

수중 전기방전을 이용한 에틸렌디아민테트라아세트산 폐액의 처리

조진오 · 목영선[†] · 강덕원*

제주대학교 생명화학공학과 · *한국전력공사 전력연구원

(2007년 3월 9일 접수, 2007년 5월 2일 채택)

Treatment of Liquid Waste Containing Highly Concentrated Ethylenediaminetetraaceticacid by Using Underwater Electrical Discharge

Jin-Oh Jo · Young Sun Mok[†] · Duk-Won Kang*

Department of Chemical and Biological Engineering, Cheju National University · *Korea Electric Power Research Institute

ABSTRACT : This study investigated the treatment of liquid waste containing highly concentrated iron(III)-ethylenediaminetetraaceticacid (Fe(III)-EDTA) of 70,000 mg/L by an underwater electrical discharge process using low voltage and high current. When AC voltage is applied to the discharging electrode with the other electrode grounded, the temperature of the liquid waste around the discharging electrode rapidly increases, and at the same time, hydrogen and oxygen gases are formed at the electrode as a result of electrochemical reactions. Ultimately, gases formed by vaporization of water and electrochemical reactions cover the electrode. Since the liquid waste is electrically conductive, it elongates the ground electrode up to the border of the gas layer, where electrical discharge occurs. Without hydrogen peroxide, electrical discharge was able to remove about 50% of Fe(III)-EDTA. As the concentration of hydrogen peroxide added increased, the removal efficiency of Fe(III)-EDTA increased. When the molar ratio of hydrogen peroxide to the initial Fe(III)-EDTA was higher than 24.7, more than 80 g of Fe(III)-EDTA was removed with an energy of 1 kWh. A comparison between tungsten and steel electrodes showed that electrode material did not affect the Fe(III)-EDTA removal. In the present underwater electrical discharge process, the removal of Fe(III)-EDTA was completed within 30 min at molar ratios of hydrogen peroxide to the initial Fe(III)-EDTA higher than 24.7.

Key Words : Underwater Electrical Discharge, Liquid Waste, Fe(III)-EDTA, Hydrogen Peroxide

요약 : 본 연구에서는 저전압 및 고전류에 의해 운전되는 수중 전기방전 기술을 이용하여 고농도(70,000 mg/L) 철(III)-에틸렌디아민 테트라아세트산(Fe(III)-EDTA) 폐액을 처리하였다. 폐액내의 두 전극사이에 교류전압을 인가하면 폐액이 저항체의 역할을 하므로 전극주변 폐액의 온도가 빠르게 상승하며 동시에 전기화학반응에 의해 물이 분해되어 산소 및 수소 기체가 생성된다. 물의 기화 및 전기분해에 의해 생성된 기체가 전극주변을 감싸게 되면 이 기체층에서 강력한 전기방전이 일어난다. 과산화수소의 주입이 없을 때는 전기방전에 의해 약 50%의 Fe(III)-EDTA가 제거되었으며, 과산화수소 주입량이 증가됨에 따라 Fe(III)-EDTA 제거효율이 크게 증가하였다. 초기 Fe(III)-EDTA에 대한 과산화수소의 몰비가 24.7 이상일 때는 1 kWh의 에너지로 80 g 이상의 Fe(III)-EDTA를 제거할 수 있었다. 텅스텐 전극과 철전극을 비교한 결과 전극재질이 Fe(III)-EDTA 제거효율에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 본 연구의 공정에서는 초기 Fe(III)-EDTA에 대한 과산화수소의 몰비가 24.7 이상일 때 30분 이내에 Fe(III)-EDTA 제거반응이 완료되었다.

주제어 : 수중 전기방전, 폐액처리, 철(III)-에틸렌디아민테트라아세트산, 과산화수소

1. 서론

수중 전기방전 기술은 두 전극을 폐수에 담가놓은 상태에서 전극 양단에 전압을 인가하여 폐수 내에 다양한 종류의 활성성분들을 발생시키는 기술이다.^{1,2)} 잘 알려져 있는 수중 전기방전 기술은 수십 kV 가량의 펄스 고전압을 이용하는 방법으로, 이런 형태의 방전 기술은 살균, 염색폐수처리, 폐놀의 분해 등 다양한 분야에 응용되어 왔다.^{1~3)} 그러나 펄스 고전압 방전 기술은 폐수의 전기전도도가 높을 경우 전압의 상승이 불가능하므로 고전도성 폐수의 처리에는 부적합

하다. 폐수처리에 이용될 수 있는 또 다른 전기방전 기술은 접지전극은 폐수에 담그고 고전압 전극은 수면 위에 설치하여 고전압 전극과 수면 사이에서 방전을 일으키는 기술이다.^{4,5)} 폐수는 어느 정도의 전도성이 있으므로 접지전극이 수면까지 확장되어 있다고 볼 수 있으며, 전기방전은 고전압 전극과 폐수표면 사이의 공간에서 일어나게 된다. 이때 활성성분들은 기상에서 생성되므로 폐수처리를 위한 반응들은 기·액 계면에서 일어난다. 그러나 이러한 방식의 방전기술은 반응에 이용될 수 있는 면적(기·액 계면)이 매우 작으므로 고농도의 오염물을 함유한 폐수 처리에는 이용되기 어렵다.

전기전도성이 높은 폐수에 적용될 수 있는 수중 전기방전 기술은 1 kV 이하의 저전압을 사용하는 방법이다.⁶⁾ 폐수내의 두 전극사이에 교류 또는 직류 전압을 인가하면 폐수가 저항체의 역할을 하므로 폐수의 온도가 상승하기 시작한다.

[†] Corresponding author
E-mail: smokie@cheju.ac.kr
Tel: 064-754-3682

Fax: 064-755-3670

특히 전극주변 폐수의 온도가 빠르게 증가하며 물을 기화시킨다. 또한 전극에서 물의 전기분해가 일어나 산소와 수소 기체가 발생되기도 한다.⁷⁾ 결국 수증기와 전기분해에 의해 발생된 기체(산소, 수소)가 전극주변을 감싸게 되고, 전극주변을 감싸고 있는 기체층에서 강력한 전기방전이 일어난다. 이런 형태의 수증전기방전 기술에서는 폐수내의 유기물이 열적으로 직접 분해되기도 하고, 물의 분해에 의해 생성된 수산화라디칼에 의해 산화되기도 한다. 폐수에 과산화수소를 첨가해 주면 수산화라디칼의 발생이 촉진되므로 유기물의 처리속도가 크게 증가될 수 있다.

킬레이트제인 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA)은 금속이온의 분석, 분리 뿐 아니라 금속이온의 침전방지제나 세정제로 이용되는 등 활용범위가 매우 넓다. 화력발전소나 원자력발전소의 경우는 증기발생기 내부에 생성된 금속 산화물을 제거하여 재질의 보호 및 열전달 특성을 향상시키기 위한 목적으로 EDTA를 사용하고 있는데, 이때 발생하는 화학세정폐액에는 Fe(III)-EDTA 형태의 착화합물이 다량 포함되어 있다.^{6,8)} 문헌에 따르면 EDTA를 제거하기 위한 기술로서 오존(O₃), 자외선(UV), 과산화수소(H₂O₂), 광촉매, 전기방전 플라즈마, 펜톤(Fenton) 반응 등을 이용한 여러 가지 산화 공정들이 보고되어 있다.^{9~12)} 위에 언급한 선행 연구들은 대부분 EDTA의 농도가 10~500 mg/L 범위의 저 농도에서 수행되었으나, 실제 발전소 증기발생기에서 발생하는 폐액에는 약 70,000 mg/L 가량의 고농도 EDTA가 포함되어 있다. 따라서 저농도의 유기물 처리에 적합한 기존의 오존 산화 공정, 전기방전 플라즈마 공정, 광촉매 공정, 자외선 조사 공정 등은 발전소 증기발생기 폐액처리에 적용되기 어렵다. 또한, 저농도의 EDTA를 처리한 기존의 펜톤 반응 연구 결과들도 고농도의 EDTA를 포함하고 있는 발전소 증기발생기 폐액 처리에 그대로 적용하기가 어렵다.

본 연구에서는 수증 전기방전 기술을 고농도 EDTA 폐액의 처리에 적용하였다. 문헌에 보고된 펄스 고전압 전기방전 기술은 전력의 밀도(전력/폐액부피)가 낮아 고농도 유기물의 처리에 적합하지 않으며, 특히 폐액의 전기전도성이 높은 경우는 전압상승이 불가능하여 전기방전을 일으킬 수 없는 문제점이 있다. 반면 본 연구의 수증 전기방전 기술은 저전압과 고전류로 운전되므로 전기방전을 일으키기가 쉽고 전력의 밀도를 크게 높일 수 있어 발전소 증기발생기 세정 폐액과 같은 고농도의 유기물을 처리하는데 적합하다. 본 연구에 사용된 폐액은 증류수에 Fe(III)-EDTA시약을 녹여 제조한 모사 폐액이었다. 앞서 언급한 바와 같이 폐액에 과산화수소를 첨가하면 수산화라디칼의 발생량이 많아지므로 폐액 처리속도가 빨라진다. 본 연구에서는 과산화수소의 농도에 따른 영향, 전극소모속도, 전극재질(텅스텐, 철)의 영향, 반응 후 폐액의 침전물 중량 등에 대해 검토하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 본 연구에 사용된 수증 전기방전 실험 장치의 개략도이다. 실험 장치는 교류 전원장치(600 V), 반응기, 응축

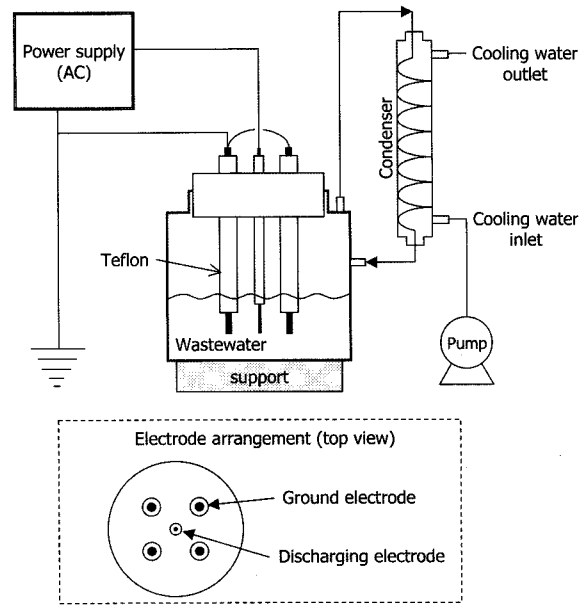


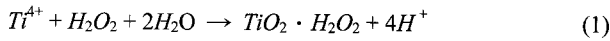
Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

기로 구성되었다. 반응기 중심에는 방전전극(직경: 2.4 mm)이 설치되어 있고, 방전전극 주변에는 4개의 접지전극(직경: 10 mm)이 배열되어 있다. 방전전극으로는 W와 Fe가 사용되었으며 접지전극으로는 철이 사용되었다. 방전전극 표면과 접지전극 표면 사이의 간격은 29 mm였다. 응축기는 기화된 폐액을 액화시켜 반응기로 되돌리는 역할을 한다.

모사 증기발생기 폐액을 제조하기 위하여 일정량의 EDTA iron(III) sodium salt(화학식량: 367.1)를 증류수에 녹였다. 모사 폐액의 부피는 500 mL였으며, 전기전도도는 13.5 mS이고, Fe(III)-EDTA 농도는 0.19 M(70,000 mg/L)이다. 방전전극이 모사폐액에 잠겨있는 길이는 35 mm였으며, 표면적은 160 mm²이었다. 방전전극의 나머지 부분은 테플론으로 절연시켰다. 접지전극이 폐액에 잠겨있는 길이는 22 mm였으며 나머지 부분은 테플론으로 절연시켰다. 모사폐액 처리 실험은 1 L 크기의 반응기에서 수행되었다. 수증 전기방전을 통해 수산화라디칼의 발생량을 증가시켜 Fe(III)-EDTA 처리속도를 증가시키기 위하여 모사폐액에 과산화수소를 첨가시켰다. 첨가된 과산화수소(Samchun Pure Chemicals Co.)는 초기 Fe(III)-EDTA 1 mol 당 14.4-38.4 mol 범위로 변화되었다. 총 반응시간은 2시간 이내였으며 반응시간동안 과산화수소를 0.68~1.82 mol/h의 속도로 연속 주입하였다. 반응 전후의 Fe(III)-EDTA 농도는 지르코늄 적정법을 이용하여 측정하였다. 이 방법은 Fe(III)-EDTA 용액에 HCl과 히드라진(hydrazine) 그리고 자일레놀 오렌지(xylenol orange)를 첨가하고, ZrOCl₂ 수용액으로 적정하여 농도를 결정하는 방법이다.⁸⁾

Fe(III)-EDTA는 3가의 철 이온을 함유하고 있으므로 과산화수소를 분해시키는 일련의 반응과정을 통해 수산화라디칼을 발생시킬 수 있다. 즉, 과산화수소의 분해는 수증 전기방전 뿐 만 아니라 3가의 철이온에 의해서도 일어난다. 3가의 철이온에 의한 과산화수소 분해정도를 파악하기 위하여 1.87 M의 과산화수소 용액(100 mL)에 Fe₂(SO₄)₃를 투입하

여 회분식으로 반응을 시키며 과산화수소 농도 변화를 관찰하였다. Fe³⁺ 농도가 과산화수소 분해에 미치는 영향을 살펴 보기 위하여 Fe₂(SO₄)₃ 농도를 1.4~2.8 mM로 변화시켰다. 반응기 전체에서 균일한 반응이 일어날 수 있도록 과산화수소 용액을 마그네틱 바를 이용하여 잘 교반하였다. 과산화수소 농도는 발색법에 의해 분석되었다.¹³⁾ Ti⁴⁺ 이온은 과산화수소와 빠르게 반응하여 노란색 착물(TiO₂ · H₂O₂)을 생성한다:



위 반응의 생성물은 407 nm에서 최대 흡광도를 나타내며, 흡광도는 분광광도기(UV-Visible spectrophotometer, Model UV-2500, Labomed, Inc.)를 이용하여 측정하였다. Ti⁴⁺ 이온 용액은 titanium oxysulfate-sulfuric acid complex octahydrate (TiOSO₄ · H₂SO₄ · 8H₂O, Sigma-Aldrich Co.)를 이용하여 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수중 전기방전 반응기의 특성

방전전극에 전압을 인가해주면 폐액에 전류가 흐르며 물의 전기분해가 일어나 산소와 수소가 발생되므로 미세한 기포들이 발생한다. 또한 폐액의 온도가 점차 상승하는데, 특히 방전전극 주변 폐액의 온도가 빠르게 상승한다. 방전전극 주변 폐액이 일정 온도를 넘어서면 폐액이 기화되어 방전전극 주변에 수증기, 수소 및 산소가 공존하는 얇은 기체층이 형성된다. 이러한 과정이 Fig. 2에 요약되어 있다. 폐액은 고농도의 Fe(III)-EDTA를 함유하고 있으므로 전기전도성이 높으며, Fig. 1에 도시된 것처럼 접지전극이 폐액 속에 잠겨 있으므로 폐액 자체를 접지전극으로 간주할 수 있다. 따라서 방전전극 주변에 기체층이 형성되면 폐액-기체층 경계면은 접지전극으로 간주할 수 있으며, 방전전극과 폐액-기체층 경계면 사이에서 전기방전이 일어난다. 전기방전이 일어나면 순간적으로 기체층이 깨져버리므로 방전이 종료되고, 새로운 기체층이 형성되어 또다시 전기방전이 일어난다. 수중 전기

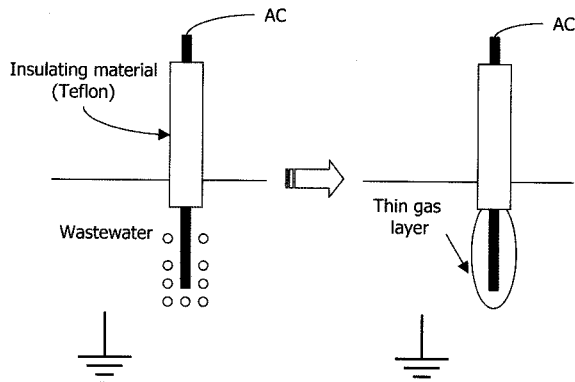


Fig. 2. Description of the underwater electrical discharge process.

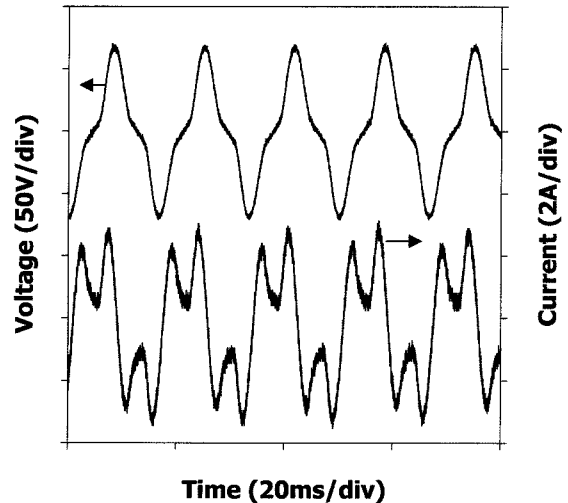


Fig. 3. Waveforms of the voltage and current before electrical discharge ignition.

방전 공정에서는 이러한 과정이 매우 빠르고 불규칙하게 반복된다. 전기방전이 일어나면 과산화수소 및 물이 분해되어 산화성이 강한 수산화라디칼이 생성되므로 폐액의 Fe(III)-EDTA가 수산화라디칼과 반응하여 제거된다. 또한 전기방전이 일어나는 영역에서는 온도가 매우 높으므로 Fe(III)-EDTA가 열적으로 직접 분해되기도 한다.

Fig. 3은 방전이 개시되기 전에 방전 전극과 접지 전극에서 측정된 전압과 전류의 파형을 나타낸다. 피크전압은 대략 70 V 가량이며 피크전류는 3 A 가량이다. 방전이 개시되기 전에는 투입된 전력이 물의 전기분해 및 폐액의 가열에 소모된다. 전류의 파형은 전압보다 90° 앞서 가는데, 이는 수중 플라즈마 반응기가 전기적으로는 일종의 캐패시터(capacitor)로 취급될 수 있음을 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 전압과 전류는 싸인파(sinewave)와 다른 모습을 보이고 있으며, 특히 전류의 경우는 반주기마다 2개의 전류 피크를 나타내고 있다. 캐패시터에서는 전압을 시간에 대해 미분한 값이 전류 파형의 모습이므로, 전압파형을 자세히 살펴보면 2개의 전류피크가 나타나게 될 것을 쉽게 이해할 수 있다. 전력의 계산에는 적산전력계(integrating wattmeter)가 이용되었으며, 방전개시 전에 측정된 전력은 330 W였다.

전기방전이 개시된 이후의 전압 및 전류파형은 Fig. 4에 제시되어 있다. 방전이 개시되기 전과 달리 전압 및 전류의 파형이 일정한 형태를 보이지 않으며 시간에 따른 변화가 매우 심함을 알 수 있는데, 이 결과는 방전이 생겼다 없어졌다 하는 과정이 매우 빠르고 불규칙하게 반복되기 때문이다. 적산전력계로 측정된 방전개시 후의 전력은 812 W였다. 방전전극 주변의 폐액 온도가 91°C 근처였을 때는 전기방전이 간헐적으로 일어나기 시작했으며, 방전전극 주변의 폐액 온도가 97°C 이상이 되면 방전이 안정화되어 초당 3~4회 가량의 주기로 연속적인 방전이 일어났다. Fig. 5는 전기방전이 일어나는 모습을 촬영한 것이다. 사진에서 보듯이 전기방전은 전극주변에서 강하게 일어나며, 방전전극 주변 폐액의 기화로 인해 급격히 폐액의 부피가 팽창하므로 폐액의 이동

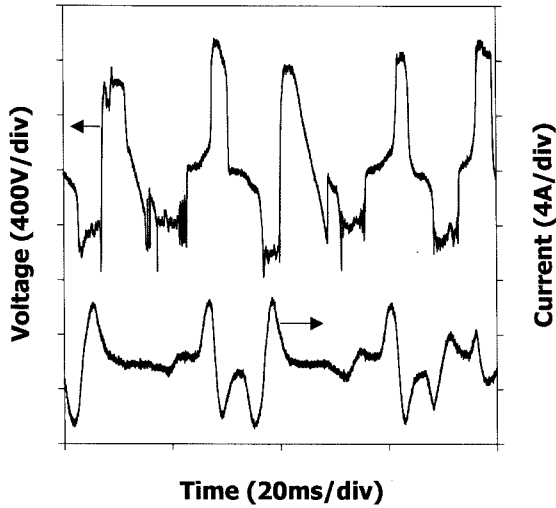


Fig. 4. Waveforms of the voltage and current during electrical discharge.

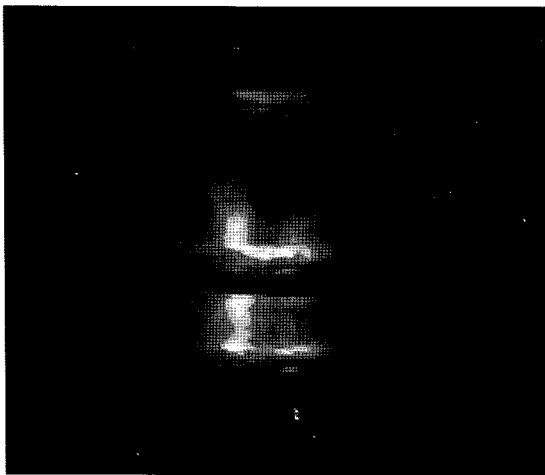


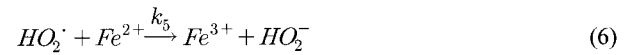
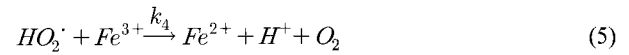
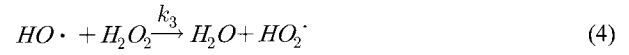
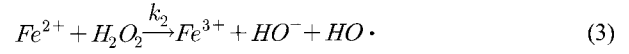
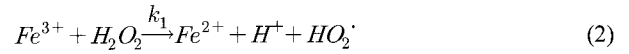
Fig. 5. Photograph of the underwater electrical discharge.

이 매우 심하다.

3.2. 수중 전기방전에 의한 Fe(III)-EDTA의 분해

Fig. 6은 수중 전기방전 반응기에서 과산화수소의 주입량에 따른 Fe(III)-EDTA의 제거율을 나타낸 것이다. 그림에서 가로좌표는 전기방전이 개시된 이후의 시간이다. 과산화수소의 주입이 없는 경우는 전기방전에 의해서만 Fe(III)-EDTA가 제거되며, 90분 운전했을 때 약 50%의 제거효율을 나타내었다. 폐액에 과산화수소를 주입하게 되면 그림과 같이 과산화수소의 주입량에 따라 Fe(III)-EDTA 제거효율이 증가하는데, 이는 과산화수소가 전기방전에 의해 분해되어 산화성이 높은 수산화라디칼을 발생시키기 때문이다. Fe(III)-EDTA는 3가의 철이온을 함유하고 있으므로 과산화수소의 분해는 전기방전 뿐만 아니라 3가의 철이온에 의한 유사 펜톤반응(Fenton-like reaction)에 의해서도 일어날 수 있다. 일반적으로 펜톤 반응은 2가의 철 이온(Fe^{2+})이 반응의 촉매로 작용하는 경우를 지칭하며, 3가의 철 이온이 이용되는 경우는 유사 펜톤

반응으로 구분한다. 문헌의 보고에 의하면 3가의 철 이온이 촉매로 작용하는 과산화수소 분해 과정은 많은 반응들을 포함하고 있는데,^{14~16} 이를 요약해보면 다음과 같다:



반응 (2)와 (5)에서 Fe^{3+} 이온은 Fe^{2+} 로 환원되며, Fe^{2+} 이온은 반응 (3)과 (6)에 의해 Fe^{3+} 로 산화된다. 3가의 철이온이 존재하는 경우는 위와 같은 과정들이 반복되며 과산화수소를 분해시켜 수산화라디칼을 연속적으로 생성시킨다. 이와 같이 본 연구의 수중 전기 방전 공정에서는 전기방전의 작용 및 유사 펜톤반응 두 가지 경로로 Fe(III)-EDTA가 제거된다. Fig. 6에서 초기 Fe(III)-EDTA에 대한 과산화수소의 몰비가 24.7 미만일 때는 시간의 경과에 따라 Fe(III)-EDTA 제거효율이 조금씩 증가하나, 몰비가 24.7 이상일 때는 30분 이내에 반응이 완료되는 것으로 나타났다.

Fig. 7은 3가 철이온에 의한 과산화수소 분해 정도를 파악하기 위하여 1.87 M 과산화수소 용액에 Fe^{3+} 를 일정량 투

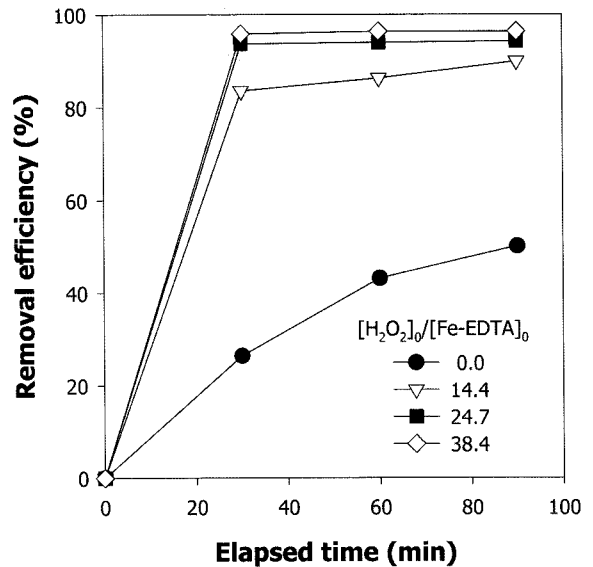


Fig. 6. Effect of the amount of H_2O_2 added to the waste on the degradation of Fe(III)-EDTA(W electrode).

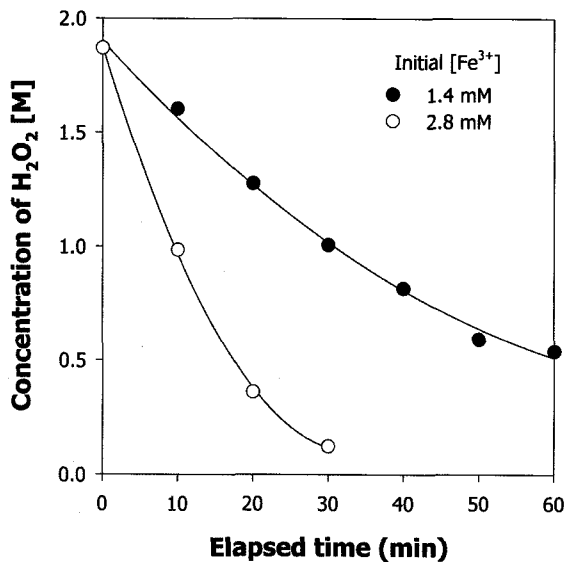


Fig. 7. Decomposition of hydrogen peroxide in the presence of Fe³⁺ ion.

입한 후 과산화수소 농도 변화를 관찰한 결과이다. 그림과 같이 Fe³⁺가 1.4 mM 존재할 때 60분에 약 70%의 과산화수소가 분해되었으며 Fe³⁺의 농도를 2.8 mM로 증가시키면 30분에 대부분의 과산화수소가 분해되었다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 3가의 철이온은 과산화수소의 분해에 기여할 수 있으며, Fe(III)-EDTA의 분해과정 중에 3가의 철이온이 유리되므로 수중 전기방전에 의한 폐액 처리 공정에서는 전기방전의 작용 뿐 만 아니라 유사 펜톤반응에 의해서도 Fe(III)-EDTA가 분해된다. 유사 펜톤반응에 의한 Fe(III)-EDTA 분해 실험결과는 선행연구에 상세히 보고되어 있으나,⁸⁾ 실험 조건 및 실험방법이 본 연구와 서로 달라 단순 비교는 어렵다. 그러나 Fig. 6에서 알 수 있듯이 과산화수소 주입 없이 전기방전에 의해 Fe(III)-EDTA가 50% 이상 제거되는 것으로 보아 유사 펜톤반응만 단독으로 사용했을 때의 제거율은 본 연구의 결과보다 더 낮다.

Fig. 8은 Fig. 6의 실험데이터 중 30분 운전을 기준으로 한 에너지소모량을 나타낸다. 여기서 에너지소모량은 1 kWh의 에너지로 분해한 Fe(III)-EDTA의 질량으로 정의하였다. 위에서 언급한 바와 같이 전기방전이 개시된 이후에는 812 W의 전력이 소비되므로 30분을 운전하면 총 에너지투입량이 0.406 kWh가 된다. Fig. 8과 같이 과산화수소의 주입비율을 증가시키에 따라 1 kWh의 에너지로 분해시킨 Fe(III)-EDTA의 양이 증가하는데, 초기 Fe(III)-EDTA에 대한 과산화수소의 몰비가 24.7 이상일 때는 1 kWh의 에너지로 80 g 이상의 Fe(III)-EDTA를 분해시킬 수 있었다. 반면 과산화수소의 주입이 없을 때는 1 kWh의 에너지로 23 g 가량의 Fe(III)-EDTA를 분해시킬 수 있었다. 경제성 평가를 위해서는 과산화수소 가격, 전력소모량 등 보다 상세한 검토가 필요하나, 단순히 전력소모만을 가지고 판단해보면 전력의 감소를 위해서는 적정량의 과산화수소 주입이 필요한 것으로 판단된다.

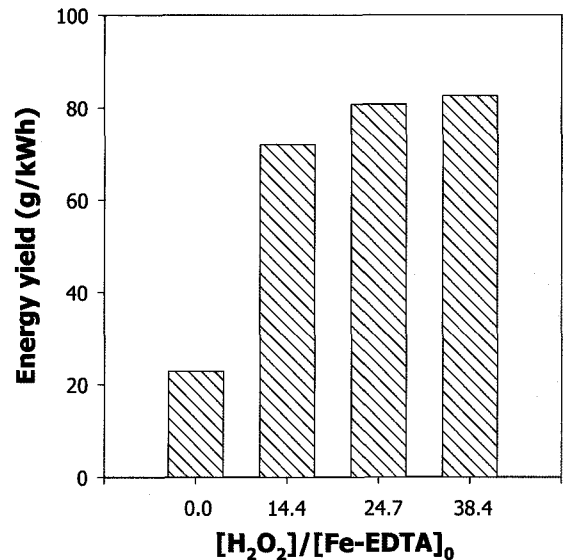


Fig. 8. Power consumption(g-Fe(III)-EDTA degraded/kWh) (based on 30 min operation).

Fig. 9는 방전전극의 재질로 텅스텐과 철을 사용했을 때의 결과는 비교한 것이다. 그림과 같이 전극재질이 Fe(III)-EDTA 제거효율에 미치는 영향은 거의 없었는데, 이는 텅스텐과 철 모두 전기전도성이 우수하여 전기방전에 영향을 주지 않았기 때문이다. 그러나 다른 유기물을 처리할 경우에는 철 전극이 더 좋은 성능을 나타낼 수 있는데, 그 이유는 방전전극이 부식되어 폐액에 용출될 경우 철이온(Fe²⁺ 나 Fe³⁺)이 펜톤반응이나 유사 펜톤반응의 촉매역할을 할 수 있기 때문이다. 그러나 본 연구의 경우는 폐액 자체에 Fe(III)-EDTA 형태로 다량의 3가 철 이온이 존재하기 때문에 철 전극을 사용하더라도 펜톤 혹은 유사펜톤 반응을 더 촉진시키지는 못하였다. 한편 텅스텐 전극에 대해 고려해야할 사항은 텅스텐

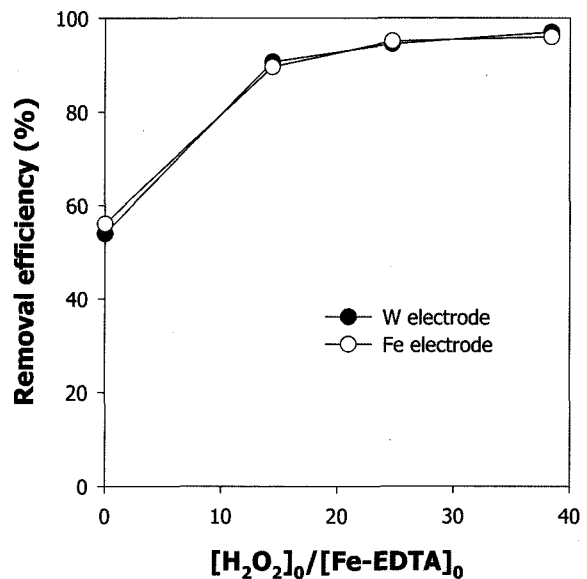


Fig. 9. Comparison of the Fe(III)-EDTA degradation efficiency between Fe and W electrode(treatment time: 120 min).

의 후처리 문제이다. 물론 텅스텐의 부식이 철보다는 매우 느리게 진행되는 하나 텅스텐이 폐액에 용출될 경우 또 다른 후처리 문제를 유발시킬 수 있기 때문이다.

앞에서 살펴본바와 같이 수중 전기방전 공정은 Fe(III)-EDTA의 구조를 파괴하는데 매우 효과적인 것으로 나타났다. 가장 바람직한 유기물의 분해 형태는 탄소는 이산화탄소로, 그리고 수소는 물로 전환되는 경로이다. 그러나 수중 전기방전 공정에서 Fe(III)-EDTA의 완벽한 산화는 어렵고 여러 가지의 유기성 분해생성물이 발생될 수 있다. 본 연구에서는 Fe(III)-EDTA의 완전산화정도를 파악하기 위하여 반응 후 폐액에서 수분을 완전히 증발시켜 건조 고체의 질량을 측정해 보았다. Fig. 10은 2시간 반응 후에 측정된 과산화수소 주입비에 따른 Fe(III)-EDTA의 농도변화, 건조된 폐액의 고체 잔류 비율 및 반응 후 pH를 나타낸다. 여기서 고체 잔류비율은 반응후의 건조 고체 질량(M)을 반응전의 건조고체 질량(M_0)으로 나눈 값이다. 그림과 같이 Fe(III)-EDTA 농도는 과산화수소 주입비에 따라 지속적으로 감소하였으며 과산화수소 주입비가 20 근처가 되면 대부분의 Fe(III)-EDTA가 분해되었다. 질량 감소 비율은 Fe(III)-EDTA 농도 감소보다 훨씬 낮은 것으로 나타났다. 과산화수소 주입이 없을 때는 초기 질량 대비 약 8%의 질량감소가 관찰되었으며, 과산화수소 주입비가 20 근처일 때는 약 40%, 과산화수소 주입비가 38.4일 때는 약 50%의 질량이 감소되었다. 질량 감소 비율이 Fe(III)-EDTA 농도 감소보다 훨씬 낮은 이유 중 하나는 Fe(III)-EDTA의 철이 완전 산화이후에도 폐액 내에 그대로 잔류하기 때문이다. 한편, 과산화수소 주입비가 증가하면 반응 후 폐액의 pH가 상승하였는데, 이 결과는 반응식 (2)-(3)과 같이 과산화수소가 철 이온에 의해 수산화이온으로 전환되기 때문이다. 따라서 과산화수소의 주입비가 증가하면 수산화이온의 양도 증가하므로 반응 후 폐액의 pH가 증가한다. 폐액의 pH가 증가하면 Fe(III)-EDTA에서 나온 철 이온이 Fe(OH)₃(적갈색) 형태로 침전될 수 있으므로, 건조된 폐액의 고체 잔류물

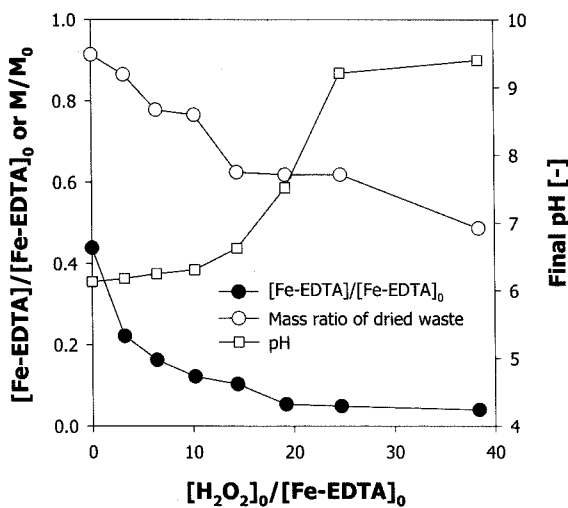


Fig. 10. Degradation efficiency of Fe(III)-EDTA, mass ratio of dried waste(M) to initial Fe(III)-EDTA(M_0), and pH after reaction(Fe electrode, treatment time: 120 min).

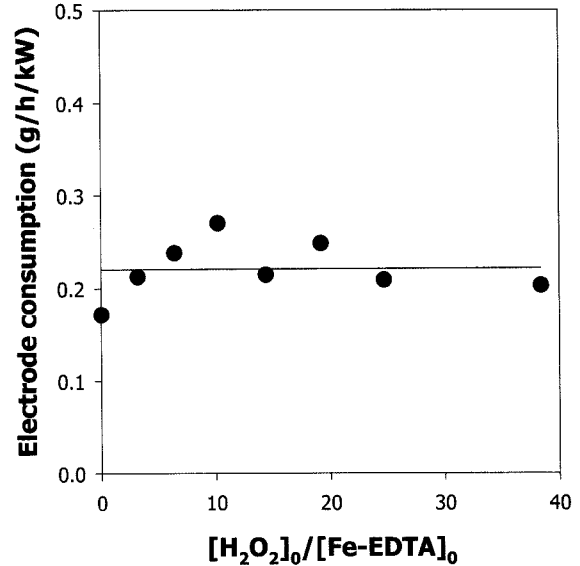


Fig. 11. Erosion rate of Fe electrode as a function of the amount of H_2O_2 added to the waste(initial mass of the electrode: 7 g, treatment time: 120 min).

중 Fe(OH)₃가 존재할 것으로 판단된다. 또한 철 이온은 Fe₃O₄(검은색)나 FeO(검은색)로 산화될 수 있는데, 건조된 폐액의 고체 잔류물이 검은 색을 띠는 것으로 보아 상당량의 철 이온이 Fe₃O₄나 FeO로 전환된 것으로 판단된다.

Fig. 11은 철 전극을 사용했을 때의 전극 부식속도를 나타낸다. 전극의 부식은 산화성 물질과의 반응에 의해 일어나므로 과산화수소 주입비와 밀접한 관련이 있을 것으로 판단된다. 또한 OH 라디칼과 같은 산화성 물질의 생성속도는 투입된 전력과도 관련되므로 전극의 부식 속도는 전력의 함수이기도하다. Fig. 11의 전극부식속도는 전극의 질량 감소량을 운전시간(2시간)과 전력(812 W)으로 나눈 값이다. 예상하던 바와 같이 과산화수소를 주입하게 되면 과산화수소를 주입하지 않았을 때보다 전극부식속도가 조금 증가하나, 3.2~38.4의 과산화수소 주입비 범위에서는 전극부식 속도가 어떤 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다. Fig. 11과 같이 과산화수소 주입비 3.2~38.4 범위에서 평균 전극부식속도는 대략 0.22 g/h/kW였다. 텅스텐 전극을 사용했을 때는 전극의 질량 감소량이 매우 작아 정확히 측정하기는 곤란하였으나, 전극 소모속도가 대략 철전극의 1/10 가량인 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 수중 전기방전 기술을 Fe(III)-EDTA 폐액의 처리에 적용하였다. 폐액 부피 500 mL, Fe(III)-EDTA 농도 0.19 M, 전력 812 W의 조건에서 과산화수소의 주입이 없을 때는 90분 운전시 약 50%의 Fe(III)-EDTA가 제거되었으며, 초기 Fe(III)-EDTA에 대한 과산화수소의 몰비가 24.7 이상 일 때는 30 min 이내에 반응이 완료되는 것으로 나타났다. 초기 Fe(III)-EDTA에 대한 과산화수소의 몰비가 24.7 이상 일 때는 1 kWh의 에너지로 80 g 이상의 Fe(III)-EDTA를 분

해시킬 수 있었으나, 과산화수소의 주입이 없을 때는 1 kWh의 에너지로 23 g 가량의 Fe(III)-EDTA를 분해시킬 수 있었다. 폐액에 과산화수소가 주입된 경우에는 전기방전 뿐 만 아니라 유사 펜톤 반응에 의해서도 Fe(III)-EDTA가 분해될 수 있는 것으로 나타났다. 전극재질이 Fe(III)-EDTA 제거효율에 미치는 영향은 거의 없었는데, 이는 텅스텐과 철 모두 전기전도성이 우수하여 전기방전에 영향을 주지 않았기 때문으로 판단된다. 수중 전기방전 공정에 의해 처리된 폐액을 완전 건조시켜 잔류 질량을 측정할 결과 초기 Fe(III)-EDTA에 대한 과산화수소의 몰비가 20 근처일 때는 약 40%, 과산화수소의 몰비가 38.4일 때는 약 50%의 질량 감소가 관찰되었다. 과산화수소 주입비 3.2~38.4 mol/mol 범위에서 철 전극의 부식속도는 평균적으로 0.22 g/h/kW였다.

사 사

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Malik, M. A., Ghaffar, A., and Malik, S. A., "Water purification by electrical discharges," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **10**, 82~91(2001).
2. Locke, B. R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M. R., and Chang, J.-S., "Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 882~905(2006).
3. Wang, H., Li, J., and Quan, X., "Decoloration of azo dye by a multi-needle-to-plate high-voltage pulsed corona discharge system in water," *J. Electrostatics*, **64**, 416~421(2006).
4. Dors, M., Mizeraczyk, J., and Mok, Y. S., "Phenol oxidation in aqueous solution by gas phase corona discharge," *J. Adv. Oxid. Technol.*, **9**(2), 139~143(2006).
5. Mok, Y. S., Ahn, H. T., and Kim, J. T., "Treatment of dyeing wastewater by using positive pulsed corona discharge to water surface," *Plasma Sci. Technol.*, **9**(1), 1~5(2007).
6. 강덕원, 이병호, 박승빈, 복합 플라즈마를 이용한 난분해성 액상 폐기물 분해처리기술, 한국전력연구원 연구보고서, 산업자원부(2005).
7. Mizuno, T., Akimoto, T., Azumi, K., Ohmori, T., Aoki, Y., and Takahashi, A., "Hydrogen evolution by plasma electrolysis in aqueous solution," *Japanese J. Appl. Phys.*, **44**, 396~401(2005).
8. 조진오, 목영선, 김석태, 정우태, 강덕원, 이병호, 김진길, "펜톤 반응을 이용한 원전 증기발생기 화학세정 폐액의 고농도 Fe(III)-EDTA 분해," *공업화학*, **17**(5), 552~556(2006).
9. Kim, Y.-K., Kim, S. A., Lee, S. B., Kim, J. K., and Kang, D.-W., "Decomposition of ethylenediaminetetraacetic acid using He-Ar-O₂ dielectric barrier discharge," *Plasma Proc. Polymers*, **2**, 252~255(2005).
10. Tucker, M. D., Barton, L. L., Thomson, B. M., Wagoner, B. M., and Aragon, A., "Treatment of waste containing EDTA by chemical oxidation," *Waste Management*, **19**, 477~482(1999).
11. Rämö, J. and Sillanpää, M., "Degradation of EDTA by hydrogen peroxide in alkaline conditions," *J. Cleaner Production*, **9**, 191~195(2001).
12. Park, E.-H., Jung, J., and Chung, H.-H., "Simultaneous oxidation of EDTA and reduction of metal ions in mixed Cu(II)/Fe(III)-EDTA system by TiO₂ photocatalysis," *Chemosphere*, **64**, 432~436(2006).
13. Thomas, L. C. and Chamberlin, G. J., *Colorimetric Chemical Analytical Methods*, The Tintometer Ltd., Salisbury, England(1980).
14. Walling, C., Partch, R. E., and Weil, T., "Kinetics of the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by ferric ethylenediaminetetraacetic acid complex," *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **72**(1), 140~142(1975).
15. De Laat, J. and Gallard, H., "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2726~2732(1999).
16. Kwan, W. P. and Voelker, B. M., "Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1467~1476(2002).