

전기매개 산화 공정에서 Ag(I)/Ag(II) 산화-환원 계를 이용한 페놀 분해 최적화 연구

김병준, 장재욱, 천현오, 문일식*
 순천대학교 공과대학 화학공학과
 (ismoon@sunchon.ac.kr*)

**Studied Destruction of Phenol using Ag(I)/Ag(II) Redox System by Mediated
 Electrochemical Oxidation Process**

Byoung June Kim, Jae Wook Jang, Hyeon Oh Cheon, Il Shik Moon*
 Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, Korea
 (ismoon@sunchon.ac.kr*)

서론

페놀은 벤젠의 수소원자가 수산기로 치환된 히드록시 화합물로서 종래에는 나일론의 원료인 카프로락탐 제조용으로 다량 소비되었으나, 최근에는 각종 페놀수지의 원료로 사용량이 증가하고 있고, 방부, 소독제 및 염료 등의 원료로 널리 사용되고 있는 추세이다. 석유정제, 석유화학 및 페놀수지, 제지, 염색공장, 폐기물 매립지 등에서 배출량이 가장 많은 것으로 보고되고 있다. 자연 상태에 배출된 페놀이 상수도에 유입될 경우 정수처리 과정에서 염소처리를 할 때 수중의 페놀들이 염소와 반응하여 클로로 페놀을 생성한다. 클로로페놀은 일반페놀류에 비해 약 500배 이상의 냄새 강도를 지녔고, 결합할수록 악취의 강도는 더 강해진다. 페놀은 환경정책기본법 시행규칙에서 배출허용기준을 1~3 mg/L(ppm)이하로 규정하고 있다. 현재 페놀을 분해하는 방법으로 생물학적, 물리화학적 처리기술 두 가지가 있는데 대부분 처리 효율성 및 경제성, 부산물 재처리 등의 문제점이 있기 때문에 이러한 문제점을 극복하기 위한 새로운 기술의 개발이 필요하다.[1-2]

전기화학적 매개산화 (Mediated Electrochemical Oxidation) 공정은 전해조로 양극에서 매개체(mediator)를 산화시키고, 산화된 매개체가 유기물을 분해하는 공정이다. 이 공정은 산화력을 가진 매개금속에 의한 연속적인 공정으로써 상온 상압에서 운전되기 때문에 안전하고 에너지효율이 좋다. MEO 공정에 있어서 매개금속으로는 Ag(II)/Ag(I), Ce(IV)/Ce(III), Mn(III)/Mn(II), Co(III)/Co(II)등이 사용되고 있으며, 특히 Ag(II)/Ag(I)와 Ce(IV)/Ce(III) 산화-환원 계를 이용한 MEO 공정인 미국의 CerOx System과 영국의 AEA Silver II Process가 대표적으로 알려져 있고, 이들 공정은 UNEP(United Nations Environmental programme)에서 난분해성 유기물 처리를 위한 전도 유망한 기술 중의 하나로 선정되었다. Ag는 산화력이 강하고, 높은 Redox Potential(1.98V)을 가지고 있기 때문에 페놀분해에 적합한 매개금속으로 선정하였다.[3-8] 이 연구는 MEO 공정을 이용하여 페놀을 분해하는 연구로서 매개금속의 농도, 전해액의 농도, 페놀의 농도, 전해 셀의 전류밀도, 온도에 따른 조건이 페놀의 분해율에 영향이 있는지 실험하고 페놀분해의 최적조건을 찾는 실험을 하였다.

실험**1. 실험재료 및 장치**

실험에 사용된 장치는 전력 공급 장치, 전해셀, 반응기, 펌프 등으로 구성되어 있으며 Figure 1 에 개략도를 나타내었다. 전해셀은 전극, Membrane, PVDF Frame(spacer) 및 Insulator로 구성되어 있으며, 이때 적극 면적은 140 cm² (10 cm * 14 cm)로 티타늄(Ti)

Mesh 전극에 백금(Pt)이 3 μ m의 두께로 코팅된 Pt/Ti 전극을 양극, 음극에 각각 사용하였고, 양극실과 음극실이 H⁺ 이온만이 투과할 수 있는 Nafion324 양이온교환 Membrane (Dupont, USA)에 의해 분리된 흐름으로 전해셀을 사용하여 Ag(II)를 연속적으로 생성시킬 수 있도록 제작하였다. Insulator는 약 2 mm의 두께로 매질인 강산과 Ag(II)로 산화된 강산화제 및 열에 대한 내구성이 강한 Fluoropolymer Viton Sheet(Dupont, USA)를 Insulator로 이용하여 각 전극과 격막을 분리하였다. 본 연구에서 사용된 전해액의 부피는 양극액 0.9L 음극액 1L 이며, 전해질의 온도는 각 반응기에 Heating Jacket 을 설치하여 온도를 설정하였고, 또한 양극액과 음극액은 PVDF 재질의 Magnet pump (pan world pump, Model NH-40PX-N)을 이용하여 2L/min 의 유속으로 전해 셀에 공급하였다. 매개금속이온인 Ag(I)는 질산은(99.8%) Daesung Metal Co. Dtd을 사용하였으며, 페놀 (99%) 은 Daejung Chemicals Co. Ltd 그리고 질산 (60%) Green Chemical 공업용을 이용하여 각 농도 별로 RO와 희석하여 사용하였다.

2. 실험 및 분석방법

양극액인 질산의 농도(3 ~ 13 M)와 매개 금속이온인 Ag(I)의 농도(0.01 ~ 0.15 M) 그리고 전류밀도(1~15 A), 페놀의 농도(100~1000 ppm)의 증감에 따른 140cm² 전극면적을 가지는 전해셀에서의 페놀분해의 최적조건을 도출하였다. 양극액 중 페놀의 농도분석은 CODcr법을 사용하였다. 각 시간대별로 2ml의 샘플을 채취하였고, 본 연구에서는 전해액의 특성상 시료의 전처리를 통해 COD분석을 수행하였으며, HACH Spectrometer를 이용해 측정 후 분해율을 도출했으며, FeSO₄ 용액을 이용한 산화-환원 적정 법으로 Ag(II) 농도를 측정하였다. 페놀의 분해는 Ag(I)/Ag(II)의 산화-환원 반응으로 다음과 같이 표현할 수 있다.

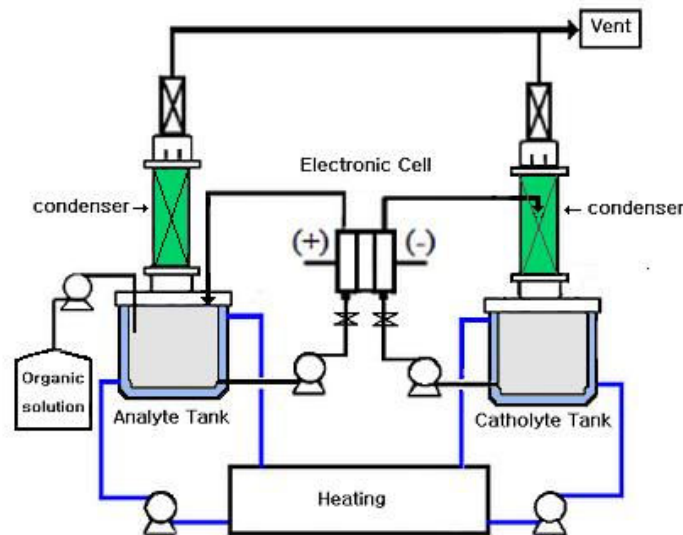
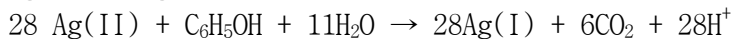


Figure 1. Schematic diagram of destruction of phenol in MEO process.

결과 및 고찰

Figure 2에 양극전해질인 질산의 농도 변화(3 ~ 13 M)에 따른 페놀 500 ppm에서의 분해율과 COD 제거 실험결과를 나타내었다. 초기 전류밀도 3.57 A/dm²와 Ag(I) 0.05 M로

고정하였고, 온도는 상온을 기준으로 30°C에서 수행하였다. 약 45분에서 대부분의 페놀이 분해됨을 알 수 있으며, 질산의 농도가 증가할수록 분해율이 증가하였지만, 6 M 이상의 농도에서는 분해율의 큰 차이가 없음을 확인하였다. 이는 Ag(II)로 산화된 매개 금속 이온이 페놀을 분해하는 것으로써 양극전해질인 질산의 농도변화는 Ag(I)의 산화에 영향을 미치게 되는데 질산의 농도가 증가할수록 Ag(I)의 산화율도 증가하지만 이 역시 6 M 이상에서는 큰 차이를 나타내지 않기 때문으로 판단된다.[7]

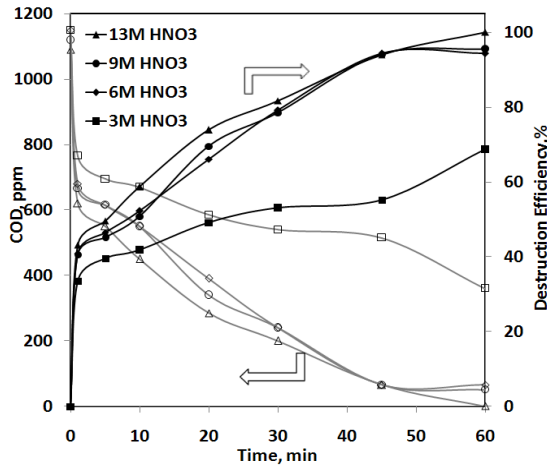


Figure 2. Effect of nitric acid concentration on COD and Destruction Efficiency for 500 ppm phenol ($[Ag(I)]_{initial} = 0.05 \text{ M}$ at 30°C, 3.57 A/dm²).

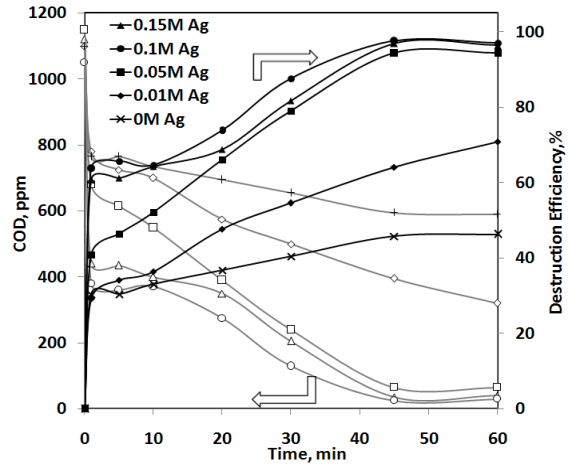


Figure 3. Effect of Ag(I) concentration on COD and Destruction Efficiency for 500 ppm phenol ($HNO_3 = 6 \text{ M}$ at 30°C, 3.57 A/dm²).

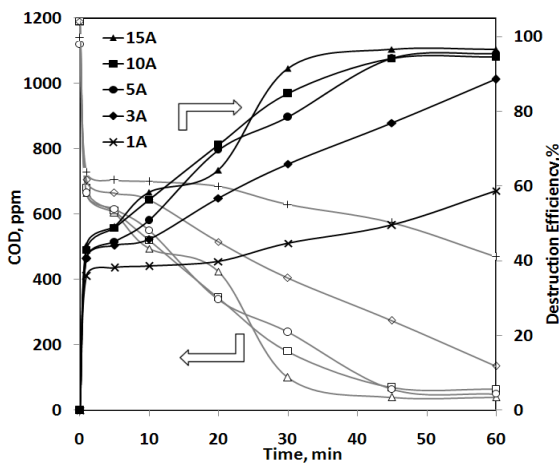


Figure 4. Effect of Current density on COD and Destruction Efficiency for 500 ppm phenol ($[Ag(I)]_{initial} = 0.05 \text{ M}$ in 6 M HNO_3 at 30 °C).

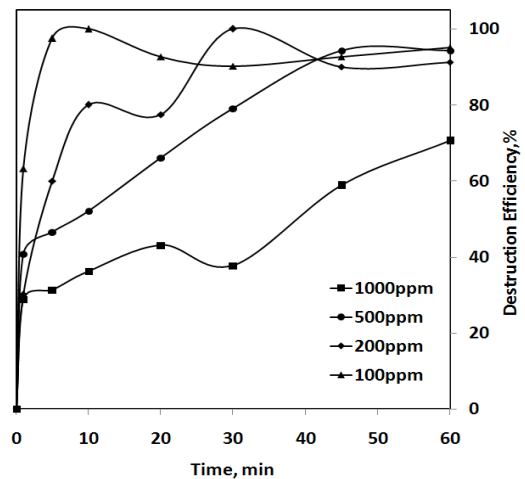


Figure 5. The destruction efficiencies of different initial concentration of phenol at 30 °C ($[Ag(I)]_{initial} = 0.1 \text{ M}$ in 6 M HNO_3 , 3.57 A/dm²).

Figure 3은 매개 금속 이온인 Ag(I)의 농도 변화 (0 ~ 0.15 M)에 따른 폐놀 500 ppm에서의 분해율과 COD제거 실험결과를 나타낸 것으로, 초기 전류밀도 3.57 A/dm²와 질산의 농도를 6 M로 온도를 30°C로 고정하였다. Ag(I)을 첨가하지 않은 전해액에서도 전해셀 안에서 전극에 의해 어느 정도 분해가 일어나지만, 0.01 M의 Ag(I)와 비교해 분해가 저조함을 확인하였으며, 폐놀에 비해 저농도의 산화제일수록 산화가 발생하기 전에 폐놀의 직접 산화에 의해 전극표면에 절연막이 생성됨으로 전극 기능이 상실되는 현상을 일으킨다. 0.05 M 이상의 농도에서는 분해율의 큰 차이가 없음을 볼 수 있다.[8]

Figure 4에 전류밀도의 변화(0.17 ~ 10.71 A/dm²)에 따른 폐놀 500ppm에서의 분해율과 COD 제거 실험결과를 나타내었고, 초기 Ag(I) 0.05 M, 질산의 농도를 6 M로 온도를 30°C로 고정하였다. 전류밀도의 증가에 따라 폐놀의 분해율이 증가하였지만, 3.57 A/dm²이상의 전류밀도에서는 분해율의 큰 차이가 없음을 확인하였다.

Figure 5에 초기 질산의 농도 6 M, Ag(I) 0.05 M, 전류밀도 3.57 A/dm² 로 고정하여 폐놀 농도 변화(100 ~ 1000 ppm)에 따른 분해율 및 COD 제거 실험결과를 나타내었다. 100 ppm에서는 10분때 대부분의 폐놀이 분해되었으며, 고농도로 갈수록 분해되는 시간대가 늦어짐을 확인하였다. 이는 고농도로 갈수록 폐놀의 농도에 비해 산화된 Ag(II)가 분해하는 범위가 미치지 못하기 때문으로 판단된다.

결론

Ag(I)/Ag(II) 환원계를 이용한 전기화학적 매개 산화(MEO) 공정에서의 140 cm² 전극면적을 가지는 전해셀에서의 폐놀분해의 최적조건을 도출해본결과 양극전해질인 질산의 농도는 6 M, 매개 금속 이온인 Ag(I)의 농도는 0.05 M, 전류밀도는 3.57 A/dm², 폐놀농도는 100 ppm에서 95%이상의 효율을 얻을 수 있었으며, 약 10분에서 대부분의 분해가 이뤄짐을 확인하였다. 본 연구를 통해 폐놀 이외의 난분해성 유기물 처리에도 적용 가능할 것으로 사료된다.

감사

본 연구는 지식경제부의 출연금으로 수행한 차세대소재퓨전 그린테크놀로지 지역혁신센터 사업의 연구 결과입니다.

참고문헌

- [1] 김성준, 광규,동 원찬희, Journal of Korea on Water Quality 26, 303-310 (2010).
- [2] 김동석, 박영식, 한국 환경보건학회지 21, 423-430 (2009).
- [3] 오원진, 이근우, 최왕규, 남혁, 대한환경공학회지 21, 423-432 (1999).
- [4] S. Balaji, S.J Chung, T. Ramesh, I.S.Moon, Chemical Engineering Journal 126, 51-57 (2007).
- [5] S. Balaji, S.J Chung, T. Ramesh, I.S.Moon, Theories and Applications of Chem. Eng. 11, 2129-2132 (2005).
- [6] M. Matheswaran, S. Balaji, S.J Chung, I.S.Moon, J. Ind. Eng. Chem. 13, 231-236 (2007).
- [7] S. Balaji, S.J Chung, I.S.Moon, Theories and Applications of Chem. Eng. 12, 2558-2561 (2006).
- [8] M.H.Pyo, I.S.Moon, Bull. Korea Chem. Soc. 26, 6, 899-902 (2005).