

크롬과 시안이 공존하는 폐수의 전해처리 특성

정일현 · 윤용수
단국대학교 화학공학과

Characteristics of Electrolytic Treatment for Chromium and Cyanide containing Wastewater

Il-Hyun Jung · Yong-Soo Yoon
Dept. of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

Abstract

In this study, the electrolytic treatment by one-stage electrolysis was investigated for electroplating wastewater containing Cr^{6+} and CN^- .

From the results, we concluded as follows :

Optimum initial pH of wastewater was pH : 3.

Amount of optimum addition of electrolyte(NaCl) was 0.1 wt%.

Optimum potential for electrolysis was 5 volt.

Concentration and removal efficiency for Cr^{6+} and CN^- were under 1 mg/L and above 99 % at optimum conditions.

And the feasibility of electrolytic treatment for electroplating wastewater containing Cr^{6+} and CN^- was certified.

Key words : Electrolysis, Electroplating wastewater, Cr^{6+} , CN^-

I. 서 론

급속한 공업화 과정에서 무분별하게 배출되는 중금속폐수가 수생태계 뿐만 아니라 인체에도 심각한 영향을 미친다는 것은 이미 알려진 사실이다. 이러한 중금속 폐수 중 도금공장에서 발생되는 6가 크롬을 함유하고 있는 폐수는 일반적으로 구리와 시안을 동시에 함유하고 있으며, 또한 6가 크롬과 시안이 공존하는 폐수는 일반적인 공장폐수에 비하여 독성이 대단히 높기 때문에 효율적으로 처리한 후 방류하여야 한다.

6가 크롬만 함유한 폐수의 처리방법은 환원침

전법, 이온교환법, 전기화학적 처리법 등이 있으며 현재 Cr^{6+} 을 Cr^{3+} 으로 환원시킨 후 알칼리를 이용하여 수산화 크롬으로 침전시키는 환원침전법이 주로 이용되고 있으며, 이 방법은 처리효율이 높으나 약품소비량이 많고 슬러지가 많이 생성되며 크롬 폐수 중 시안(CN^-)이 공존할 경우 침전을 형성하여 처리가 되지 않는 어려움이 있다.

또한 폐수 중 시안만을 함유한 경우 알칼리 염소주입법, 과산화수소에 의한 산화 처리법, 오존 산화법 등이 있으며, 이중 6가 크롬은 환원제를 투입하여 3가 크롬으로 환원시켜 알칼리로 침전제 거 한 후 시안을 염소 등의 강력한 산화제로 산화

분해시켜 처리하는 알칼리 염소법이 가장 널리 이용되고 있다.^{1,2)}

알칼리 염소법에 의한 도금폐수를 처리할 경우, 1차적으로 6가 크롬을 처리하기 위하여 폐수의 pH는 황산을 사용하여 3 이하로 조절한 후 황산 제1 철 또는 아황산나트륨과 같은 환원제를 투입하여 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키며 이때 반응시간은 대략 30분 정도가 적당한 것으로 알려져 있다. 환원된 3가 크롬은 다시 알칼리를 가하여 pH를 중성으로 조절함으로써 수산화 크롬($\text{Cr}(\text{OH})_3$)으로 침전시켜 고액분리 제거하며 이때 산화된 3가 철이온이 수산화철로 공침되기 때문에 침강분리가 양호하다. 6가 크롬이 제거된 처리수는 다시 NaOH 등의 알칼리를 가하여 pH를 11로 조절한 다음 오존 또는 염소 등의 강력한 산화제를 통하여 시안을 산화분해 시키며 이 과정은 두 단계에 걸쳐 시안이 산화 분해되기 때문에 2개의 반응조가 필요하며 이 반응조에서의 반응시간은 약 30분 정도로 운영되고 있다. 또한 시안까지 분해된 처리수는 황산 등의 산을 가하여 pH를 중성으로 조절하여 방류한다. 이와 같이 알칼리 침전법과 후(後)산화를 병행하는 처리방법은 여러 단계를 거쳐야하기 때문에 운전조작이 복잡하고 처리시간이 많이 소요되는 문제점이 있을 뿐 아니라 약품소비량의 과다로 인하여 운전비용이 대단히 많이 소요된다.³⁾

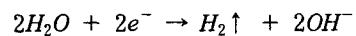
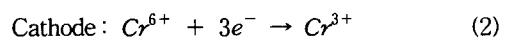
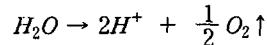
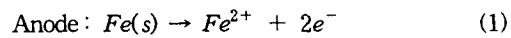
크롬과 시안이 각각 함유된 폐수의 처리방법은 다양하나 기존의 처리방법들은 많은 문제점을 지니고 있으므로 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구자들은 크롬만 함유한 폐수를 전해처리하여 처리효율을 확인한 바 있다. 전해처리 방법은 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시킴과 동시에 3가 크롬은 음극에서 발생된 수산화 이온을 이용하여 수산화 크롬으로 침전제거하는 방법으로 전압과 전해질의 농도, 폐수의 초기 pH, 그리고 전극사이의 간격변화가 제거율에 미치는 영향으로부터 효율적으로 처리됨을 알 수 있었다.⁴⁾

따라서 본 연구에서는 크롬과 시안이 공존하는 도금폐수 등을 1개의 반응조에서 효과적으로 동시에 처리할 수 있는 방안을 마련하기 위하여 양극으로 철전극, 음극으로 알루미늄전극을 선택하여

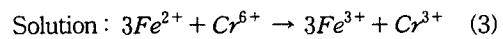
크롬만 함유한 폐수처리에서 일어진 최적조건을 근거로 하여 6가크롬과 시안이 공존하는 폐수를 전기분해시켜 반응시간에 따른 크롬과 시안의 제거율을 알아냄으로서 전기분해를 이용한 처리방법의 크롬폐수에 대한 실용 가능성에 대하여 검토하고자 하였다.

II. 이론적 고찰

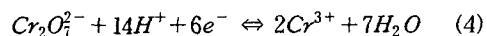
양극으로 철전극, 음극으로 알루미늄전극을 선택하여 크롬만 함유한 폐수의 전기분해시 양극과 음극에서의 전극반응은 식 (1), (2)와 같으며



용액 중에서의 알짜이온반응식은 식 (3)과 같다.

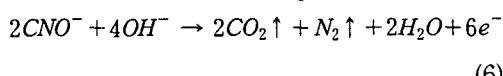
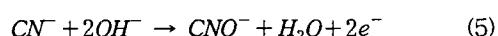


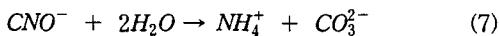
전기분해에 의하여 6가 크롬이 제거되는 반응기구는 음극에서 발생되는 수소이온과 양극에서 용출되어 생성된 철이온에 의하여 식 (4)와 같이 환원된다.



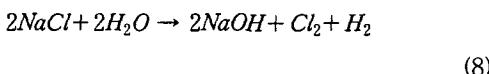
크롬의 환원반응식인 식 (4)에 나타난바와 같이 H^+ 이 소비되므로 이 반응은 강산성영역에서 반응속도가 빠르기 때문에 해리도가 높은 황산 산성용액에서 전해반응이 급속히 진행된다. 또한 음극과 용액 중에서 생성된 3가크롬은 음극에서 발생된 수산화이온과 반응하여 수산화크롬으로 침전되어 제거된다.^{5,6,7,8)}

폐수 중 크롬과 시안을 함유한 폐수의 전기분해시 양극에서의 전극반응은 다음과 같이 양극에서 CN^- 이 산화 분해된다.⁶⁾

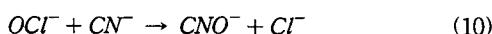
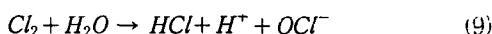




또한 양극에서는 전해질로 가해진 NaCl이 이온화되어 생성된 Cl⁻이 양극에서 산화되어 아래 식과 같이 Cl₂가 생성하고, 생성된 Cl₂가 CN⁻의 산화에 이용되기도 한다.



이에 대한 반응식은 다음과 같다.



따라서 크롬과 시안이 공존시 전기분해에 의해 처리할 경우 촉염 형성에 대한 어려움이 없을뿐 아니라 시안공존에 의한 전기전도도가 높아져 처리가 잘 되며 특히 시안을 알카리 염소 주입법으로 처리할 때보다 처리비용이 1/3정도 적게 들고 CNO⁻ 발생량이 없어 안정성이 높으며 최종 슬러지 발생량이 작아 여러 면에서 많은 장점이 있다.

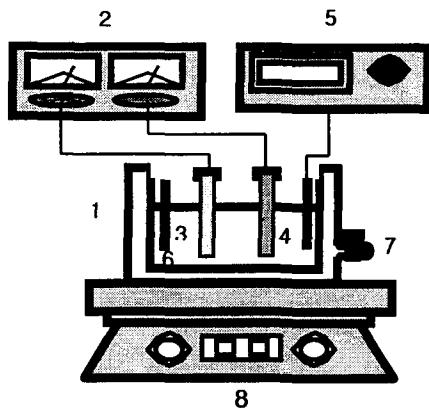
III. 실험방법

1. 시료

본 연구에 사용된 합성폐수는 중크롬산칼륨(K₂Cr₂O₇)과 시안화칼륨(KCN)을 사용하였으며 크롬 시료는 6가크롬의 농도가 각각 100, 200, 400, 800 mg/L가 되도록 potassium dichromate를 중류수에 녹여 조제하였고, 시안 시료는 KCN을 가하여 시안의 농도가 100 mg/L가 되도록 조제하여 사용하였다. 현장폐수에 대한 적용실험을 위한 폐수는 익산시에 소재한 I 소재산업 주식회사의 폐수를 채수하여 사용하였으며 각각의 폐수에 전기전도도 부여를 위하여 NaCl을 일정량 첨가하였다.

2. 실험장치

본 연구에 사용된 전기분해장치는 Fig. 1.과 같으며 반응기는 3L크기의 아크릴 재질의 원통형 전극 반응기를 제작하여 사용하였고 전극은 면적 80 cm²가 되도록 하였다.



1 : Reactor 2 : Power Supply
3 : Fe Electrode 4 : Al Electrode
5 : pH Meter 6 : Thermocouple
7 : Effluent Valve 8 : Magnetic Stirrer

Fig. 1. Experimental apparatus for the electrolysis.

전원 공급은 자체 제작한 D.C power supply를 사용하여 일정한 전압을 유지시켰고 전류의 변화를 계속 관찰하면서 매 5분, 10분 또는 20분 간격으로 기록하였다.

전극판의 간격은 전보의 연구에서 얻어진 최적 조건인 1 cm로 하고 양극으로 철판, 음극으로 알루미늄판을 사용하였다.

3. 실험방법

3.1 실험조건

도금 폐수 중 크롬과 시안을 제거하기 위한 실험을 하기 위하여 pH를 3~11까지를 단계별로 조절하였고, 전압이 크롬 및 시안을 제거하는데 미치는 영향을 알아보기 위하여 전압을 2 volt, 3 volt, 4 volt, 5 volt로 변화 시켰으며, 전기전도도를 높이기 위하여 전해질로 NaCl을 각각 0.05%, 0.1%, 0.15%의 3단계로 첨가하였다.

또한 반응온도가 제거효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 폐수의 온도를 15°C, 25°C, 45°C로 조절하였다.

3.2 실험 방법

크롬의 농도는 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, 800 mg/L이 되도록 수온이 25°C인 중류수에 녹인 후 조제한 조제폐수와 온도를 25°C로 조절한 크롬 농도가 231.8 mg/L인 현장폐수를 각각 반응기에 넣고 전해질의 양에 따른 전해 반응효과를 측정하기 위하여 전해질 농도를 0.05%, 0.1%, 0.15%가 되도록 NaCl을 용해시켰다.

pH는 0.1N-H₂SO₄, 0.1N-NaOH 용액으로 반응 조건에 따라 조절하였다. 전극과 전극사이의 간격을 1 cm로 고정하고 양극과 음극에 전원을 연결한 후 일정한 교반속도를 유지하며 전기분해 반응을 시작하였다.

폐수의 Cr^{6+} 분자량을 이용하여 UV-vis spectrophotometer(UV 1601 SHIMADZU)로 측정하였으며, 시안의 농도는 Standard method¹⁰⁾로 UV-vis spectrophotometer(KONTRON UVIKON 860, Swiss)을 이용하여 측정하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

1. 최적 pH 결정

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 을 25°C로 조절된 중류수에 녹여 6가 크롬의 농도가 100 mg/L가 되도록 조제하고 전기 전도도를 부여하기 위하여 폐수에 대하여 0.1%의 NaCl을 첨가한 다음 0.1N-H₂SO₄와 0.1 N-NaOH를 가하여 pH를 3 ~ 11까지 조절한 시료 2.5 L를 전해 반응조에 취한 다음 양극으로 철판, 음극으로 알루미늄 판을 선택하고 전극사이의 간격 1 cm로 하여 40분간 반응시킨 후 여과하여 처리수 중의 잔류 크롬농도를 디페닐카바지드법을 이용하여 UV-vis spectrophotometer(UV 1601 SHIMADZU)로 측정한 결과 Fig. 2.와 같이 나타났다.

Fig. 2.에 나타난 바와 같이 폐수의 초기 pH를 3으로 조절한 경우 처리수의 농도는 크롬의 방류 수 수질기준인 1 mg/L 이하가 되었으며 처리수의 pH가 중성대를 나타냈으므로 처리수의 pH 조정은 필요하지 않을 것으로 판단된다.

폐수의 초기 pH가 증가함에 따라 pH 6까지는 처리효율이 낮아 졌으나 그 이상의 pH에서는 초

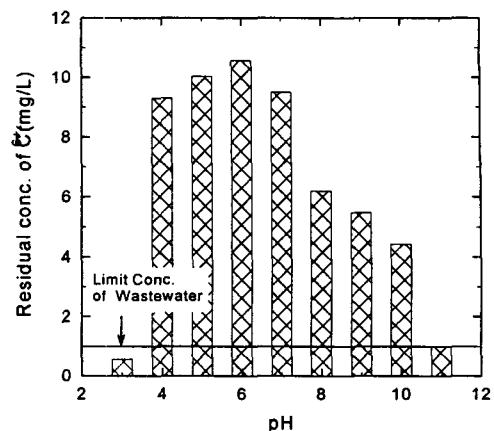


Fig. 2. Comparisons of residual concentration with pH for synthetic chromium
NaCl solution. (Reaction time 25 min and electrode distance 10 mm).

기 pH가 증가함에 따라 처리효율이 높아지는 것으로 나타났다. 이와 같이 pH가 증가함에 따라 처리효율이 높아지는 것은 폐수중에 수산화이온 (OH^-)의 농도가 높아지므로 6가 크롬이 3가 크롬으로 환원됨과 동시에 수산화크롬으로의 침전이 용이해지기 때문인 것으로 사료된다.

초기 pH를 11로 조절한 경우 제거율은 초기 pH를 3으로 조절한 경우의 제거율과 같이 높게 나타났으나 전기분해가 진행됨에 따라 폐수의 pH가 상승하여 처리 후 처리수의 pH 조정이 필요하기 때문에 비경제적이라고 판단되므로 최적 초기 pH는 3으로 결정하였다.

2. 최적 전압의 결정

가해진 전압이 6가 크롬의 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 폐수의 초기 pH를 3으로 조절하고 전해질농도가 0.1 wt%가 되도록 가한 폐수를 전해반응조에 취하고 전압을 2, 3, 4, 5 volt로 일정하게 가하면서 40분간 처리했을 때 잔류 크롬농도를 측정한 결과 Fig. 3.과 같이 나타났다.

Fig. 3.에 나타난 바와 같이 가해진 전압이 높아짐에 따라 크롬의 제거효율은 증가하는 것으로 나타났으며 특히 낮은 전압에서는 처리가 거의 이

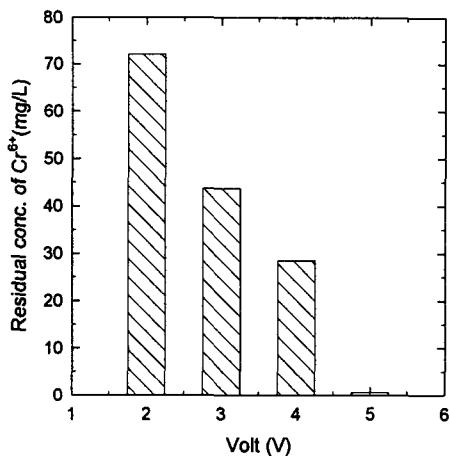


Fig. 3. Comparisons of residual concentration wastewater. (reaction time 40min, 5V, NaCl 0.1wt%, Temp. 25°C, and electrode distance 10mm).

루어지지 않는 것으로 나타났다. 이와 같이 낮은 전압에서 처리효율이 낮은 것은 낮은 전압에서는 양극으로 사용된 철금속이 Fe^{2+} 또는 Fe^{3+} 으로 산화가 잘 일어나지 않아 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시킬 수 있는 환원제가 부족하여 환원이 잘 이루어지지 않는 것으로 사료된다. 또한 전극반응은 계에 가해진 전류 또는 전류밀도에 비례하므로 가해진 전압이 낮은 경우 전류량이 적기 때문에 반응이 잘 일어나지 않으며 전압이 높아짐에 따라 전기분해반응이 잘 일어나게 된다. 따라서 높은 전압에서의 처리효율이 높아지며 전기분해를 이용한 크롬폐수의 처리에 대한 적정 전압은 5 volt임을 알 수 있었다.

3 전해질 농도에 따른 처리효율

전기전도도를 부여하기 위하여 가해진 전해질의 농도가 전해처리 효율에 미치는 영향을 검토하기 위하여 6가 크롬의 농도 100 mg/L, 초기 pH 3, 전압 5 volt, 전극간격 1cm, 수온 25°C에서 전해질 농도를 각각 0.05, 0.1, 0.15 wt% 첨가한 후 40분간 전해처리 하여 처리수중의 잔류 크롬농도를 측정하고 제거효율을 구한 결과 Fig. 4.와 같이 나타났다. Fig. 4.에 나타난 바와 같이 전해질 농도를 0.05%, 0.1%, 0.15%로 40분 동안 전해 반응

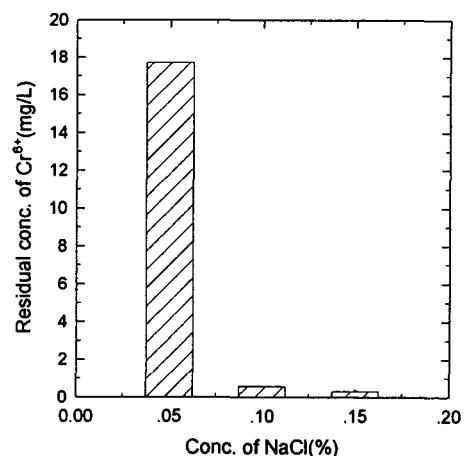


Fig. 4. Comparisons of residual concentration with NaCl for synthetic chromium wastewater. (reaction time 40min, 5V, NaCl 0.1wt%, Temp. 25°C, and electrode distance 10mm).

한 결과 크롬제거율이 각각 82.30%, 99.44%, 99.69%로 나타났다. 전해질 농도가 증가할수록 크롬제거율이 증가하지만 전해질의 농도가 0.1% 이상에서는 제거율이 99% 이상으로 수렴한다는 것을 알 수 있다.

4. 반응온도가 전해처리에 미치는 영향

6가 크롬농도가 전해반응시 반응온도에 의한 처리효율에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 100 mg/L 조제폐수를 pH 3, NaCl 농도 0.1%, 전압 5 volt, 전극간격 1cm의 조건에서 온도를 15°C, 25°C, 45°C로 조정하여 40분간 반응시킨 결과 Fig. 5.와 같이 나타났다. Fig. 5.에 나타난 바와 같이 크롬제거율은 각각 90.67%, 99.44%, 99.65%이었다. 반응온도가 45°C에서 제거율이 가장 좋았으나 25°C에서 처리 할 때와 제거율은 별 차이가 없음을 알 수 있었고, 경제성과 슬러지 처리 문제를 고려하였을 때 45°C 보다는 25°C가 효율적인 온도라고 판단할 수 있다.

5. 크롬의 초가농도에 따른 처리효율

크롬 농도가 전기분해처리에 미치는 영향을 알아보기 위하여 크롬의 농도를 각각 100, 200, 400,

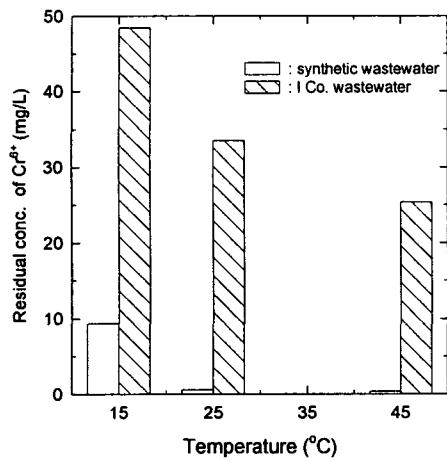


Fig. 5. Comparisons of residual concentration with temperature for synthetic chromium wastewater. (reaction time 40 min, 5V, NaCl 0.1wt%, Temp. 25°C, and electrode distance 10mm).

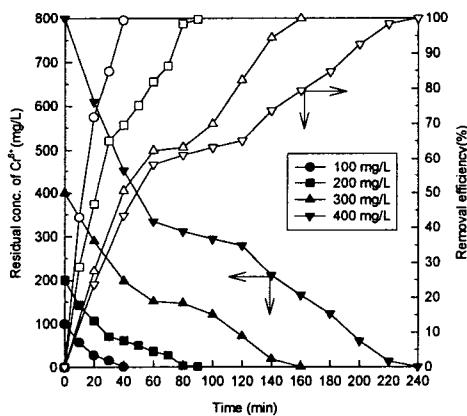


Fig. 6. Variations of residual conc. of Cr⁶⁺ and removal efficiency with time.(5 volt, pH 3, NaCl 0.1wt%, 25°C, electrode distance 10mm)

800 mg/L로 조제하고, 초기 pH를 3으로 조절한 다음 전해질로 NaCl을 0.1wt% 첨가하여 전극간격이 1cm로 조절된 전해반응기에 가한다음 5volt 전압을 가하면서 반응시간에 따른 처리수의 잔류크롬 농도와 제거율을 구한 결과 Fig. 6.과 같이 나타났다.

반응 초기에서부터 반응 종료시까지 시간의 변화에 따른 반응속도가 비교적 일정하여 거의 일정

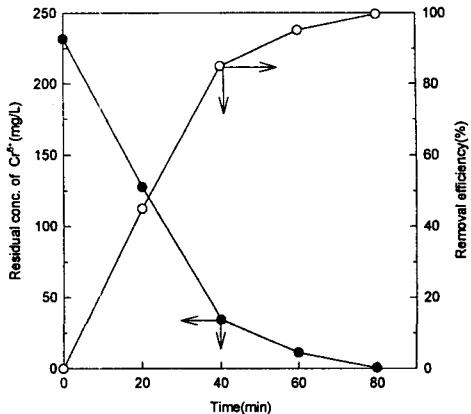


Fig. 7. Variations of residual concentration of Cr⁶⁺ and removal efficiency with time for I. Co. industrial wastewater.(5 volt, NaCl 0.1wt%, 25°C, electrode distance 10 mm)

한 제거율을 보여주고 있으며 또한 각 농도에 따라 99% 이상 제거하는데 소요되는 시간이 크롬농도 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, 800 mg/L에 대하여 각각 40분, 90분, 160분, 240분으로 농도에 비례하여 거의 일정하게 나타났다.

또한 크롬농도가 231.8 mg/L인 현장폐수를 같은 조건하에서 처리하여 반응시간에 따른 처리수 중의 잔존농도를 측정하고 제거율을 구한 결과 Fig. 7.과 같이 나타났다.

Fig. 7.에 나타난바와 같이 처리수의 농도가 수질기준인 1 mg/L 이하로 처리되는데 소요되는 시간은 약 80분 정도로 크롬농도가 200 mg/L인 조제폐수의 같은 처리효율을 얻는 데 소요되는 시간 90분 보다 적게 소요되는 것으로 나타났다. 이와 같이 현장폐수의 처리시간이 단축되는 것은 현장 폐수에는 합성폐수에 들어있지 않은 물질들이 포함되어 있으므로 전기전도도가 높기 때문인 것으로 사료된다. 이를 확인하기 위하여 실험과정에서 전류량을 측정한 결과 크롬농도가 231.8 mg/L인 현장폐수의 경우 1.3A의 전류량을 나타냈으며 합성폐수의 전류량은 1.1 A로 나타났다.

6. 시안의 처리효율

위의 과정에서 얻어진 실험결과를 기초로 하여

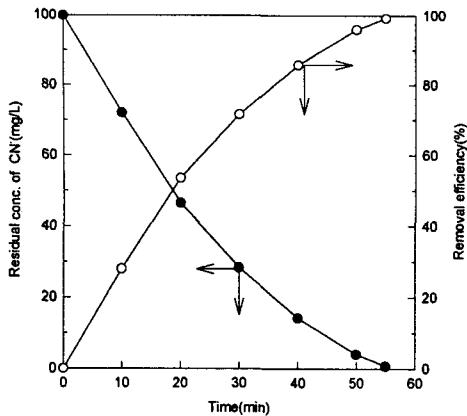


Fig. 8. Variations of CN^- concentration and removal efficiency with time for synthetic wastewater.(5 volt, NaCl 0.1 wt%, 25°C, electrode distance 10 mm)

시안의 농도가 100 mg/L이 되도록 조제한 합성폐수를 pH 3, 전해질 농도 0.1wt%, 전극간격 1 cm, 전압 5 volt 조건하에서 전기분해 시키면서 반응시간에 따른 시안의 농도변화와 제거율을 구한 결과 Fig. 8.과 같이 나타났다.

반응시간 55분 정도에서 시안의 방류수 수질기준인 1 mg/L 이하로 낮아짐을 알 수 있었으며 이로부터 크롬과 시안이 공존하는 폐수는 전기분해를 이용할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

7. 크롬과 시안이 공존하는 현장폐수의 처리

위의 과정에서 얻어진 결과를 기초로 하여 크롬과 시안의 농도가 각각 116, 72 mg/L인 현장폐수를 pH 3, 전해질 농도 0.1 wt%, 전극간격 1 cm, 전압 5 volt, 수온 25°C 조건하에서 양극으로 철전극, 음극으로 알루미늄전극을 선택하여 전기분해시켰을 때 반응시간에 따른 처리수의 잔류농도와 제거율을 구한 결과 Fig. 9.와 같이 나타났다.

Fig. 9.에 나타난바와 같이 35분의 반응시간대에서 처리수중의 크롬농도는 0.67 mg/L, 제거율 99.42%로 나타났으므로 충분히 방류수 수질기준이하로 처리되었음을 확인하였으며 시안은 50분의 반응시간대에서 잔류농도 0.7 mg/L, 제거율 99.02%로 방류수 수질기준이하로 제거되었음을

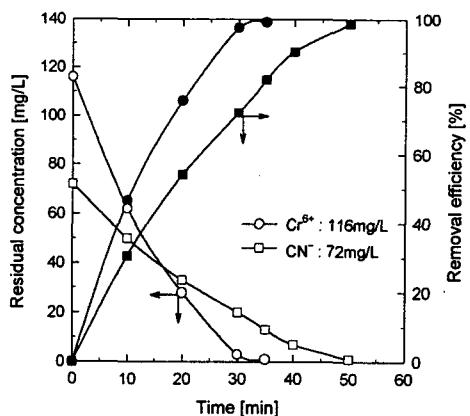


Fig. 9. Variations of residual concentration and removal efficiency of Cr^{6+} and CN^- with time.(5 volt, NaCl 0.1wt%, 25°C, electrode distance 10 mm)

확인할 수 있었다.

크롬의 제거에 대하여 조제폐수와 현장폐수에 대한 결과를 비교해보면 조제폐수의 경우 40분의 반응시간에 의하여 99.44%의 제거율을 보였으나, 현장폐수의 경우 35분의 반응시간대에서 99.42%의 제거효율이 얻어졌다. 이와같이 조제폐수의 경우보다 현장폐수의 처리에 대한 처리효율이 높게 나타나는 것은 현장폐수중에 포함되어 있는 물질들이 전기전도도를 높여주며 미소하기는 하지만 크롬과 시안의 반응이 일어날 수 있다고 판단된다. 이를 확인하기 위하여 전류량을 측정한 결과 조제폐수의 경우 1.1 A의 전류가 흐르는 반면 현장폐수의 경우 1.2 A의 전류가 흐르는 것으로 확인 되었다.

V. 결 론

크롬과 시안이 공존하는 폐수의 효율적인 처리방안을 마련하기 위하여 크롬과 시안이 공존하는 폐수를 전기분해 시켰을 때 반응조건과 반응시간에 따른 처리효율을 비교·검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 도금폐수의 처리를 위한 최적 초기 pH는 3이며 처리수의 pH 조정이 필요치 않다.

2. 최적 전해질(NaCl) 첨가량은 1wt% 이다.
3. 최적전압은 5volt 이다.
4. 크롬과 시안이 공존하는 현장폐수의 경우 55분의 전해반응에 의하여 방류수수질 기준인 1mg/L 이하, 제거율 99% 이상으로 처리할 수 있다.

이상의 결과로부터 일반적으로 크롬과 시안이 공존하는 도금폐수의 처리에 전기분해법을 이용하는 경우 1개의 반응조에서 크롬과 시안을 동시에 처리할 수 있으므로 처리공정이 간단하고 효율이 높은 방법을 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 1997년 단국대학교 교내연구비 지원에 의하여 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Bower, A. R. et.al : Activated Carbon Process for the Treatment of Chromium(VI)-containing Industrial Wastewtaer Prog. War. Tech., 12, 629-650, 1980.
2. Chin-Pae Huang et. al : Chromium removal by Xarbon adsorption, Journal of WPCF, 47, 2437-2445, 1975.
3. Lary D. Benefield, et. al. : Process chemistry for Water and Wastewater treatment, Prentice-Hill, Inc., London, 344-358, 1977. U.K.
4. 전종남 등 : 전기분해에 의한 크롬폐수처리, 대한위생학회지, 12(3), 131-138, 1977.
5. James P. Horae : J. Electrochem., Soc., 126, 190, 1979.
6. Ray K. Linsly : Wastewater engineering : Treatment Disposal Reuse, 257-310, 1979.
7. 김운수 : 전해법에 의한 Polyvinyl Alcohol 합유 폐수처리에 관한 연구, 경희대학교 박사학위 논문, 1991.
8. 板創辰夫 : 公害對策과 技術開發, 5(2), 52, 1973.
9. 환경부 : 수질오염공정시험방법, 1996.
10. Andrew D. Eaton, et. al. : Standard Methods 19th ed. 4-18, 4-28, 1995.