

한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 13, No. 2, Jun. 1984.

〈기술해설〉

전해-환원에 의한 크롬, 舍油 폐수 처리 연구

이재익* · 서근학**

* 한국비료공업주식회사 ** 부산수산대학

An Electrochemical Treatment on Cooling Water containing Cr(VI) and oil

J. Y. Lee* K. H. Suh**

* Korea Fertilizer Co, Ltd.

** National Fisheries University of Busan, Department of Applied
Chemistry.

ABSTRACT

Chromate and Dichromate is used as the corrosion inhibitor in cooling water. The hexavalent chromium is toxic and undesirable pollutants. Disposition of blowdown water into the river is meant in compliance with environmental pollution regulation.

This study related to the efficient method for removing of hexavalent chromium and oil from aqueous medium by electrochemical unit. Experiments were carried out in laboratory and field condition.

I. 서 론

전해-환원에 의한 Cr(VI)을 함유한 폐수처리 연구 보고로는 陽, 陰極 兩極을 鉄을 電極으로 하여 전해-환원 處理한 田代와 梅決¹⁾ 및 石田²⁾의 연구보고와 Sodium Silicofluoride(Na₂SiF₆)를 첨가하여 3次元 전극에 의한 三輪와 高木³⁾ 및 Calcium Fluoride(CaF₂)를 첨가하여 3次元 전극에 의한 金井⁴⁾의 연구보고가 있으나 日根⁵⁾ 및 高橋⁶⁾의 전해공정에 관한 자료와 中原清治⁸⁾의 전해장치가 있으나 현장에서 가장 경제적이고 손쉽게 중금속(Cr(VI)기타)과 기름(유화유) 및 기타 유해물질들을 함유한 폐수를 처리할 경우 현장에 적합한 처리조건에 관한 연구는 미흡하다.

냉각수의 부식억제제로서 사용되는 크롬산염 및 중크롬산염은 다른 부식억제제에 비하여 방식효과가 탁월하고 경제적인 반면에 독성이 강하므로 취급이 어려우며 냉각수 유출로 인하여 수질을 오염시킬 뿐만아니라, 폐기처리시의 어려움 때문에 폐수처리 방법에 의한 무궁해화^{9), 10)} 등의 문제점이 대두되고 있는 한편 비크롬계 중 비공해성 부식억제제가 연구 개발되어 점차적으로 널리 사용되고 있다¹¹⁾

따라서 본문에서는 Laboratory Test와 Pilot Test를 실시하여 현장 기술진들이 손쉽게 행할 수 있는 Cr(VI)등과 같은 중금속과 각종 기름을 함유한 폐수처리 방법에 대하여 검토하였다.

II. 실험 방법

1. Laboratory Test

1) 실험 조건

- 전극; SS-41 6개
- 규격; 200×12×2 (mm)
- 전극관 간격; 5~6 mm
- 전압; D.C. 0~25V
- 전류; 0~0.2A
- 여과장치; 480 O.D×1410L (mm)
(Sand; 28~16mesh)

2) 실험 방법

Fig. 1과 같이 직사각형 plastic 시험조에 carbon Steel plate(200×12×2mm)를 5~6mm 간격으로 고정시키고 양끝 plate에 D.C. 전원을 연결하여 시험조 하부에서 시료액을 유입시킨 후, 반대편 상부에서 유출시켜, 유입부와 유출부에서 Cr(VI), T-Cr 농도를 측정하여 전압과 공간속도(Space Velocity)에 따른 Cr(VI) 제거율을 검토하였으며 Cr(VI), T-Cr 측정방법은 JIS K 0101 공업용수 시험방법에 따라 행하였다.

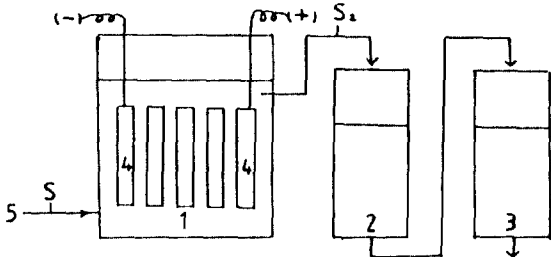


Fig.1 Schematic Diagram of laboratory Test

1. Reactor 2,3. Sand filter
 4. Carbon Steel Plate 5. Test Solution
- S₁, S₂, 시료채취지점

2. Pilot Test

1) 실험 조건

- 전해조; 목재 (400L×210W×300H mm)
- 전극; Carbon Steel Plate(26ea)
(300L×250W×3~3.5T mm)
- 전원; D.C.
- 전압; 85V (50~110V)
- 전류; 4A (3~5A)
- 정류기 제원; A.C. 100V 전원

전압; 50~110V

전류; 0~60 A

• 유속; 0.8~2.0 t/hr

2) 실험 방법

Fig. 2와 같은 목재의 전해조에 carbon steel plate(300×250×3~3.5mm) 26개를 4mm 간격으로 고정시키고 양끝에 직류전원을 연결하여 Fig. 3과 같은 유조에 설치하고 S₁과 S₂에서 Cr(VI)와 oil을 측정하여 일정한 유속과 전류에서의 시간과 전극수에 따른 변화를 검토하였다.

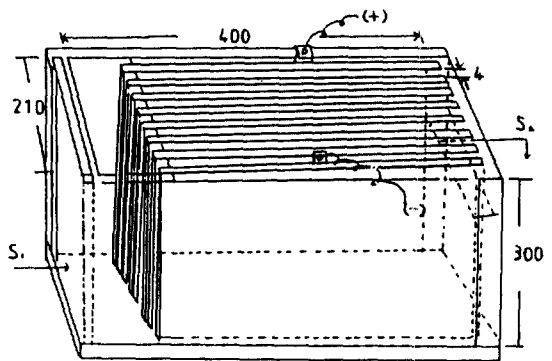


Fig. 2 Schematic Diagram of Reactor in Pilot test.
Carbon steel plate

- 1) Pieces : 26 ea
- 2) Thickness : 3~3.5 mm
- 3) Length : 300 mm
- 4) Width : 250 mm

Test Solution → Electrochemical unit →

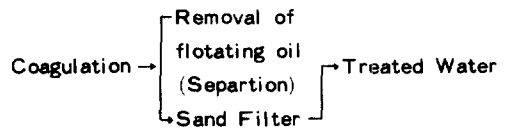


Fig. 3 Flow Diagram in Pilot test.

III. 실험결과 및 고찰

1. Laboratory Test

본 실험에 사용한 시료수의 조성 and 처리후의 조성은 Table 1, 2와 같으며 유속과 전압변화에 따른 Cr(VI) 제거율은 Fig. 4, 5에서 보는바와 같다.

Fig. 4에서와 같이 Cr(VI) 제거율은 유속에 따라 좌

우되며 Fig. 5에서 보는 바와 같이 일정한 전압이상에서는 무관함을 알 수 있고 Table 1, 2에서와 같이 Cr(VI)이 제거되는 동시에 pH가 상승되며 T-Fe가 증가되므로서 부유물이 증가된다.

Table-1 Composition of Test solution in laboratory test

Item	(unit ; ppm)	
	Before treatment	After treatment
pH	7.8	9.5
T-Cr	5.3	0.0
Cr ⁶⁺	4.7	0.0
T-Fe	0.0	1.7

Table-2 Composition of Cooling water in pilot test

Item	(unit ; p. p. m)	
	Before treatment	After treatment
pH	7.8	8.1
T-Cr	4.0	0.6
Cr ⁶⁺	3.2	0.4
T-Fe	0.3	5.5
S. S	6	95
oil	350	52.5

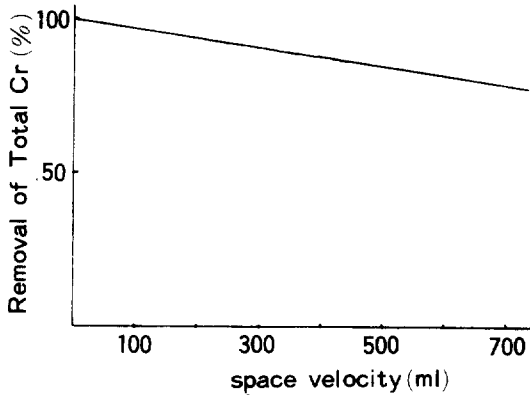


Fig. 4 Removal of T-Cr as a function of Space velocity

operation condition
 voltage : DC 0~25 V
 current : 0~0.2 A
 electrode: carbon steel plate (200x12x2 mm) 6ea

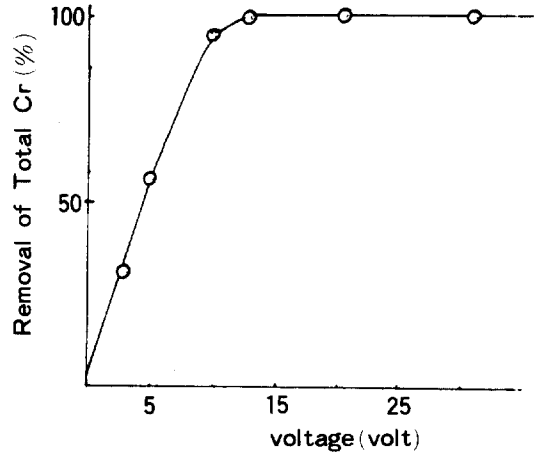


Fig. 5 Removal of T-Cr as a function of Voltage

2. Pilot Test

본 실험에 사용한 시료수의 조성구 처리후의 조성은 Table 2와 같으며 시간과 전극개수에 따른 T-Cr 제거율과 oil 제거율은 Fig. 6, 7, 8과 같다.

T-Cr의 제거율은 일정한 조건에서는 Fig. 6에서와 같이 전극수에 따라 좌우되나 Fig. 7에서 보는바와 같이 시간이 경과함에 따라 제거율이 감소되며 Fig. 8에서와 같이 Oil 제거율은 최초에는 증가하나 어느 시간이 경과하면 거의 변화가 없다.

본 실험을 통하여 폐수중의 중금속 및 Oil 기타 유해물질을 처리할 경우, 금속전극 즉 가용성 전극인 Al,

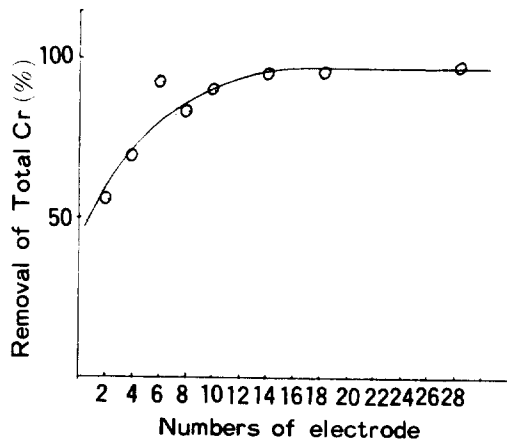


Fig. 6 Removal of T-Cr as a function of electrode number (flow rate ; 0.8 T/H, current ; 5 A)

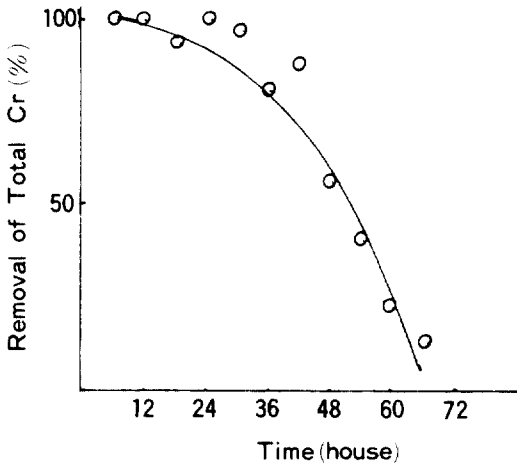


Fig. 7 Removal of T-Cr as a function of time (flow rate; 0.8 T/h, current; 5A)

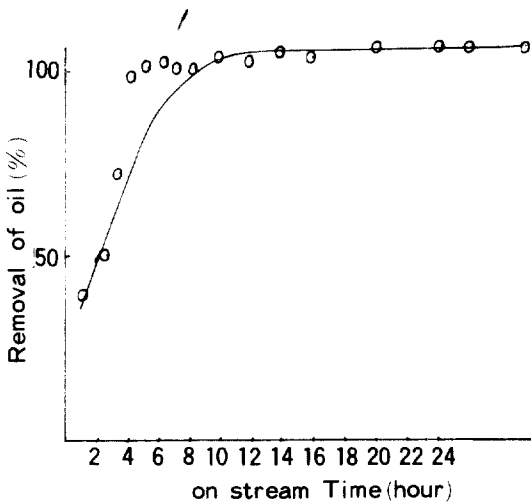
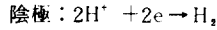
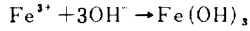
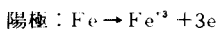


Fig. 8 Removal of oil as a function of on-stream time.

Fe, Ni 등과 같은 전극을 양극으로 사용하면 금속이 금속부식 반응과정¹²⁾ 과 같은 반응으로 용해되어 상당하는 금속 수산화물을 생성하여 폐수중에 현탁되어 있는 각종 불순물이 흡착 공침(共沈)되므로 손쉽게 침전 침강된다.

즉 Fe를 전극으로 사용하였을 경우 陽極에서는 Fe가 ion으로 용출하여 수산화물을 형성하고 음극에서는 물이 전해되는 동시에 수소이온이 방전하여 수소가스로 된다.



이와같은 반응으로 Fe는 금속착이온의 탈수축중합 반응등으로 Oxo 또는 Ol화합물이 형성되어 Cr등과 같은 금속이 흡착 응집, 침강된다.

한편 이같은 침전물은 전해조건에 따라 다르나 일반적으로 陽, 陰 兩極面에서 수소기포(10~30 μ) 및 산소기포(20~60 μ)로 인하여 전해액의 대류현상으로 일부가 상승되므로서(상승속도: 1.5~4 cm/S) 상층부에 존재하는 oil 등 각종 부유물질을 흡착 불용성화 하므로서 손쉽게 분리된다.

그러나 시간이 경과함에 따라 제거율이 저하되는 원인으로는

- 1) 음극의 수소과전압 저하
- 2) 양극에서의 산화피막 형성에 의한 저항 증가
- 3) 전극면에서의 Scale 형성으로 인한 저항막 형성
- 4) 전극의 부식
- 5) oil 등 유기물질이 전극면에 흡착 부착되므로서 저항 증가

등과 같은 여러가지 요인으로 전극이 소모되거나 성능이 열화되므로서 제거율이 저하되면 전력 소비가 증가된다고 생각된다.

IV. 결 론

중금속(Cr(VI)) 및 oil 함유 폐수를 철판을 전극으로 사용하여 실험실적 방법과 Pilot Test로 전해-환원 실험을 실시 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Cr(VI), oil 제거율이 높다.
2. oil은 금속수산화물이 포말부상되므로서 흡착 분리 제거된다.
3. Cr(VI), oil 제거효율은
 - 1) 전극 판수
 - 2) 유속
 - 3) 소오 전류

등에 따라 좌우된다.

5. 부유물질이 증대한다.
6. 처리시설이 간단하다.
7. 운전 및 관리가 용이하다.
8. 부유물 처리시설을 요한다.

참 고 문 헌

- 1) 田代, 梅洪: 工業用水 21, 32 (1960)
- 2) Ishida, Tetal: Bullentin, Naniwa Univ. Series A. 2, 109 (1954)
- 3) 林, 三輪, 高木: 名古屋工業技術試驗報告 10, 554 (1961)
- 4) 金井昌邦: 水処理技術 12, 45 (1971)
- 5) 金井昌邦: 日本大学生産工学部研究報告 1, 167 (1967)
- 6) 日根文男: “電気化学反応操作と電解槽工学” 化学同人 (1979)
- 7) 高橋正雄, 増子昇: “工業電解の化学” アダラ (1979)
- 8) 中原清治: 日本特許 出願 46-035715
- 9) J. R. Castleberry: Mater. Prot., 8, 69 (1969)
- 10) B. J. Kelley: Ibid, 8, 23 (1969)
- 11) N. B. Fansworth & R. S. Robertson: Ibid, 5, 15 (1966)
- 12) 佐藤教男: 防蝕技術 21, 107 (1972)
- 13) 草壁克己: 工業用水 7, 25 (1983)
- 14) D. N. Bennion & J. Newman: J. Appl. Electrochem., 2, 113 (1972)
- 15) J. A. Trainham & J. Newman: Ibid, 7, 287 (1977)
- 16) J. Newman & W. Tiedman: Adv. in Electrochem. and Electrochemical Eng., 11, 353 (1978)
- 17) J. Newman & C. W. Tobias: J. Electrochem. Soc., 109, 1183 (1962)
- 18) J. A. Trainham & J. Newman: Ibid, 125, 58 (1978)

文 獻 紹 介

CORROSION SCIENCE

Volume 24, No. 2. 1984

- An electrochemical and surface analytical investigation of weathering steels
 D.Scharnweber, W.Forker, D.Rahner and H.Worch . . . 67
- An XPS study of the surfaces on Fe-Cr, Fe-Co and Fe-Ni alloys after
 mechanical polishing K.Asami and K.Hashimoto . . . 83
- The protective oxidation of a 9.75% Cr-Fe alloy in CO₂
 P.J. Castle and R.E. Smallman . . . 99
- The metallurgical pretreatment and protective oxidation of a 9.75% Cr-Fe
 alloy in CO₂ P.J. Castle and R.E. Smallman . . . 123
- The determination of oxide film thickness and composition on indium and
 chromium by decomposition of Auger electron spectra D.J. Siconolfi and
 R.P. Frankenthal . . . 137
- An anodic behaviour study of an analogical sintered system of austenitic
 stainless steel in H₂SO₄ solution D. Itzhak and E. Aghion . . . 145

Volume 24, No. 4. 1984

- The influence of sulphur on the dissolution and the passivation of a nickel-
 iron alloy—I. Electrochemical and radiotracer measurements
 P. Marcus, A. Teissier and J. Oudar . . . 259
- The influence of sulphur on the dissolution and the passivation of a
 nickel-iron alloy—II. Surface analysis by ESCA P. Marcus, I. Olefjord and
 J. Oudar . . . 269
- Stress corrosion cracking of 304L stainless steel in molten salts media
 H. Atmani and J.J. Rameau . . . 279
- General and local corrosion of as-cast 25Cr-20Ni steel in molten sulphates:
 the influence of Si and W additions L.M. Gribaudo and J.J. Rameau . . . 291
- The repassivation of nickel-copper alloys in sulphuric acid
 R.D.K. Misra and G.T. Burstein . . . 305
- Environmentally-induced cracking of magnesium R.S. Stampella,
 R.P.M. Procter and V. Ashworth . . . 325
- Factors affecting the potential of galvanostatically polarised pipeline steel
 in relation to SCC in CO₂—H₂CO₃ solutions R.N. Parkins,
 C.S. O'Dell and R.R. Fessler . . . 343
- Further observations of environmentally assisted cracking in Al-Zn-Mg
 single crystals S.P. Lynch . . . 375

CORROSION

Vol. 40, April, 1984

Induction Time Studies of Fe18Cr and 430 SS Under Open Circuit Conditions in Chloride-Containing Sulfuric Acid	B.S. Covino, Jr., M. Rosen	140
Hydrogen Embrittlement of PH 13-8 Mo Stainless Steel – The Effect of Surface Condition	G.T. Murray, H.H. Honegger, T. Mousel	146
The Oxidation of Fe-Al Containing Chromium, Nickel, or Manganese	P. Tomaszewicz, G.R. Wallwork	152
Effect of Solidification Structure of the Alloy Cu-10% Al-1% Fe on its Corrosion and Mechanical Properties	V. Vergara, G. Matamala, A. Moreno	158
Etching Method for Determining Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels	June (James) Bok Lee	163
Atmospheric Corrosion of Steel in a Humid Tropical Climate—Influence of Pollution, Humidity, Temperature, Solar Radiation and Rainfall	Francisco Corvo Perez	170
The Mechanism of Magnetite Dissolution in Chelant Solutions	Wayne W. Frenier	176
Polarization Studies of Brass-Steel Galvanic Couples	Denny A. Jones	181
Corrosion of Medium Carbon Steel in Aqueous Solutions Containing Fluoride Ions at 300 C	P. Mayer, A.V. Manolescu, E.M. Rasile	186
The Anodic Polarization Characteristics of Fe-Si-Al Alloys in 1N H ₂ SO ₄	S. Wakefield, F.H. Beck, G.W. Powell	190
Technical Note: On the Nature of the Occluded Cell in the Stress Corrosion Cracking of AA7075-T651—Analysis of the Solution Inside the Crack	Anh H. Le, R.T. Foley	195
Technical Note: Hydrogen Induced Delayed Cracking of Smooth Torsional Specimens	W.Y. Chu, T.Y. Zhang, C.M. Hsiao	197
Corrosion Research Calendar		200

Vol. 40, May 1984

Early Stages of Film Growth on Alpha Brass Immersed in Ammoniacal Cu(II) Solutions	R.C. Newman, G.T. Burstein	201
Gaseous Corrosion of Metals in a 60% H ₂ O, 40% HCl Environment	J.P. Carter, B.S. Covino, Jr., T.J. Driscoll, W.D. Riley, M. Rosen	205
Effect of Bromide Ions on the Electrochemical Behavior of Iron	L.P. Mack, Ken Nobe	215
Rotating Cylinder Electrode for Velocity Sensitivity Testing	D.C. Silverman	220
Electrodissolution of Zinc in Acidic Chloride Solutions	S. Asakura, Ken Nobe	227
Effect of Heat Treatment and Carbon on Stress Corrosion Cracking of Iron and Mild Steel in Sodium Phosphate Solution	J. Flis	232

The Role of Hydrogen in Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels	B.J. Berkowitz, F.H. Heubaum . . .	240
Nature of the Corrosion Reaction at the Anodic Oxide Film on Titanium in HCl Solutions	M.M. Hefny, A.G. Gad Allah, S.A. Salih, M.S. El-Basiouny . . .	245
Evaluation of Corrosion Inhibitors in SO ₂ Scrubber Solutions	D.W. DeBerry, G.R. Peyton, W.S. Clark . . .	250
Interactions of Metal Hydrous Oxides with Chelating Agents. VI. Dissolution of a Nickel Ferrite in EDTA Solutions	A.E. Regazzoni, E. Matijevic . . .	257
Corrosion Research in Progress		262