

염색폐수의 전해처리에 의한 탈색 및 COD, TOC 제거 특성

윤용수, 정일현
단국대학교 화학공학과

Characteristics of Decolorization, and Removal of COD and TOC by Electrochemical Treatment of Dye-wastewater

Yong-Soo Yoon and Il-Hyun Jung

Department of Chemical Engineering, Dankook University
Yongsan-gu Hannam-dong 8, Seoul 140-211, Korea

This study was performed to measure and evaluate the characteristics of removal efficiency of color, COD, and TOC in the electrolytic treatment by using iron electrode as an anode and aluminum electrode as a cathode for the acid dye Red 114 generally known difficult to degrade in the dyestuff.

The removal efficiency of color, COD, and TOC were achieved about 99%, 75% and 85%, respectively.

From the results it was recognized that combined system with electrolysis and activated sludge method can be feasible to the treatment of Dyeing-wastewater and the TOC analysis is the most important factor for evaluating the optimum condition and reaction time for the treatment of Dyeing-wastewater.

Key words : Electrolysis, Color, COD, TOC, Dyeing-wastewater

1. 서론

염색폐수는 가공공정이 복잡하고 염색공정에 투입되는 약품의 종류가 다양하며 특히, 난분해성 오염물질을 포함하고 있기 때문에 생물학적 처리법으로 충분한 제거효율을 기대할 수 없다.

염색폐수를 처리하는 가장 일반적인 방법으로는 활성슬러지법이 알려져 있으나 난분해성물질이나 폭기조 미생물에 독성을 나타내는 오염물질이 들어있는 경우에는 처리가 불가능 할 뿐 아니라 활성슬러지 공정이 정상적으로 운영이 된다 하더라도 탈색이 잘 되지 않으므로 탈색을 한 후(後) 산화처리를 병행하고 있다.

본 연구자들은 철전극을 양극으로 선택한 전기분해법으로 염료를 전기분해시켰을 때 최적조건에서 99% 이상의 탈색율을 얻을 수 있음을 밝힌 바 있으며 이때 COD의 75% 정도가 감소된다고 보고한 바 있다.¹⁻³

탈색율과 COD 제거율을 고찰하였을 때 전기분해를 위한 탈색공정은 생물학적 전처리로 이용하는 것이 합당하며, 전기분해법을 활성슬러지 공정의 전처리로 이용하였을 때 난분해성 오염물질이 전기분해에 의하여 분해가 가능한 저분자로 분해될 뿐 아니라 COD의 75%가 제거될 수 있으므로 생물학적 처리공정의 부하를 줄여 염색폐수의 처리효율을 극대화 시킬 수 있을 것으로 기대된다.

전기분해시 반응시간은 소비되는 전력비용과 밀접한 관계를 갖고 있으므로 주어진 조건하에서 최적 반응시간을 결정하는 것은 처리비용의 산출에 있어서 주된 영향 인자가 되기 때문에 최적반응시간 결정은 대단히 중요하다.

폐수 중의 염료와 같은 COD 원인물질들은 산화분해가 비교적 잘 되는 물질과 분해가 어려운 난분해성 오염물질로 분류되며 산화분해가 잘 되는 오염물질들은 오존 또는 전기분해에 의하여 간단한 경로를 거쳐 산화분해되기 때문에 COD

의 변화거동은 단순하게 나타난다. 이에 비하여 난분해성 오염물질들은 오존산화 또는 전해산화(electro-oxidation)에 의하여 분해가 용이한 중간체를 생성한 후 이들 중간체가 다시 산화되어 제거되기 때문에 전기분해 과정중 일정 시간대에서는 COD 값의 변화가 없거나 처리수의 COD가 일시적으로 높게 나타날 수도 있다.⁴

그러므로 이러한 한계반응시간 이상의 반응시간 동안 전기분해반응을 시켜야 원하는 처리수질을 얻을 수 있으며 한계반응시간을 알아내는 것은 난분해성 오염물질의 처리에 있어서 COD 제거효율과 처리비용 산출에 중요한 역할을 할 뿐 아니라 이어지는 생물학적 처리공정의 부하를 정확하게 예측할 수 있으므로 처리공정의 신뢰성을 높일 수 있다.

그러므로 전기분해 과정에서 처리수 중의 COD와 더불어 TOC(Total organic compound)를 측정함으로써 전기분해를 이용하여 염색폐수와 같은 난분해성 유기성 오염물질을 포함하는 폐수를 처리할 때 잔존하는 TOC 농도로부터 난분해성 오염물질의 처리정도를 예측할 수 있으므로 최적반응시간을 결정할 수 있는 가능성을 제공할 수 있을 것이다.

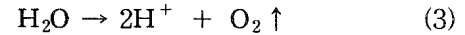
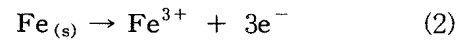
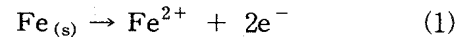
따라서 본 연구에서는 염료를 포함하는 폐수의 전해처리에 있어서 탈색율, COD 제거율과 더불어 TOC 변화를 관찰하여 최적반응시간을 결정함으로써 경제적이고 효율적이며 신뢰성 있는 처리방법을 제시하고자 한다.

2. 이론적 고찰

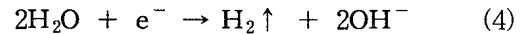
전기분해에 의하여 유기성 오염물이 분해되는 메커니즘은 여러가지가 있으나 염색폐수의 처리에 있어서 이용되는 주된 반응은 전해산화반응(electro-oxidation)과 전해응집(electro-coagulation)으로 분류되며 난분해성 오염물질의 제거에 이용되는 주요 메커니즘은 전해산화이다.

전기분해시 철을 양극으로 알루미늄을 음극으로 선택하였을 때 양극과 음극에서 일어나는 반응은 다음과 같다.⁵⁻⁷

[Anode]



[Cathode]



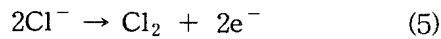
전해산화는 COD 원인물질과 난분해성 유기물이 전극반응에 의하여 분해되어 생성된 저분자 COD 원인물질이 식(3)과 같이 양극에서 발생된 산소와 반응하여 물과 이산화탄소로 산화되어 일어난다. 또한 양극에서 식(1), (2)에 의해 용출된 철이온은 식(4)와 같이 음극에서 생성된 수산화이온과 결합하여 수산화철 침전을 생성시키며 이때 생성된 수산화철 침전은 화학침전에 의하여 생성된 침전에 비하여 활성이 강하고 제타전위가 낮기 때문에 응집·흡착특성이 양호하여 고-액 분리가 잘 된다는 장점을 갖고 있으며 이를 전해응집이라 한다.

전기분해과정에서 전해산화와 전해응집반응은 독립적으로 일어나는 것이 아니라 동시에 일어나기 때문에 분명히 규정하기 어렵지만 일반적으로 반응 초기에는 수산화철로 침전될 수 있는 철이온이 충분하지 않으므로 전해산화반응이 우세하고 반응시간이 경과함에 따라 철이온 농도가 증가하여 전해산화와 전해응집이 동시에 일어나게 되어 반응속도가 빨라지게 된다.

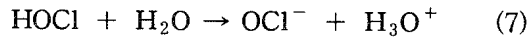
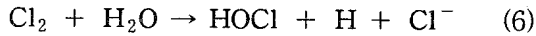
또한 생성된 수산화철은 폐수 중의 SS 농도가 높은 경우 응집특성을 갖고 있으므로 응집제 역할을 하여 원 폐수 중의 SS와 전기분해에 의하여 생성된 SS를 효과적으로 제거할 수 있다.

또한 전기분해가 일어나기 위해서 용액의 전기전도도는 600 μs 이상이 되어야 하므로 전기전도도가 이에 미치지 못하는 경우에는 전해질을 가하여야 하며 일반적으로 사용되는 전해질은 값이 싸고 전해과정에서 산화력을 갖는 염소(차아염소산 형태)를 발생시킬 수 있는 NaCl이 주로 이용되고 있다. 전해질로 가해진 NaCl은 수중에서 Na^{+} , Cl^{-} 으로 이온화되고 Cl^{-} 은 양극에서 식(5)와 같이 산화되어 Cl_2 가 되며 Cl_2 는 식(6)과 같이 수중에 용해되어 식(7)과 같이 차아염소산을 생성하므로 이에 의한 산화반응도 기대할 수 있다.⁸

[Anode]



[Bulk solution]



3. 실험

3.1. 시료의 준비

본 실험에서 사용한 염료폐수는 실제 현장에서 사용하는 염료 중 분해가 가장 어려운 것으로 알려진 산성염료 Red 114를 선택하여 제조하였다. 전기화학적 처리를 위한 시료는 수욕조에서 요구하는 온도로 유지한 증류수에 산성염료 Red 114를 대응하는 농도로 첨가하여 염료 농도가 각각 500, 1000, 2000 mg/L가 되도록 제조하였다.

3.2. 실험장치

실험에 이용한 장치의 전체적인 개략도는 Fig. 1과 같이 나타내었다. 반응기는 3 L 크기의 아크릴

재질의 전극반응기를 제작하여 사용하였고 전극은 면적이 100 cm²이 되도록 절단하였으며 양극으로 철판, 음극으로 알루미늄 판을 사용하였다.

전원 공급은 자체 제작한 DC 전력공급기를 사용하여 일정한 전위를 유지하였고 전류의 변화를 계속 관찰하면서 매 2분 간격으로 기록하였다.

반응기 내 온도와 농도를 균일하게 유지하기 위하여 자석젓개를 사용하여 교반하였다. 또한 온도와 pH의 측정을 위하여 반응기내 열전기쌍과 pH 미터를 설치하였다.

3.3. 실험방법

3.3.1. 초기 pH가 처리효율에 미치는 영향

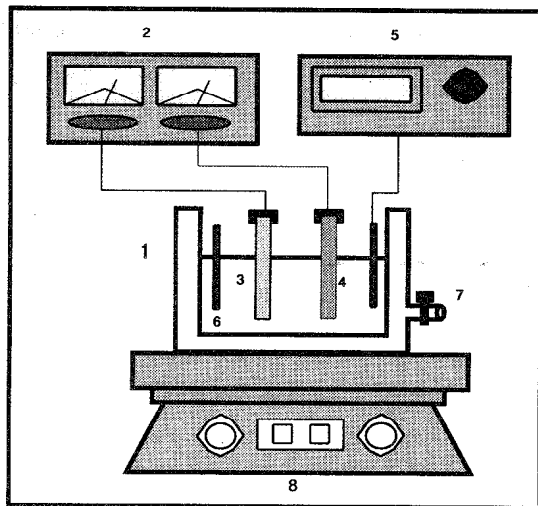
초기 pH가 염료폐수의 처리효율에 미치는 영향을 알아보고 최적 초기 pH를 결정하기 위하여 염료 농도가 500 mg/L, 가해진 전해질 NaCl 농도가 0.1 wt%인 염색폐수의 pH를 0.1N-H₂SO₄, 0.1N-NaOH 용액을 이용하여 3-8까지 조절하고 30분간 반응시킨 후 Whatman 거름종이(No. 42)를 이용하여 여과하고 여액의 잔류염료농도를 UV-Vis-분광광도계(HP-8452, USA)로 측정하여 비교하였다. 이때 전극 사이의 간격은 1 cm로 고정하였으며 초기 반응 온도는 25℃로 하였다.

3.3.2. 전압이 처리효율에 미치는 영향

가해진 전압이 염료폐수의 처리효율에 미치는 영향에 대하여 알아보고 최적조건을 결정하기 위하여 염료농도가 500 mg/L, 가해진 전해질 NaCl 농도가 0.1 wt%인 염색폐수의 pH를 7로 조절한 후 10분간 반응시키고 Whatman 거름종이를 이용하여 여과한 여액의 잔류염료농도를 UV-vis-spectrophotometer로 측정하고 제거효율을 계산하여 비교하였다.

3.3.3. 염료농도에 따른 COD 및 TOC 변화

염료농도에 따른 COD 및 TOC 제거특성을 알아보기 위하여 염료의 농도가 각각 500, 1000, 2000 mg/L인 조제폐수의 초기 pH를 3으로 조절하고 전해질로 NaCl을 0.1 wt%가 되도록 첨가하여 전기분해시키고 반응시간에 따른 COD 및 TOC 농도를 측정하고 제거율을 구하였다.



- 1 : Reactor
- 2 : DC-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.

3.3.4. 전해질농도에 따른 COD 및 TOC 변화

전해질농도에 따른 COD 및 TOC 제거특성을 알아보기 위하여 염료 농도가 1,000 mg/L인 조제 폐수에 전해질로 가해지는 NaCl의 농도가 각각 0.05, 0.1, 0.2 wt%가 되도록 첨가한 다음 초기 pH를 3으로 조절한 후 전기분해시키고 반응시간에 따른 COD 및 TOC 농도를 측정하고 제거율을 구하였다.

3.4. 분석방법

처리수의 COD는 수질오염공정시험방법에 의한 COD_{Mn}을 측정하였으며 잔류 염료농도는 표준시료의 농도를 UV-Vis 분광광도계(HP 8452, USA)를 이용하여 전 파장 영역에서 흡광도를 측정하여 1 - 5 mg/L의 농도범위에서 검량선을 작성하고 처리수의 농도는 검량선 작성한 표준시료의 농도 범위로 회석하여 측정하였다.^{9,10}

처리수의 TOC는 TOC-미터(SHIMATZU-5000A, JAPAN)를 이용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 최적 pH의 결정

염료조제 폐수의 처리에 있어서 최적 pH 조건을 얻기 위하여 염료의 농도를 500 mg/L로 조제하여, NaCl 농도 0.05 wt%인 조건에서 0.1N-H₂SO₄ 과 0.1N-NaOH 용액으로 초기 pH를 3, 4, 5, 6, 7, 8로 조절한 후 30분간 전기분해시켜 측정한 염료의 잔류 농도를 측정하고 색도 제거율을 구한 결과 Fig. 2와 같이 나타났다.

Fig. 2에 나타난바와 같이 전기분해에 의한 염료 폐수의 처리효율은 pH가 낮은 영역에서는 처리효율이 낮고, 점차 pH가 높아질수록 제거효율이 높아지는 것으로 나타났다. 이는 낮은 pH영역에서는 양극에서 용출된 Fe 이온이 수산화철로 침전되지 않고 용존하기 때문에 전해응집반응과 산화반응이 잘 일어나지 않기 때문인 것으로 볼 수 있다.

따라서 이후의 실험에서는 산성염료폐수 자체는

약염기성이지만 0.1N-H₂SO₄를 가하여 pH를 7로 조정하여 연구를 수행하였다.

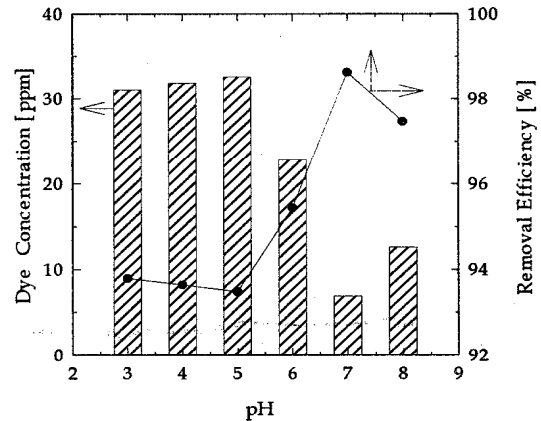


Fig. 2. Comparisons of residual concentration and removal efficiency for treated dye wastewater with pH by electrolysis.

4.2. 최적 전압의 결정

염료폐수의 처리에 대한 최적 전압을 결정하기 위하여 외부 전압을 각각 5 - 9V 범위에서 1V 간격으로 조절하고 10분간 처리한 후 처리수의 염료 농도를 측정하여 이로부터 제거율을 구한 결과는 Fig. 3과 같이 나타났다.

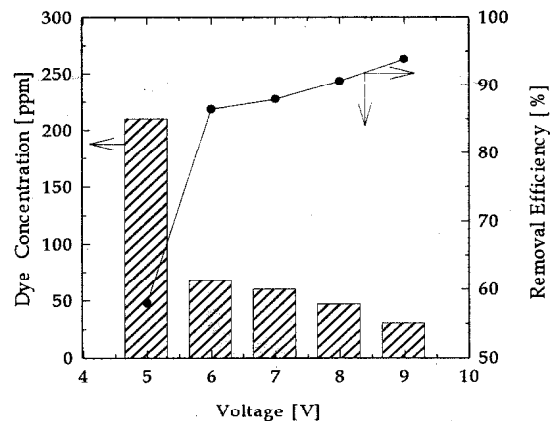


Fig. 3. Comparisons of residual concentration and removal efficiency for treated dye wastewater with voltage by electrolysis.

Fig. 3 에 나타난 바와 같이 전압이 증가할수록 처리효율은 크게 증가하였고 8V 이상의 전압에서는 완만하게 증가함을 보였으며 그 이상의 전압에서는 전류 이용효율이 크게 증가하지 않기 때문에 최적 전압은 8V로 결정하였다.

또한 반응속도와 전압 사이의 관계를 확인하기 위하여 7V와 8V에서 반응시간에 따른 COD 변화를 관찰한 결과 Fig. 4와 같이 나타났다.

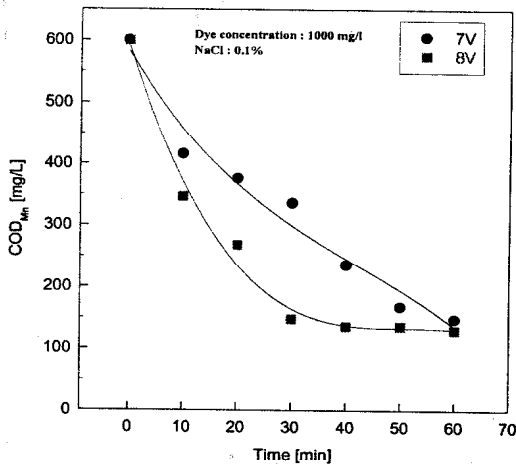


Fig. 4. Comparisons of residual COD_{Mn} with time by electrolysis at 7 and 8 volt.

Fig. 4에 나타난 것처럼 염료농도 1,000 mg/L, 전해질농도 0.1 wt%의 조건 하에서 비교 실험한 결과 전압이 높은 8V에서는 초기의 반응속도가 대단히 빠르지만 7V의 경우 초기 반응속도가 느리기 때문에 같은 처리효율을 얻는 데 소요되는 시간이 20분 정도로 단축됨을 알 수 있었다.

이는 낮은 전압이 염료분자를 산화시킬 수 있는 충분한 추진력이 되지 못하고 있으며 COD에도 큰 영향을 주고 있는 것으로 사료되며 8V가 최적 조건임을 확인할 수 있었다.

4.3. 염료의 농도에 따른 처리효율 변화

염료폐수의 초기 pH 3, 전압이 8V, 전해질농도가 0.1 wt% 일 때 반응시간에 따른 잔류 염료농도 변화는 Fig. 5와 같이 나타났다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 처리수 중에 잔존하

는 염료의 농도는 반응초기에는 20분까지 급격히 감소하다가 20분 이후의 반응시간대에서는 감소속도가 느려졌으며 염료 농도가 500 mg/L일 때 30분, 1,000 mg/L일 때 40분, 2,000 mg/L일 때 50분 이상의 반응시간대에서 탈색반응이 완결된 것으로 판단된다.

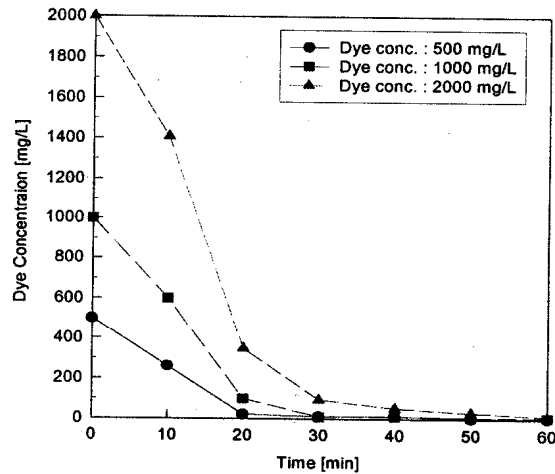


Fig. 5. Variations of dye concentration with time and Dye conc. at 8V, NaCl 0.1wt%.

또한 탈색반응속도는 염료의 농도가 높을수록 빠르게 나타났으며 이와같이 반응초기의 반응속도가 빠른 것은 용액 중의 염료 농도가 높기 때문에 반응물 사이의 충돌 빈도가 증가하여 반응속도가 빨라지기 때문인 것으로 사료된다. 전기분해시 주된 반응메커니즘은 전해산화와 전해용집반응에 의하기 때문에 반응초기에는 금속이온의 용출이 부족하므로 전해용집이 일어날 수 없음에도 불구하고 초기의 반응속도가 빠르게 나타났으므로 염료의 탈색반응은 전해산화에 의한 것이라 판단할 수 있다.

염료폐수의 초기 pH 3, 전압이 8 volt, 전해질농도가 0.1 wt% 일 때 반응시간에 따른 COD와 TOC 변화를 측정된 결과 Fig. 6과 같이 나타났다.

염료 농도가 500 mg/L 일 때 반응시간 10분까지는 COD 감소속도가 빠르게 나타났으나 시간이 경과함에 따라 변화속도가 감소한 후 20분의 반응시간이 지난 후부터는 COD 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 그러나 TOC의 경우에는 반응시간

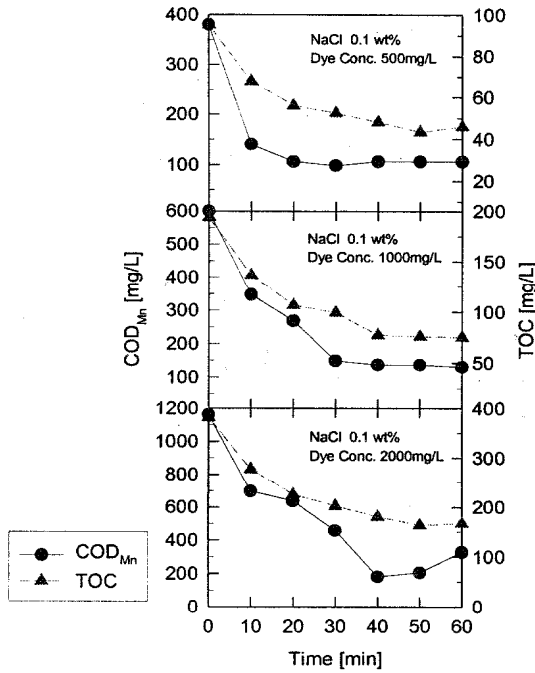


Fig. 6. Variations of COD_{Mn} and TOC with time and dye conc. at 8V, NaCl 0.1 wt%.

20분까지는 제거속도가 크게 나타났으며 그 이후에도 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 이로부터 COD 변화는 없으나 계속되는 전기분해에 의하여 난분해성 오염물질이 계속 분해되면서 생성된 저분자 유기물이 산화됨을 알 수 있다.

염료 농도가 1,000 mg/L일 때 COD와 TOC가 거의 같은 형태로 감소하였으나 20분이 지난 후부터 30분까지 COD는 크게 감소하였으나 TOC 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 이와같은 현상은 수중의 난분해성 유기물은 서서히 반응하여 COD 원인이 되는 저분자물질로 되는 반응속도는 느리고 생성된 저분자 유기물의 산화속도가 빠르기 때문인 것으로 사료된다. 염료농도가 2,000 mg/L인 경우에도 유사한 경향을 나타냈으나 반응시간 40분 이후부터는 오히려 COD가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 과잉으로 용출된 철이온이 수중의 산소를 소비하기 때문인 것으로 판단이 된다.

그러므로 전기분해를 이용한 염색폐수의 처리에 있어서 최적 반응시간을 결정하는 데 COD 제거율

보다 TOC 제거율을 기준으로 하는 것이 타당할 것으로 판단된다.

4.4. 전해질 농도에 따른 처리효율의 변화

염료폐수의 초기 pH 3, 전압이 8V, 염료농도가 1,000 mg/L일 때 각각의 반응시간에서 처리수 중에 잔존하는 염료의 농도 변화는 Fig. 7과 같이 나타났다.

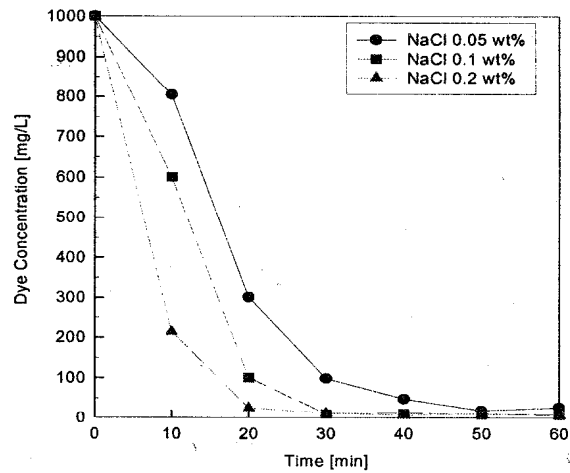
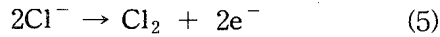


Fig. 7. Variations of dye concentration with time and electrolyte conc. at 8V, Dye conc. 1000mg/L.

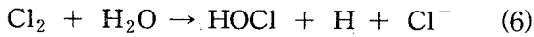
전해질로 가해진 NaCl의 농도가 진할수록 염료가 분해되어 제거되는 속도가 증가하였으며 이와 같이 처리속도가 전해질 농도에 비례하는 것은 전해질 농도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가하고 이에따라 전류량이 증가하게 되기 때문에 양극에서 용출되는 금속이온의 양과 발생하는 산소의 양은 Faraday 법칙에 따라 전류량에 비례하여 처리속도가 증가한다. 이와 반대로 99% 이상의 탈색율을 얻는 데 소요되는 시간은 전해질 농도에 반비례하게 된다.

또한 전해질의 농도가 증가함에 따라 수중의 염소이온 농도가 증가하여 식(5), (6), (7)의 반응이 동시에 일어나게 되므로 이러한 영향도 받을 수 있다고 사료된다.

[Anode]



[Bulk solution]



염료폐수의 초기 pH 3, 전압이 8V, 염료농도가 1,000 mg/L일 때 각각의 반응시간에서 처리수 중의 COD 및 TOC 변화를 측정한 결과 Fig. 8과 같이 나타났다.

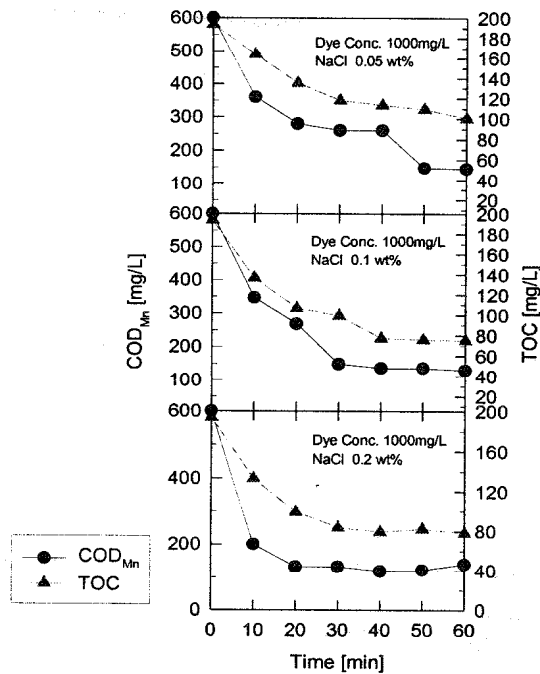


Fig. 8. Variations of COD_{Mn} and TOC with time and electrolyte conc. at 8V, Dye conc. 1000mg/L.

Fig. 8에 나타난 바와 같이 NaCl 농도가 0.05 wt%일 때 COD 변화는 반응시간 40분까지는 거의 일정한 속도로 감소하다가 40-50분의 반응시간대에서 COD 감소가 급격히 일어났다. 이와 같은 급격한 변화는 전기전도도가 낮고 염소의 부족으로 인하여 일정한 반응시간까지는 식(5), (6), (7)의 반응이 충분히 일어나지 않기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 충분한 반응시간이 경과하면 수중의 염소 화합물이 축적되어 일시적으로 작용하여 급격한

변화를 유발되기 때문이 것으로 판단될 수 있다.

그러나 전해질 농도가 0.1, 0.2 wt%일 때 COD와 TOC 변화는 COD가 감소함에 따라 TOC 역시 같이 감소하는 것으로 나타났다. 이로부터 가해진 전해질의 농도는 최적 반응시간에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

6. 결론

전기분해를 이용한 염색폐수의 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 전압이 염색폐수 탈색율과 COD 제거율 미치는 제반 운전조건을 알아본 결과 최적 pH는 3, 최적 전압은 8V인 것으로 나타났다.
2. 염료의 전기분해에 있어서 탈색율 및 COD 제거율은 염료의 농도와 전해질의 농도에 비례하는 것으로 나타났다.
3. 전기분해시 최적 반응시간에서의 탈색율은 99%, COD 제거율은 75% 이상으로 나타났으므로 활성슬러지법과 병행하여 염색폐수를 처리하는 경우 전기분해 후 생물학적 처리를 하는 것이 효과적이고 경제적임을 알 수 있었다.
4. 전기분해시 염료의 탈색을 일으키는 주된 반응은 전해산화반응이다.
5. 최적조건과 반응시간에서의 TOC 제거효율은 85%로 나타났다.
6. 최적 전해처리 조건과 최적반응시간 결정에 있어서 처리수 분석은 COD와 더불어 반드시 TOC 분석이 필수적임을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 염색폐수의 효과적인 처리방법을 제시하였으며, 염색폐수와 같은 난분해성 오염물질의 처리에 있어서 보다 정확하고 효과적이며 신뢰성이 높은 처리조건을 결정함에 있어서 TOC 분석의 중요성을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 단국대학교 교내연구비 지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 전중남, 김형수, 윤용수, 정일현, *대한위생학회지*, **1996**, 11(2), 53-58.
2. 전법주, 윤용수, *대한위생학회지*, **1996**, 11(3), 37-46. 염색폐수의 전해처리 특성.
3. 강광남, 윤용수, *대한위생학회지*, **1998**, 13(2) 투고중.
4. H. Sheng, Lin and Chim. Lin, *Water Resources*, **1993**, 12, 1743-1748.
5. 김운수, **1991**, 경희대학교 박사학위 논문, "전해법에 의한 Polyvinyl Alcohol 함유폐수 처리에 관한 연구".
6. 板創辰夫, "公害對策と 技術開發", **1973**, 9, 52-60.
7. 伴繁雄, 唐澤孝男, 若林弘一, 澤義夫, "工業用水", **1978**, 232, 53.
8. G. T. Austin, "*Shreve's Chemical Process Industries*", 5th ed., **1984**, McGraw-Hill, U.S.A.
9. 수질오염공정시험방법, **1997**, pp 136, 환경부.
10. Alan Townshend, **1995**, "*Encyclophedia of Analytical Science*". pp 5297-5354, Harcourt Brace & Company, UK.