

## 유동층 전극반응기를 이용한 중금속폐수의 처리에 관한 연구

### I. 전류공급원에서의 국부물질전달계수의 분포

황 영 기 · 정 은 혁  
경남대학교 화학공학과  
(1996년 12월 15일 접수)

## Treatment of Heavy Metal Wastewater by a Fluidized Bed Electrode Reactor

### I. Distribution of Local Mass Transfer Coefficients on the Current Feeder

Young-Gi Hwang and Eun-Hyuk Joung

Dept. of Chem. Eng., Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Manuscript received 15 December 1996)

Varying the flow velocity of solution and particle diameter, the mass transfer coefficient of the local electrode on current feeder has been measured in an empty flow reactor, an inert fluidized bed electrode reactor, and an active fluidized bed electrode reactor. It had its maximum value when the bed porosity was 0.6 to 0.65 and decreased with increasing the height of local electrode. The mass transfer coefficient was found to be high especially when bigger particle was fluidized. Electrochemical deposition of copper dissolved in the synthesized wastewater has been performed in the active fluidized bed electrode reactor. The deduction rate was higher than 90% and the residual concentration of copper decreased to less than 5ppm.

Key words : Fluidized Bed Electrode, Mass Transfer Coefficient, Wastewater Treatment, Electrochemical Deposition, Active Particles

#### 1. 서 론

철강공업과 도금공업에서 주로 발생하는 중금속폐수는 그 독성도가 매우 심하여 희박한 농도에서도 수생물의 폐사를 유발시킨다. 국내에서 보편적으로 운용되고 있는 중금속폐수의 처리공법은 화학약품처리법으로 중화, 응집, 침전 등의 3공정을 거치며 최종 침전물은 고형화시켜 매립 처분하고 있다. 화학약품처리법은 과도한 약품 투입과 다량의 슬러지 생성에 따라 그 운영비용이 비싸고 슬러지 매립에 의한 지하수 및 토양의 오염이 유발되는 단점을 가지고 있다. 이에 따라 최근에는 이온교환법

(Bridger et al., 1991), 생물학적 처리법 (Jung and Stevens JR, 1993), 그리고 전기 화학적 처리법(Stork et al., 1986; Vatistas and Bartolozzi, 1990; Pokryvailo et al., 1991; Afshar et al., 1991)등이 개발되어 실용화를 위한 연구가 진행되고 있다. 전기화학적 처리법은 저전류에서 중금속을 제거할 수 있어 경제적이며 처리율이 높기 때문에 처리수에 의한 2차오염을 방지할 수 있다. 또한 유효금속을 음극에서 전착 회수할 수 있으며 시안 등과 같은 유해성 음이온을 양극에서 산화 제거할 수 있을 뿐만 아니라 COD 또는 BOD가

부가적으로 저감되는 장점을 가지고 있다.

전기화학적 처리를 위해 이용될 수 있는 장치중 가장 대표적인 것은 유동층(Vatistas and Bartolozzi, 1990) 또는 고정층(Stork et al., 1986)과 같은 입자상반응기와 회전원통(Pokryvailo et al., 1991) 또는 회전원판(Afshar et al., 1991)과 같은 판상반응기이다. 이들중 유동층반응기는 입자의 유동화에 의해 폐수가 교반·혼합되는 효과를 가지므로 중금속의 물질전달속도가 다른 반응기에 비해 우수하며, 유동입자 표면전체에서 전착반응이 일어나므로 단위체적당 시간당 폐수의 처리량이 다른 반응기에 비해 크다. 이러한 장점을 가지고 있는 유동층반응기를 중금속폐수의 처리에 이용하기 위해서는 물질전달 특성, 처리공정의 설계와 수학적 모델링, 처리율과 경제성 검토 등에 관한 연구가 선행되어야 한다.

본 연구에서는 환경법에 명시된 중금속 규제성분중에서 철과 아연다음으로 절대 방류량이 많고 농도가 높은 구리성분을 연구대상으로 선정하였으며, 반응기에 설치한 전류공급원 표면의 여러 위치에서 전류-전위 분극곡선을 측정하여 전극-구리간의 물질전달계수 분포를 조사하고자 함을 연구목적으로 하였다. 또한 물질전달계수의 분포에 미치는 폐수의 유속과 유동입자의 크기등의 영향을 조사하였으며 구리성분의 전기화학적 처리효과에 대해 조사하였다. 이러한 연구과제를 보다 정확하게 유도하기 위해 반응기내에 입자를 주입하지 않은 상태, 비전도성입자를 주입한 상태, 전도성입자를 주입한 상태등과 같은 일련의 변화를 주어 각각의 정성적인 특성을 비교 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

본 연구에서 이용한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 반응기는 전류와 폐수의 흐름이 십자류인 구조를 가지며 폐수가 수직상승흐름을 하고 전류가 수평흐름을 하도록 장치되었다. 반응기의 하단은 폐수의 유입부로서 직경이 4mm인 유리구슬을 주입하여 반응전에 폐수가 균일 혼합되도록 하였다. 반응기 중앙은 반응부로서 음극과 양극을 설치하고 구리성분의 전기화학 반응을 수행하면서 전류공급원(음극)에서의 분극곡선을 측정하였다. 반응기 상단에 처리수의 유출부를 설치함으로써 유출흐름 형태가 반응

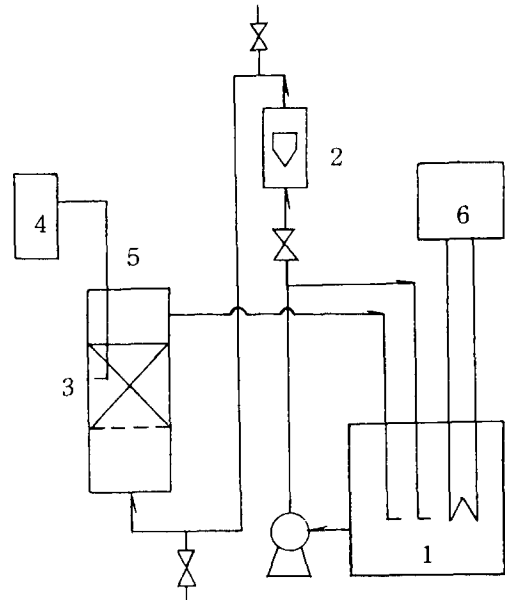


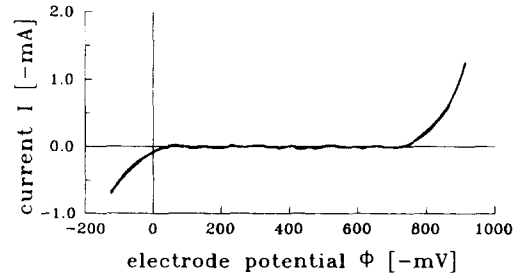
Fig. 1. Schematic representation of the experimental apparatus.

- 1 : solution reservoir
- 2 : rotameter
- 3 : reactor
- 4 : SCE
- 5 : Luggin capillary
- 6 : temperature controller

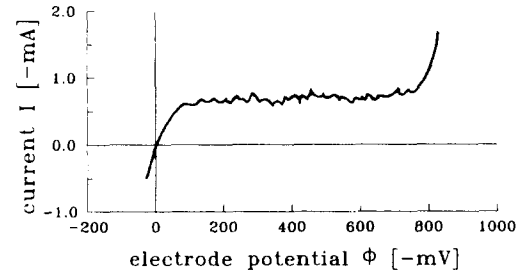
부에 영향을 미치지 않도록 하였다. 또한 반응기는 좌우로 분리될 수 있도록 장치되었는데 좌단은 음극실로 우단은 양극실로 이용하였다. 두 실의 사이에는 두께가 5mm인 sintered glass vyon 격막을 설치하였고 격막 외곽을 실리콘 O-ring으로 밀착시켜 누액을 방지하였다. 음극실의 반응부에는 입자층의 지지와 폐수의 분산을 도모하기 위해 pore size가 300 $\mu$ m이고 두께가 3mm인 다공막을 설치하였다. 양극은 5.2cm  $\times$  15cm의 규격으로서, 물질전달계수를 측정할 때는 구리농도를 정상상태로 유지하기 위해 구리판으로, 처리율을 측정할 때는 연속적인 전착반응을 수행하기 위해 백금판으로 각각 제작하였다. 음극은 순도 99%인 구리판을 사용하여 4.8cm  $\times$  10cm의 규격으로 제작한 후 직경 0.53cm의 구멍을 12개 뚫었다. 이곳에 직경이 0.5cm인 국부전극 12개를 넣고 0.3mm 두께

의 고분자수지 O-ring으로 피복시켜 음극표면과 절연되게 하였으며 각각 별도의 전원공급선에 연결되게 하였다. 국부전극은 위-아래로 8개를 1cm간격으로 좌-우로 5개를 0.5cm간격으로 설치하였다. 각 실험전극에 전원을 공급하기 위해 40V/5A 용량의 potentiostat를 사용하였으며 전류측정을 위해 1Ω 용량의 shunt 저항을 전원회로 중간에 설치하였고 전극전위를 측정하기 위해 반응기에 Lugin 모세관을 설치하였다. Lugin 모세관의 한쪽 tip은 전극표면에 밀착시켰으며 다른 한쪽 tip은 포화칼로멜전극(SCE)에 연결되게 하였다. 전극전위와 전류 값은 X-Y 기록계에 분극곡선으로 나타나게 하였으며 분극곡선으로부터 한계전류를 읽어 물질전달계수를 산출하였다.

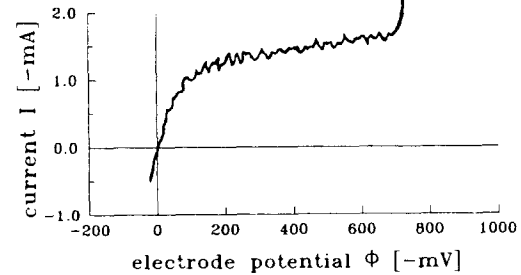
실험에 사용한 중금속폐수는 구리도금공정의 유출수를 기준하여 약 2배정도로 진하게 합성하였다. 실제 공정에서 구리성분의 최대 유출농도는 약 500ppm으로 조사되었으며 산성도는 pH 1-2로 조사되었다. 따라서 본 연구에서는 황산동 시약으로 구리농도가 1000ppm이 되도록 제조하였으며 황산을 첨가하여 수용액의 pH가 0.5가 되도록 하였다. 40dm<sup>3</sup>의 용량인 저장조에 30dm<sup>3</sup>의 합성폐수를 주입한 후 0.5hp의 원심펌프로 반응기로 급송하였으며 반응기를 통과한 1차 처리수는 tygon tube를 따라 저장조로 재순환되게 하였다. 유로 파이프 중간에 로타미터와 ball valve를 설치하여 유속을 조절하였으며 반응기로 급송하고 남은 유량은 by-pass 파이프를 따라 저장조로 순환되게 하였다. 각 실험조건에서 반응기에 구리양극을 설치하고 12개의 국부전극에 대한 분극곡선을 측정하여 국부물질전달계수의 분포를 조사한 후, 양극을 백금전극으로 교체하고 폐수를 연속적으로 재순환하면서 운전시간 경과에 따른 구리폐수의 처리율을 측정하였다. 연속 처리는 6시간을 기준하여 운전하였으며 매 10-30분 간격으로 10cm<sup>3</sup>의 샘플을 채취하여 구리성분의 농도변화를 원자흡광분광계로 측정하였다. 본 연구에서는 반응기내에 입자를 주입하지 않은 상태에서 먼저 실험을 수행하고, 이어서 비전도성 유리입자를 주입한 상태와 전도성 구리입자를 주입한 상태에서 순차적으로 실험을 수행하였다. 유리입자는 1090μm와 2570μm를 사용하였



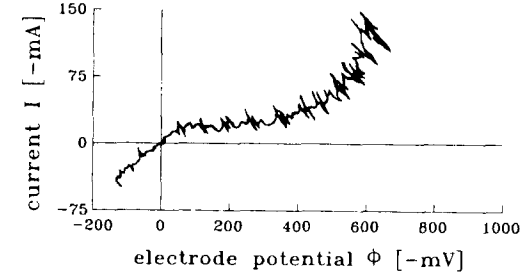
A



B



C



D

Fig. 2. Typical voltammograms obtained on a local electrode.

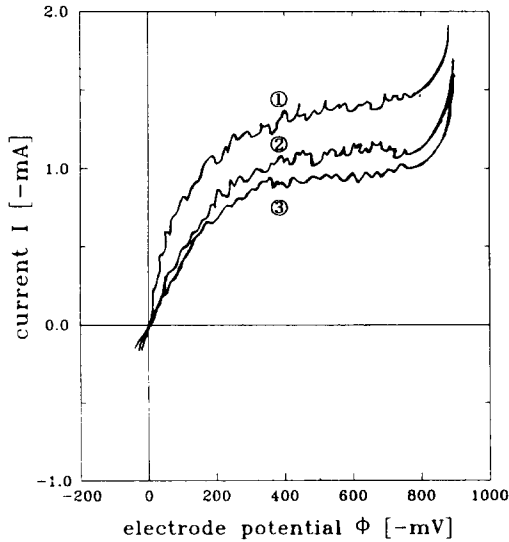
A: at static solution

B: in the empty reactor

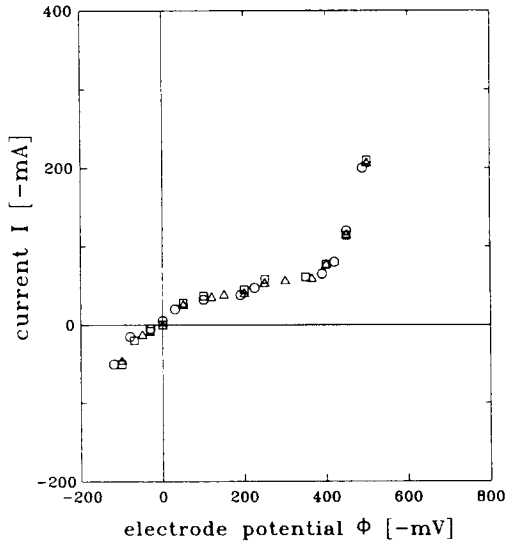
C: in the inert fluidized bed reactor

D: in the active fluidized bed

reactor



A



B

Fig. 3. Voltamograms obtained on the local electrodes.

A : along the axial flow (①;1.5cm, ②;4.5cm, ③;8.5cm apart from bottom)

B : across the width (at  $d_p=388\mu m$ ,  $U_s=2.5cm/s$ )

으며 구리입자는  $388\mu m$ 와  $548\mu m$ 를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 분극곡선

Fig. 2의 A는 폐수를 유송하지 않고 정체시킨 상태에서 측정된 분극곡선이고, B는 폐수를 유송하되 입자를 주입하지 않은 상태에서 C는 폐수를 유송하면서 유리입자를 주입한 상태에서 D는 구리입자를 주입한 상태에서 각각 측정된 분극곡선이다. 모든 곡선에서 한계전류가 뚜렷하게 측정되었으며 한계전류에 대응하는 전극전위는 SCE를 기준하여 200-600mV 범위임을 알 수 있었다. 이 전극전위는 구리성분의 물질전달이 최대가 되는 영역으로서 물의 가수분해가 일어나기 직전의 전위값에 해당한다. Walker와 Wragg(1980) 그리고 Carbin과 Gabe(1974)등도 이 영역에서 한계전류를 측정할 바 있으며 구리성분을 전착제거하기 위한 최적인전조건이라고 보고하였다. Fig. 2의 곡선을 상호 비교하면 A와 B의 분극곡선에서는 전극전위나 전류의 순간진폭이 크지 않고 안정된 형태로 측정되었으나, 입자를 주입한 유동층에서는 분극곡선상에 상당한 진폭이 있음을 관찰할 수 있다. 특히 구리입자 유동층에서 그 정도가 심하게 나타났는데, 이러한 현상의 원인은 입자가 전극에 불규칙적으로 충돌하기 때문이며 이 불규칙적인 충돌에 의하여 전하가 불균일하게 전도되기 때문으로 판단된다. 또한 Fig. 2에서 A의 한계전류치가 가장 낮고 D의 한계전류치가 가장 높게 나타났다. 이러한 결과는 비흐름상태는 전극표면의 경계층이 교반되지 않은 관계로 확산층이 두꺼워지고, 반면에 흐름상태는 충분한 교반과 혼합이 일어나므로 확산층이 얇아지기 때문에 기인한 것으로 판단된다.

전류공급원의 각 국부전극에서 측정된 분극곡선들중에서 대표적인 것을 Fig. 3에 도시하였다. A는 비전도성입자의 유동층에서 위-아래로 정렬된 국부전극을 따라 측정된 분극곡선이고 B는 전도성입자 유동층에서 좌-우로 정렬된 국부전극을 따라 측정된 분극곡선이다. A에 도시된 곡선들을 살펴보면 측방향의 전극들은 서로 상이한 한계전류치를 가지며, 특히 폐수의

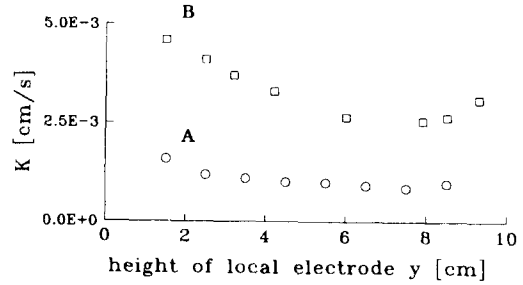
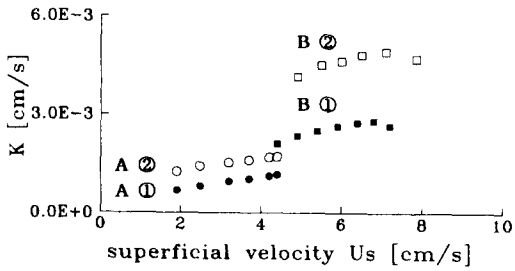
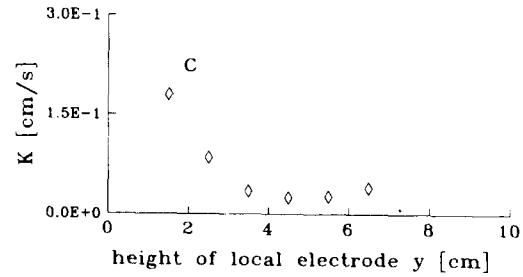
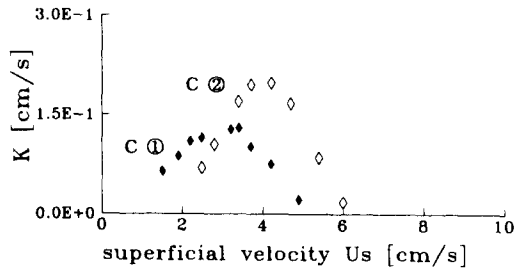


Fig. 4. Effect of the fluid flowrate on the mass transfer coefficient.

A : in the empty (①;higher electrode, ②;lower electrode)

B : in the inert fluidized bed reactor (①; $d_p=1090\mu m$ , ②; $d_p=2570\mu m$ )

C : in the active fluidized bed reactor (①; $d_p=388\mu m$ , ②; $d_p=548\mu m$ )

Fig. 5. Distributions of mass transfer coefficient along the axial flow.

A : in the empty reactor at  $U_s=3.1\text{ cm/s}$

B : in the inert fluidized bed reactor at  $d_p=1090\mu m$ ,  $U_s=5.6\text{ cm/s}$

C : in the active fluidized bed reactor at  $d_p=548\mu m$ ,  $U_s=6.1\text{ cm/s}$

유입부위에 설치된 전극이 높은 값을 띄고 유출부위에 설치된 전극이 낮은 값을 띄는 특징을 관찰할 수 있다. 반면에 B에 나타난 바와 같이 전류공급원 좌-우로 설치된 전극들은 동일한 분극곡선을 가지며, 상호간의 한계전류치 차가 극히 작아 A의 경우와 대조적인 관계를 유지함을 알 수 있다.

### 3.2 국부물질전달계수의 분포

Fig. 2와 Fig. 3의 분극곡선에 나타난 바와 같은 한계전류치,  $I_L$ 을 식(1)에 대입하면 물질전달계수,  $K$ 를 산출할 수 있다. 식(1)에서  $n$ 는 전극반응의 교환전자 수,  $F$ 는 Faraday상수,  $C$ 는 구리성분의 농도,  $A_E$ 는 국부전극의 반응면적을 각각 나타낸다.

$$K \approx \frac{I_L}{nFA_E C_b} \quad (1)$$

Fig. 4는 폐수의 유속을 변화시킬 때 물질전달계수가 어떠한 특성을 가지는가를 분석한 예시이다. Fig. 4의 결과는 Fig. 2의 결과와 유사하게 나타났다. 입자를 주입하지 않은 상태를 표시한 A가 가장 낮은 물질전달계수를 가지며, 전도성입자를 주입한 상태인 C가 가장 높고 비전도성입자를 사용한 경우인 B는 중간값을 가지는 특성을 나타내었다. 따라서 중금속폐수를 처리하기에 가장 적절한 반응기는 전도성입자 유동층흐름 전극반응기이다. 특히 직경이 큰 입자를 사용할 경우가 더욱 유리한 것으로 판명되었다. 그리고 Fig. 4로부터 물질전달계수에 미치는 유속변화의 영향이 반응기 형태

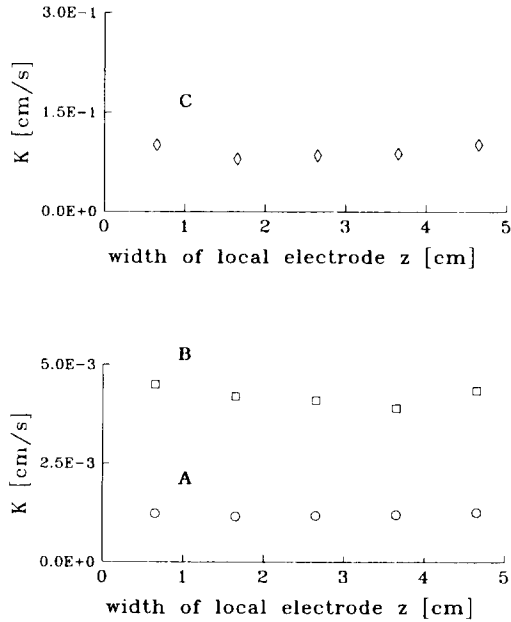


Fig. 6. Distributions of mass transfer coefficient across the width of electrode.

- A : in the empty reactor at  $U_s=3.7\text{ cm/s}$ ,  $y=6.5\text{ cm}$
- B : in the inert fluidized bed reactor at  $d_p=1090\mu\text{m}$ ,  $U_s=7.2\text{ cm/s}$ ,  $y=2.5\text{ cm}$
- C : in the active fluidized bed reactor at  $d_p=388\mu\text{m}$ ,  $U_s=4.2\text{ cm/s}$ ,  $y=3.5\text{ cm}$

에 따라 서로 상이하게 작용함을 알 수 있다. A는 폐수의 유속에 따라 멱함수로 증가하는 경향이고, B는 A와 마찬가지로 대체로 증가하는 경향이지만 유속이 큰 일부영역에서 감소하는 특징을 가지며, C는 유속이 작은 영역에서는 증가하고 큰 영역에서는 감소하는 특성을 가진다. 따라서 폐수를 전기화학 반응장치로 처리하고자 할 때는 폐수의 유량조절에 유의하여야 함을 알 수 있다. 특히 물질전달계수가 가장 높은 전도성입자 유동층에서 유량에 대한 변화 폭이 가장 크므로 최적조건의 규명이 필요하다. 다시 말해서 유동층흐름에서는 최대물질전달속도를 갖는 운전조건이 존재하

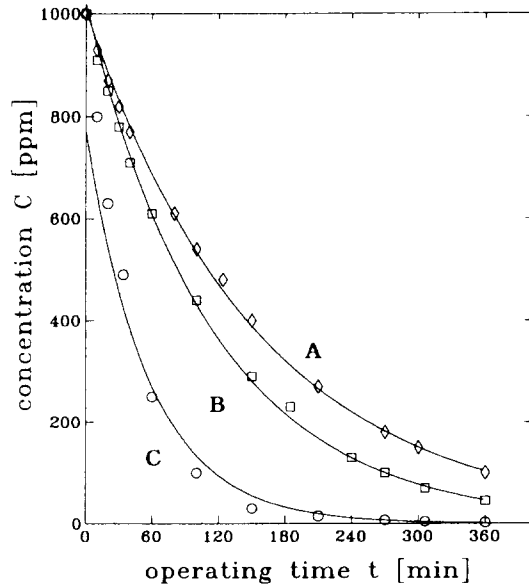


Fig. 7. Concentration decays varied with time in the active fluidized bed reactor.

- A : at the condition of  $d_p=548\mu\text{m}$ ,  $U_s=5.7\text{ cm/s}$
- B : at the condition of  $d_p=388\mu\text{m}$ ,  $U_s=4.0\text{ cm/s}$
- C : at the condition of  $d_p=548\mu\text{m}$ ,  $U_s=4.0\text{ cm/s}$

며 이 조건에서 폐수를 처리하여야 함을 알 수 있다. 본 연구에서는 유속대신에 충다공율을 횡축함수로 채택하여 Fig. 4의 B와 C를 재분석해 본 결과, 두 유동층에서 최대 물질전달계수를 갖는 조건은 충다공율이 0.6-0.65인 실험조건임을 확인할 수 있었다. 유동층반응기에서 물질전달에 관한 연구를 수행한 일부문헌에서 이와 유사한 실험결과가 보고된 바 있다. 이들 중 Smith와 King(1975)은 그 값이 0.65라고 발표하였으며 Walker와 Wragg(1980)는 0.55-0.70이라고 발표하였다.

전류공급원의 축방향 위치변화에 따른 물질전달계수의 분포는 Fig. 5와 같이 조사되었다. Fig.5에 도시된 바와 같이 축방향 높이에 따른 물질전달계수의 분포는 반응기 형태에 관계없이 멱함수로 반비례함을 알 수 있다. Pickett

(1977)가 발췌한 이론적인 관계식들에 의하면 촉방향 높이에 따라  $\frac{1}{2}$ 승으로 반비례하는데, 본 연구의 결과도 이와 유사한 경향으로 나타났다. 다만 유동층인 경우는 폐수의 유출부위에서 예외적으로 반대현상을 나타내었는데, 이는 입자층 내부의 빠른 유속이 층상부의 느린 유속으로 갑작스럽게 전환되는 데에 따른 것으로, 유동층 논문에서 흔히 발견할 수 있는 현상으로서 일반적으로 출구현상이라고 칭한다.

Fig. 6은 전류공급원의 횡방향으로 설치된 국부전극에서 측정된 물질전달계수를 도시한 자료인데, 모든 반응기 형태에서 동일한 경향을 가지며 Fig. 3에서 예측된 바와 같이 횡방향의 위치에는 무관하게 일정한 값을 가짐을 알 수 있다. 다만 유동층흐름에서 전극의 안쪽에 비해 양쪽 끝이 약간 큰 물질전달계수를 가지는데, 이러한 결과는 유동층의 기벽 다공율이 층내부 다공율에 비해 크기 때문에 기인한 것으로 판단된다. Fig. 5와 Fig. 6에서 구한 실험결과에 의하면, 유동층을 이용하여 폐수를 처리하고자 할 때는 반응기의 높이보다는 폭을 최대한으로 크게 장치하는 것이 바람직함을 알 수 있다. 또한 물질전달계수는 전류공급원의 길이 또는 촉방향 위치에 대해서는 종속함수이나 전류공급원의 폭 또는 횡방향 위치에 대해서는 무관한 것으로 밝혀졌다.

### 3.3 구리폐수의 처리율

구리폐수를 전기화학적으로 처리할 경우 그 효율은 어떠한지를 확인하고자 구리양극을 백금전극으로 교체하고, 이상의 실험결과에서 구한 최적조건들을 실험조건으로 이용하여 운전시간의 경과에 따른 구리성분의 농도를 측정하였다. Fig. 7과 같은 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 7의 C가 가장 높은 물질전달계수를 갖는 조건이고 A는 C보다 빠른 유속을 B는 C보다 작은 입자를 갖는 조건이다. Fig. 7에 보인 바와 같이 물질전달계수가 가장 큰 조건에서 처리율이 가장 높게 나타났으며, 각 실험조건에서의 처리율은 물질전달계수의 크기에 좌우되는 결과를 나타내었다. 또한 구리성분의 농도는 처리시간이 경과함에 따라 지수함수로 감소하였으며 6시간 운전한 후의 최종처리율은 90%이상으로 나타났다. 본 연구에서 얻은

처리율은 Goodridge와 Vance(1978)가 보고한 95% 그리고 Yen과 Yao(1991)가 보고한 90-98%와 비슷한 값이다. 또한 이들의 문헌에 의하면 최종 잔류농도를 5ppm이하까지 유지할 수 있다고 보고되었는데, 본 실험결과에서도 5ppm이하까지 처리됨을 확인할 수 있었다. 전도성입자를 유동입자로 이용하고 최적조건에서 폐수를 처리할 경우는 그 처리율이 98%이상으로서 화학약품처리법의 최종처리율 80%보다 상당히 높게 나타났다. 이상과 같은 실험결과로 미루어 볼 때 유동층반응기를 이용하여 중금속폐수를 전기화학적으로 처리하면 종래의 화학약품처리법보다 방류수 농도를 낮추고 슬러지 생성을 저감시킬 수 있을 것으로 판단된다.

### 4. 결 론

중금속폐수를 전기화학적으로 처리하고자 3종류의 전극반응기를 사용하여 물질전달속도가 높은 운전조건을 규명하였다. 전도성입자를 충전한 유동층반응기가 그 응용 가능성이 큰 것으로 조사되었으며, 구리입자 유동층에서의 물질전달계수는 전극의 길이, 폐수의 유입속도, 유동입자의 직경등의 함수로 확인되었다. 전극의 길이에 대해서는 반비례하였고, 직경이 큰 입자를 사용할 때가 유리함을 알 수 있었다. 또한 낮은 유속에서는 유속에 따라 증가하는 경향이고 층다공율이 0.6-0.65인 조건에서 최대 값을 가지며 그이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 최적조건에서 처리한 구리폐수의 처리율은 98%이상으로서 화학약품처리법보다 우수하게 나타났다.

### 감사의 글

본 논문은 1991년도 학술진흥재단의 연구비 지원으로 이루어진 연구결과중의 일부를 밝히드립니다.

### 참 고 문 헌

- Afshar A.F.S., D.R. Gabe and B. Sewell, 1991, J. Appl. Electrochem., 21, 32.  
 Bridger N.J., C.P. Jones and M.D. Neville, 1991, J. Chem. Tech. and Biotech., 50, 469.  
 Carbin D.C. and D.R. Gabe, 1974, Elec-

- trochim. Acta, 19, 645.
- Goodridge F. and C.J. Vance, 1978, Electrochim. Acta, 24, 1237.
- Jung K.T. and S.E. Stevens JR, 1993, Environmental Toxicology and Chemistry, 12, 2121.
- Pickett D.J., 1977, "Electrochemical Reactor Design", Elsevier Pub. Co., N.Y.
- Pokryvailo N.A., E.B. Kaberdina and M.I. Syrkin, 1991, J. Appl. Electrochem., 21, 1077.
- Smith J.W. and D.H. King, 1975, Can. J. Chem Eng., 53, 41.
- Stork A., M.A. Latifi, G. Barthole, A. Laurent and J.C. Charpentier, 1986, J. Appl. Electrochem., 16, 947.
- Vatistas N. and M. Bartolozzi, 1990, J. Appl. Electrochem., 20, 951.
- Walker A.T.S. and A.A. Wragg, 1980, Electrochim. Acta, 25, 323.
- Yen S. and C. Yao, 1991, J. Electrochem. Soc., 138, 2344.