

전착이산화납전극에 의한 시안염 분해

한 만 석 · 탁 용 석 · 이 층 영* · 남 종 우

인하대학교 화학공학과, *인하공업전문대학 공업화학과

(1997년 1월 17일 접수, 1997년 4월 28일 채택)

The Decomposition of Cyanide by the Electrodeposited Lead Dioxide Electrode

Man Seok Han, Yongsug Tak, Choong Young Lee*, and Chong Woo Nam

Dept. of Chem. Eng., Inha Univ., Inchon 402-751, Korea

*Dept. of Ind. Chem., Inha Tech. Junior College, Inchon 402-751, Korea

(Received January 17, 1997, Accepted April 28, 1997)

요 약 : 마드래스형 티타늄 기판위에 전착시킨 β 형-이산화납 전극을 이용하여 도금폐수중의 시안염을 분해하기 위한 최적조건에 관하여 검토하고자 하였다. 시안분해에 알맞는 온도 및 pH를 검토한 후, 500 ppm NaCN을 전해질로 하여 시안분해효율이 높아질 수 있는 이산화납의 전착전류밀도와 시안의 분해전류밀도를 구하였으며, 이산화납 전극의 내구성을 조사하였다. 시안화수소의 발생은 온도 40°C 이상의 시안염용액에서 활발했으며 pH 13이상에서는 시안화수소가 발생하지 않았다. 5 A/dm²의 전류밀도로 전착시킨 이산화납전극에서 최대의 시안분해효율을 나타냈다. 0.08 A/dm²의 시안분해전류밀도에서 약 70%의 시안분해 전류효율을 보였으며 4 A/dm² 이상에서는 약 10% 정도로 일정해지는 경향을 보였다. 이산화납 전착층은 약 20 A/dm²의 시안분해 전류밀도에서부터 열화가 일어났으며 약 50 A/dm²에서 파괴되었다.

Abstract : β -PbO₂ electrode, which was electrodeposited on Ti madras, was prepared and used for the decomposition of cyanide in electroplating wastewater. After the investigation of temperature and pH conditions for no hydrogen cyanide evolution during the decomposition of cyanide, the optimum current densities of β -PbO₂ electrodeposition and cyanide decomposition were determined in 500 ppm NaCN solution, and durability of β -PbO₂ electrode was also investigated. Hydrogen cyanide was actively generated above 40 °C and was not evolved above pH 13. β -PbO₂ electrode electrodeposited at 5A/dm² showed the best cyanide decomposition efficiency. The decompostion efficiency was about 70 % at low decomposition current density (0.08 A/dm²), and it decreased gradually to about 10 % as the decomposition current density increased up to 4 A/dm². The film of β -PbO₂ electrodeposited was corrosive at 20 A/dm² and was broken at 50 A/dm².

1. 서 론

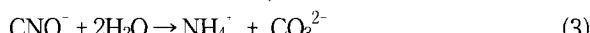
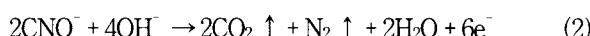
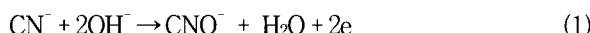
시안염은 종류에 따라 차이는 있으나 모두 독성이 강하며 폐수중에 미량 포함되어도 하수정화, 미생물등에 큰 장애를 주며 인체에도 신경장애, 간기능장애, 혈액장애(methemoglobinemia) 등 영향을 미치게 된다[1, 2]. 시안염은 sodium hypochlorite에 의한 화학적방법에 의해서도 분해처리가 가능하나 본 연구에서는 전해법에 의한

양극산화로 시안을 분해시키고자 하였다. 1949년 American Electroplaters' Society의 지원으로 Dodge와 Reams에 의해 여러 가지 시안산화법과 수중생물을 비롯한 유기생물과 박테리아등에 미치는 독성 등이 연구되고되었으며[3] 1970년까지 시안화물의 양극산화가 꾸준히 연구되었다.

Schmidt와 Meinert(1957), Sawyer과 Day(1963) 등에 의하면 시안의 양극산화는 시안이온이 전극표면에서 전

자를 끓고 라디칼 상태의 cyanogen 중간생성물을 거쳐 질소와 탄산가스로 분해되는 것이 주반응메카니즘이라고 보고하였다[4]. Sperry와 Caldwell(1949), Meyer(1953), Drogon, Pasek(1965) 등은 전극표면에서 시안이온이 2개의 전자를 방출하면서 산화되어 cyanate(CNO⁻)를 형성한다고 보고하였으며 이후 Easton(1966)에 의해서 cyanate가 이산화탄소와 질소로 분해되는 메카니즘이 보고되었다[4].

불용성 전극을 사용해 금속 시안염 수용액을 전기분해하면 양극에서 산화반응이 일어나 CN⁻을 분해시키고 음극에서는 금속이 석출되는데 이 반응의 효율은 인가된 양극전류밀도에 크게 영향을 받는다[5]. 양극에서 CN⁻이 산화분해되는 반응 메카니즘은 다음과 같다[6].



시안산화용 전극으로는 시안 분해 효율이 크고 전극의 내식성도 커야 하며 (1) 식과 같은 시안산화반응에 대한 활성이 큰 것이라야 한다. 시안산화의 경우 백금전극이나 기존의 흑연전극 보다 stainless-steel, magnetite, lead 등이 오히려 더 활성이 크지만 강산성 또는 알카리성 용액에서의 내구성면에서는 백금이나 흑연에 비해 떨어진다. 따라서 본 연구에서는 전극활성이 크고 내식성도 양호한 이산화납 전극을 사용하여 전해법에 의해 도금폐수중의 시안염을 처리하기 조건으로서 처리용액의 온도 및 pH를 포함하여 이산화납의 최적 전착전류밀도와 시안분해효율이 높은 시안분해전류밀도에 관해 검토하고자 하였다. 판상 이산화납전극을 사용할 경우 전극의 전기 접속이 곤란한 점을 감안하여 비표면적이 크면서 이산화납층의 접착력을 향상시킬 수 있는 마드래스형 티타늄기판상에 이산화납층을 전착시킨 전극을 양극으로 사용하였다. 마드래스형 티타늄 기판상에 이산화납을 전착시킬 경우 전착전류밀도와 실제 시안염을 분해시킬 때의 전류밀도가 시안의 분해효율에 미치는 영향을 고찰하였으며 또한 전극의 내구성에 관하여서도 검토하였다.

2. 실험

2.1. 전극제작 및 표면분석

이산화납의 지지체로 1×2cm 크기의 티타늄판과 순도 99.7%의 티타늄 마드래스를 5×7cm 크기로 절단하여 trichloroethylene으로 장시간 침적 탈지시킨 후, 3%

HF용액에서 3분간, 80°C, H₂SO₄ (60%) 용액에서 20분간 에칭하였다. 에칭된 티타늄 표면에 형성된 TiO₂를 분해시키기 위해 80°C, oxalic acid (10%)용액으로 처리하였다. 전착을 위한 용액조성은 350g/L Pb(NO₃)₂, 30g/L Cu(NO₃)₂ 이었으며 전착온도 65~70°C에서 30분간 2, 5, 8, 10 A/dm²의 전류밀도에서 전착시켰다. PbO₂ 전착층의 결정구조와 표면 관찰은 각각 X-선 회절분석(XRD: PHILIPS X-ray diffractometer, Cu-k α source, standard angular speed)과 주사전자현미경(SEM: HITACHI X-650 scanning electron microscope)을 이용했다.

2.2. 시안염용액 시료 및 분석

실험에서 사용된 시안염 시료용액은 모델폐액과 실제 도금폐액으로 구분하여 사용하였다. 폐수처리장에서의 평균 시안농도를 고려하여 약 500 ppm농도의 NaCN 모델폐액을 만들었으며 차아염소산 나트륨에 의한 화학처리를 하지 않은 용액을 도금업체 종합폐수처리장의 스크린조에서 직접 채취하였다. 시안이온 농도의 분석은 Orion 사의 94-06 시안이온 전극 및 이온미터를 사용하였다.

2.3. 전해조 제작 및 전해처리

전해조 내 온도를 일정하게 유지하기 위해 600 mL부피의 pyrex jacket cell을 사용하였다. 전해용 양극으로 5×7 cm의 마드래스형의 β -PbO₂전극을 1~3개까지 설치하였으며 음극으로 같은 크기의 스테인레스 스틸 전극 2~4개 설치하였다. 전극간격은 3 cm를 유지하였고 β -PbO₂에서의 시안분해전위는 포화감홍전극을 기준전극으로 하여 측정하였으며 시안분해시 발생하는 O₂ 및 CO₂, N₂ 기포의 제거가 용이하도록 마그네틱 교반장치를 이용하였다(Fig. 1). 전해처리 시간에 따라 시안이온의 농도감소를 측정한 후 시안분해 전류효율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시안화수소의 발생에 대한 pH 및 온도의 영향

도금 폐수중에 존재하는 시안이온의 거동은 용액의 pH와 온도에 따라 영향을 받는다. 즉 시안이온은 낮은 pH에서 시안화수소를 형성하여 유독가스로 배출되며 그 정도는 pH 및 온도에 따라 큰 차이가 있다. 따라서 시안이온 농도가 일정하게 유지되지 않을 경우 정확한 시안농도의 감소량을 분석할 수 없으며 시안화수소 기체의 발생으로 실험중의 위험을 초래하게 되므로 시안화

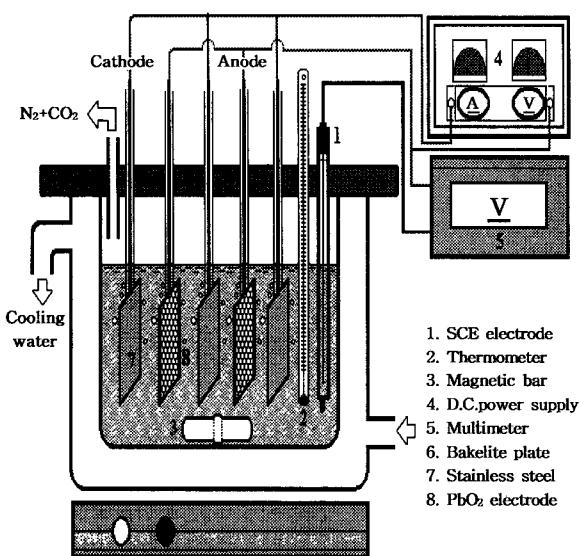


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

수소의 발생에 대한 pH와 온도의 영향에 관하여 우선적으로 실험하였다. 도금업체의 종합폐수처리장에 유입되는 실제폐수는 다량의 산세액에 의해 pH 1 이하의 강산성이므로 동일한 액성의 NaCN, 500 ppm의 모델폐액을 만들어 시간경과에 따라 HCN 기체상태로 휘발하는 정도를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 단순한 시안이온(CN⁻)만으로 존재하는 경우 약 5시간이 경과하면 50 ppm정도로 감소하며 15시간 정도에서 거의 모두 휘발되며 30시간 경과 후에는 0 ppm에 근접하게 된다. 실제폐수의 경우 여러 가지 중금속으로 인한 시안-중금속 차이온을 형성하므로 pH 1 이하의 높은 수소이온농도의 영향에도 불구하고 시안화수소로 발생될 수 있는 유리시안(simple cyanide)의 양은 극히 적어 시안농도의 감소시간이 지연되어 모델폐액의 경우와 상당한 차이를 보인다. 시안-중금속 차이온의 경우 미량의 유리시안이 시안화수소로 발생된 후 시안-중금속 차이온의 안정도 상수를 유지하기 위해 차이온 해리반응이 일어나며 다시 시안이온이 미량존재하게 되면 시안화수소발생이 연속적으로 일어나므로 폐수에서의 시안농도가 서서히 감소하게 된다. 따라서 실제 폐수처리장에서의 시안화수소 유출량은 그 발생속도를 고려하여 매우 작은 양임을 알 수 있다. Fig. 3에서 pH의 변화가 시안이온 농도감소에 미치는 영향을 조사하였다. pH 1~13 범위에서 pH가 각기 다른 300 ppm, 100 mL NaCN 용액과 pH 1의 실제 시안폐수를 준비하여 각각의 초기 시안농도에 대한 30분간 교반 방치후의 농도변화를 측정하였다. 그 결과 pH

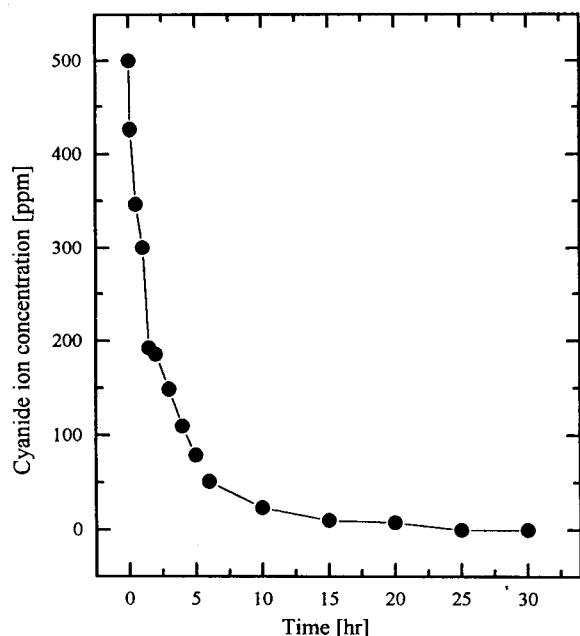


Fig. 2. Decrease rate of cyanide ion concentration by HCN gas evolution at pH 1.

1의 시안염용액에서 100% 시안화수소가 유출되었으며 pH가 증가할수록 시안농도 감소량이 적어져 시안화수소 발생량이 감소하게 되고 pH 13을 유지했을 경우 농도측정 전과 후에서 시안농도의 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. 따라서 시안 함유용액의 pH를 13으로 유지할 경우 시안화수소가 거의 발생이 되지 않는다고 볼 수 있다. 실제 도금폐수(pH ≈ 1)의 경우 82% 정도의 시안화수소 발생율을 보여 같은 pH의 모델폐액에서의 100% 시안화수소 발생과 약간의 차이를 나타냈다. 이는 실제 시안폐수에는 다량의 중금속이 포함되어 있으므로 시안이온과의 매우 안정한 차이온을 형성하므로 강산성영역에서도 시안화수소로의 발생이 용이치 못하기 때문으로 예측된다. Fig. 4에서 온도에 따른 시안화수소 발생에 관한 영향을 나타냈다. pH 13의 NaCN 100 ppm의 모델폐액 및 약 250 ppm의 차아염소산 처리전의 실제폐액 100 mL을 준비하여 20°C, 40°C, 60°C, 80°C, 100°C 온도에서 각각 30분간 교반한 후 시안농도를 측정하였다. 이미 앞에서 언급된 바와 같이 pH 13의 용액의 경우 온도에 관계없이 시안화수소가 전혀 발생되지 않음을 알 수 있으며 pH 1의 실제폐수의 경우 온도에 따라 영향을 받아 40°C 이후 급격한 시안농도 감소율을 보였다. 따라서 pH 13 이하의 경우에는 용액온도를 40°C 이하로 유지하여야 시안화수소발생을 억제할 수 있다.

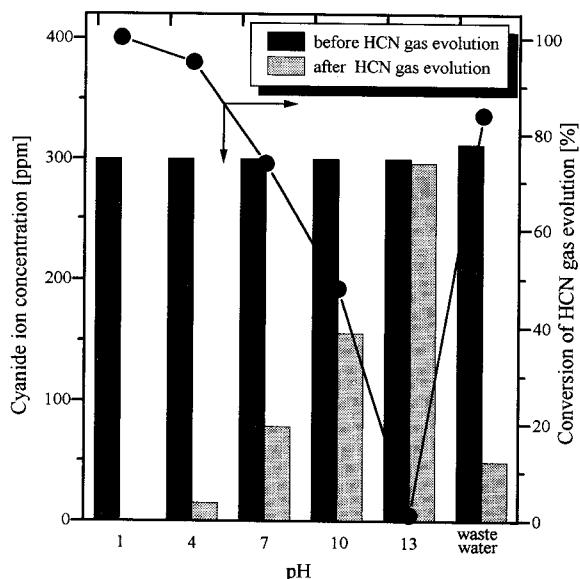


Fig. 3. Effect of pH on decreasee of cyanide ion concentration by HCN gas evolution.

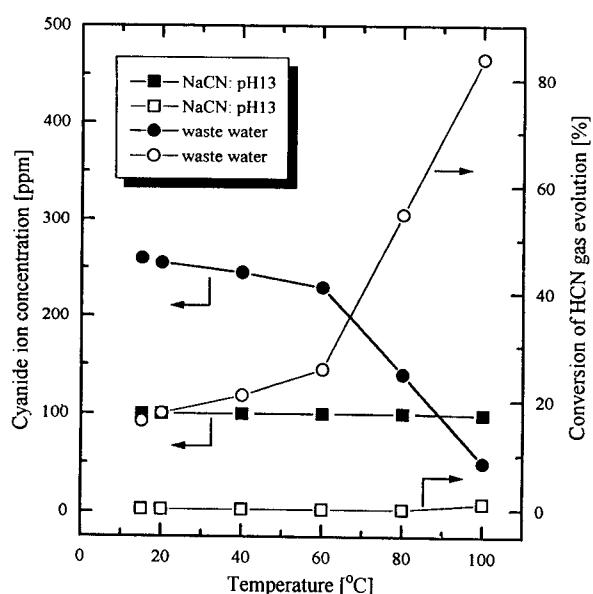


Fig. 4. Effect of temperature on decrease of cyanide ion concentration by HCN gas evolution.

3.2. 전해에 의한 시안분해

3.2.1. 이산화납 전착전류밀도가 시안분해효율에 미치는 영향

전해에 의한 시안분해용 양극은 일반적인 경우와 마찬가지로 고전류밀도에서도 잘 견딜 수 있고 시안분해에 효율적인 촉매능을 지녀야 한다. 그와 같은 전극으로 활용하기 위하여 근래 많이 이용되어온 전착 이산화납 전극을 제작하였다. 전착이산화납에는 일반적으로 α -PbO₂와 β -PbO₂의 2가지 결정이성체가 존재하며 β 형

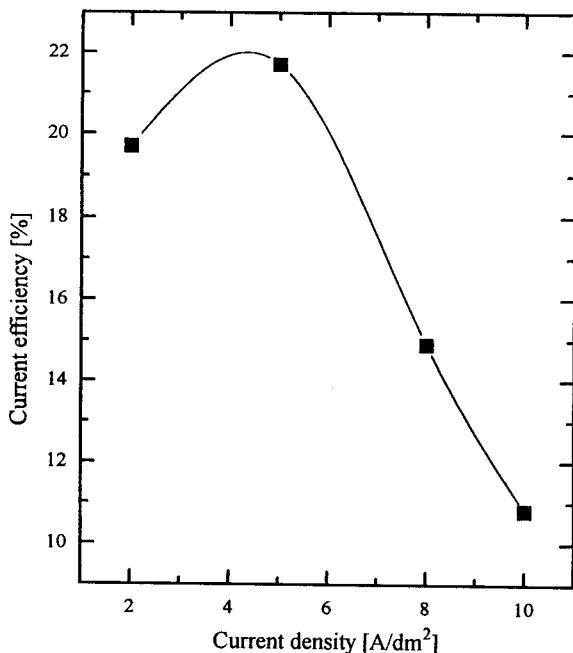


Fig. 5. Effect of PbO₂ electrodeposition current density on cyanide decomposition current efficiency.

이 α 형보다 산소과전압이 높아 오존발생등 수용액 전해용양극으로 이용한 전기화학공정에서의 활용예가 보고되고 있다[7, 8]. 시안이온의 양극산화 분해반응은 산소발생과 경쟁반응이므로 전극의 산소과전압이 시안분해 효율에 영향을 미치게 된다. 따라서 Fig. 5에서와 같이 상이한 전류밀도에서 제작한 4개의 PbO₂전극에 대한 시안분해효율을 측정하여 전착전류밀도가 시안분해효율에 미치는 영향을 검토하였다. 그 결과 약 5 A/dm²에서 전착된 전극에서 가장 효율이 높았으며 그 이상에서는 전착전류밀도가 증가할수록 시안분해효율이 감소하였다. 이와 같은 이유는 Fig. 6의 XRD에서 8~10 A/dm²의 높은 전류밀도에서 전착된 경우 β -PbO₂ peak intensity가 작게 나타났고 또한 2 A/dm²의 낮은 전류밀도에서는 α -PbO₂ peak의 출현이 증가하였으며 5 A/dm²에서는 β 형 PbO₂이성체가 가장 많이 석출되기 때문으로 생각된다. 즉 산소과전압이 큰 이산화납이 많이 석출되므로 시안분해에 대한 효율이 높게 나타난다고 추정된다. Fig. 7은 각각의 전극표면을 SEM을 통해서 관찰한 것으로 전류밀도가 높아지면 표면입자들의 크기가 증가하였으며 5 A/dm² 이후부터는 결정입자의 결정성이 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 실제 양극 산소발생 전위 부근에서의 전류-전위 측정결과를 Tafel plot 할 경우 5 A/dm²에서 전착된 전극의 경우 일정전압하에서 산소발생 전류가 가장 낮으며 α -PbO₂ 결

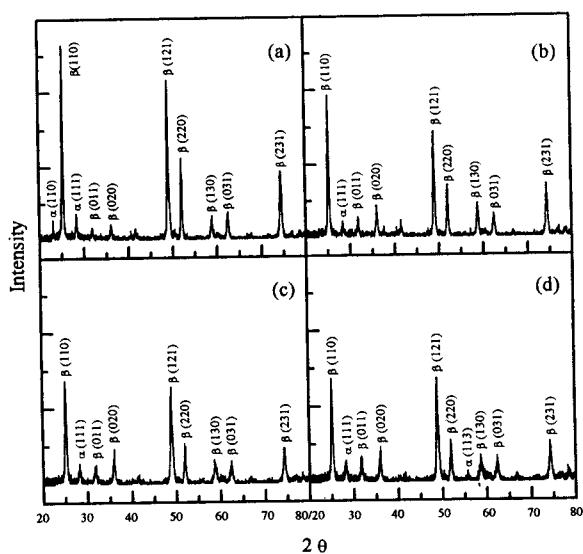
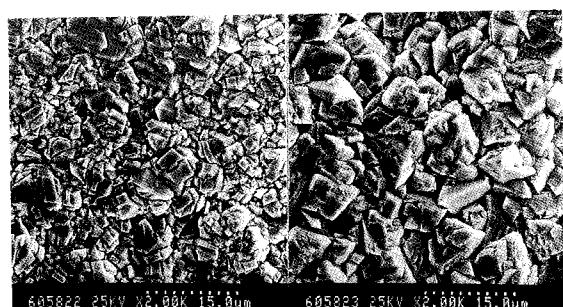
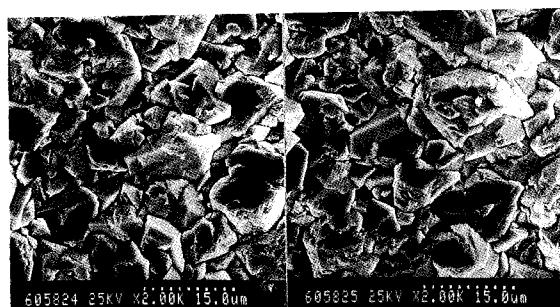


Fig. 6. XRD scans PbO₂ electrodeposited different current density.
(a) 2A/dm²; (b) 5; (c) 8; (d) 10.



(a)

(b)



(c)

(d)

Fig. 7. SEM photographs of PbO₂ deposited at different current density.
(a) 2A/dm²; (b) 5; (c) 8; (d) 10.

정구조가 형성된 2 A/dm² 전착전극의 경우 산소발생 전류가 크게 측정되었으며 β -PbO₂의 결정도가 작은 8,

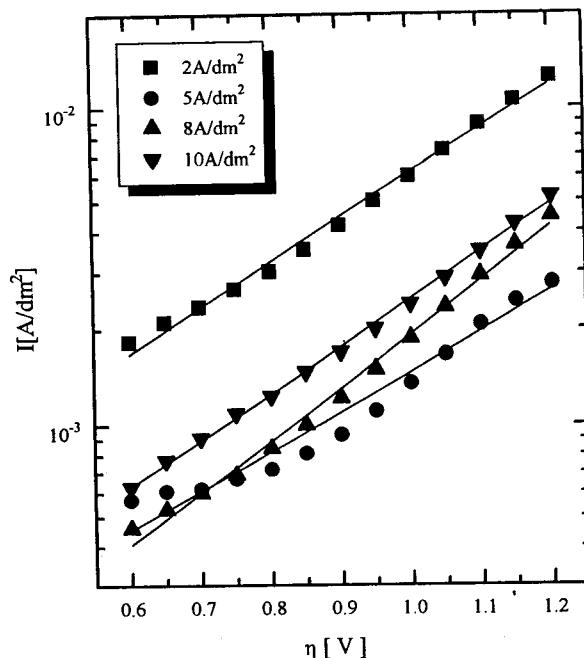


Fig. 8. Tafel plots for anodic discharge at PbO₂ deposited at different current density.

10 A/dm²에서도 전류가 높게 측정되었다. 따라서 산소발생 과전압이 상대적으로 높은 5 A/dm² 전착 이산화납전극이 시안분해 효율면에서 유리함을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터 종합해 볼 때 β 형 이산화납의 결정화도가 높고 입자가 크기가 클수록 산소과전압이 높아 시안분해효율이 좋은 것으로 생각된다.

3.2.2. 시안분해 전류밀도의 영향

5 A/dm²에서 전착한 β 형 이산화납 전극으로 시안분해를 실시하였다. 전해액은 NaCN 500 ppm 농도의 모델폐액을 사용하였다. 시안 분해전류밀도를 5, 10, 15, 20 A/dm²로 변화시키면서 시간에 따른 시안이온의 농도를 측정하였다(Fig. 9). 각각의 전류밀도에서 2~6시간 동안 전해처리함으로써 시안이온 농도가 거의 0 ppm에 근접하여 시안분해가 거의 완전히 이루어 졌다. 그러나 전류밀도의 증가에 따른 분해시간 단축이 일정하지 않고 약간씩 감소하는 것으로 보아 전류효율은 전류밀도가 커질수록 약간 떨어짐을 알 수 있다. 따라서 전류밀도가 큰 범위내에서 같은 통전량에서의 시안이온 농도를 조사하였다(Fig. 10). 그림에서와 같이 60000 coulomb까지 통전량을 변화시키면서 4~50 A/dm² 범위의 각각 다른 전류밀도에서 시안이온의 농도감소를 비교하였다. 20 A/dm²의 전류밀도를 기준으로 높은 범위와 낮은 범위에서의 실험결과 낮은 전류밀도 4 A/dm²에서 농도감소율

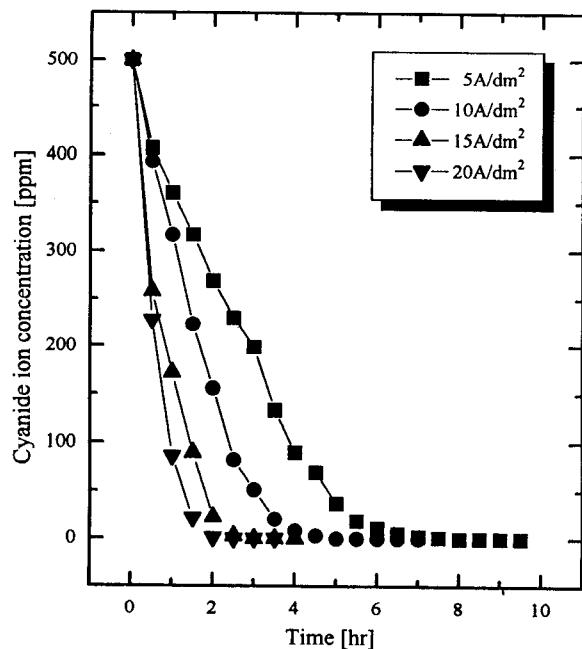


Fig. 9. Decrease rate of cyanide ion concentration at different current density.

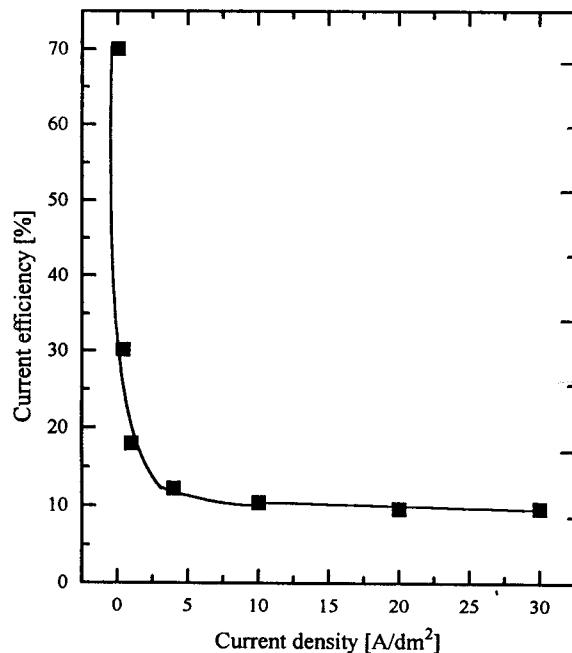


Fig. 11. Effect of cyanide decomposition current density on current efficiency.

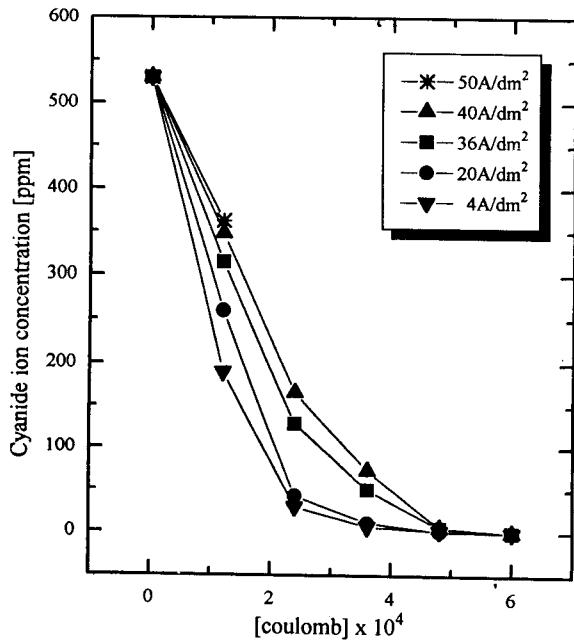


Fig. 10. Plot of cyanide ion concentration versus electrical charge passed at different current density.

이 크게 나타났다. $50 \text{ A}/\text{dm}^2$ 의 전류밀도에서는 이산화납 전극이 과전류로 인해 파손되기 때문에 $50 \text{ A}/\text{dm}^2$ 의 전류밀도가 $\beta\text{-PbO}_2$ 전극이 견딜 수 있는 최대전류밀도로 볼 수 있다. Fig. 11은 아주 낮은 전류밀도에서 전류효

율의 변화를 관찰하기 위해 $1\sim0.08 \text{ A}/\text{dm}^2$ 로 낮추어 실험한 결과이다. 분해효율이 급격히 증가하여 $0.08 \text{ A}/\text{dm}^2$ 에서의 분해전류효율은 약 70% 정도까지 높아짐을 볼 수 있다. 이는 양극전위가 급격히 낮아짐에 따라 양극 경쟁반응인 산소발생이 현저히 줄어드는 반면 시안분해 반응에 대한 전류효율이 상대적으로 높아졌기 때문으로 예측된다. Fig. 12에서 양극의 설치 수량에 따라 같은 통전량을 흘렸을 경우 분해효율을 조사하였다. 이산화납 전극을 1개, 2개, 3개로 변화시켰을 경우 통전량이 같으므로 각 실험에서의 전류밀도는 다르게 인가된다. 실험 결과 전극의 설치 개수에 따라 시간에 대한 농도감소율이 약간 증가하였다. 전극 3개를 설치할 경우 전류밀도가 $1/3$ 로 감소되므로 낮은 전류밀도의 전해처리에 해당되어 효율이 약간 상승하나 큰 차이는 없는 것으로 나타났다.

3.2.3. 시안이온 농도의 영향

폐수처리장에 유입되는 도금폐수에 존재하는 시안이온의 농도는 $200\sim800 \text{ ppm}$ 정도로 매우 불규칙하였다. 따라서 도금폐수의 시안농도를 평균 500 ppm 으로 설정하고 이를 기준으로 한 모델용액을 사용하였다. 500 ppm 의 시안폐수의 경우 분해전류밀도 $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ 이상부터는 약 10%의 거의 일정한 효율을 나타내며 (Fig. 11). 500 ppm 이상의 시안농도에 따른 분해효율을 측정하고자 1000 ppm , 5000 ppm , 8000 ppm , 10000 ppm 의 고농도의

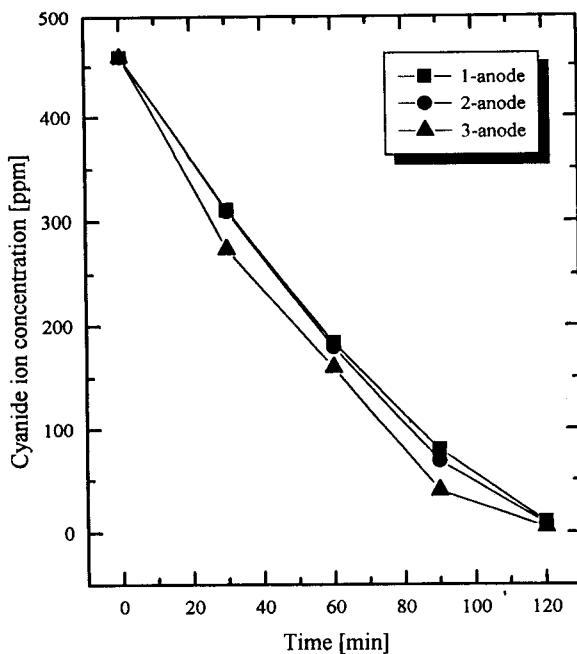


Fig. 12. Effect of anode number on decrease rate of cyanide ion concentration.

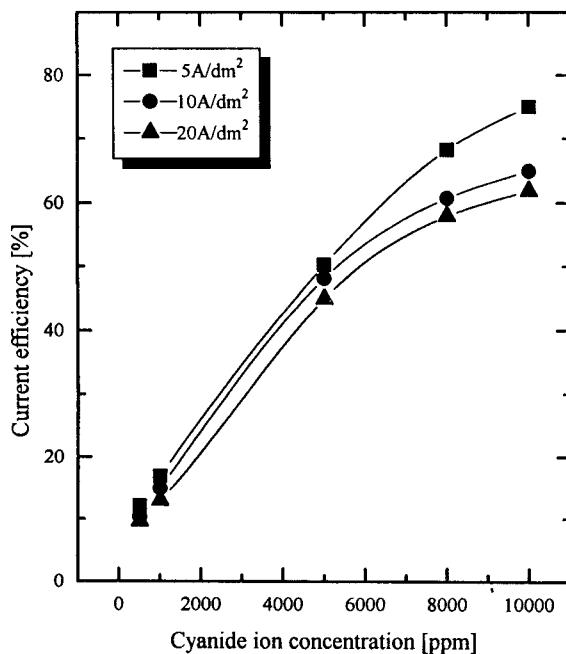


Fig. 13. Effect of cyanide ion concentration on decomposition current efficiency at different current density.

시안용액에서 시안 분해실험을 하였다(Fig. 13). 시안농도가 증가함에 따라 전류효율이 급격히 증가하여 60%까지 증가하였으며 이후부터는 증가율이 크지 않았다.

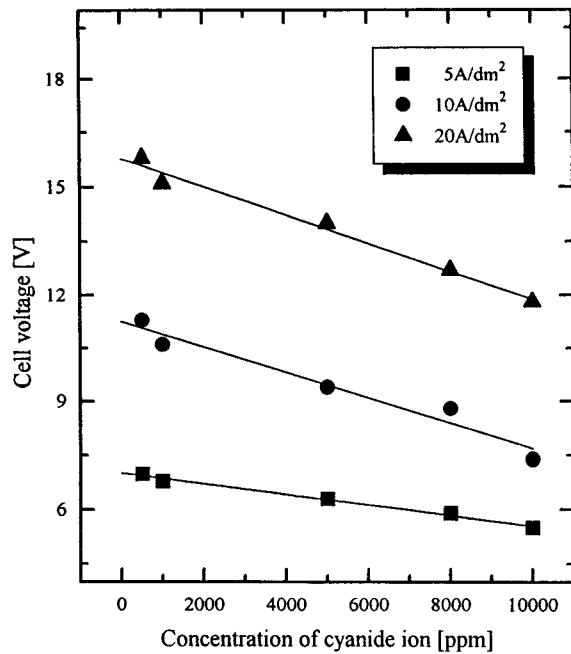


Fig. 14. Effect of cyanide ion concentration on cell voltage at different current density.

따라서 폐수중의 시안이온의 농도가 1000 ppm을 넘지 못할 경우 전류효율은 크게 떨어지게 된다. Entitle(1976)은 용액중의 시안농도가 전류효율에 미치는 영향을 고려하여 일반적으로 1000 ppm 이하에서는 전류효율이 급격히 떨어진다고 보고하였다[4, 9]. 또한 Fig. 14에서 전해조 전압은 시안이온농도에 직선적으로 비례하여 감소하며 전압효율과 전류효율로부터 전력효율을 구할 수 있다. 높은 농도의 시안폐수 일수록 전압 효율과 전류효율이 높으므로 전력효율의 증가를 가져오게 되며 이에 따라 전력소모가 감소된다. 시안폐수가 종합폐수처리장으로 유입되는 과정에서 그 농도가 상당히 희석되어 약 1000~2000 ppm의 시안도금 세정액이 종합폐수처리장으로 유입될 때 약 500 ppm이하로 희석되면서 도금폐수의 양이 늘어난다. 따라서 고농도의 시안폐수를 처리장 유입 전에 도금조에서 유출되는 시안폐수를 바로 전해처리함으로써 전류효율을 높일 수 있고 궁극적으로 종합폐수처리장에서 투여되는 시안처리약품(sodium hypochlorite) 비용이 크게 절감될 것으로 기대된다.

3.3. 전착이산화납 전극의 내구성

이산화납이 피복된 금속전극은 오래 전부터 산소발생, 양극산화, 전착, 유기물의 전해, 폐수의 전해처리등에 적합한 것으로 알려져 왔으며 각종 개량형 이산화납 전극이 제작되어 왔다[10]. 그리고 각각의 경우 전극의 내

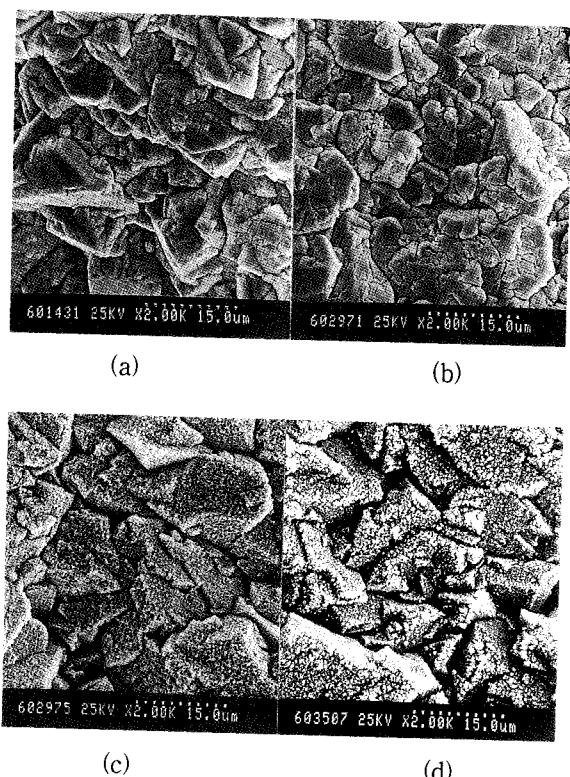
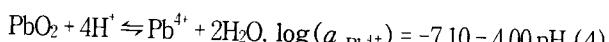


Fig. 15. SEM photographs of electrode durability test
($5 \text{ A}/\text{dm}^2$ electrodeposited).
(a) no electrolysis ; (b) $15 \text{ A}/\text{dm}^2$; (c) $20 \text{ A}/\text{dm}^2$; (d) $50 \text{ A}/\text{dm}^2$

구성이 중요한 문제로 제기되었다. 따라서 본 실험에서 사용한 β -PbO₂ 전극의 내구성을 조사하기 위해 각 전해전류밀도에서 일정시간 전해전류를 흘린 후 전극표면의 부식상태를 SEM을 통해 관찰하였다(Fig. 15). $15 \text{ A}/\text{dm}^2$ 의 양극전류밀도로 전해시킨 후의 전극표면(b)은 전해 전의 전극표면(a)과 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 $20 \text{ A}/\text{dm}^2$ 이상의 큰 전류밀도(c)에서는 출열발생으로 인해 전극표면 부식현상이 보였으며 그림(d)은 $50 \text{ A}/\text{dm}^2$ 의 고전류밀도로 전류를 흘린 경우로서 과열된 전극표면을 보여준다. 이것은 전극전위의 상승에 따라 전극표면의 상태가 변화된 것으로 추정할 수 있다. 납에 대한 Pourbaix diagram에 의하면 potential이 높고 수소이온농도가 높으면 다음 식과 같이 PbO₂가 Pb⁴⁺로 해리될 수 있다[11].



전해처리시 시안페수의 pH는 13 이상으로 강 알카리성이나 양극에서의 시안분해와 경쟁하는 산소발생량이 매우 크므로 PbO₂전극 표면에서 수소이온농도가 급격히 증가하게 된다. 따라서 식 (14)에서 정반응이 진행되어 PbO₂가 Pb⁴⁺로 해리되며 Pb⁴⁺이온은 높은 수소이온농도의 분위기에서 PbO₂와 평형상태를 유지하므로 다시 이

산화납으로 재석출되므로 연속적으로 이와 같은 반응이 반복되면서 새로운 형태의 전극표면을 형성하게 되는 것으로 보인다.

4. 결 론

- 1) 양극산화에 의한 시안분해시 시안화수소 발생을 막기위해 전해액의 pH는 13 이상의 강알카리성을 유지시켜야 하며 pH 13 이하의 경우 온도는 40°C 이하를 유지하여야 한다.
- 2) 시안분해용 전착 이산화납전극의 최적전착전류밀도는 약 $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ 이며 그 이상의 높은 전류밀도에서는 PbO 결정도가 작으면서 시안분해 전류효율이 떨어지며 또한 $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ 보다 낮은 전류밀도에서는 α 형 PbO₂ 결정이 생성되어 시안분해효율이 저하된다.
- 3) 낮은 전해전류밀도($0.08 \text{ A}/\text{dm}^2$)에서 약 70%의 시안분해 전류효율을 나타내지만 $4 \text{ A}/\text{dm}^2$ 이상에서는 10%의 전류효율로 급격히 떨어지면서 거의 일정한 값을 나타낸다. 또한 시안염 용액의 농도가 높을수록 전류효율이 증가하며 전해조 전압은 낮아진다.
- 4) 시안분해시 β -PbO₂전극은 약 $20 \text{ A}/\text{dm}^2$ 에서 표면의 부식 및 열화가 일어나며 약 $50 \text{ A}/\text{dm}^2$ 에서 피복층이 파손되므로 β -PbO₂ 전극이 견딜 수 있는 최대전류밀도는 약 $50 \text{ A}/\text{dm}^2$ 임을 나타냈다.

References

1. 洪宗淳, 李圭星, 曹雄鉉, 金性洙, “水質汚染防止技術”, 148, 東和技術, 서울 148(1989).
2. 최규철, 김무식, 황재석, 류근우, “수질오염 공정시험법 주해”, 동화기술, 서울 292(1995).
3. Walter Zabban and Robert Helwick, *Plat. and Surf. Fin.*, 68, 56 (August 1980).
4. W. J. Eilbeck, G. Mattock, “Chemical processes in Waste water Treatment”, , Ellis Hor wood Limited, New York, 225-226(1987).
5. 洪宗淳, 李圭星, 曹雄鉉, 金性洙, “水質汚染防止技術”, 東和技術, 서울 150-152(1989).
6. 金永煥, 金秀福, “廢水處理裝置 - 計劃과 設計 - ”, 國際理研社, 서울 185-187(1979).
7. S. Trasatti, “Electrodes of Conductive Metallic Oxides”, part B, 591(1981).
8. J. Feng and D. C. Johnson, *J. Appl. Electrochem.*, 20, 116(1990).
9. 上田 雄二, 佐藤 竹生, 川原 浩, 用水と廃水, 35, 29 (1993).
10. Wooeda minoru, KR Pat. 90-1552(1990).
11. P. Delahay, M. pourbaix, and P. V. pysselberghe, *J. Electrochem. Soc.*, 98, 57(1951).