

전기화학공학 기술 : 수처리 공정

이재영[†] · 이재광 · 엄성현 · 이혜진*

광주과학기술원 Ertl 촉매연구센터, 환경공학부, *경북대학교 화학과
(2011년 5월 24일 접수)

Electrochemical Technologies : Water Treatment

Jaeyoung Lee[†], Jae Kwang Lee, Sunghyun Uhm, and Hye Jin Lee*

Ertl center for Electrochemistry and Catalysis, School of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Gwangju 500-712, Korea

*Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-751, Korea
(Received May 24, 2011)

본 총설은 전극표면과 수용액 사이의 계면에서의 산화 및 환원반응을 이용하여 수용액 내 존재하는 유해한 유기화합물, 중금속 이온 등을 처리 가능한 최근의 전기화학기술에 대해서 정리 요약한 것이다. 수처리에 사용 가능한 전기화학 기술은 일반적으로 고온, 고압을 요구하지 않으므로 비유면과 안정성면에서 장점을 지니고 있으며, 또한 높은 시스템 효율로서 다양한 성분을 포함한 폐수를 동시에 처리 가능하다는 것을 소개하고자 한다. 무엇보다 중요한 것은 전극 소재의 선택과 사용이다.

This perspective describes recent advances made in the development of various electrochemical technologies to treat waste water containing organic pollutants, reducible/oxidizable and non-reducible/non-oxidizable anions and cations using redox reactions on the solid surface as well as at the interface between solid electrode and liquid electrolyte. Some of representative multiplexing and hybrid electrochemical treatment technologies are discussed, which have great advantages of high efficiency, stability and cost-effective instrumentation without the need of considering non-specific conditions such as high-temperature and high-pressure; however, choices and usages of electrode materials are absolutely critical issues.

Keywords: electrochemical reactions, water, electrocatalysis, anode, cathode

1. 서 론

지난 세기 세계의 지속적인 산업화와 도시화는 물의 과다 사용을 유발하였고, 물관리의 소홀로 인한 지구환경의 오염화는 인류에게 커다란 위협을 주고 있다. 실질적으로 도심에서 배출되는 상수, 하수는 물론 깨끗하다고 여겨지고 있는(인류에 무해하다고) 시골의 지하수와 산속의 물조차도 전처리 없이는 사용하기가 어려운 만큼 물의 오염은 광범위하게 이루어지고 있는 상황이다. 그러므로 수처리를 위한 환경 기술은 물의 사후처리는 물론 원천적으로 물을 보존해야 한다는 주제에 동시에 초점을 두어야 한다. 참고적으로 현재 사용되고 있는 수처리 기술들은 기존에 개발된 여러 방법들(생물학적 처리, 화학적 처리 등)의 조합이라고 말할 수 있다. 이에 반해 전기화학 수처리 기술은 경제성 있는 최적의 고효율 전극물질의 제조 및 특정 유해물질 처리에 대한 선택성의 부족으로 인하여 널리 사용되지 못하고 있는 실정이다. 물은 인류 삶의 원천이며, 전기는 인류의 삶을 향상시키기 위한 산업화에 있어서 물 못지않게 중요한 요소이다. 이 점을 고려하면 전기를 이용하여 물을 처리할 수 있는 전기화학 기술은 향후 많은 관심을 기

울어야 할 분야로 판단된다.

최근 전지구적으로 환경 기준들이 강화되고, 공업용수의 부족으로 인해 각 사업장에서는 배출되는 폐수를 단순히 처리하는 데 목적이 있지 않고, 폐수를 가능한 공업용수로의 재이용을 면밀히 검토하고 있다. 그 동안 산업폐수의 처리방법으로는 유량조 정조를 시작으로 응집/침전을 거쳐 부유물질을 제거하고 용존 유기물을 제거하기 위하여 대개 활성 슬러지(sludge)를 이용하여 처리하여 왔으며, 일부 정수 처리장에서는 이러한 기존의 방법이 적절하게 사용될 수 있지만, 상황이 그렇지 못한 곳도 상당수가 된다.

산업폐수를 크게 분류하여 보면, (i) 독성 유기용매; (ii) 고농도 질소화합물; (iii) 고농도 염; (iv) 난분해성 고분자 물질; (v) 생물학적 처리 후 잔류 유기물 그리고 (vi) 색도 유발 물질 등이다. 독성 유기용매의 경우 주로 정밀화학제품 또는 중간물질들을 생산하는 사업장에서 발생하는 폐수에 고농도로 존재하는데 대부분의 유기용매들이 안정된 화합물이며 미생물에 독성을 지니고 있어서 생물학적 처리가 어려운 실정이다. 또한 최근 정부에서는 방류수 기준에 특정 유기용매를 포함시키려고 예고하고 있어서 이에 대한 대처방안이 필요하다. 유기용매를 함유하고 있는 폐수들이 고농도의 염을 포함하는 경우도 많으며, 이러한 고농도의 염은 생물학적 처리에 어려움을 주는 요인 중에

[†] 교신저자 (e-mail: jaeyoung@gist.ac.kr)

Table 1. Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment [1]

Homogeneous system	with irradiation	O ₃ /UV
		H ₂ O ₂ /UV
		Electron beam
		Ultrasonic (US)
		H ₂ O ₂ /US
Heterogeneous system	without irradiation	Photo-Fenton
		O ₃ /H ₂ O ₂
		H ₂ O ₂ /Fe
Heterogeneous system	with irradiation	O ₃ /H ₂ O ₂
		H ₂ O ₂ /Fe
	without irradiation	Electro-Fenton
		Solis catalyst/O ₂
		Electrolysis
		Supercritical or wet oxidation

하나로 알려져 왔다. 색도도 생물학적 처리가 어려운 요인들 중에 하나다. 색도를 유발하는 물질이 물에 용존되어 있지 않고, 분산되어 있는 경우에는 응집처리로 제거가 가능하나, 용존되어 있는 경우에는 응집처리가 사실상 가능하지 않다.

특히, 질소화합물의 경우 최근 규제가 전국으로 확대되면서 고농도의 질소를 포함하는 폐수를 배출하는 사업장에서는 처리대안이 절실히 요구되고 있다. 그 동안 질소제거에 관한 연구가 국내에서 활발히 진행되어 왔지만 대부분이 하수에 포함되어 낮은 농도의 질소제거를 위한 기술들이다. 그러나 산업체에서 발생하는 질소화합물들의 농도는 수천 ppm에서 수만 ppm 이상의 농도로 새로운 처리대안이 시급한 실정이다. 이외에 2차처리(secondary treatment, 대표적으로 생물학적 처리) 후 방류수 기준을 만족시키기 위하여거나 용수 재이용을 위하여 잔류유기물의 완전한 제거가 필요한 곳에 주로 검토되고 있는 기술이 활성탄 흡착기술이다. 그러나 활성탄 흡착기술의 경우 분자량이 비교적 크거나 친수성(hydrophilic)이 강한 유기물들의 흡착량이 작아서 활성탄을 빈번히 교체해야 한다는 문제점이 있다. 그러므로 위에서 언급된 여러 가지 난분해성 요인들을 해결하기 위해서는 처리 대안이 제시되어야 한다.

이러한 난분해성 요인들을 가지고 있는 폐수처리 문제를 해결하기 위해 최근에 연구개발이 되고 있는 처리대안(고도산화방법)을 Table 1 [1]에 요약하였다. 고도산화 방법은 균일(homogeneous) 시스템과 불균일(heterogeneous) 시스템으로 나눌 수 있다. 균일 시스템은 산화반응이 물이라는 하나의 액상에서 이루어지며, 불균일 시스템은 처리대상 물(액상)과 촉매(고체상)의 존재 하에 이루어지는 공정이다. 각 시스템은 자외선(UV)사용 여부에 따라 두 가지 경우로 나눌 수 있다.

Table 1에 제시한 대로 다양한 산화반응을 활용한 방법들이 연구 개발되고 있으나, 폐수처리 현장에서 요구하는 것은 이러한 반응의 고효율과 경제성이다. 일반적으로 불균일 시스템보다는 균일 시스템이 반응속도나 처리효율이 높지만 폐수에 포함되어 있는 다양한 유기물과 산화반응을 일으키기 위해서는 상온과 상압의 반응조건으로는 충분하지 않다. 이러한 문제점을 보완하기 위해서 불균일 시스템에서 초임계산화(supercritical oxidation)법 또는 수열산화(wet oxidation)법과 같이 고온(200 °C 이상) 및 고압(5기압 이상)에서 반응속도와 처리효율이 훨씬 높은 기술을 이용해야 한다. 하지만 고온과 고압의 조건

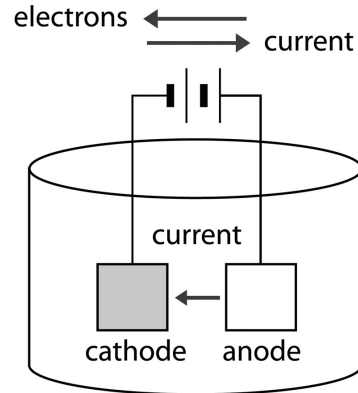


Figure 1. Basic electrochemical reactions.

으로 인한 산화반응에 소비되는 높은 활성에너지는 처리공정의 경제성을 저하시키는 원인이 된다. 처리공정의 경제성을 높이기 위해서는 최소한의 활성에너지를 공급하고 산화효율을 최대화할 수 있는 산화방법이 제시되어야 한다. 그러므로 최근 활발히 진행되고 있는 전기화학적 고도폐수처리법(electrochemical advanced oxidation process, EAOP)이 하나의 대안이 될 수 있을 것이다.

2. 본 론

2.1. 전기화학적 수처리 원리

2.1.1. 그러면 왜 전기화학인가?

전기화학은 물리화학분야의 가장 중요한 부류로서 과학기술 대부분의 영역에서 중요한 역할을 하고 있으며, 더욱이 오늘날 그리고 가까운 미래에 환경 및 에너지문제를 조절할 수 있는 기술의 근본이라고 할 수 있다. 간략히 정리하면 전기화학은 전기가 통할 수 있는 물질(금속, 반도체 등)과 이온전도체(액체 전해질 및 고체 전해질) 사이 계면에서 전하이동을 다루는 기술일 뿐만 아니라 전해질 용액과 평형 관계에서 발생하는 전극반응을 연구(Figure 1)하는 학문이다. 다시 말하면 전기화학적 폐수처리는 물(오염물질 포함)이라는 전도성 액체에 산화전극(anode)과 환원전극(cathode)을 설치하고 전류를 흐르게 하였을 때 일어나는 반응을 이용하여 폐수를 처리하는 기술이다.

Figure 1에 간략히 기술하였듯이 전극에 전류가 흐르게 되면 anode에서는 산소 발생과 같은 산화반응이 일어나고, cathode에서는 수소 발생과 같은 환원반응이 일어나게 된다. 그러므로 폐수처리에서 anode를 활용하게 되면 다양한 산화반응을 일으킬 수 있다는 것이다. 최근 처리하기 어려운 산업폐수를 전기화학적 방법을 이용하여 성공적으로 처리한 결과가 지속적으로 보고되고 있다. 대부분의 경우, 유기물 제거가 주목적이며, 폐수에 따라서는 85% 이상의 높은 COD 제거율이 가능하며, 색도의 경우에는 99% 이상이 제거되는 것으로 알려지고 있다[1,2].

폐수의 전해반응에서 산화반응으로는 폐수의 종류에 따라서 산소 발생, 유기물 산화, 질소화합물 산화, 염소가스 발생 등이다. 이러한 산화반응들은 각기 다른 표준전위에서 일어나게 되는데 특정 전위에서 폐수를 처리할 경우 오염물질을 선택적으로 제거할 수 있는 장점을 지니고 있다. 하지만 한 가지 문제점은 적절하지 않은 전극물질에 산화전류를 인가할 경우, 에너지효율을 저하시킬 수 있는 산소 발생 또는 염소 발생반응이 주도적으로 일어날 수 있다는 것이다. 이러한 경우 목적오염원의 처리효율이 상대적으로 낮아지게 된다. 산화전극

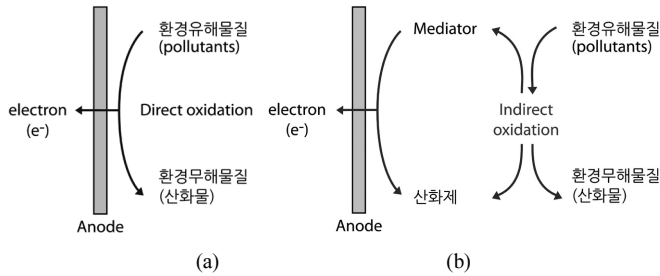


Figure 2. A schematic showing (a) direct and (b) indirect electrochemical reactions of various pollutants.

뿐만 아니라 환원전극에서도 수소발생으로 인해 처리효율이 낮아질 수 있다. 참고적으로 cathode를 활용하여 처리 가능한 폐수는 대부분 중금속을 함유한 폐수로서 중금속이온을 환원시켜 cathode 전극 위에 증착 회수하는 방법이다. 자세한 예시는 본론에 기술되어 있다.

위와 같이 폐수 처리 시 원하는 반응들만 선택적으로 일어나게 하여 처리공정의 경제성을 향상시키는 방법은 최적의 전극을 선택 사용하는 것이다. 사용 전극에 따라 anode에서는 산소발생의 전위를 높이고(높은 과전압 = 높은 에너지) 유기물이나 질소화합물의 산화반응 전위를 낮출 수 있다. 최근에 anode로 주로 사용되는 것은 치수안정전극(dimensionally stable anode)이며, 특정금속에 이리듐(Ir), 루테튬(Ru)과 같은 귀금속의 산화물을 피복시켜 제조한다. 이러한 치수안정전극은 전기응집반응(electrocoagulation)에서 사용되는 철, 알루미늄과는 달리 전극의 부식반응이 일어나지 않아 전기에너지의 불필요한 소비 또한 막을 수 있다.

2.2. 전극 및 전기화학 반응기의 설계

전극의 형태는 판상(plate)전극을 비롯해서 mesh 형태, 입상(granular) 전극형태도 활용되고 있다. 단순한 2차원적인 전극의 구조에서는 전류의 균일한 분포를 위해 전극간의 거리와 가장자리효과(edge effect)를 반영한 전극모양의 다양성이 필요하다. 3차원의 전극구조를 사용한다면, 첫 번째 고려대상은 다공성(porous) 물질일 것이다. 하지만 이러한 다공성(porous)구조는 상기 기공(pore)안에서 오염물질의 이동이 원활하지 못한 이유로 사용의 제한이 뒤따른다. 연료전지연구에 사용되는 전극의 박막 다공성층을 이용하여 다공성구조의 문제점을 보완할 수 있다[3]. 두 번째 사용 가능한 전극물질구조로는 분말전극의 사용으로서 폐수 내에 존재하는 중금속이온의 증착에 현재 사용되고 있다.

반응기의 형태는 anode와 cathode를 평행하게 한 위치에서 바닥과 수직하게 설치한 후, 교반하는 형태(continuous stirred tank reactor), 입상전극을 충전시킨 충전탑(packed-bed)과 층흐름을 유도하여 반응기 입구에서 오염물질의 농도를 높게 유지하면 반응속도를 높여 반응기 부피를 최소화 한 형태의 반응기가 제시되었다. 더불어 관심을 가질 수 있는 것은 유동층(fluidized-bed) 반응기이다[1-3].

2.3. 직접 그리고 간접적 전기화학 반응

폐수의 전기화학적 처리 시 전극을 매개체로 전자이동반응이 일어나게 되는데, 일반적으로 직접반응과 간접반응으로 분류된다. Figure 2와 같이 직접반응은 전극표면에 반응물이 흡착되어 전자이동 반응이 일어난 후 생성물은 전극에서 분리된다. 간접반응은 전자이동반응을 원활히 할 수 있는 반응성 높은 화합물과 같은 중간체를 사용하는 반응이다. 여기서 중간체는 가역반응(reversible reaction)에 의해 재생되기도 하며, 비가역 반응(irreversible reaction)을 일으킬 수도 있다.

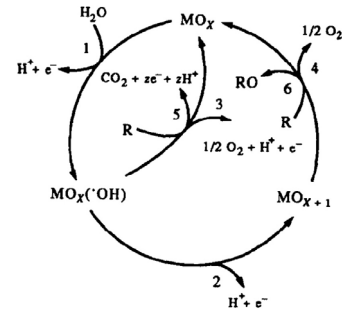


Figure 3. Pathway of electrochemical combustion/conversion[4].

2.4. 직접산화반응

폐수에 존재하는 다양한 유기오염 물질들은 중간체의 도움 없이 anode의 직접반응에 의해 산화될 수 있다[4-11]. 불필요한 유기물의 직접산화는 크게 전기화학적 변환과 전기화학적 연소 두 가지로 나누어서 설명할 수 있다[4]. 전기화학적 변환은 오직 독성 비유기성 오염 물질을 유기성 물질로 변화시키는 것으로서 전기화학적 처리 후에 생물학적 처리가 여전히 요구되는 기술이다. 이에 반해 전기화학적 연소는 물과 이산화탄소를 배출시키며 더 이상의 정화가 필요하지 않다. 다시 말해서 전기화학적 연소에 직접산화반응의 연구가 집중되어야 한다. Figure 3은 전기화학적 변환과 연소를 나타낸 개략도이다. 그림에 표시된 대로 현재까지의 연구결과는 하이드록실(OH^{*}) 라디칼이 연소반응에 많은 도움을 주는 것으로 나타났으며 이러한 반응에 적합한 화학적으로 안정적이면서 전기적 전도물질이 선택이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

이에 합당한 물질로는 티타늄(Ti)을 기초로 하여 화학 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD), sputtering, sol-gel 법, 스프레이 코팅법, 그리고 전기화학적법으로 형성된 증착물질들이다. 이러한 물질을 치수안정 anode (dimensionally stable anodes, DSA)이라고 명명하며 다음과 같이 여러 연구그룹에서 개발되어 왔다. 우선 1980년대 중반 Sharifan과 Kirk[5]는 PbO₂를 사용한 연구결과를 보고하였고, 1990년대 중반 스위스 로잔연방공대의 Cominellis[6]는 SnO₂를 직접형 산화반응에 사용한 결과를 발표하였다. 식염전해(chlor-alkali)방법을 이용하여 염소가스를 생성하는데 있어서 현재 널리 사용되고 있는 전극은 티타늄 위에 RuO_x를 코팅시킨 전극을 기본으로 한다. 이러한 DSA 전극은 부식에 대한 안정성이 크고, 염소발생에 대한 촉매 능(염소발생 과전압이 낮음)도 크다. 현재 IrO₂/Ti와 RuO₂/Ti 그리고 IrO₂-RuO₂/Ti 전극이 널리 사용되고 있다. 폐수에 존재하는 유기물의 직접형 산화에 있어 위에 언급한 전극의 성능은 표면상태에 따라 달라지는데 기공의 크기와 표면 거칠기 그리고 실 반응면적이 영향을 미칠 수 있으며 각 물질의 고유 촉매특성도 영향을 줄 수 있다.

참고적으로 폐수 내 존재하는 다양한 유기화합 물질들의 전기화학적 반응성을 이해하는 것은 해당물질의 선택적 고효율 처리에 있어 매우 중요하다. 유기화합물의 전기화학적 반응성을 비교하기 위하여 전해산화지수(electrochemical oxidability index, EOI)가 이용되며, 지표는 특정 유기화합물이 전기화학적으로 산화되기 쉬운 정도를 정량적으로 나타내기 위한 자료이다. 유기화합물의 구조와 EOI 값과의 관계를 비교 평가해보면 전자를 끌어당기는 -SO₃H, -COOH를 가지고 있는 유기화합물은 비교적 작은 EOI 값을 가지고 있으며, 이로 인해 상대적으로 전기화학적 산화반응이 어렵게 일어나는 것을 알 수 있었다. 그러나 전자를 밀어내는 -NH₂를 가진 유기화합물은 상대적으로 높은 EOI 값을 나타내며, 이는 전기화학적 산화반응이 용이하게 이루

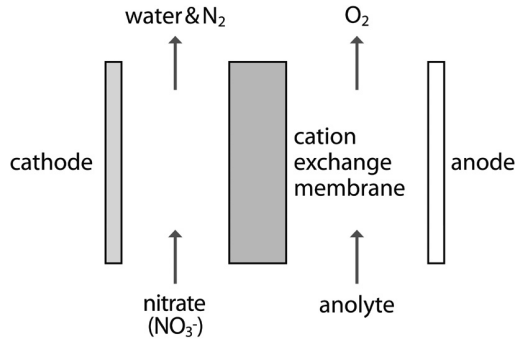
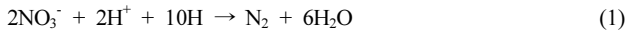


Figure 4. Principle of the EKN-process. Adapted from ref.[12].

어지는 특성을 지니고 있다.

2.4.1. 막을 이용한 방법

막은 분리막으로써의 역할과 응용전기화학분야에서 고체 전해질로 사용되어 왔다. 막을 이용한 폐수를 처리 기술로는 크게 두 가지로 전기투석(electrodialysis)과 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte, SPE)의 응용이다. 전기투석법은 이미 널리 알려져 있는 기술로서 본 총설에서는 생략하기로 하고, 한 가지 흥미로운 공정을 소개하기로 한다. 독일 특허로 등록된 있는 전해 질산염 제거(electrocatalytic nitrate-elimination) 공정(NKE-process)[12]은 NO_3^- 가 Pd 전극 촉매 위에서 다음 반응식에서 보듯이 전기화학적으로 환원되는 공정(식 (1)과 Figure 3)이다.



수소이온은 anode에서 형성되며, 양이온 교환 막을 통과하여 cathode에 도달하게 된다. cathode에서는 수소이온과 질산 음이온(nitrate)이 반응하여 환원된다. 이 공정의 주요장점은 오직 질소가스와 물만이 배출된다는 것이다.

2.4.2. Electrostatic Adsorption Process : Capacitive Deionization (CDI)

폐수 내 존재하는 모든 종류의 포함물질을 제거할 수 있는 electro-sorption은 반응표면적이 매우 큰 활성탄물질을 사용할 경우 가장 효율이 높다. Flow-through capacitor[13]라고 명명된 새로운 장치는 미래 물의 정수에 사용될 수 있을 만큼 중요하다. 흡착된 물질은 단전과 순수의 인가를 통해 소량의 농축액을 만들 수 있다.

정전기적 탈이온(capacitive deionization, CDI)은 기존의 방법에 비해 용액 내의 이온을 효과적으로 제거하면서도 재생이 간단하고 재료가 차지하는 비중이 적기 때문에 경제적이고 효과적인 공정이라고 할 수 있다. CDI 공정은 미국 캘리포니아의 Lawrence Livermore National Laboratory의 Farmer 그룹[14]에 의해 다시 재조명 되었으며, 다공성의 탄소전극을 스택(stack) 형태로 구성함으로써 물에 포함된 불순물과 염이 제거되는 원리를 이용한 공정이다. 양이온, 음이온이 포함된 용액이 두개의 다공성 탄소전극 층의 사이를 통과할 때 정전기적 인력(electrostatic force)을 인가함으로써 물속에 포함된 이온이 제거되게 된다. 정전기적 인력에 의하여 anode (positive electrode)으로 Cl^- 와 같은 음이온이, cathode (negative electrode)으로 Na^+ 와 같은 양이온이 이동하여 흡착/탈착(charging/adsorption)이 이루어지게 되며, 이때 처리수는 이온이 제거된 저농도 형태로 배출되게 된다(Figure 5). 일반적으로 이온교환막과 수지를 사용할 경우 재생은 화학물질에 의하여

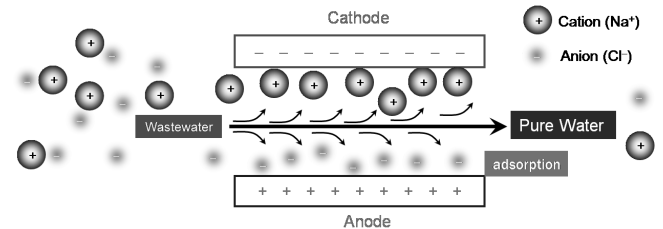


Figure 5. Scheme showing adsorption mode of CDI.

이루어지지만, CDI 공정에서는 미량의 처리 대상수나 깨끗한 물을 흘러넘으로써 전기이중층 (electric double layer)에 축전된 이온이 물로 확산되어 농축되는 동시에 전극의 재생이 간단하게 이루어지는 장점을 지니고 있다.

CDI 공정의 핵심이 되는 부분은 다공성의 탄소전극으로 효과적인 전기이중층 축전을 이루기 위해서는 표면적이 약 $600 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도가 되어야 하며, 이온의 침투 및 확산이 빠르게 일어나도록 기공 크기(pore size)가 미세기공(micropore)이 아닌 메소기공 또는 중기공(mesopore)의 형태를 가져야 한다[15]. 각 이온의 확산속도는 결국 정전기적 흡착률에도 영향을 미치므로 이온의 선택적 제거에 대한 연구가 강구되어야 할 것이다. 이러한 한계점을 극복하기 위해서는 여러 가지 접근방법을 제시해 볼 수 있다. 첫째, 새로운 물질을 카본전극에 도입하거나 새로운 공정을 통해 전극특성을 향상시키는 방법이다. 원자층 증착방법으로 타이타니아, 텅스텐 산화물 등의 유전율이 높은 물질을 증착시킴으로써 전극의 내구성을 향상시키고 정전기적 흡착능을 향상시킬 수 있다[16]. 또한 전기방사(electro-spinning) 방법을 이용하면 비표면적이 크며 구조적으로 수용액의 습윤성(wettability)을 증대할 수 있는 탄소섬유를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 전극형태의 물질을 단일공정으로 제조할 수 있는 장점이 있기 때문에 보다 효과적으로 정전기적 흡착공정(electrostatic adsorption process)에 적용시켜 볼 수 있다. 둘째, 물리화학적·전기화학적 전처리를 통해 전극의 표면적을 향상시키는 방법이 있다. 전극의 산처리를 통해 표면의 습윤성을 증가시키고 유효한 작용기를 늘려 작용물질과 전극표면간의 물질이동을 원활히 하고 축전능을 증가시켜 이온제거효율을 향상시킬 수 있다[17]. 현재까지의 CDI 관련 연구는 대부분 전극소재개발을 중심으로 이루어져 왔다. CDI 시스템은 그 개발단계가 아직 초기로 실용화를 위해서는 최적화된 셀 설계/제작뿐만 아니라 운전조건의 확립이 수반되어야 한다. 최근 CDI를 이용하여 경수의 연수화를 대면적 셀에서 연구하고, 탄소 소재선정에 대한 체계적인 평가법을 소개한 연구도 각광을 받고 있다[15,17].

2.5. 간접 산화반응

전기화학적 간접 산화반응에 의한 폐수처리는 촉매나 산화/환원제가 전극과 오염물질사이에서 전자이동을 위한 중간체 역할을 하는 반응을 이용한다. 산화반응이 일어나는 동안 유기오염물질이 전자이동 물질인 ClO^-/Cl^- [1,2] 또는 $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ [1,2,18]에 의해 파괴되는 방법이다. $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+}$ 로 되는 반응은 매우 높은 표준전위 값인 1.98 V (vs. NHE)에서 일어나는 반응으로서 은이온이 tributylphosphate (TBP)와 tetraphenylborate (TPB) 그리고 벤젠(benzene)같은 유기물질을 공격할 수 있는 이상적인 매개체로 이용될 수 있다[19]. 이 때 촉매 또는 전기화학적으로 생성된 산화/환원제는 가역 또는 비가역으로 반응하게 된다. 가역반응에 관여하는 다른 중간체들은 Table 2에 요약되어 있다.

비가역적으로 반응하는 중간체들은 과산화수소(hydrogen peroxide),

Table 2. Redox Mediators for the Indirect Electrolysis of Pollutants [1,2,18]

Mediator couple	Standard reduction potential (v vs. SHE)
Ag ⁺ / Ag ²⁺	1.98
Co ²⁺ / Ca ³⁺	1.82
Ce ³⁺ / Ce ⁴⁺	1.44
Fe ²⁺ / Fe ³⁺	0.77

Table 3. Representative Reagents That Can be Electrolytically Generated for the Anodic Treatment of Pollutants and the Corresponding Standard Potentials[1,2]

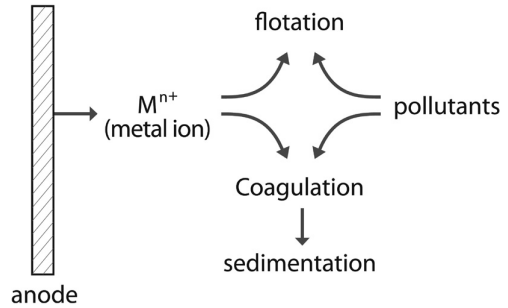
Oxidant	Formation potential (V)
Hydroxyl radical (H ₂ O / OH [•])	2.80
Atomic oxygen	2.42
Ozone (O ₂ / O ₃)	2.07
Peroxodisulfate (SO ₄ ²⁻ / S ₂ O ₈ ²⁻)	2.01
Hydrogen peroxide (H ₂ O / H ₂ O ₂)	1.77
Perhydroxyl radical	1.70
Permanganate ion (MnO ₂ / MnO ₄ ⁻)	1.67
Chlorine dioxide (Cl ⁻ / ClO ₂ ⁻)	1.57
Chlorine (Cl ⁻ / Cl ₂)	1.36
Dichromate (Cr ³⁺ / Cr ₂ O ₇ ²⁻)	1.23

오존(ozone), 차아염소산(hypochlorite), 염소(chlorine) 등을 들 수 있다. 이러한 산화제들은 물의 전해반응을 통해 생성되는데 Table 3과 같이 전자기동 반응능이 뛰어난 것으로 알려져 있다.

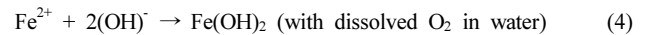
2.5.1. 전기응집(Electrocoagulation)과 전기부상(Electroflotation)[20,21]

본 기술을 간단히 소개하면 전극판에서 용출된 이온이 폐수 중의 오염물과 응집 흡착하여 수소와 염소가스에 의해 부상하거나 침전되어 물과 분리되는 공정이다(Figure 6). Table 4는 입자들의 흐름에 따른 응집메카니즘을 정리한 자료이다. 전기응집기술은 현재 전성기라고 말할 수 있을 만큼 많은 곳에서 사용되고 있다. 사실 19세기에 이미 이 기술은 수처리에 있어 중요하고 사용가능한 기술로서 여겨졌으며, 실제로 런던에서 사용되었다. 그러나 1930년대까지 모든 공장은 높은 운전비용 문제와 화학적 침전법이라는 대안기술의 발전으로 인하여 수처리에 전기응집기술을 사용하지 못했다. 현재 전기응집기술에 대한 이해가 부족하지만 최근에는 소규모의 전기응집공정이 수처리 공장에서 효과적이면서 신뢰할 수 있는 기술로서 적합한 것으로 판명되었다.

전기응집법은 콜로이드와 분산물질 그리고 에멀전물질이 전하에 의해 거동의 영향을 받는다는 사실을 기초로 한 공정으로서 적정 전극물질을 통해 전하를 가진 물질들이 전기적에너지에 의해 합쳐지고 커져서 분리가능한 덩어리가 된다는 것이다. 전기응집법은 주로 중금속 이온들을 제거하는데 사용되어져 왔지만, 최근 배출수 내 포함된 질산염(nitrate)의 농도를 급격히 감소시킨다는 보고가 있다[20]. 전기응집법의 기본반응은 다음 식 (2)~(5)에 상세히 기술되어 있다. 전기응집법에서 질산염의 제거는 Fe(OH)₃의 침전과 동시에 일어나며, 이는 질산염이 질소로 환원되면서 생성되는 OH⁻이온이 소비되기 때문이다.

**Figure 6. Schematic of electrocoagulation and electroflotation.****Table 4. Flocculation Mechanism and Associated Fluid Regime[20]**

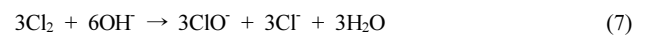
Flocculation mechanism	Transport mechanism	Forces on particles
Perikinetic flocculation	Brownian fluid motion	Random motion
Orthokinetic flocculation	Laminar flow	Low shear
Turbulent conditions	Fluctuating flows and eddies	High shear
Differential setting	Unequal settling velocities	Gravity



전기응집법과 전해환원법을 이용하여 NaNO₃를 처리한 연구결과 [21]를 살펴보면 전해환원법은 pH 5~7의 범위에서 높은 효율을 가지고 있으며, 에너지 소비는 1 × 10⁴ kWh/g이다. 이에 반해 전기화학 응집법은 사용 pH범위가 9~11이며, 에너지 소비값은 0.5 × 10⁴ kWh/g으로 전해환원법에 비해 50%가 사용된다. 완전한 질산염의 제거가 두 방법에서 모두 가능하지만 높은 에너지 소비가 따른다. 에너지 비용면에서는 전기응집법이 전해환원법에 비해 효과적으로 보이지만 전기응집법은 발생하는 슬러지(기존의 방법에 비해서는 심각한 문제 아님) 처리를 고려해야 한다.

2.5.2. 물의 전기화학적 살균처리[1,2]

정수 처리된 물은 보관되는 동안의 안정성에 대한 보증이 필수적이며, 물의 살균을 위해 전기화학적으로 생성된 물질들은 이러한 목적에 적합하다. 흑연전극(graphite) 또는 치수안정전극(DSA) 표면에서의 chloride/hypochlorite의 생성은 미생물(micro-organisms) 및 원생동물(macro-organisms)의 파괴에 사용될 수 있으며, 특히 수영장의 물의 소독에 널리 사용되고 있다(식 (6)과 (7)).



강력한 산화제인 과산화수소는 물속에서 박테리아의 성장을 억제할 수 있는 또 다른 물질이며 산소의 환원반응의 중간체로서 음극에 축적될 수 있다(참고 식 (8)).

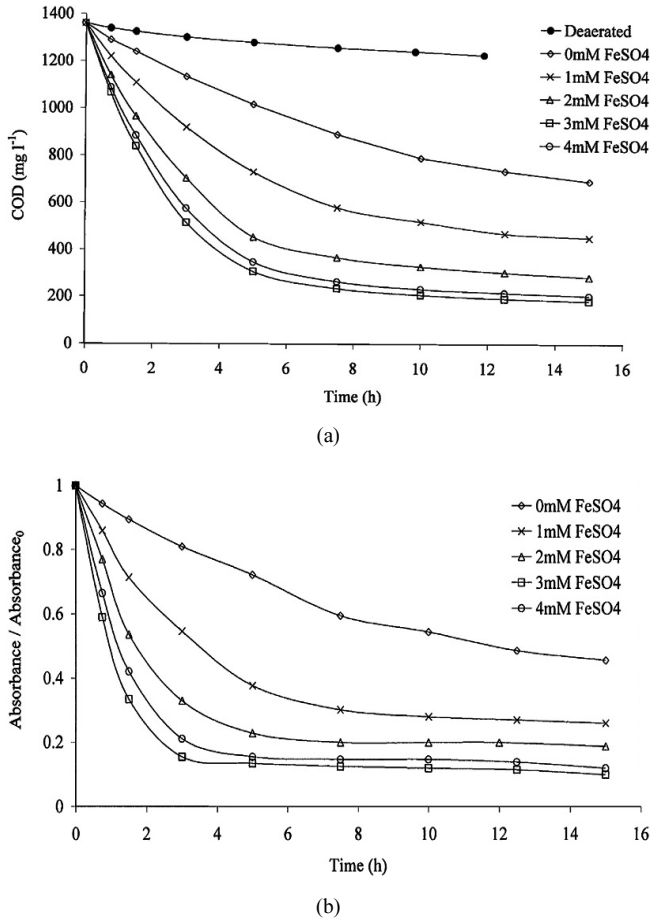


Figure 7. Influence of ferrous ion concentration on (a) COD removal efficiency and (b) color fading using unmodified electrodes[23].



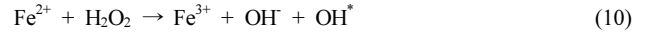
위 식은 이성분 반응으로서 높은 온도와 낮은 pH값에서 용이하며, 전극물질로는 백금, 은 그리고 활성탄이 적합하다.

2.5.3. 펜톤산화처리[22,23]

유기 오염물을 처리함에 있어 직접형 산화법과는 달리 간접산화법이 널리 사용되고 있고, 그중에서도 과산화수소가 포름알데히드(formaldehyde), 아닐린(aniline), 페놀(phenol) 등을 제거함에 있어 사용되어져 왔다. 일반적으로 과산화수소는 산소의 환원으로 생성되며 산소환원에 뛰어난 성능을 가진 탄소가 널리 사용되는 환원전극물질이다. 또한 탄소는 수소발생에 대한 과전압이 크며, 생성된 과산화수소가 분해되는데 대한 촉매특성이 매우 비활성적이다.



이미 널리 알려진 사실이지만 과산화수소 단독으로는 강력한 산소 전이물질이 아니다. 그러나 Fe²⁺의 존재시 유기물질의 산화를 증진시키며 이런 결과는 다음과 같은 Fenton's 메커니즘에 따라 생성된 OH[•] 라디칼에 의해 가능하다. Fenton 반응은 전기화학적으로 생성된 Fe²⁺에 의해 보다 원활히 일어날 수 있다[22,23].



본 연구에서는 naphthalene-과 anthraquinone-sulphonic acids가 환원 전극물질인 탄소전극에서 Fenton 반응에 의해 처리되는 결과를 조사하였다. 대표적인 연구결과는 Fe²⁺이온 농도에 따른 최고 87%의 COD 제거 효율과 89%의 빛바래(colour fading)이다(Figure 7 참고).

2.5.4. 선택적 무약품 폐수처리 공정[24-29]

기존에 사용되는 생물학적 처리의 경우 저농도의 오염수에 포함된 유기물질의 처리를 저렴하게 할 수 있으나 처리속도가 늦으며 모든 오염물질에 적합하지 않다는 단점을 지니고 있다. 특히 고농도의 오염수의 경우는 처리하기는 더욱 어렵기 때문에 추가적인 화학처리가 필요하다. 오염물질의 산화를 통해 환경에 무해한 물질로 분해하거나 생물학적 처리가 가능한 물질로 변환시키는 것이다.

산화공정 중에서도 고도산화공정(advanced oxidation process, AOP)는 하이드록실(hydroxyl) 라디칼의 높은 반응성을 이용하여 환경유해 물질을 처리하는 것이다. 이런 상황에서 최근에 많은 관심을 가지게 된 물질은 boron-doped diamond (BDD)로서 화학적 안정성과 전기화학 수처리에 사용될 수 있는 뛰어난 전기화학 특성을 가지고 있다 [24]. 참고적으로 다이아몬드는 부도체로서 현재까지 전기화학 공정에는 사용하지 못하였지만 boron을 극미량 첨가한 다이아몬드는 전도체로서 전극으로 사용가능하다. BDD는 물의 전기분해(산소, 수소발생)에 대한 과전압이 높기 때문에 물 분해전에 hydroxyl 라디칼을 물로부터 직접 얻을 수 있다는 이점이 있다. 최근에 개발된 DiaChem 전극[24]은 전기화학적으로 hydroxyl 라디칼을 높은 전류효율로 발생시키며, 이는 AOP공정의 응용범위를 확장시키는 역할을 하여 전해고도산화공정(electrochemical advanced oxidation process, EAOP) 공정을 개발하였다. 기존에 사용된 백금 또는 혼합 금속산화물과 비교하여, DiaChem 전극의 경우 표면에서 어떠한 결함도 발견되지 않으며 유해물질의 산화에 대해서 최고 100% 전류효율을 지니고 있다. DiaChem 전극을 사용한 EAOP 공정은 화학물의 추가사용을 필요로 하지 않으므로 환경적으로 안전하고 쉽게 다룰 수 있다. 현재 DiaChem 전극은 독일 Fraunhofer IST가 스위스의 CSEM과 협력하여 500 × 1000 mm² 크기의 전극을 핫-필라멘트(hot-filament) CVD 기술을 이용하여 금속 전극, 실리콘, 세라믹, 탄소물질 위에 제조가능하다.

또한 이미 Table 3에 설명하였듯이 산화제 생성에 대한 표준 평형 전위값을 고려하면 전극의 대표적인 전기화학 실험인 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 이용하여 BDD전극의 특성을 조사한 결과, 물의 전기분해라고 판단 될 수 있는 산소의 발생은 +2.8 V에서부터 수소의 발생은 -1.3 V에서부터 관찰된다(Figure 8). 이 결과는 BDD를 이용하여 EAOP공정에 사용될 수 있는 염소, 과산화수소, 오존은 물론 하이드록실 라디칼조차도 물의 전기분해 속도가 일어나기 전에 또는 물의 낮은 전기분해와 함께 생성할 수 있다는 것을 보여주고 있다. 물 전기분해에 대한 전위값이 사용 전극에 따라 다르다는 것을 알 수 있다. 백금의 경우 가장 좁은 전위영역을 가지고 있으며, BDD가 가장 넓은 전위범위에서 물의 전기분해가 이루어지지 않는다는 것을 알 수 있다. 다시 말하면 BDD의 경우, 물의 전기분해라고 하는 부반응을 억제하면서 물로부터 그리고 처리수 내에 존재하는 활성음이온으로부터 다양한 산화제 생성을 할 수 있다는 장점을 지니고 있다. Figure 9는 DiaChem 전극을 이용하여 처리한 cyanide처리 결과를 나타낸 것으로서 DSA전극인 PbO₂보다 기준치 약 100 ppm까지의 처리시간이 절반 밖에 되지 않는 흥미로운 결과가 관찰되었다[24].

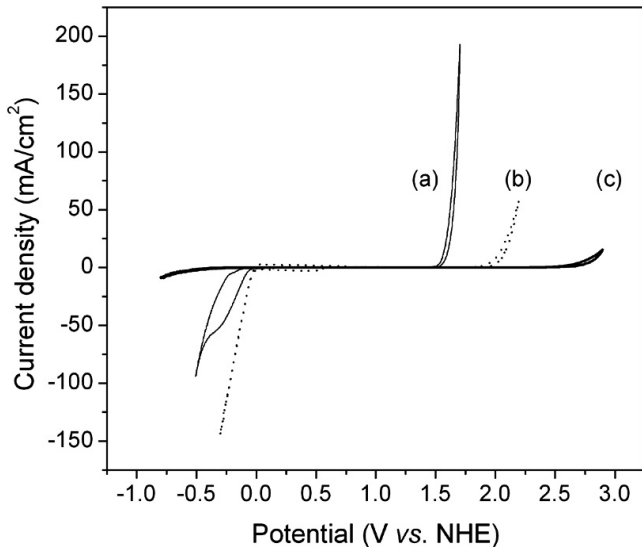


Figure 8. Typical cyclic voltammograms of (a) Pt, (b) DSA, and (c) BDD in 0.1 M H_2SO_4 [30].

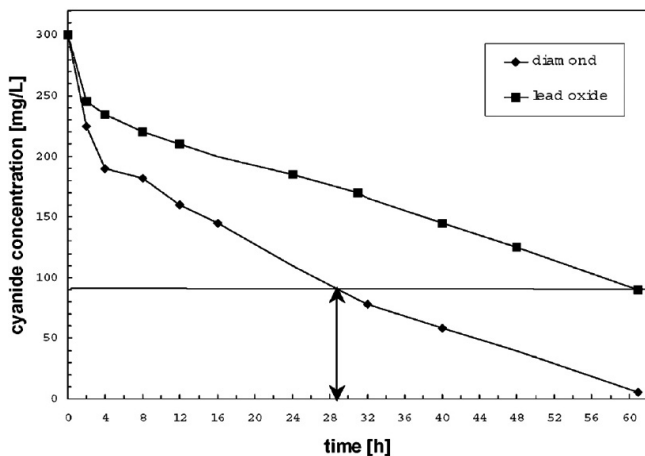


Figure 9. Electrochemical cyanide decomposition in a hardening shop wastewater with DiaChem anodes in comparison to lead dioxide anodes [24].

2.5.5. Hybrid Process - Coupling Electrolysis[31]

수질 기준의 강화됨에 따라 막을 이용한 수영장 또는 농업지역의 폐수의 재생에 사용될 수 있는 하나의 가능성으로 생각된다. 예를 들면, 직교류 미세여과공정(cross-flow microfiltration)과 같은 방법은 특히 부유물질(suspended solids, SS)과 혼탁도(turbidity) 그리고 미생물의 제거에 유효한 기술이며, 淨화와 살균에 해당하는 3차 폐수처리에 이용될 수 있는 방법이다. 하지만 microfiltration 방법이 널리 사용되지 못한 이유는 막벽 근처에 축전된 용질과 비가역적 부착오염(fouling) 현상으로 인하여 농축층(Stefan layer)을 형성하고 이로 인한 물질전달의 제약을 받아왔기 때문이다. 최근에 부착오염을 억제하기 위하여 다음과 같은 여러 가지 방법들이 소개되었다: (i) 직교류(cross-flow) 속도의 증가, (ii) 칸막이(baffles)의 사용, (iii) 역산흐름(backflushing), (iv) 막관통 펄스 압력 인가(transmembrane pressure pulsing), (v) 고 주파수 역류, (v) 가스의 인가.

복합기술, 즉 응집과/또는 산화공정(ozonation)과 같은 기술이 복합적

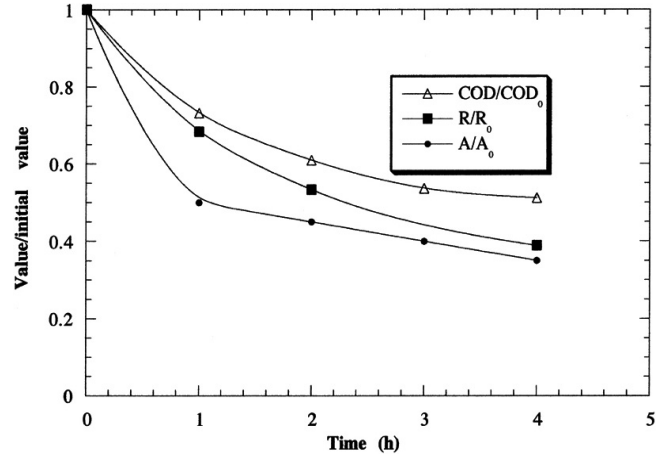


Figure 10. Simultaneous decrease of induced resistance ($4.5 \times 10^{12} / m$ initial induced resistance), COD and 254 nm absorbance with electroperoxidation time at 2.5 A current (1 bar transmembrane pressure, 1 m/s cross-flow velocity and 40 mg/L initial COD)[31].

으로 사용된 적이 있지만, 전해미세여과공정(electromicrofiltration)을 제외한 전기화학공정들은 상대적으로 적은 연구가 이루어졌다. 혼합 연결전해(coupling electrolysis)이란 우선 콜로이드 입자를 응집시키고, 크기가 큰 fouling 물질을 파괴하며, 미세여과공정(microfiltration) 통해 COD의 값을 10 ppm 이하로 낮추는 기술을 말한다. 이미 여러 차례 언급했듯이 저 전도도의 물에도 화학물의 첨가 없이 과산화수소를 생성할 수 있는 전해시스템이 제안되었는데, 이를 전해과산화(electroperoxidation)라고 명명하고 있다. 일반적으로 과산화수소는 준안정성 물질로서 높은 산화환원전위(1.77 V) 값을 지니고 있다. 과산화수소는 자체적으로 산화를 시키는 특성을 지니고 있지만 대부분의 경우 촉매에 의해 산화력이 있는 활성라디칼(free radicals)을 생성한다. 대표적으로는 전해과산화와 미세여과공정의 복합기술의 성능을 평가하고자 하였다. 절연 격막을 사용한 PVC의 원통형 전해반응기에 cathode는 탄소전극을 anode는 DSA (RuO_2/Ti)를 사용하였다. 전해과산화는 이중결합으로 된 물질들을 소규모의 분자들로 변환시키고 혼탁도와 용존유기탄소(dissolved organic carbon)를 처리하여 막 여과법 사용 시 발생하는 문제점인 물질전달의 제약을 해결하였다. 전해과산화-미세여과공정법에 의한 대표적인 실험결과로서 COD의 저감과 254 nm absorbance의 감소를 Figure 10에 나타내었다.

3. 맺음말

향후 처리수 내 특정 오염물질에 적합한 전극의 개발이 보다 절실히 필요하며, 선택성을 지닌 막 분리시스템을 함께 사용하는 것도 하나의 좋은 접근방법이 될 것이다. 전기화학 수처리 공정의 잘못된 이해와 시도를 바탕으로 한 연구의 남용(즉, 잘못된 전극선택과 시스템 구성으로 인한 경제성 결여문제)으로 실제 적용 가능할 수 있는 기술조차도 각광을 받지 못하는 여지를 만들지 않는 바람과 함께 “Electrochemistry is essential but not only important in water treatment”라는 말로 본 총설을 마무리하고자 한다.

감 사

This research was supported by a grant from the Fundamental R&D

Program for Core Technology of Materials funded by the Ministry of Knowledge Economy, Republic of Korea.

참 고 문 헌

1. K. Rajeshwar and J. G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry*, Academic Press, London (1997).
2. D. Pletcher and F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, 2nd edition, Kluwer, London (1990).
3. W. Vielstich, *Fuel Cells*, Wiley-Interscience, London (1965).
4. C. Comninellis, *Electrochim. Acta*, **39**, 1857 (1994).
5. H. Shaifan and D. W. Kirk, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 921 (1986).
6. C. Comninellis, B. Correa-Lozano, and De Battisiti, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 689 (1996).
7. A. M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, and M. Mascia, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 147 (1999).
8. S. Zor, B. Yazic, M. Erbil, and H. Galip, *Water Res.*, **32**, 579 (1998).
9. M. Panizza, C. Bocca, and G. Cerisola, *Water Res.*, **34**, 2601 (2000).
10. C. Comininellis and C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 108 (1993).
11. K. Kim, M. Kuppaswamy, and R. F. Savinell, *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 543 (2000).
12. Patent : DE 195 12 955 A1 (1996).
13. U. S. Patent 5,547,581 (1996).
14. J. C. Farmer, D. V. Fix, G. V. Mack, R. W. Pekala, and J. F. Poco, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 159 (1996).
15. S.-J. Seo, H. Jeon, J. K. Lee, G.-Y. Kim, D. Park, H. Nojima, J. Lee, and S.-H. Moon, *Water Res.*, **44**, 2267 (2010).
16. J. M. Lee, H. K. Ju, J. K. Lee, H. S. Kim, and J. Lee, *Electrochem. Commun.*, **12**, 210 (2010).
17. R. L. Machunda, H. Jeon, J. K. Lee, and J. Lee, *Water Sci. Tech.*, **9**, 159 (2009).
18. A. Lehmani, P. Turq, and J. P. Simonin, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1860 (1996).
19. A. C. Almon and B. R. Buchanan, Electrolytic Destruction of Spent Tributylphosphate Extractant using Silver Catalyzed Electrochemical Oxidation, WSRC-RP-90-123, Savannah River Site, Aiken, SC (1990).
20. R. D. Letterman, A. Amirtharajah, and C. R. O'Melia, *Coagulation and Flocculation in Water Quality and Treatment*, ed. R. D. Letterman, A Handbook of Community Water Supplies, Fifth, AWWA, McGraw-Hill, New York (1999).
21. S. Koparai and U. B. Ogutveren, *J. Hazard. Mater.*, **89**, 83 (2002).
22. M. A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, and S. Trevin, *J. Electroanal. Chem.*, **507**, 96 (2001).
23. M. Panizza and G. Cerisola, *Water Res.*, **35**, 3987, (2001).
24. I. Troster, M. Fryda, D. Herrmann, L. Schafer, W. Hanni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft, and M. Stadelmann, *Diam. Relat. Mat.*, **11**, 640 (2002).
25. V. Díaz, R. Ibáñez, P. Gómez, A. M. Urtiaga, and I. Ortiz, *Water Res.*, **45**, 125 (2011).
26. V. Schmalz, T. Dittmar, D. Haaken, and E. Worch, *Water Res.*, **43**, 5260 (2009).
27. T. Ochiai, Y. Iizuka, K. Nakata, T. Murakami, D. A. Tryk, A. Fujishima, Y. Koide, and Y. Morito, *Diam. Relat. Mat.*, **20**, 64 (2011).
28. X. Zhu, J. Ni, and P. Lai, *Water Res.*, **43**, 4347 (2009).
29. S. Garcia-Segura and E. Brillas, *Water Res.*, **45**, 2975 (2011).
30. J. K. Lee and J. Lee, Unpublished Data (2011).
31. P. Drogui, S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard, and A. Rambaud, *J. Membr. Sci.*, **186**, 123 (2001).