

회분식 전극반응기를 통한 Carmine-6B 아조염료폐수의
전기화학적 처리에 관한 연구

A Study on the Electrochemical Treatment of Wastewater
Carmine-6B Dyes in a Batch Reactor

조 태 제* · 추 석 열*

Tae-Je Cho · Suek-Yuel Choo

(1997년 12월 8일 접수, 1998년 5월 2일 채택)

ABSTRACT

The treatment of the wastewater of Carmine-6B Process was studied using an electrochemical batch reactor with Pt-electrodes. The concentration of azo dye was exponentially decreased unto 6-37% residuum during 50 hr operations. The fractional conversion was not influenced by the initial pH value, but it was increased with increasing the rotating speed and/or temperature of the electrolyte. It was observed by the differential method of rate analysis that the rate of the oxidation reaction at anode was exponentially increased with increasing the cell voltage. The pH of the wastewater was changed from acid or alkali to neutral. The COD of the solution was increased at the beginning of the treatment, but it was decreased soon.

1. 서 론

최근 화학공업이 고도로 발달해 감에 따라 섬유공업과 염료·안료공업의 산업폐수에 의한 수질오염은 매우 심각한 상태에 이르고 있다. 특히 경남과 부산권의 식수원인 낙동강의 수질 오염은 금호강으로 유입되는 대구 이현공단 및

성서공단의 섬유공장에서 배출되는 산업폐수에 의하여 가중되는 것으로 밝혀진 바가 있다. 섬유공장에서 배출되는 산업폐수는 섬유 1 ton 생산당 80~400 m³으로 다른 화학공업에 비해 많으며, 유출수의 평균 COD는 200~1,200 mg/l로서 하천이나 강의 용존산소를 고갈시킨다. 또한 6가 크롬이 2~3 mg/l정도 함유되어 있으며, pH

* 동명전문대학 산업안전과

는 3~12의 범위로 강산에서 강알칼리까지 폭넓게 사용되고 있다¹⁾. 섬유공장의 산업폐수중에 포함되어 있는 다량의 유기물은 크게 나누어 합성섬유 단량체, 염료 및 유기안료 잔류량, 원단 및 제품의 세척제 등으로 많은 양이 분해가 잘 되지 않는 난분해성 물질이므로 이러한 물질의 처리가 아직도 난제로 남아 있다.

일반적으로 섬유공업이나 염료·안료공업의 산업폐수를 처리하는 방법은 물리화학적 방법, 생물학적 방법, 활성탄에 의한 흡착법등 3가지로 분류한다²⁾. 물리화학적인 방법^{3,4)}을 이용할 경우는 H_2O_2 , $FeCl_3$, $CaOCl_2$, $Ca(OH)_2$, $Al_2(SO_4)_3$ 등과 같은 화학약품을 첨가하여 중화, 응집, 침전의 3단계를 거쳐 폐수를 처리하는데, 색도는 50~90% 정도 처리되나 COD는 35~70%, BOD는 10~30% 정도만이 처리된다. 또한 이 방법을 이용할 경우는 pH조정을 위해 별도의 약품을 첨가하여야 할 뿐만 아니라 다량의 불용성 슬러지가 생성되어 2차적인 후처리가 요구된다. 그리고 침전 정지조를 설치하기 위해 큰 부지가 요구되기 때문에 투자비가 과다하고 약품비 및 인건비에 의한 운영비의 지출도 과다한 단점으로 지적된다. 생물학적인 방법^{5,6)}을 이용할 경우는 공기를 폭기시키면서 호기성 미생물을 생장시켜 폐수를 분해처리하는 방법으로 BOD는 80%이상 처리되나 염료나 색도의 처리가 약하다. 또한 폭기조와 공기 폭기장치가 필요한 관계로 그 장치비가 과다하며, 생체 활성화를 위한 오니활성제를 투입하여야 하기 때문에 그 운영비도 결코 적지 않다. 활성탄에 의한 흡착법⁷⁾은 주로 물리화학적 방법이나 생물학적 방법으로 일차 처리한 폐수중에 남아 있는 잔여 COD, BOD, 색도, 염료 등을 처리할 때 이용되는 방법으로 물리화학적 방법이나 생물학적 방법에 비해 운영비가 고가이다. 이와 같이 세 방법은 일부 특성치만이 처리되는 관계로 pH, COD, BOD, 유기물(주로 염료), 색도등을 동시에 처리하기에는 적합하지 않다. 이러한 상호간의 단점을 보완할 목적으로 물리화학적 처리공정, 생물학적 처리공정, 활성탄에 의한 흡착공정을 복합적으로 이용하기도 한다. 하지만 이 경우의 투자비와 운영비는 매우 과중하여 기업경영에 커다

란 장애를 초래하게 된다. 아직까지는 환경규제가 극히 엄격한 선진국에서만만 활용하고 있을 뿐 개발도상국이나 후진국에서는 이러한 복합공정을 활용하지 않고 있다. 최근에 발표된 색도 및 유기물의 새로운 처리기법은 오존에 의한 산화처리법⁸⁾, 고속 전자 beam을 주사하여 분해시키는 방법⁹⁾, 광촉매를 사용하여 산화시키는 방법¹⁰⁾, 그리고 전기에너지를 이용하여 산화처리하는 방법^{11,12)}이 있다.

전기화학적 방법은 양극(운전전극이라 함)에서 산화반응에 의해 유기물, 알칼리도, 색도, COD 등을 처리하고, 음극(상대전극이라 함)에서 환원반응에 의해 산도, 중금속등을 처리할 수 있어, 유해물질들이 동시에 처리된다. 또한 반응 후 생성되는 물질이 주성분이 물, 미량성분의 CO_2 , NO_2 , SO_2 등의 저분자량 물질이므로 대부분의 경우에 있어서 슬러지가 전혀 생성되지 않거나 극미량이 생성되기 때문에 부가적인 2차처리가 요구되지 않는다.

지금까지 발표된 전기화학적인 처리법은 주로 Phenol, Glycol, Cyanides 등과 같은 난분해성 물질의 전기분해¹¹⁻¹³⁾에 국한되어 있을 뿐, 염료폐수와 같은 다성분 물질의 처리에 관한 연구는 전혀 보고된 바가 없다. 실제 섬유공장이나 염료·안료공장에서 염료폐수를 전기화학적으로 처리할 수 있도록 하기 위해서는, 최적 운전 전압의 규명, 폐수의 pH, 교반 또는 급송속도, 온도 등의 변화에 따른 색도처리의 영향, COD 및 중금속의 동시 처리여부, pH의 중성화 여부, 전기화학반응의 메카니즘 규명, 산업체에서 실제 응용할 수 있기 위한 scale-up 모델링등이 검토 되어야 한다. 이러한 일련의 목적을 달성하기 위해 본 연구에서는 염료폐수를 대상으로 회분식 전기화학반응기에서 색도, 산도 또는 알칼리도, COD 등을 처리하면서 폐수의 pH, 교반속도, 온도, 운전전압 등의 영향을 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 염료폐수의 제조

실험에서 사용한 아조염료의 구조식은 Fig. 1에 나타난 바와 같으며 섬유, 도료, 고무, 플라스틱

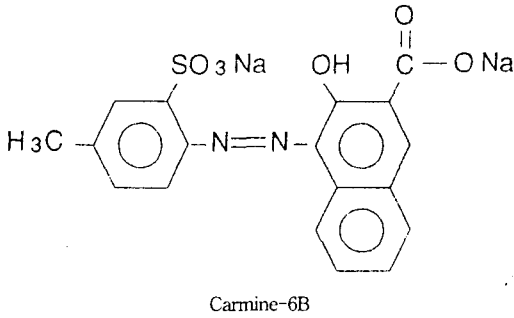


Fig. 1 Structural formula of Carmine-6B azo dye

틱 등에 광범위하게 사용되고 있는 적색계통 유기안료인 Carmine-6B를 Ca, Ba, Mn 등의 금속 염으로 lake화하여 불용성의 안료로 만들기 전의 수용액 상태인 염료용액으로 실험실에서 제조하여 시험염료폐수로 사용하였다. 염료용액의 저항극복에 따른 전기에너지의 손실을 감소시키기 위해 NaCl 보조 전해액을 첨가하여 시험용액의 전도도를 증대시켰다. 0.05M-NaCl 수용액을 첨가하여 염료폐수에 용해되어 있는 아조염료의 농도가 10^{-5} M이 되도록 희석하였다. 이러한 용액을 산성으로 조절하기 위해서는 0.1 M-HCl 수용액을, 알칼리로 조절하기 위해서는 0.1M-NaOH 수용액을 각각 첨가하였다. 본 연구에서 대표적으로 사용한 용액의 물리·화학적 특성치를 측정하여 Table 1에 나타내었다.

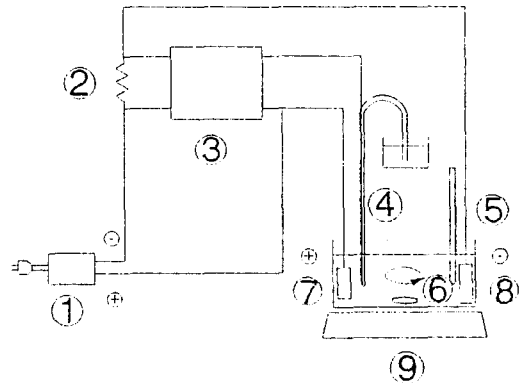
Table 1 Properties of the wastewater of Carmine-6B azo dye

prop-erty	molecular weight	concentration	density	viscosity	conductivity	COD _c	pH
value	432	1×10^{-3} mol	1.002g/cm ³	0.998cP	125ms	108	7.4

2.2 실험장치

본 연구에서 이용한 회분식 전극반응장치는 Fig. 2와 같으며, 반응조는 가로×세로×높이가 6×18×18cm이고 1.0l의 용량을 가지며 PE 재질을 사용하여 장방형 구조로 제작되었다. 상대 전극인 음극은 가로×세로가 2×8cm이며 운전 전극인 양극은 2×5cm인데, 두 전극은 두께 1.0 mm의 백금판으로 각각 제작되었으며 전극간 간격은 6cm이다. 염료폐수의 균일혼합을 위해

반응조내에 magnetic spin bar(teflon coating)를 설치하였으며, 항온유지를 위해 반응기 자체를 항온수조에 넣고 실험하였다. 음극과 양극에 전기에너지를 공급하는 전원공급기는 15V/3A 용량(Hewlett Peckard, E-3610A, U.S.A.)과 30V/5A 용량(Precision, 30V5A, KOREA)의 power supply를 사용하였으며, 반응기에 공급되는 전류를 측정하기 위해 1Ω 규격의 shunt resistor (1.002Ω, 50W)와 x-y recorder(Yokogawa, model-3025, Japan)를 사용하였다. 또한 반응평형 전위(equilibrium potential)를 측정하기 위해 운전 전극 표면위에 측정센서가 내장된 capillary를 부착시켰다. 반응시간 경과에 따른 염료의 농도를 측정하기 위해 spectrophotometer(Spectronic-20, Milton-Roy, U.S.A.)를 이용하였으며, pH를 측정하기 위해 pH meter(Auto-analyzer 960, Orion, U.S.A.)를 사용하였다.



① Power supply ④ Capillary probe ⑦ Working electrode
 ② Shunt resistor ⑤ Thermometer ⑧ Counter electrode
 ③ X-Y recorder ⑥ Spin bar ⑨ Magnetic stirrer

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus

2.3 실험방법

반응시간에 따른 염료용액의 농도 측정을 위하여 먼저, 다수개의 표준농도 용액을 제조하여 spectrophotometer로 전 파장영역에서 scanning 하여 가장 큰 흡광도를 나타내는 480nm에서 검광선을 작성하였다. 본 연구에서 측정된 농도-흡광도간의 검광선은 Fig. 3과 같다.

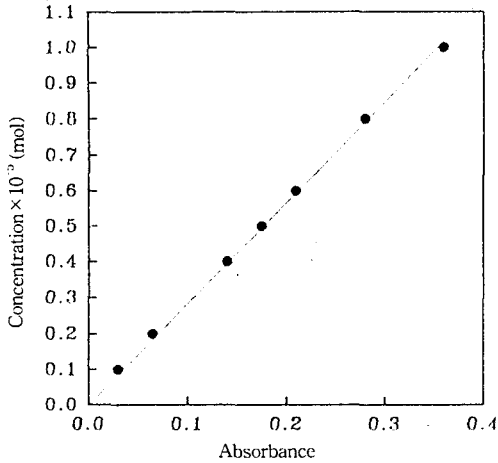


Fig. 3 Calibration curve of UV spectrum(480nm) for the determination of azo concentration

농도와 pH등이 적절하게 조정된 아조염료용액 1.0l를 반응기에 넣고 균일농도가 되도록 충분히 혼합시켰다. 반응조건이 안정된 상태에 도달하였을 때, 전원공급기를 일정 전압으로 조정하여 전기분해반응을 시작하였다. 이때 반응기에 공급되는 전압은 운전전극의 전극전위와 반응평형전위간의 차인 과전압(overpotential)이 정전위 상태로 유지되도록 설정하였다. 반응을 진행하면서 일정한 시간 간격으로 아조염료폐수를 5ml씩 sampling하여 spectrophotometer로 농도를 측정하였으며, pH meter의 composite probe를 반응용액에 담그어 용액의 온도변화와 pH 변화를 연속적으로 측정하였다.

이와 같은 방법으로 실험을 진행하면서 용액의 초기 pH를 4.0, 7.0, 10.0으로, 반응온도를 15°C, 25°C, 35°C로, 용액의 교반속도를 200, 500, 1000rpm으로, 운전전압을 DC 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30V로 각각 변화시키면서 반응시간의 경과에 따른 색도처리효율과 pH의 변화를 조사하였다. 또한 농도를 측정된 후의 시료용액의 COD를 크롬법¹⁴⁾으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 운전전압 측정

일반적으로 전기분해반응을 실시할 때, 대부

분의 경우에서 한계전류에 대응하는 조전압을 주로 운전전압(정전위 조압)의 최소값으로 이용한다. 아조염료의 한계전류에 대응하는 운전전압을 구하기 위해 Fig. 4와 같은 과전압-전류 분극곡선인 voltammograph를 측정하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 한계전류값에 대응하는 overpotential인 1.0V에서 정전위 조압을 수행함으로써 아조염료폐수의 최대 물질전달속도의 유지가 가능해진다. 이 운전전압은 전기에너지의 손실이 가장 작은 조건이며 실공정에서는 최소한의 유지전압에 해당된다.

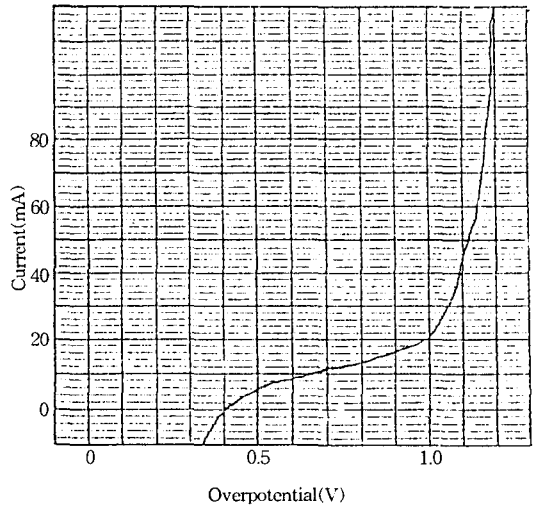


Fig. 4 Voltammograph of the overpotential-current for the azo dye

3.2 염료농도-시간 변화

장방형 회분식 전극반응기내에서 아조염료용액을 전기화학적으로 산화 분해하면서 각종 실험인자들 즉, pH, 교반속도 및 온도등이 색도처리효율에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

3.2.1 pH의 영향

염료용액의 초기 pH가 반응속도(색도처리)에 미치는 영향을 조사하기 위해 15°C에서 교반속도를 600rpm으로 고정시키고 초기 pH를 산성에서부터 알칼리성까지 즉 4.0, 7.0, 10.0으로 변화시키면서 전기분해반응을 실시한 결과, Fig. 5와 같은 결과를 얻었다. Fig. 5의 농도변화곡선은

본 연구의 모든 실험조건에서와 마찬가지로 지수함수로 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 5에서의 농도를 처리효율로 환산하면 최종적인 색도처리효율은 약 70~80% 정도로 나타났다. 또한 초기 pH가 산성에서 알칼리성으로 변화하더라도 전반적인 색도처리는 거의 변함이 없으며, 다만 산성에서 보다 알칼리성에서 미소하게 색도처리효율이 좋은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 염료용액을 전기화학적 방법으로 산화 분해시키면 산성 용액이나 알칼리성 용액 모두에서 처리가 가능함을 알 수 있었다.

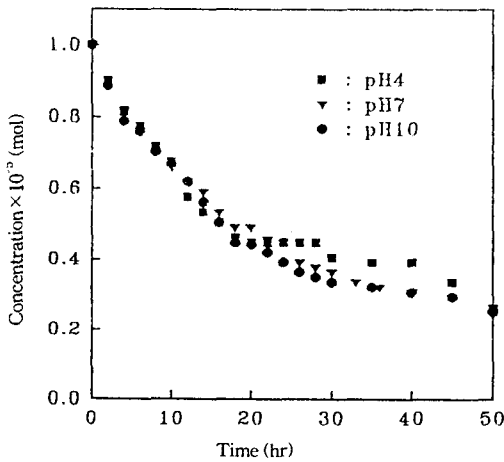


Fig. 5 Effect of pH on the concentration change of the azo dye with time

3.2.2 온도의 영향

색도처리효율에 대한 pH의 영향에서 알칼리성 용액에서 다소 색도처리효율이 우수하였으므로, pH를 10.0으로 유지하고 교반속도를 600rpm으로 고정시킨 후 반응온도에 따른 농도변화를 조사하였다. 일반적인 화학반응에서 반응온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하는 바와 같이, 본 실험에서의 전기분해반응도 Fig. 6에 나타난 바와 같이 용액의 온도가 15°C, 25°C, 35°C로 증가함에 따라 분해속도가 증가함을 알 수 있었다. 그러므로 섬유공장에서 배출되는 고온(55~90°C)의 염료폐수를 냉각하지 않은 공정중에서 전해처리하는 것이 보다 높은 효율을 얻을 수 있다고 판명되었다.

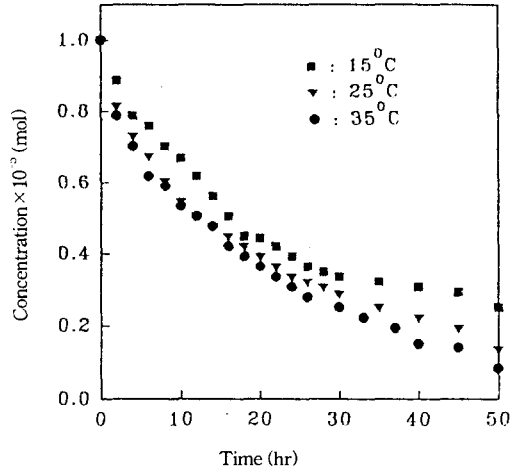


Fig. 6 Effect of solution temperature on the concentration change of the azo dye with time

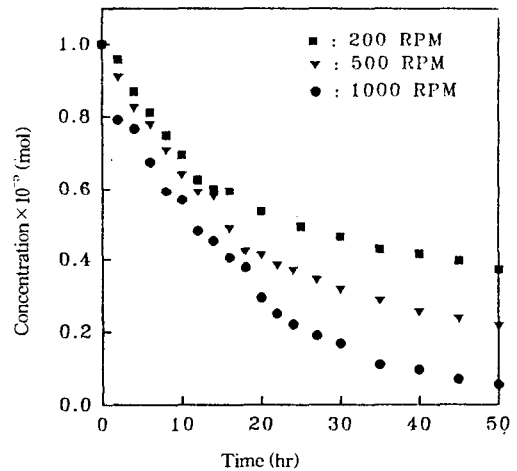


Fig. 7 Effect of solution agitation on the concentration change of the azo dye with time

3.2.3 교반속도의 영향

용액의 온도를 35°C로 유지하고 pH를 10.0으로 조절하여, 교반속도의 변화에 따른 아조염료 용액의 농도변화를 검토하였다. 염료용액을 전기분해시 교반속도의 영향은 Fig. 7에 나타난 바와 같이 교반속도가 200, 500, 1000rpm으로 증가함에 따라 잔류농도가 낮게 떨어짐을 알 수 있었다. 특히 교반속도를 1000rpm으로 유지한 실험에서의 처리효율은 90%를 초과하였다. 이

러한 결과는 시험용액의 교반속도가 증가할 수록 반응기내에서 용액의 교반·혼합이 잘 이루어져 반응전극면의 확산층이 감소하기 때문으로 판단되었다. 그러므로 염료폐수를 회분식 반응기로 전해처리하고자 할 경우에는 기포가 발생되지 않는 범위내에서 교반속도를 최대한 높여주는 것이 효과적이라고 사료되었다.

3.3 pH-시간 변화

장방형 회분식 전극반응기를 통하여 전기화학적으로 아조염료용액을 산화 분해하면서 나타난 용액의 pH 변화를 반응시간에 따라 측정된 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 반응시간이 경과함에 따라 pH 4.0의 산성용액과 pH 10.0의 알칼리성 용액 모두가 pH 7의 중성으로 변해감을 알 수 있었다. 용액중의 H^+ 과 OH^- 의 이온들이 양전극에 이동되므로 반응시간이 경과함에 따라 용액의 pH가 중성으로 되는 것으로 사료되었다. 따라서 전기화학적 방법으로 염료폐수를 처리할 경우에는 산성이나 알칼리성의 pH를 중성으로 조정하기 위한 중화약품 첨가 공정이 필요하지 않는 것으로 사료되었다.

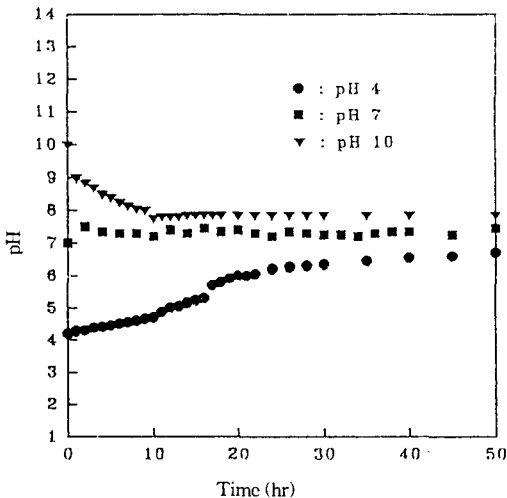


Fig. 8 Variation of solution pH during electro-oxidation of the azo dye

3.4 COD-시간 변화

25°C, pH 10, 500rpm의 조건에서 전해 반응시간의 경과에 따른 용액의 COD 변화를 크롬법으로 측정하여 이의 영향을 조사하였다. 실험 결과를 나타내고 있는 Fig. 9에서 알 수 있듯이, 염료폐수를 전해처리하면 반응 초기에는 COD가 다소 증가하지만 시간이 경과함에 따라 COD는 52~81%까지 서서히 감소함을 알 수 있었다. 반응 초기에 COD가 증가하는 현상은 염료물질이 몇개의 유기물로 분해하기 때문으로 판단되며, 반응 후반에 COD가 감소하는 현상은 분해된 유기물이 전기적으로 산화되기 때문으로 판단되었다. 4단 회분반응기에서 전기화학적 방법으로 COD를 산화처리한 Lin과 Peng¹¹⁾은 42~75%의 COD처리가 가능하였다고 발표하였다. 이들의 처리효율은 본 연구의 결과와 비교하면 매우 유사한 값을 나타내고 있다. 또한 11종의 유기물을 혼합한 용액을 전해처리한 Murphy등¹²⁾에 의하면 TOC는 전해시간이 경과함에 따라 지수함수로 감소하며 50~100ppm의 TOC가 500ppb까지 처리되었다고 발표하였다. 따라서 염료폐수를 전해처리하면 COD가 부가적으로 처리됨을 확인하였다.

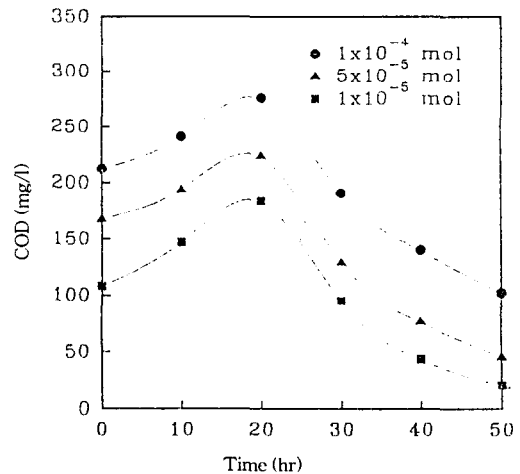


Fig. 9 Variation of COD during electro-oxidation of the azo dye

3.5 반응속도-운전전압 변화

이상의 결과에서 전기화학적으로 염료폐수를

처리하는 방법은 매우 효과적이라고 판명되었다. 처리시간의 단축과 최적 운전전압을 구하기 위해, 25°C, pH 10, 500rpm의 조건에서 운전압을 상승시키면서 반응 초기 5분, 10분, 20분간의 농도변화를 측정하고 이들 속도자료를 미분법으로 해석하였다. Fig. 10에 도시한 바와 같이 전극 단위면적당 단위시간당의 염료물질의 분해량은 운전전압의 증가에 따라 지수함수로 증가하였으며, 최적 운전전압은 속도 증가율이 둔화되는 20V 부근이었다. 전극반응 속도이론¹⁵⁾에서 물 플럭스와 반응속도는 전극전위에 대해 지수적으로 변하므로 본 실험결과는 이론적으로 설명가능하였다. 이와 같은 결과에 따라 이론 운전압보다 높은 전압을 공급해 주면 얼마간의 전기적인 손실이 예상되나 염료폐수 처리시간을 크게 단축할 수 있을 것으로 예상되었다. 또한 다량의 유기물이 용해된 염료폐수의 높은 COD도 짧은 시간내에 감소시킬 수 있을 것으로 예상되었다.

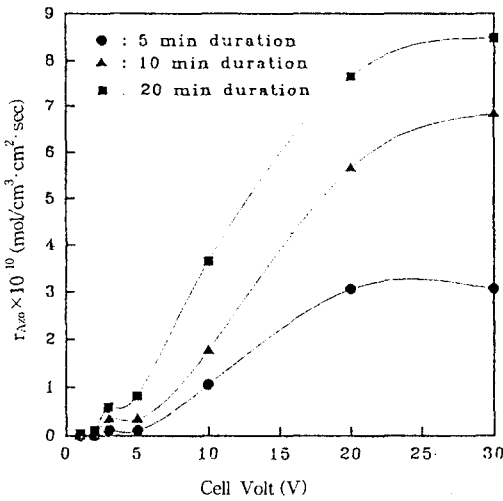


Fig. 10 Profiles of anodic reaction rate varied with the cell voltage

4. 결 론

장방형 회분식 전극반응기내에서 아조염료폐수를 전기화학적인 산화 방법으로 분해시켜 탈색시키면서, 색도처리에 대한 반응용액의 초기

pH, 온도, 교반속도, 운전압 등과 같은 운전변수의 영향을 검토하고, 반응시간 경과에 따른 pH 및 COD의 변화 거동을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 반응조건 pH 10, 온도 25°C, 교반속도 500 rpm, overpotential 1.0V에서 50시간동안 반응한 결과 색도는 약 63~94% 정도 처리되었고 반응속도는 반응용액의 초기 pH에는 크게 영향을 받지 않으며, 산성 또는 알칼리성 용액의 pH는 반응시간이 경과함에 따라 중성으로 변화하였다.
- 2) 반응용액의 온도가 높을수록 색도는 급격히 감소하였으므로, 고온에서 발생하는 아조염료폐수를 공정중에서 전해처리하는 것이 효과적인 것으로 판단되었다.
- 3) 염료용액의 교반속도를 증가함에 따라 색도 처리는 상당히 빨라짐을 알 수 있었으며, 이 결과에 따라 염료폐수를 난류흐름에서 처리할 때 그 성능이 더욱 향상될 것으로 예상되었다.
- 4) 염료폐수의 COD는 반응초기에는 다소 증가하였으나, 반응시간이 경과함에 따라 초기 COD이하(52~81% 처리)로 감소하였다. 이러한 현상으로부터 염료 단일분자는 다수의 유기물로 분해되고 생성된 유기물이 다시 산화되는 것으로 판단되었다.
- 5) 운전전압을 상승함에 따라 처리 소요시간이 크게 단축되었으며 최적 운전전압은 20V정도로 나타났다.

본 연구는 1997년도 동명전문대학 학술연구비에 의하여 수행된 것입니다.

참 고 문 헌

- 1) Degremont : Water Treatment Handbook, 5th Ed., John Wiley & Sons, N.Y. 1979.
- 2) N.L. Nemerow : Industrial and Hazardous Waste Treatment, Van Nostrand Reinhold, N.Y. 1991.
- 3) R. Ohura, A. Katayama, T. Takagishi : Degradation of Sulfonated Azo Dyes with

- Sodium Percarbonate, Textile Reseach Journal, Vol. 62, No. 9, p. 552, 1992.
- 4) W.G. Kuo : Decolorizing Dye Waste-Water with Fenton Reagent, Wat. Res., Vol. 26, No. 7, p. 881, 1992.
 - 5) J.T. Spadaro, M.H. Gold and V. Rengana-
than : Degradation of Azo Dyes by the
Lignin-degradaing Fungus Phanerochaete-
Chrisosporium, Appl. Environ. Microbiol.,
Vol. 58, No. 8, p. 2397, 1992.
 - 6) M.W. Tabor : Biodegradation of Azo Dyes
and Aromatic Amines, Abstracts of Pa-
pers of the American Chemical Society,
Vol. 204, p. 132, August, 1992.
 - 7) C.N. Sawyer and P.L. McCarty : Chemistry
for Environmental Engineering, 3rd Ed.,
McGraw-Hill, London, 1978.
 - 8) S.H. Lin and C.F. Peng : Treatment of
Textile Waste Effluents by Ozonation and
Chemical Coagulation, Wat. Res., Vol. 27,
No. 12, p. 1743, 1993.
 - 9) M. Hosono, H. Arai, M. Aizawa, I. Yama-
moto, K. Shimizu and M. Sugiyama : De-
coloration and degradation of Azo-Dye in
Aqueous-Solution Supersaturated with Ox-
ygen by Irradiation of High-Energy Elec-
tron-Beams, Appl. Radiat. Isot., Vol. 44,
No. 9, p. 1199, 1993.
 - 10) R.J. Davis, J.L. Geiner, G. O'Neal and I.
W. Wu : Photocatalytic Decolorization of
Waste-Water Dyes, Water Environment
Research, Vol. 66, No. 1, p. 50, 1994.
 - 11) J.G. Dillon : Electrochemical Degradation
of Pellethane 2363-80A and 2363-55D, Po-
lymer Degradation and Stability, Vol. 37,
No. 3, p. 183, 1991.
 - 12) O.J. Murphy, G.D. Hitchens, L. Kaba and
C.E. Verostko : Direct Electrochemical Oxi-
dation of Organics for Waste-Water Tre-
atment, Wat. Res., Vol. 26, No. 4, p. 443,
1992.
 - 13) G.S. Zenin, Y.V. Vodolazhskii, L.I. Mar-
kitanova, V.N. Filatova, E.B. Balakireva :
Electrochemical Degradation of Organic
Pollutants in Wastewaters with Variable
Mineral-Content J. of Applied Chemistry
of the USSR, Vol. 64, No. 4, p. 831, 1991.
 - 14) A.E. Greenberg : Standard Method for the
Examination of Water and Wastewater, 18
th Ed., N.Y. 1992.
 - 15) M.I. Ismail : Electrochemical Reactors-their
science and technology, Elsevier, N.Y. 1989.