묶은 산 전기분해에 의한 복합 산화제 생성 Composite Oxidizing Agents Generation Using Electrolysis of Dilute Hydrochloric Acid

강신영 · 박종훈 · 김상현[†]

Shin-Young Kang · Jong-Hun Park · Sang-Hyoun Kim[†]

대구대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Daegu University

(Received March 29, 2016; Revised April 19, 2016; Accepted April 27, 2016)

Abstract : Disinfection by electrolysis would be useful for small wastewater treatment plant, combined sewer overflow, ballast water, swimming pool, and fish farming, where the transport, storage, and the use of chlorine gas is limited. This study investigated the feasibility of the electrolysis of dilute hydrochloric acid (HCl) for disinfection. The effects of HCl concentration, voltage and reaction time on the generation of oxidizing agents, HOCl, O₃, and H₂O₂, were examined in a series of batch test. The highest current efficiency was 99.3% which was found at 2.2%, 3 V, and 5 min of HCl concentration, voltage, and reaction time, respectively. Continuous electrolysis at 2.2% HCl, 3 V, and 5 min of the hydraulic retention time showed 97.4% of the current efficiency. Addition of sodium chloride up to 20 g/L linearly increased the oxidizing agents production. 92.2% of total coliforms were removed by the contact with the electrolyzed water.

Key Words : Electrolysis, Oxidizing Agent, Current Efficiency, Voltage, Dilute Hydrochloric Acid

요약 : 전기분해에 의한 소독은 소규모 하수처리장, 강우월류수, 선박평형수, 수영장, 양식장 등 염소의 운송, 보관, 사용에 어려움이 있는 곳에 활용될 가능성이 높다. 본 연구에서는 전압(2-5 V), 반응시간(1-10 min), 전해질농도(HCl 0.4-2.2% (w/v), NaCl 5-20 g/L)가 전기분해 산화제(HOCl, O₃, H₂O₂) 생성 효율에 미치는 영향을 고찰하였다. 회분식 실험 시 투입 전자 대비 산화제 전환율(전류 효율)이 가장 높은 최적 조건은 HCl 2.2%, 3 V, 반응 시간 5분이었으며, 이 때의 전류 효율은 99.3%였다. HCl 2.2%, 3 V에서 수행한 연속식 전기분해실험에서는 전류 효율이 97.4% 이상이었으며, NaCl 농도(0-20 g/L) 증가에 따라 주요 산화제인 HOCl의 농도가 비례하여 증가하여 최대 99.8%의 결과를 보였다. 연속식 실험에서 얻은 전기분해수를 이용한 살균실험 결과 5분 안에 92.2% 이상의 총대장균군이 제거되어, 전기분해가 병원성 미생물 소독에 유효하게 사용될 수 있을 것으로 확인되었다.

주제어 : 전기분해, 산화제, 전류효율, 전압, 묶은 염산

1. 서론

현재 병원성 미생물 처리에 보편적으로 활용되는 염소는 맹독성 물질이므로 사용처에 따라 운송, 보관, 사용에 어려움이 있을 수 있다. 차아염소산나트륨(NaOCl)을 사용하는 경우 이러한 위해성은 일정 부분 해소되지만, HOCl에 비해 40-80배 소독 효과가 낮은 OCl⁻의 비율이 높아 효율저하가 불가피하다.¹⁾ 최근 들어, Cl⁻ 등 전해질을 포함한 물에 전기를 공급하여 생성하는 전기분해수를 소규모 하수처리장 및 선박평형수, 강우월류수, 수영장, 양식장 등에 소독제로 활용하는 방안이 다양하게 검토되고 있다.²⁻⁵⁾ 하지만 전기분해수를 제조하는데 필요한 적정 운전 조건에 대한 보고는 많지 않다. 본 연구는 묶은 염산을 원료로 사용하여 회분식 및 연속식 전기분해 반응 시 전압, 전해질 농도, 반응시간에 따른 산화제(HOCl, O₃, H₂O₂) 농도 및 투입 전하량 대비 산화제 전환율(current efficiency, 이하 전류 효율)을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 회분식 전기분해 장치 구성 및 산화제 수율 최적화

다양한 전압(2-5 V)과 HCl 농도(0.4-2.2% (w/v))에서 회분식 실험을 진행하였다. 40 mm × 100 mm × 0.5 t의 이리듐 전극을 양극으로, 양극의 좌우에 40 mm × 100 mm × 1t STS316 전극 두개를 음극으로 배치하였고, 전극 간의 간격은 2 mm로 유지하였다.⁶⁾ 비커(내경 12 cm, 높이 14.5 cm)에 1 L의 HCl 용액을 넣은 후(유효 높이 11.5 cm), 전극을 9 cm 깊이로 담그고 40분간 전기분해 실험을 수행하였으며, 정류 장치로 일정한 전압을 유지하였다. 반응 시간(1-40분)에 따라 전류와 HOCl, O₃, H₂O₂의 농도를 측정하여 분석에 활용하였다.

2.2. 연속식 전기분해 장치 구성 및 체류시간, NaCl 농도 변화에 따른 산화제 수율

연속식 전기분해 장치 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 양

[†] Corresponding author E-mail: sanghkim1@daegu.ac.kr Tel: 053-850-6691 Fax: 053-850-6699

Fig. 1. Schematic diagram of continuous electrolysis for dilute hydrochloric acid.

극은 이리듐 전극, 음극은 STS316 전극을 사용하였으며, 두 전극 모두 60 mm × 200 mm × 0.5 t의 규격으로 간격 3 mm를 유지하여 100 mm × 300 mm × 30 mm 규격의 전해조에 설치되었다. 이 때, 전극은 전해조 내에 고정시켜 실험을 진행하였다. 전압, HCl 농도, 체류시간은 각각 3 V, 2.2% (w/v), 5-10분으로 운전되었으며, 전해조 유출수는 30 L/hr의 희석수와 혼합되어 배출되었다. 추가적으로 2.2% HCl에 NaCl (5, 10, 20 g/L)을 추가 혼합하여 전류효율을 평가하였다.

2.3. 전기분해수 이용 살균실험

살균 대상으로는 총대장균군(total coliforms)을 포함하고 있는 G시 소재 G하수처리장 유입수를 사용하였다. 유입수의 total coliforms, SS, COD, pH는 각각 $4-4.5 \times 10^4$ MPN/mL, 58-60 mg/L, 178-219 mg/L, pH 6.7-7.6이었다. 실험 방법은 1 L beaker에 하수처리장 유입수 500 mL 및 3 V, HCl 2.2%, 체류시간 5, 10 min 조건에서 얻은 전기분해수 50 mL를 Jar tester (JT6, MTop)를 이용하여 150 rpm으로 교반하며 회분식으로 수행하였다. 초기 pH는 1 M NaOH를 이용하여 6.1-7.0으로 조절하였으며, 온도는 20℃를 유지하였다.

2.4. 분석 및 해석

본 연구에서 수행할 전기분해 실험을 수행하기에 앞서 전기분해 시 생성되는 주요 물질을 정량하기 위해 각 물질의 검량선을 확립하였다.⁷⁾

HOCl 측정에는 DPD ferrous titrimetric method (Standard Methods, 4500-Cl-F)를 사용하였다. 시료 1 mL에 초순수 9 mL를 넣어 총량을 10 mL로 한 후, Humas Cl₂ (free) kit powder를 넣어 시료 내 HOCl를 모두 산화하였다. 그 후 0.00014 N FAS (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O)를 이용하여 적정을 실시하여 보라색에서 투명색이 되는 지점을 종말점으로 보았다. 차아염소산용액 0, 0.74, 1.48, 2.97, 5.95 mg Cl₂/L에 대하여 검량선을 도출한 결과 결정계수(R²)는 0.9966이었다.

오존 측정방법은 indigo colorimetric method (Standard Methods, 4500-O₃-B)를 근거로 하였다. 770 mg의 potassium

indigo trisulfonate (C₁₆H₇N₂O₁₁S₃K₃)와 1 mL의 진한 인산을 증류수와 교반한 후, 증류수를 추가해 총 1 L 용량으로 indigo stock solution을 제조하고, Indigo stock solution 100 mL, 10 g의 NaH₂PO₄, 7 mL의 진한 인산을 증류수와 교반한 후, 1 L 용량으로 희석하여 indigo reagent II를 제조하였다. 오존 측정은 Indigo reagent II 1 mL에 시료 9 mL를 혼합한 후 600 nm 파장에서 흡광도를 분석하는 방식으로 진행하였다.

과산화수소 측정방법은 potassium titanium (IV) oxalate 발색법에 따라, 5 mL titanium reagent (272 mL의 진한 황산과 35.4 g의 potassium titanium oxalate (K₂TiO(C₂H₄)₂·2H₂O)를 증류수와 함께 교반한 후 1 L로 희석), 5 mL 시료, 증류수 25 mL를 혼합한 후 400 nm 파장에서 흡광도를 분석하였다.⁸⁾ 0-30 mg/L의 표준물질에 대한 과산화수소 정량 측정의 결정계수(R²)는 0.9291이었다.

전압과 염산 농도에 따라 전기분해의 생산물인 전기분해수의 조성 또한 다양하게 분포되어 있어, 최적의 전압 및 염산의 농도를 찾는 성능 지표를 산화제 수율로 설정하여 결과를 해석하였다. 양극에서 생성된 산화제는 HOCl, O₃, H₂O₂로 생성 반응은 식 (1)~(3)과 같다.

세 산화제 모두 전자 1 mol 대비 0.5 mol이 생성된다. 따라서, 투입 전하량 대비 산화제 전환율(전류 효율)을 다음과 같이 식 (4)와 같이 계산하였다.

$$\text{Current efficiency (\%)} = \frac{(\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3) \times F}{2 \times A \times t} \times 100 \quad (4)$$

여기서, HOCl, H₂O₂, O₃ : 산화제 생성량(mol)
 F : Faraday 상수(96,485 C/mol)
 V : 전압(V)
 A : 전류(A)
 t : 누적 시간(s)

살균 소독 시간에 따른 대장균 제거 결과는 다음의 일차 반응 속도식 (5)를 통해 해석되었다.

$$N_t = N_0 e^{-kt} \quad (5)$$

여기서, N_t : 시간 t에서의 미생물 개체수(MPN /mL)
 k : 일차반응 속도상수(min⁻¹)
 t : 시간(min)

3. 결과 및 고찰

3.1. 최적 HCl 및 전압 도출

최적조건 도출 실험에 앞서 세 가지 표준 용액(HOCl 1 mg Cl₂/L, O₃ 0.33 mg/L, HOCl 1 mg Cl₂/L + O₃ 0.33 mg/L)에 대한 분석을 수행한 결과, Fig. 2에 도시된 바와 같이 산화물이 동시에 존재할 경우에도 분석 시 상호 간섭이 없는 것을 확인하였다.

회분식 전기분해장치를 이용하여 전압 2-5 V, HCl 0.4-2.2% (w/v)의 조건에서 전기분해를 실시한 결과, 모든 조건에서 전류 효율은 5분 내외에서 최대치를 보인 후 잔류 전해질이 감소함에 따라 효율 또한 감소하였다. 각 실험조건에서 전류효율이 최대인 시점의 전류와 산화제 농도를 Table 1

Table 1. Current, current efficiency, and the generation of HOCl, O₃ and H₂O₂ at the maximum current efficiency depending on voltage and HCl concentrations in batch electrolysis

Voltage (V)	HCl conc. (% w/v)	Current (A)	HOCl (g Cl ₂ /L)	O ₃ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	Current efficiency (%)
5	2.2	24.3	0.256	1.799	4.512	10.0
	0.9	10.1	0.723	0.847	0.463	65.1
	0.4	5.8	0.111	1.605	1.273	21.0
4	2.2	15.5	0.549	0.988	3.355	32.6
	0.4	2.8	0.058	1.287	1.273	20.4
	2.2	7.2	0.782	1.764	1.851	99.3
3	1.7	4.8	0.152	1.261	1.851	29.7
	1.3	3.8	0.303	1.164	0.926	37.1
	0.9	2.4	0.247	1.543	0.579	24.7
	0.4	1.8	0.178	1.384	0.231	23.7
	1.3	0.71	0.068	1.243	1.041	91.8
2	0.9	0.47	0.030	0.705	0.347	62.2
	0.4	0.39	0.034	1.155	0.116	83.5

Fig. 2. (a) Effect of O₃ existence on HOCl measurement by DPD method and (b) effect of HOCl existence on O₃ concentration by indigo method and (c) effect of HOCl and O₃ existence on H₂O₂ measurement by potassium titanium oxalate method.

에 나타내었다. 각 전압 별로 산화제 수율 기준 최적 HCl 농도는 5, 4, 3 V에서는 2.2%, 2 V에서는 1.3%였다. 전체 실험조건 중 전류효율이 가장 높은 조건은 3 V, HCl 2.2%, 5분이었으며, 이 조건에서의 시간에 따른 전류, 전류 효율 및 산화제 농도 변화는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3. (a) Current and current efficiency, (b) HOCl, and (c) O₃ and H₂O₂ according to the reaction time for batch electrolysis of HCl 2.2% at 3 V.

3.2. 체류시간 및 NaCl 주입 농도 변화

회분식 전기분해실험을 통해 도출된 최적 조건 하에서, 연

Table 2. Current, current efficiency, and the generation of HOCl, O₃ and H₂O₂ depending on voltage and electrolytes concentrations in the continuous electrolysis

Hydraulic retention time (min)	NaCl conc. (g/L)	Voltage (V)	Current (A)	HOCl (g Cl ₂ /L)	O ₃ (mg/L)	Current efficiency (%)
10	0	3	13.71	25.28	39.36	84.2
5	0	3	18.80	20.16	29.6	97.4
5	5	3	19.63	21.44	32.48	99.2
5	10	3	20.33	22.08	31.04	98.8
5	20	3	23.49	25.76	31.04	99.8

속식 전기분해실험을 진행하여 체류시간과 NaCl 농도에 따른 전기분해효율을 고찰하였다. HCl 2.2%, 3 V, 체류시간 5분에서, 전류는 18.8 A였으며, 투입된 전자의 97.4%가 산화제로 전환되었다. 기존 문헌에서 보고된 전류 효율이 62.7-83% 범위인 데 비해 본 연구에서 관찰된 전류 효율은 매우 높은 수준이었으며,⁹⁻¹¹⁾ 최적화된 운전 조건과 전극의 재질, 그리고 전극 배치에서 기인한 것으로 사료된다. 또한 회분식에 비해 연속식에서 높은 전류가 발생됨을 확인할 수 있었는데, 이는 연속식 반응조 특성상 분극현상이 일어날 확률이 회분식 반응조에 비해 낮고, 새로운 HCl이 공급되는 동시에 생성된 산화제가 반응조 내에서 배출되어 회분식 반응조에 비해 반응이 원활하게 진행될 것이고, 이는 전류에 영향을 미친 것이라 판단된다.^{12,13)} 연속식 실험에서 산화제 전환율을 보다 향상시키기 위해 추가적인 전해질인 NaCl을 혼합하였을 때의 영향을 고찰하였다.¹⁴⁾ 최적의 산화물 생성 조건인 HCl 2.2%, 3 V, 체류시간 5분 조건에 NaCl을 각각 5, 10, 20 g/L 용해시킨 후 전기분해 실험을 수행하였으며 그 결과는 Table 2와 같다. HOCl 농도가 NaCl 농도에 따라 비례적으로 증가함에 따라 산화제 수율은 98.8% 이상의 높은 값을 유지하였다. 따라서 산화제 농도를 더 높여야 할 경우 NaCl의 투입을 고려할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. 전기분해수 살균력 검증

병원성 미생물 사멸 효과를 실험하기 위해 체류시간 5, 10 분 조건에서 얻은 전기분해수를 이용하여 살균력 검증 실험

Fig. 4. Total coliforms according to the contact time with electrolysis water generated at HCl 2.2%, 3 V and the hydraulic retention time of (a) 10 min and (b) 5 min.

험을 수행하였다.^{15,16)} 실험 결과 1분 안에 대장균수가 모두 사멸하는 것으로 관찰되었다(Fig. 4(a)). 한편 체류시간 5분 조건에서 얻은 전기분해수를 이용하여 살균 실험을 수행하였을 때는 최초 4만 500 마리의 대장균이 1분 후 1만 300 마리로 약 1/4로 감소하였으며 5분 후 2천 마리가 관찰되어 92.2%의 제거율을 보여주어 살균능을 보유한 것으로 판단된다(Fig. 4(b)).

4. 결론

HCl을 이용한 전기분해 산화수 생성시 전압(2-5 V)과 반응시간(1-10 min), 전해질농도(HCl 0.4-2.2% (w/v))에 따른 전기분해에 의한 산화수 생성 효율을 고찰하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 회분식 전기분해 실험 결과, 산화제 수율 최적 조건은 HCl 2.2%, 3 V, 체류시간 5분임을 도출하였고, 이 때의 산화제 수율은 99.3%이다.
- 2) 도출된 최적 조건에서 연속식 전기분해 실험을 진행한 결과 전류는 18.8 A였으며 투입된 전자의 97.4%가 산화제로 전환되었다.
- 3) HOCl 농도는 NaCl 농도에 따라 비례적으로 증가하였고, 이 때 산화제 수율은 98.8% 이상의 높은 값을 유지하였다.
- 4) 산화수를 이용한 살균 실험 시 5분 안에 총 대장균군의 92.2%가 제거되었다.

Acknowledgement

이 논문은 2014학년도 대구대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

KSEE

References

1. Metcalf & Eddy., Wastewater engineering : Treatment and reuse I, 4th ed, McGraw-Hill, USA pp. 784~857(2004).
2. Joyce, E., Mason, T. J., Phull, S. S. and Lorimer., J. P., "The development and evaluation of electrolysis in conjunction with power ultrasound for the disinfection of bacterial suspensions," *Ultrason. Sonochem.*, **10**, 231~234(2003).
3. Kasai, H. and Yoshimizu, M., "Disinfection of seawater from fishing port by an electrolytic apparatus and its application to fisheries sanitation," *Nippon Suisan Gakkaishi (Japan Ed.)*, **69**, 955~959(2003).
4. Kasai, H., Kawana, K., Labaiden, M., Namba, K. and Yoshimizu, M., "Elimination of *Escherichia coli* from oysters using electrolyzed seawater," *Aquaculture*, **319**, 315~318(2011).
5. Jung, Y., Yoon, Y., Hong, E., Kwon, M. and Kang, J. W., "Inactivation characteristics of ozone and electrolysis process for ballast water treatment using *B. subtilis* spores as a probe," *Mar. Pollut. Bull.*, **72**(1), 71~79(2013).
6. Hsu, S-Y., "Effects of flow rate, temperature and salt concentration on chemical and physical properties of electrolyzed oxidizing water," *J. Food Eng.*, **66**, 171~176(2005).
7. APHA, AWWA, and WEF, "Standard methods for the examination of water and wastewater," 20th ed., Washington, D.C., USA(1998).
8. Sellers, R. M., "Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate," *Analyst*, **105**, 950~954(1980).
9. Hsu, G.S-W., Hsia, C-W. and Hsu, S-Y., "Effects of electrode settings on chlorine generation efficiency of electrolyzing seawater," *J. Food Drug Anal.*, **23**(4), 729~734(2015).
10. Satyanarayan, R. S. D., Ali, D. and Robert, E.-G., Virendra, M.-P., "Optimization and modeling of an electrolyzed oxidizing water based Clean-In-Place technique for farm milking systems using a pilot-scale milking system," *J. Food Eng.*, **135**, 1~10(2014).
11. Huang, Y. R., Huang, Y. C., Hsu, S.-Y., Huang, Y.-W., Hsieh, and Hwang, D. F., "Application of electrolyzed water in the food industry," *Food Control.*, **19**, 329~345(2008).
12. Bek, R. Y. and Shuraeva, L. I., "The Near-Electrode Layer Composition and Diffusion Polarization Inherent in Electrolysis of Copper-plating Cyanide Solutions with a Mild Excess of the Ligand," *Russ. J. Electrochem.*, **33**(2), 114~118 (1997).
13. Kasai, H., Watanabe, K. and Yoshimizu, M., "Bactericidal effect of continuous flow electrolyzer on hatchery waste-seawater," *Fish. Sci.*, **67**, 222~225(2001, In Japanese with English abstracts).
14. Kim, D. S. and Park, Y. S., "Effect of Disinfection Process Combination on *E. coli* Deactivation and Oxidants Generation," *J. Environ. Sci.*, **20**(7), 891~898(2011).
15. Zhang, C., Li, B., Jadeja, R. and Hung, Y.-C., "Effects of Electrolyzed Oxidizing Water on Inactivation of *Bacillus subtilis* and *Bacillus cereus* Spores in Suspension and on Carriers," *J. Food Sci.*, **81**(1), 144~149(2016).
16. Cheng, K., Dev, S. R. S., Bialka, K. L. and Demirci, A., "Electrolyzed oxidizing water for food decontamination," Ngadi, Demirci (Eds.), *Microbial Decontamination in the Food Industry: Novel Methods and Applications*. Woodhead Publishing, eISBN 9780857090850, pISBN 978085709575(2012).