

파라메톡시페놀 및 히드로퀴논 廢水의 電氣化學的 處理에 관한 研究

金洪洙 · 南基大 · 鄭魯喜 · 盧允讚

忠北大學校 工科學 工業化學科

A Study on the Electrochemical Treatment of p-methoxyphenol and Hydroquinone Wastewater

Kim, Hong-Soo · Nam, Ki-Dae · Jeong, No-Hee · Ro, Yoon-Chan

Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk National University

(Received Sept. 20, 1991)

ABSTRACT

The electrochemical oxidation of p-methoxyphenol and hydroquinone for wastewater treatment application was investigated on platinum anode.

At the cyclic voltammetry, it was observed that negative shift of peak potential of p-methoxyphenol and hydroquinone as the pH of electrolytes increases and the peak current showed higher at strong electrolytes than weak electrolytes.

In the case of p-methoxyphenol, the optimum electrode potential of controlled potential electrolysis was observed at the potential region of 0.8-1.0 (V vs. SCE) and hydroquinone was showed at the potential of 1.0(V vs. SCE). Specially the oxidation rate of p-methoxyphenol and hydroquinone was showed high value in the acid electrolytes.

I. 緒 論

最近 人口의 增加와 都市化에 따른 人口集中 현상, 經濟規模의 增大에 따른 産業構造의 多樣化는 都市下水와 産業廢水量 증가뿐만 아니라 汚染物質의 성분도 多樣化되어 環境汚染은 심각한 社會問題로 대두하게 되었다.^{1~2)} 그 중에서도 重化學工業, 製紙工業 및 纖維工業 등에서 발생되는 廢水에는 微生物에 毒性을 나타내거나 生化學的 分解가 어려운 物質이 다량 함유되어 있어 微生物學的 방법으로는 그 處理 效率이 좋지 않

은 경우가 많고 또한 抗生劑 제조 및 일부 化學工場에서의 廢棄物은 生物學的 처리가 전혀 시도되지 못하는 경우도 있다. 따라서 이러한 産業廢水의 처리에는 物理化學的인 方法^{3~4)}이 이용되는데, 이 경우 化學製品에 의한 凝集, 침전시 많은 양의 汚물러지가 生成되며 슬러지의 最終 처리시 費用이 많이 소요될 뿐만 아니라 부적절한 埋立이나 廢棄時 土壤이나 地下水를 汚染시킬 우려가 있다. 특히 精密化學이나 鍍金工場에서 배출되는 다량의 毒性物質은 그 자체가 지니고 있는 特性 때문에 微生物의 활동을 억제시키며 또한 難分解性이므로 이를 關係적인 處理技術에 의한 方法으로는

除去하기가 용이하지 않다. 따라서 難分解性 毒性 有機物質을 酸化劑를 사용하여 微生物이 분해하기 용이한 中間 酸化物質로 變換시키는 방법⁵⁾이 도입되고 있으며, 일반적으로 알려진 難分解性 有機物質의 前處理 방법⁶⁻⁷⁾으로는 stripping, biodegradation, sorption, chemical oxidation 등이 사용되고 있다. 難分解性 物質의 하나인 아조염료의 生物學的 分解에 대한 연구는 Yatome⁸⁾ 및 Kappler⁹⁾ 등에 의해 報告된 바 있으며, 한편 Parker¹⁰⁾는 acetrtrionitrile 溶液中에서 hydroquinone의 陽極酸化 과정은 2 Fraday의 반응에 의해 進行된다고 보고하였다. 또한 Sharma 등¹¹⁾은 炭素電極에 의한 hydroquinone의 電解酸化時 1 Fraday 반응에 의해 酸化過程이 進行된다고 보고하였으며, Hawley¹²⁾ 및 Leedy¹³⁾는 炭素電極에 의한 p-methoxyphenol의 電解酸化에서 2 Fraday 反應에 의해 生成物이 형성된다고 報告하였다. 이와같은 觀點에서 本研究에서는 難分解性인 芳香族 化合物中 용매 및 感光材料로 많이 사용되고 있는 hydroquinone 및 p-methoxyphenol을 酸化對象物로 선정하여 液性 변화에 따른 酸化電位를 조사하고 이를 基準으로 매크로 電解를 행하여 이들 物質의 酸化率을 測定함으로서 難分解性 芳香族 化合物의 電氣化學的 처리를 위한 基礎資料를 提示하고자 한다.

II. 實驗方法

1. 試藥 및 使用機器

本 實驗에 사용한 p-methoxyphenol 및 hydroquinone은 日本 Hayashi製 特級試藥을 사용하기 전 熔融點 및 브롬 置換에 의한 化學的 定量으로 純度를 確認하고 使用하였으며 기타 試藥들은 特級試藥을 精製하지 않고 사용하였다. 또한 人工試料 製造에 사용한 蒸溜水는 이온교환樹脂를 通過시키고 과망간산칼륨으로 處理한 후 三次 蒸溜한 純粹한 것을 사용하였다. 한편 酸化電位는 日本 Yanaco製 Voltammetric Analyzer p-1000 Type을 三極式 無隔膜 電解槽와 연결한 Fig. 1과 같은 裝置로 測定하였다. 또한 電流-電位 曲線 測定 및 定電位 매크로 電解實驗에는 日本 Nichia製 Potentio/Galvanostat Model NP-G1001 ED를 恒溫水槽內에 設置한 H-type 隔膜 電解槽와 연결한 Fig. 2와 같은 장치를 使用하였으며, 定電位 電解後 反應物의 濃度變化는 Voltammetric Analyzer를

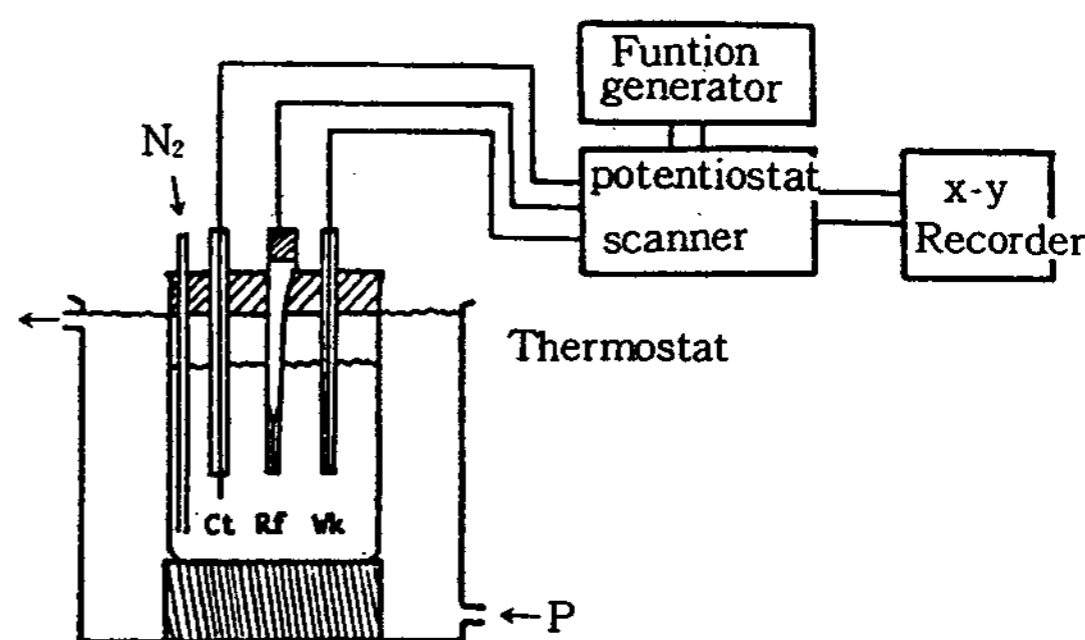


Fig. 1. Schematic experimental arrangement for cyclic voltammetry.

Ct : Counter electrode Wk : Working electrode
Rf : Reference electrode P : Pump

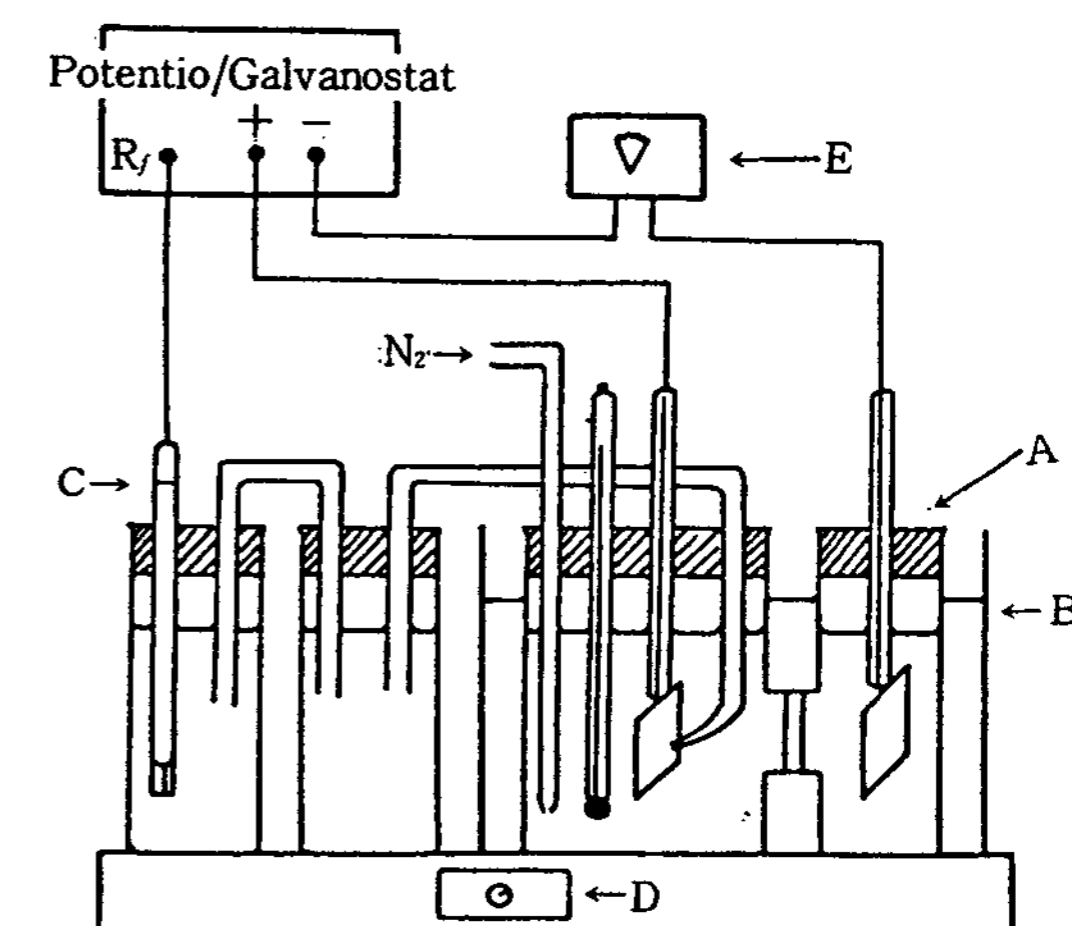


Fig. 2. Apparatus for controlled potential electrolysis.

A : H-type cell D : Magnetic stirrer
B : Thermostat E : Digital coulometer
C : Saturated calomel electrode

사용하여 分析하였다.

2. 電流-電位 曲線의 測定

Fig. 2와 같은 電解裝置를 사용하여 pH=1, pH=6 및 pH=12인 支持電解質 溶液에서 Smith의 방법¹⁴⁾을 參考하여 電位를 卑側電位에서 貴側電位로 50mV(vs. SEC) 간격으로 變化시키며 일정한 電位에서 電流-電位 曲線을 測定하였다. 이때 사용한 電解槽는 中央이 glass membrane으로 분리된 H-type 유리 容器이며 陽極液과 陰極液의 부피는 각각 200ml와 50ml로 하였으며, 作用電極의 크기는 有效表面積 4cm²(2

cm×2cm)로 하였고 相對電極은 6.25cm²(2.5cm×2.5cm)의 有效表面積을 갖는 白金板을 사용하였다. 標準電極은 포화 칼로멜 電極(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였으며 電壓降下를 가급적 적게 하기 위하여 作用電極面에 luggin모세관을 가능한 한 접근시켜 電流-電位 曲線을 측정하였다. 그리고 陽極液은 支持電解質 溶液中에 p-methoxyphenol 및 hydroquinone을 0.01M 濃度로 含有시킨 혼합용액이고 陰極液은 단지 支持電解質 용액만을 사용하였다. 이때 溶液內의 溶存酸素에 의한 影響을 줄이기 위하여 精製 窒素가스를 50ml/sec로 20분 동안 通過시켜 窒素氣流로 만들어 준 다음 恒溫槽(25±0.1℃)內에 설치된 電解槽에서 溶液을 교반시키며 電流-電位 曲線을 측정하였다.

3. 定電位 電解

定電位 電解實驗의 條件 設定은 循環電流電壓法에서 얻은 反應物의 酸化電位와 實驗 II-2에서 얻은 酸化反應 開始電位를 基準으로 일정한 間격의 電位를 變化시킨 상태에서 150분간 定電位 電解를 수행하였다. 그리고 反應物의 經時變化에 따른 酸化率 測定은 Smith의 方法¹³⁾을 參考하였다. 즉 30분 間격으로 溶液을 1ml씩 채취하여 10배로 稀釋시킨 다음 Voltammetric analyzer를 사용하여 反應物의 減少濃度를 測定하고 이를 標準物質의 濃度變化에 따른 檢量線에 대비하여 p-methoxyphenol 및 hydroquinone의 酸化率을 측정하였다.

III. 結果 및 考察

1. 液性變化에 따른 酸化電位 및 電流 特性

反應物의 전해 산화과정에서 電解質 용액의 pH 變化에 따른 酸化特性을 검토하기 위하여 0.01M의 反應物을 添加하고 pH=1에서 pH=14까지 變化시키며 測定한 酸化電位와 pH와의 關係를 Fig.3에 圖示하였다. 그림에서 보는 바와 같이 酸性領域에서 反應物의 酸化電位는 電解質의 pH가 증가하면서 현저하게 卑側電位로 이동하는 傾向을 보이고 있는 반면 强알칼리성 溶液에서는 거의 變化가 없음을 나타내고 있는데 이는 電解質의 液性이 强알칼리성일수록 히드록시 이온에 의해 酸素發生이 활발해지기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다. 한편 이와 같은 현상은 電子半撥 置換基

(electron donating substituents)를 가진 芳香族 化合物의 산화시 나타나는 共鳴效果에 의한 特性으로 解析¹⁴⁻¹⁶⁾되고 있으며, 특히 酸性溶液에서의 酸化電位는 수소이온 濃度에 크게 의존함을 나타내고 있다. 따라서 酸性 및 弱알칼리성까지의 各 物質의 pH 구배를 최소자승법에 의해 回歸分析한 결과 p-methoxyphenol은 49mV/pH 그리고 hydroquinone은 68mV/pH를 나타내었다. 또한 反應物의 pH 變化에 따른 酸化電流는 Fig. 4에서와 같이 일반적으로 酸性領域에서는 溶液의 pH가 커질수록 酸化電流가 낮아져 中性領域에서 가장 적은 값을 보이나 알칼리성 溶液에서는 다시 增加함을 보이고 있는데 이는 알칼리성 溶液일수록 酸素 過電壓이 낮아지기 때문으로 생각된다. 그러나 특히 p-methoxyphenol에 있어서는 强알칼리성 領域에서도 작은 酸化電流를 나타내는데 이는 强알칼리성에 多量으로 存在하는 히드록시 이온이 電極表面에 吸着되어 물의 親核性 攻擊을 妨害하기 때문으로 推測된다.

2. 反應물의 電流-電位 曲線

定電位 電解裝置를 사용한 反應物의 電解酸化시 역

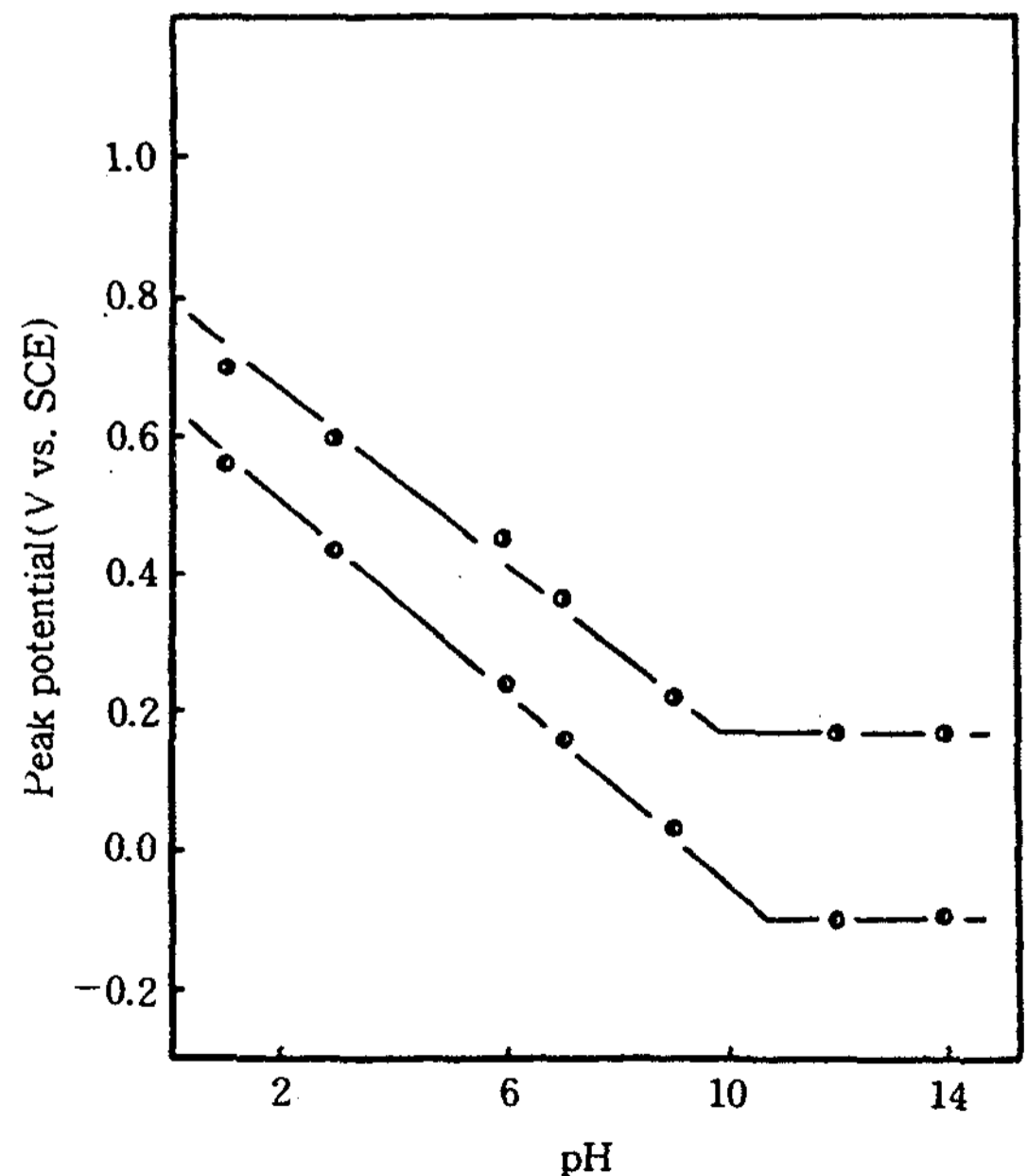


Fig. 3. Influence of pH on the peak potential in 0.01M phenolic compounds solution.

○ : p-Methoxyphenol
● : Hydroquinone

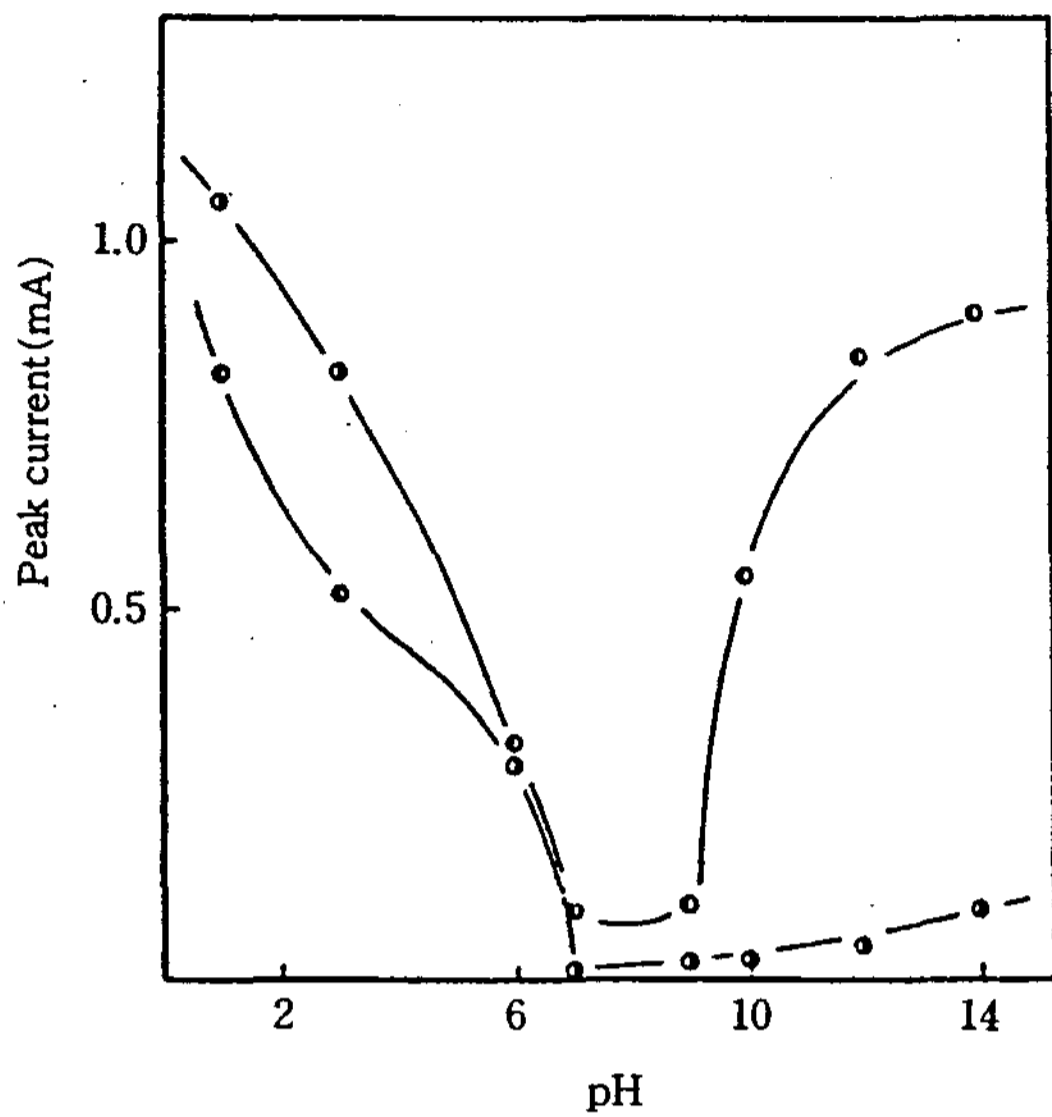


Fig. 4. Influence of pH on the peak current in 0.01M phenolic compounds solution.

○ : p-Methoxyphenol
● : Hydroquinone

성의 영향을 검토하기 위하여 0.01M 농도로 산화물을 첨가하고, 산성, 중성 및 알칼리성의 전해질 용액 중에서 전류-전위 곡선을 측정하여 Fig. 5, 6 및 Fig. 7에 표시하였다. Fig. 5에서 보면 pH=1인 산성 영역의 전해질 용액 중에서 p-methoxyphenol은 0.60V 그리고 hydroquinone의 경우는 현저히 비촉전위인 0.45V 근처에서 각각 전류가 급상승하는 전극반응 시작 전위가 관찰되었다. Fig. 6을 보면 pH=6인 중성 영역에서 p-methoxyphenol의 경우는 0.4V 범위에서 전극반응 시작 전위가 나타나고 있으며, hydroquinone의 경우는 다른 물질보다 현저히 전위가 낮아져 0.25V 근처의 전위에서 전극반응 시작 전위가 나타나고 있다.

한편 알칼리성 영역인 pH=12의 경우는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 산화물의 양극반응 시작 전위는 산성 영역에서 보다 현저한 저전위로서 p-methoxyphenol의 경우 0.15V 부근의 전위에서, 그리고 hydroquinone의 경우는 -0.20V 전위로 전해질의 액성 및 산화물에 따라 반응 시작 전위가 변화됨을 볼 수 있다. 이상의 결과로 보아 지지 전해질의 액성에 따라 산화물의 반응 시작 전위가 현저한 차이를 나타나는 것을 알

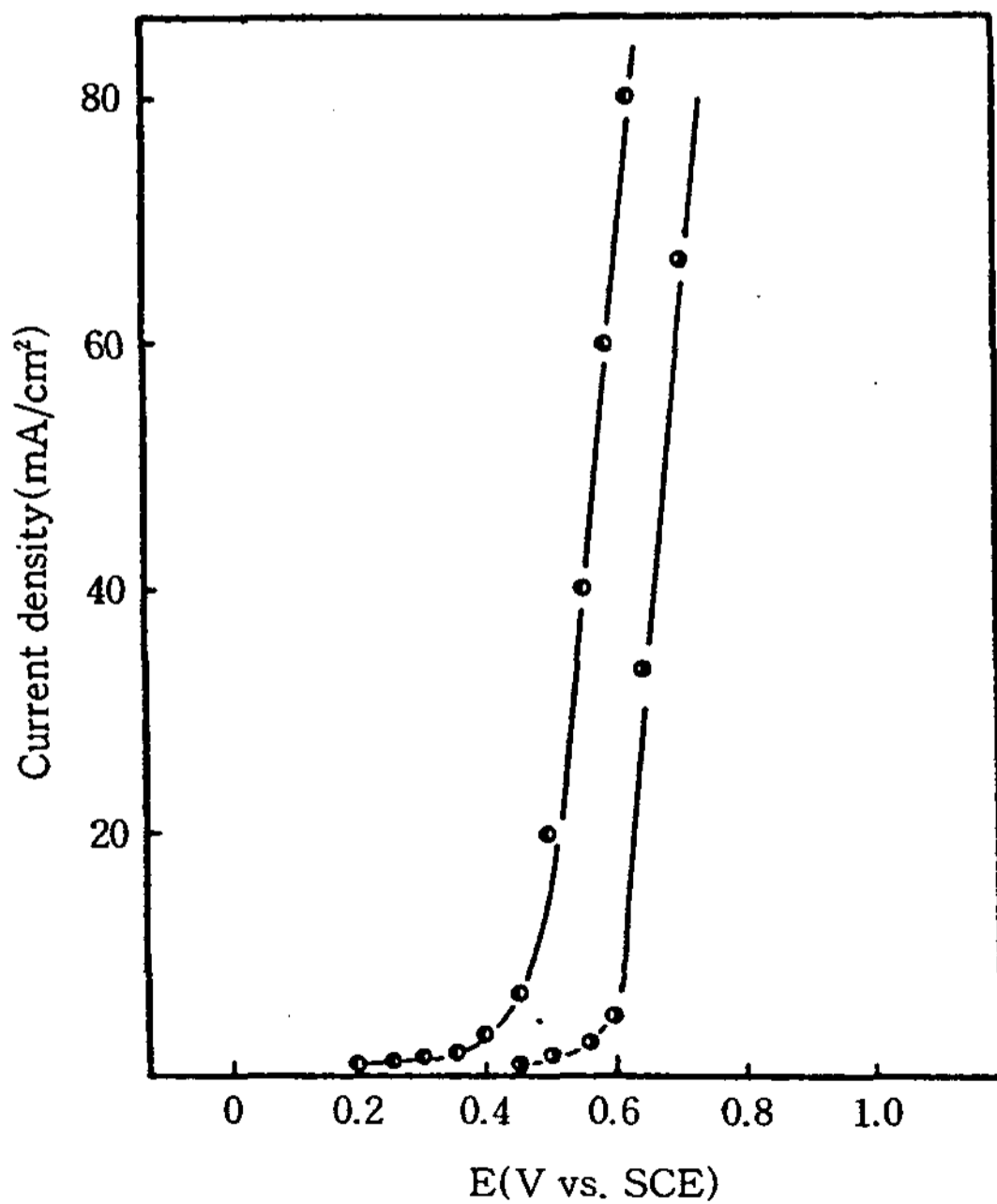


Fig. 5. Current density vs. potential curves of 0.01M phenolic compounds in pH=1 electrolyte solution.

○ : p-Methoxyphenol
● : Hydroquinone

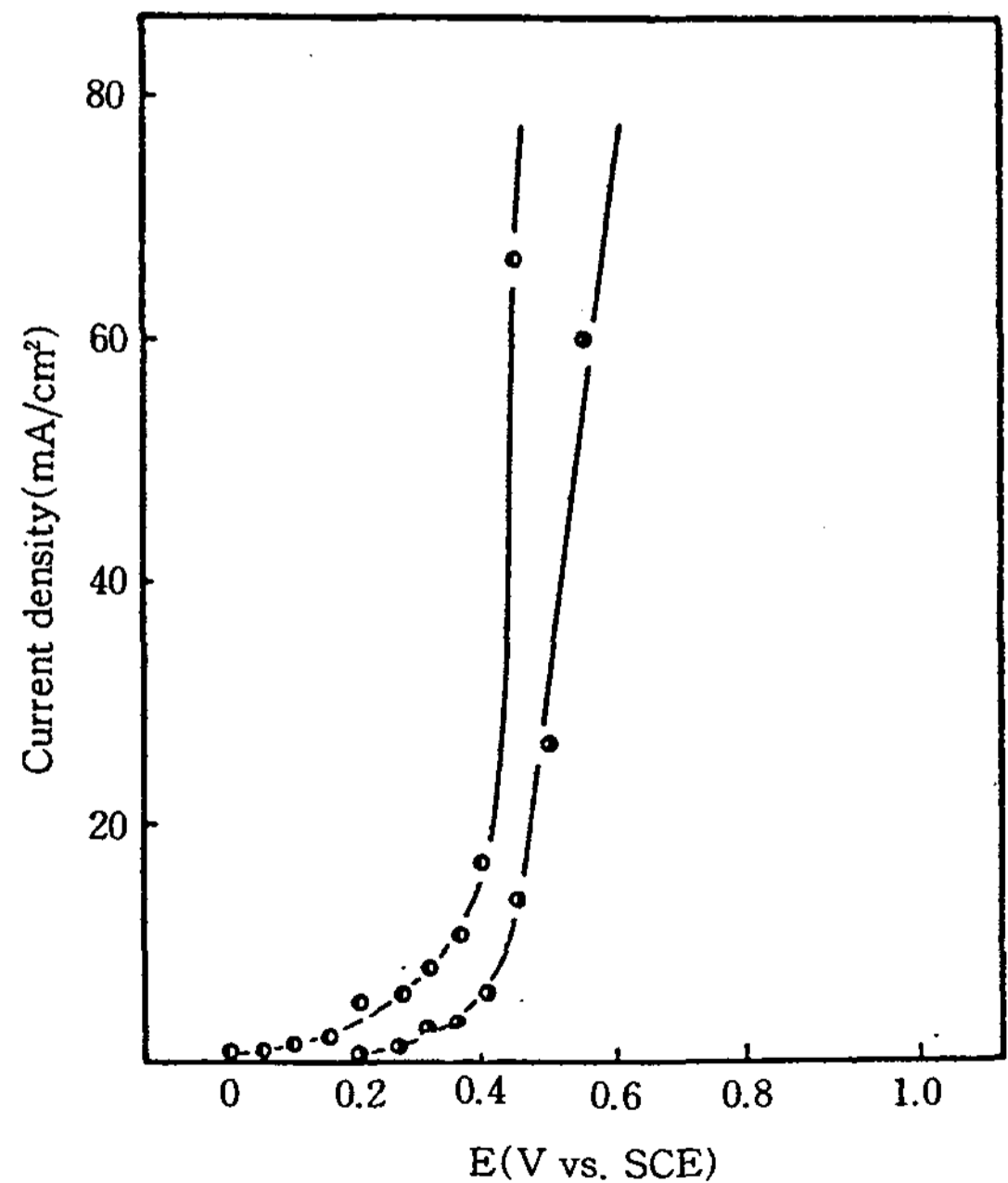


Fig. 6. Current density vs. potential curves of 0.01M phenolic compounds in pH=6 electrolyte solution.

○ : p-Methoxyphenol
● : Hydroquinone

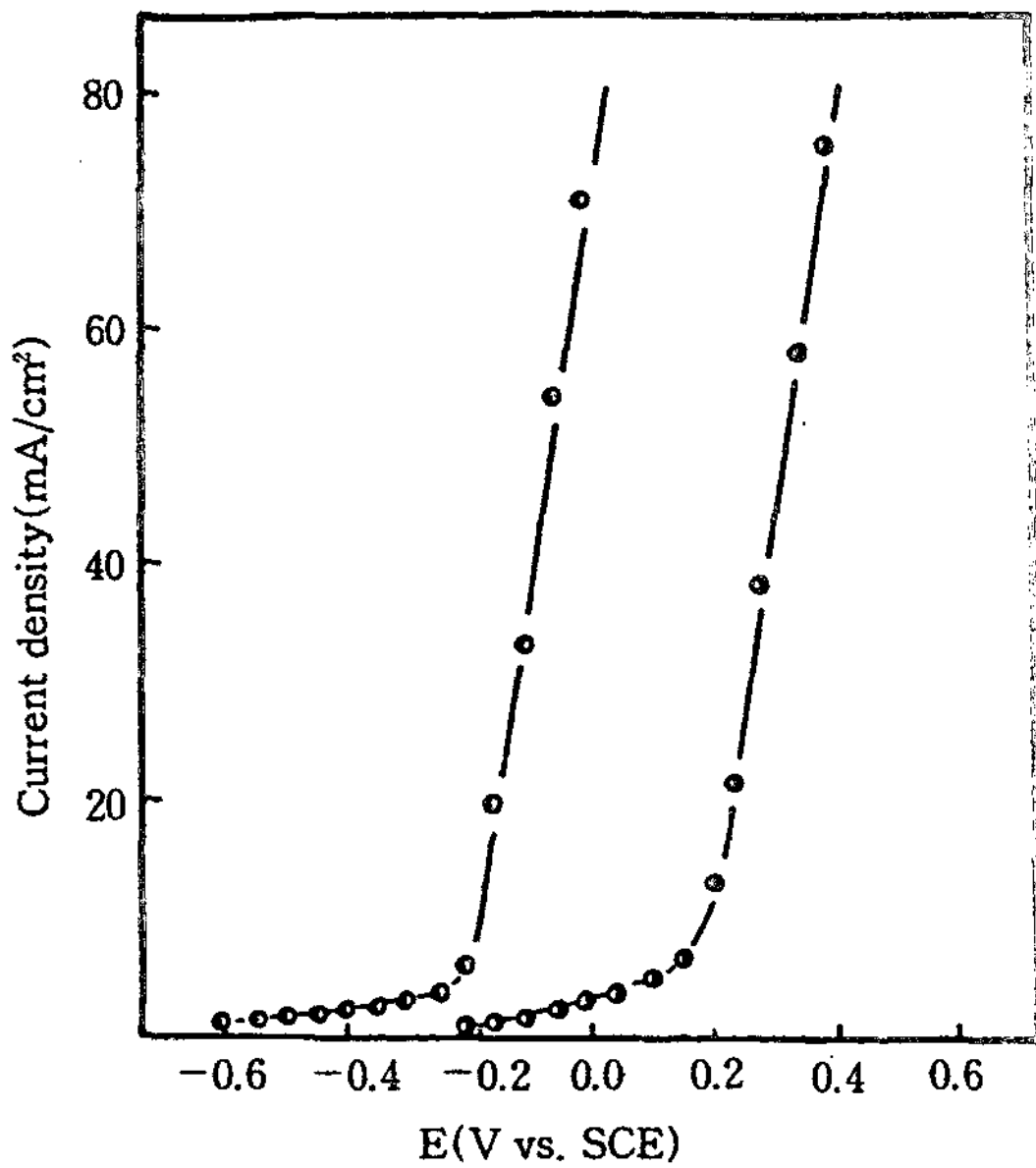
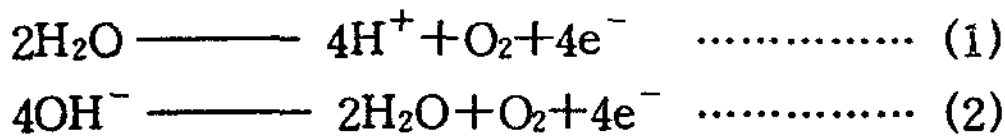


Fig. 7. Current density vs. potential curves of 0.01M phenolic compounds in pH=12 electrolyte solution.
 ● : p-Methoxyphenol
 ○ : Hydroquinone

수 있었다. 이는 電極反應의 내용을 考察해 볼 때 陽極에서의 酸化反應은 反應物만이 酸化過程에 參與하는 것이 아니고 식(1) 및 식(2)와 같이 酸素發生도 경쟁적으로 일어난다고 생각할 때 溶液의 液性이 알칼리성일수록 식(2)의 酸素發生 反應이 더욱 잘 일어나기 때문에 分極曲線은 전반적으로 卑側電位에서 나타나며 電流效率은 강알칼리성일수록 낮아지는 것을 確認할 수 있었다.



一般的으로 電極중에서 白金電極이 가장 酸素發生 過電壓이 크다는 것을 考慮할 때 酸性溶液 中에서도 電流效率이 매우 양호할 것이며, 실제로 強酸性일수록 反應物의 陽極酸化 效率이 커진다면 前述한 바와 같이 酸素 또는 發生起 酸素에 의한 間接 酸化反應이라 생각하지 않아도 無關할 것이다.

3. 反應物의 定電位 電解 特性

電流-電位 曲線으로부터 電解酸化시 電極에 加해지는 陽極電位가 反應物의 酸化에 미치는 影響이 클 것

으로 豫想되었다. 따라서 각 反應物의 酸化反應이 進行되는 反應 開始電位 부근의 電位를 일정하게 設定하여 規制하고 經時變化에 따른 定電位 電解를 수행하여 그 結果를 Fig. 8~11에 圖示하였다.

그림에서 보는 바와 같이 Fig. 8은 pH=1인 電解質 溶液에서 p-methoxyphenol의 經時變化에 따른 酸化率을 나타낸 것으로 酸化電位 및 電流-電位 曲線으로부터 豫想되는 最適電位인 0.7V보다 약간 貴側電位인 0.8V 및 1.0V에서는 120分 경과 후 거의 모든 反應物이 酸化되었음을 보여 주고 있다. 이는 電解酸化 過程시 中間 生成物인 hydroxydienone이 酸性溶液에서 不安定하여 反應이 빨리 進行되기 때문이라는 Leedy의 研究¹⁷⁾ 結果와 一致함을 볼 수 있었다. 따라서 p-methoxyphenol의 電解電位는 0.8~1.0V定電位 規制하에서 酸化反應을 수행하는 것이 電流效率面에서 유리할 것으로 생각된다. Fig. 9는 pH=12의 강알칼리성에서 p-methoxyphenol의 酸化率을 나타낸 것으로 酸化電位 測定에서 豫測되었던 바와 같이 酸化率이 현저히 減少함을 볼 수 있다. 이는 酸化反應의 中間 生成物인 hydroxydienone의 히드록시 이온이 多量 存在하는 알칼리성에서 安定한 狀態로 存在하여 酸化反應이 잘 進行되지 않기 때문이라고도 생각되지만 그 보다는 酸

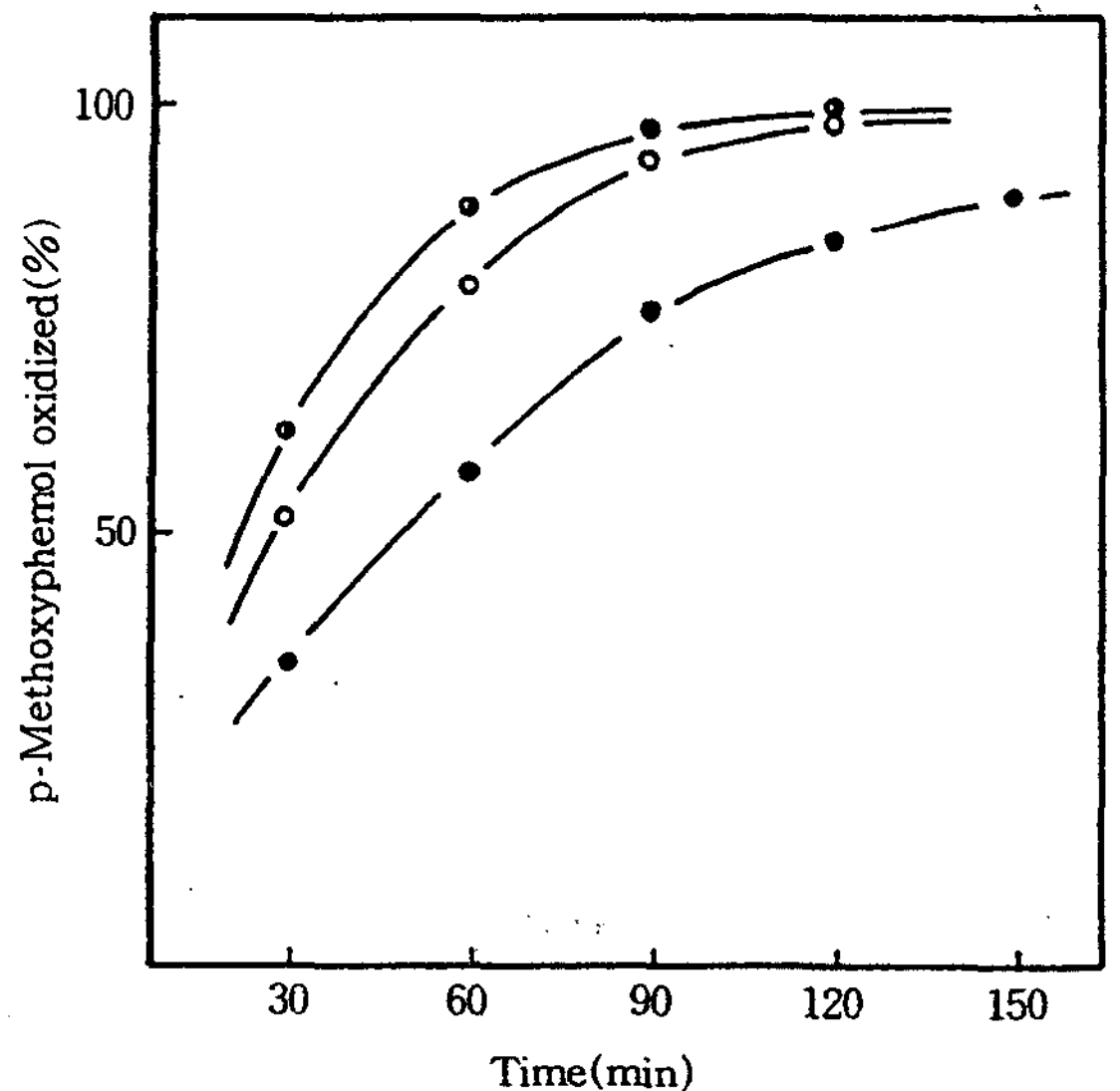


Fig. 8. Effect of applied potential at pH=1 electrolyte solution with 0.01M p-methoxyphenol.
 ● : 0.5(V vs. SCE) ○ : 1.0(V vs. SCE)
 ◐ : 0.8(V vs. SCE)

素發生 反應이 더욱 活潑해지는 것이 더 큰 原因이라고 추측된다. 한편 Fig. 10은 pH=1인 支持電解質 溶液中에서 定電位 電解를 행한 후 hydroquinone의 經時 變化에 따른 酸化率을 나타낸 것으로 1.0V에서는 120분 經過後 거의 100%의 酸化率을 보여 주고 있으며, 一般的으로 p-methoxyphenol과 類似하게 貴側電位에서 酸化率이 높게 나타나고 있다. 이와 같이 hydroquinone이 一般的으로 強酸性 領域에서 酸化率이 높은 것은 酸素 發生率이 hydroquinone의 酸化效率보다 월등히 적기 때문이라고 생각하며, 더우기 酸化過程에서 형성된 hydroquinone radical이 不安定하여 빠른 속도로 benzoquinone으로 轉換되기 때문이라고 추정된다. Fig. 11은 pH=12溶液에서의 hydroquinone의 酸化率을 나타낸 것으로 酸化電位 結果를 기준으로 hydroquinone의 酸化電位보다 貴側인 電位를 택하여 定電位 電解를 수행하였으며 그 결과 電位가 貴側일 수록 酸化率도 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이상의 결과 定電位 電解에 의한 방법으로 廢水中의 p-methoxyphenol 및 hydroquinone의 酸化率을 높이기 위해서는 電流-電位 曲線에서의 反應 開始電位보다는 酸化電位에서 더욱 큰 酸化率을 나타내는 것을 알 수 있으며 또한 支持電解質 溶液의 液性變化에 따른 일정 電位の

選擇이 중요함을 알 수 있다.

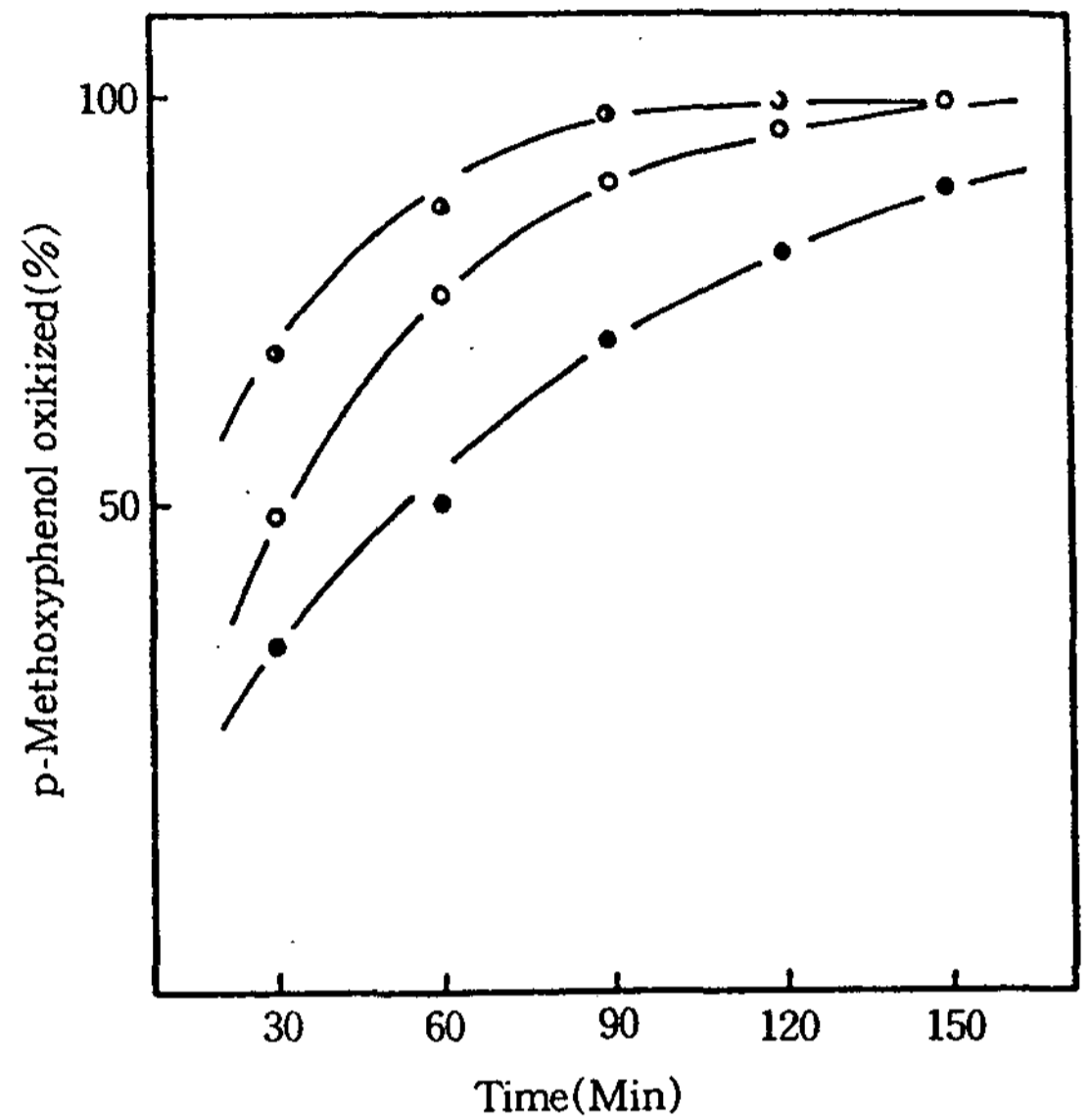


Fig. 10. Effect of applied potential at pH=1 electrolyte solution with 0.01M p-methoxyphenol.

● : 0.3(V vs. SCE) ○ : 0.5(V vs. SCE)
 ○ : 0.5(V vs. SCE) ● : 1.0(V vs. SCE)

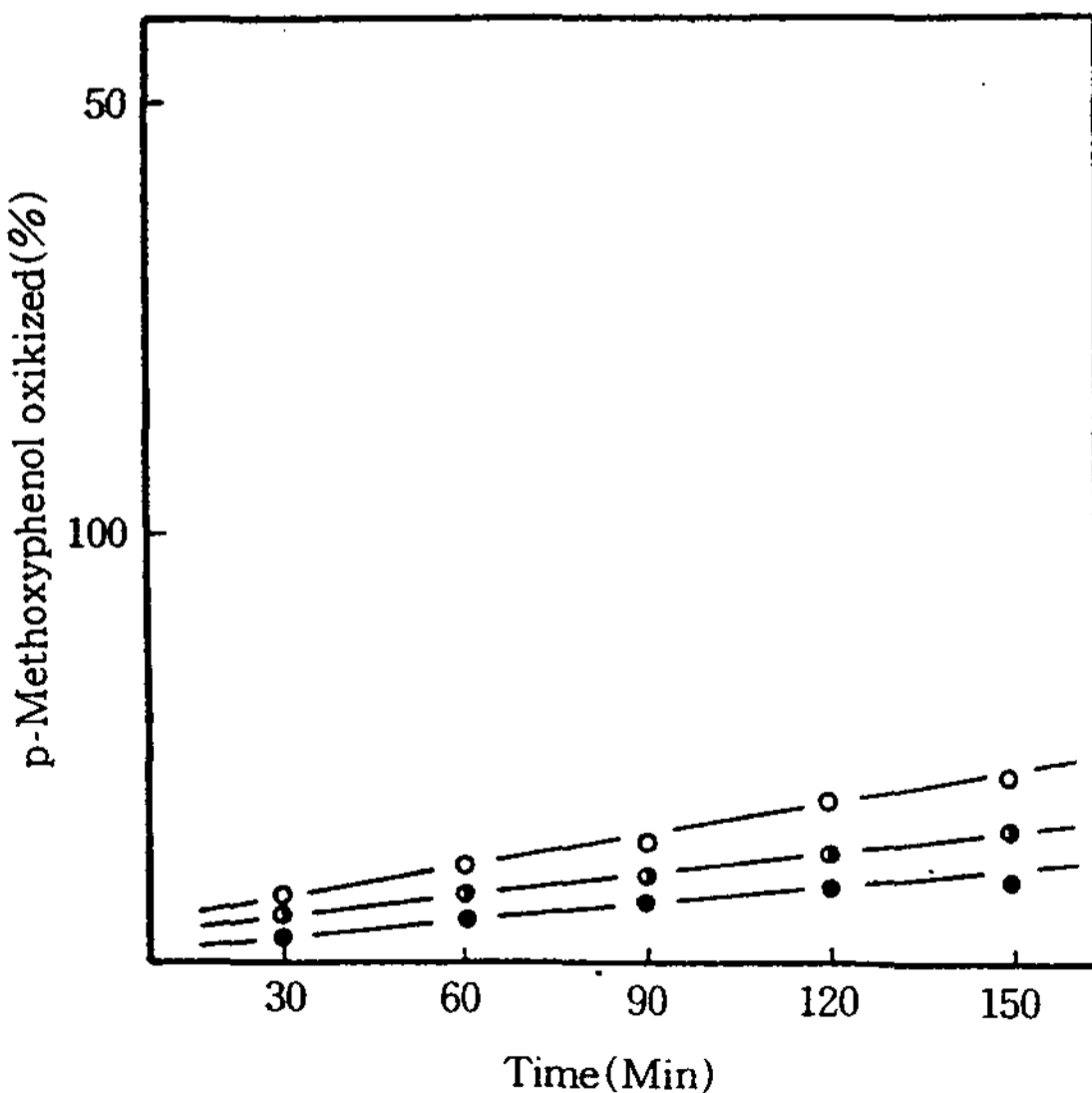


Fig. 9. Effect of applied potential at pH=12 electrolyte solution with 0.01M p-methoxyphenol.

● : 0.1(V vs. SCE) ○ : 0.3(V vs. SCE)
 ○ : 0.3(V vs. SCE) ● : 0.5(V vs. SCE)

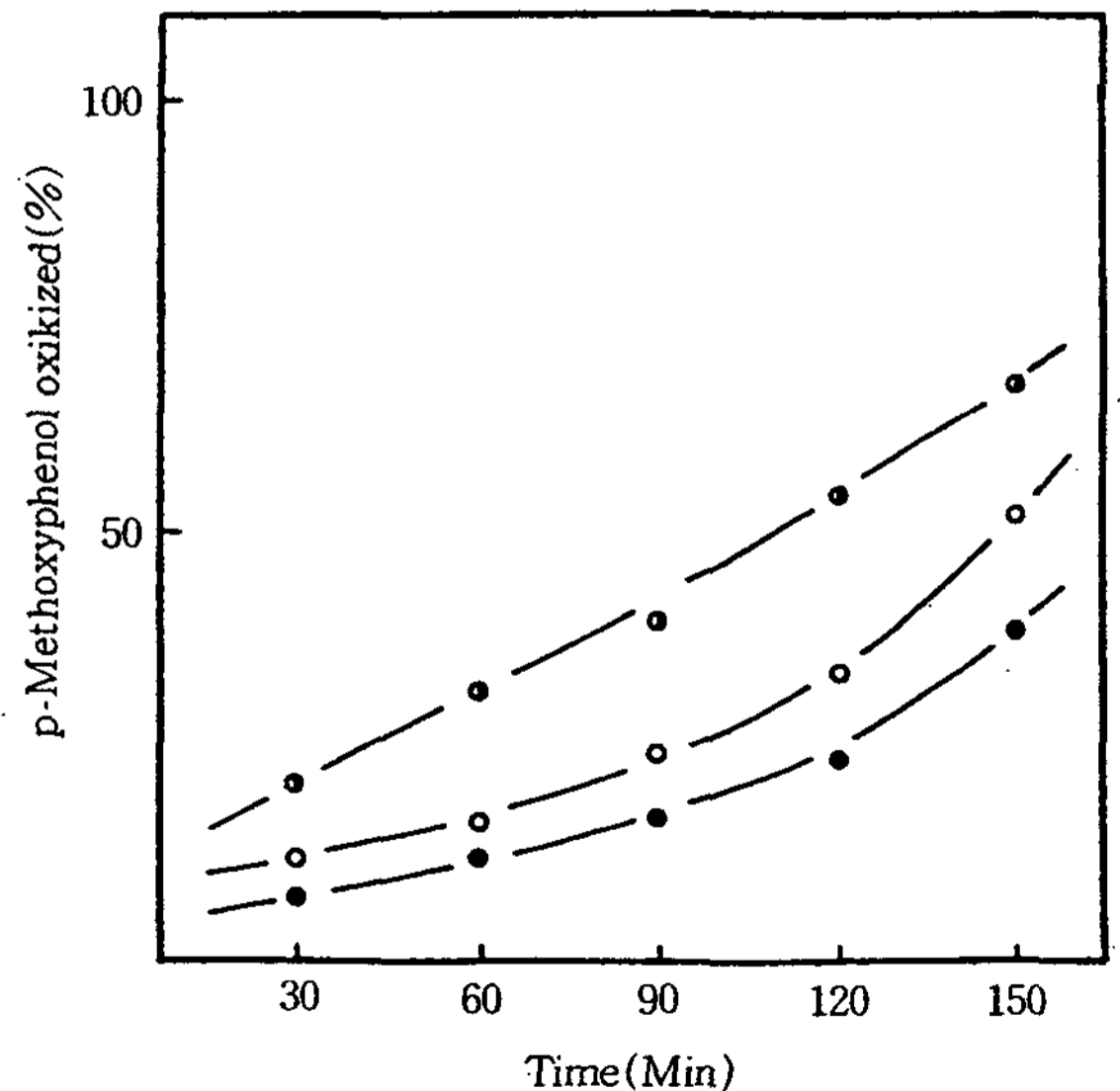


Fig. 11. Effect of applied potential at pH=12 electrolyte solution with 0.01M p-methoxyphenol.

● : 0.1(V vs. SCE) ○ : 0.3(V vs. SCE)
 ○ : 0.3(V vs. SCE) ● : 0.5(V vs. SCE)

IV. 結 論

白金電極을 사용하여 p-methoxyphenol 및 hydroquinone 폐수의 전기화학적 산화처리를 위한 전해조건을 순환전류전압법 및 매크로 정전위 전해방법으로 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 反應物의 水化電位는 收溶液의 液性이 pH=10 부근까지는 卑側電位로 이동되었으나 그 이상의 알칼리성에서는 一定한 電位값을 나타내었다.

2. 反應物質인 hydroquinone의 酸化電流는 전반적으로 強電解質에서 높게 나타났으나 p-methoxyphenol의 경우는 알칼리성에서 낮게 나타내었다.

3. p-methoxyphenol의 매크로 전해時 最適電位는 pH=1인 경우 0.8~1.0V, pH=12인 경우 經時變化에 따른 酸化率도 현저히 감소하였다. 한편 hydroquinone의 경우에는 pH=1인 경우 1.0V에서 거의 100%의 酸化率로 나타내었다.

문 헌

1. Leisinger, et al., "Microbial Degradation of Senobiotic and Recalcitrant Compounds" Academic Press(1981)
2. Metcalf and Eddy, Inc., "Wastewater Engineering". McGraw Hill, 415 (1979)
3. D. T. Lordi, C. L. Hing, et al., "Gyanide problems in Municipal Wastewater Treatment Plants". JWPCF. 37, 86(1965)
4. C. Roy, B. Volesky, "Activated Carbon Adsorption Process for purification of Textile Wastewater". *Text. Chem. Color.*, 10, 26(1978)
5. A. M. Cakrabarty. "Genetic Engineering". CRC Press(1978)
6. E. Nils, V. H Bengt. "Gellulose Degradation in Wastewater Treatment". JWPCF. 47, 1013 (1975)
7. N. Kovacs. "Identification of Pseudomonas Pyocyanea by the Oxidase Reaction" *Nature. Lond.* 78, 703(1956)
8. C. Yatome, J. Ogawa, D. Kogo and E. Idaka. "Biodegradation of Serveral Dyes by the Starved Cells of Pseudomonas Pseudomalle 13 NA". *Sen 1 Gakkaishi*, 37, 485(1981)
9. T. Kappler, U. Meyer, A. V. Waltenwyl, K. Wubrmann and H. Zolliger. "Are Azodye Biodegradable?". *Text Chem. Colorist.*, 10, 10 (1978)
10. V. D. Parker, *Electrochemica Acta*, 18, 519 (1973)
11. L. R. Sharma and A. R. Sharma, *Indian J. Chem.*, 26A, 659(1987)
12. D. Hawley and R. N. Adams, *J. Electroanal Chem.*, 8, 163(1963)
13. D. W. Leedy, *Electronal. Chem. and interfacial Electrochem.*, 45, 467(1973)
14. V. Smith and A. P. Watkinson, *J. Chem. Eng.*, 59, 52(1981)
15. T. Takamura, *Denki Kagaku*, 39, 445(1971)
16. C. Parkanyi and R. Zahradnik, *Collect. Zech. Chem. Commum.*, 30, 4287(1965)
17. D. W. Leedy, *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 45, 467(1973)