

## 전기분해에 의한 염색폐수의 COD 제거특성

강광남\* · 윤용수  
대경기계기술(주)\* · 단국대학교

### Characteristics of COD Removal in the Electrolytic Treatment of Dyeing-Wastewater

Kwang Nam Kang\* · Yong Soo Yoon  
Daekyung Machinery and Engineering Co. Ltd.\*  
Dept. of Chem. Eng., Dankook University

#### Abstract

The characteristics of color and COD removal for dyeing-wastewater using electrochemical reaction were investigated.

From the result, the removal efficiency of color and COD were increased with increase of temperature, decrease of electrode distance, increase of electrolyte concentration and increase of potential and these were obtained above 99%, above 75% within 30 min, individually.

Cause of higher COD removal efficiency, it is more suitable that dyeing-wastewater is treated by electrolytic treatment prior to biological treatment.

It is concluded that the electrolytic treatment of dyeing-wastewater can be used as the effective and economical method in practical treatment.

## I. 서 론

섬유업종에서 발생하는 폐수는 BOD, COD, SS 등과 색도가 높고, 폐수배출량이 전체 폐수량의 17.8%를 차지하며, COD 총량 기준의 부하량은 28.55%를 차지하고 있으므로 중점관리가 요구되는 업종으로 분류되어 있다.<sup>1)</sup>

현재 염색폐수의 처리에 있어서 가장 널리 이용되고 있는 방법은 생물학적 처리와 탈색을 위한 후산화처리를 병행한 생물-화학적 처리방법이다.

생물-화학적 처리법은 처리비용이 매우 높을 뿐만 아니라 폐수 중에 포함되어 있는 염료 등 일

부 고분자 유기물들이 생물학적 처리공정에서 미생물에 대한 독성을 나타내기 때문에 생물학적 처리공정의 처리효율을 감소시키거나 처리가 불가능하게 하는 경우도 발생되며 탈색을 위한 후산화처리 공정에 이용되는 산화제의 과다 투입으로 인하여 처리수의 수질에 악영향을 미치기도 한다.

이들 문제점을 해소하고 염색폐수의 색도 제거를 위하여 최근 전기분해방법이 관심을 끌고 있고 본 연구자들도 전보<sup>2)</sup>에서 전기분해를 이용한 염색폐수의 탈색에 대한 연구결과 최적 조건하에서 99% 이상의 탈색율을 얻을 수 있다고 보고하였으나 지금까지의 연구결과들은 단순히 탈색에 대한

실험결과만을 발표하였다.<sup>3-6)</sup>

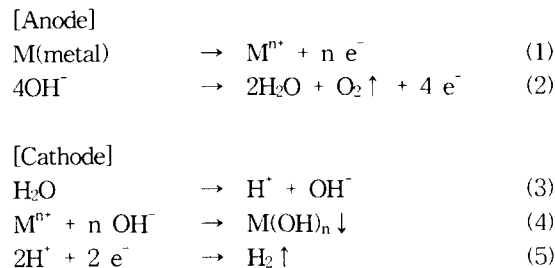
그러나 전기분해를 이용한 염색폐수의 처리에 있어서 전기분해 반응메커니즘 중 한 가지인 전해산화(electrooxidation)에 의하여 BOD 및 COD가 제거될 수 있을뿐 아니라 난분해성물질의 분해에 따른 미생물에 대한 독성감소를 기대할 수 있으므로 전기분해와 생물학적 처리방법을 병행하여 처리하는 복합처리공정에서 생물학적처리에 앞서 전해처리함으로써 생물학적 처리공정의 부하를 줄여 처리효율을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 전기분해와 생물학적처리를 병행한 염색폐수의 처리에 있어서 탈색특성과 더불어 COD 제거특성을 알아봄으로써 생물학적 처리공정의 부하를 줄여 효율적이고 경제적인 처리 시스템구성이 가능케 하고자 하였다.

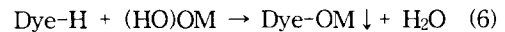
## II. 이 론

전기분해반응의 기본적인 메커니즘은 크게 양극으로부터 용출된 금속이온이 산화물로 침전되면서 일어나는 전해응집(electrocoagulation), 양극과 음극에서 발생하는 작은 기포(산소와 수소)에 의하여 일어나는 전해부상(electrofloatation), 전자의 이동과 양극에서 발생하는 산소에 의하여 일어나는 전해산화(electrooxidation), 표면착화(surface complexation), 화학전환(chemical modification) 그리고 화학침전(chemical precipitation) 등으로 분류되며 전기분해를 이용한 염색폐수의 처리에 있어서 가장 핵심적인 메커니즘은 전해응집과 전해산화반응인 것으로 알려져 있다.

활성전극을 양극으로 사용한 경우 전기분해의 반응메커니즘은 다음과 같다.



전해응집반응은 식(1)과 같이 양극에서 산화되어 용출된 금속이온이 식(3)에 의해 생성된 수산화 이온과 반응하여 식(4)와 같이 금속수산화물로 침전되며, 이때 생성된 금속수산화물은 화학침전에 의하여 생성된 금속수산화물에 비하여 활성이 강하고 제타전위(zeta potential)가 낮기 때문에 응집, 흡착, 침강특성이 양호하고, 폐수 중에 포함되어 있는 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있으며 염료가 제거되는 반응은 다음과 같다.



전해산화반응은 식(2)에 의하여 양극에서 발생된 산소가 유기물을 산화분해 시킴에 따라 일어나며 발생된 산소는 COD를 감소시키게 된다.

## III. 실험

### 1. 시료의 준비

본 연구에서 사용한 조제 염료폐수는 실제 현장에서 사용하는 염료중 분해가 가장 어려운 것으로 알려진 산성염료 Red 114를 선택하였고, 전기화학적 처리를 위한 시료는 염료를 각각 1.5, 3, 6g을 단계별로 취한 후 수욕중에서 요구하는 온도로 유지한 증류수에 녹여 염료의 농도가 각각 500, 1000, 2000ppm이 되도록 조제하여 사용하였으며 전기전도도를 부여하기 위하여 전해질로서 NaCl의 농도가 각각 0.05, 0.1, 0.2%가 되도록 첨가하였다.

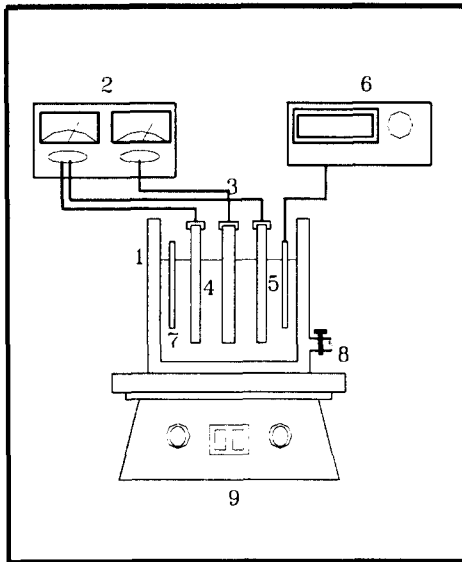
### 2. 실험장치

실험에 이용한 장치의 전체적인 개략도는 Fig. 1. 과 같고 반응기는 3ℓ 크기의 아크릴 재질의 전극 반응기를 제작하여 사용하였으며 전극 사이의 간격은 1~3 cm가 되도록 조절할 수 있도록 하였다.

전원 공급은 자체 제작한 DC Power Supply를 사용하였으며 사용 초기에는 tester를 이용하여 전압을 조절하였다.

전극은 양극으로 Fe, 음극으로 Al을 사용하였으며 면적은 각각 100cm<sup>2</sup>가 되도록 하였다.

반응기 하부에는 혼합을 위해 magnetic stirrer를 설치하였으며 온도와 pH측정을 위하여 반응기 내



- |                    |                      |
|--------------------|----------------------|
| 1 : Reactor        | 2 : Power Supply     |
| 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.

부에 thermocouple과 pH-electrode를 설치하였다.

### 3. 실험 및 분석방법

#### 3.1 실험 조건

합성폐수의 초기 pH는 0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가하여 전보의 연구결과에서 얻어진 최적 pH 조건인 pH 7로 조정하여 실험을 하였다.

전압이 염료폐수의 처리에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전압을 5~9 volt까지 변화시키면서 10분간 반응시켰다.

반응온도가 색도 및 COD 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 합성폐수의 초기 온도를 25~65℃ 사이에서 10℃ 간격으로 변화시키면서 실험 하였다.

전극 사이의 간격이 전해처리에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전극 사이의 간격을 1, 2, 3cm로 변화시켰다.

전해질로 이용된 NaCl의 농도가 처리효율에 미

치는 영향을 알아보기 위하여 NaCl 농도를 각각 0.05, 0.1, 0.2 wt%가 되도록 첨가하였다.

마지막으로 염료농도에 따른 색도 및 COD의 제거율 변화를 검토하기 위하여 염료농도를 각각 500, 1000, 2000 mg/L이 되도록 첨가하였다.

#### 3.2 실험 방법

염료의 농도가 500, 1000, 2000 mg/L이 되도록 조제한 합성 염료폐수는 온도를 조절한 다음 전해 반응기에 가하고, 전해질의 양에 따른 전해반응효과를 측정하기 위하여 전해질의 농도를 0.05, 0.1, 0.2 wt%가 되도록 NaCl을 용해시켰다.

초기 pH는 0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가하여 pH 7로 조절 하였다. 정확한 pH의 측정을 위하여 pH meter (Orion, 520A USA)을 사용하였다. pH측정시 반응기내 용액의 pH가 균일하도록 충분한 시간동안 혼합하였다.

반응전 폐수의 전기전도도를 Conductivity meter (Orion, model 124, USA)로 측정하고 불안정한 전원공급을 방지하기 위해 Multi-Tester (Hung Chang, HC-3500T, Korea)를 이용하여 오차를 보정 하였다.

전극과 전극사이의 간격은 실험결과 최적조건인 1, 2, 3 cm로 고정하고 양극과 음극에 전원을 연결한 후 일정한 교반속도를 유지하며 전기분해 반응을 시작하였다.

반응시간은 각각 최저 5분에서 최고 60분까지 8 단계로 나누어 실시하였고, 반응이 끝난 후 5분 동안 침전시켜 각각의 시료를 채취하였다. Whatman 여과지(No. 42)를 사용하여 채취한 시료를 여과시켜 여액을 분취하고, 색도를 측정하기 위해 UV-vis spectrophotometer (HP 8452, USA)를 이용하여 각각의 시료를 30개 파장에서 측정하여 잔류 염료농도를 구한 후 탈색율을 구하였으며, 수질오염공정시험방법에 따라 COD<sub>Mn</sub>을 측정한 다음 COD 제거율을 계산하였다.

염료폐수의 잔류염료 농도는 UV-vis spectrophotometer (HP USA)를 사용하여 전 파장 영역에서 흡광도를 측정한 후 1~5 mg/L의 농도범위에서 검량선을 작성하고, 반응물의 흡광도는 1~5 mg/L의 농도범위에서 분석하기 위해 시료를 희석

하여 측정하였다.

COD는 수질오염 공정시험방법에 의하여  $COD_{Mn}$ 을 측정하였다.<sup>7)</sup>

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 최적전압의 결정

염료폐수의 처리에 대한 최적 전압을 결정하기 위하여 외부전압을 각각 5~9V 범위에서 1V 간격으로 조절하고 10분간 처리한 후 처리수의 잔류 염료농도를 측정하고 제거율을 구한 결과는 Fig. 2와 같이 나타났다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 가해진 전압이 증가할수록 처리효율은 크게 증가하였으며 8V 이상의 전압에서는 완만하게 증가하였다. 낮은 전압에서 염료를 산화시킬 수 있는 충분한 driving force가 공급되지 못하여 일정 전압 이상에서는 전류밀도가 가해진 전압에 직선적으로 거의 일정하기

때문에 경제적으로 비효율적이다. 따라서, 본 실험에서 최적조건을 8V로 하여 실험하였다.

### 2. 반응온도의 영향

온도에 따른 처리효율의 변화를 알아보기 위하여 염료의 농도를 2000 mg/l로 조제한 후 전해질

농도 0.05 wt%, 초기 pH 7, 전압 8 volt로 고정시키고 각각의 온도에서 20분간 반응시켰을 때 잔류 염료농도는 Fig. 3과 같이 나타났다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 온도가 증가할수록 처리효율이 높아지는 경향을 보이고 있으며 이러한 현상은 온도가 증가할수록 활성화에너지가 증가하여 반응속도 상수를 증가시킨 것으로 사료된다. 그러나 35~45°C 이상에서의 처리효율은 크게 변하지 않는 것으로 나타났으므로 염색폐수의 처리시 별도의 온도조절은 필요치 않은 것으로 사료된다.

### 3. 전극간격에 따른 처리효율 변화

전극간격에 따른 처리효율의 변화를 알아보기 위하여 염료의 농도와 전해질 농도를 변화시켜 가면서 전극간격을 1, 2, 3 cm로 변화시켜 실험하였다. 이때 반응온도는 25°C, 전압은 8V, 초기 pH는 7로 조절하여 실험한 결과 색도 제거율은 Fig. 4와 같이 나타났다.

Fig. 4와 같이 전극간격은 1cm일 경우 가장 좋은 제거율을 보이고 있으며 이러한 현상은 전기전도도는 전극간격에 반비례하며 반응생성물들이 bulk 용액 중에 존재하기 때문에 전기전도도가 낮아져 전기분해반응에 대한 driving force가 작아지기 때문인 것으로 사료된다.

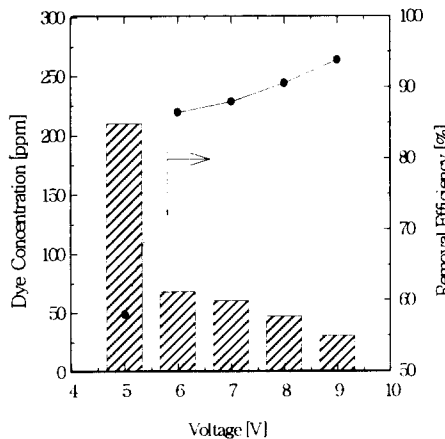


Fig. 2. Comparisons of concentration for treated dye wastewater with voltage by electrolysis.

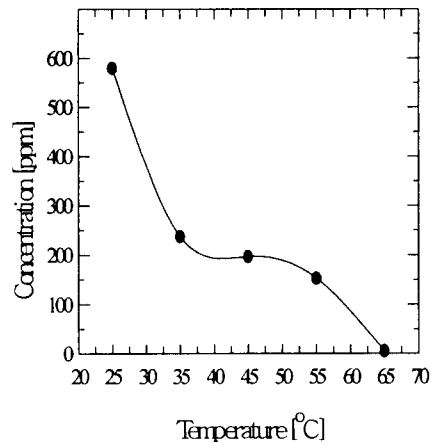


Fig. 3. Comparisons of concentration for treated dye wastewater with temperature by electrolysis.

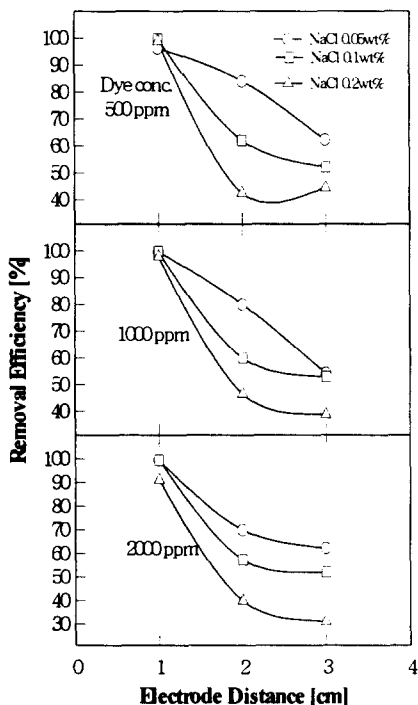


Fig. 4. Comparisons of concentration for treated dye wastewater with electrode distance by electrolysis.

4. 전해질의 농도에 따른 처리효율 변화

염료의 전기분해에서 전해질의 농도가 제거율에 미치는 영향을 검토하기 위하여 염료의 농도가 각각 500, 1000, 2000 mg/L인 합성폐수에 전기전도도 부여를 위해 전해질로 가해지는 NaCl의 농도를 각각 0.05, 0.1, 0.2 wt%가 되도록 단계적으로 변화시키고 8 V 전압하에서 60분 동안 전기분해시키고, 처리수의 잔류 염료농도, COD 및 제거율을 구한 결과는 Fig. 5-(a), (b), (c)와 같이 나타났다. Fig. 5-(a)에 나타난 바와 염료농도가 500 mg/L일 때 전해질의 농도가 0.05 wt%일 때 30분까지 염료농도와 COD 감소가 뚜렷함을 보이고 있으나, 30분 이후부터는 염료제거율이 95%이상, COD제거율 80% 진행되어 더이상 반응하지 않는 것으로 나타났다.

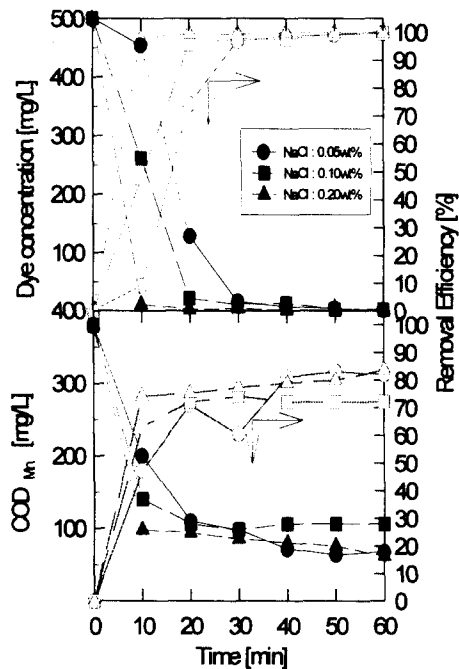


Fig. 5-(a)

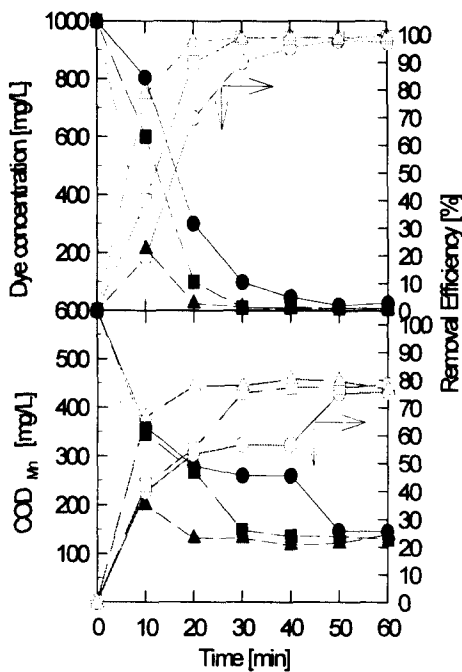


Fig. 5-(b)

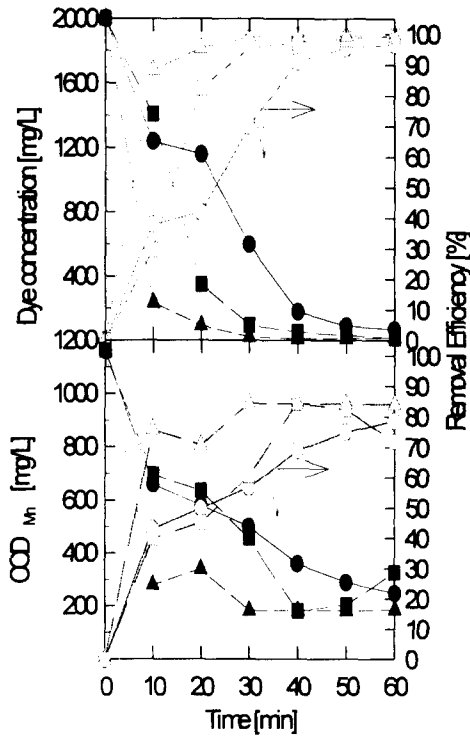


Fig 5(c)

Fig. 5. Variations and removal efficiency of dye stuff and COD with time and electrolyte concentration at 8V

전해질의 농도가 0.1 wt%, 0.2 wt%일 때 염료의 농도와 COD는 각각 20분과 10분이 경과한 후 안정화되어 전해질의 농도가 0.05 wt%일 때 보다 더욱 짧은 시간에 안정화됨을 알 수 있었으며, 염료농도가 1000, 2000 mg/L인 경우에도 Fig.5-(b), (c)에 나타난 것처럼 안정화 시간이 약간 증가할 뿐 경향성은 같은 것으로 나타났다.

### 5. 염료의 농도에 따른 처리효율 변화

각각의 염료농도에 대하여 반응시간에 따른 잔류염료 농도와 COD를 측정하고 이로부터 구한 탈색율과 COD 제거율을 계산한 결과 Fig. 6.과 같다.

Fig. 6-(a)와 같이 NaCl농도 0.05 wt%일 때 염료농도가 낮을수록 반응초기에는 반응속도가 비교적 느리게 나타났으며 반응시간이 10분 정도 경과

한 후부터는 빨라지는 것으로 나타났다. 이와 같이 반응초기에 탈색율이 낮고, 시간이 경과함에 따라 탈색율이 높아지는 이유는 전기분해에 의한 탈색반응이 여러 가지 메커니즘으로 설정되어 있으나 주된 메커니즘은 양극에서 생성된 산소에 의한 전해산화반응과 양극에서 용출된 금속이온의 수산화물 침전의 생성에 의한 전해응집반응이므로 반응 초기에는 양극에서 용출된 금속이온의 부족에 의한 전해산화반응에 의하여 탈색이 주로 일어나고, 반응시간이 경과됨에 따라 양극에서 용출된 금속이온에 의한 금속수산화물 침전이 생성되고 이로 인하여 전해산화와 전해응집이 동시에 일어나기 때문에 탈색율이 높아진다고 볼 수 있다.

그러나 COD의 경우 반응시간이 증가함에 따라 COD가 일정하게 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같이 COD가 일정한 속도로 감소하는 것은 COD 감소가 전해응집 등의 메커니즘에는 거의 의존하지 않고 주로 전해산화에 의존하기 때문이라고 볼 수 있다.

또한 일정반응시간이 흐르면 COD의 변화가 없거나 오히려 COD가 증가하는 경우도 발생한다. 이와 같이 COD가 변하지 않거나 COD가 증가하는 것은 전해반응이 진행됨에 따라 다음 식과 같이

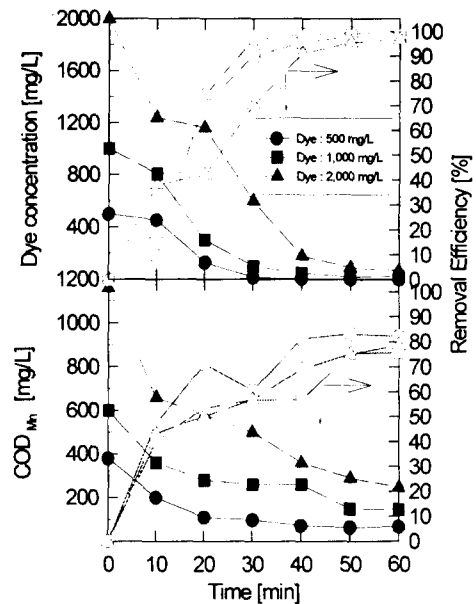


Fig. 6(a)

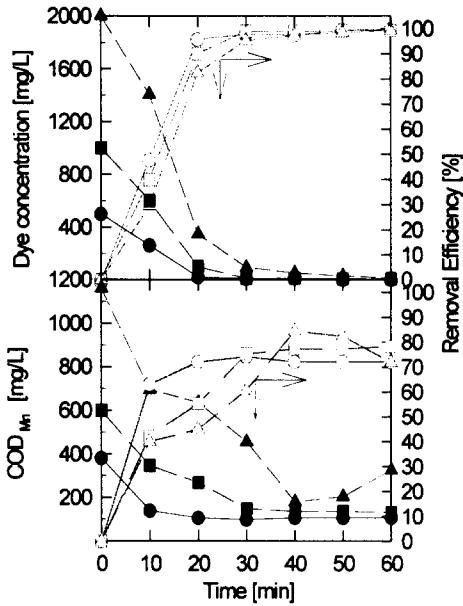


Fig. 6-(b)

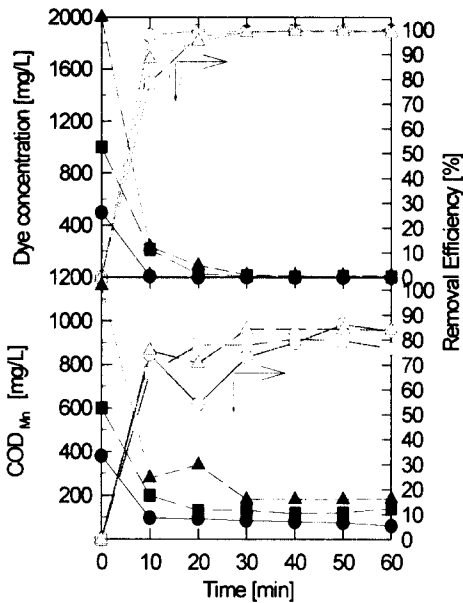


Fig. 6-(c)

Fig. 6. Variations and Removal efficiency of dye-stuff and COD with time and initial dye concentration at 8V

Dye → Intermediates → Final product

염료가 산화과정에서 중간체를 거쳐 최종 산화 생성물로 전환되기 때문에 COD 원인이 되지 않는 고분자 유기오염물질들이 전해산화반응에 의하여 저분자 유기물(intermediates)로 산화 분해되어 COD 원인물질로 전환하기 때문인 것으로 판단되며, 이에 대한 검증은 TOC 분석을 통하여 확인 될 수 있을 것으로 판단된다.

NaCl의 농도가 각각 0.1, 0.2 wt%일 때에도 같은 경향성을 나타냈으며, 60분의 반응 시간대에서 80% 정도의 COD 제거율은 NaCl의 농도가 각각 0.1, 0.2 wt%일 때에도 유사한 경향성을 나타내었다.

이와 같이 전기분해에 의한 염색폐수의 처리에 있어서 COD 제거특성은 전해조에서의 체류시간과 같은 설계인자의 결정에 대단히 중요한 인자가 될 수 있다.

또한 각각의 반응 조건하에서 30분 동안 반응시켰을 때 COD 제거율이 75% 이상으로 나타났으므로 전기분해와 생물학적 처리법을 병행한 염색폐수의 처리시에는 생물학적 처리에 앞서 전기분해처리 공정을 거치는 것이 경제적이며 효과적이라고 판단 할 수 있다.

## V. 결론

염색폐수의 전해반응에 의한 탈색 및 COD 제거특성에 대한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 전압과 전해질 농도는 높을수록 탈색율과 COD 제거율이 높게 나타났으며 최적전압은 8 volt이다.
2. 온도가 증가함에 따라 탈색율 및 COD제거율은 다소 증가하지만 큰 영향을 미치지 않으므로 온도조절이 필요치 않다.
3. 초기의 염료농도가 높을수록 처리시간은 길어졌으며 전압과 전해질이 높을수록 처리시간이 단축됨을 알 수 있었다.
4. 전해처리 시 COD 제거율이 75% 이상으로 나타났으므로 염색폐수의 처리공정 설계시 전기분해를 거친 후 생물학적 처리공정을

이용하는 것이 경제적이고 효율이 높을 것으로 판단된다.

따라서 본 연구 결과로부터 전기분해에 의한 염색폐수처리방법은 효율이 높고 경제적인 방법으로 상업적 응용이 가능할 것으로 기대된다.

### 감사의 글

이 연구는 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

2. 전범주, 윤용수: 염색폐수의 전해처리 특성, 대한위생학회지, 11, 3, 37, 1996.
3. 한국화학시험연구원: 염색폐수처리 기술세미나, 1995.
4. 임재호: 염색폐수의 주요 오염원, 1995.
5. 細田豊: 理論製造 染色化學, 技報堂, 1, 1968.
6. Gordon Mckay: American Dye-stuff Report, March, 38, 1973.
7. 환경부: 수질오염공정시험방법, 1995.

## 참 고 문 헌

1. 환경처: '91' 폐수배출시설 조사 결과 보고서, 138, 1992.