

電解法에 의한 구리함유 시안의 分解特性

李珍榮 · 尹虎成 · 金聖敦 · 金哲主 · 金俊秀 · 韓 櫓 · 吳種基**

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

*光云大學校 化學工學科

**韓國科學技術研究院 金屬工程研究센터

Characteristics of Copper-catalyzed Cyanide Decomposition by Electrolysis

*Jin-Young Lee, Ho-Sung Yoon, Sung-Don Kim, Chul-Joo Kim,
Joon-Soo Kim, Choon Han* and Jong-Keel Oh**

Minerals & Materials Processing Division, KIGAM

*Dept. of Chemical Engineering, Kwangwoon Univ.

**Metal Processing Research Center, KIST

요 약

시안 함유 도금폐수의 재활용이 가능한 전기적 산화법에 의한 수용액상의 시안 성분 분해특성을 규명하기 위한 실험을 수행하였다. 전해산화에 의한 유리시안 분해실험 결과, 전류효율과 분해속도를 고려할 때 전압 5 V, 구리촉매량 Cu/CN 몰비 0.05가 적정조건이었으며, 이때의 전류효율은 26%, 분해속도는 5.6 mM/min 이었으며 적정수준 이상의 전압과 구리첨가는 분해속도를 소폭 상승시키나 전류효율은 증가하지 않았다. 지지전해질의 증가는 전류밀도의 증가로 분해속도를 소폭 증가시키나 전류효율은 크게 감소하였다. 초기 유리시안 농도실험 결과, 과산화수소 산화와 유사한 결과를 나타내어 시안농도 증가시 분해속도 및 전류효율이 동시에 증가하므로 고농도 시안일수록 적절한 공정으로 판단된다. 각 변수가 총괄 반응속도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 $\ln(C_{CN}/C_{CN_0})$ 와 시간과의 관계로부터 계산한 총괄 반응속도 상수는 $1.6\sim 7.3\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 이었으며 시안농도에 대하여 1차 반응식을 만족하였다.

주제어: 도금폐수, 재활용, 시안, 전기적 산화, 전해

Abstract

The characteristics of cyanide decomposition in aqueous phase by electric oxidation have been explored in an effort to develop a process to recycle waste water. Considering current efficiency and voltage, the free cyanide decomposition experiment by electric oxidation indicated that 5 V of voltage and copper catalytic Cu/CN mole ratio 0.05 was the most appropriate condition, where current efficiency was 26%, and decomposition speed was 5.6 mM/min. High voltage and excess copper addition increased decomposition speed a little bit but not current efficiency. The experiment of free cyanide density change proves that high density cyanide is preferred because speed and current efficiency increase with density. Also, the overall decomposition reaction could be represented by the first order with respect to cyanide with the rate constant of $1.6\sim 7.3\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. The mass transfer coefficient of electric oxidation of cyanide came out as $2.42\times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. Furthermore, the Damkohler number was calculated as 5.7 in case of 7 V and it was found that the mass transfer stage was the rate determining step.

Key words: Plating wastewater, recycling, cyanide, electric oxidization, electrolysis

1. 서 론

수질오염은 수중생태계 뿐 아니라 인체에 직접적이고

심각한 영향을 미친다는 것은 이미 잘 알려져 있는 사실이다. 수질오염의 원인이 되는 물질로는 유독성 유기물질 외에 각종 중금속이 해당되며 그중 6가 크롬, 시안 및 그 화합물은 독성이 매우 큰 유독성 물질로 분류되고 있다. 특히 시안은 시안 또는 시안 화합물형태

* 2003년 10월 17일 접수, 2003년 12월 11일 수리

* E-mail: jinlee@kigam.re.kr

로 경구적으로 체내에 유입이 되면 강산성의 위액에 의하여 시안화 수소(HCN)로 전환된 후 흡수되어 중독작용이 일어나며, 시안 가스의 흡입 및 피부에서의 흡수로도 중독현상이 발생한다. 생체 내에서의 중독 현상을 살펴보면, 포유동물의 세포 내에 존재하는 시안화 수소는 조직의 산화작용을 억제하고 뇌세포의 호흡중추를 마비시키는 것으로 알려져 있다. 즉 세포의 호흡은 산소 분자(전자 수용체)에 의해 유기대개체가 산화되는 현상으로, 세포의 호흡과정에서 산소에 전자와 양자(H⁺)를 전달하는 시토크롬 산화효소(cytochrome oxidase)가 시안화 이온이 존재하면 그 역할이 제한 당한다. 따라서 조직세포들이 호흡을 할 수 없고 신진대사가 중단되어 조직이 마비되는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 이러한 오염원에 대한 독성과 생체내 축적등에 의한 많은 문제점들이 밝혀짐에 따라 엄격한 배출허용기준을 적용하고 있다.

현재까지 개발된 시안화합물의 처리공정은 각종 산화제에 의한 산화 처리법,²⁾ 황철탄 흡착법,³⁾ 생물학적 처리법,⁴⁾ 알칼리 염소주입법⁵⁾ 등이 있으며 이중 가장 보편적으로 실용화된 방법은 알칼리 상태에서 차아염소산을 주입하여 산화처리하는 염소화 처리법이다. 이 경우 시안 이온이 완전 산화하기 위해 필요한 차아염소산의 화학량론의 이론량은 시안 이온 1몰당 2.5몰이 소요되며 특히 도금폐수에 함유된 시안이온을 제거하기 위해서는 이론량의 4배에 해당하는 10몰의 차아염소산 나트륨이 소요되는 것으로 보고되어 있다. 이와 같은 차아염소산의 과다한 사용은 시안성분이 모두 분해되었다고 하여도 다량의 염성분이 처리수에 잔존하게 되므로 강한 이온강도에 의해 또 다른 오염원의 가능성이 있으며 처리수의 재활용에 많은 문제점이 제기되고 있다.

이러한 문제점을 해결하고 기존 처리공정에서 고려하지 않은 처리수의 재활용 측면을 함께 고려한 대안으로, 가능한 염 형태의 시약을 첨가하지 않는 전기분해에 의한 시안 산화법과 처리후 약품에 의한 오염부하가 매우 작은 과산화수소에 의한 시안 산화법⁶⁾이 관심을 끌고 있다.

특히, 전해에 의한 폐수처리는 상온·상압 조건하에서 처리가 가능하고 계절적 영향을 받지 않고 pH 조절 등 별도의 과정이나 시약첨가가 최소화되므로 화학적 처리에 의한 단순 산화, 환원 및 중화처리에 비해 슬러지 발생량이 적을 뿐아니라 연속조작이 가능하고 공정 제어가 용이한 장점이 있다.⁷⁾

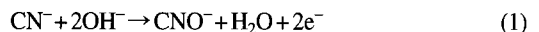
따라서, 본 연구에서는 전압, 전해질 농도, 촉매 첨가량, 시안 농도변화에 대한 영향을 조사하여 이로부터 총괄 반응속도를 지배하는 율속단계를 결정하고 반응속도 상수를

구하여 시안의 전기분해 기구를 규명하고자 하였다.

2. 시안폐수의 전해반응

2.1. 전해 산화과정

전해에 의한 시안 폐수처리에는 세척수가 배제된 도금 폐액과 같은 고농도 시안 폐수처리시 효과적일 것으로 알려져 있다. 시안의 전해처리법은 시약의 투입량과 처리 후 슬러지의 발생량을 최소화 할 수 있으며 금속시안 착화물의 처리시 식 (1)과 같이 양극에서는 시안이 전해 산화되며 음극에서는 금속성분을 회수할 수 있는 장점이 있다. 그러나 폐수의 전기전도도가 낮을 경우 전류효율이 급격히 낮아지며, 식 (2)와 같은 물 분해반응이 시안분해반응과 경쟁적으로 진행되어 전력소모가 증대되는 것으로 알려져 있다.



전해에 의한 시안 산화반응은 양극반응이므로 반응이 진행되어도 용해에 의한 손실이 최소화될 수 있는 양극 재질을 개발하는 것이 시급한 현안이었으며, 이를 만족시키는 대표적인 물질은 RuO₂에 기타 산화물을 혼합한 것이 주를 이루고 있다. 또한 전해 반응조의 설계에 있어서도 격자구조의 다중 전극⁸⁾이나 미립자등을 전극⁹⁾으로 이용하여 접촉면적을 최대화하여 전류효율을 향상시키는 연구가 진행중이다.

2.2. 전해 산화의 속도상수

전해반응에 의한 물질의 농도 변화로부터 총괄 반응상수 및 반응속도 상수와 물질전달계수의 영향을 확인하기 위하여 일반 전극에서의 산화·환원 총괄속도관계를 이용한다.

일반적으로 물질의 전기분해 반응메카니즘은 다단계로 진행되나 분해에 큰 영향을 주는 반응단계를 총괄 반응식으로 하여, 전극에서의 반응을 가역반응으로 가정하면 양극반응에서의 반응물 및 생성물의 농도구배는 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있으며 총괄반응식은 식 (3), (4)와 같이 나타낼 수 있다.



F : Faraday constant [96487 C eq⁻¹]

n : number of ion

I : current [A]

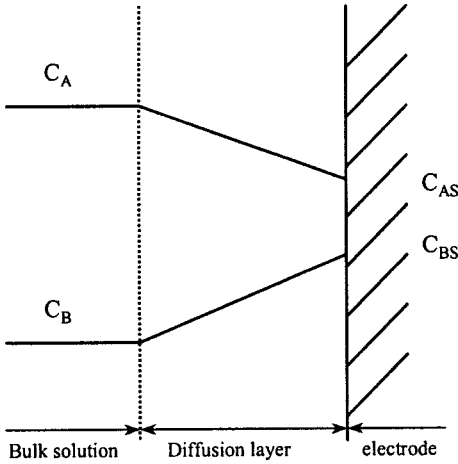


Fig. 1. Concentration gradient of reactant and product at anodic reaction.

전극에서 반응이 진행된다면 물질전달은 액상(bulk solution)과 전극사이에서 일어난다. 전해액에서 물질전달은 전극에 인접해 있는 확산층(diffusion layer)을 통한 확산의 결과이다. 따라서 각각의 물질전달 계수를 k_{Lj} 라 하면 정상상태에서 성분 A가 표면으로 전달되는 속도에 의하여 전류가 식 (5)로 표현되며 성분 B의 전달속도는 식 (6)과 같다.

$$I = +nFk_{LA}(C_A - C_{AS}) \tag{5}$$

$$I = +nFk_{LB}(C_{BS} - C_B) \tag{6}$$

식 (4)와 식 (5) 및 (6)의 관계로부터 전류는 다음 관계식으로 표현된다.

$$\frac{1}{nF} = \frac{k_f C_A + k_b C_B}{1 + \frac{k_f}{k_{LA}} + \frac{k_b}{k_{LB}}} \tag{7}$$

식 (7)은 일반적으로 전극(electrode)에서 산화 환원반응의 총괄 반응속도를 나타내며 반응속도와 물질전달의 비인 Damkohler number D_{a1} , D_{a2} 를 도입하면 식 (8)과 같이 정리 된다.

$$\frac{I}{nF} = \frac{k_f C_A + K_b C_B}{1 + D_{a1} + D_{a2}} \tag{8}$$

where $D_{a1} = \frac{k_f}{k_{LA}}$ (Damkohler No.)
 $D_{a2} = \frac{k_b}{k_{LB}}$ (Damkohler No.)

전해반응에 의한 반응속도식은 식 (9)와 같이 나타낼

수 있으며,

$$\frac{-dC_A}{dt} = \frac{S I}{VnF} \tag{9}$$

where S : surface area of electrode

V : volume of electrolyte

식 (8), (9)를 정리하면 식 (10)이 된다.

$$\frac{-dC_A}{dt} = \frac{S k_f C_A + k_b C_B}{V(1 + D_{a1} + D_{a2})} \tag{10}$$

반응초기에는 B성분이 없으므로 $C_{B0} = 0$ 이며, 따라서 A 성분의 초기농도는 식 (11)과 같다.

$$C_{A0} = C_A + C_B \tag{11}$$

식 (10)에 식 (11)을 대입하여 정리하면 식 (12)를 얻을 수 있다.

$$\frac{dC_A}{C_A(k_f - k_b) + k_b C_{A0}} = \frac{S}{V(1 + D_{a1} + D_{a2})} dt \tag{12}$$

식 (12)을 초기농도조건 $C_{B0} = 0$ 으로 적분하여 정리하면, 식 (13)과 같다.

$$\ln \left[\frac{C_A(k_f - k_b) + k_b C_{A0}}{C_{A0} k_f} \right] = -\frac{S (k_f - k_b)t}{V(1 + D_{a1} + D_{a2})} \tag{13}$$

반응시간이 길어지면, 평형상태에 도달하므로 성분 B의 최대농도는 식 (14)와 (15)로 표현된다.

$$\frac{C_{Bmax}}{C_{A0}} = -\frac{1}{1 - \frac{k_b}{k_f}} \tag{14}$$

$$\ln \left(1 - X_A - \frac{k_b}{k_f} X_A \right) = -\frac{S (k_f - k_b)t}{V(1 + D_{a1} + D_{a2})} \tag{15}$$

식 (15)에서 비가역 반응인 경우 $k_b \cong 0$ 이므로 식 (16)과 같다.

$$\ln \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) = \ln(1 - X_A) = -\frac{S k_f}{V(1 + D_1)} \tag{16}$$

이를 총괄 반응속도 상수로 표기하면 식 (17)로 표현 된다.

$$\ln \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) = -kt \tag{17}$$

K : overall reaction rate constant (min^{-1})

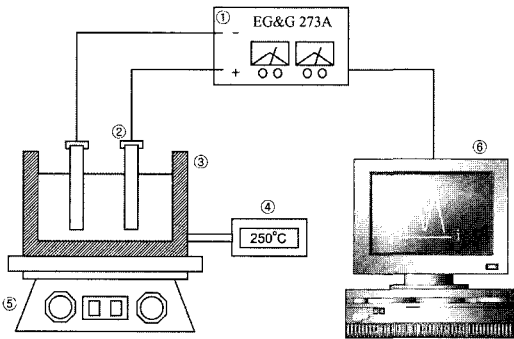
3. 실험

3.1. 시약

본 연구에서 사용한 시안 함유 모의폐수는 시안화 칼륨(KCN, AR grade J.T. Baker Inc.)을 건조하여 5.02 g을 취한 후 증류수로 1L를 만들어 CN⁻의 농도가 약 2,000 mg/L가 되도록 하였으며, 이를 모액으로 하여 필요에 따라 희석하여 사용하였다. 이때 모액의 pH는 12로 유지하여 HCN으로의 휘발을 방지하였다.

3.2. 실험장치

전해에 의한 시안 산화장치의 개략도는 Fig. 2와 같으며 시안의 화학적 산화장치와 동일한 반응을 이용하였다. 전원 공급장치로는 정전압 공급이 가능한 Potentiostat(EG&G, Model; 270)를 이용하였으며, 전극으로는 양극, 음극 모두 40×40 mm의 백금전극을 아크릴판에 고정하여 사용하였다.



① Potentiostat/Galvanostat(EG&G270A) ② Pt electrode
③ Water bath ④ Thermocontroller ⑤ Magnetic stirrer
⑥ Computer

Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for the electrolytic oxidation of cyanide.

3.3. 실험방법 및 분석

3.3.1. 실험방법

모액으로부터 용액을 조제하여 구리촉매를 첨가한 후, 정해진 함량의 무수 황산나트륨(Na₂SO₄)을 지지전해질로서 투입하였다.

일정 온도 도달후 40mm×40mm 백금전극을 아크릴판에 고정하여 용액에 완전히 잠기도록 넣은후 전류를 가하면서 일정한 반응시간마다 시료를 채취하여 고액분리후 시안분석 및 구리이온 농도를 분석하였다.

3.3.2. 시안분석

- 유리시안분석

정량범위인 0.001~0.01 mg의 유리시안이 함유된 시료 20 ml를 정확히 취하여 50 ml 삼각플라스크에 넣고 pH 6.8인 인산염 완충액 10 ml, 클로라민 T 용액(1 W/V%) 0.25 ml를 넣은 후 마개를 막고 손으로 천천히 교반한다.

여기에 피리딘-피라졸론 혼합액 15 ml를 넣고 25°C 수조에서 30분간 방치한 다음 증류수를 표선까지 채운후, 이 용액을 층상 10 mm 셀에 옮겨 검액으로 하여 발색된 청색을 UV-VIS spectrophotometer(Varian, Model; DMS 200)를 이용하여 620 nm 파장에서 흡광도를 측정하였다.

- 총 시안 함량분석

앞서 언급한 피리딘-피라졸론법은 용액중 유리시안만을 측정할 수 있으며, 금속-시안 착화물이 포함된 경우 전체 시안농도를 분석하기 위해서는 전처리가 필요하다.

전처리방법은 시안 0.005~0.05 mg에 해당하는 시료 적당량을 취하여 페놀프탈레인 용액을 지시약으로 하여 0.5 N 황산용액 또는 0.5 N 수산화 나트륨 용액으로 중화한 다음 증류장치에 옮기고 증류수를 가하여 500 ml가 되도록 조절한다. 여기에 10% EDTA-Na 10 ml 및 인산 10 ml를 넣고 증류 플라스크를 장착하여 증류한다. 증류장치에서 발생한 증기를 냉각기로 냉각하여 2% 수산화 나트륨 20 ml가 채워진 메스실린더 최하부에서 받아내며, 메스실린더의 액량이 90 ml가 되었을 때 증류를 끝내고 냉각기를 떼어낸다. 냉각기 안팎을 소량의 물로 씻어주고 50% 초산으로 중성이 되도록 조절한 후 전체 액량이 100 ml가 되도록 조절한다. 상기와 같이 전처리된 용액을 피리딘-피라졸론법으로 시안농도를 측정한다.

3.3.3. 전류효율

전해 산화법에서의 전류효율은 일정 반응시간 간격으로 측정된 CN 및 전류량으로부터 Faraday 법칙에 의해 순간 전류효율(ICE, Instantaneous Current Efficiency)를 구한 후 이를 산술평균하여 계산하였다. 순간 전류효율은 식 (18)로 구할 수 있다.

$$ICE = \frac{[CN]_t - [CN]_{t+\Delta t}}{M_{CN} \cdot I \cdot \Delta t} F \cdot V \quad (18)$$

where [CN]_t : cyanide conc. at time t [g/L]

[CN]_{t+Δt}: cyanide conc. at time t+Δt [g/L]

I : current [A]

F : Faraday constant [96,487 Ceq⁻¹]

V : Volume of electrolyte [L]

M_{CN} : Molecular weight of cyanide (g/mole)

4. 결과 및 고찰

4.1. 전해 산화에 의한 시안분해

4.1.1. 전압의 영향

전해 산화에 의한 시안분해반응에 전압이 미치는 영향을 조사하기 위하여 유리시안농도 500 mg/L인 인공폐수를 pH 12, 반응온도 25°C, 지지 전해질농도 Na₂SO₄ 0.05 M, Cu/CN 몰비 0.05, 전극간격 10 mm의 조건에서 전압을 3, 5, 7 V로 변화시키며 실험하였으며 Fig. 3, 4에 그 결과를 나타내었다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 전압이 증가할수록 반응속도가 증가하여 반응시간 240분 경과시 3 V일 때 잔류시안이 68%, 5 V일 때 32%로 현격히 감소하였으며 7V로 증가시 20%로 소폭 감소하였다.

Fig. 4는 전압증가에 따른 전류효율 및 시안 분해속도를 나타낸 것으로 전압이 3 V에서 5 V로 증가함에 따라 분해속도가 2.5 mM/min에서 5.6 mM/min으로 증가하였으며, 7 V로 증가시 6.4 mM/min으로 소폭 상승하였다. 전류효율은 전압이 증가함에 따라 증가하나 5 V에서 7 V로 증가한 경우에는 26%에서 22%로 오히려 감소하였다.

이러한 현상은 전해 전압이 적정수준 이상이면 반응식 (2)와 같은 물분해 반응이 경쟁적으로 진행되어 전류효율을 떨어뜨리는 것으로 판단된다. 따라서 본 실험에서는 5 V이상의 전압에서는 전류효율 관점에서 비효율적임을 확인하였다.

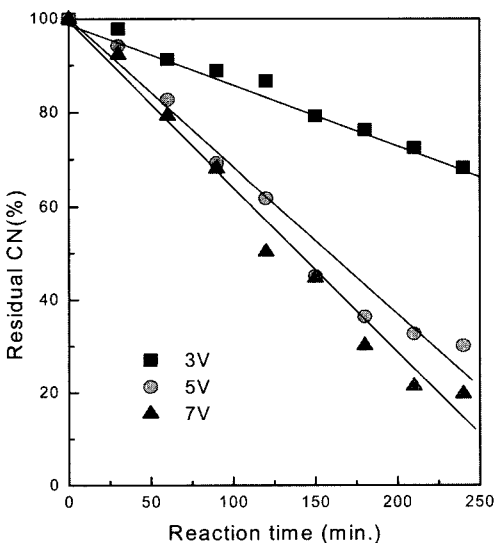


Fig. 3. Effect of voltage on the free cyanide electrolysis (Na₂SO₄ 0.05 M, Cu/CN mole ratio 0.05).

4.1.2. 구리 촉매의 영향

전해 산화에 의한 시안 분해반응에 구리촉매의 농도가 미치는 영향을 알아보기 위하여 전압의 영향에 대한 실험과 동일한 조건에서 첨가되는 구리량을 Cu/CN 몰비 0, 0.05, 0.1로 변화시키며 실험하였으며, Fig. 5, 6에 그 결과를 나타내었다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 촉매량이 증가함에 따라 잔류 시안량이 감소하여 반응시간 240분 경과후 잔류

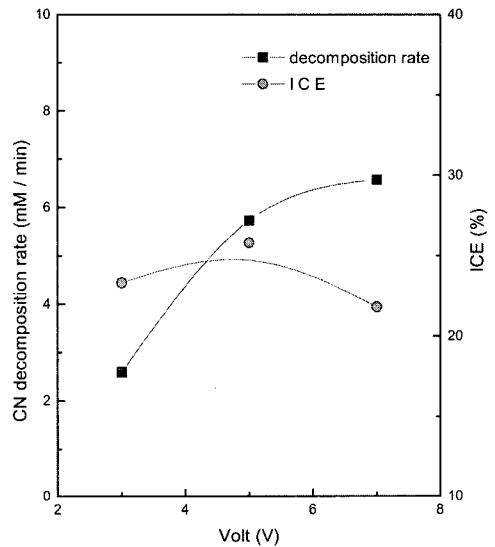


Fig. 4. Current efficiency and cyanide decomposition rate at various voltage (Na₂SO₄ 0.05 M, Cu/CN mole ratio 0.05).

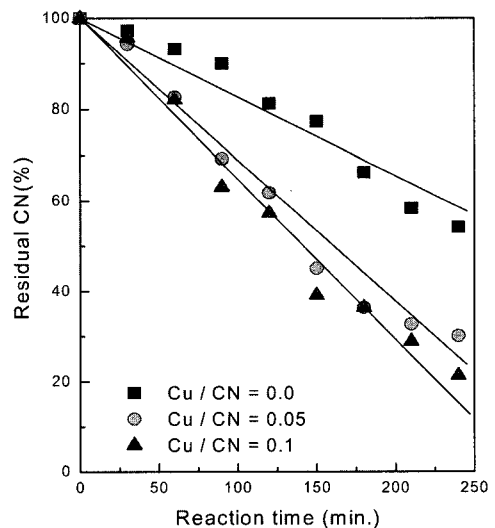


Fig. 5. Effect of Cu ion dosage on the free cyanide electrolysis (Na₂SO₄ 0.05 M, 5 V).

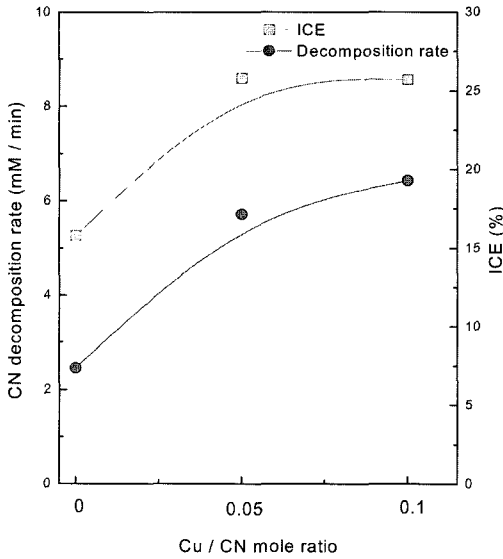


Fig. 6. Current efficiency and cyanide decomposition rate at various Cu ion dosage (Na_2SO_4 0.05 M, 5 V).

시안량이 비축매 반응시 54%에서 Cu/CN 몰비 0.05첨가시 32%로 급감하였으며 Cu/CN 몰비 0.1첨가시 22%로 소폭 감소하였다.

Fig. 6에서 알 수 있듯이, 구리 첨가량이 Cu/CN 몰비 0에서 0.05로 증가함에 따라 분해속도가 2.3 mM/min에서 5.6 mM/min으로 현격히 상승하는 것을 알 수 있으며 전류효율도 17%에서 26%로 상승하였다. 그러나 Cu/CN 몰비 0.1을 투입한 경우에는 분해속도가 6.2 mM/min으로 소폭 상승하였으나, 전류효율은 더 이상 증가하지 않았다. 따라서 Cu/CN 몰비 0.05이상 첨가하는 것은 비효율적이다.

이러한 현상은 용액내에 존재하는 구리 이온이 전극 반응에 의해 산화환원을 반복하면서 시안이온의 운반체 역할¹⁰⁾을 하는 것으로 판단된다.

4.1.3. 지지전해질의 영향

전류량은 전해반응에 있어서 반응을 유발하는 추진력이며 반응속도는 전류밀도에 비례한다. 전류 밀도 또는 전류는 저항에 반비례하므로, 저항의 역수로 표시되는 전기전도도(conductivity)는 전해반응에서 대단히 중요한 인자로 작용하며 일반적으로 전기전도도가 600 μs 이하에서는 전해반응이 매우 미미한 것으로 알려져 있다. 따라서 전기전도도가 시안의 전해반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 전압의 영향에 대한 실험과 동일한 조건에서 첨가되는 지지전해질인 Na_2SO_4 의 농도를 0,

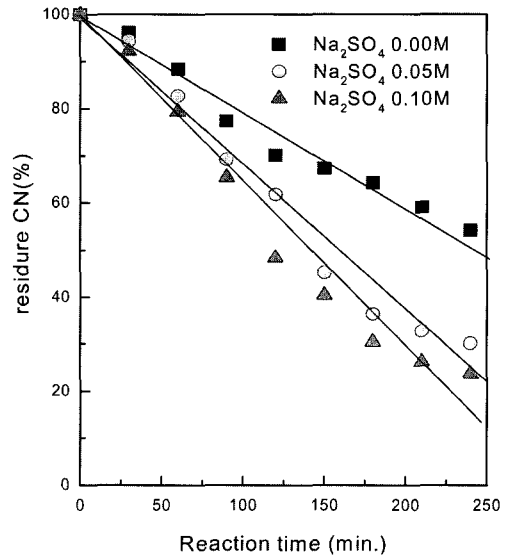


Fig. 7. Effect of Na_2SO_4 dosage as a support electrolyte on the free cyanide electrolysis (5 V, Cu/CN mole ratio 0.05).

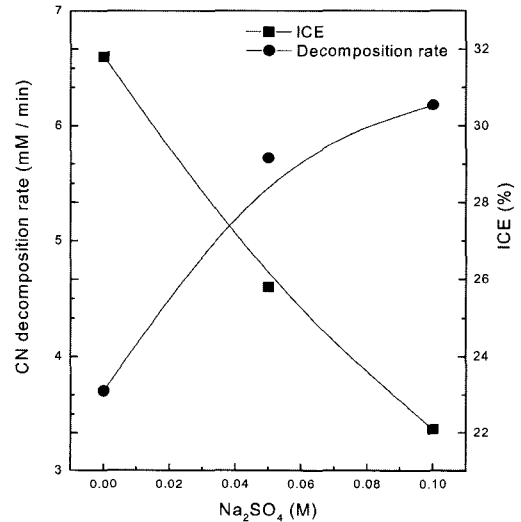


Fig. 8. Current efficiency and cyanide decomposition rate at various supporting electrolyte concentration (5V, Cu/CN mole ratio 0.05).

0.05, 0.1 M로 변화시켰으며 Fig. 7, 8에 나타내었다.

실험결과, 지지전해질의 농도가 0에서 0.05 M로 증가함에 따라 분해속도가 3.6 mM/min에서 5.0 mM/min으로 상승하였으나, 전류효율을 32%에서 26%로 오히려 감소하였다. 또한 지지전해질 농도 0.1 M의 경우에는 분해속도가 6.2 mM로 소폭 상승하였으나 전류효율은

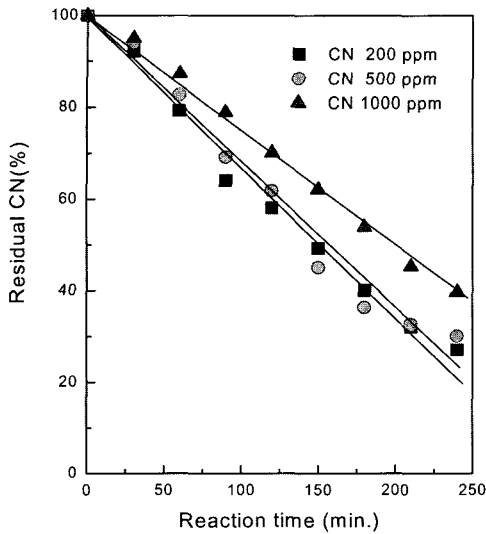


Fig. 9. Effect of initial CN concentration on the free cyanide electrolysis (Na_2SO_4 0.05 M, 5 V, Cu/CN mole ratio 0.05).

22%로 감소하였다. 이는 지지전해질 농도의 증가로 전류밀도가 증가하였으나, 분해속도증가는 상대적으로 낮았기 때문이다. 따라서 지지전해질의 농도는 전류효율과 분해속도를 고려하여 볼 때 0.05 M이 적절한 것으로 판단된다.

4.1.4. 초기 시안농도의 영향

초기 시안농도가 전해반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 전압의 영향에 대한 실험과 동일한 조건에서 초기 시안농도를 200, 500, 1,000 mg/L로 변화시키며 실험하였으며, 그 결과를 Fig. 9, 10에 나타내었다.

실험결과, 시안농도는 다른 변수에 비해 잔류 시안비율에는 큰 영향을 미치지 않으나 분해속도와 전류효율이 직선적으로 증가하여 시안 200 mg/L의 분해속도와 전류효율이 각각 2.5 mM/min, 17%에서, 시안 1,000 mg/L로 증가시 분해속도와 전류효율이 9.8 mM/min과 38%로 상승하였다.

따라서, 전해 산화반응에 의한 시안분해는 고농도 시안일수록 경제성 측면에서 유리하며 희박용액의 경우에는 과산화수소 산화법 등과 같은 다른 공정을 조합하여 적용하는 것이 유리한 것으로 판단된다.

4.2 전해반응속도론

4.2.1. 총괄 반응속도 상수

전극의 산화·환원 총괄 반응속도관계를 이용하여 시

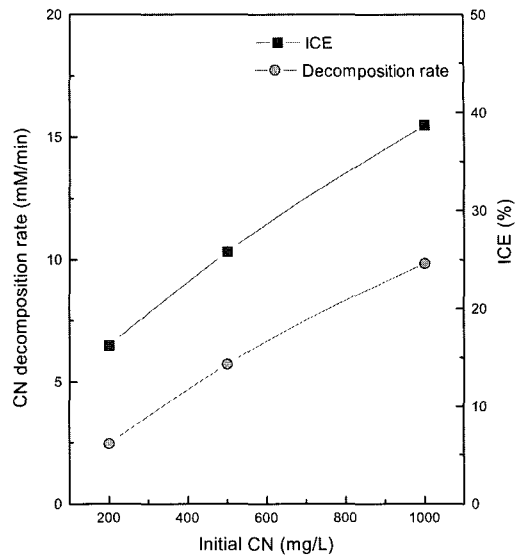


Fig. 10. Current efficiency and cyanide decomposition rate at various initial cyanide concentration (Na_2SO_4 0.05 M, 5 V, Cu/CN mole ratio 0.05).

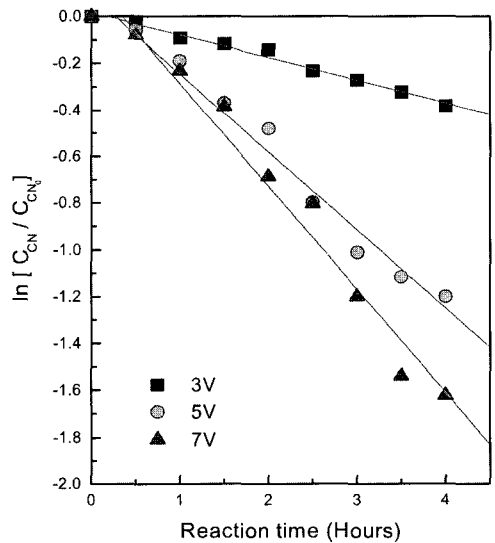


Fig. 11. Relation of vs time at various voltage.

안의 전해산화반응에서 각 변수가 총괄 반응속도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 각 실험조건별로 $\ln(C_{\text{CN}}/C_{\text{CN}_0})$ 와 시간과의 관계를 Fig. 11, 12, 13에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 전압, 지지전해질농도, 구리축매 농도 변화에 따른 $\ln(C_{\text{CN}}/C_{\text{CN}_0})$ 와 시간의 관계는 1차식으로 표시됨을 확인할 수 있었으며, 따라서 시안농도에 대하여 식 (17)과 같은 1차 반응을 만족한다는 것을 알

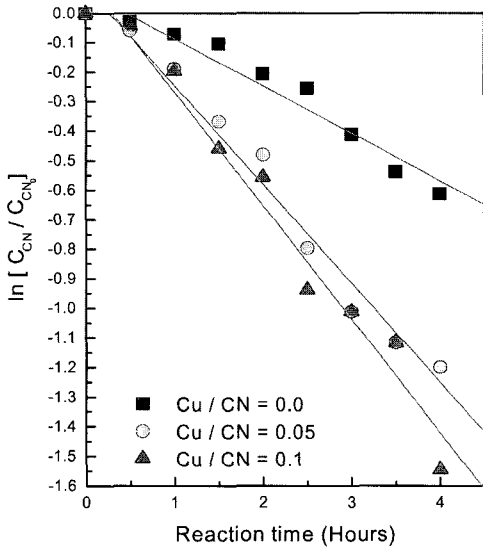


Fig. 12. Relation of vs time at various copper dosage.

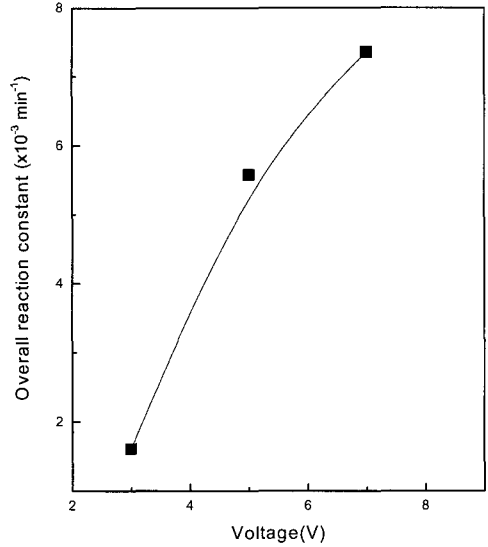


Fig. 14. Effect of voltage on overall reaction rate constant.

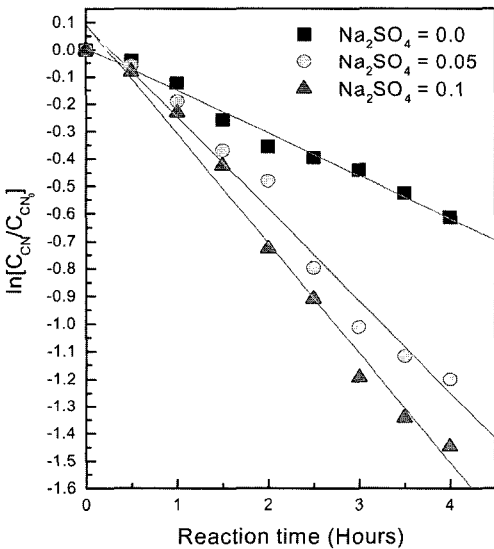


Fig. 13. Relation of vs time at various supporting electrolyte concentration.

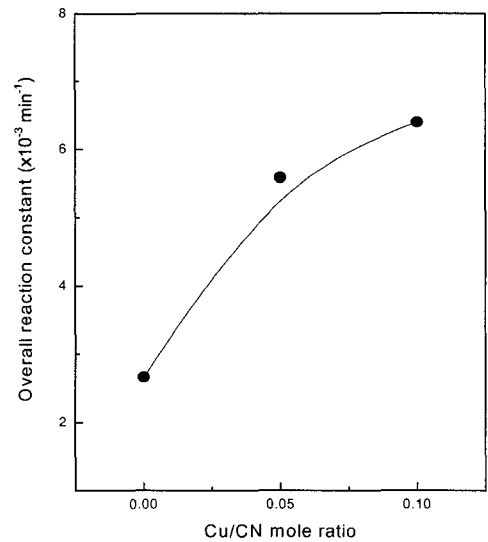


Fig. 15. Effect of copper dosage on overall reaction rate constant.

수 있다.

Fig. 14, 15, 16은 각 실험 조건별 $\ln(C_{CN}/C_{CN0})$ 와 시간과의 관계로부터 최소 자승법을 이용하여 식 (17)에 의해 총괄 반응속도 상수를 계산하여 나타낸 것이다.

그림에서 알 수 있듯이, 전압 지지전해질 농도, 구리 촉매농도가 증가함에 따라 총괄 반응속도 상수가 증가하며 적정수준이상에서는 증가폭이 다소 감소하는 것을 알 수 있다.

4.2.2. 한계전류법에 의한 율속단계 결정

전기화학 반응에서 물질 전달의 추진력 환산을 용이하게 하기 위하여 한계전류법(limiting current method)을 이용하는 것은 일반적이다.¹¹⁾

한계전류법이란 확산에 의한 물질전달이 율속단계가 되는 전류범위인 한계전류 범위에서는 전극 표면의 반응물 농도가 0이라는 특성을 이용하는 방법이다. 즉, 전극의 전위를 증가시키면 식 (3)의 반응속도상수 k_f 는

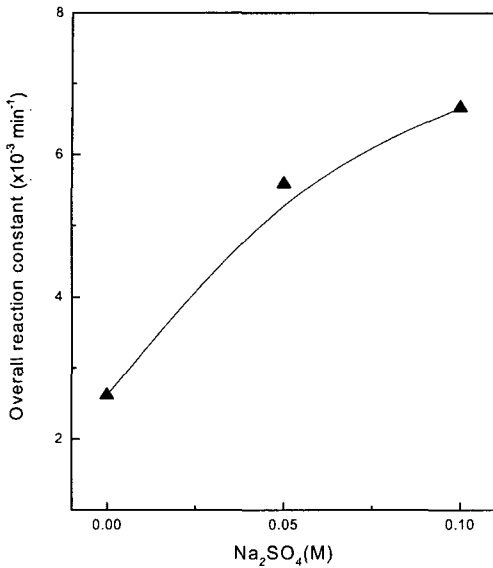


Fig. 16. Effect of supporting electrolyte on overall reaction rate constant.

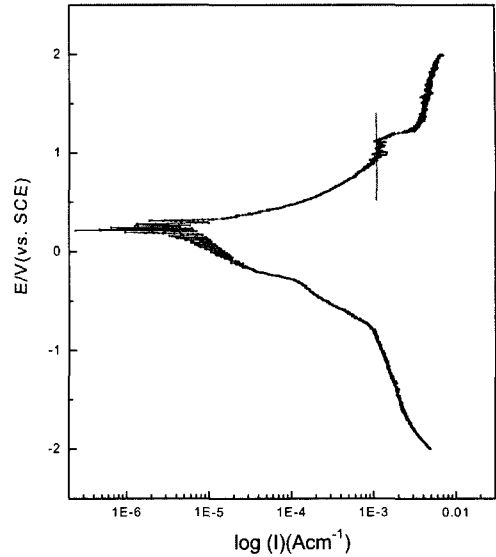


Fig. 17. Limiting current of anodic oxidation reaction of cyanide(Free CN conc. 500 mg/L, Cu/CN mole ratio 0.05, scan speed 50mV/sec).

Table 1. Overall reaction rate constant, and Damkohler number with voltage

Voltage	Overall reaction constant, K (min ⁻¹)×10 ⁻⁵	Anodic reaction constant, k _f (min ⁻¹)×10 ⁻⁵	Damkohler No. (k _f /k _L)
3 V	1.61	3.02	1.25
5 V	5.58	10.46	4.32
7 V	7.36	13.80	5.70

증가하나 확산층에서의 극부 물질전달계수, 즉 식 (5)의 물질전달계수 k_L 의 증가는 매우 미미하다.

따라서 $k_L \ll k_f$ 인 경우에 이르면 반응물의 표면농도 (C_{AS})는 거의 0이 된다. 이때의 전류를 한계전류라고 하며 전위를 계속 상승시켜도 더 이상 전류의 상승이 없는 영역을 말한다. 이는 실험을 통하여 쉽게 확인된다. 따라서 $C_{AS}=0$ 인 경우 식 (5)로부터 물질전달계수 k_L 를 식 (19)와 같이 계산할 수 있다.

$$k_L = \frac{I}{nFC} \quad (19)$$

이러한 한계전류법을 적용하기 위하여 Potentiostat/Galvanostat (EG&G 270A)를 이용하여 시안용액의 선형 전위주사곡선(linear sweep voltammetry curve)을 구하여 Fig. 17에 나타내었다. 이때의 주사조건은 유리시안 농도 500 mg/L, Cu/CN 몰비 0.05, scan 속도 50 mV/sec 이었다.

그림에서 알 수 있듯이 양극반응에서 한계전류범위가

나타났으며 이때의 한계전류는 $1.17 \times 10^{-3} A$ 이다. 측정된 한계전류를 식(19)에 대입하여 시안의 전극반응의 물질 전달계수 k_L 을 계산하면 $2.42 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ 이다.

이렇게 계산된 물질전달계수 k_L 을 식 (16) 및 (17)의 관계로부터 Damkohler No.를 구할 수 있으며 Table 1에 전압 변화에 따른 총괄 반응속도상수 K, 전극반응속도상수 k_f , Damkohler수를 계산하여 나타내었다.

표에서 알 수 있듯이 총괄 반응속도 상수가 $1.61 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ 에서 $7.36 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ 로 증가하며 전극 반응속도상수 k_f 와 물질전달계수 k_L 의 비로 나타내어지는 Damkohler수도 1.25에서 5.7로 증가하였다.

따라서 시안의 전극산화반응에서 전압이 상승할수록 물질전달이 율속단계로 작용함을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

수생태계 뿐 아니라 인체에도 치명적인 영향을 미치는 시안 성분을 제거하기 위한 기존 화학적 산화법이

과다한 약품 사용으로 처리비의 상승의 문제와 잔류 약품에 의한 처리수의 재활용이 어렵고, 2차 오염원으로 작용할 수도 있다. 이러한 기존공정의 대안으로, 환경적으로 안전한 전해 산화법에 의한 시안 분해특성을 규명하기 위한 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전해산화에 의한 유리시안 분해실험 결과, 전류효율과 분해속도를 고려할 때 전압 5 V, 구리축매량 Cu/CN 몰비 0.05가 적정조건이었으며, 이때의 전류효율은 26%, 분해속도는 5.6 mM/min 이었으며 적정수준이상의 전압과 구리첨가는 분해속도를 소폭 상승시키나 전류효율은 증가하지 않았다. 지지전해질의 증가는 전류밀도의 증가로 분해속도를 소폭 증가시키나 전류효율은 크게 감소하였다.

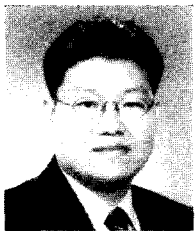
초기 유리시안 농도실험 결과, 과산화수소 산화와 유사한 결과를 나타내어 시안농도 증가시 분해속도 및 전류효율이 동시에 증가하므로 고농도 시안일수록 적절한 공정으로 판단된다.

2. 각 변수가 총괄 반응속도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 $\ln(C_{CN}/C_{CN_0})$ 와 시간과의 관계로부터 계산한 총괄 반응속도 상수는 $1.6\sim 7.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 범위였으며 시안농도에 대하여 1차 반응식을 만족하였다.

또한 한계 전류법을 이용하여 계산한 시안 전해산화의 물질 전달계수 K_L 은 $2.42 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ 이었으며 전압 변화시 전극 반응속도 상수를 계산하여 Damkohler수를 구할 수 있었다.

참고문헌

1. Padiyar, V. and Mishra, V.S., 1995 : *Cyanide detoxification a review*, Trans IChem E, Part B, Feb., **73**, 23.
2. Zeevalkink, J.A. et al., 1979: *Mechanism and kinetics of cyanide ozonation in water*, Water Res., **14**, 1375-1385.
3. Frederick, E.B., 1973: *Cyanide detoxification using adsorption and catalytic oxidation on granular activated carbon*, Jour. of WPCF, **45**(2), 221-231.
4. Murphy, R.S. and Nesbitt, J.B., 1964: *Biological Treatment of Cyanide Wastes*, Engineering Research Bull **B-88**, The Renn. State Unib..
5. 佐藤完二, 1976: シアン 含有 廢水의 處理 方法, 公開特許公報 51-67672.
6. 이진영 등, 2002 : 과산화수소에 의한 시안의 분해특성, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **11**(2), 3-13.
7. Muller, K.R. et al., 1986: *Chemical waste handing and treatment*, 231-241.
8. Ruml, B. and Soukup, M., 1983: *New apparatus for the electro-decomposition of cyanide*, Metalloberflaeche, **36**(11), 551-552.
9. Tarjanyi, M. and Streier, M.P., 1974: *Cyanide waste treatment*, Metal Finish Abs, **72**, 92.
10. James, K., Beattie, G.A. and Blyblank, 1995: Copper-Catlysed oxidation of cyanide by peroxide in alkaline aqueous solution, Aust. J. Chem., **48**, 27-34 .
11. Yeager, E., Borkris Conway, B.E. and Sarangapani, S., 1983: *Comprehensive Treatise of electrochemistry*, Plenum, **6**, 343-349.



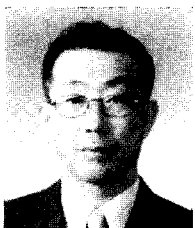
李 珍 榮

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조



尹 虎 成

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조



金 聖 敦


- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조



金 哲 主


- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조

金 俊 秀




- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재 연구부 책임연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조

韓 椿



- 현재 광운대학교 화학공학과 교수
- 본 학회지 제11권 2호 참조

吳 種 基



- 현재 한국과학기술연구원 금속공정연구 센터 책임연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조

신간 안내

- 제 목 : 오재현의 자동차리사이클링기행
- 저 자 : 吳 在 賢
- 발행처 : MJ 미디어
- 4*6 배판, 312P
- 정 가 : 20,000원



경제학에 있어서는 생산을 대금의 회수로서 one cycle 완료했다고 한다. 그러나 사회적으로는 생산은 리사이클을 실행함으로써 one cycle 완료했다고 해야 할 것이다. 이러한 관점에서 이 책에서는 사용이 다 끝난 자동차(ELV, End of Life Vehicle)가 어떻게 처리되는가를 그 기본적인 방법과 과정을 쉽게 기술하였다. 그리고 처리현장을 탐방하여 많은 것을 기록하였다. 이것은 흥미와 이해를 돕기도 하지만 생생한 우리의 폐차처리 역사를 후세에 남기고 싶고 한편 어떻게 처리하는 것이 가장 바람직한 것인가를 다 같이 생각하게 함이다.

- 제1장 「자연과 환경과 리사이클링」,
- 제2장 「자동차의 수명과 리사이클링」,
- 제3장 「자동차의 리사이클링 시스템」,
- 제4장 「자동차 해체의 실제」,
- 제5장 「자동차 슈레딩 처리기술」,
- 제6장 「자동차 리사이클링의 국제동향」,
- 제7장 「自動車 리사이클링의 꿈」