

불용성 촉매전극을 이용한 염색폐수의 전기화학적 처리

엄명현¹, 하범용², 강학철³

¹ 우) 330-717 충청남도 천안시 부대동 275, (국립)천안공업대학 신소재응용화학학과

² 우) 140-714 서울시 용산구 한남동 산8번지, 단국대학교 화학공학과

³ 우) 429-792 경기도 시흥시 정왕동 2121-3, 경기공업대학 청정생산시스템학과

(접수일자 : 2003. 9. 16 / 채택일자 : 2003. 10. 12)

Electrochemical Treatment of Dyeing Wastewater using Insoluble Catalyst Electrode

Myeong-Heon Um¹, Bum-Yong Ha², Hak-Chul Kang³

¹ Dept. of Advanced Materials Chemical Technology, Cheonan National Technical College
(275 Budaе-Dong, Cheonan-City, Chungchong Nam-Do, Korea)

² Dept. of Chemical Engineering, Dankook University(san 8 Hannam-Dong, Yongsan-Gu, Seoul, Korea)

³ Dept. of Cleaner Production Technology System, Kyounggi Institute of Technology
2121-3(Jungwang-Dong, Shiheung-City, Kyounggi-Do, Korea)

요 약

본 연구는 불용성 산화물계 촉매전극을 제조하고 이를 이용하여 난분해성 유기물질을 포함하고 있는 염색폐수를 대상으로 전해처리 실험을 수행하였으며, 이때 전해시스템에 사용된 가용성 전극(Fe, Al)과 불용성 전극[SUS, R.C.E(Replaced Catalyst Electrode); 금속산화물 전극]에 대한 환경오염물질의 처리 효율성과 각 전극에 대한 유용성 여부를 비교 고찰하였고, 또한 전해 처리 효율성을 극대화하기 위한 전해처리 조건들에 관해 조사하였다. 이 결과 오·폐수 처리를 위한 전기분해 공정의 실용화에 있어서 가장 큰 문제점 중의 하나인 전극 안정성은 불용성 산화물계 촉매전극을 제조 사용함으로써 해결될 수 있었으며 이에 따른 실험결과는 다음과 같다.

1. 불용성 전극인 R.C.E 제조시 $RuO_2-SnO_2-IrO_2-TiO_2$ 의 4성분계 혼합물의 몰 비가 70/20/5/5이 될 때 내구성이 가장 양호함을 확인 할 수 있었다.
2. 불용성 전극인 R.C.E를 이용한 염색폐수 처리 시 전극간 거리 5 mm, 전해시간 60분, 인가전압 10 V, 처리 용량 0.5ℓ의 실험 조건에서 90% 이상의 양호한 CODMn 처리효율을 얻을 수 있었으며 또한 T-N 제거에도 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

주제어: 불용성촉매 전극, 전해질 처리, 염색 폐수

ABSTRACT : In this study, Insoluble catalyst electrode for oxide systems were manufactured, by using of them, carried out experiments on electrolytic treatment of dyeing wastewater containing persistent organic compounds, and then made a comparative study of the efficiency of treatment for environmental pollutants and whether each of them is valuable of not as an electrode for soluble electrode(Fe, Al) and insoluble electrode(SUS, R.C.E; Replaced Catalyst Electrode) which were used in the electrolytic system.

Besides, it was investigated the conditions for electrolytic treatment to find the maximum efficiency of electrolytic treatment. As the result of this study, by using of insoluble catalyst electrode for oxide can solved the stability of electrode that is one of the greatest problems in order to put to practical use of electrolysis process in the treatment of the sewage and wastewater and the result runs as follows;

1. The durability of insoluble catalyst electrode(R.C.E) can be verified the most favorable when the molar ratio of mixture $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2$ (4 compounds system) is 70/20/5/5.
2. The efficiency of treatment was obtained a more than 90% goodness for CODMn and also a good results for T-N removal in the experimental conditions of the distance of electrode 5 mm, time of electrolysis 60 minutes, permissible voltage 10V, processing capacity 0.5 ℓ .

Keywords : Insoluble catalyst electrode(R.C.E), Electrolytic treatment, Dyeing wastewater

1. 서 론

오·폐수의 화학적 처리는 일반적으로 약품첨가에 의한 응집·침전과 산화·환원 등이 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 근래 들어 산업발달에 따라 발생폐수의 성상이 다양해지고 그 처리의 난이도 역시 커짐에 따라 전해처리, 오존처리, 광촉매 산화, 초음파 처리 등의 특별한 물리, 화학적 처리방법에 대한 연구[1-4] 및 실용화가 진행되고 있으며 앞으로 더욱 확대될 전망이다. 한편, 이러한 물리, 화학적 처리방법 중 전해처리법은 이미 1930년대부터 미국에서 고농도 유기성 폐수를 처리하는데 적용해 왔으나 처리 메커니즘의 완전한 해석과 처리효율에 대한 불확실성으로 그리 널리 적용되지는 못하였다. 하지만 최근에 와서는 고농도 난분해성 유기물 폐수의 발생이 빈번해지고 또 전기화학분야의 기술이 발달함에 따라 전해처리법에 대한 관심이 다시 집중되기 시작했다. 특히 이러한 전기분해는 오·폐수에 양극과 음극의 전극을 통해 전기적 에너지를 가할 때 발생하는 여러 가지 전기화학적 반응을 이용하여 오염물질을 정화하는 방법으로서 강산이나 강알칼리에 강한 높은 내구성과 낮은 과전압의 전극 개발이 오·폐수 처리 등의 관련 산업에 적용하기 위한 핵심기술이다 [5]. 그 동안 이 분야에서 사용되고 있는 전극 물질은 가용성 전극과 불용성 전극으로 크게 분류할 수 있으며, 전극에 따른 메커니즘은 전극의 종류에 따라 상이하게 된다. 일반적으로 전기분해에 사용된 기존의 전극은 가용성 전극(Al, Fe 등)을 이용한 것으로 이는 전극과 용액의 계면(interface)에서 일어나는 1

차 반응인 산화와 환원 반응, 분해 및 석출 반응 그리고 전극반응으로 생성된 금속 이온들과 오염물질이 반응하는 2차 반응인 부상, 응집이나 흡착, 침전 등이 일어나는 물리적인 반응 등이다. 이러한 가용성 전극은 금속 전극의 Fe^{3+} 나 Al^{3+} 등이 용해되어 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 나 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 형태의 핵이 형성되고 이들이 응집제로 작용하여 폐수 중의 콜로이드성 유기물을 흡착하여 처리하므로 반응초기에는 처리효율이 비교적 양호한 편이나 장시간 사용함에 따라 금속전극의 부식과 전극표면의 스케일 때문에 전극의 처리 효율이 급속히 감소되고 전극을 주기적으로 교체해 주어야 하는 문제점이 발생하며 이로 인해 상당량의 전극 교체 비용이 소요되므로 경제적 측면에서 바람직하지 못하다[1]. 그러나 70년대 후반 이후 개발된 불용성 산화물 촉매전극(catalytic oxide anode 또는 dimensionally stable anode)은 산소 및 염소 발생에 대한 과전압이 낮으므로 chloro-alkali 산업에 국한되어 사용되었다[6,7]. 최근 들어 전극 표면에서 물의 분해로 생성된 강한 산화력의 $\text{OH}\cdot$ (라디칼)을 이용하여 독성 유기물 자체를 산화하며, 유기물 자체를 기본적으로 이산화탄소로 변화시켜서 폐수처리에 사용하기 위한 연구가 이루어지고 있다[8-12].

그러나 전극의 표면 자체가 산화물계 세라믹스이므로 일반 금속 전극에 비해 매우 오랫동안 안정성을 유지할 수 있는 등 전극으로서 특성이 뛰어나 난분해성 유기물 분해처리에 매우 효과적인 것으로 알려져 있으나 폐수처리에 있어 낮은 에너지 밀도로 인한 경제성 측면에서 현장에 적용하는 어려움이 있어 보다 높은 에너지 밀도를 갖는 불용성 산화물계

촉매전극의 개발이 필요하다.

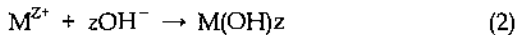
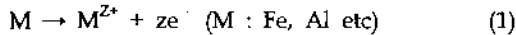
따라서 본 연구에서는 이러한 특성을 지니고 있는 불용성 산화물계 촉매전극을 제조하고 이를 이용하여 난분해성 유기물질과 색도물질을 함유하고 있는 염색폐수를 대상으로 전기 화학적 방법을 통한 그 처리 효율성과 아울러 전해 시스템의 상용화를 위한 기초 자료를 조사하고자 한다.

2. 이론적 고찰

다양한 유·무기물질을 포함하고 있는 난분해성 폐수의 하나인 염색폐수의 전해 산화 처리는 전극과 수용액상의 접촉반응에 의하여 이루어진다. 따라서 본 이론적 고찰에서는 먼저 불용성 산화물전극과 수용액상에서의 전해산화 반응 시 일어날 수 있는 반응 메커니즘과 수소이온의 농도(pH)와 단극전위(E)와의 상관관계를 검토하고자 한다.

2-1. 전기분해 반응 메커니즘

가용성 전극을 사용하여 폐수를 전기분해하면 다음의 (1), (2) 반응식과 같이 전극 표면의 금속이 수용액에서 금속이온으로 존재하고 이 금속이온은 물의 전기분해에 의해 생성된 OH⁻와 결합하여 알칼리성 상태의 수산화물로 핵이 형성되면서 용액 중의 콜로이드성 입자와 오염물질을 흡착하는 동시에 H₂, CO₂, Cl₂ 등의 기체와 더불어 상승하게 된다



그러나 전극 표면에서 금속이온의 용해로 전극관의 부식이 급속적으로 발생되고 부식된 전극 표면에서 산화가 일어나므로 전극의 전도성이 급격히 저하되는 원인이 된다. 따라서 반복 사용에 따른 급격한 효율 저하로 전극관을 일정한 시기마다 주기적으로 교체해 주어야 하는 문제점이 발생된다.

이러한 가용성 전극과 달리 불용성 산화물계 촉매전극을 폐수처리에 사용할 경우 근본적으로 다른 메커니즘을 갖고 있다. 즉 전극 표면에서 물의 전기분해에 의해 생성된 강한 산화력의 OH·(라디칼)이 오·

폐수 중의 난분해성 유기물들을 분해시키고 OH⁻ 이온과 함께 폐수 중의 중금속 이온들과 M(OH)₂를 형성하여 제거하므로 높은 처리 효율을 기대할 수 있다 [13,14]. 또한, 전기분해는 전극에서 반응이 일어나기 때문에 분해효율을 높이기 위해서 사용하는 전극의 표면 활성화 및 형상, 재질이 가장 중요한 변수이다.

2-2. 전위-pH 도표

오·폐수처리 전기분해 방법은 폐수용액 중에서 일어나는 전극반응이므로 수소이온의 농도(pH)와 단극전위(E)와의 상관관계를 검토함으로써 전극표면과 폐수용액 계면, 즉 금속-수용액 계에서 일어나게 되는 균일계 및 불균일계 전극반응에 대한 평형상태 및 전극표면의 활성화를 위한 조건 등을 예견할 수 있다. Fig. 1은 본 실험에서 불용성인 혼합산화물 전극을 제조하기 위하여 사용한 각 성분들에 대한 전위-pH 도표(potential pH diagram)[15]를 나타낸 것이다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 RuO₂는 pH=1.5일 때 단극전위 1.25V 이상의 영역에서 RuO₄로 부식이 일어날 수 있으며 IrO₂의 경우는 1.7V이상에서 IrO₄⁻²로 부식이

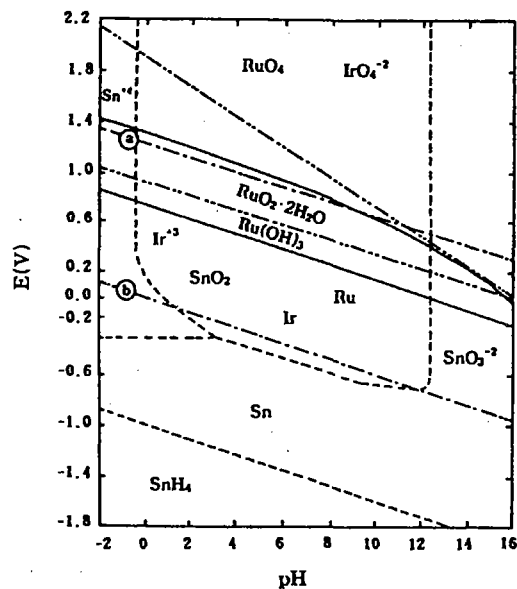


Fig. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the Ru(-)-Ir(-)-Sn(-)-H₂O system at 25°C.

일어날 수 있음을 알 수 있다. 따라서 Ru-Ir 계의 산화물 전극은 RuO₂에 IrO₂를 첨가함으로써 강한 산성 용액에서의 안정성이 증가될 수 있음을 알 수 있다. 또한 SnO₂의 경우 pH 0-12범위의 광범위한 영역에서 SnO₂의 안정한 부동태 영역을 나타내므로 본 실험에서 검토할 Ru-Ir-Sn-Ti의 4성분계 혼합산화물 불용성 촉매전극은 2성분계인 Ru-Ir계 전극에 비해 더욱 안정성이 증가될 것으로 사료된다.

3. 실험

3-1. 시 료

본 실험에서 혼합산화물 불용성 촉매전극 제조에 사용된 전극물질인 시약은 98.8%의 RuCl₃·H₂O 및 74-80% SnCl₄·xH₂O, 98% IrCl₄와 99% TiCl₄ 시판용의 특급시약을 사용하였으며, 금속산화물 전극 제조를 위한 소지금속으로는 내식성이 강한 순도 99%의 금속 티타늄 판(두께: 1 mm)을 사용하였다. 또한 용액을 만들거나 소지금속의 세척을 위한 물은 이온교환수지(Mill-Q plus)를 거친 초순수를 사용하였다.

3-2. 산화물 전극 제조

금속산화물 전극(R.C.E)은 티타늄을 소지금속으로 하여 전극물질로 각종 금속산화물(SnO₂, RuO₂, IrO₂ 및 TiO₂ 등)들을 혼합한 후 이들 다성분계 혼합물을 일정비로 혼합하여 표면 코팅하였으며, 이들에 대한 R.C.E의 제조공정은 다음 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에 나타낸 것처럼 먼저 소지 금속인 티타늄판의 표면에 있는 유기물을 제거하고 금속 티타늄과 혼합물 간의 접촉력을 향상시키기 위하여 기계적 연마를 실시한 후 순수를 이용하여 초음파 세척, 60% 황산용액을 이용하여 etching 하였다. 한편, 전처리 과정을 거친 소지금속 티타늄판에 금속산화물인 혼합물의 시약들을 알콜류에 용해시키고 피복 용액으로 사용하여 소지금속 표면에 양호한 활성층이 얻어질 때까지 350℃ 온도 범위에서 10분간 열처리 과정을 반복한 후 공기 분위기 하에서 500℃~700℃, 1시간동안 최종 열처리하였다.

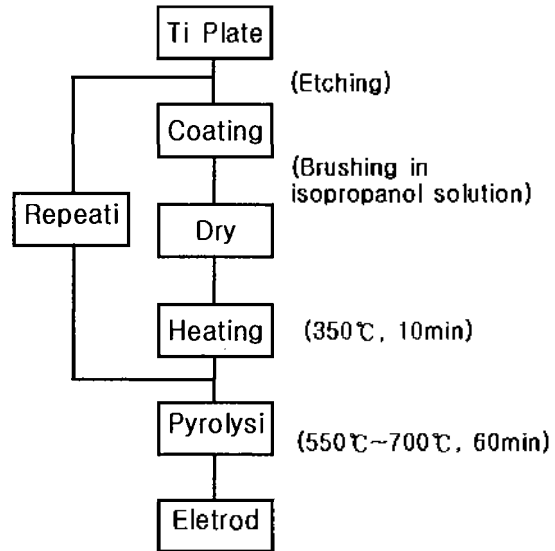


Fig. 2. Procedures and pyrolysis condition for preparation of mixed oxide electrode by thermal decomposition.

3-3. 전해 실험장치

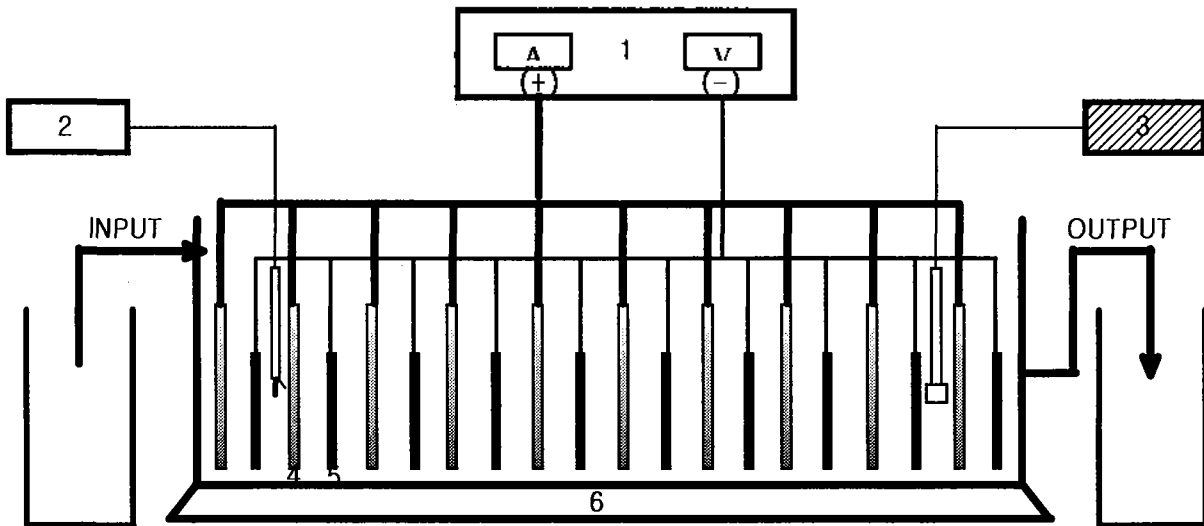
본 실험을 위해 자체 제작한 실험장치의 개략도는 Fig. 3에 나타낸 바와 같다. 이때 전기분해 반응조의 처리용량은 0.5ℓ, 전극 간격 5 mm로 설계하였으며 전극간 간격도 조절이 용이하도록 하였다. 또한 전해반응에 의해 발생하는 반응열을 고려하여 아크릴 재질의 사용이 적절치 못하므로 PC의 재질로 전해조를 제작하였으며, 반응조에는 최대 20개의 전극판이 설치되도록 하였으며 하단부는 경사면을 주어 처리수의 유출이 용이하도록 하였다.

3-4. 대상폐수의 분석

본 실험에 사용된 염색폐수는 충남 C시 소재 N사 및 충북 J시 소재 C사에서 채취하여 사용하였으며, 이에 대한 분석 결과는 다음 Table 1과 같다.

Table 1. The characteristics of dyeing wastewater

items sample	COD _{Mn} (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)	SS (mg/L)	pH	Turbidity (NTU)
A	980	70.5	6.24	86	12.82	9.1
B	750	56.7	4.43	64	12.38	7.8



- | | |
|---------------------|----------------------|
| 1. D.C Power Supply | 4. Anode |
| 2. Thermometer | 5. Cathode |
| 3. pH meter | 6. Electrolysis Cell |

Fig. 3. Schematic diagram for electrolytic treatment of dyeing wastewater.

Table 1에 나타난 것처럼 염색폐수는 주생산품의 종류에 따라 BOD 및 CODMn 값이 상이하며 COD, pH 및 탁도 등은 매우 높게 나타났다. 또한 폐수의 온도는 주생산품의 종류 및 계절에 따라 약 30-45℃ 범위인 것으로 나타났다. 한편 폐수의 성상변화를 최소화하기 위해 10℃이내의 온도에서 보관 하였으며 보관일은 10일 이내로 하였다. 수질분석 방법은 Standard Methods[16]에 준하여 측정하였으며 탁도 및 pH는 탁도계(모델명: Turb 550, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten사), pH meter(모델명 : HI 8418, Hanna Instrument사)를 이용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

전해시스템에 사용된 전극은 가용성 전극(Fe, Al)과 불용성 산화물 전극(SUS, R.C.E)으로 이들 각 전극들을 이용하여 폐수성상이 다른 염색폐수(충남 C시 소재 N사 및 충북 J시 소재 C사)를 대상으로 하여 전해 반응 시 처리 효율성에 대해 각 전극에 대한 유용성 여부를 비교 고찰하고, 또한 전해 처리 효율성을 극대화하기 위한 전해처리 조건들에 관해

조사하였다.

4-1. 전극의 제조 조건 및 전기화학적 특성

R.C.E를 제조하기 위해 먼저 전극 물질로 가능한 SnO₂, Ta₂O₅, RuO₂, PbO₂, IrO₂, TiO₂, CO₃O₄ 및 ZrO₂ 등의 촉매활성을 예비실험을 통하여 검토한 후 이들 중 활성이 양호한 전극물질(RuO₂, SnO₂, IrO₂ 및 TiO₂ : mixed material: 이하 M. M)을 선별 혼합한 4성분계 혼합 산화물들을 소지금속인 티타늄 판에 균일하게 코팅하였으며 또한 코팅된 혼합산화물이 좋은 활성을 나타내야 하므로 이들 다성분계 혼합 산화물의 코팅에 대한 혼합비의 영향을 조사하였다. 이러한 혼합산화물의 혼합비를 결정하기 위해서 이들 성분들의 양을 조절하면서 첨가하여 앞서 언급한 전극 제조 방법에 따라 전극을 제조하고 전극의 안정성을 산성용액에서 확인하기 위하여 1M 황산(H₂SO₄) 수용액 내에서 양극에서 발생하는 산소발생 과전압을 전위차계로 측정하였다. Table 2는 전위차계로 측정하여 얻어진 Tafel plot에서 계산한 전기화학적 parameter와 교환 전류밀도를 나타낸 것이다.

Table 2에 나타난 것처럼 RuO₂ 만을 티타늄 표면에 코팅할 경우 교환전류밀도가 0.168 mA/cm²로 크게 나타났으나 RuO₂/Ti 전극의 경우 RuO₂가 1.25V 이상의 영역에서 부식이 일어나고 강산 및 강알칼리 용액에서 전기분해할 경우 코팅면의 일부가 국부적으로 손상됨에 따라 부분적인 전류밀도, 구배가 형성되어 활성이 크게 저하된다는 점이 전극의 안정성에 있어 문제가 되므로 실용화를 기대하기는 어렵다. 그러므로 RuO₂에 혼합산화물의 안정성을 증가시키기 위하여 SnO₂을 첨가한 이성분계 혼합산화물 전극에 대한 연구를 진행하였다. 그러나 이 경우에는 교환전류밀도가 0.009 mA/cm²로 작게 나타났으므로 RuO₂ 만을 코팅한 경우 보다 표면 활성이 저하되었다.

따라서 보다 안정하고 활성을 증가시킨 전극을 제조하기 위해서 RuO₂-혼합물계에서 RuO₂를 줄이면서 혼합물의 일정량을 치환하였으며, 이 결과 RuO₂-혼합물에 대한 몰 비 70/20/5/5가 될 때 0.750 mA/cm²의 가장 높은 전류밀도를 나타냈다. 또한 양극 표면에서 나타나는 산소발생 과전압을 알아보기 위해 Table 2의 전기화학적 parameter들을 이용하여 Butler Volmer eq.[17]에 의해 과전압을 계산하였으며, 그 식에 의해 η 와 $\ln i$ 인 관계를 나타낸 Tafel식

은 다음 (3)과 같다.

$$\text{Tafel's equation : } \eta = a + b \ln i \quad (3)$$

$$\text{Anode : } a = -\frac{RT}{azF} \ln i_0, \quad b = \frac{RT}{azF}$$

$$\text{Cathode : } a = \frac{RT}{(1-a)zF} \ln i_0,$$

$$b = -\frac{RT}{(1-a)zF}$$

여기서 η : 산소발생 과전압(overpotential)

a : 실험전이상수(experimental transfer coefficient)

i_0 : 교환전류밀도(exchange current density)

F : 페러데이 상수(faraday constant)

이 때 전이상수는 Tafel plot의 $\ln i$ 와 η 곡선의 직선부분의 기울기로부터 구하였으며 교환전류밀도의 값인 $\ln i_0$ 는 $\eta=0$ 즉, 평형전위까지 그 직선을 외삽(extrapolation)하여 계산한 값으로 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Experimental kinetic parameters for the oxygen evolution reaction on the various electrode in 1M H₂SO₄ solution at 25°C.

Anodic material		a(V)	b(V)	α	i_0 (mA · cm ⁻²)
mol %	Metal oxide				
100	RuO ₂	0.038	0.049	0.514	0.168
70/30	RuO ₂ -SnO ₂	0.658	0.321	0.079	0.009
80/10/5/5	RuO ₂ -M.M ^{***}	0.114	0.058	0.443	0.140
70/20/5/5	RuO ₂ -M.M	0.007	0.025	1.040	0.750
60/30/5/5	RuO ₂ -M.M	0.027	0.031	0.831	0.420
50/40/5/5	RuO ₂ -M.M	0.884	0.232	0.111	0.022

* α : Experimental transfer coefficient

** i_0 : Exchange current density

*** M. M: Mixed Materials(RuO₂, : SnO₂, : IrO₂ : TiO₂)

Table 3. Overvoltage for the oxygen evolution reaction on the various electrode in 1M H₂SO₄ solution at 25°C.

Anodic material		Overvoltage(mV)		
mol %	Metal oxide	1 mA · cm ²	10 mA · cm ²	100 mA · cm ²
100	RuO ₂	38	87.9	297.9
70/30	RuO ₂ -SnO ₂	658	979	1301
80/10/5/5	RuO ₂ -M.M	34	70.6	107.2
70/20/5/5	RuO ₂ -M.M	4.1	17.9	31.7
60/30/5/5	RuO ₂ -M.M	6.9	27.7	48.5
50/40/5/5	RuO ₂ -M.M	48.1	186.9	325.7

Table 3을 보면 100 mA/cm²의 전류밀도에서 RuO₂ 전극의 과전압이 297.9mV로 비교적 낮게 나타났으나 SnO₂ 30% 첨가할 경우 1301 mV로 크게 증가된 것을 볼 수 있으며, 이러한 과전압을 낮추고 전극의 내구성을 증가시키기 위해 혼합물을 10%~40%로 변화시키면서 첨가하였다. 이 결과 RuO₂-혼합물 10%의 경우 107.2 mV로 산소발생 과전압이 다시 크게 감소하는 것을 볼 수 있으나 20%의 혼합물을 첨가한 경우는 31.7 mV로 더욱 감소된 것을 알 수 있다. 그러나 혼합물의 첨가량이 20% 이상으로 증가할 경우 과전압은 또다시 증가되는 것을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서는 산소발생 과전압이 가장 낮고 내구성이 향상된 70/20/5/5 % 몰 비의 RuO₂-혼합물을 티타늄판에 코팅한 불용성 촉매전극(R.C.E)을 제조하고 이후 염색폐수처리 전해반응에 적용하였다.

4-2. 전극별 오염물 제거효율

Fig. 4, 5, 6은 가용성 전극으로는 알루미늄(Al)과 철(Fe) 전극을 그리고 불용성 전극으로는 SUS와 제조한 R.C.E를 양극으로 놓고 Al을 상대 전극으로 하여 전극간 거리 5 mm, 전압 10V, 처리시간 40분으로 고정하고 염색폐수 시료 A, B를 대상으로 COD_{Mn}, T-N 및 T-P에 대한 제거 효율을 조사한 것이다.

Fig. 4에 나타난 것처럼 처리수의 COD_{Mn} 값은 가용성 전극(Fe, Al)과 불용성 전극(SUS, R.C.E)의 전극별로 나타나는 경향을 보면 가용성 전극을 사용할 경우 철(Fe) 양극이 염색폐수에서 COD_{Mn}의 제거

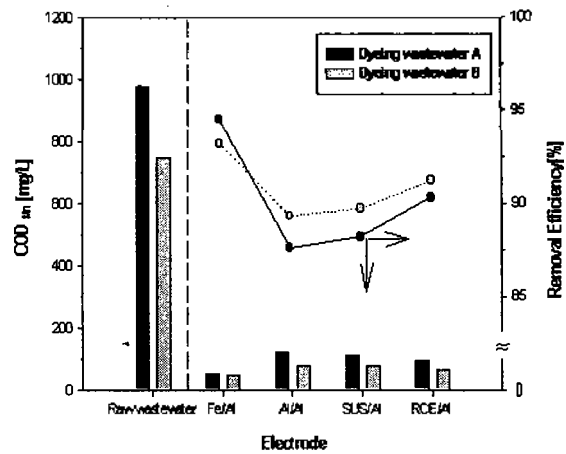


Fig. 4. Variations of COD_{Mn} for dyeing wastewater A and B on each electrode

효율이 가장 높게 나타났다. 그리고 원수 중의 T-N 제거 효율을 나타낸 Fig. 5를 보면 T-N 제거 효율이 가용성 전극 전체적으로 50% 미만으로 나타났으며, 가용성 전극보다 불용성 전극이 높은 T-N 제거 효율을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 불용성 전극의 전해 메커니즘이 가용성 전극보다 전기분해에 효율적으로 작용하는 것으로 사료되며, R.C.E를 사용한 경우는 다른 전극들보다도 T-N 제거에 보다 효율적인 것으로 판단된다. 또한 T-P의 제거 효율을 나타낸 Fig. 6을 보면 80~95%의 제거 효율을 나타냈으며 T-N의 경우와 마찬가지로 불용성 전극이 가용성 전극보다 처리 효율이 높게 나타나는 것을 볼 수 있다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 본 실험은 단지 경향성을 분석하기 위한 실험으로 충분한 시간과 전압

이 가해지지 않았으므로 다소 처리 효율이 떨어지고 있으나 충분한 전해조건이 주어지면 처리효율은 이 보다 높을 것으로 예견된다.

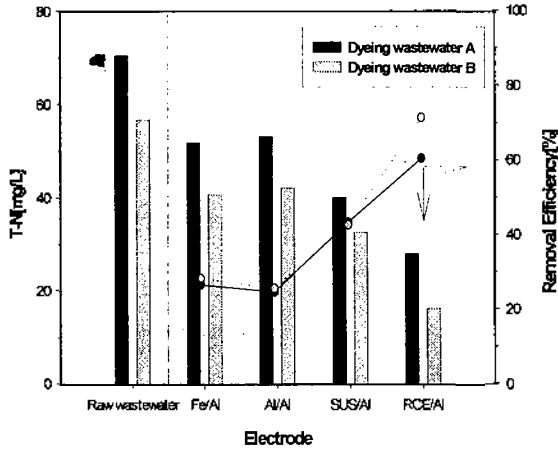


Fig. 5. Variations of T-N for dyeing wastewater A and B on each electrode

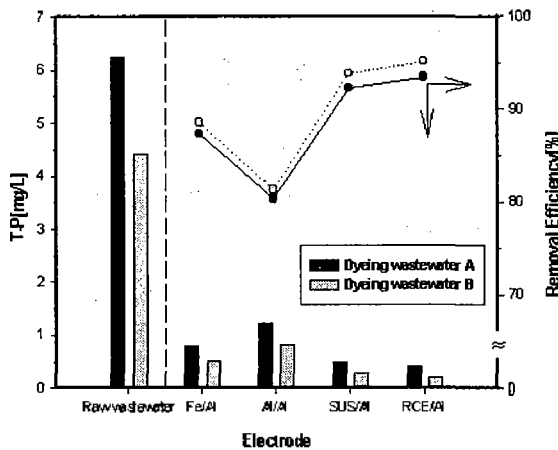


Fig. 6. Variations of T-P for dyeing wastewater A and B on each electrode

4-3. 전해시간에 따른 전류 및 온도 변화

Fig. 7과 Fig. 8은 전극의 종류에 따른 T-N, T-P 제거 효율의 차이가 뚜렷이 나타나는 염색폐수 A를 대상으로 상온에서 전기분해할 때 전해조 내의 전류 변화 및 온도 변화를 측정된 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 7에 나타난 것처럼 알루미늄(Al)을 양극으로 사용하는 경우 초기 전류는 높게 나타났으나 시

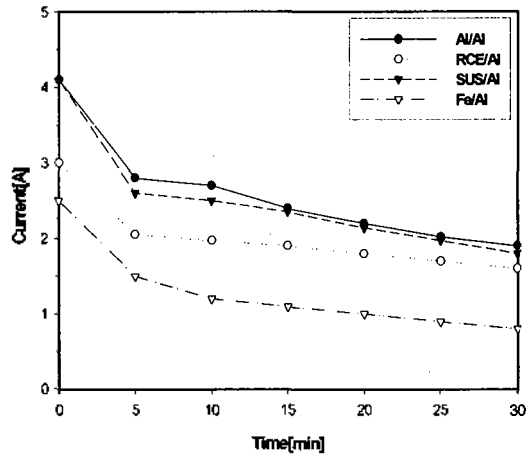
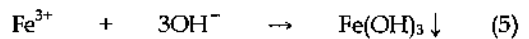
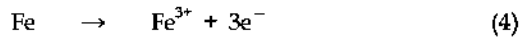


Fig. 7. Variations of current with time for treatment of dyeing wastewater A

간이 경과함에 따라 SUS와 유사한 전류 감소 경향을 나타내고 있다. 또한 Al/Al이나 SUS/Al은 높은 전류를 나타냈으나 R.CE/Al과 Fe/Al은 상대적으로 낮은 전류를 나타냈다.

이는 가용성 전극인 Fe/Al은 철(Fe)이 pH=5~7의 영역에서 1.2 V이상이면 부식이 일어나므로 철의 부식에 따른 표면 전도성이 다소 떨어지므로 낮은 전류가 나타나는 것으로 사료된다. 그러나 이러한 낮은 전류로 반응되더라도 앞서의 COD_{Mn}의 제거효율이 비교적 높게 나타나는 현상은 철(Fe) 전극표면이 철 이온으로 상당량 용출되면서 (4)식 및 (5)식과 같은 반응에 의해 형성된 Fe(OH)₃가 콜로이드상의 유기물들을 응집시키면서 액상에서의 유기물의 농도가 감소하기 때문에 상대적 분해효율이 증가된 결과로 나타나게 된다.



또한 Al/Al은 Fe/Al에 비해 비교적 높은 전류로 전해반응이 진행되는 것을 볼 수 있으며, 이는 알루미늄(Al)의 경우 철(Fe)과 전해반응 메커니즘은 비슷하지만 철에 비해 pH=5~7의 영역에서 일반적으로 알루미늄 표면에 산화알루미늄피막이 형성되어 있어서 알루미늄 이온으로 용출되기 어렵기 때문에 일정

시점까지 알루미늄 판의 저항이 증가되므로 동일한 반응이 일어나기 위해서는 저항을 줄이기 위해서 전류가 높게 유지되는 현상이 발생하게 되는 것이다. 그리고 불용성 전극인 SUS/Al과 R.C.E/Al에서는 SUS/Al의 전류가 R.C.E/Al보다 높게 나타나는 현상을 볼 수 있으며, 이는 두 전극 모두 부식이 일어나지 않지만 전해 반응이 일어나기 위해서는 SUS 전극 표면의 저항이 R.C.E보다 크므로 유기물의 분해를 일으키기 위해서는 전류가 높게 유지되어야 하므로 다소 높은 전류를 유지하는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 전해조에서 전해 반응이 진행되는 동안의 온도변화를 살펴본 결과 Fig. 8에서도 알 수 있다.

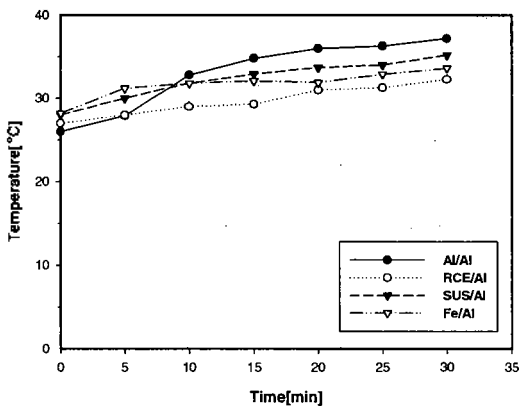


Fig. 8. Variations of temperature with time for treatment of dyeing wastewater A

Fig. 8에 나타낸 전해조 내의 온도 변화도 전류 변화와 마찬가지로 가용성 전극의 경우 Al/Al이 Fe/Al 보다 전해조의 온도상승이 크게 나타나는 것을 볼 수 있으며, 이는 전극의 저항이 증가되므로 상대적으로 전극에서 많은 양의 열을 발생시킨 결과로 볼 수 있으며, 불용성 전극인 SUS/Al도 활성화된 R.C.E/Al 보다 높은 온도를 나타내는 것은 전극 표면의 저항이 상대적으로 큰 결과로 사료된다.

4.4. 전극별 함수율 변화

Fig. 9 는 염색폐수 시료 A를 대상으로 0.5 l 용량의 전해조에서 전압 10V로 30분 동안 처리 후 슬러지의 함수율을 나타낸 것으로 슬러지를 여과한 다음 그대로 측정된 슬러지인 W1의 경우 철(Fe) 전극

으로 전해할 때 26.8g으로 SUS나 R.C.E 전극으로 전해한 16~17g에 비해 약 1.5배 많이 발생함을 알 수 있다.

또한 이들 슬러지를 건조한 건조 슬러지인 W2의 경우 W1에 비해 약 90.7%가 감소되는 것을 볼 수 있으며, 이를 다시 500°C에서 강열 감량할 경우 다시 약 65%가 감소되어 0.3~1.2g이 됨을 알 수 있다. 따라서 전해 반응에 의해 발생된 슬러지는 다량의 수분을 함유한 형태인 것을 알 수 있다.

이상의 결과를 종합해 보면 R.C.E/Al 전극을 사용한 것이 Fe/Al, Al/Al 등의 가용성 전극들이나 SUS/Al 전극 보다 COD_{Mn}, T-N 그리고 T-P 값이 상대적으로 낮게 나타났으며, 슬러지 양도 비교적 적게 발생됨을 알 수 있다.

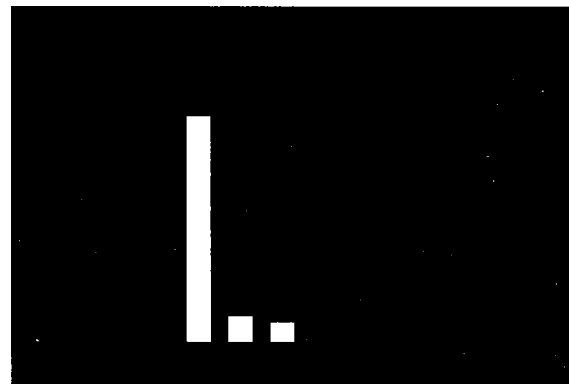


Fig. 9. Variations of sludge weight on each electrode
w1 : Sludge weight after filtration,
w2 : Sludge weight after drying,
w3 : Sludge weight after heating

4.5. 전극의 내구성

Fig. 10은 전극들의 내구성을 측정하여 전극의 안정성을 비교 검토하기 위하여 가용성 전극 중 좋은 처리 효율을 나타낸 Fe/Al과 불용성 전극인 R.C.E/Al을 장기간 반복 사용하여 그 내구성을 조사하였다.

Fig. 10을 보면 0.5 l 용량의 전해조에서 10 V로 30분 동안 반응시키는 과정을 반복한 결과, 25회 이상 반복할 경우 철(Fe) 전극과 상대 전극인 알루미늄(Al) 전극의 부식이 심하게 일어나므로 오히려 R.C.E/Al 전극보다 처리 효율이 현저히 감소되는 결

과를 나타냈다. 특히 35회 이상 반복해서 사용하게 되면 처리 효율의 저하가 빠르게 진행되며, 45회에서는 Fe/Al의 경우 50% 이하로 처리 효율이 떨어지는 결과가 나타났다.

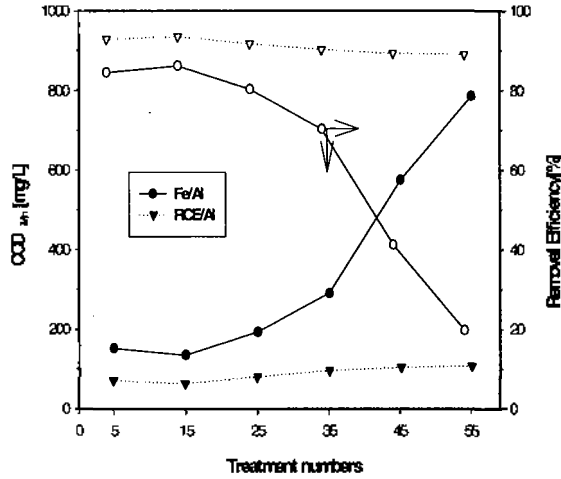


Fig. 10. Variations of CODMn according to the used R.C.E and Fe electrode

따라서 양극과 음극으로 모두 가용성 전극을 사용하는 것보다 불용성 전극을 사용하는 것이 효율적이며, 또한 기존의 전극들보다는 R.C.E가 폐수의 전해 반응에 적합한 것을 알 수 있으므로 이러한 전극의 효율을 증가시키기 위해 양극과 음극을 모두 R.C.E를 사용하여 폐수를 전기분해하여 그 결과를 조사하였다.

4-6. 불용성 전극(R.C.E)을 이용한 전해반응

Fig. 11은 앞서 연구한 결과들을 바탕으로 가용성 전극인 Fe/Al전극과 불용성 전극인 R.C.E/R.C.E 전해 system의 최적 처리 조건을 결정하기 위해서 전해조에서 전압을 10 V로 고정하고 처리시간을 10분에서 60분까지 변화시키면서 염색폐수 A를 대상으로 처리한 처리수의 CODMn와 제거 효율을 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 11에 나타나 있는 것과 같이 가용성 전극인 Fe/Al전극인 경우 처리 시간 30분 경과 후부터 처리 효율이 급격히 감소함을 나타내고 있으나 불용성 전극인 R.C.E/R.C.E의 경우에는 있어서는 처리 시간 30분 이후에도 연속적인 처리효율 증

가를 보이고 있다. 따라서 본 실험 조건에서는 90% 이상의 처리 효율을 얻기 위해서는 처리 시간을 40분 이상이 되어야 할 것으로 사료된다.

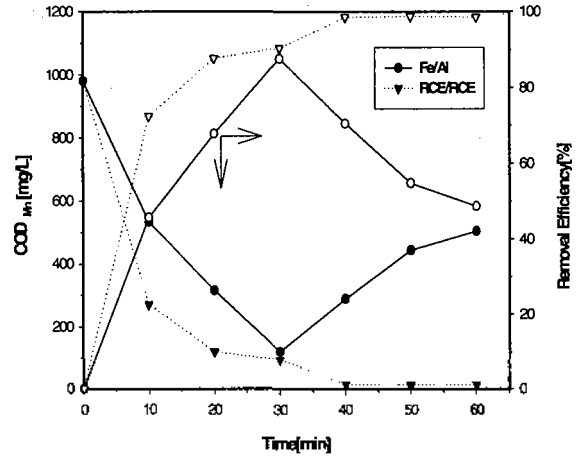


Fig. 11. Variations of CODMn with time on R.C.E/R.C.E and Fe/Al electrode

4-7. R.C.E/R.C.E 전극의 특성조사

Fig. 12는 COD법을 이용하여 전류이용효율(ICE)을 계산하고 이를 전기화학적 산화지수(EOI)로 나타낸 결과이다[18].

Fig. 12에 나타난 것처럼 전기화학적 산화지수인 EOI가 처리 시간이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 이 때 EOI가 "0"에 가까운 조건이 최적 전해 처리 조건[19]이므로 EOI 값이 0.1이하로 떨어지는 40분 이상 처리해야 효과적인 전해 처리를 할

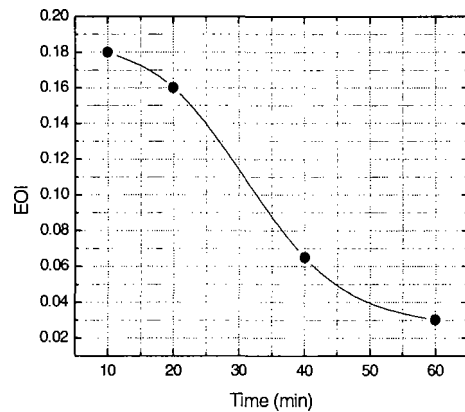


Fig. 12. Variations of EOI curve with time

수 있게 된다. 이는 본 실험조건에서 전해조에서의 전압을 10V로 유지할 경우 40분 이상의 처리시간 필요함을 의미하며, 시간을 고정할 경우에는 인가전압을 증가시켜서 전류를 올려주어야 함을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구는 불용성 산화물계 촉매전극을 제조하고 이를 이용하여 난분해성 유기물질을 포함하고 있는 염색폐수를 대상으로 전해처리 실험을 수행하였으며 그 결과는 다음과 같다.

- ① R.C.E제조 시 $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2$ 에 대한 4성분계 혼합물의 몰 비가 70/20/5/5가 될 때 가장 안정하고 산소발생 과전압이 낮은 것을 알 수 있었다.
- ② 가용성 전극 중 철(Fe)을 사용한 Fe/Al 전극에서 90% 이상의 비교적 높은 처리 효율을 나타냈으나 35회 이상 반복 사용할 때 급격한 처리효율의 저하를 나타냈다. 또한 전극 표면의 부식으로 Fe 이온이 다량 용출되므로 불용성 전극에 비해 약 1.5배에 달하는 슬러지 발생량을 나타냈다.
- ③ 불용성 전극인 R.C.E를 이용한 R.C.E/R.C.E에서는 COD_{Mn}의 제거 효율이 좋았으며, 가용성 전극에서 제거하기 어려운 T-N의 경우도 다른 전극들에 비해 높은 처리 효율을 나타냈다.
- ④ R.C.E/R.C.E에서는 슬러지의 발생이 거의 없고 처리 효율도 높으며, 처리 조건을 제어하기도 용이한 것을 알 수 있었다.
- ⑤ EOI 값은 0.5ℓ 용량의 전해조에서 10V의 전압을 가해질 경우 처리시간이 60분 이상이면 거의 "0"에 가깝게 나타났으므로 효율적인 처리가 이루어 수 있었으며 90% 이상의 COD_{Mn} 제거효율을 얻을 수 있었다.

이상의 결과로 볼 때 전기분해 공정의 실용화를 위한 가장 큰 문제점으로 지적되었던 전극 안정성 문제를 불용성 산화물계 촉매 전극인 R.C.E를 개발, 사용함으로써 해결될 수 있을 것으로 사료되며 전기분해에 의한 오·폐수 처리의 상용화를 기대할 수 있다.

6. 참고문헌

- [1] 길대수, 이병헌, 최해경, 권동민, J. of KSEE Vol. 22, No. 2, 265~277 (2000).
- [2] M. Horvath, L. Bilitzky and J. Hüttner, Elsevier (1985).
- [3] D.F.Ollis and H.Al-Ekabi(Eds) : Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam (1993).
- [4] 모세영, 장홍기 이경재 장건의 손종렬, J. of KSEE Vol. 22, No. 1, 61~71. (2000).
- [5] 이진식 이철태 윤경석, Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers, HWAHAK KONGHAK, Vol. 34, No. 1, February, 135~141 (1996).
- [6] O. De Nora, Chem. Eng. Tech. 42, 222 (1970). ; 43. 182(1971).
- [7] H. B. Beer, Belg. Patent N. 710, 551 (1968).
- [8] J. M. Sedlak, R. J. Lawrence and J. F. Enos, Int. J. Hydrogen Energy 6, 159 (1981).
- [9] S. Trasatti, Electrochimica Acta. Vol. 29, No. 11, 1503~1512 (1984).
- [10] Ch. Comninellis, A. Nerini, J. Appl. Electrochem. 25 (1995).
- [11] Ch. Comninellis, A. De Battisti, J. Chim. Phys. 93 (1996).
- [12] C. L. P. S. Zanta, A. R. de Andrade, J. F. C. Boodts, Electrochimica Acta 44, 3333~3340 (1999).
- [13] L. J. J. Janssen, L. M. C. Starmans, J. G. Visser. E. Barendrecht, Electroanal. Chem. 200 (1985).
- [14] L. Tomcsanyi et al. Electrochimica Acta 44, 2463~2472 (1999).
- [15] M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Nat. Assoc. of Corr. Eng., 343~349 (1974).
- [16] APHA, AWWA and WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Ed., Washington, D.C. (1995).

- [17] Bockris, J. and Reddy, A.: "Modern Electrochemistry",
N.Y., 862 (1970).
- [18] Ch. comninellis, C. pulgarin. Journal of applied

- electrochemistry 23, 108~112 (1993).
- [19] Ch. comninellis, Electrochemica Acta. 39, 185
7~1862 (1994).