한국환경과학회지 제8권(제4호), 539~545, 1999
J. of the Korean Environmental Sciences Society

전기분해에 의한 염색폐수 처리공정에 관한 연구

김 성 국 · 박 상 원 · 홍 대 일*
계명대학교 환경학부 · *계명대학교 자연과학대학 화학과
(*1999*년 *6*월 *18*일 접수)

A study on dye wastewater treatment using the electrolysis

Sung-Kuk Kim, Sang-Won Park, and Dae-Il Hong*
Faculty of Environmental Studies, Keimyung university, Taegu, Korea
**Department of Chemistry, Keimyung university, Taegu, Korea*
(Manuscript received 18 June, 1999)

Dye wastewater was treated by using an electrochemical oxidation process. Various combinations of electrodes such as carbon, Al and Fe were investigated. In this study, electrode material, electrolyte concentration, electrode distance, current density, and pH value were found to have significant effect on both pollutant removal efficiency and current efficiency in electrochemical oxidation process. After electrolysis for 40min with carbon/Al, it was observed that COD, T-N, NH_4^+-N and color of treated wastewater were reduced from 580mg/ℓ to 145mg/ℓ, 67.2mg/ℓ to 26.8mg/ℓ, 46.8mg/ℓ to 1.4mg/ℓ, and 4200 Pt-Co units to 336 Pt-Co units, respectively.

The optimal conditions of the electrooxidation process to treat the wastewater for this study were found to be such as : current density ; 16.67mA/cm^2, electrode distance ; 2.5cm, pH value ; 5.0 and carbon/Al electrode.

Key words : electrolysis, electrooxidation, electrocoagulation

1. 서 론

염색가공공장에서 배출되는 염색폐수는 가공 공정이 복잡하며, 사용되는 약품의 종류가 다양하기 때문에 COD, BOD, SS 등이 높을 뿐만 아니라 염색공정에서 염료를 포함한 폐수가 배출되어 다양한 색소를 가지고 있어 이들 모두 처리하기가 대단히 어려운 중요한 점오염원으로 대두되고 있다. 특히 색소를 다량으로 포함한 폐수이기 때문에 그 농도가 낮다 할지라도 색소로 인하여 시각적, 심미적으로 강한 인상을 주며 하천에 방류될 경우 확산성이 매우 강하며 일광을 흡수하고 하천 미생물의 자정활동을 방해하여 하천의 오염도를 가중시켜 하천, 강 및 해양 생태계에 막대한 피해를 유발하게 된다.[1] 기존의 일반적인 처리공정으로는 응집 전처리 공정을 거친 후 활성슬러지 후처리 공정으로 처리되는 화학/생물학적 처리를 병행하고 있다. 그러나 이와 같은 처리공정은 수질변동에 따른 적절한 약품주입이 어렵고, 슬러지 발생량이 많을 뿐만 아니라 처리 공정이 복잡하고 처리비용이 많이 소요된다. 전기분해를 이용한 폐수처리는 전극사이로 폐수를 흐르게 하고 전극에 전기적 에너지를 가하여 전극사이에서 일어나는 전기 화학적 반응을 이용하여 폐수를 처리하는 방법이다. 이 때 전기분해가 일어나는 동안에 산화, 환원, 석출, 응집, 부상의 복합적인 반응효과가 일어나며 양극에서는 발생기산소, 음극에서는 수소가 발생하여 미세한 기포를 이루어 표면에 부상하게된다.[2] 전기 분해에 의한 폐수처리에 관한 연구는 유럽과 일본 등에서 활발히 진행되고 있으며, 최근 전기 화학적 산화공정은 처리공정이 간단하고 처리효율이 높기 때문에 염료, Cyanide, EDTA, 계면활성제 등이 포함된 난분해성 폐수를 처리하는데 많이 적용되고 있다.[3]

Kasihara Taro[4]는 염색폐수에 식염수를 첨가하여 전기 분해함으로서 처리효과를 고찰하였고, Matis[5]와 Breuckner[6]는 일반 산업폐수와 생활 하수의 처리에 전기 분해법을 이용한 처리를 연구하였다. 전기분해에서 가장 중요한 문제는 전극의 선택과 반응기 설계이며, 전극으로 이용될 수 있는 재질은 Al, Cu, Fe 등의 가용성 금속과 PbO_2, Carbon 등의 불가용성 전극이 있으며 특정물질을 제거하고자 할 때에는 특수한 재질이 이용될 수 있다.

본 논문에서는 일반적으로 구입하기 쉽고 가격이 저렴한 Al, Fe, Carbon을 사용하였으며 그리고 연속 처리시 처리효율을 높이기 위해서 개별적인 전기분해가 이루어지도록 셀 형태의 여러 개의 칸막이를 만들어 연속처리가 가능하도록 설계하였다.

본 논문에서는 현장 염색폐수를 전기분해 처리할 목적으로 회분식 실험을 통해 전극재질에 따른 전류효율, 전류밀도, 전극간격, pH와 반응시간을 인자로 COD 제거와 색도 제거에 미치는 영향을 고찰하고 최적 조건을 설

정하여 연속처리 실험을 통해 전기분해를 이용한 폐수처리법의 적용성을 연구하고자 한다.

2. 이론적 고찰

전기분해에 의해서 오염물질이 제거되는 확실한 이론적 근거는 확립되어 있지 않지만 주로 다음의 반응에 의해서 일어난다고 보고 있다. 즉 전기적 응집(Electrocoagulation), 전기적 부상(Electroflotation), 전기적 산화(Electrooxidation), 표면착화(Surface complexation), 정전기적 인력(Electrostatic attraction), 화학 전환(Chemical modification), 화학 침전(Chemical precipitation)등이 있다.

폐수처리에 적용되는 전기분해법에서 전기적 응집반응(Electrocoagulation)과 전기적 산화반응(Electrooxidation)이 폐수처리 이론 중 가장 핵심적인 반응으로 일어난다. 특히 전기적응집반응은 용해된 금속이 가수분해하여 현탁용존 및 콜로이드성 물질로 수산화물을 형성하게 되며 Zeta전위가 낮기 때문에 응집, 현탁, 침강특성이 우수하여 폐수처리에 효과적이다.[1)]

일반적으로 유기오염물질은 직접적인 양극산화반응과 간접적인 산화반응에 의해 전기 화학적으로 산화분해 된다. 이들 두 공정은 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다. 직접적인 양극 산화반응 공정으로는 오염물질이 양극표면에 흡착되어 양극전자 이동반응에 의해서 산화된다. 그리고 간접적인 산화반응 공정은 발생기산소(O_2), 하이포화염소산(HOCl), 산화된 금속이온과 같은 강력한 산화제가 전기분해가 일어나는 동안에 전기 화학적인 반응에 의해서 생성된다. 오염물질은 전기 화학적인 반응에서 생성된 강력한 산화제의 산화반응에 의해서 bulk용액 속에서 분해된다. 염소이온이 포함된 폐수는 양극 산화반응에 의해서 HOCl을 생성시켜 간접적인 산화반응효과를 증가시킨다. 전기 화학적인 산화 공정에서 전해질 NaCl의 효과는 수용액상의 전기전도도를 증가시켜 전류효을 높이는 역할뿐만 아니라 NaOCl 와 HOCl을 생성시켜 유기오염물질을 산화시키는 간접적인 산화반응을 한다.[3)]

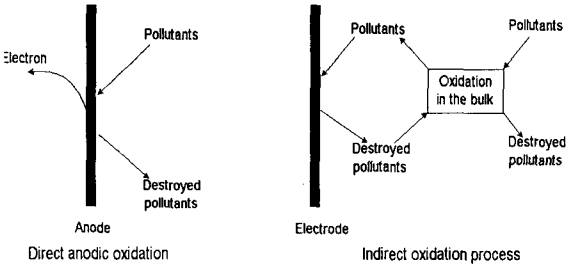

Fig. 1. The scheme of pollutant removal pathway in electrochemical oxidation process.

특히 O_2의 경우 Cl^- 과 반응하여 OCl^-를 생성시키고 H^+와 OCl^-가 반응하여 HOCl을 생성한다. HOCl은 $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$보다 더 강력한 산화력을 가진다. 양극에서 생성된 O_2가 유기물과 반응하여 산화되고 또한 음극과 양극에서 발생되는 수소와 산소기체에 의해 Gas Bubble이 형성되고 산화되거나 응집된 물질은 침전하거나, 생성된 기포들에 부착되어 부상되기도 한다.

금속수산화물 생성 메카니즘은 다양하게 연구되어 왔으며 Al전극을 사용했을 때 반응메카니즘은 다음과 같다.[7,8)]

[Anode]

$$Al(metal) \longrightarrow Al^{2+} + 2e^- \quad (1)$$

$$Al(metal) \longrightarrow Al^{3+} + 3e^- \quad (2)$$

$$Al^{2+} \longrightarrow Al^{3+} + e^- \quad (3)$$

$$4OH^- \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^- \quad (4)$$

[Cathode]

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^- \quad (5)$$

$$Al^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Al(OH)_2\downarrow \quad (6)$$

$$Al(OH)_2 + OH^- \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow \quad (7)$$

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \quad (8)$$

양극에서 생성된 Al^{3+}은 알칼리도와 결합하여 다음과 같은 반응단계에 의해 수산화물로 침전된다.

$$Al(OH)_2 + OH \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow \quad (9)$$

수산화알루미늄의 용해도적(K_{sp} : Solubility Product)은 $10^{-36.3}$이며, pH 5영역에서 침전생성물로 $Al(OH)_3$의 금속수산화착물 형성이 잘 되는 영역이다.[9)]

$$Al(metal) \longrightarrow Al^{2+} + 2e^- \quad (10)$$

$$Al(metal) + H_2O \longrightarrow AlOH^+ + H^+ + 2e^- \quad (11)$$

표면착화 현상은 아직 화학적으로 완전히 이해되어있지 않으며 각각의 경우에 대해서 여러 가지 견해가 다르지만 일반적으로 다음과 같은 형태로 반응이 일어난다.

$$Dye-H + (HO)OAl \longrightarrow Dye-OAl + H_2O \quad (12)$$

Hydrous aluminum oxide는 표면의 여러 가지 화합물과 결합하여 표면에 양 전하와 음 전하를 동시에 띠게 되며 따라서 반대전하의 인력에 의해서 폐수중의 몇 가지 용해성 성분들이 제거되게 된다. 침전반응은 폐수 중에 존재하는 반대전하를 가진 오염물질이 서로 반응하여 불용성의 물질로 형성되어 침전하는 것이 대체적인 이론이며 중금속 처리에 있어서도 가끔 유용하게 이용될 수 있으나 염료의 제거에는 한정된 의미만을 부여할 뿐이다.

식(4) 와 같이 폐수중의 유기물은 양극에서 발생된 산소에 의해 산화반응이 일어나며, 특히 염료를 포함하는 경우는 산소에 의해 발색단의 결합이 끊어져 탈색이 된다. 또한 식(8)에 의해 화학적 전환은 수소가스가 부상할 때 염료중의 많이 존재하는 C=C와 N=N결합이 촉매적 수소화(Catalytic Hydrogenation)나 환원에 의해 위의 반응이 일어나는 것으로 보고 있다.

3. 실험장치 및 방법

3.1. 시약 및 재료

본 실험에서 사용된 시약은 NaOH, HCl, NaCl (Aldrich Chemical Co.)의 특급시약을 사용하였으며, 전기분해에 이용된 [탄소(C), 알루미늄(Al),철(Fe)(국산)]전극은 널리 상업용으로 시판되는 불용성/가용성 금속물질을 사용하였다.

실험에 사용된 폐수는 지역의 모 공단의 종합폐수처리장 집수조에서 균등화가 된 폐수를 사용하였다.

3.2. 실험장치

실험에 이용한 장치의 전체적인 개략도는 Fig. 2와 같다. 반응기는 7mm두께의 아크릴 수지판을 사용하여 길이45㎝, 폭17㎝, 높이 17㎝로 전극 반응기를 제작하여 사용하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 반응기는 시료 주입부와 셀 형태의 4개의 전극 반응기와 별도의 침전조로 설계제작 하였다. 그리고 셀 형태의 전극 반응기는 길이 9cm, 폭 17cm, 높이 17cm로 전극판이 2개가 들어갈 수 있도록 하였으며 전극판 사이의 간격 조절이 가능하며 1개 전극 반응기 내의 체적이 시료 1.8ℓ가 되도록 설계·제작하였다. 전극판의 규격으로는 탄소전극(17㎝×17㎝×0.7㎝), 알루미늄전극(17㎝×17㎝×0.5㎝)과 철전극(17㎝×17㎝×0.7㎝)크기로 제작하였다. 전극판의 유효접촉면적은 225 cm^2되도록 하였으며 전극간격은 1.5cm에서 4.5cm로 간격조절이 가능하며 전극판을 고정할 수 있도록 하였다.

전극판을 통해 흐르는 전류 및 전압공급은 전류용량 0~30A, 전압용량 0~30V까지 전환할 수 있고 일정한 전위를 유지할 수 있는 Power Supply를 사용하였다. 실험에서는 0~25A, 0~15V 의 범위로 조절하였다.

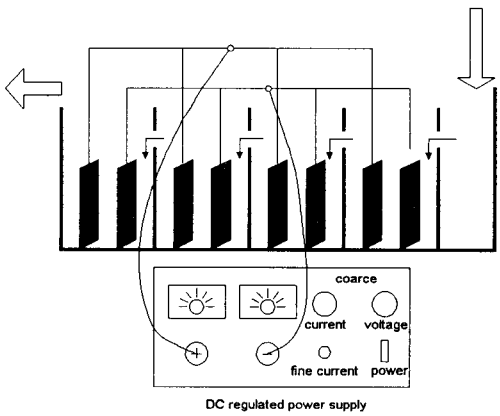

Fig. 2. Experimental apparatus for the electrolysis.

3.3. 실험방법 및 분석

실험에 사용된 시료는 염색폐수를 사용하여 전기분해에 의한 COD, T-N, NH_4^+-N과 색도 제거를 위해서 회분식 실험을 하였으며 회분식 실험의 최적 조건을 설정하여 연속식 실험을 하였다. 회분식 실험은 다음과 같다. 4개의 전극 반응기 셀에 7.2L의 염색폐수를 주입하고 0~25A, 0~10V 의 범위로 전원을 변환시키면서 실험을 행하였다. 전기분해 반응의 전극으로는 탄소(carbon)전극, 알루미늄(Al)전극과 철(Fe)전극을 사용하였다. 반응기 셀 에 설치되는 전극은 양극과 음극 모두 탄소전극을 사용하는 경우와 양극에는 탄소전극을 사용하고 음극에는 알루미늄전극 또는 철 전극을 이용해서 전기분해를 행하였다. 각 반응기 셀 에는 전극판을 양극과 음극에 각각 1개씩 설치하였으며, 주입되는 폐수의 pH는 0.1N NaOH와 0.1N HCl을 사용하여 pH를 조정하였다. 전기분해의 반응시간은 20분에서 10분 간격으로 70분까지 반응을 시켰다.

연속식 실험은 pH를 조절한 후 체류시간을 20분에서 70분으로 변화시키면서 시료 주입부에 폐수를 연속적으로 주입하면서 4개의 반응기 셀에 통과시키면서 전기분해 반응을 시켰다.

전기분해 전·후의 COD, T-N, NH_4^+-N의 분석은 공정시험법에 따라 분석하였으며, 색도 분석은 유리섬유여과지로 여과하여 탁도 성분을 제거한 후 UV-Spectrophotometer를 이용한 Visual Comparison Method(Platinum-Cobalt)로 분석하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1. 폐수의 특성

염색폐수는 여러 염색공장에서 배출되는 폐수를 대형 집수조에서 균등화된 폐수로 성상이 매우 복잡하며 pH와 색도가 특히 높은 폐수이다. 염색폐수에 대한 폐수의 물리 화학적인 특성을 다음 Table 1에 나타내었다.

Table 1. characteristics of the dye wastewater

Item / Wastewater	COD (mg/ℓ)	T-N (mg/ℓ)	NH_4^+-N (mg/ℓ)	Color (Pt-Co units)	Conductivity (μS)	SS (mg/ℓ)	pH
Dye Wastewater	580	67.2	46.8	4,200~3,700	5,800	269	12.50

4.2. 회분식 실험에 의한 전기산화

4.2.1. 전극재질에 따른 전류효율

폐수중의 유기물을 전기 화학적 산화처리방법으로 처리하는데 있어서 전류 이용효율의 계산은 대단히 중요하며 처리방법의 선택기준과 처리경비의 대부분의 비중을 차지하므로 유기물 단위 질량당 소비되는 전력량은 폐수처리 전체 운전비용의 산정에 가장 중요한 인자가 된다. 전류효율은 유기오염물질에 대한 전기 화학적인 산화공정의 효율성을 계산하는데 이용된다. 전류효율은 유기오염물질의 전기 화학적인 산화반응이 일어나는 동안에 결정되며 COD법으로 전류효율을 구할 수 있다. 즉 전기분해 반응 전의 COD와 일정시간 반응 후의 COD로부터 식(13)과 같이 나타낼 수 있다.[9]

$$CE(\text{Current Efficiency})(\%) = \frac{[COD_i - COD_f] \times V}{\frac{I \times t}{F \times 2} \times M} \times 100\% \quad (13)$$

여기서 COD_i와 COD_f 는 전기 분해 전·후의 COD농도(mg/ℓ), V는 용액의 부피(ℓ), I는 전기분해동안에 적용된 전류량(A), t는 전기분해시간(sec), F는 패러데이

상수 (96,500 coulomb/mole), M은 산소(O)의 분자량 (mg/ℓ)으로 나타낸다.

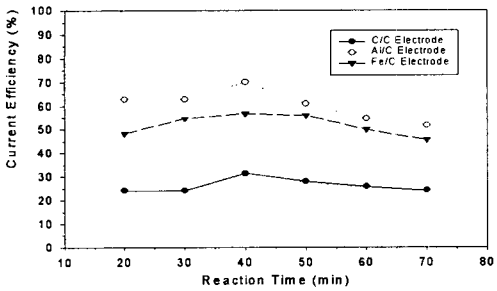

Fig. 3. Current efficiencies of electrode materials during electrolysis

전극재질은 전류효율에 영향을 주는 중요한 인자로서 전류효율은 유기오염물질 제거를 위한 전기화학적 산화 공정의 효율성을 결정한다. Fig. 3은 전극재질이 서로 다른 탄소(carbon), 알루미늄(Al), 철(Fe)전극을 이용해서 염색폐수를 전기 분해한 결과를 나타내었다. 양극과 음극에 탄소전극을 이용해서 전압 5V, 전류15A로 염색폐수 7.2ℓ에 대해서 70분간 전기 분해한 결과 전류효율이 30%이하인 반면 양극에 탄소전극, 음극에 알루미늄(또는 철)전극을 이용해서 같은 조건으로 전기 분해한 결과 60~70%이상의 전류효율을 나타내고 있다. 특히 알루미늄전극의 경우 전류효율이 70%로 다른 전극에 비해 높게 나타났다. 전기분해 초기에는 안정화가 될 때까지 전기응집반응이 원활히 일어나지 않고 전기산화반응만이 일어나기 때문이며, 40~50분에서 전류효율이 최대값으로 나타난 후 감소되는 것은 반응시간 40~50분까지는 반응이 활발히 진행되다가 반응물이 감소되어 시간이 변함에 따라 농도변화의 폭이 작아지기 때문이다.

4.2.2. 전극간거리 변화에 따른 제거율

양극과 음극간의 간격은 전기 분해반응과 전극의 수명에 영향을 주는 중요한 인자로 작용한다. Fig. 4는 0.05N NaCl, 전류 15A, 전압 5V 염색폐수 7.2ℓ를 20분~70분간 전극간의 간격을 1.5~4.5cm로 변화시키면서 전기분해 한 결과를 나타내었다. 전극간의 간격을 4.5cm로 설정하고 전기분해한 결과 COD제거율이 매우 낮게 나타났다. 이는 전극간의 간격이 너무 멀어지면 전극간의 저항이 증가하여 효율적인 전류가 흘러주지 못하기 때문에 충분한 전기분해가 일어나지 않았음을 보여준다. 전극간의 간격을 1.5cm로 설정했을 경우 COD제거에 소요되는 반응시간이 감소될 뿐만 아니라 COD제거율이 증가했음을 보여준다. 전극간의 간격이 가까울수록 효율적인 전류가 흐르기 때문에 직접적인 양극 산화반응과 발생기 산소(O_2)와 HOCl과 같은 강력한 산화제가 생성되어 유기물을 산화시키는 간접적인 산화반응이 빨리 일어난다. 그리고 Al^{3+}이온의 용출 속도가 증가함에 따라 산화 용출된 금속수산화착물을 형성하는 전기응집반응이 빨리 일어난다. 그러나 전극간의 간격이 너무 가까울 경우 금속전극으로부터 산화 용출에 의한 전극의 부식이 빨리 일어나기 때문에 전극의 수명이 짧아지는 문제점과 금속수산화 착물 형성에 따른 발생 슬러지가 증가하는 문제점이 있다. 전극간격을 2.5cm로 설정하였을 경우 COD 제거율이 80%이상 되었으며, 1.5cm의 전극간격과 비교해서 큰 차이를 보이지 않았다.

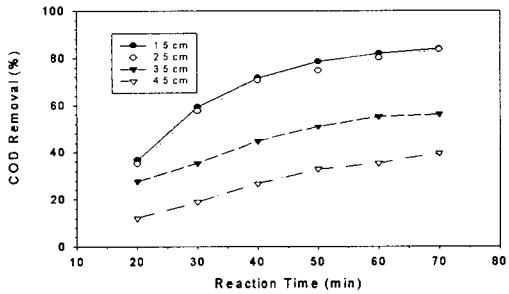

Fig. 4. Effect of COD removal with varying electrode distance.

4.2.3. 전류밀도에 따른 제거율의 변화

전류밀도는 폐수처리를 위한 전기 화학적 산화공정에서 오염물질 제거공정에 영향을 주는 작용인자이다. Fig. 5는 전류밀도의 영향을 조사하기 위해서 양극에 탄소전극 음극에 알루미늄전극, 0.05N NaCl, 전압 5V에서 전류밀도를 7.78mA/cm^{2}에서 27.78mA/cm^{2}로 변화시키면서 전기분해 한 결과 전류밀도의 증가에 따라 COD 제거율이 증가함을 알 수 있다. 이는 전류밀도가 증가함에 따라 전기분해에 의한 직접 또는 간접적인 산화반응 효과와 금속전극으로부터 산화 용출된 금속수산화착물이 형성되는 전기응집효과의 안정화가 빨리 일어나기 때문이다. 7.78mA/cm^{2}의 낮은 전류밀도에서는 COD제거율이 매우 낮게 나타났다. 이것은 유기물을 산화시킬 수 있는 충분한 driving force가 되지 못했음을 알 수 있다. 그러나 전류밀도를 16.67mA/cm^{2}로 증가시켰을 때 40분 경과에서 75%이상의 COD제거율을 보여주고 있다. 전류밀도를 22.22mA/cm^{2}이상으로 증가 시켰을 때 16.67mA/cm^{2}의 전류밀도에 비해 COD제거율에 큰 차이를 보이지 않았다.

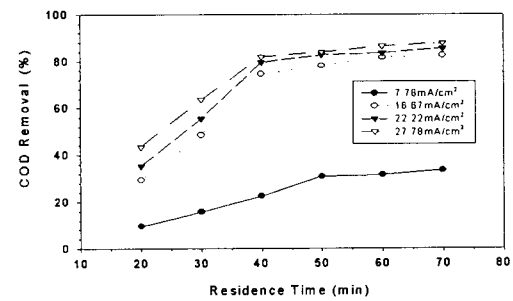

Fig. 5. Effect of COD removal with varying current density.

4.2.4. 전해질의 영향

전기분해에서 전해질의 영향을 조사하기 위해서 염색폐수에 전해질의 농도 변화에 따른 전류효율을 Fig. 6에 나타내었다. NaCl의 농도 증가에 따라 전류효율이 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 전해질의 농도를 증가시킬수록 수용액상의 전기전도도가 증가하여 전기응집반응과 전기산화반응이 안정화되는 시간이 짧아져 안정화되는데 소요되는 반응시간지연 현상이 줄어 전류효율이 증가하였음을 알 수 있다. Fig. 6에서 보는바와 같이 반응시간 초기에는 안정화가 충분히 일어나지 않았기 때문에 전류효율이 낮게 나타났으며, 30~40분의 반응시간에서 전기분해의 안정화가 충분히 일어났음을 알 수 있다. 전해질을 첨가하지 않았을 경우 30~40분 반응시간에 대해서 전류효율이 70%이며, 0.05N NaCl 전해질 용액을 첨가했을 경우 전류효율이 87%까지 증가하였다. Li-Choung Chiang등에 의하면 PbO_2/Ti전극을 이용해서 코우크(coke)공장 폐수에 대해서 전해질(NaCl)을 5000mg/ℓ 첨가하고 전기 분해한 결과 전해질을 첨가하지 않았을 때 비해 COD제거율과 전류효율이 증가하였음을 확인하였다.[3] 전기분해에서 NaCl전해질에 대해서 다음과 같이 표현된다.[11,12]

$$2NaCl + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + Cl_2 + H_2$$

그러나 이와 같은 반응은 두 전극사이에서 별도의 격막이 존재하지 않고 진행되는 경우 두 전극에서 생성되는 물질이 분리되지 않고 이 두 극에서 생성되는 물질의 상호반응이 가능하며 다음과 같은 반응이 일어난다.

$$2NaOH + Cl_2 \longrightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + H^+ + Cl^-$$

NaOCl가 생성되며 이때 생성된 NaOCl는 폐수 중에 존재하는 유기물을 분해시킬 수 있다.

$$\text{Organic material} + NaOCl \longrightarrow CO_2 + H_2O + \text{Intermediate}$$

$$\text{Organic} + HOCl \longrightarrow \text{Organic Oxidized} + Cl_2\uparrow$$

이와 같이 전기분해에서 NaCl과 같은 전해질은 NaOCl과 HOCl을 생성시켜 유기물을 산화시킨다. NaCl주입농도에 따라 NaOCl과 HOCl이 생성됨으로 전기분해 하는 동안에 간접적인 산화반응효과를 향상된다. 결국 전기분해에 의한 염색 폐수처리에서 NaCl 전해질은 전류효율을 증가 시켜 직접적인 양극산화반응과 간접적인 산화반응효과를 향상시킨다.

Fig. 7은 NaCl의 농도변화에 따른 COD 와 COD 제거율을 나타내었다. NaCl을 주입하지 않았을 경우 70분 동안 COD의 제거율이 65%(COD 203ppm)되었음을 보여주고 있다. 0.05N NaCl을 주입했을 경우 반응시간 40분에 대해서 COD제거율이 75%이며, 70분 동안 반응시켰을 경우 84%(COD 93ppm)까지 COD가 제거되었다. 0.1N NaCl을 첨가했을 경우 COD 제거율면에서 0.05N NaCl을 주입했을 경우와 큰 차이를 보이지 않았다.

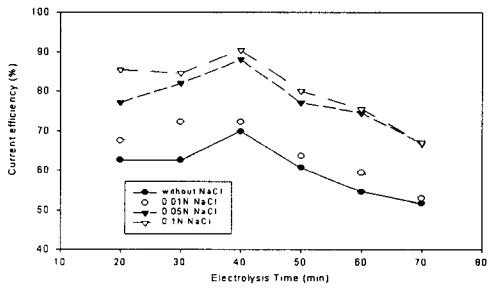

Fig. 6. Effect of NaCl dosage on current efficiency during electrolysis.

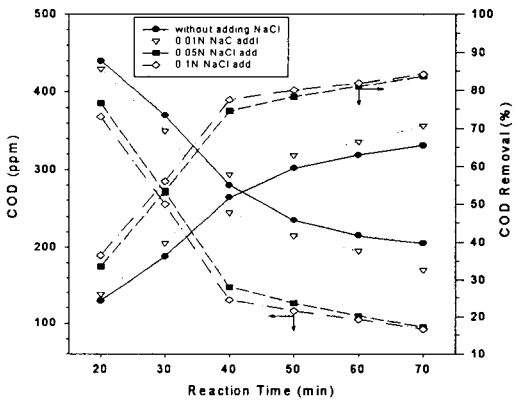

Fig. 7. Variations of COD and COD removal efficiency during electrolysis.

4.2.5. pH의 영향

전기분해를 이용한 폐수처리의 주된 반응은 전기산화와 전기응집반응에 의해 유기오염물질이 제거된다. 전기산화반응은 유기오염물질이 양극에 직접 흡착되어 전자의 이동에 의해서 산화되는 직접적인 산화반응과 전기분해과정에 강력한 산화력을 가지는 발생기 산소와 NaOCl, HOCl이 생성되어 유기물을 산화시키는 간접적인 산화반응을 한다. 그리고 전기분해과정에 알루미늄 금속전극의 부식으로 생성된 Al^{3+}이온은 $Al(OH)_3$의 착물을 형성하여 응집 침전을 한다. Fig. 8은 pH를 변화시키면서 전기분해 한 결과를 pH 5.02영역에서 80%이상의 COD제거율을 나타내었다. pH 3.05이하와 pH7.02이상의 pH에서는 COD 제거율이 낮아짐을 알 수 있다. 이는 알루미늄 금속전극으로부터 용출된 $Al(OH)_3$의 금속수산화착물은 pH 5~ 6영역에서 전기 응집반응이 잘 일어나며, 간접적인 전기 산화반응에 영향을 주는 HOCl은 pH 6 이하의 영역에서 존재한다.

4.2.6. 전기분해에 의한 T-N, NH_4^+-N, 색도 제거

위의 실험결과는 전기분해를 이용해서 염색폐수를 처리하는 최적조건을 산출하기 위해서 전기분해에 영향을 미치는 여러 인자에 대해서 조사하였다.

Fig. 9는 T-N, NH_4^+-N와 색도 제거율을 나타내었다. 양극에 탄소, 음극에 알루미늄전극을 사용해서 전류밀도 16.67mA/cm^2, 전압 5V, pH 5.02, 0.05N NaCl의 조건에서 전기분해 한 결과 반응시간 40분을 경과하면서 60% 이상의 T-N이 제거되었으며, NH_4^+-N의 경우 97%이상 제거되었다. Li-Choung Chiang등은 PbO_2/Ti전극을 이용해서 COD 2143mg/ℓ와 NH_4^+-N 760mg/ℓ 되는 코우크(coke)공장 폐수에 대해서 2시간 동안 전기분해 한 결과 각각 89.5%와 97%이상이 제거되었으며,[3] 그리고 Sn-Pb-RuO_2/Ti전극을 이용해서 COD 7,500 mg/ℓ 와 NH_4^+-N 2,600mg/ℓ 되는 침출수에 대해서 15A/cm^2의 전류밀도에서 240분간 전기분해 한 결과 COD 92%와 NH_4^+-N 95%제거되었음을 실험을 통해 확인하였다.[10]

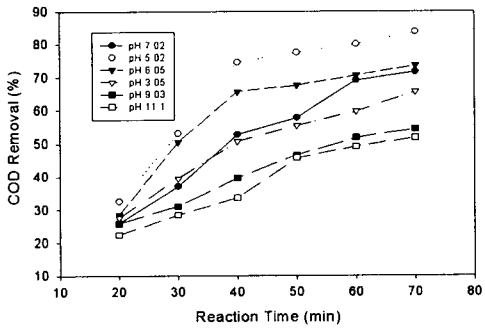

Fig. 8. Effect of COD removal with varying pH.

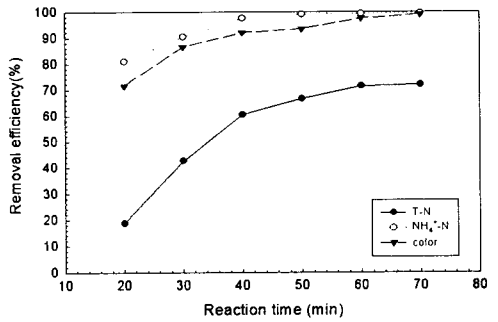

Fig. 9. Removal of T-N, NH_4^+-N and Color during electrolysis of dye wastewater

암모늄의 주된 제거반응은 Cl^- 또는 HOCl의 간접적인 산화반응에 의해서 제거된다. 암모늄제거에 대한 메카니즘은 다음 반응식과 같이 나타낼 수 있다.[13]

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + H^+ + Cl^-$$

$$HOCl + NH_4^+ \longrightarrow NH_2Cl + H_2O + H^+$$

$$HOCl + NH_2Cl \longrightarrow NHCl_2 + H_2O$$

$$NHCl_2 + H_2O \longrightarrow NOH + 2H^+ + 2Cl^-$$

$$NHCl_2 + NOH \longrightarrow N_2 + HOCl + H^+ + Cl^-$$

색도가 4,200~3,700 Pt-Co units인 고농도의 색소를 함유한 현장 염색폐수를 전기분해법으로 처리한 결과 색도 제거율이 92%(336 Pt-Co units)로 색도 제거에 우수한 처리효율을 나타내었다. Fig. 9에서 나타낸바와 같이 전기분해 후 색도는 반응시간 30분을 경과하면서 80%이상 제거되었으며, 반응시간 40~50분에 대해서는 92%~95% 이상 제거되었다.

4.3. 연속식 실험에 의한 전기산화

연속 처리시 처리 효율을 높이기 위해서 전기분해 반응기에 셀 형태의 여러 개의 칸막이를 만들어 연속처리가 가능하도록 반응기를 설계하고 회분식 실험에서 설정한 최적 조건을 토대로 염색폐수 대해서 연속 실험을 수행하였다. Fig. 10은 염색폐수 pH 5.05의 조건에서 염색폐수의 체류시간(Hydraulic Retention Time)을 20~70분으로 변화시키면서 전류밀도의 변화에 따른 COD제거율을 나타내었다. 전류밀도 16.67 mA/cm^2에 대해서 20분간의 체류시간으로 전기분해반응을 시켰을 경우 40%이하의 COD 제거율이 나타났다. 이것은 반응 체류시간이 너무 짧기 때문에 전기 화학적 반응이 충분히 일어나지 않았음을 의미한다. 반응 체류시간을 30분으로 증가시켰을 경우 COD 제거율이 약 50%정도 증가하였으며, 체류시간을 40분으로 더욱 증가 시켰을 경우 COD제거율이 72%이상 제거되었다. 전류밀도를 22.22~27.78 mA/cm^2로 증가 시켰을 경우 체류시간 40분에 대해서 COD제거율이 16.67 mA/min의 전류밀도에 비해 크게 증가하지 않았다.

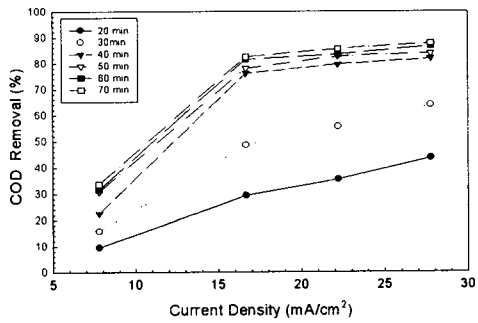

Fig. 10. COD removal with varying Hydraulic Retention Time of dye wastewater.

Fig. 11은 전류밀도 16.67mA/cm^2, pH 5.05, 0.05N NaCl의 조건에서 염색 폐수의 체류시간을 변화시키면서 연속 전기분해 실험 후 COD, T-N, NH_4^+-N와 색도 제거율을 나타내었다. 체류시간 40분에 대해서 NH_4^+-N 와 색도는 95%와 92% 제거되었는데 비해 T-N은 60%정도 제거되었다. 그리고 COD는 약 72% 제거되었다. 이와 같은 결과는 회분식 실험에서 나타난 결과와 유사한 결과를 나타내고 있다.

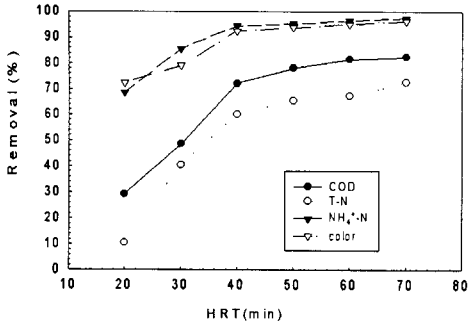

Fig. 11. COD, T-N, NH_4^+-N and color removal with varying Hydraulic Retention Time(HRT) of dye wastewater(current density : 16.67mA/cm^2. pH 5.02).

5. 결 론

본 논문에서는 상업용 탄소(C), 알루미늄(Al), 철(Fe) 전극을 이용해서 전처리 되지 않은 현장 염색폐수를 전기 분해법으로 처리하였다. COD, T-N, NH_4^+-N와 색도 제거에 영향을 미치는 전극재질에 따른 전류효율, 전류밀도, 전극간격, pH와 반응시간을 실험 변수로 회분식 실험과 연속처리 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 회분식 실험에서 양극에 탄소(C), 음극에 알루미늄(Al)전극으로 전기분해한 결과 반응시간 40분에서 전류효율이 70%로 나타났으며, 전극간격은 1.5cm~2.5cm의 간격에서 전기분해 효율이 높게 나타났다.

2) 전해질의 효과는 전기분해반응에서 전류효율을 증가시켜 직접 또는 간접적인 산화반응을 향상시킨다. 0.05N NaCl의 전해질에 대해서 전기분해반응을 40분간 반응 시켰을 경우 전류효율이 87%이상으로 나타났으며, 75%의 COD가 제거되었다. pH의 변화에 따른 전기분해 반응에서 pH 3.05와 pH 7.02이상의 pH 영역에서는 COD 제거율이 낮게 나타났으며, pH 5.02~6.05영역에서 70~80% COD가 제거되었다.

3) 연속식 전기분해법으로 염색폐수 처리를 위한 회분식 실험의 최적조건으로는 전류밀도 : 16.67~22.22mA/cm^2, C/Al 전극, 전극 간격 : 2.5cm, pH 5.02. 전해질의 농도 : 0.05N NaCl과 반응시간 : 40분으로 설정하였으며 전기분해 반응 결과 COD 75%, 색도 92%, T-N 60%와 NH_4^+-N 97%이상이 제거되었다.

4) 연속처리가 가능하도록 설계된 전기분해 반응기에 대해서 회분식 실험에서 설정한 최적조건을 적용시켜 최류시간 40분으로 연속적으로 주입시키면서 전기분해를 한 결과 COD 72%이상, T-N 60%, NH_4^+-N 95% 와 색도 90%이상 제거되었다.

감사의 글

본 연구는 1998년 계명대학교 저공해자동차 부품 기술 개발 센터의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1) 김세진, 1996, 전기분해에 의한 염색폐수탈수공정의 처리효율과 속도론 특성, 단국대학교박사학위논문.
2) 홍지현, 1983, CSTR 에 있어서 전기부상에 의한 염색폐수의 탈색에 관한 연구, 연세대학교석사학위논문.
3) Li-Choung Chiang, Juu-En Chang, and Ten-Chin Wen, 1995, Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate., Water Res. Vol. 29, No 2, 671~678pp.
4) Kasihara Taro, 1992, 染色廢水의 電解處理 工業用水., Vol. 182, No 42.
5) Motis, K. A., 1980, Treatment of Industrial Liquid wastes by Electroflotation., wat. pollut. control, 136-142pp.
6) Thomas G. Brueckner, 1985, Physcicochemical Treatment of Wastewater-Seawater Mixture by Electrolysis., Journal WPCF, Vol. 47, NO. 1, January.
7) 김운수, 1991, 전해법에 의한 Polyvinyl Alcohol함유폐수 처리에 관한 연구, 경희대학교 박사학위논문.
8) 板倉辰夫, 1973, 公害對策と 技術開發, vol. 5(2), 52pp.
9) Vernon L. Snoeyink and David Jenkins, 1980,. Water Chemistry. ; John Wiley & Sons, Inc. : New York, 269~270pp.
10) Li-Choung Chiang, Juu-En Chang, and Ten-Chin Wen, 1995, Electrochemical oxidation process for the treatment of coke-plant wastewater., J. environ. Sci. Health, A30(4), 753~771pp.
11) S. H. lin and C.L. Wu,1995, Electrochemical nitrite and ammonia removal from aqueous solution., J. Environ. Sci. Heath, A30(7), 1445~1456pp.
12) 홍정선, 1993, 도시쓰레기 매립지 침출수의 화학 및 전기적 산화처리공정에 관한 연구, 단국대학교 박사학위논문.
13) White, G. C., 1993, The Handbook of Chlorination., 2nd edn., Van Nostrand Reinhold, New York, USA. 172pp.