

러가지 條件下에서 平面굽힘疲労試驗을 實施해서 다음
의 結論을 얻었다.

(1) 이 鋼材의 熔接部位에서 熔着部가 가장 높은 硬도를 나타내나, 衝擊強度는 가장 낮으며, 電極電位는 가장 貴하다.

(2) 天然海水中에서 熔接部位를 陰極防蝕하면 無防蝕時 보다 腐蝕疲労限度가 많이 높아진다. 그 強度는 -800mV SCE程度로 防蝕할 때 大氣中에서의 疲労限度까지 上昇하고, 防蝕電位를 -1,000mV SCE까지 낮추면 腐蝕疲労限度가 더욱 커지나 그 以下로 낮추어도別變化가 없다.

(3) 이 腐蝕疲労限度線圖는 SM41 鋼材를 造船用으로 使用할 때 負荷條件과 防蝕條件에 따라서 設計強度를 얼마로 할 것인가를 決定하는데 實用指標로 利用될 수 있겠다.

〈謝 禮〉

本 研究에 研究費를 支援하여 주신 韓國科學材團, 材料試驗을 協助하여 주신 韓國重工業 中央試驗所 및 試驗片 熔接에 勞苦가 많았던 大鮮造船所의 여러분에게 深甚한 謝意를 表한다.

參 考 文 獻

- 1) 木山 稔: 高張力化, 耐環境化を指向する厚板, 金屬, 45, 1, p. 35, 39~42(1975)
- 2) 韓國船級協會: 船級 및 鋼船規則, 第 301條, 船体用圧延鋼材, p. 50~55(1981)
- 3) I. Geld. M. A. Acampora: A Factor in Hydrogen Embrittlement of Cathodically Protected Steel in Sea Water, Mater. Prot., 7, 11, p. 31~34 (1968)
- 4) P. E. Hudson, et al: Absorption of Hydrogen by Cathodically Protected Steel, Corrosion, 24, 7, p. 187~196 (1968)
- 5) 酒井利一: 高張力鋼熔接部에 於ける 応力腐蝕龜裂とその輕減策, 防蝕技術, 16, 7, p. 303~308(1968)
- 6) NACE Standard TM-01-77: Testing of Metal for Resistance to Sulfide Stress Crack-

ing at Ambient Temperature, Metal Performance, 16, 9 (1977)

- 7) 松島 岩: 硫化物応力 腐蝕割れの電氣化学, 防蝕技術, 18, 4, p. 139~146 (1968)
- 8) 永井鉄一: 高張力鋼の熔接部, 熱影響部の腐蝕疲労強度に對して, 日本溶接學會誌, 40, 1, p. 68~70 (1970)
- 9) 益本 功: 鋼材及び熔接継手の 3% NaCl水溶液腐蝕疲労に對する研究 (I), 日本溶接學會誌, 44, 3, p. 60~64(1975)
- 10) 平川, 北浦: 溶接継手の低速度腐蝕疲労強度, 日本溶接學會誌 77年 講演集 S. 756.
- 11) 中野・青木・金尾: SERTによる高張力鋼の水素脆性感受性の評價, 日本溶接學會 79年講演集 S. 918
- 12) 角田・丸山・内山: 各種高張力鋼の海水中での腐蝕疲労き裂伝播舉動, 鉄と鋼, 第12号, p. 77~86 (1980)
- 13) 田 大熙・金 鎮京: 海洋構造物用 HT 50 高張力鋼의 熔接部位의 環境에 따른 크랙伝播特性에 關한 研究, 韓國海洋大學論文集, 第2輯, p. 137~153 (1983)
- 14) 南・高田: 軟鋼の腐蝕疲労と陰極防蝕, 防蝕技術, 7, 6, p. 26~27 (1958)
- 15) Hooper Hartt: The Influence of Cathodic Polarization upon Fatigue of Notched Structural in Sea Water, Corrosion, 34, 9, p. 320~323 (1978)
- 16) 中野・青木・金屬: 電氣防蝕された高張力鋼の破壊の様相, 日本溶接學會 79年講演集 S. 919.
- 17) 遠藤吉郎: 腐蝕疲労, 防蝕技術, 26, 10, p. 583~592 (1977)
- 18) 駒井諱治郎: 腐蝕疲労に關する最近の諸問題, 防蝕技術, 26, 10 p. 594~605 (1977)
- 19) D. H. Jeon, W. N. Kim, K. J. Kim, E. H. Yi: A Study on the High Tensile Strength Steel used for the Shipbuilding, Journal of the Corrosion Science Society of Korea, 11, 2, p. 9~16, June, (1982)
- 20) 前掲書(2) p. 53
- 21) 西田正孝: 応力集中, p. 184, 森北書房(1973)

한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 13, No. 3, Sept. 1984.

〈기술해설〉

電解法에 의한 用, 廢水處理 応用

李在益*·徐根學**·成奉勳**

* 韓國肥料(株) ** 釜山 水産人 応用化學科

The Application of Industrial and Waste Water Treatment by Electrolysis

J. I. Lee, K. H. Suh, B. H. Sung

차 례

1. 머리말
2. 電解反應의 原理
3. 電解反應의 作用
4. 電解反應의 效果
5. 電解反應의 條件
6. 電解處理時의 問題點
7. 引用文獻

1. 머리말

여러가지 種類의 用水 및 廢水에 外部에서 電氣Energy를 加하여 淨化시키는 電氣化學的方法인 電氣分解法(Electrolysis)은 옛날부터 널리 實施되었던 水處理方法의 일환으로써 그림-1에서 보는바와 같이 電極과 溶液의 境界面에서의 직접 전자수수반응(電子授受反應: 電子를 주고 받는 反應)인 電極反應이 일어남으로써 用水 및 廢水中의 各種 不純物을 直接處理하는 電氣化學反應處理法과 電極反應으로 生成된 生成物과 水中의 各種 物質이 吸着, 凝集, 浮上等 二次的으로 反應하여 間接的으로 處理하는 物理的, 化學的處理法으로 크게 分類할 수 있다.

前者의 경우는 電極反應으로 인한 酸化, 還元, 析出, 分解 등과 같은 效果를 發揮하고 있으며, 後者의 경우에

는 電極反應으로 인한 生成物과 水中의 各種 不純物이 吸着, 凝集, 沈降, 浮上되는 등의 독특한 物理的化學的作用 效果를 發揮하고 있는등 有益한 點이 많으므로 用水 및 廢水處理技術으로써 널리 活用되고 있는 實情이다.

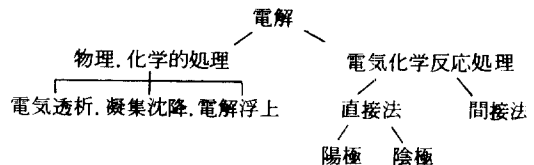


그림-1 전기화학적 방법에 의한 水處理型式圖

따라서 本文에서는 現場 水處理 技術者들에게 조금이나마 도움이 되고져

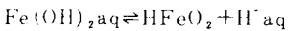
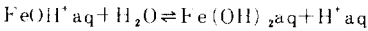
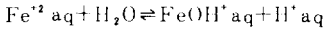
- * 電解反應의 原理
 - * 電解反應의 作用
 - * 電解反應의 效果
 - * 電解反應의 條件
 - * 電解處理時의 問題點과 對策
- 等에 對하여 序述코져 한다.

2. 電解反應의 原理

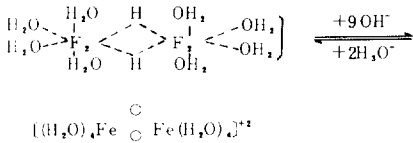
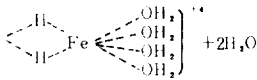
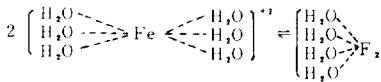
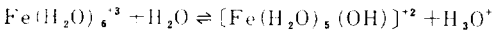
電解의 處理方法에 있어서 電解反應機構는 알루미늄(Al) 또는 鐵(iron:Fe) 등과 같은 可溶性 金

屬 電極板을 여러개 나란히 設置하고 兩 끝에 設置된 金屬板을 電極으로 하여 直流電源(D. C)를 連結하고 電氣分解시키면, 陽極에서는 Aluminium 및 Iron 과 같은 可溶性 金屬이 金屬ion으로 溶出되어 既時 金屬水酸化物(metal Hydroxide)을 形成하는 同時에 酸素 Gas 氣泡가 發生되며, 陰極에서는 水素Gas 氣泡가 發生된다.

이러한 金屬腐蝕反應 過程으로 溶出된 金屬은



와 같은 反應으로 既時 加水分解된 후



와 같이 金屬錯ion 既 metal aquo complex ion의 脫水重縮合反應이 일어나, "OH" radical이나 "O" radical을 Bridge 형식으로 結合된 "Oxo" 또는 "cal" 化合物(compound)인 aquo complex ion 또는 Hydroxo complex ion이 生成됨으로써 水中의 各種 不純物을 凝集, 吸着, 沈降시키는 反面 陰極과 陽極에서 發生된 水素 또는 酸素Gas 氣泡로 因하여 電解液 내에서 對流作用이 發生되어 金屬水酸化物의 一部分이 浮上됨으로써 水中과 水面에 存在하는 各種 微粒子의 不純物 및 各種 形態의 油分 即 乳化油(Emulsion oil) 등을 吸着, scum을 形成시키는데 等 여러가지 物理的 化學的 作用이 일어나 各種 水質을 淨化시킨다.

一般的으로 用水 및 廢水處理技術으로써 電解處理時 널리 使用되는 金屬은 Al, Fe, Ni, Cr 등과 같은 金屬을 使用하나, 其中에서 活性度가 第一번 Aluminium을 電極板으로 널리 使用하고 있다.

이같이 可溶性 金屬을 電極板으로 使用하는 理由로써는 電解處理時 生成된 可溶性 金屬의 aquo(Hydroxo)

Complex ion Compound는 化學的으로 製造된 同一한 金屬水酸化物 보다도 活性이 強하고 Zeta potential이 他 金屬에 比하여 월등히 낮으므로 凝集, 吸着, 沈降作用이 탁월함으로 우수한 淨化效果를 發揮하고 있다.

Aluminium 및 Iron 등과 같은 可溶性 金屬板을 電極으로 하여 各種 用水 및 廢水를 電解處理時 溶出되는 金屬의 溶出量은 Faraday 法則에 따라 아래와 같은 式으로 理論的으로 金屬의 溶出量을 計算할 수 있으나 電極間의 거리에 따라 많은 差異가 있다.

$$Eq \times (n-1) \times A \times f = M$$

M : 可溶性 金屬의 溶出量(g/Hr)

Eq: 可溶性 金屬의 電氣化學當量(gr/AHr)

A : 所要電流(A/Hr)

f : 電流效率

n : 電極板의 設置個數

한편 電解處理時 所要되는 電力은 아래와 같은 公式을 活用하여 求할 수 있다.

$$W = A^2 \times P \times (l/S) \times n \times t$$

W : 所要電力(w/Hr)

A : 所要電流(Amp/Hr)

P : 流體의 比抵抗($\Omega \cdot cm$)

l : 電極間의 거리(cm)

S : 電極의 表面積(cm^2)

n : 電極板數

t : 時 間

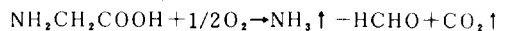
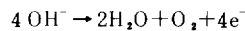
3. 電解反應의 作用

電解處理時에 있어서 電解에 依한 陽極 및 陰極의 兩 極間의 電子授受反應과 用水 및 廢水中의 Ion, 各種 不純物과의 作用面을 생각하면 아래와 같은 反應으로 區分할 수 있다.

一般的으로 電解反應에 있어서의 基本的인 作用은 酸化 및 還元에 依한 作用이나 用水 및 廢水處理時의 경우에는 여러가지 物理的 化學的 作用이 同時에 일어나게 됨으로 水中의 各種 不純物 除去에 對한 效果가 나일하다.

가. 酸化反應

一般的으로 水溶液에서는 陽極에서 "OH" : Hydroxide ion이 放電됨으로 아래와 같은 反應으로 酸素 Gas가 發生되어 아미노酸이나 벤젠誘導體 등과 같은 有機物을 酸化分解시킨다.



丑 各種 重金屬含有 廢水處理技術

方 法	概 要	備 考
1. 中 和 法	$M^{n+} + n(OH) \rightarrow M(OH)_n \downarrow$ pH Control 응집제 첨가	
2. 共 沈 法	$Fe^{+1} + 2OH \rightarrow Fe(OH)_2$ $M^{n+} + nOH \rightarrow M(OH)_n$ $M^{n+} + nFe^{+2} \rightarrow M + nFe^{+1}$ $M \cdot M(OH)_n \cdot Fe(OH)_2 \downarrow$	As, Cr.
3. 硫 化 物 法	$2M^{+2} + nS^{2-} \rightarrow M_2S_n \downarrow$	특히 As와 같은
4. 酸 化 法	$M(HCO_3) \rightarrow MCO_3 + CO_2 + H_2O$	양성물질
5. 還 元 法	$Cr^{+6} + 환원제 \rightarrow Cr^{+3}$ $Cr^{+3} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3 \downarrow$ $Cu + Fe \rightarrow Cu + Fe^{+1}$	
6. Ferrite法	$nM^{+2} + Fe_2^{+2} + 6OH^- \rightarrow MnFe_{3-n}(OH)_2$ $Mn^{+2} + Fe_2^{+2} + (OH)_2 + O_2 \rightarrow MnFe_{3-n}O_4 \downarrow + H_2O$	
7. Chelate法	$R-N \begin{matrix} \langle CH_2COO \rangle \\ CH_2COO \end{matrix} Ca + M^{+2} \rightarrow R-N \begin{matrix} \langle CH_2COO \rangle \\ CH_2COO \end{matrix} M + Ca^{+1}$	
8. 泡沬分離法	表面活性劑(界面活性劑) + M $\xrightarrow{\text{공기주입}}$ 부상	
9. 逆浸透法	選択透過膜	
10. 電 解 法	可溶性 金屬 電極 電流電源 直流	凝集, 吸着, 浮上 沈降 (電極反應, 二次反應)
11. 磁氣處理法	強磁性體 磁 場	

또한 金屬 電極의 溶解反應으로 金屬 ion이 溶出되는 反面 陽極表面에서는 酸化物 被膜이 金屬電極表面에 生成되어 金屬 不動態化等과 같은 現象도 誘發 됨으로써 電解效率를 低下시키기도 한다.

이러한 現象은 Aluminium, iron, nickel chrom, cobalt 等과 같은 金屬일 경우에 일어나기 쉽다.

나. 還元反應

陰極에서 水素ion이 放電되어 發生되는 水素Gas 로 因하여 各種 有機物이 還元되는 同時에 金屬元素ion은 各各의 電位(Potential)로 되어 陰極 電極面에 析出되는 反面 水中의 各種 重金屬 元素ion은 손쉽게 放電되어 析出 除去되고 析出된 金屬은 2次的으로 還元反應을 일으킴으로써 손쉽게 除去된다.

다. 重縮合反應

Nitrils 等 化合物은 還元的 條件에서 Coupling 反應, Kolbe反應等과 같은 反應이 일어남으로써 重縮合反應을 일으킨다. 即 二重結合을 갖고 있는 環狀의 有機化合物일 경우에는 環이 손쉽게 開環되어 重合됨으로 不溶性의 重合體가 生成되는 경우도 있다.

라. Halogen 化

Cl (Chloride ion) 및 Br⁻ (Bromide ion) 等은 陽極에서 放電되어 Halogen 原子를 生成하여 各種 有機化合物의 할로겐화반응(Halogenation)을 일으킨다.

即 廢水中에 存在하는 各種 有機物이 Halogenation에 의해 不溶性 物質을 生成시킴으로써 손쉽게 除去할 수 있다.

마. pH 變化現象

中和劑를 使用하지않고 電解液을 電解시킬 경우 때에 따라서 脫酸, 集酸脫알카리, 集알카리 現象이 일어나게 되어 Amine酸類의 廢水일 경우 遊離 Amine 酸으로 變한다. 即 적당한 條件아래서 電解處理시키면 손쉽게 目的 成分을 分離할 수 있는 反面, 弱酸性 및 弱알카리성의 廢水를 電解處理할 경우에는 pH 變化現象으로 廢水가 中性化되는 利點도 있다.

바. 凝集, 沈降

Aluminium, Iron, Nickel 等과 같은 可溶性 金屬電極을 陽極으로 使用하여 用水 및 各種 廢水를 電解處理할 경우 金屬이 溶解되어 相當하는 金屬aquo錯ion

(metal aquo complex ion)을 생성하여 用水 및 廢水中에 溶存 懸濁되어 있는 各種 不純物을 吸着 共沈하여 손쉽게 沈澱으로 沈降한다.

특히 Aluminium 金屬을 電極으로 使用하면 많은 量이 生成됨으로 着色된 用水 및 廢水를 脱色시켜 거의 無色透明하게 淨化시킴으로 各種 染色II, 場廢水라든가 食品I 場廢水 또는 畜産到殺場廢水處理에 對하여 우수한 淨化效果를 갖고 있다.

이와같은 淨化效果 即 脱色, 脱息, 效果와 金屬aquo錯鹽에 依한 凝集沈降 效果는 電解處理法의 特徵 이라 할 수 있다.

한편 電解反應의 原理項에서도 말한마와 같이 電解處理時에 生成된 金屬水酸化物은 化學的으로 製造된 金屬水酸化物에 比해 Zeta Potential (凝集力) 이 작아 凝集力이 강한 反面 給電 活性이 크므로 淨化效果가 현저히 탁월하다.

사. 泡沫分離

電解處理을 行하면 電解條件과 電解液의 溫度, 粘度 및 電極表面 狀態等에 따라 다르나 一般的으로 陰極에서는 10~30μ程度 크기의 水素氣泡가, 한편 陽極電極面에서는 20~60μ程度 크기의 酸素氣泡가 發生되고 이러한 氣泡는 1.5~4 cm/sec의 上昇速度로 上昇하면서 電解液內에서 對流作用을 일으킴으로 金屬aquo錯ion의 水中에 分散되어 充分히 混合됨으로써 水中에 存在하는 各種 不純物을 凝集, 吸着시켜, 一部는 沈降되고 一部는 水面에 浮上되어 水面의 不純物도 吸着, Scum 으로서 上層部로 浮上됨으로 水中의 不純物을 不溶化 시켜 손쉽게 除去된다.

한편 水中에 存在하는 油分(특히 乳化油: Emulsion oil)은 水素 및 酸素氣泡에 依해 손쉽게 上層部로 모이게 되는 反面 金屬aquo錯ion鹽에 吸着됨으로써 廢水處理時에 손쉽게 除去할 수 있다.

아. 電析分離

탄백질 및 고무(Gum)類와 같은 高分子物質을 含有하고 있는 廢水인 경우에는 電解處理時 生成되는 金屬aquo錯ion鹽으로 因하여 colloid狀 物質은 吸着, 沈降되고 比較的 比重이 작은 高分子物質은 上層部로 모이게 되어 分離除去할 수 있다.

다시말해서 colloid狀의 高分子物質을 含有한 廢水를 電解處理시키면 一部는 金屬電極表面에 부착 電析됨으로 손쉽게 分離 除去할 수 있다.

자. 吸着

Amino acid 및 단백질등과 같은 여러가지 종류의 질소를 含有한 有機物을 電解處理시키면 金屬電極에 우선적으로 表面吸着되어 即時 酸化 또는 還元作用이 일

어나 電極 表面에 凝固物이 形成 附着됨으로써 除去된다.

차. 其 他

陽極 및 陰極 兩極面上에서 發生된 水素 및 酸素Gas 氣泡에 依해 水中에 含有된 患臭 發散 揮發性 物質은 液중에 空氣를 流入하면 揮發 除去되므로써 손쉽게 되발 除去된다.

4. 電解處理法의 效果

가. 酸化

酸化反應을 利用하여 廢水를 處理時, 특히 Cyan(CN (CN⁻))를 含有하고 있는 廢水를 電解處理하면 Cyan을 손쉽게 酸化 除去할 수 있다.

即 Cyan 濃도가 높은 廢水일 경우에는 直接的으로 電解酸化處理하며, 低濃도일 경우에는 處理效率을 높이기 爲해 염화나트륨(NaCl: Sodium chloride)과 같은 添加劑를 少量 添加하여 處理하면 間接的으로 酸化反應이 일어남으로써 Cyan을 除去할 수 있다.

一般的으로 Cyan을 含有한 廢水를 處理할 경우 陽極과 陰極, 兩 電極間의 面積比를 陽極:陰極= 2 : 1 比率로 하면 良好한 效果를 얻을 수 있으며, 이 때 陽極의 電流密度(Current Density)를 3~4 A/dm² 程度 維持하면 除去效率이 良好하다.

이러한 電解法에 依한 廢水處理는 주로 二次元的인 空間에서 行하고 있으므로 時間이 經過함에 따라 處理效率이 低下됨으로 處理效率을 上昇시키기 爲하여는

첫째, 可拔의 電極의 有動表面積을 增大시키고

둘째, 電極間의 距離를 가능한 축소시키는 同時에

셋째, 電極間에 半導體를 設置함과 同時에 炭素質과 같은 素粒子를 多量 充填하는 三次元的 空間에서 處理할 경우에는 液間의 抵抗이 減少되는 同時에 電極의 有動表面積이 현저히 增大됨으로 處理效率이 上昇된다.

이와같은 三次元的 空間에 依하여 廢水를 處理하면 Cyan뿐만아니라 Chrom Zinc, Copper들과 같은 重金屬도 보다 손쉽게 處理 可能하다.

現在 外國에서는 電解法에 依한 Cyan含有 廢水를 處理할 場合에 電解酸化反應을 促進시키기 爲하여 Cyan含有 廢水에 粒狀 活性炭을 添加하여 電解處理하는 方法이 널리 活用되고 있는 實情이다.

三次元的 空間에서의 電解酸化反應과 處理效率은 添加하는 添加劑의 種類 即 活性炭의 경우 種類 및 粒度等에 따라 다르나 一般的으로 粒度가 적을수록 電氣抵抗이 減少되는 同時에 電圧이 上昇되지 않는등 處理效率이 向上된다.

나. 還元

電解處理時 電解還元反應을 利用하여 廢水를 處理하는 技術로서 代表的인 것은 주로 Cr (Chrom: Cr⁶⁺)를 含有하고 있는 도금I場廢水處理技術으로써 널리 利用되고 있는 實情이다.

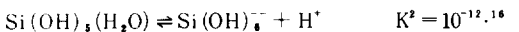
還元反應에 依한 電解處理는 直接的으로 Chrome 과 같은 重金屬을 電解還元除去시키는 方法과 陽極에서 溶出되는 金屬의 還元作用을 利用하는 間接的인 方法이 있다.

Cr含有 廢水를 處理할 경우, 酸性溶液內에서 鐵을 電極으로 廢水를 處理할 경우 電流密度는 1~3A/dm², 10 V, 2Ah條件으로 電解處理하면 定量的으로 Cr⁶⁺ → Cr³⁺으로 還元되며, 이때 電解的으로 溶出되는 水酸化鐵 (Fe(OH)₃)를 利用하여 Chrom 酸의 還元效率를 向上시키는 同時에 電解處理 過程에 있어서 發生되는 部分 電流低下 現象과 電圧 上昇效果를 除去하기 爲하여 添加劑로서 礬화나트륨을 少量 添加하는 경우가 있다.

다. SiO₂ 除去效果

아래와 같이 여러가지 形態로 水中에 存在하는 Silica(SiO₂)成分은 電解反應으로 生成된 新鮮한 水酸化알루미늄 (Alumium Hydroxide)에 依해 凝集 沈降除去됨으로 用水 前處理技術으로써 널리 使用 되고 있다.

- 1) monomer 狀態
- 2) Polymer 狀態
- 3) 吸着狀態
- 4) 微粒子 狀態



라. 濁分, 色度, 惡臭 및 鐵除去

Aluminium 과 같은 可溶性 金屬을 電極으로 用水 및 廢水를 電解處理하면 生成되는 金屬 aquo錯ion 塩에 依해 脫色, 除濁效果를 發揮하는 同時에 電極面에서 發生되는 水素 및 酸素Gas에 依해 各種惡臭가 放散됨으로 染色工場等的 廢水處理技術로 活用되고 있다.

마. 各種 有機物 및 含油除去效果

앞에서도 서술한바와 같이 可溶性 金屬의 水酸化合物과 電解處理時 發生되는 Gas로 因하여 各種 有機物 뿐만 아니라 含油成分도 손쉽게 除去됨으로 단백질 含有 廢水, 染色工場廢水, 重金屬含有廢水 및 含油廢水處理에 탁월한 淨化效果를 發揮한다.

5. 電解處理時 條件

一般的으로 電解酸化還元反應에 있어서 陰極에서 일어나는 反應을 還元이라 하며, 陽極에서 일어나는 反應을 酸化反應이라 生覺하여도 관계없다.

電解法에 依한 用水 및 廢水處理技術으로써 工業的인 側面에서 重要的인 電解反應時의 條件을 簡單히 序述하면 다음과 같다.

가. 電極電位(Electrode Potential)

電極電位는 液中에서의 酸化反應 및 還元反應의 強弱을 나타내며 電解處理時 電極에 對한 反應物을 規制한다.

一般的으로 電解酸化還元反應을 行하기 爲하여 電極을 選擇할 경우에는

- (1) 電解還元用 電極(陰極)으로써는 目的物質 成分의 電解還元電位보다 낮아야 하고 電極 固有의 水素發生 電位를 갖고 있는것을 선택 使用하여야 하며
- (2) 電解酸化用 電極(陽極)으로써는 目的物質 成分의 電解酸化電位보다도 낮아야 하며 電極 固有의 酸素發生 電位를 갖고 있는 電極을 選擇 使用하여야 한다.
- (3) 陰極과 陽極의 電極을 不活性 電極을 使用하여도 關係없다.

一般的으로 모든 電極은 單純한 電子授受 場所로서만 이 提供되는것이 아니라 때에 따라서는 電極 表面 自体에서의 接觸反應이나 自体的으로 化學反應을 일으킴으로써 目的物質 成分을 酸化시키거나 還元시킨다.

따라서 이러한 點을 生覺한다면 電解還元時에는 還元電位가 아주 낮은 경우라든가 電解酸化時에는 酸化電位가 매우 높은 경우에는 많은 問題點을 갖고 있음을 알 수 있다. 다시말해서 電解酸化還元時 電極의 選擇할 수 있고 범위가 넓다는 意味를 갖고 있다.

現場에서 用水 및 廢水를 電解酸化還元시킬경우 還元 電極으로써는 가장 낮은 水素發生電位를 갖고 있는 水銀, 鉛아말감 또는 鉛과 같은 還元電極이 가장 적합하며 電解酸化用 電極으로써는 白金(Pt) 또는 過酸化鉛(P₂O₅)와 같은 陽極材料는 없으나 電極反應으로 因한 2次的인 問題와 經濟性을 比較하여 가장 經濟的이고 效率的인 電極을 選擇 使用하여야 한다.

나. 電流效率(Current Efficient)

電解處理時 가장 必要한 것은 目的物質 成分을 效率的으로 處理하기 爲한 電解量으로써 理論的으로 必要한 電氣量에 對한 實際 電解處理時 所要된 電氣量의 比를 電流效率이라 하며, 電解處理時 만드시 實際 電氣 所要量을 測定하여 電流效率이 100%되도록 設計하여야 한다.

$$\text{電流效率} = (\text{理論電氣量}(nF) / \text{實際所要電氣量}) \times 100$$

通常的으로 電解處理時 電氣量은 電量計를 使用하는 경우가 있으나 各種 水溶液中에 있어서의 電解酸化還元反應의 경우는 目的하는 成分과의 反應과 이에 수반하여 부수적으로 發生되는 各種 副反應이 일어나는 경

우가 많다.

即 陰極에서는 水素發生現像이 일어나고 陽極에서는 酸素가 發生되는 경우가 많기 때문에 結果적으로 電流 効率が 低下됨으로 實際 所要되는 電氣量을 直接 隨時로 測定하여 電解處理時 必要한 電氣量과 不必要한 電氣量을 把握하여 電流効率을 向上시켜야 한다.

다. 電流密度(Current Density)

電極電位の 強弱에 따른 反應程度를 나타내며 A/dm² 또는 A/cm²로 表示된다.

一般的으로 電解酸化還元反應에 있어서 電極反應과 이에 수반되는 二次的인 各種 反應과 擴散速度는 서로 밀접한 關係가 있다.

即 電極反應의 擴散速度가 增加될 경우에는 電解密度와 電流効率が 增加됨으로써 電解處理効率が 上向된다.

따라서 現場에서 用水 및 廢水를 電解處理時에는 處理効率을 向上시키기 爲하여 電極의 有效表面積을 增加시켜야 한다.

라. 電量濃度

單位液量에 對하여 通過한 電氣量으로써 理論量에 對하여 몇배가 所要되었는가를 表示한 것으로 Ah/l 또는 y Ah/mol로 表示하고 있으며 反應物質量을 規制한다.

마. 電流濃度(Current concentration)

電解濃度라는 것은 A/l로 表示되어 電解液의 一定容積(ℓ)에 對한 電流의 強度(A)를 나타낸 것으로 電解液中的 目的物質 成分에 對한 時間的 反應量 即 電解反應速度를 規制한 것으로 電解反應에 있어서의 量的 表現이라 할 수 있다.

바. 溫度, 攪拌

電解液을 電解處理時 電解反應 溫度는 大략 0℃~100℃ 범위로 制約되어 있으나 대체적인 溫度범위는 常溫에서부터 60℃~80℃狀態가 가장 많다.

一般的으로 電解液을 電解處理時 電解液의 溫度는 電解液의 低抗으로 약간 上昇하는 경우가 있으며, 이같은 現像으로 二次的인 反應速度 增大에 莫大한 影響을 미치고 있다.

한편 電解處理時 攪拌을 行하면 電流効率을 向上시키므로 莫大한 影響이 있다.

다시말해서 電解液을 攪拌시킴으로써 陽極 및 陰極 兩極에서 發生되는 Gas發生을 원활하게 하는 同時에 電極에 附着된 吸着物이 剝離 除去되어 電極의 有效表面積이 增加됨으로써 處理効率が 向上되는等 水中의 各種 不純物 除去效果가 增大된다.

6. 電解反應時的 問題點과 對策

各種 用水 및 廢水를 電解處理할 경우에 있어서 電解處理時의 問題點으로써는 電極의 磨耗로 因한 性能劣化問題와 Gas發生反應으로 因한 問題點으로 크게 分類할 수 있으나 主로 電極으로 起因되는 것이 많다.

一般的으로 電解處理裝置의 性能劣化 現像으로써는 가. 陰極에서의 水素過電壓 低下

나. 陽極面上에 酸化被膜 形成으로 起因된 抵抗增加다. 電極面上的 Scale附着으로 起因되는 有效表面積 減少

라. 導電帶 및 電極上部에 있어서의 腐蝕現像

等과 같은 要因으로 因하여 電解處理 裝置의 性能이 低下된다.

Aluminium 電極을 使用하여 電解處理하였을 경우 電極表面에 Scale이 生成 附着됨으로써 低抗膜이 形成되어 電力 消費現像이 增加되는 同時에 水酸化알루미늄[Al(OH)₃(OH)]生成을 防害함으로써 陽極過電壓 異常 上昇現像을 誘發시킨다.

따라서 이러한 現像이 誘發될 경우에는 염화나트륨(NaCl)과 같은 添加劑를 添加하면 電極面에서의 被膜 形成 現像을 減少시킴으로써 電解處理裝置 性能을 向上시키는 同時에 電力 消費를 防止할 수 있다.

反面 電極反應으로 起因되는 Gas發生反應은 必的의이며 凝集 沈降物質을 浮上시키는等 不純物 除去時 除去效果를 增進시키나, 電極反應으로 發生된 Gas가 電極面을 피복시킴으로써 電極의 有效表面積을 減少시키는 要因이 되고 있으며 電解液의 低抗을 增大시키고 있다.

이같은 問題는 電解反應系에 있어서 機學的 形狀이라는가 電解液의 流動狀態와 같은 諸般 物理的 要因에 따라 左右되기 때문에 大部分의 경우 劃一的으로 生算하지 않고 있는 實情이다.

一般的으로 電解處理裝置內에 있어서의 電解反應으로 起因되는 電解液의 電壓降下는 아래와 같이 Ohm의 法則으로 計算할 수 있다.

$$V = i \cdot R = i \cdot C \cdot \ell / S$$

V : 電壓降下(Volt)

i : 電流密度(A/cm²)

C : 比抵抗(Ω·cm)

ℓ : 電極間의 거리(cm)

S : 電極의 斷面積(cm²)

上記式에서 比抵抗 C는 電解液의 組成, 濃度 및 溫度가 決定되면 定해지는 數值이나 實際的으로 電解處理裝置內에서의 比抵抗은 電解反應으로 發生된 Gas와 同時 電解反應系外로 放出되지 않기 때문에 理論的인 比抵抗값인 C₀보다도 實質的인 比抵抗값 Ca값이 훨씬 높

은 수치를 나타내며 이 數値는 氣泡의 發生量에 따라 左右된다.

다시말해서 氣泡를 含有하고 있는 電解液에 있어서 電解液 全量에 對한 氣泡의 容量比를 氣泡容積比 C_a / C 라 할때 氣泡容積比 C_a / C 는 그림 - 2에서 보는 바와 같이 抵抗增大比와 的 函數關係를 나타내고 氣泡容積比가 增加할수록 液의 比抵抗의 增大比가 增大함을 알 수 있으며 그림 - 3에서와 같이 Gas發生反應을 隨半하는 電極反應에 있어서 電極 주위의 電位分布狀態를 보면 電極面과의 거리에 따라 電位가 理論的으로는 發生되는 PRS로 因하여 電解液層에 氣體分散層이 形成 됨으로써 PRS와 같은 形態로 電位가 增加되어 理論的인 Ohm의 損失量에 比해 ΔE 만큼 損失이 增加됨을 알 수 있다.

이러한 現象은 氣泡가 電解液中에 정체되어 있으므로 電壓降下現象이 誘發될 뿐만아니라, 發生된 Gas 氣泡가 電極表面을 一時的으로 覆蔽시킴으로써 電流通過를 防害하고 電極의 有效表面積을 減少시키기 때문에 實質的으로 電流密度가 增加되어 結局 過電壓 上昇現象이 일어난다.

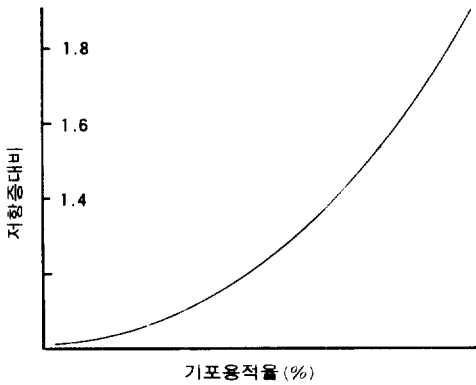


그림 2. 기포분산에 의한 液의 비저항 증대

即 電氣的으로 不導體인 Gas가 電極面에 附着되면 그 部分에서는 電解反應이 일어나지 않으므로 Gas가 覆蔽되지 않는 電極面에서 通過되는 電流를 全量消費하여야 함으로 그림 3에서 보는바와 같이 實際的으로 電流密度값 (i_r)이 理論的인 電流密度값 ($i_a = A/S$) 보다 增加된다.

따라서 電極의 實際的인 有效表面積 (A_r)는 電解液의 電流密度 (i_r)를 測定함으로써 求할 수 있다.

一般的으로 電解反應으로 起因되는 Gas 發生에 따른 問題點인 電壓降下現象은

첫째, 氣泡分散效果인 Ohm의 損失增大 現象과

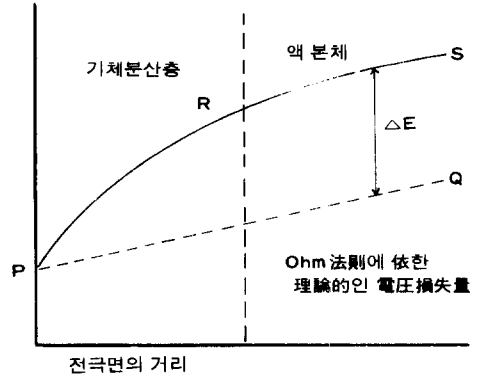
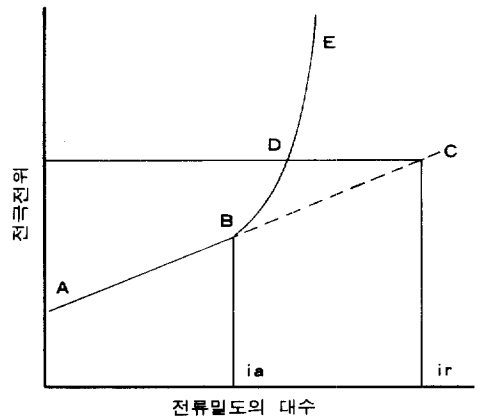


그림 3. Gas 發生을 受반하는 電극주위의 電位 分布상태



i_a : 理論的 電流密度 i_r : 實際的인 電流密度

그림 4. 電極주위와 電流밀도 곡선

둘째, 氣泡가 電極表面에 附着됨으로써 일어난는 過電壓 上昇現象 即 電極面 遮斷效果

等에 起因되고 있으므로 이러한 現象을 防止하기 爲해서는 電解液을 充分히 교반하는가 순환시키면서 電解시키는지 그렇지 않으면 添加劑를 少量 添加하여 언젠가 電極表面을 깨끗히 維持시킬 경우 各種 不純物 및 氣泡附着으로 因한 電極의 有效表面積 減少現象을 防止하여 電壓上昇等과 같은 諸般 問題點을 妥善히 解決할 수 있다.

7. 끝맺음

電解方法에 의한 廢水處理 方法을 실시할 경우 보다 간편하고, 各種 變動비가 結감되며, 운전이 용이한 장

점을 갖고 있으나 2次的으로 發生되는 sludge處理問題가 결점이라 할 수 있다. 그러나 이러한 방법으로 生成된 sludge의 生成은 Al, Fe등으로써 제2의 원료로 개발할 수 있는 廢氣物이라 하여도 과언이 아니다.

이와같은 새로운 方法과 技術로서 用廢水處理를 行한다면 國家經濟 發展뿐만 아니라 國民生活向上에 이바지 힘은 勿論이거나 國內 產業技術 發展에 도움이 되는 것은 두말할 나위 없다 하겠다. 然이나 현재 國內用, 廢水 諸産業에서는 經濟的인 效果만을 목표로 함으로써 古代 1930~20年代의 外國技術만을 積極 권장하고 있는 실정임으로 앞으로 더 더욱 2世 3世를 爲하여서는 보다더욱 精進토록 하여야만 할것이다. 다시말해서 外國의 우수한 技術을 습득, 이해하여 國內 産業 企業 실정에 알맞는 공정 또는 方法을 모색토록 正진하지 않으면 안된다.

끝으로 이같은 글을 쓸 수 있도록 積極協助하여 주신 인하대학교 부총장이신 남종우 박사를 위시하여 한양대학교의 김면섭박사, 윤승렬박사 그리고 동아대학교 환경공학과에 근무하시는 여러분들 학계의 여러 선후배 박사들에게 감사를 드리며 한국비료주 변인석, 임천택에게 심심한 사의를 表하는 바입니다.

특히 각종자료를 입수제공하여 주신 태영화학(주)의 권사장등 여러분께 감사를 드립니다.

7. 引用文獻

- 1) 草壁克巳, 諸岡成治, 加藤康夫: 工業用水 Vol. 298 No 7. 25 (1983)
- 2) 上 同: 化学工業論文集. 6. 40 (1980)
- 3) 上 同: 水處理技術 Vol. 22 No 11. 993 (1981)

- 4) 李吉相: 無機半微量 定性分析(東明社)
- 5) 日根文男: 電氣化学反応操作と電解槽工學(化学同人, 1979)
- 6) 高橋正雄 増子 昇: 工業電解の化学アクネ(1979)
- 7) 宮内浩次, 大村重吉: Mol. No. 3. 57 (1984)
- 8) Engelhardt, E. H. Hand buch del Technischen Elektrochemie II. Bd. 1-T, B: 8, 10 (1933)
- 9) 龜山直人: 電氣化学の理論及 応用(中) 丸善(1953)
- 10) 吉澤四郎: 化学機械技術 第9集 61 (1957)
- 11) 上 同: 化学工業, 22, 790 (1958)
- 12) : 케미칼엔지니어링, 3, 503, 585, 671, 756, 849, 939 (1958)
- 13) 上 同, 日根文男, 岡田辰三: 電化, 24, 370 (1956)
- 13) 水口純, 鈴木周: 電氣化学, 22, 425 (1954)
- 15) 上 同: 日本化学雜誌 91, 1022 (1970)
- 16) 槽関善三, 八木下一壬, 八田 武: 火力発電, 22, 283 (1971)
- 17) 金井昌邦: 水處理技術 12 [4], 45 (1971)
- 18) 上 同: 日本大学生産工學部研究報告: 1, 167 (1967)
- 19) Kusakabe, K. Morvoka, Sand Kato, Y: J. chem. Eng. Japan 14, 208 (1981)
- 20) 田代 均, 沢峯生: 工業用水, Vol. 21, No. 6, 32 (1960)
- 21) 林 禎 一, 三輪滋, 高木終司: 名古屋工業: 技術試驗 所報告 Vol. 10, No 9, P 554 (1961)
- 22) David, J. Pickett: Electrochemical Reactor Design: Elsevier Scientific Publishing company (1977)
- 23) C. L. Mantell, ph. D: Electrochemical Engineering. McGraw Hill Book Company Inc.