

염색폐수의 전해처리 방법에 관한 연구

전종남* · 김형수 · 윤용수 · 정일현

*원광보건전문대학 환경공학과
단국대학교 화학공학과

Study on the electrochemical treatment of dye wastewater

*Jong Nam Jeon · Hyung Su Kim · Yong Soo Yoon · Il Hyun Jung

Department of Chemical Engineering, Dankook University

**Department of Environmental Engineering, Wonkwang Health Junior College*

Abstract

This study was performed to measure and evaluate the characteristics of removal efficiency and kinetics in the electrolytic decolorizing process of dye wastewater containing acid dye Red 114 by using Fe anode.

The synthetic wastewater samples of 500, 1000, 2000mg/ℓ concentration were tested and as an attempt to assess the feasibility of the present system for the industrial application, a sample of wastewater collected by J textile factory in Eujungbu city was also treated. It was found that the optimum conditions were pH 7, 8Volt, and removal efficiency in synthetic wastewater containing 1000mg/ℓ of dye and 0.2% of electrolyte (NaCl) was 99.68% after 20minutes of reaction time. In this condition, overall rate constant was 4.77×10^{-5} mmol/cm³hr.

The Decolorizing efficiency and COD removal efficiency of J textile factory wastewater were 99% and 86% respectively at pH 7, 8Volt for 40minutes of reaction time.

I. 서 론

산업의 급격한 발달로 인하여 환경오염물질의 종류가 다양해지고 폐수의 배출량 역시 크게 증가함에 따라 환경오염에 의한 피해가 늘어나면서 환경오염에 대해 국내·외적으로 관심이 고조되고 있을 뿐 아니라 규제를 강화하고 있으며 문화수준의 향상으로 인하여 음용수 사용량이 크게 증가하여 수자원의 부족현상이 일어나고 있으므로 수자원을 보호하고 수자원의 사용량을 줄이기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.

수자원 부족 현상을 막기 위해서는 첫째, 하천으로 유입되어 수자원오염을 유발하는 환경오염물질의 유입양을 줄여 수자원의 오염을 방지함으로써 음용수로 사용 가능한 수자원의 양을 늘리고, 둘째, 하·폐수를 재 사용할 수 있을 정도로 처리할 수 있는 하·폐수 처리방법을 개발하여 재 사용함으로써 수자원 소비량을 줄이는 방안을 마련하여야 할 것이다.¹⁾

염색(섬유가공공정 포함)공장에서 배출되는 염색폐수는 섬유가공 공정이 복잡하며, 사용되는 약품의 종류가 다양하기 때문에 SS, BOD, COD 등이 높을 뿐 아니라 염색 공정에서 염료를 포함한 폐수가 배출되기 때문에 색을 띄고 있으므로 처리가 대단히 어려우며 처리과정을 거쳐 배출하는 염색폐수는 비록 그 농도가 희박하다 할지라도 색소로 인하여 시각적, 심미적으로 강한 인상을 주고 하천에 방류될 경우 확산성이 매우 강하여 일광을 흡수하므로 하천 미생물의 자정활동을 방해하여 하천의 오염도를 가중시킨다.^{2, 3, 4)}

현재 염색폐수의 처리에 있어서 가장 널리 이용되고 있는 방법은 생물학적 처리로서 처리비용이 낮은 것으로 알려져 있으나 폐수중에 미생물의 생장에 억제요소가 되는 독성물질 또는 난분해성 물질이 포함되어 있는 경우 생물학적 처리가 불가능해 지기 때문에 이들 난분해성 물질들을 분해가 가능한 형태로 전환시켜야 하며 색도제거가 잘 되지 않기 때문에 탈색을 위하여 오존이나 염소를 이용한 2차 화학적 산화처리가 필요하다.^{5, 6, 7)}

최근 황성탄 흡착, 오존이나 염소계통의 약품을 이용한 화학적 산화, 그리고 황산철과 과산화수소 혼합물을 이용하는 펜톤산화 처리법에 대하여 많은 연구가 진행되고 있으나 처리비용이 많이 들고 특히 펜톤처리법의 경우 과산화수소가 불안정한 단점외에 슬러지가 많이 생성되는 단점

이 있다.^{18, 19, 20, 21)}

이들 문제점을 해소하기 위한 염색폐수의 색도제거를 위하여 최근 전기분해방법이 관심을 끌고 있으며 과거 몇몇 연구가들에 의해 연구된 바 있으나 그 활용도와 실제 공정 적용여부가 뚜렷이 제시되고 있지 않다.

전기분해법에 의한 폐수의 처리는 양극에서 발생된 산소에 의한 전해산화와 양극에서 용출된 금속이온이 금속 수산화물로 침전됨에 따라 일어나는 전해응집에 의하여 진행된다며 이때 생성된 금속수산화물은 화학적으로 제조된 수산화물보다 활성이 강하고 zeta전위가 낮기 때문에 응집, 흡착, 침강특성이 우수하여 폐수처리에 효과적이다. 또한 음극과 양극에서 발생하는 수소와 산소기체는 부상 분리에 활용할 수 있다. 따라서 전기분해법을 이용한 폐수처리는 다음과 같은 장점들을 갖고있다.

첫째, 상온 상압조건하에서 처리가 용이하여 계절의 영향을 받지 않는다.

둘째, pH조정등 별도의 과정이나 보조 첨가제를 필요로 하지 않는다.

셋째, 화학적 처리에 비해 슬러지 생성량을 감소시킬 수 있으며 슬러지양의 조절이 가능할 뿐 아니라 슬러지의 응집특성이 양호하다.

네째, 생물학적 처리에 비해 처리시설 면적을 줄일수 있다.

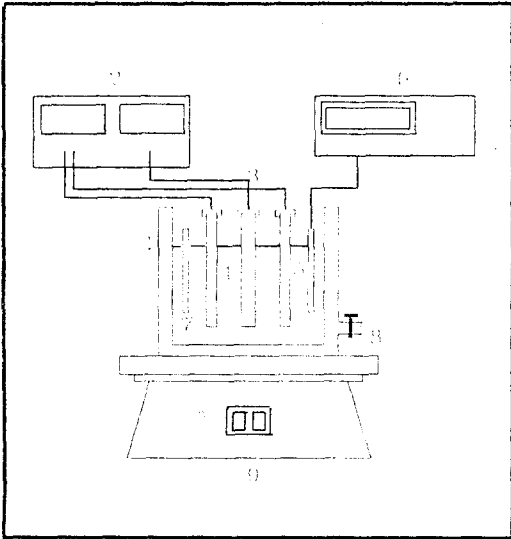
다섯째, 연속조작이 가능하고 제어가 용이하며 처리비용을 절감할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 염료특성에 따른 염료폐수의 처리방안을 마련하기 위하여 활성이 강하고, 손쉽게 구입할 수 있으며 값이 저렴한 Fe 전극을 사용하여 분해가 가장 어려운 것으로 알려진 산성염료 Red 114를 이용하여 합성폐수를 조제하고 pH, 전압, 전해질 농도 등을 변화시켜가면서 전해분해 시킨 후 제거효율을 구함으로써 염색폐수의 전해처리공정의 활용 가능성 검토와 기본 공정의 확립을 위한 기초 자료를 얻고자 하였다.

II. 실험장치 및 실험방법

2.1. 실험장치 및 조건

본 연구에 사용된 전기분해장치는 Fig.1과 같고 양극과 음극은 면적이 100cm²인 철과 스테인레스 판을 사용하였



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

Fig.1. Experimental apparatus for the electrolysis

으며 전극사이의 간격은 1cm가 되도록 설치하였다.

2.2. 실험방법

본 연구에 사용된 합성염료폐수는 염료중 분해가 가장 어려운 것으로 알려진 산성염료 Red 114 1.5, 3.0, 6.0 g 을 증류수에 녹여 염료의 농도가 각각 500, 1,000, 2,000 mg/l 이 되도록 조제하였으며, 합성폐수 2.5 l 에 전기전도도를 부가하기 위하여 NaCl의 농도를 0.05, 0.1, 0.2 % 가 되도록 첨가한 후 전기전도도를 측정하였다.

합성 폐수 2.5 l 를 반응기에 취하고 0.1N-H₂SO₄를 가하여 pH를 3, 4, 5, 6, 7로 조절한 다음 7Volt의 전압을 걸어주면서 30분간 반응을 진행시킨 후 pH를 조절하였다. 여과한 여액중의 염료농도는 UV-vis spectrophotometer

를 이용하여 정량하였으며 이 값으로 부터 처리효율을 구하고 최적 pH를 결정하였다.

가해진 전압이 염료폐수의 처리효율에 미치는 영향을 검토하기 위하여 pH를 조절한 다음 4, 5, 6, 7, 8Volt의 전압을 걸어준 후 30분간 반응을 진행하고 반응시간에 따른 염료의 처리효율에 대하여 검토하기 위하여 합성폐수의 pH를 7로 조절하고 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 분간 각각 반응시킨 후 위와 동일한 방법으로 정량하여 처리효율과 최적 인가전압을 결정하였다.

또한 다양한 오염물을 포함하고 있는 염색공장폐수에 대한 적용 가능성을 검토하기 위하여 COD가 512mg/L, 색도가 3,500 color unit인 의정부에 소재한 J 사의 염색 폐수를 이용하여 동일한 시험을 하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 폐수의 pH가 처리효율에 미치는 영향

염료의 농도가 500mg/L인 합성폐수에 NaCl의 농도가 0.05%가 되도록 NaCl을 가한 후 30분간 반응시켰을 때 처리수중의 염료농도와 제거율은 Fig.2와 같이 나타났다.

Fig.2에 나타난바와 같이 pH가 낮을수록 염료의 제거효율이 낮게 나타난 것은 낮은 pH에서는 수산화이온의 농

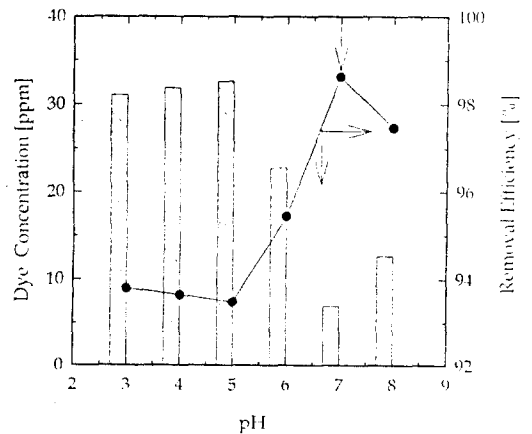


Fig.2. Comparisons of concentration for treated dye wastewater with pH by electrolysis

도가 낮기 때문에 양극산화반응에 의해 생성된 철이온이 수산화철로 침전이 잘 되지 않으므로 전해응집반응이 잘 일어나지 않기 때문이며 pH 8이상에서는 수산화철 착이온 형성에 따라 수산화철 침전의 생성이 감소하기 때문에 전해응집이 잘 일어나지 않으므로 처리효율이 낮아졌다.

3.2. 인가전압이 처리효율에 미치는 영향

최적전압을 결정하기 위하여 외부전압을 5~8V로 단계별로 조절하고 30분간 처리한후 처리수의 염료농도를 Fig. 3과 같이 나타냈었다.

Fig. 3에 나타난 바와같이 낮은 전압에서 제거 효율이 낮은 것은 낮은 전압이 염료를 산화시킬수 있는 충분한 driving force가 되지 못하며 8Volt 이상에서는 전압이 증가할수록 처리효율이 크게 증가하지 않음을 알 수 있다. 또한 8volt 이상의 전압에서는 전압이 증가할수록 처리효율이 크게 증가하지 않았다. 따라서 최적전압은 7volt임을 알수 있고 이후 실험을 7volt에서 수행하였다.

3.3. 염료의 농도가 처리효율에 미치는 영향

폐수의 농도가 처리효율에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 NaCl을 0.2% 외부전압을 7V로 조절한후 염료의 농도에 따라 반응시키면서 반응시간에 대한 처리수의 농

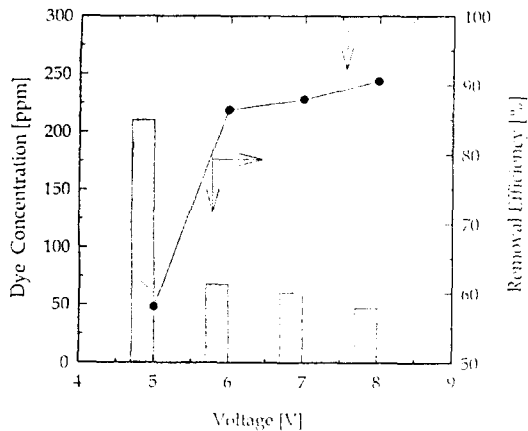


Fig.3. Comparisons of concentration for treated dye wastewater with voltage by electrolysis

도를 측정하고 제거효율을 구한 결과 Fig. 4과 같이 나타났다.

반응초기에는 반응속도가 비교적 느리지만 반응시간이 5~10분 정도 경과후 부터는 대단히 빨라지는 것으로 나타났다. 이러한 경향성은 반응초기에는 양극으로부터 용출된 철이온의 양이 작으므로 철이온의 가수분해에 의해 생성된 수산화철에 의한 응집반응이 충분히 일어나지 않고 양극에서 발생하는 산소에 의한 전해산화반응만 일어나기 때문이다.

제거율은 염료의 농도에 관계없이 20분이 경과후 각 농도에서 거의 제거되었음을 알 수 있다. 이는 시간이 지날수록 용출된 철이온에 의해 생성된 수산화철에 의한 전해응집과 전해산화반응이 동시에 일어나므로 처리속도가 빨라지면서 안정화된 것으로 사료된다. 또한 염료의 농도가 500, 1000ppm일 경우에는 반응시간이 15분, 2000ppm일 때는 반응시간이 20분 경과하였을 때 각각 완전 산화분해되는 것으로 나타났다.

3.4. 전해질의 농도가 처리효율에 미치는 영향

염료의 농도를 일정하게 하고 전해질의 농도를 0.05, 0.1, 0.2%로 단계적으로 변화시키고 7V 전압하에서 전기분해한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

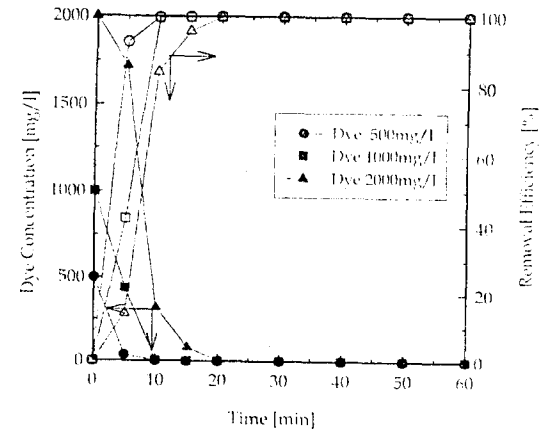


Fig.4. Variations of dye concentration and removal efficiency with time at NaCl 0.2% and 7vlt

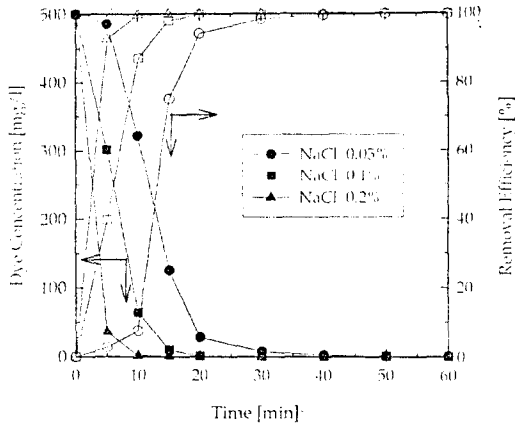


Fig. 5. Variations of dye concentration and removal efficiency with time at dye concentration 500mg/l and 7volt

Fig. 5에 나타난 바와 같이 전해질의 농도가 증가할수록 99%제거율을 나타내는 반응시간이 앞당겨짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 전해질의 농도가 높아짐에 따라 전기 전도도가 커지기 때문에 양극에서의 철의 용출속도는 빨라져 안정화되는 시간이 짧아졌기 때문이다.

3.5. 반응속도상수

각각의 염료에 대해 반응시간의 변화에 따른 농도의 변화를 Semi-logarithmic 표식에 도시한 결과 Fig. 6과 같이 나타났다.

Fig. 6에 나타난바와 같이 전해용집반응이 일어나기 전과 99%이상의 제거율을 나타내는 구간을 제외한 구간에서 직선으로 나타났으므로 이구간에서는 염료의 농도에 관계 없이 거의 같은 기울기를 나타내고 있으므로 전기 분해에 의한 염료의 제거 반응은 총괄 1차 반응으로 볼 수 있으며 최소사승법으로 구한 총괄반응속도는 $4.77 \times 10^{-5} \text{mmol/cm}^2\text{hr}$ 로 나타났다.

IV. 결 론

전기분해에 의한 염색폐수 탈색공정의 처리효율과 속도론 특성에 대한 연구를 위하여 철판을 양극으로 하고 알

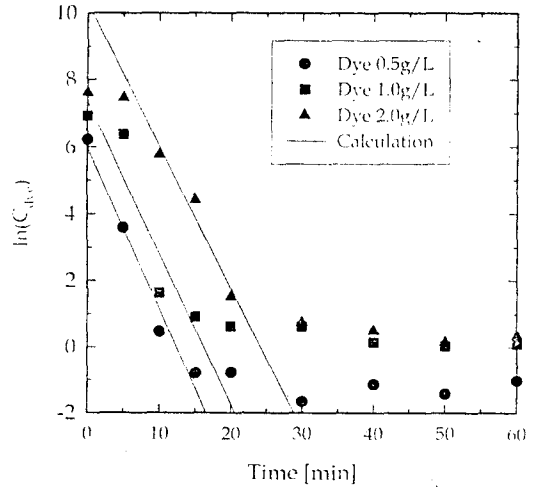


Fig. 6. Relations of $\ln(C_0/C_t)$ vs time at NaCl 0.2% and 7volt

루미늄을 음극으로한 전해탈색 실험한 결과 최적 pH는 7, 최적 전압은 7Volt로 나타났으며 각각의 반응조건에서 30분정도의 반응시간에서 99%이상의 색도가 제거되는 것으로 나타났다.

염료의 탈색에 대한 총괄반응차수는 1차 반응이며 총괄 반응속도는 염료농도가 1000mg/l, 전해질 농도 0.2%, 초기 pH가 7, 전압이 7Volt일 때 $4 \times 10^{-5} \text{mmol/cm}^2\text{hr}$ 로 나타났다.

또한 현장폐수에 대해서도 pH 7, 8Volt에서 반응시간이 40분 경과 하였을 때 색도의 99%, COD 86%가 제거 되었으므로 염색폐수의 경제적이며 효율적으로 처리할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사 :

본 연구는 1996년도 단국대학교 대학연구비(단연구제 32호)에 의하여 연구되었음에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 환경처. : 91' 폐수배출시설 조사 결과보고서, pp138, 1992.
2. 細田豊. : 理論製造 染色化學, 技報堂, pp 1~2, 1968.
3. 최의소 등. : 난분해성 염색폐수의 생물학적 처리공정

- 비교에 관한 연구, 한국수질보전학회지, 8(2), pp109~115, 1992.
4. 임연택 등. : 염색폐수의 혐기, 호기처리 공정개발, 국립환경연구원, pp 1~4, 1995.
 5. 박영규. : J. of KSEE, 16(1), pp 43~50, 1994.
 6. Porter, J. J. and Shinder. : T. N., JWPCF, 48(9), pp 2199, 1997.
 7. 환경부. : 환경년감, 1995.
 8. Gordon mckay. : American Dyestutt Reporter, March, pp.38~67, 1973.
 9. Sheng. H. Lin and Chim. Lin. : Wat. Res. 12, pp 1743~1748, 1993.
 10. Shaul, G. M. et al. : Proc. of the 37th Industrial Waste Conference, Purdue Univ., 1982.
 11. Pitkat, C. A. and Berndt, C. L. : Proc. of the 35th Industrial Waste Conference, Purdue Univ., 1980.
 12. James M. Green and Cynthia Sokol. : Amercan Dyestutt Reporter, April, 1985.
 13. Sheng H. Lin and Wen Y. Lin. : J of Environmental Engineering, 120.(2), pp 437~446, 1994.
 14. W, G, Kuo. : Wat. Res. 26(7), pp 881~880, 1992.
 15. Sheng H. Lin and Chi F. Peng. : Water Res. 28(2) pp 272~282, 1994.
 16. O. Groterud and L. Smoczynski. : Wat. Res. 20(5), pp 667~669, 1986.
 17. M. S. E Abdo and Rasheed S, Al-Ameeri J. : Environ. Sci. Health, A22(1), pp 27~45, 1987.
 18. Matt Kennedy. : pres., Environmental protection Technologies Corp., Atanta, GA pp 6~29, 1991.
 19. 東 義昭, 上田 直隆. : 染色排水の電解法による脱色, pp 24~29, 1994.
 20. Shofeyev, R. V. et al. : UDC 628.337, pp 45~51, Miscow, 1971.
 21. Plecher D. and Walsh F. C. : Industrial Electrochemistry(2nd), Chapman & Hall., London, 1990.