

전기분해에 의한 크롬폐수처리

전종남* · 전범용 · 윤용수 · 정일현

*원광보건전문대학 환경공학과 · 단국대학교 화학공학과

Treatment of the Chromium Containing Wastewater by Electrolysis

Jong-Nam Jeon* · Bum-Yong Jeon · Yong-Soo Yoon · Il-Hyun Jung

*Dept. of Environmental Engineering, Wonkwang Health Junior College

Dept. of Chemical Engineering, Dan kook University

Abstract

In this study, the effect of the various operating conditions on the removal of Cr^{6+} from Cr^{6+} containing wastewater which has strong toxicity by using electrolysis with iron electrode as anode and aluminum electrode as cathode was investigated.

The removal efficiency of Cr^{6+} was increased as the pH was decreased, as the distance of electrode was decreased and the voltage was increased.

The reaction temperature slightly affected the removal efficiency.

The optimum conditions for the treatment of Cr^{6+} containing wastewater were initial pH of 3, 5volt and the distance of electrode was 1 cm.

The feasibility of the electrochemical treatment to the Cr^{6+} containing industrial wastewater was verified from this study.

I. 서론

산업체로부터 배출되는 폐수의 양이 날로 증가함에 따라 하천의 오염이 심각해짐에 따라 용수확보에 어려움이 배가되고 있으므로 산업현장에서 산업폐수의 효율적인 처리방안 마련이 시급해지고 있다.

특히 철금속, 납속 연마공업, 염색 및 피혁공업, 도금공장 등에서 배출되고 있는 폐수중에 포함되어 있는 Cr^{6+} 은 특정 유해물질로써 독성이 강하여 미지리수가 수계(水界)에 배출되었을 때 하천수의 오염뿐 만 아니라 하천 생태계에 치명적인 영향을 미치게 된다.^{1,2)}

크롬 중독은 흡입에 의해서 신장이나, 폐 등에 장애를 주며, 피부괴양, 자극성 피부염, 비중풍아공, 폐암 등을 유발하기 때문에 크롬화합물은 직업성 발암물질로 지정

되어 있다.³⁾

산업폐수중의 Cr^{6+} 을 처리하는 방법에는 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시킨 후 알칼리로 침전시켜 처리하는 환원-침전법, 이온교환수지를 이용한 이온교환법, 역삼투법, 증발회수법, 흡착법 등이 있으나 환원-침전법을 제외한 방법들은 처리 비용이 많이 들고 주로 저농도 폐수의 처리에만 적용할 수 있는 단점이 있다.^{4,5,6,7,8,9)}

환원-침전법의 경우 반응시간이 많이 소요되며 환원반응을 위한 반응조와 알칼리침전을 위한 침전반응조를 설치해야 하는 단점외에도 약품소비량이 많으며 슬러지 발생량이 많다는 단점을 갖고 있다. 또한 이온교환법, 흡착법, 증류법 등에 의한 방법은 저농도에서는 가열비용, 수시 및 흡착제의 값이 비싸기 때문에 경제적으로 적합하

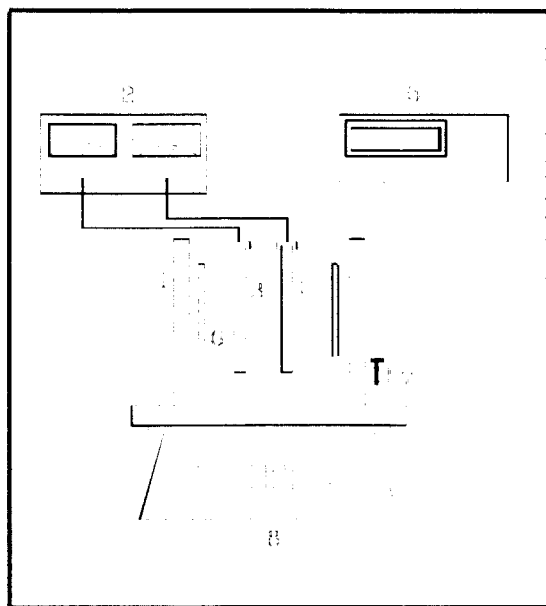
지 않다.

따라서 본 연구에서는 크롬제거에 있어서 효율이 높고 처리비용이 적게 드는 전기분해법을 이용하여 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키고 동시에 환원된 3가 크롬은 음극에서 발생된 수산화이온을 이용하여 수산화크롬으로 침전 제거함으로써 처리효율이 높고, 약품 소비량을 줄일 수 있으며, 또한 슬러지 생성량을 조절 또는 억제 할 수 있으므로 처리비용을 절감시킬 수 있는 방법을 제공하기 위하여 전압, 전해질 농도, 폐수의 초기 pH, 그리고 전극 사이의 간격이 Cr^{6+} 의 제거율에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 하였다.^{10,11,12)}

II. 실험방법

1. 시료

본 연구에 사용한 합성폐수는 Potassium dichromate를 녹여 50, 100, 200, 400, 800 mg/l 가 되도록 조제하여 사용하였으며 현장폐수는 6가 크롬농도가 231.8 mg/L인 전라북도 익산시에 소재한 I 소재산업주식회사의 폐수를 취하여 시료로 사용하였으며 전기분해가 원활히 일어날 수 있도록 전해질로써 NaCl을 첨가하였다.



1. Reactor 2. Power supply 3. Fe electrode 4. Al electrode
5. pH meter 6. Thermocouple 7. Effluent valve 8. Magnetic stirrer

Fig. 1. Experimental apparatus for the electrolysis.

2. 실험장치

본 연구에 사용한 전기분해 반응장치의 개략도는 Fig. 1과 같고 반응기는 부피가 3L인 아크릴 재질의 원통형 반응기를 사용하였다. 전극의 간격은 1, 1.5, 2cm까지 조절할 수 있도록 하였고, 면적은 80cm²가 되도록 설치하였으며 반응기 하부에 자석식 교반기를 설치하여 반응물이 혼합될 수 있도록 하였다.

3 실험방법

전기분해 반응이 일어나기 위해서는 용액의 전기전도도가 600 μ s 이상이 되어야 하기 때문에 전기전도도를 부여하기 위하여 전해질로써 NaCl을 0.05, 0.01%, 0.15% 첨가하였다.

폐수의 초기 pH가 6가 크롬의 제거효율에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위하여 d-H₂SO₄ 또는 d-NaOH를 첨가하여 초기 pH를 3에서 11까지 조절하고 NaCl을 0.1% 첨가한 후 5volt의 전압을 걸어 준 다음 30분간 반응시키고 처리수를 여과한 여액중의 잔류 크롬 농도를 UV-visible spectrophotometer(UV 1601 SHIMAD-ZU, JAPAN)를 이용하여 측정하였다.

위 실험에서 정확한 pH의 측정을 위하여 pH meter(Orion, 920A U. S. A)을 사용하였으며 pH 측정시 반응기내 용액의 pH가 균일하도록 충분한 시간동안 혼합하여 측정하였다.

전압이 6가 크롬의 제거효율에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위하여 합성폐수에 전해질로써 NaCl을 0.1% 첨가한 후 2, 3, 4, 5volt에서 40분간 반응시킨다음 여과한 여액의 잔류 크롬농도를 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 측정하고 제거율을 구하였다.

전해질 농도가 6가 크롬의 제거효율에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위하여 NaCl 농도를 0.05, 0.1, 0.15%가 되도록 첨가한 후 전기분해시키고 처리수의 6가 크롬농도를 UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 측정하고, 제거율을 비교하여 최적 전압을 결정하였다.

반응온도가 6가 크롬제거효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응온도를 15 $^{\circ}$ C, 25 $^{\circ}$ C, 45 $^{\circ}$ C로 변화시켜 가면서 처리하고, 처리수의 6가 크롬농도를 UV-Vis spectrophotometer로 측정하여 온도가 처리효율에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

전극간격이 6가 크롬제거효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전극간격을 1cm, 1.5cm, 2cm로 변화시켜 실험하

였고, 처리수의 6가 크롬농도를 UV-Vis spectrophotometer로 측정하여 최적 간격을 결정하였다.

크롬농도에 따른 6가 크롬제거효율을 알아보기 위하여 크롬의 농도를 50mg/l, 100mg/l, 200mg/l, 400mg/l, 800mg/l로 제조한 폐수와 크롬의 농도가 231.8mg/L인 현장폐수를 수온 25°C에서 실험하여 농도와 시간에 따른 처리효율을 계산하였다.

반응시간에 따른 6가 크롬의 제거 특성을 알아보기 위하여 반응시간 5분에서 240분까지 5분, 10분, 또는 20분 간격으로 시료를 채취하여 5분간 침전시킨 후 처리수 중 총크롬농도를 UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 540nm의 파장에서 흡광도를 측정하여 구하였다.¹³⁾

III. 결과 및 고찰

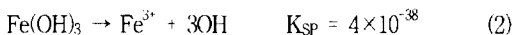
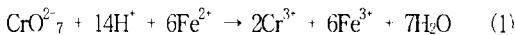
1. 초기 pH가 처리 효율에 미치는 영향

폐수의 초기 pH가 처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH를 3~11로 변화시켜가면서 크롬의 농도가 100mg/l인 합성 폐수와 231.8mg/l의 공장폐수를 30분간 반응시켰을때 크롬의 잔류농도와 제거효는 Fig. 2, 3과 같이 나타났다.

Fig. 2, 3에 나타난 바와 같이 용액의 pH가 3일때 조제 및 공장폐수 모두가 크롬 제거율이 가장 우수하게 나타났다.

강산성 영역에서 크롬의 잔류농도가 낮고 제거효율이 높게 나타난 것은 식(1)과 같이 표현되는 크롬의 환원반응에 대한 알짜이온반응식에서 H⁺의 농도가 증가하면 크롬의 환원반응속도가 빨라지기 때문이다.

즉, pH가 낮을수록 Fe²⁺ 이온에 의한 Cr⁶⁺의 Cr³⁺으로의 환원속도가 빨라지기 때문에 양극에서 용출된 Fe²⁺ 이온은 효과적으로 Cr⁶⁺을 Cr³⁺으로 환원시키고 자신은 Fe³⁺으로 산화되어 음극에서 생성된 OH⁻와 결합하여 (2), (3)식과 같이 Fe(OH)₃, Cr(OH)₃ 공침을 형성하기 때문이며, 또한 pH가 낮아질수록 pH조절을 위하여 가해진 황산의 양이 많아지기 때문에 전기전도도가 높아져 흐르는 전류의 양이 많아지는 영향도 받기때문이다.



또한 높은 pH에서 6가 크롬의 제거속도와 처리효율이 높아지는 것은 알칼리의 첨가로 인한 폐수의 전기전도도 증가와 OH⁻ 농도증가로 인하여 식(2), (3)과 같이 표시되는 용해평형에서 pH가 높아짐에 따라 OH⁻의 농도증가로 인하여 수산화물 침전이 잘 일어나기 때문이다.

따라서 조제 및 현장폐수는 중성(pH 5.7 ~ 6.6)에 가깝지만 0.1N-H₂SO₄를 가하여 pH를 3으로 조절하여 처리함으로써 처리수의 pH가 중성 또는 약알칼리성으로 변하기 때문에 후처리로 pH를 조절할 필요가 없어 효과적이라고 판단할 수 있다.

2. 전압이 처리 효율에 미치는 영향

가해진 전압이 처리 효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 크롬의 농도가 100mg/l인 조제 폐수와 231.8mg/l인 현장폐수를 pH 3으로 조절한 후 전압을 각각 2~5volt까지 1volt 간격으로 가해주면서 40분간 반응시켰을때 처리 효율을 구한 결과 Fig. 4, 5와 같이 나타났다.

그림에 나타난 바와 같이 조제 및 공장폐수 모두 전압이 증가할수록 제거효율이 높아지는 것으로 나타났다. 낮은 전압에서는 양극으로 사용된 철금속이 Fe²⁺ 또는 Fe³⁺의 산화가 잘 일어나지 않으므로 Cr⁶⁺을 Cr³⁺으로 환원시킬 수 있는 환원제가 충분하지 않으므로 Cr⁶⁺의 Cr³⁺으로의 환원이 잘 되지 않아 Cr(OH)₃ 침전형성이 잘 되지 않기 때문이다.

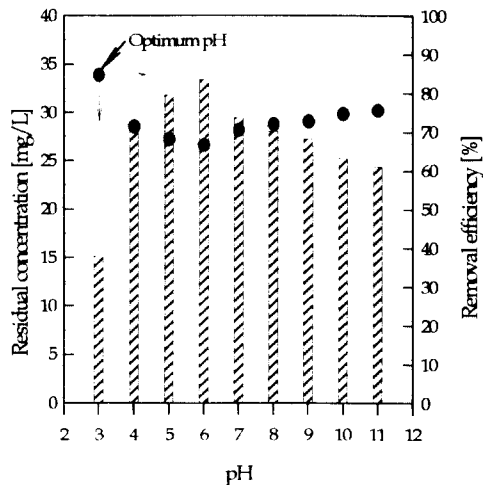


Fig. 2. Comparisons of residual concentration and removal efficiency of Cr⁶⁺ at each pH for synthetic wastewater which contains Cr⁶⁺.

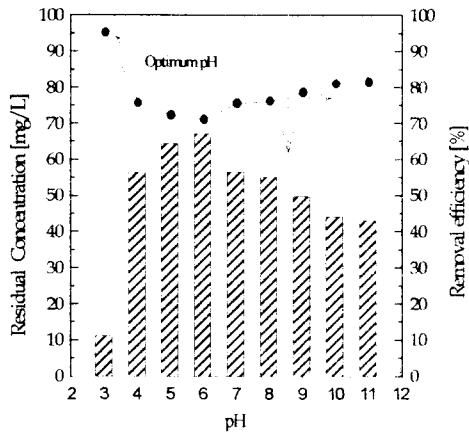


Fig. 3. Comparisons of residual concentration and removal efficiency of Cr^{6+} at each pH for I Co. wastewater.

또한 전극 반응은 계에 가해진 전류 또는 전류밀도에 비례하므로 다음 식으로부터 전류 또는 전류밀도는 가해진 전압에 비례하기 때문에 가해진 전압이 높아질수록 전기분해반응이 잘 일어나고 높은 전압에서 처리효율이 높아진다.

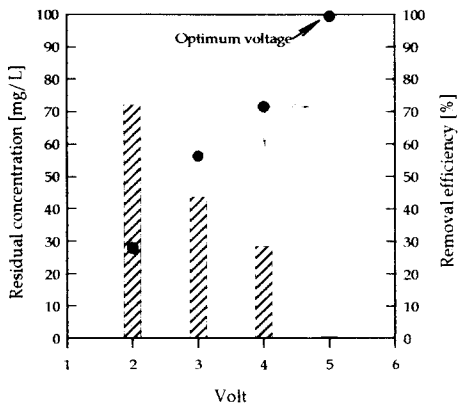


Fig. 4. Comparisons of residual concentration and removal efficiency of Cr^{6+} at each voltage for synthetic wastewater which contains Cr^{6+} .

$$I = \frac{V}{R} \quad (4)$$

그러나 5volt의 전압에서는 40분간 반응시켰을 때 크롬이 99%이상 제거되어 5 volt이상의 전압에서는 전류이용 효율의 관점에서는 비효과적임을 확인 할 수 있다. 그러므로 전기분해를 이용한 크롬폐수의 처리에 대한 적정 전압은 5volt임을 알 수 있다

3. 전해질(NaCl)의 농도에 따른 처리효율

전기분해 반응에서 반응율은 가해진 전류에 비례하기 때문에 반응속도는 전류밀도에 비례한다. 식(4)로 부터 전류 또는 전류밀도는 저항에 반비례하며 저항의 역수로 표시되는 전기전도도는 전기분해 반응에서 대단히 중요한 인자로 작용되며 전기전도도가 $600\mu s$ 이하에서는 전기분해가 일어나지 않는 것으로 알려져 있다.

따라서 전기전도도가 처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전해질 농도를 0.05, 0.1, 0.15%로 변화시켜 가면서 조채폐수 및 공장폐수를 40분간 반응시킨 결과 크롬의 잔류농도와 제거율은 Fig. 6, 7과 같이 나타났다.

Fig. 6과 7에 나타난 바와 같이 전해질의 농도가 증가할 수록 크롬 제거율이 높아지는 것으로 나타났다.

그러나 전해질의 농도가 0.1%이상에서는 제거율이 99% 이상으로 수렴함을 알 수 있었고 만약 전해질농도를 0.15% 또는 그 이상으로 높게하여 처리 할 경우 반응시

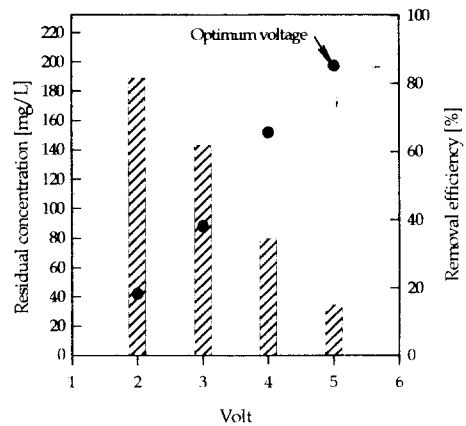


Fig. 5. Comparisons of residual concentration and removal efficiency of Cr^{6+} at each voltage for I Co. wastewater.

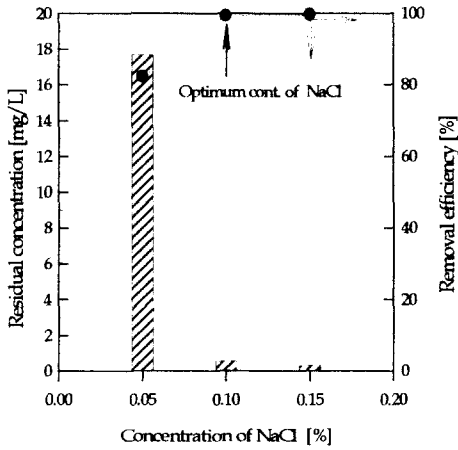


Fig. 6. Comparisons of residual concentration and removal efficiency of Cr^{6+} at each NaCl for synthetic wastewater which contains Cr^{6+} .

간은 단축 시킬 수 있겠지만 NaCl 주입량의 증가에 의한 약품 비용의 증가와 처리수중의 염의 농도가 높을 뿐만 아니라 Sludge 발생량이 많아 Sludge 처리의 문제가 발생하기 때문에 비효율적이라 할 수 있겠다.

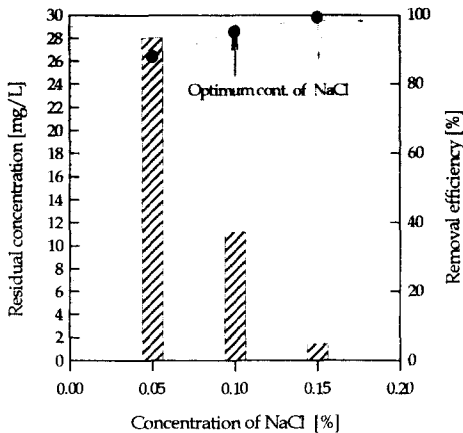


Fig. 7. Comparisons of residual concentration and removal efficiency of Cr^{6+} at each NaCl for I Co. wastewater.

4. 전극사이의 간격이 처리효율에 미치는 영향

전기전도도는 전극의 단면적에 비례하고 전극사이의 거리에 반비례 한다. 전기분해를 이용한 크롬폐수의 처리에 있어서 전극간격이 처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 크롬의 농도가 100mg/l 조제 폐수와 231.8mg/l 인 현장폐수를 가지고 전극간격을 1cm, 1.5cm, 2.0cm로 변화시켜 가면서 조제 및 공장폐수를 40분간 반응시킨 결과 크롬의 잔류농도와 제거율은 Fig. 8과 9와 같이 나타났다

Fig. 8과 9에 나타난 바와 같이 전극간격이 1cm일 때 전류가 가장 많이 흘러 제거효율이 가장 높았으며 이러한 경향은 조제폐수나 공장폐수에서 모두 같게 나타났다. 그러나 실제 공장에서 적용 할 경우 폐수량을 대량으로 처리해야 하기 때문에 전극면적이 커지는 경우 장치의 제조와 운영에 어려움이 많으므로 폐수처리량 및 장치의 규모에 따라 전극간격을 결정하고 전기분해에 필요한 전류밀도를 얻기 위해서는 전해질의 첨가량으로 조절하면 충분한 효과를 기대할 수 있는 것으로 사료된다.

5. 반응온도가 처리효율에 미치는 영향

폐수의 초기온도가 처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 크롬의 농도가 100mg/l인 조제 폐수와 231.8mg/l인 현장폐수의 초기온도를 15°C, 25°C, 45°C로 조절한 후 40분간 반응시킨 결과 크롬의 잔류농도 및 제거효율은 Fig. 10, 11과 같이 나타났다.

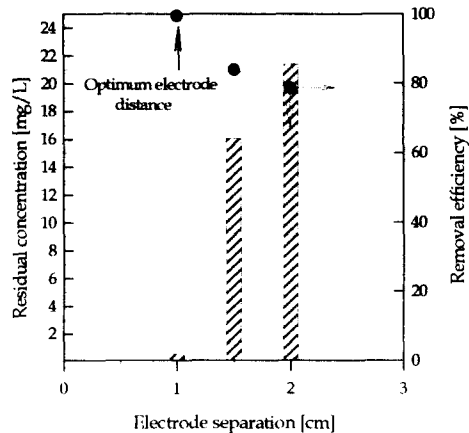


Fig. 8. Comparisons of residual concentration and removal efficiency of Cr^{6+} at each electrode separation for synthetic wastewater which contains Cr^{6+} .

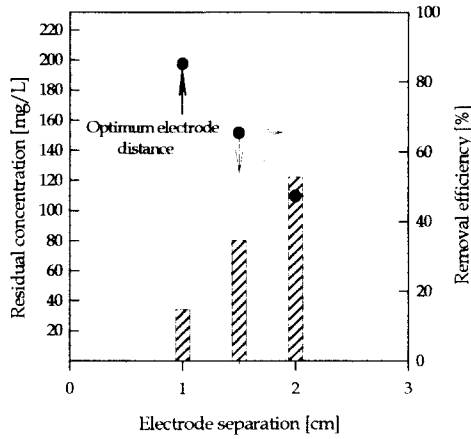


Fig. 9. Comparisons of residual concentration and removal efficiency of Cr^{6+} at each electrode separation for I Co. wastewater.

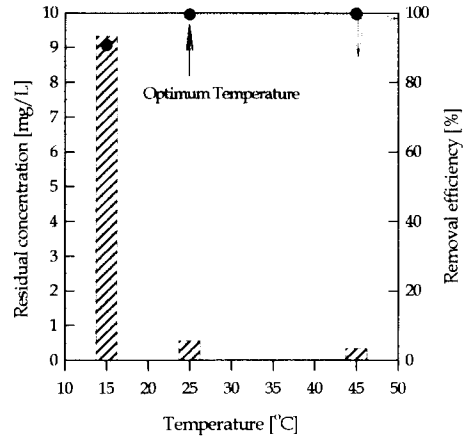


Fig. 11. Comparisons of residual concentration and removal efficiency of Cr^{6+} at each temperature for I Co. wastewater.

Fig. 10. 11에 나타난 바와 같이 초기의 온도가 높을수록 처리효율이 높게 나타났지만 45°C에서의 제거효율이 나 상온인 25°C에서의 제거효율이 거의 차이가 없으므로 나타났다. 처리시 온도를 높게하여 반응시켰을 경

우에는 온도를 높여주는데 소요되는 가열비용의 증가뿐만 아니라 저온에서 보다 Sludge 생산량이 많아 Sludge 처리의 문제가 발생되므로 비효율적이라 할 수 있다.

그러므로 공장배수의 경우 온도에 따른 제거효율변화가 낮으므로 계절적인 그리고 생산물질의 종류에 따른 온도 변화에도 효과적으로 대처할 수 있을 것으로 사료된다.

6. 반응시간에 따른 크롬농도 및 처리효율 변화

크롬의 초기농도가 전기분해에 미치는 영향을 알아보기 위하여 크롬의 농도를 각각 50mg/l, 100mg/l, 200mg/l, 400mg/l, 800mg/l로 조제한 후 pH 3, NaCl농도 0.1%, 전압 5volt, 전극간격 1cm, 수온 25°C의 조건에서 반응시키면서 반응시간에 대한 처리수의 크롬 농도를 측정하고 제거효율을 구한 결과 Fig. 12와 같이 나타났다

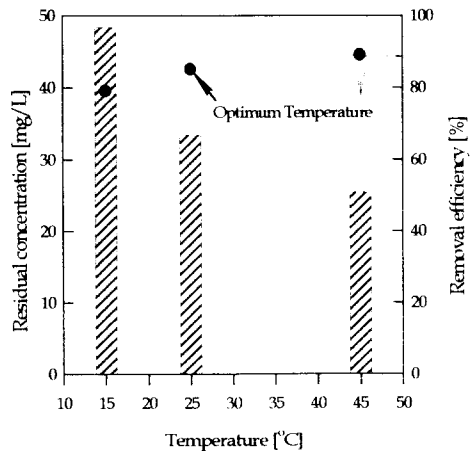
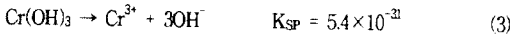
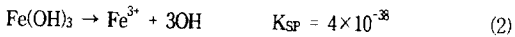
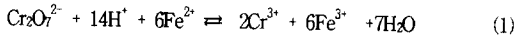


Fig. 10. Comparisons of residual concentration and removal efficiency of Cr^{6+} at each temperature for synthetic wastewater which contains Cr^{6+} .

Fig. 12에 나타난 바와 같이 반응 초기에서부터 반응이 끝날 때까지 시간의 변화에 따른 반응속도는 거의 일정하게 나타났으며 농도에 따라 99% 이상 제거하는데 소요되는 시간이 각각 25분, 40분, 90분, 160분, 240분으로 농도에 비례하는 것으로 나타났다.

이러한 경향은 유기물성 오염물질의 전해처리の場合에는 양극에서 발생하는 산소에 의한 전해산화반응과 양극에서 용출된 금속이온이 음극에서 발생된 수산화 이온과

금속수산화물로 침전됨에 따라 생성되는 침전물에 의한 전해응집을 동시에 일어나므로 반응초기에는 충분한 금속수산화물의 침전이 일어나지 않기 때문에 전해산화 반응만 일어나게 되어 반응속도가 느리고, 반응시간이 경과함에 따라 전해응집반응이 동시에 일어나게 되어 반응속도가 빨라지지만 크롬폐수의 전기분해는 다른 물질의 전기분해와 달리 전해시 식(1)과 같이 철양극에서 용출되는 Fe²⁺ 이온이 Cr⁶⁺을 Cr³⁺으로 환원시킨 후 음극에서 발생된 수산화 이온에 의해 식(3), (4)와 같이 Fe³⁺은 Fe(OH)₃, Cr³⁺은 Cr(OH)₃으로 침전되기 때문에 반응초기부터 Cr⁶⁺의 환원이 시작되고 침전이 형성되기 때문인 것으로 사료된다.



IV. 결 론

6가 크롬을 포함하는 합성폐수와 익산의 I사 공장폐수를 전기분해를 이용한 처리결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 초기 pH가 낮을수록 처리효율이 높게 나타났고, 전압과 전해질 농도는 높을수록 처리효율이 높게 나타났으며, 전해질로써 가해진 NaCl의 첨가량이 증가함에 따라 처리효율은 높게 나타났다.
2. 크롬의 제거효율은 전극사이의 간격에 반비례 한다.
3. 반응온도는 크롬의 처리효율에 크게 영향을 미치지 않는다.
4. 초기의 크롬의 농도가 증가할수록 99% 이상의 제거 효율에 도달하는 시간은 길어졌으며, 크롬의 제거에 대한 반응속도는 일정하게 나타났다.

이상의 결과로부터 크롬을 함유하는 산업폐수는 전기분해를 이용하여 효율적으로 처리할 수 있을것으로 기대된다.

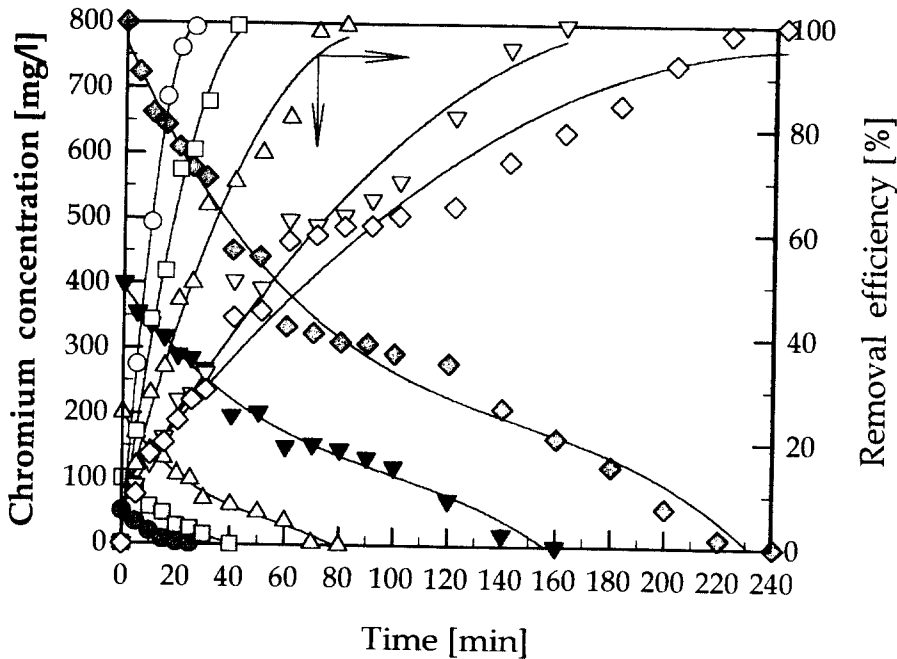


Fig. 12. Variations of residual chromium concentration and removal efficiency with time at NaCl 0.1%, 5volt, 1cm, 25°C and pH 3.

감사의 글

이 논문은 1997년도 원광보건전문대학의 교비지원에 의해서 연구되었음에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A.R. Bowers and C. P. Huang : Activated Carbon Process for the Treatment of Chromium (VI)-Containing Industrial Wastewater, Prog. Wat. Tech., 12, 629~650, 1980.
2. Chin-Pae Huang and Min-hawang Wu : Chromium Removal by Carbon Adsorption, Journal of WPCF, 47, 2437~2445, 1975.
3. 金東玟, 安承丘, 李東勳 : 슬래그 濾材에 의한 Cr^{3+} 이온의 處理效率, 吸着量 및 pH 上昇效果에 關한 實驗的 研究, 대한환경공학회지, 제 3권, 제 1호, 39~47, 1981.
4. Larry D. Benefield, Joseph F. Judkins and Barronl. Weand : Processes Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Prentic-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 365~403, 1982.
5. R. S. Ramalho : Introduction to Wastewater Treatment Process, Academic Press, Inc., London, 344~358, 1977.
6. B'elag. Lipt'ak : Environmental Engineers' Hand Book Water Pollution, Chilton Book Co., Pennsylvania, 1584~1586, 1984.
8. 朴勝祚, 鄭洪基 : 弗素電解에 廢水中의 Cr(IV) 및 As (III)의 除去, 대한환경공학회지, 7(1), 28, 1985.
9. Jerry R. Perrich, Ph. D., P. E. : Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatment, CRC Press, Boca Roton, Florida, 1~177, 1981.
10. 東 義昭, 上田 直隆 : 染色排水의 電解法による 脫色, 24~29, 1994.
11. Shofeyev, R. V : et al, UDC 628. 337, 45~51, Moscow, 1971.
12. Plecher D. and Walsh F. C. : Industrial Electrochemistry(2nd), Chapman & Hall, London, 1990. (Sheng H. Lin and Chi F. Peng 재인용)
13. 환경처 : 수질환경오염 공정시험법, 1991.