

## Electro-Fenton 반응을 이용한 유독성 유기화합물 처리

박상원

계명대학교 환경과학과

(2003년 6월 16일 접수; 2004년 5월 3일 채택)

## Removal of Toxic Organic Compound using Electro-Fenton Reaction

Sang-Won Park

Department of Environmental Science & Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Manuscript received 16 June, 2003; accepted 3 May, 2004)

The feasibility and efficiency of the hydrogen peroxide produced by an electrolysis cell reactor was investigated. From regulating voltages for the given reaction time, the concentration of the hydrogen peroxide was gradually increased with increasing voltages.

Optimal voltage range was found to be 10~15 V. The concentration of hydrogen peroxide was much higher with oxygen gas than without oxygen gas in the cathodic chamber. But there was a little difference in the generating rate of hydrogen peroxide regardless of the presence of nitrogen gas.

Under given conditions, the maximum value of ICE(Instantaneous Current Efficiency) was about 38%, and then current density was 74 mA/cm<sup>2</sup>. The specific energy consumption was 0.694[kWh/kg-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]. Since E<sub>sp</sub> (Specific Energy Consumption) was very little value, It did not demand high energy in this system.

Using the hydrogen peroxide gained in the experiment, Fenton's reaction was conducted and the removal of nitrobenzene, 3-chlorophenol and dye wastewater was studied. This results were very similar to the Fenton's reaction by using commercial hydrogen peroxide.

Key Words : Hydrogen Peroxide, Fenton's Reaction, 3-Chlorophenol, Nitrobenzene, Dye Wastewater, Electrolysis

### 1. 서 론

최근 들어 산업폐수오염물질을 효과적으로 제거하기 위해서 수처리 분야에서 고급산화법이 널리 이용되고 있다<sup>1)</sup>. 고급산화법은 OH 라디칼과 같은 자유라디칼(free radical)에 의한 산화분해반응을 기초로 하고 있기 때문에 그들의 처리효율 및 적용능력은 이들 자유라디칼종에 의존적이다. 특히, OH은 고급산화법에서 발생되는 자유라디칼종중에서도 가장 강력한 산화능(2.80 V)을 지니고 있어 OH라디칼의 발생을 극대화시키기 위한 고급산화기술들이 개발되어 왔다<sup>2)</sup>.

현재 수처리에 응용될 수 있는 고급산화기술은

ozone/high pH, ozone/hydrogen peroxide, ozone/UV(photolysis of ozone), photolysis of hydrogen peroxide, Fenton reagent, photo-Fenton reagent, photo-catalysis, electron beam irradiation, sonolysis 등이 있다<sup>3)</sup>. 이를 고급산화기술의 공통점은 직접 주입한 산화제로부터 처리효과를 기대하기보다는 중간물질로 생성되는 OH 라디칼에 의존하는 방법이며, 최종 목표는 OH 라디칼의 생성농도를 극대화시키는 것이다. OH 라디칼을 생성시키는 고급산화법 중에서 Fenton 산화기술이 환경 분야에 도입된 것은 1894년 Fenton이 산성 pH에서 과산화수소와 Fe<sup>2+</sup>를 조합하면 OH라디칼이 발생된다는 사실을 발견한 이후 많은 연구자들로부터 Fenton시약을 이용하여 폐수처리에 적용하고자 하는 연구가 이루어지고 있다.

Sedlak 등은 Chlorobenzene, nitrophenol과 같은

Corresponding Author : Sang-Won Park, Department of Environmental Science & Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

Phone : +82-53-580-5212

E-mail : swpark@kmu.ac.kr

유독성 유기화합물을 Fenton 산화 적용성 연구를 하였다<sup>4)</sup>. 1990년대 중반까지 각종 산업폐수에 적용시키는 연구가 활발히 진행되었지만 주 반응물질인 과산화수소가 고가(高價)라는 단점 때문에 크게 상용화가 되지 못했지만 저가(低價)의 과산화수소를 발생시켜 수처리 환경 분야에 적용시키고자하는 연구가 많이 되고 있다. 최근 Fenton 산화기술에 대한 연구는 전기분해법과 Fenton 산화반응을 조합한 Electro-Fenton 산화기술이 주요 연구대상이 되고 있다.

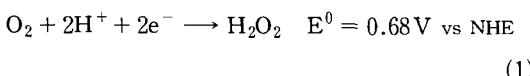
Electro-Fenton 산화기술에 대한 연구는 전기분해 공정에서 생성시킨 과산화수소를 이용하여 Fenton 시약으로 사용하는 방법과 철(Fe<sup>2+</sup>)전극 또는 금속 전극을 이용한 전기분해 과정에 소량의 과산화수소를 주입하여 Fenton 산화반응 효율을 증가시키는 방법이 있다<sup>5)</sup>.

Tatapudi P. 등은 전기분해법으로 약 0.64-2.32 wt%의 과산화수소를 생성시켜 Fenton 산화반응에 적용시키는 연구를 하였지만 산업폐수와 같은 고농도의 유기물이 함유된 폐수처리에는 적용을 시키지는 못했다<sup>6)</sup>.

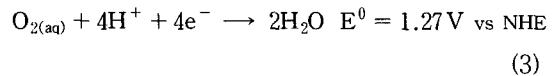
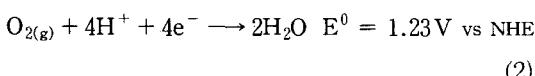
본 논문에서는 Fenton 산화반응의 주반응 시약인 과산화수소를 전기분해법으로 생성시켜 nitrobenzene, 3-chlorophenol과 같은 유독성 유기화합물과 염색폐수를 대상물질로 선정하여 Electro-Fenton 산화기술에 대하여 연구하였다. 그리고 과산화수소를 생성시키는 전기분해반응 공정시스템 구성과 과산화수소 생성을 위한 최적인자를 도출하기 위하여 전압, 전류, 전해질의 농도, pH, 이온강도 등의 반응 인자와 전기분해반응으로 생성된 과산화수소와 시약금 과산화수소에 대한 Fenton 산화반응 효율에 대한 비교 분석 조사하였다.

### 1.1. 과산화수소의 전기화학적 발생원리

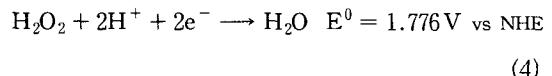
과산화수소는 아주 약한 산성을 띤 무색의 액체이며, 물과는 어떤 배합에서도 잘 혼합되어진다. 과산화수소는 전기화학적으로 음극에서 산소를 환원시킴으로써 생성되어질 수 있다. 산성 용액에서의 반쪽 전지 반응은 다음과 같다<sup>7)</sup>.



이것은 과산화수소가 산소에서 이동한 두개의 전자로부터 생성됨을 보여준다. 그러나 만약에 산소가 4개의 전자에 의해서 환원되어진다면 이때의 최종 산물은 물이 만들어진다.



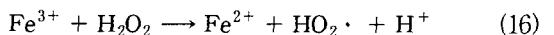
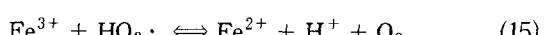
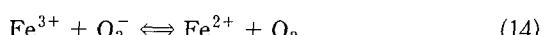
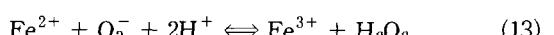
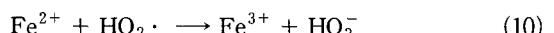
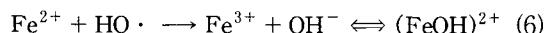
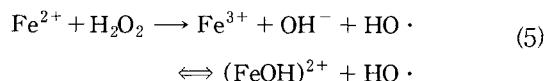
반응이 더욱더 진행되면 과산화수소는 물로 환원될 수 있다<sup>4)</sup>.



전기분해장치에서 발생되는 과산화수소의 발생원리는 Fig. 1에서 보는바와 같이 양극과 음극사이에 각각 양이온 교환막과 음이온 교환막을 사용하고, 전해질로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 KOH 용액을 사용한다. 전기분해 반응으로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 H<sup>+</sup> 이온과 KOH 용액에서 HO<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>이온으로부터 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 최종 생성물로 발생된다.

### 1.2. Fenton 산화반응

Fenton반응 시약은 산화제1철 이온(Fe<sup>2+</sup>)과 과산화수소 사이의 사슬반응으로부터 생성된 강력한 산화물인 OH 라디칼 물질이 생성된다. Fenton 반응 시약의 화학적 메커니즘은 오랜 기간동안 제시되었으며, 표준 Fenton 반응 메커니즘은 다음과같이 나타낼 수 있다<sup>8)</sup>.



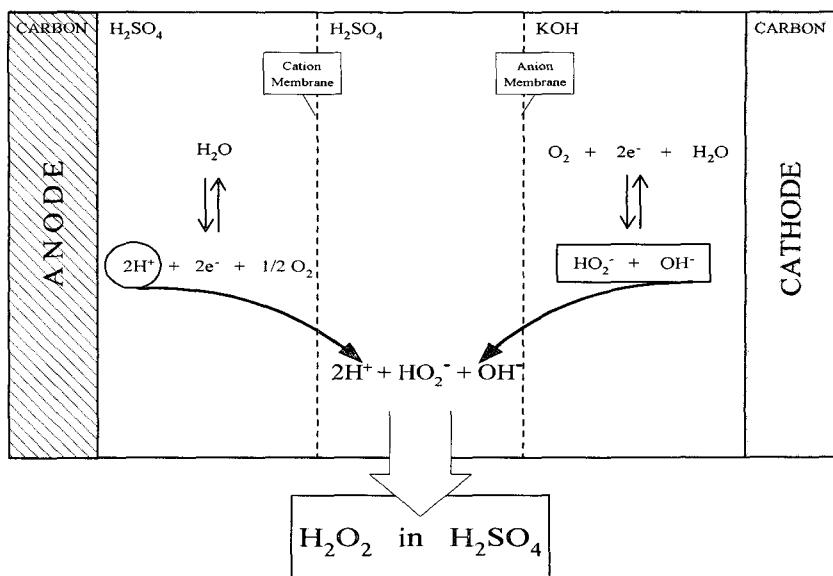
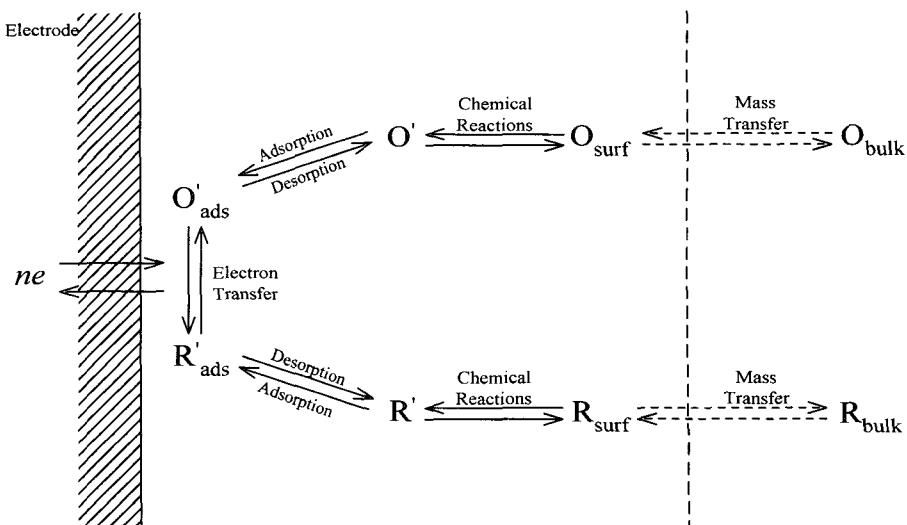
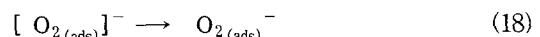
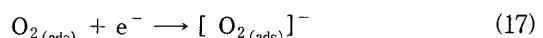


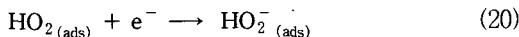
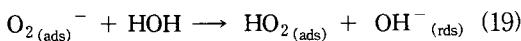
Fig. 1. The scheme of the reaction that generated hydrogen peroxide.

### 1.3. 탄소 전극의 역할

탄소전극이 과산화수소 발생에 사용되는 것은 높은 전도도와 안정성 때문이다. 철, 알루미늄, 구리와 같은 전극들은 전류가 흐르면 양이온 금속이온이 되어 중간셀에 모이게 되어 과산화수소의 발생을 방해하게 된다. 전극 반응은 항상 다단계 과정을 거친다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 전체적인 전극반응  $O + ne \leftrightarrow R$ 은 환원형태의 R에서 용존된 산화종 O로의 전환을 유발하는 과정으로 구성된다. 일반적으

로 전극반응속도는 순수용액으로부터 전극표면으로의 질량이동, 전극표면에서의 전자 이동, 양성자첨가 반응과 이합체화반응 또는 촉매분해, 그리고 흡착, 탈착, 전기 석출과 같은 표면반응에 의해 제한받는다<sup>7)</sup>. 탄소전극은 산소환원에 있어서 중요한 인자이며, 탄소에서 O<sub>2</sub>의 흡착은 다음과 같다<sup>9)</sup>.

Fig. 2. The Pathway of General Electrode Reactions. O is pertaining to species O in  $O + ne \leftrightarrow R$ , R is pertaining to species R in  $O + ne \leftrightarrow R$ , ne is electrons.



## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

$\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 그리고  $\text{KMnO}_4$ 를 조제시 사용되는 시약은 순도가 99% 이상인 것을 사용한다. 탄소전극, 전압 조절기, 자동온도조절계(ATC), pH 전극, 그리고 산화환원전극이 실험에 사용되었으며, 양이온교환막과 음이온교환막은 Tokuyama Soda Neosepta의 CEM(Cation Exchange Membrane) 및 AEM(Anion Exchange Membrane)을 사용하였다. 또한 고순도(순도 95% 이상) 산소와 질소 가스를 반응에 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

양극셀에는 0~1 M의  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 음극셀에는 0~1 M의  $\text{KOH}$ , 중간셀에는 같은 농도의  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 을 주입한다. 전압은 0~20 V로 변화시키며, 이온세기는 0~ $10^{-1}$  M  $\text{NaCl}$ 에 의해 조절한다. 반응 후 중간셀에 발생한 과산화수소를 포함한 시료를 정확히 50mL 취하여 과산화수소 농도를 분석한다. 표준액으로는  $\text{KMnO}_4$  적정에 의해 표준화된 31%의 수용성 과산화수소 용액으로 한다. 분석방법은 Permanganate 방법과 산화환원전위법 모두를 택하였다<sup>10)</sup>.

과산화수소의 효율을 비교하기 위해서 Fenton 산

화법을 사용하며, 이때  $1 \times 10^{-2}$  M 산화제1철 이온은 Iron(II) Sulfate로 조제하고 과산화수소는 0~ $2 \times 10^{-3}$  M로 조제한다. Fenton 산화법으로 처리된 시료는 COD 망간법으로 분석한다.

Nitrobenzene의 시료 제조는 종류수 1 L에 약 5 mL nitrobenzene을 넣고 약 10시간 동안 자석 젓개를 사용하여 충분히 포화시킨 후 2배 회석한 것을 사용하였다. 펜톤산화반응 실험에 사용된 표준 원액은  $4.38 \times 10^{-3}$  M nitrobenzene을 초기 농도로 사용하였다.

3-chlorophenol의 경우에도 nitrobenzene과 같은 방법으로 표준 원액을 제조하였고,  $3.82 \times 10^{-3}$  M 3-chlorophenol을 초기농도로 사용하였다. 이들 화합물에 대한 분석은 0.2  $\mu\text{m}$  맴브레인 필터로 분석시료를 전 처리한 후 5 mL 앰플에 분석시료 1.5 mL와 추출용매(ethyl acetate 또는 hexane) 1.5 mL를 1:1로 혼합한 다음 약 200 rpm의 일정한 속도로 흔들어준 후 24시간 5°C 냉장 보관한 다음 HPLC와 GC분석을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 전압과 전극 간격의 영향

본 논문에서는 과산화수소의 발생에 미치는 전압과 전극간격의 영향을 알아보기 위해 전압 5~20 V, 전극 간격을 82 mm, 37 mm에 대한 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4는 전극 간격 82 mm 일 때 5~20 V의 전압에서 과산화수소 발생량을 조사하였다. 전기분해 반응 시간 210 분을 기준으로 볼 때 5 V에서 과산

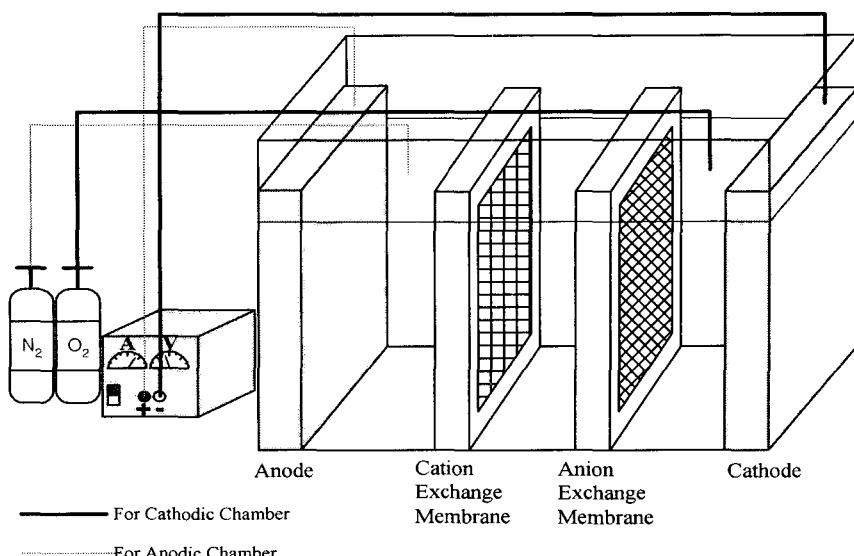


Fig. 3. The scheme of the reactor used over experiments.

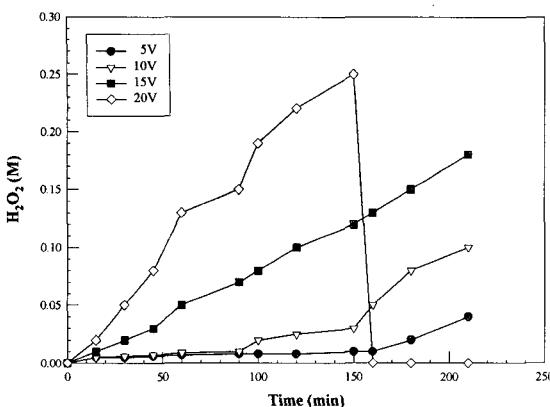


Fig. 4. The concentration of hydrogen peroxide at various voltages. The experimental conditions were as follows:  $10^{-1}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $5 \times 10^{-1}$  M KOH, electrode interval=82 mm, No gas injection.

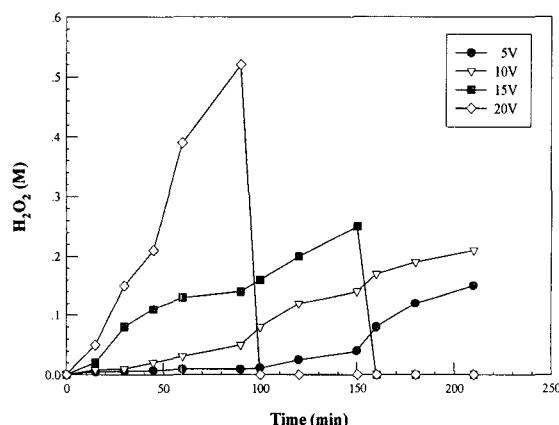


Fig. 5. The Concentration of Hydrogen Peroxide at Various Voltages. The experimental conditions were as follows:  $10^{-1}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $5 \times 10^{-1}$  M KOH, Electrode Interval=37 mm, No gas injection.

Table 1. The Variation of Temperature During Electrooxidation(The experimental conditions were as follows:  $10^{-2}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $5 \times 10^{-1}$  M KOH, Electrode Interval=82 mm, No gas injection)

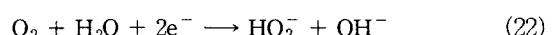
Time (min)	Voltages (V)			
	5	10	15	20
0	19°C	20°C	20°C	21°C
30	19°C	20°C	26°C	31°C
40	19°C	20°C	27°C	38°C
60	20°C	21°C	28°C	41°C
80	20°C	23°C	32°C	45°C
90	19°C	25°C	35°C	46°C
120	20°C	27°C	37°C	47°C
150	21°C	29°C	38°C	49°C
160	20°C	30°C	39°C	53°C

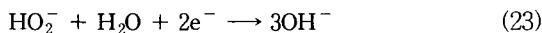
화수소는 약 0.04 M이고, 10 V 일 때는 0.1 M, 15 V에서는 0.18 M이 발생되었다. 그리고 20 V 전압 일 때에는 반응시간 150 분에서 약 0.25 M의 과산화수소가 발생되었으며, 전압의 증가에 따라 과산화수소의 발생 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 20 V 전압을 주었을 때 반응시간 160분에서 과산화수소 생성 농도가 0으로 나타났는데 이것은 폴리머로 된 이온교환막이 50°C 이상의 온도에서 파손되었기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 전압의 증가에 따라 과산화수소 발생량이 증가 하지만 장시간 동안 사용시에는 15V 이하에서 사용하는 편이 나을 것으로 사료된다. 이온교환막의 수명은 50°C의 온도에서 막의 변형이 일어나고 높은 전압과 전류가 흐를 경우 막의 수명을 단축시킨다. Table. 1은 5~20 V의 전압에 대하여 반응시간에 따른 수온 변화를 조사하였다. 전압 5 V에서 반응시간 160 분 동안 20°C이고 20 V에서는 53°C까지 수온이 증가함을 알 수 있다. Fig. 5는 전극 간격 37 mm에 대하여 Fig. 4와 같은 조건에서 전압 5 V와 10 V에서 반응 210분 동안 각각 0.15 M과 0.21 M의 과산화수소가 발생되었고, 15 V과 20 V에 대해서는 반응시간 150 분에 약 0.25 M, 반응시간 90 분에 약 0.51 M의 과산화수소가 발생되었고, 각각 160 분과 100 분 이후 반응에서 이온 교환막이 파손 과산화수소 생성 농도가 0으로 나타났다.

본 논문에서는 전기분해반응시간에 따른 과산화수소의 발생 농도, 이온 교환막의 수명, 경제성 등을 고려하여 전극 간격 37 mm와 전압 10 V가 최적 반응조건인 것으로 사료된다.

### 3.2. 산소의 영향

전기적으로 생성되는 과산화수소는 산소 음극 환원반응을 통해 다음과 같이 발생한다.





일반적으로 과산화수소는  $\text{O}_2$  활성에 의해 발생되어질 수도 있다.



산소의 불충분한 공급은 perhydroxyl 이온의 생성과 전류효율을 감소시킨다. 음전해질의 pH는 알칼리성으로부터 중성상태로 변화하는데, 그 이유는 음전해질로의  $\text{CO}_2$  용해 때문이다. 음전해질의 알칼리도는 반응 초기에 아주 낮아지며,  $\text{CO}_2$ 에 의해 쉽게 중성화된다<sup>11)</sup>. 전류효율의 미세한 감소는 공기 속 질소의 높은 부분압 때문일 수 있으며, 이는 산소가스가 음전해질에 용해되는 것을 막는다. 그러므로 안정된 실험조건을 위해서는 주입되는 공기로부터  $\text{CO}_2$ 를 제거해야 하며, 다량의 산소가스가 반드시 필요하다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 과산화수소의 농도는 음극셀에 산소가스를 주입할 때가 주입하지 않을 때보다 높았다. 또한 산소가스가 양극셀에 스며드는 것을 막기 위하여 양극셀의 상층부를 아크릴판으로 덮어주고 질소가스를 주입하였다. 하지만 질소가스의 유무는 과산화수소의 발생률에 어떤 영향도 주지 않음을 알 수 있었다(Fig. 7).

### 3.3. 전해질의 영향

용액내의 전류는 이온의 이동에 의해 운반된다. 운반율은 이란  $\text{H}^+$ 와  $\text{OH}^-$ 에 의해 운반된 전류의 분율이다. 용액상에서 전류를 이동시키는 운반율은 전기전

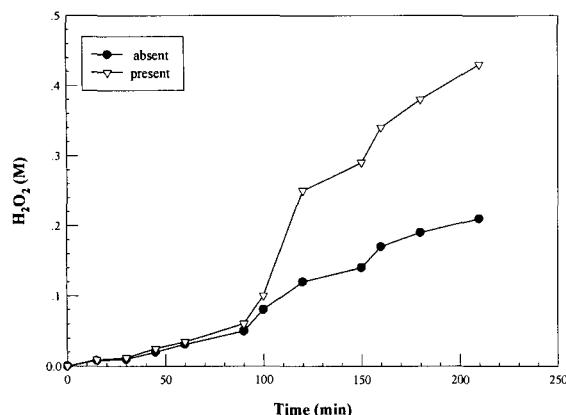


Fig. 6. The Effect of oxygen gas on the Production of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The experimental conditions were as follows:  $10^{-1}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $5 \times 10^{-1}$  M KOH, Electrode Interval=37 mm, Voltage=10 V, No  $\text{N}_2$  gas injection.

도도 값으로 표현되며, 전기분해반응에서 매우 중요한 역할을 한다. 당량 이온 전도도로부터 용액의 당량 전도도를 계산하면, KOH의 당량 전도도는  $271.8 \text{ m}^2\Omega^{-1}\text{equiv}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 당량 전도도는  $858.04 \text{ m}^2\Omega^{-1}\text{equiv}^{-1}$ 이다.  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 과 같은 이온은 다른 이온보다 전도도가 훨씬 높기 때문에  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와 KOH는 효과적인 전해질로써 전기화학적 반응에 이용된다<sup>12)</sup>.

본 논문에서는 양전해질과 음전해질에 대하여 각각  $10^{-2}$  M,  $10^{-1}$  M과  $5 \times 10^{-1}$  M농도를 달리하여 과산화수소 발생량에 따른 전해질의 영향을 실험을 통하여 확인하였다.

Fig. 8에서 보는바와 같이 양전해질의 농도에 따라 과산화수소 발생량에 많은 차이를 보였다. 양전해질의 농도  $10^{-2}$  M에서 210분 동안 전기분해 반응에서 약 0.2 M의 과산화수소가 생성되었으며,  $10^{-1}$  M의 농도로 증가시켰을 경우에는 생성된 과산화수소의 농도가 약 0.42 M로 증가하였다. 그리고  $5 \times 10^{-1}$  M로 농도를 더욱 증가시켰을 경우에는 과산화수소의 생성농도가 0.43M로 크게 증가하지 않았음을 알 수 있다. 이는 양전해질의 몰농도가 증가할 수록 오히려 몰전도도 값은 작아지기 때문이다. Fig. 9는 음전해질의 농도를 각각  $10^{-2}$  M,  $10^{-1}$  M과  $5 \times 10^{-1}$  M에 대하여 과산화수소 생성농도를 실험한 결과 양전해질과 마찬가지로 음전해질 농도 증가에 따라 과산화수소 생성농도가 증가하였으며,  $5 \times 10^{-1}$  M의 음전해질 농도에 대하여 과산화수소 생성 농도가 가장 높게 나타났다. 전해질의 영향에 따른 과산화수소 생성에서  $10^{-1}$  M의 양전해질과  $5 \times 10^{-1}$  M의 음전해질의 농도를 최적 반응 조건으로 하였다.

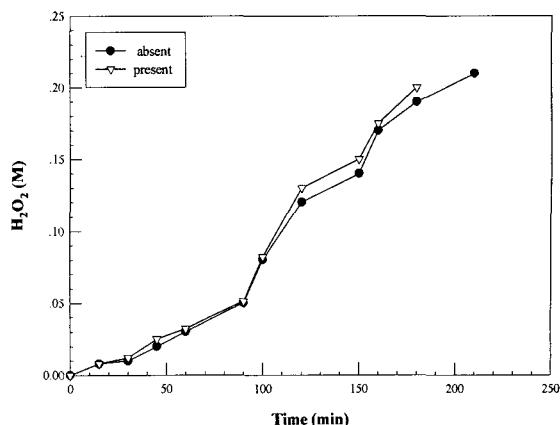


Fig. 7. The Effect of Nitrogen Gas on the Production of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The experimental conditions were as follows:  $10^{-1}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $5 \times 10^{-1}$  M KOH, Electrode Interval=37 mm, Voltage=10 V, No  $\text{O}_2$  gas injection.

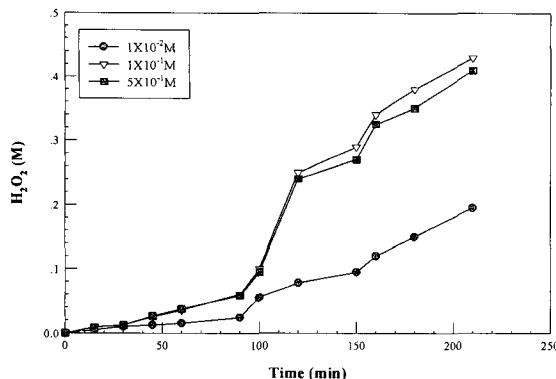


Fig. 8. The Concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  as a Function of Anolyte's Concentrations. The experimental conditions were as follows:  $5 \times 10^{-1}$  M KOH, Electrode Interval=37 mm, Voltage=10 V,  $\text{N}_2$  gas inject in the anodic chamber,  $\text{O}_2$  gas inject in the cathodic chamber.

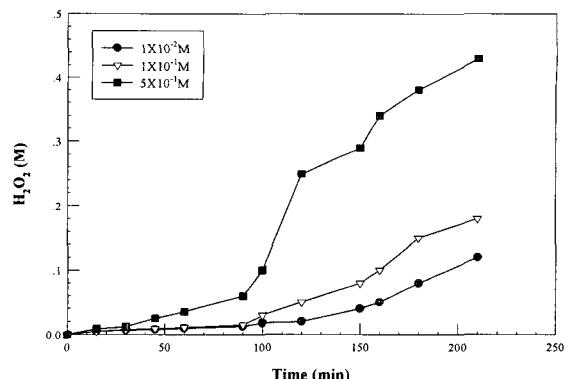


Fig. 9. The Concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  as a Function of Catholyte's Concentrations. The experimental conditions were as follows:  $10^{-1}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Electrode Interval=37 mm, Voltage=10 V,  $\text{N}_2$  gas inject in the anodic chamber,  $\text{O}_2$  gas inject in the cathodic chamber.

### 3.4. 이온강도의 영향

전기분해반응에서 전류효율은 이온강도에 의존적이고, 전류효율은 전기분해반응의 결과로 생성되는 과산화수소 생성에 중요한 반응 인자가 된다. 본 논문에서는 각 전해질에 염화나트륨의 농도변화에 따른 과산화수소 생성농도의 영향을 실험을 통하여 확인하였다. Fig. 10은 각 전해질에 0 M,  $10^{-2}$  M,  $10^{-1}$  M의 염화나트륨 용액을 첨가하여 과산화수소의 생성농도를 확인한 결과 염화나트륨을 첨가하지 않았을 경우 약 0.41 M의 과산화수소가 생성되었고,  $10^{-1}$  M 염화나트륨 용액을 첨가하였을 경우 약 0.83 M의 과산화수소가 생성되었다. 이와 같이 염화나트륨의 농도 증가에 따라 과산화수소의 농도가 증가하는 것은 전류효율의 증가에 따른 전기분해반응에서 생성된  $\text{H}^+$ 의 전기적으로 발생하는 과산화수소의 중요한 인자가 되기 때문이다<sup>13)</sup>.



### 3.5. 전류밀도에 따른 ICE 변화와 최적조건에서 ESP 계산

유기물을 포함하는 폐수의 전기화학 처리시 산소방출의 부반응은 산화시 전류효율을 감소시키는 원인이 된다. 유기물의 전기화학적 산화반응 동안의 전류효율을 결정하는데 사용되어진 방법에는 산소흐름속도법(oxygen flow rate method)과 화학적산소요구량법(COD)이 있다.

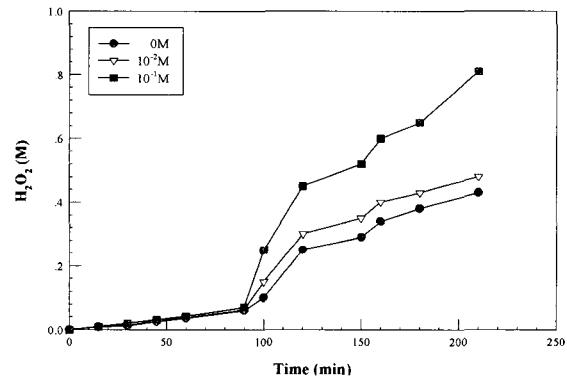


Fig. 10. The Effect of Salt Concentrations on the Production of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The experimental conditions were as follows:  $10^{-1}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $5 \times 10^{-1}$  M KOH, Electrode Interval=37 mm, Voltage=10 V,  $\text{N}_2$  gas inject in the anodic chamber,  $\text{O}_2$  gas inject in the cathodic chamber.

산소흐름 속도법에서, 산소흐름속도는 전기분해반응 중에 측정되며, 주어진 실험조건에서 유기물의 산화에 대한 순간전류효율(Instantaneous Current Efficiency, ICE)은 다음과 같이 계산된다<sup>14)</sup>.

$$\text{ICE} = \frac{V_0 - (V_t)_{\text{org}}}{V_0}$$

$V_0$  : 전기분해반응에서 순수한 증류수에서의 산소흐름속도( $\text{cm}^3/\text{min}$ )

$(V_t)_{\text{org}}$  : 전기분해반응에서 유기오염물질 존재시간  $t$ 에 대한 산소흐름속도( $\text{cm}^3/\text{min}$ )

화학적산소요구량법에서, 화학적산소요구량은 전

기분해 반응 중에 측정되고, ICE는 다음과 같이 계산된다.

$$ICE = \frac{([COD]_t - [COD]_{t+\Delta t}) \cdot F \cdot V}{8 \cdot I \cdot \Delta t}$$

$[COD]_t$  : 시간  $t$ 에 대한 산소 요구량( $\text{g}/\text{dm}^3$ )

$[COD]_{t+\Delta t}$  : 시간  $t+\Delta t$ 에 대한 산소 요구량( $\text{g}/\text{dm}^3$ )

I : 전류(A)

F : Faraday 상수

V : 전기분해반응기 부피( $\text{dm}^3$ )

ICE 측정법의 선택은 전해반응물(Electrolysis product)의 용해도에 의존적이다. 즉, 화학적 산소 요구량은 전해반응 생성물이 전해 용액에 용존 되는 경우에만 적용되며, 이와는 대조적으로 산소흐름 속도법 전해반응 생성물의 용존성에 상관없이 적용된다.

본 논문에서는 화학적 산소 요구량 법식에서 COD 대신 반응전과 후의 과산화수소 생성 농도를 대입하여 변형시킨 다음 식을 유도하여 ICE 값은 계산하였다.

$$ICE = \frac{([H_2O_2]_t - [H_2O_2]_{t+\Delta t}) \cdot F \cdot V}{8 \cdot I \cdot \Delta t}$$

$[H_2O_2]_t$  : 시간  $t$ 에 대한  $H_2O_2$  생성 농도( $\text{g}/\text{dm}^3$ )

$[H_2O_2]_{t+\Delta t}$  : 시간  $t+\Delta t$ 에 대한  $H_2O_2$  생성 농도( $\text{g}/\text{dm}^3$ )

순간 전류 효율은 최적 조건에서 발생한 과산화수소의 농도로부터 계산되어진다. 실험에 사용된 전극의 면적은  $22,500 \text{ mm}^2$ 이며, 37 mm의 전극 간격일 때 ICE 최대값은 약 38%이고 전류 밀도는  $74 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 이다. Fig. 11에서 보면 전류 밀도  $73\sim88 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 에서 ICE는 가장 높은 값을 나타내었고, ICE와 전류 밀도는 아주 높은 상관도가 있음을 알 수 있다. 전류 밀도는 전기분해반응 공정에서 중요한 인자이며, 과산화수소의 생성 속도는 전류 밀도의 증가에 따라 증가하기 때문이다.

과산화수소를 생성하는데 소비되는 전기적 에너지 소비량은 순간 전류 효율(ICE)에 의존적이며, 전기 분해반응의 최적 조건 산출에 매우 중요하다.

에너지 소비량은 단위 무게의 1 kg 생성물을 생산하는데 필요한 전기적 에너지이다<sup>14)</sup>.

$$\text{Energy Consumption} = \frac{n \cdot F \cdot E}{36 \cdot M \cdot (\text{C.E.})} \quad (\text{kW/kg})$$

각 전극에서 하나의 반응이 생성된다고 가정할 때, 평형 상태의 전위가 전극의 전위보다 낮다면 부반응이 발생한다. 그리고 전위차가 양(+)의 값을 나타낼수록 음극에서 발생하는 반응은 많아진다. 또한 부반응의 상대적 크기는 열역학에 의해서만 의존적

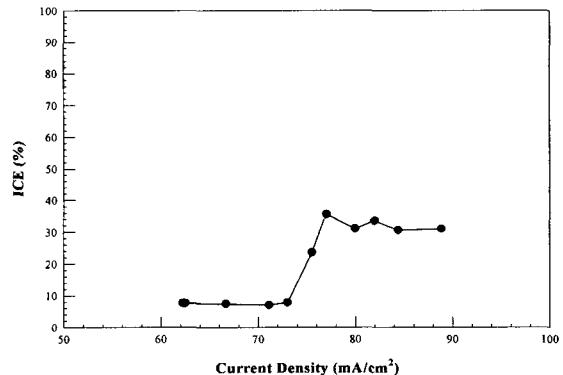


Fig. 11. The Variation of ICE at different Current Densities. The experimental conditions were as follows:  $10^{-1} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $5 \times 10^{-1} \text{ M KOH}$ ,  $10^{-1} \text{ M NaCl}$ , Electrode Interval=37 mm, Voltage=10 V,  $\text{N}_2$  gas inject in the anodic chamber,  $\text{O}_2$  gas inject in the cathodic chamber.

이지 않고 반응기에서 발생하는 반응 속도(역학과 질량이동)에 따라 달라진다.

EOI(Electrochemical Oxidation Index)는 반응시간 동안의 평균 전류 효율로 표현되고 주어진 실험 조건에서 유기성 오염물질의 전기화학적 산화 능력을 나타내는 것으로 다음과 같이 정의된다.

$$EOI = \frac{\int_0^\tau ICE dt}{\tau}$$

에너지 소비량(Specific energy consumption, Esp)은 폐수의 전기화학적 산화 처리의 운전비용 계산에 있어서 중요한 인자가 되는 유기성 오염물질의 단위 질량 당 전력 소비량을 나타낸다.

$$Esp = 0.0644 \frac{V_c}{EOI} \quad (\text{KWh/kg} - \text{H}_2\text{O}_2)$$

단, 0.0644는 변환인자이고,  $V_c$ 는 적용된 전압(V), EOI는 전기화학 산화 지수이며,  $\tau$ 는 ICE가 거의 0일 때의 전기분해 시간이다.

본 논문에서는 과산화수소 생성에 따른 최적 전기분해 반응 조건 자료를 이용하여 Esp 값을 산출한 결과 EOI는 0.928이며, 최적 조건에서의 E<sub>SP</sub>는 0.694 [ $\text{kWh/kg} - \text{H}_2\text{O}_2$ ]를 얻을 수 있었다.

에너지 소비량(E<sub>SP</sub>)이 0.694 [ $\text{kWh/kg} - \text{H}_2\text{O}_2$ ]로 비교적 낮다는 의미는 과산화수소 생성 반응 시스템에서 전기적 고 에너지가 요구되지 않음을 알 수 있다.

### 3.6. 유독성 유기화합물 및 염색 폐수 제거

본 논문에서는 Fenton 산화 반응의 주 반응 물질인

과산화수소가 전기분해반응으로 생성된 과산화수소에 대한 성능평가를 위하여 시약급 과산화수소와 비교 실험을 하였다.

Fenton산화 반응에 사용된 유독성 유기화합물로 nitrobenzene과 3-chlorophenol을 대상물질로 사용하였고, 현장 산업폐수로는 난분해성 유기물이 함유된 염색폐수를 대상물질로 선정하여 Fenton 산화반응을 실험한 결과를 Fig. 12~14에 나타내었다.

Fig. 12~13은 Fenton 산화반응조건으로  $1 \times 10^{-2}$  M 산화 제1철염에 대하여 과산화수소의 주입농도를

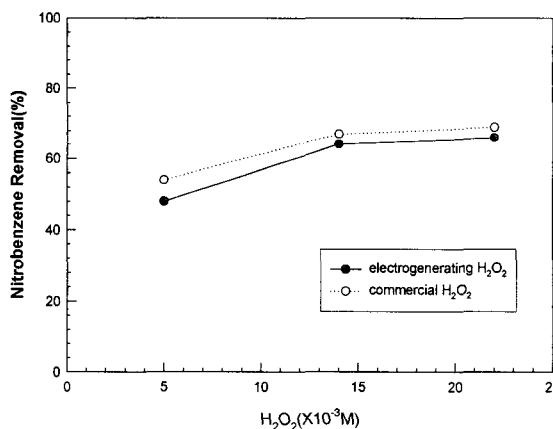


Fig. 12. The comparison of nitrobenzene removal between commercial and electro generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in wastewater treatment. The experimental conditions were as follows: FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O =  $1 \times 10^{-2}$  M, pH = 2.7~3.2

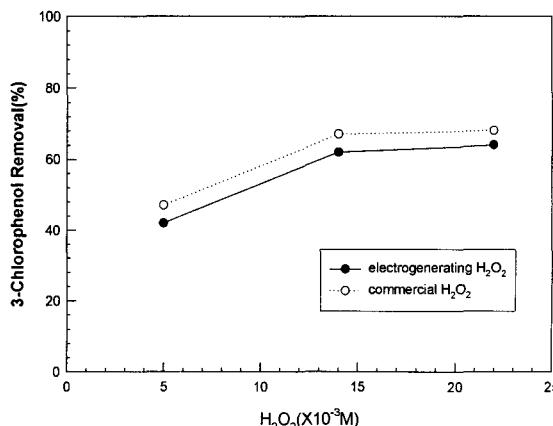


Fig. 13. The comparison of 3-chlorophenol removal between commercial and electro generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in wastewater treatment. The experimental conditions were as follows: FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O =  $1 \times 10^{-2}$  M, pH = 2.7~3.2.

$5 \times 10^{-3}$  M,  $1.4 \times 10^{-2}$  M,  $2.2 \times 10^{-2}$  M로 달리하였으며, 이 때 pH는 2.7~3.2 범위에서 실험을 실시하였다. Fig. 12에서 보는바와 같이 초기농도  $4.38 \times 10^{-3}$  M nitrobenzene에 대한 Fenton 산화반응은 시약급 과산화수소 주입농도에 대한 제거율은 각각  $5 \times 10^{-3}$  M에서 54.3%,  $1.4 \times 10^{-2}$  M에서 66.4%,  $2.2 \times 10^{-2}$  M에서 66.6% 제거되었고, 전기분해반응으로 생성된 과산화수소 주입농도의 경우에도 각각 48.2%, 63.2%, 64.7%로 유사한 제거율을 나타내었다. Fig. 13의 경우에도 초기농도  $3.82 \times 10^{-3}$  M 3-chlorophenol에 대하여 nitrobenzene과 같은 조건으로 Fenton 산화 반응을 유도한 결과 유사한 경향성을 나타내었다. 그리고 현장 산업폐수인 COD 580 ppm 염색폐수의 경우 nitrobenzene과 3-chlorophenol에 대한 Fenton 산화반응 실험과 같은 조건에서 COD 제거율을 조사하였다. Fig. 14에서 보는바와 같이 전기분해 반응으로 생성된 과산화수소의 농도를 달리하여 Fenton 산화반응 결과 각각의 COD 제거율은  $5 \times 10^{-3}$  M에서 55%,  $1.4 \times 10^{-2}$  M에서 65%,  $2.2 \times 10^{-2}$  M에서 59% 제거되었다. 그리고 시약급 과산화수소를 이용하였을 경우 COD 제거율은 각각  $5 \times 10^{-3}$  M에서 65%,  $1.4 \times 10^{-2}$  M에서 73%,  $2.2 \times 10^{-2}$  M에서 70% 제거되었음을 실험 결과 확인하였다.

본 논문에서 Fenton 산화반응의 주 반응물질인 산화 제1철염과 과산화수소의 농도비가 각각  $1 \times 10^{-2}$  M과  $1.4 \times 10^{-2}$  M에서 최적 반응조건을 나타내었다. 따라서 전기화학적으로 발생된 과산화수소와 시약급 과산화수소는 유기물을 산화시키는 Fenton 산화반응 결과 큰 차이가 없음을 확인하였다.

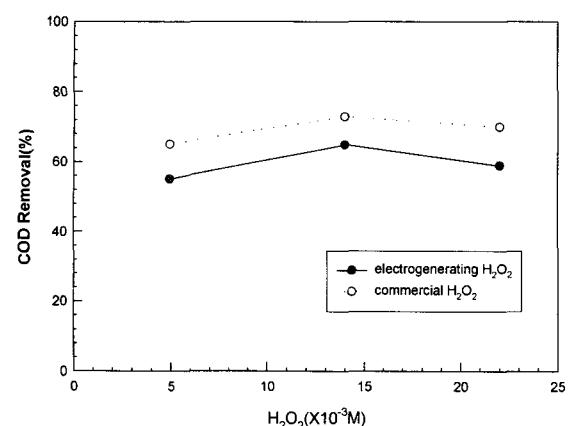


Fig. 14. The comparison of COD removal between commercial and electro generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in wastewater treatment. The experimental conditions were as follows: FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O =  $1 \times 10^{-2}$  M, pH = 2.7~3.2.

#### 4. 결 론

전기분해 반응기를 사용하여 전기적으로 발생된 과산화수소의 효율을 조사하였다. 실험 인자는 전압과 전류의 세기, 산소 및 질소가스의 유무, 시료의 온도, 이온강도, 전해질 농도, 전류밀도, 전류 효율 등이다. 전압 세기를 각각 달리 조절한 결과, 5V 및 10V에서는 주어진 반응시간 동안 과산화수소 생성량에 큰 차이가 없었다. 15V 및 20V에서는 과산화수소 농도가 계속적으로 증가했으나, 50°C 이상에서 오랫동안 사용된 이온교환막이 손상되었기 때문에 과산화수소가 전혀 생성되지 않았다. 과산화수소 생성 농도는 음극셀에 산소 주입량에 따라 높게 나타났다. 이와 같은 결과는 과산화수소의 생성반응에서  $O_2$  와  $O_2^-$  반응과 같은 산소의 음극환원과정에서 발생하기 때문인 것으로 사료 된다. 그리고 질소 가스는 과산화수소 생성속도에 영향도 주지 않았다. 전해질 주입농도는 과산화수소 생성속도에 의존적이며,  $10^{-1}M$ 의 양전해질과  $5 \times 10^{-1}M$ 의 음전해질 농도에서 최적생성반응을 나타내었다. 이온강도에 대한 영향은  $10^{-1}M$  NaCl의 주입농도에서 최적 반응조건을 나타내었다. 최적생성반응조건에서 ICE 최대 값은 약 38%이고, 전류밀도는  $74\text{ mA/cm}^2$ 였다. 비에너지소비는  $0.694\text{ [kWh/kg - H}_2\text{O}_2]$ 으로 매우 낮은 에너지소비 값으로 과산화수소 생성반응 시스템에서는 고 에너지가 요구되지 않는다.

본 논문에서는 전기분해법으로부터 얻어진 과산화수소를 이용한 Fenton 산화반응 결과 유독성 유기화합물로 nitrobenzene과 3-chlorophenol의 경우 과산화수소  $1.4 \times 10^{-2}M$ 에서 각각 66.4%과 65.0% 제거되었고, 염색폐수의 경우 약 73%이상의 COD 제거율을 나타내었다. 전기화학적으로 발생된 과산화수소와 시약급 과산화수소는 유기물을 산화시키는 Fenton 산화반응 결과 큰 차이가 없음을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2000년도 계명대학교 비사(신진)연구 기금으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Schmid, S., R. Krajnik and S. Solar, 1997, Degradation of monochlorophenols by irradiation, Radiat. Phys. Chem., 5, 493-502.
- 2) Glaze, W. H., J. W. Kang and D. H. Chapin, 1987, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, Ozone Sci. Eng., 9, 335-352.
- 3) Hoffmann, M. R., 1996, Electrohydraulic discharges, cavitation, and sonolysis, In proceedings of the second international symposium of environmental applications of advanced oxidation technologies, EPRI municipal water and wastewater program, San Francisco, CA, 328-345pp.
- 4) Sedlak, D. L. and A. W. Andren, 1991, Oxidation of chlorobenzene with Fenton reagent, Environ. Sci. Technol., 25, 777-782.
- 5) Chou, S. S., Y. H. Huang, S. N. Lee, G. H. Huang and C. P. Huang, 1999, Treatment of high strength hexamine containing wastewater by electro-Fenton method, Water Res., 33(3), 751-759.
- 6) Tatapudi, P., 1990, Proceedings of the Symposia on Electrochemical Engineering and Small Scale Electrolytic Processing(Walton, C .W., R. D. Varjian, and J. W. Van Zee, Ed.), the Electrochemical Society Inc., 275, 90-100.
- 7) Sequeira, C. A. C., 1994, Environmental Oriented Electrochemistry, Elsevier, Netherlands, 153-158pp.
- 8) Eckenfelder, W. W., A. R. Bowers and A. R. John, 1994, Chemical Oxidation Technologies for the Nineties, Technomic Publishing Company, Pennsylvania, U.S.A., 3, 123-126.
- 9) Peter, G. B., 1995, Solid State Electrochemistry, Cambridge University Press, 97-102pp.
- 10) Eaton, A. D., L. S. Clesceri and A. E. Greenberg, 1995, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (19th Edition), American Public Health Association, Washington, DC, 2-74-2-77.
- 11) John, O. B. and S. U. M. Khan, 1993, Surface Electrochemistry, Plenum Press, New York, 242-247pp.
- 12) John, S. N., 1991, Electrochemical Systems, Prentice Hall, Canada, 456-46pp.
- 13) Lin, S. H. and C. L. Wu, 1995, Electrochemical Nitrite and Ammonia Removal from Aqueous Solution, J. Environ. Sci. Health., A30(7), 1445-1456.
- 14) Scott, K., 1991, Electrochemical Reaction Engineering, Academic Press, San Diego, 231-237pp.