

전기분해를 이용한 염색폐수의 제거

이진휘 · 연만형

서울산업대학교 화학공학과

Removal of dye wastewater by electrolysis

Jin Hui Lee and Man Hyoung Yeon

Dept. of Chemical Engineering, Seoul National Polytechnic University,
Seoul, 139-743, Korea

The purpose of this study is to test the color removal efficiency of dye wastewater with Fe, Al and Cu electrode and to determine to the optimum conditions of the electrolysis. The dye wastewater consists of a single colored acidic dye of red, yellow or blue with a concentration from 50 ppm to 200 ppm. The results showed that the combination of Fe(+) and Al(-) electrodes was best for the colour removal efficiency. And, it show that combination electrode is capable of removing more than 99% of the colouring material at current density 0.06 A/cm², 0.1% NaCl concentration and a distance of 1.5 cm between the electrodes. The colour concentration of dye solution was measured by UVvisible spectrophotometry. Optimal operating conditions such as reaction time, concentration of electrolyte and dye wastewater, kinds of electrodes and current density have been determined.

Key words: dye-wastewater, acidic dye, electrolysis, electrode, electrolysis treatment

1. 서 론

전 세계적으로 1970년 전후로 환경문제에 대한 관심 및 환경보존에 대한 인식변화가 활발히 이루어지고 있다. 그러나 산업폐수의 처리실태는 과거에 비해 현저히 개선되었으나, 산업의 고도 발달 및 공업화 등으로 폐수성분의 다양성 및 기존 처리시설의 한계 등으로 아직도 환경오염에 대한 많은 노력이 필요한 실정이다. 특히 염색폐수는 가공 공정이 복잡하며, 사용되는 약품의 종류가 다양하기 때문에 배출되는 폐수 또한 다양한 색소를 가지고 있어 중요한 오염원이 되고 있다. 염색가공 업체의 경쟁력을 확보하고 가능한 폐수의 발생을 줄이고 저공해 청정 염색가공기술 개발을 통하여 원천적으로 다량의 염색폐수 발생을 억제하고 효과적인 처리를 위해서는 염색폐수의 성상에 대한 깊은 이해와 분석이 필요하다. 일반적으로 염색폐수를 제거하는 방법으로 화학적 및 생물학적 처리를 이용하는 방법이 연구 발표되었다.¹⁻⁷⁾ 그 밖에 전기화학적 방법을 폐수에 적용한 사례는 1980년부터 시작되어 O. Groterud와

L. Smoczynski⁸⁾는 전해법으로 인을 제거하기 위하여 철판 및 알루미늄판을 이용하였고, 그 이외에 인공 제조한 염색폐수를 이용한 전기화학적 연구가 활발히 이루어져 왔다.⁹⁻¹¹⁾ 염색폐수의 처리시 가장 어려운 점은 사용하는 염료의 종류에 따라 수시로 변화하는 높은 색도이며, 이러한 색의 변화는 폐수의 COD를 변화시키는 요인이 된다. 이러한 염색폐수의 경우 활성슬러지 공법만으로는 COD, SS 등의 처리효율이 좋지 못하며 색도에 대한 처리가 거의 이루어지지 않고 있다.¹²⁾ 그러므로 처리과정을 거쳐 배출되는 염색폐수는 비록 그 농도가 적어도 색도로 인하여 미관상 좋지 않은 결과를 나타내며, 태양광선을 흡수하여 식물의 광합성에 영향을 미치고 하천의 미생물의 자정활동을 방해하여 오염도를 가중시키게 된다. 현재는 화학적 처리를 병행한 생물학적 방법이 널리 사용되고 있으나 폭기조의 긴 체류시간 넓은 소요 면적, 폐수의 독성으로 인하여 공급되는 미생물 보조제 및 약품 등으로 시설운영에 많은 어려움을 겪고 있다. 이러한 문제를 해결하고 염색폐수의 색도를 제거하기 위해 최근 전기화학적 방법에 관

심이 더해가고 있다. 전기화학적 처리는 상온 및 상압에서 가능하며 계절적인 영향을 받지 않을 뿐만 아니라 화학적 처리에 비해 슬러지 발생량이 적고, 생물학적 처리에 비해 처리시설의 면적을 줄일 수 있고, 연속 조작과 제어가 용이하여 처리비 절감에 큰 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 염색폐수의 특성을 이해하고 효율적인 전기분해를 이용한 탈색과 손쉽게 구할 수 있는 Al, Fe 및 Cu전극을 이용하였다. 염색폐수는 분해가 어려운 산성염료를 이용하여 인조염색폐수를 제조하였고, 회분식방법으로 처리하면서 전극의 종류에 따른 염색 제거율, 전극간 거리별, 전류밀도에 의한 염색 제거효율을 구하고, 각각에 대한 소비전력을 계산하여, 전해 처리공정의 활용 가능성을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 장치

본 실험에서 사용한 염색폐수 시료용액은 산성염료 중 적색(A. Red RS), 청색(A. Blue R) 및 황색(A. Yellow 2G)을 선택하였으며, 전기분해반응을 위한 전해질은 NaCl(Junsei Chemical Co., Ltd.)을 증류수에 녹여 사용하였다. 전극의 재질은 전해부상법의 제거효율에 큰 영향을 미치므로 양극의 산화반응이 강하고 생성기포의 양이 많은 재질로 Al, Fe 및 Cu는 모두 Aldrich Co.로부터 구했다. 알루미늄은 가볍고, 내식성, 가공성이 좋으며 전기 및 열의 전도도가 크며 쉽게 구할 수 있다. 또한 철과 구리는 값싸고, 쉽게 구할 수 있으며 전기저항이 작은 특징을 가지고 있어 전기분해에 적합한 것으로 판단되어 복합전극으로 사용하였다. 각 전극의 제조의 특성은 Table 1에 나타내었다. 각각의 전극과 정류계의 연결은 구리선을 이용하였다. 정류계는 한일전자회사(Model HPS-303B)제품으로 출력전류는 0~3A, 전압은 0~30V 변화하면서 측정하였고, 염색제거율은 반응 후 잔여색도의 측정으로 자외선·가시선 분광광도계(Carry 219, Varian, U.S.A)를 사용하였다.

Table 1. The specifications of electrode materials

No.	Electrode	Area(cm ²)	Thickness(mm)	Weight(g)
1	Fe(+), Cu(-)	2.5×12	10	8.0
2	Cu(+), Al(-)	2.5×12	10	22.5
3	Fe(+), Al(-)	2.5×12	10	27.0

2.2. 실험 방법

각 염색시료용액의 농도별 표준검량곡선을 작성하고, 이에 따른 최대흡수파장(Red 508 nm, Yellow 405 nm, Blue 637 nm)을 구하였다. 전기공급은 전류 0~3A, 전압 0~30V 변화시킬 수 있는 정류기(DC power supplier)를 이용하여 전극판에 구리선으로 연결하고, 300 mL 반응용기에 200 mL의 염색폐수용액을 넣어 전기분해를 실시하였다. 반응시간은 10분 간격으로 5단계로 나누어 실시하였고, 반응이 끝난 후 약 30분동안 방치하여 여과한 후 잔여색도의 흡광도를 측정하여, 농도 및 제거율을 구하였다. 또한 전극판 선정을 위해 Al, Cu 및 Fe전극을 이용하였고, 극간거리(1.0~3.0 cm), 전류밀도(0.03~0.16 A/cm²), 전해질용액(0.1~0.5%) 및 인공 염색 폐수용액의 농도(50~250 ppm)를 변화시키면서 탈색효과를 측정하였고 각각의 소비전력을 측정하여 최적조건을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 전기분해에 사용되는 극판으로는 Al, Cu, Fe, Pb 및 Ti 등이 사용되고 있으나 본 연구에서는 Al, Cu 및 Fe를 이용하여 탈색효과를 비교하였다. 전류를 0.5 A에서 2.5 A까지 변화시키고 전해시간을 15분으로 했을 때 염색폐수용액의 제거율은 Al 혹은 Cu를 사용했을 때 보다 Fe를 사용했을 때 좋은 결과를 나타내었으나 Fe전극은 일정시간이상 사용하는 경우에 전극표면에 오염이 심하게 되어 극판이 감소되거나 반응성이 약해지고 전해효율이 떨어지므로 장시간 사용시 주의하지 않으면 안된다. 그러므로 전극판을 사용함으로써 90%이상의 제거율을 얻었다. 본 연구에서는 Table 1에 나타낸 것과 같은 전극을 제조하여 특성을 연구하였다. 전극재질에 따라 염색제거율을 알아보기 위해서 200 ppm농도의 시료용액(적색, 황색, 청색)에 대하여 극간거리 1.5 cm, 극판면적 15 cm²(2.5 cm×6 cm)으로 각각 실험을 하였다. 전극의 재질과 염색폐수의 종류에 따른 제거율을 Fig. 1에서 3까지 각각 나타내었다.

Fig. 1과 3에서 나타낸 것과 같이 적색 및 청색 안료 인공폐수에서 Cu(+), Al(-)전극을 사용하였을 때 제거효율이 80%로 다소 감소하였으나, Fe(+), Cu(-) 및 Fe(+), Al(-)를 사용한 경우는 제거율이 95%이상 나타났다. Fig. 2에서는 황색 안료를 사용하였을 때 제거율은 전류증가에 따라 제거율이 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 산성용액에서 Fe(+), Al(-)전극을 각각 산

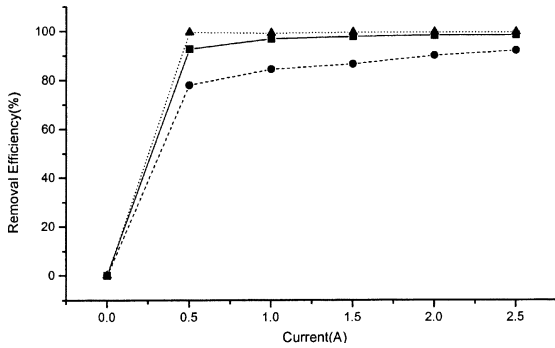


Fig. 1. Removal efficiency of the red dye wastewater at various electrodes.
(No. 1, 2 and 3 referred to the Table 1)
■ : No. 1 ● : No. 2 ▲ : No. 3

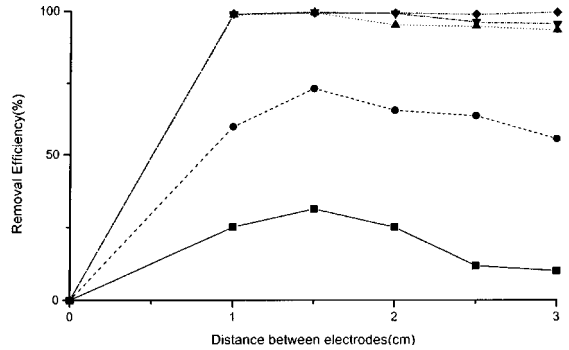


Fig. 4. Effect of removal by the change of reaction time and distance between electrodes on the red dye wastewater
■ : 2 min. ● : 4 min. ▲ : 6 min. ▼ : 8 min.
◆ : 10 min.

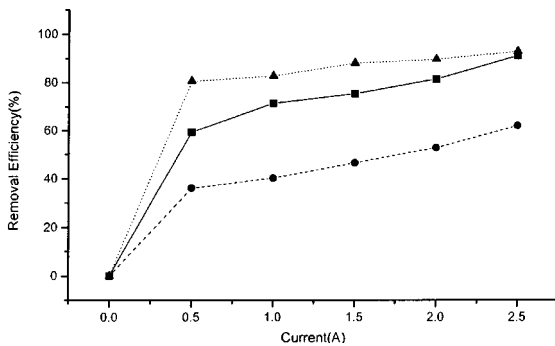


Fig. 2. Removal efficiency of the yellow dye wastewater at various electrodes.
(No. 1, 2 and 3 referred to the Table 1)
■ : No. 1 ● : No. 2 ▲ : No. 3

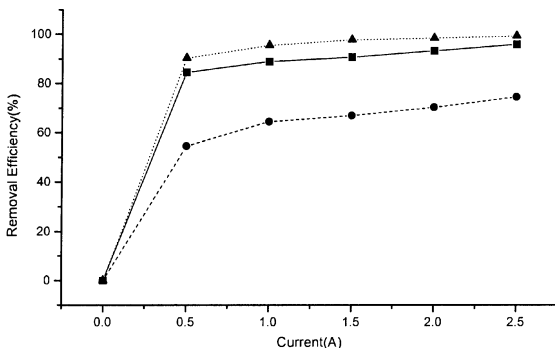
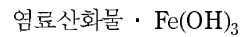
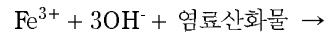
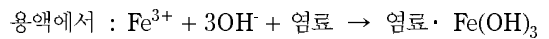
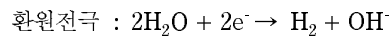
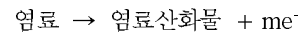
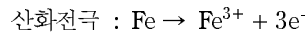


Fig. 3. Removal efficiency of the blue dye wastewater at various electrodes.
(No. 1, 2 and 3 referred to the Table 1)
■ : No. 1 ● : No. 2 ▲ : No. 3



이러한 산화·환원반응의 전기화학적 효과에 의해 염료의 구조가 깨지게 되며, 석출, 흡착, 응집, 부상 등의 효과에 의해 폐수처리효과를 증대시키나 뚜렷한 메카니즘은 알려지지 않았다.

극간거리 변화에 따른 탈색효과를 알아보기 위하여 각 염색폐수에 대하여 극판면적 15 cm^2 전류밀도 0.033 A/cm^2 로 하고 극간거리 1.0 cm에서 3.0 cm로 변화시키면서 전해시간에 따른 제거율을 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에 나타낸 것과 같이 극간거리가 1.5 cm일 때 전해시간이 4분이 지나면서 제거율이 극대로 증가하고, 전해시간이 8분 이상에서는 극간거리가 제거율에 미치는 영향은 나타나지 않았다. 이와 같은 결과로 전극간거리는 최적거리로 1.5 cm를 선택하였다. 전해처리법에서 가장 중요하게 작용하는 것이 전극에 흐르는 전류이며 이를 전극면적에 대한 전류밀도로 나타낸다. 전류밀도 및 전해질 농도 변화에 따른 결과를 Fig. 5와 6에 각각 나타내었다. 이것은 전류밀도 변화에 따른 색도 제거율을 알아보기 위해서 염색폐수 시료농도 200 ppm 농도의 시료에 극간거리는 1.5 cm, 전류밀도를 0.03에서 0.16 A/cm^2 로 변화시켰다. 이에 대한 결과

화·환원전극으로 하고 일정전류이상을 통과시키면 두 전극표면에서 다음과 같은 반응이 일어난다.

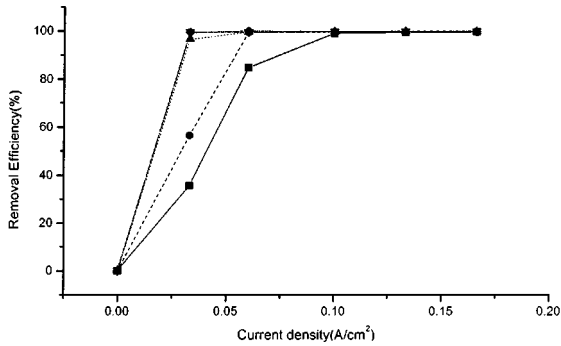


Fig. 5. Effect of removal by the change of reaction time and current density on the red dye wastewater
 ■ : 2 min. ● : 4 min. ▲ : 6 min. ▼ : 8 min.
 ◆ : 10 min.

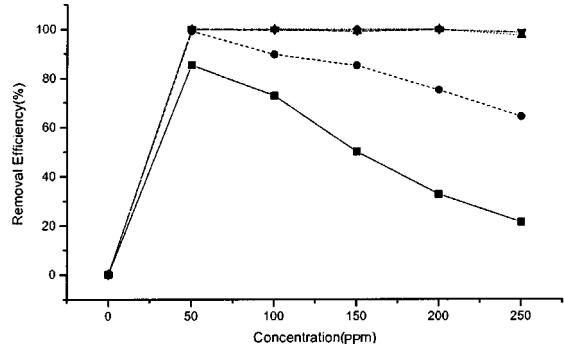


Fig. 7. Effect of removal of the reaction times by the change of concentration red dye wastewater
 ■ : 2 min. ● : 4 min. ▲ : 6 min. ▼ : 8 min.
 ◆ : 10 min.

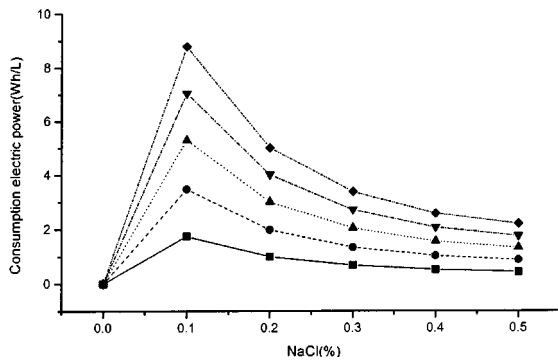


Fig. 6. Consumption electric power of reaction times by the change of NaCl concentrations on red dye wastewater
 ■ : 2 min. ● : 4 min. ▲ : 6 min. ▼ : 8 min.
 ◆ : 10 min.

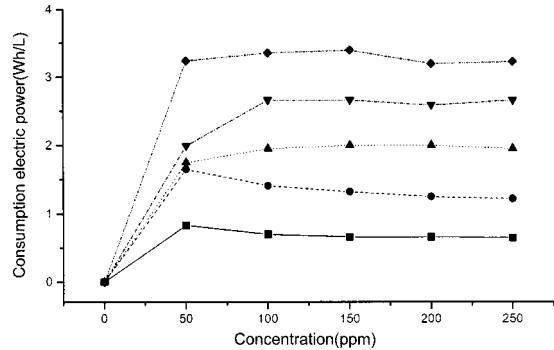


Fig. 8. Consumption electric power of reaction times by the change of concentrations red dye wastewater.
 ■ : 2 min. ● : 4 min. ▲ : 6 min. ▼ : 8 min.
 ◆ : 10 min.

를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 나타낸 것과 같이 전해시간 2분에서 0.03~0.16 A/cm²의 범위에서 제거율이 21.0, 84.7, 99.26, 99.37%로 각각 나타났다. 96% 이상의 제거율을 유지하기 위해서 전해시간을 6분 이상은 유지를 해야 하며, 그 이상에서는 큰 영향을 미치지 않았다. 또한 전류밀도가 증가할수록 제거율도 증가하였으며, 전류밀도 0.16 A/cm²일 때 전해시간이 2분에서도 99%의 제거를 나타내었다. Fig. 6에는 전해질의 농도에 의한 소비전력을 나타내었다. 시료용액의 전기전도도를 높여주기 위하여 전해질 NaCl농도 변화에 의한 제거율과 전력소비량을 측정된 결과를 Table 2와 Fig. 6에 각각 나타내었다. 이것은 염색폐수의 농도 200 ppm을 이용하여 극간거리 1.5 cm, 극판면적 15 cm², 전기량 0.625A · h/L 및 전류밀도 0.033 A/cm²로 하여 NaCl 농도변화 따른 결과이다.

Fig. 6에서는 0.1% NaCl일 때 가장 많은 소비전력이 소요되었고 전해질 농도 증가에 따라 소비전력은 감소함을 나타내었다. 이것은 전해질농도가 커짐에 따라 전기전도도의 증가에 의한 소비전력이 감소하였을 것이라고 사료된다. 이 두 결과로 최적조건은 0.3% NaCl, 전해시간 6분일 때 소비전력은 2.04 W · h/L이고 제거율도 98%이상의 효과를 나타내었다.

Table 2에서 나타낸 것과 같이 NaCl농도 변화에 따라 전해시간이 4분까지는 농도변화에 급격하게 제거율이 증가되나, 그 이후에는 전해시간의 증가에 따라 제거율은 98%이상의 제거율을 나타내었고, 전해질의 변화가 제거율에는 큰 영향을 미치지 않았다. 염색폐수농도 변화에 의한 탈색효과 및 소비전력에 대한 결과는 Fig. 7과 8에 각각 나타내었다.

Fig. 7에서 나타낸 것과 같이 전해시간이 짧으면 낮은 농도에서는 높은 제거율을 나타내지만 염색폐수농

Table 2. Removal efficiency and consumption electric power of reaction times by the change of NaCl added for electrolyte on red sample solution.

Reaction time (min)	NaCl(%)									
	0.1		0.2		0.3		0.4		0.5	
	Removal (%)	elec. power (A · h/L)	Removal (%)	elec. power (A · h/L)	Removal (%)	elec. power (A · h/L)	Removal (%)	elec. power (A · h/L)	Removal (%)	elec. power (A · h/L)
2	33.63	1.75	29.28	0.99	31.21	0.67	28.84	0.51	37.50	0.42
4	95.64	3.48	79.81	1.98	72.99	1.34	63.38	1.02	82.91	0.87
6	99.65	5.30	99.32	3.01	99.38	2.04	98.72	1.55	98.41	1.32
8	99.67	7.04	99.68	4.01	99.63	2.71	99.05	2.06	98.75	1.75
10	99.60	8.79	99.54	5.01	99.32	3.39	99.63	2.57	99.09	2.19

도가 100 ppm 이상에서는 염색폐수의 제거율이 감소함을 알 수 있다. 그러나 전해시간을 6분 이상에서는 빠른 반응속도와 함께 제거율도 99% 이상을 나타냄으로써 좋은 결과를 얻었다. Fig. 8의 결과로 소비전력은 염색폐수의 농도가 100 ppm 이상에서는 거의 일정하게 나타냈으나, 전해시간이 증가함에 따라 증가함으로 최적조건은 전해시간을 6분으로 했을 경우에 가장 우수한 결과를 얻었다.

4. 결 론

Fe, Al 및 Cu전극을 이용한 전기분해방법을 이용하여 인공염색폐수의 제거율을 연구하였다. Fe(+)/ Al(-) 전극을 혼용하여 사용했을 때 가장 높은 제거율을 나타내었고, 전류밀도의 증가에 따라 제거율도 증가하였으며, 전류밀도가 0.06 A/cm²일 때 99% 이상의 제거율을 나타내었다. 극간거리별 제거율은 1.5 cm일 때 98% 이상의 제거율을 나타내었고, 0.1% NaCl 농도일 때 제거율 및 소비전력이 가장 크게 나타내었다. 염료폐수의 농도 50~250 ppm에 대하여 반응시간이 6분이 지난 후에는 모든 경우의 농도에 대하여 97%의 염색 제거율을 나타냈으며, 소비전력도 일정한 결과를 얻었다. 이와 같은 실험 결과로 염색폐수 처리시 전기분해방법에 대한 실현 가능성을 증명할 수 있었으며, 앞으로 많

은 연구가 요구되어진다.

참고문헌

- 1) B. H. Tan, T. T. Teng and A. K. Mohd Omar, *Wat. Res.*, **2000**, 34(2), 597.
- 2) D. G. Oh and T. I. Yoon, *J. of KSEE*, **1991**, 13(2), 123.
- 3) Y. Fu and T. Viraraghavan, *Bioresource Technology*, **2001**, 79, 251.
- 4) J. M. Chern and C. Y. Wu, *Wat. Res.*, **2001**, 35(17), 4159.
- 5) Y. S. Shen and D. K. Wang, *J. Hazardous Materials*, **2002**, B89, 267
- 6) S. J. Allen, K. Y. H. Khader and M. Bino, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1995**, 62, 111.
- 7) W. G. Kuo, *Wat. Res.*, **2000**, 26(7), 881.
- 8) O. Groterud and L. Smoczyński, *Wat. Res.*, **1986**, 20(5), 667.
- 9) A. G. Vlyssides, M. Loizidou, P. K. Karlis, A. A. Zorpas and D. Papaioannou, *J. Hazardous Materials*, **1999**, B70, 41.
- 10) A. G. Vlyssides, D. Papaioannou, M. Loizidou, P. K. Karlis and A. A. Zorpas, *Waste Management*, **2000**, 20, 569.
- 11) Y. Xiong, P. J. Strunk, H. Xia, X. Zhu and H. T. Karlsson, *Wat. Res.*, **2001**, 35(17), 4226.
- 12) L. W. Little et al., *Proc. Purdue Indust. Wastes Conf.*, **1997**, Lewis Publishers, Inc., 24.