수 있었다. 소비 전력당 OCI^- 의 생산수율은 0.01 A cm^{-2} 과 1.00 M NaCl 의 운전 조건에서 가장 우수하였다. 현장에서 OCI^- 를 생산하는데 있어 악취성 VOCs의 구성 비율과 농도 등에 따라 제거율 혹은 경제성을 고려하는 이원적인 운영이 필요할 것이다.

감사

본 결과물은 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 환경정책기반 공공기술 개발 사업의 지원을 받아 연구되었습니다 (2017000700002).

References

1. Annesi - Maesano, I., Baiz, N., Banerjee, S., Rudnai, P., Rive, S., and the S. G., "Indoor Air Quality and Sources in Schools and Related Health Effects," *Environ. Health, Part B*, **16**(8), 491-550 (2013).
2. Jurvelin, J., "Personal Exposures to Volatile Organic Compounds and Carbonyls: Relationships to Microenvironment Concentrations and Analysis of Sources," Helsinki, Finland, National Public Health Institute: Department of Environmental Health Laboratory of Air Hygiene, (2003).
3. Zhang, J., Zhang, J., Chen, Q., and Yang, X., "A Critical Review on Studies of Volatile Organic Compound (VOC) Sorption by Building Materials (RP-1097)," *TASHRAE Transactions*, **108**(1), 162-174 (2001).
4. Park, Y. S., and Ahn, K. H., "Biological Treatment of Textile Wastewater by Anaerobic-Aerobic Reactor System," *J. Environ. Health Sci.*, **27**(3), 11-20 (2001).
5. Wei, W., Cheng, S., Li, G., Wang, G., and Wang, H., "Characteristics of Ozone and Ozone Precursors (VOCs and NO_x) around a Petroleum Refinery in Beijing, China," *J. Environ. Sci.*, **26**(2), 332-342 (2014).
6. Shin, H. M., McKone, T. E., and Bennett, D. H., "Contribution of Low Vapor Pressure-Volatile Organic Compounds (LVP-VOCs) from Consumer Products to Ozone Formation in Urban Atmospheres," *Atmos. Environ.*, **108**, 98-106 (2015).
7. Zhang, X., Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C., and Li, Y., "Adsorption of VOCs onto Engineered Carbon Materials: A review," *J. Hazard. Mater.*, **338**, 102-123 (2017).
8. Jo, W. K., and Yang, C. H., "Granular-activated Carbon Adsorption Followed by Annular-type Photocatalytic System for Control of Indoor Aromatic Compounds," *Sep. Purif. Technol.*, **66**(3), 438-442 (2009).
9. Huang, B., Lei, C., Wei, C., and Zeng, G., "Chlorinated Volatile Organic Compounds (Cl-VOCs) in Environment -

- Sources, Potential Human Health Impacts, and Current Remediation Technologies,” *Environ. Int.*, **71**, 118-138 (2014).
10. Luengas, A., Barona, A., Hort, C., Gallastegui, G., Platel, V., and Elias., “A Review of Indoor Air Treatment Technologies,” *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.*, **14**(3), 499-522 (2015).
 11. Lu, Y., Liu, J., Lu, B., Jiang, A., and Wan, C., “Study on the Removal of Indoor VOCs Using Biotechnology,” *J. Hazard. Mater.*, **182**(1-3), 204-209 (2010).
 12. Yoon, S. M., Kim, J. Y., Park, K. Y., Yoon, S. K., Kil, I. S., Park, H. J., and Rhee, Y. W., “Investigation on Desorption Reaction and Heating Value of Used Activated Carbons Collected from VOC Adsorption Towers,” *Clean Tech.*, **16**(1), 33-38 (2010).
 13. Yoa, S.-J., and Kim, J.-Y., “Collection Characteristics of Wet-type Multi-Layered and Multi-Staged Porous Plate System,” *J. of Power Syst. Eng.*, **18**(3), 42-50 (2014).
 14. Jeong, M. S., Seo, J. M., Park, J. H., and Park, J. U., “Development of the Pulse Air Jet Bag Filter Cost Reduction Device,” Proceedings of the Korean Environmental Sciences Society Conference, 44-46 (2006).
 15. Kettle, A. J., Albrett, A. M., Chapman, A. L., Dickerhof, N., Forbes, L. V., Khalilova, I., and Turner, R., “Measuring Chlorine Bleach in Biology and Medicine,” *Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj.*, **1840**(2), 781-793 (2014).
 16. Park, M.-J., Lee, T.-S., and Kang, M., “Characteristics of Chlorine-Based Oxidant Production on Insoluble Electrode,” *KSWST Jour. Wat. Treat.*, **25**, 27-34 (2017).
 17. Lee, J.-C., and Park, D.-W., “Generation of Free Chlorine Using RuO₂/Ti Electrode with Various Amount of Ru,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34**(11), 715-719 (2012).
 18. Kwon, T. O., Park, B. B., Roh, H. C., and Moon, I. S., “Electrochemical Generation of Chlorine Dioxide from Sodium Chlorite Using Un-Divided Electrochemical Cell: Effect of Anode Materials,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(2), 275-282 (2010).
 19. Catanho, M., Malpass, G. R. P., and Motheo, A. J., “Photoelectrochemical Treatment of the Dye Reactive Red 198 using DSA® Electrodes,” *Appl. Catal., B*, **62**(3-4), 193-200 (2006).
 20. Endoh, E., Otouma, H., and Morimoto, T., “Advanced Low Hydrogen Overvoltage Cathode for Chlor-alkali Electrolysis Cells,” *Int. J. Hydrog. Energy*, **13**(4), 207-213 (1988).
 21. Zhang, L. N., Lang, Z. L., Wang, Y. H., Tan, H. Q., Zang, H. Y., Kang, Z. H., and Li, Y. G., “Cable-like Ru/WNO@C Nanowires for Simultaneous High-efficiency Hydrogen Evolution and Low-Energy Consumption Chlor-alkali Electrolysis,” *Energy Environ. Sci.*, **12**(8), 2569-2580 (2019).
 22. Furuya, N., and Aikawa, H., “Comparative Study of Oxygen Cathodes Loaded With Ag and Pt Catalysts in Chlor-alkali Membrane Cells,” *Electrochim. Acta*, **45**(25-26), 4251-4256 (2000).
 23. Kim, J.-Y., Kim, C.-S., Kim, S.-H., and Yoon, J.-Y., “A Review of Chlorine Evolution Mechanism on Dimensionally Stable Anode (DSA®),” *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(5), 531-539 (2015).
 24. Kraft, A., “Electrochemical Water Disinfection: a Short Review,” *Platinum Met. Rev.*, **52**(3), 177-185 (2008).
 25. Kraft, A., Stadelmann, M., Blaschke, M., Kreysig, D., Sandt, B., Schröder, F., and Rennau, J., “Electrochemical Water Disinfection Part I: Hypochlorite Production from Very Dilute Chloride Solutions,” *J. Appl. Electrochem.*, **29**(7), 859-866 (1999).
 26. Jeong, J.-S., Kim, C.-S., and Yoon, J.-Y., “The Effect of Electrode Material on the Generation of Oxidants and Microbial Inactivation in the Electrochemical Disinfection Processes,” *Water Res.*, **43**(4), 895-901 (2009).
 27. Le Luu, T., Kim, J.-Y., and Yoon, J.-Y., “Physicochemical Properties of RuO₂ and IrO₂ Electrodes Affecting Chlorine Evolutions,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 400-404 (2015).
 28. Jang, S. H., Kim, G. E., Shin, H. M., Song, Y. C., Lee, W. K., and Youn, Y. N., “Study on Removal of Ammonia Nitrogen from Metal Working Fluids using Aluminum Electrode,” *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **33**(7), 710-715 (2016).
 29. Hong, J. H., Keum, D. M., Han, D. S., Park, I. B., Chun, M. S., Ko, K. W., and Lee, J. M., “Mechanical Characteristics of Stainless Steel under Low Temperature Environment,” *J. Soc. Nav. Archit. Korea*, **45**(5), 530-537 (2008).
 30. Wang, Z. B., Hu, H. X., and Zheng, Y. G., “Synergistic Effects of Fluoride and Chloride on General Corrosion Behavior of AISI 316 Stainless Steel and Pure Titanium in H₂SO₄ Solutions,” *Corros. Sci.*, **130**, 203-217 (2018).
 31. Ponzano, G. P., “Disinfection by Sodium Hypochlorite: Dialysis Applications,” Karger Publishers, **154**, 7-23 (2007).
 32. Jeong, J.-W., Kim, J.-H., Kim, B.-S., and Jeong, S.-W., “Characteristics of Electrolyzed Water Manufactured from Various Electrolytic Diaphragm and Electrolyte,” *Korean J. Food Preserv.*, **10**(1), 99-105 (2003).
 33. Kim, M.-H., Jeong, J.-W., and Cho, Y.-J., “Comparison of Characteristics on Electrolyzed Water Manufactured by Various Electrolytic Factors,” *Korean J. Food Sci. Technol.*, **36**(3), 416-422 (2004).
 34. Czarnetzki, L. R., and Janssen, L. J. J., “Formation of Hypochlorite, Chlorate and Oxygen during NaCl Electrolysis from Alkaline Solutions at an RuO₂/TiO₂ anode,” *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 315-324 (1992).
 35. Lee, T. H., and Ryu, H. W., “Characteristics of Odorous VOCs Removal by Using Electrolytic Oxidant,” *J. Odor Indoor Environ.*, **17**(4), 381-388 (2018).