한국환경과학회지 제9권(제4호), 359~363, 2000
J. of the Korean Environmental Sciences Society

전해응집공정을 이용한 염색폐수의 처리

이 용 택 · 한 승 우 · 조 영 개 · 이 현 문* · 김 태 근** · 손 인 식* · 양 병 수
부경대학교 환경공학과, *부경대학교 토목공학과, **부산시 사하구청 환경청소과
(2000년 1월 3일 접수)

The Treatment of Textile Wastewater by Electrocoagulation Process

Yong-Taek Lee, Seung-Woo Han, Young-Gae Cho, Hyun-Mun Lee*, Tae-Keun Kim, In-Sik Son* and Byung-Soo Yang**
Dept. of Env. Eng., Pukyong Univ.
**Dept. of Civil Eng., Pukyong Univ.,*
***Dept. of Env. Cleaning, Pusan City Saha District Office,*
(Manuscript received 3 January, 2000)

This research studied the characteristics and applicability of electrocoagulation using aluminium electrode for the color and COD removal in textile wastewater. Electrocoagulation reactor used two different electrode, Fe and Al, since in the general chemical wastewater treatment, aluminium and ferrous salts were used as coagulants.

Aluminium electrode showed higher removal efficiency of color and COD than ferrous electrode did. The COD and color removal efficiency improved at the 0.192A/dm^2 current density.

Thus, the electrocoagulation process with bipolar aluminium electrode showed better efficiency in the decolorization and COD removal rate of textile wastewater effluent than custom coagulants did.

1. 서 론

염색폐수에 함유되어 있는 유기물과 색도에 대하여 적절한 처리가 없이 방류될 경우, 염색폐수내 유기물과 색도성분의 확산으로 인하여 미생물에 의한 자정작용의 방해로 수중 생태계가 파괴될 우려가 있다. 특히 색도는 시각적, 심미적인 영향이 강하게 작용하고 있다. 또한 염색폐수는 염료의 종류, 염색방법 및 시간에 따라 폐수의 양과 질이 다양화됨으로서 그 특성을 표준화하기 어려워 여러 가지의 처리법과 그에 대한 조합이 검토되어 왔으나 아직까지 명확한 폐수처리법이 정착되지 않고 있는 실정이다. 또한 생물학적 처리공정으로 분해성 유기물은 어느 정도 제거 가능하지만 생물학적 처리 후의 색도는 여전히 남아 있어 배출허용기준을 만족시키기가 어려운 실정으로 최근에 색도제거에 대한 관심이 대두되고 있다.

색도를 제거하기 위한 방법으로서 활성탄흡착, 이온교환수지 등과 염소, 과산화수소 등의 산화제에 의한 방법등 각종 처리기술이 개발되어 왔으나, 완전한 탈색은 경우에 따라 불가능하고 처리비용도 고가로 소요됨으로서 경제적이며 높은 제거효율을 얻을 수 있는 간단한 처리기술이 요구되고 있다. 그러므로 응집·침전의 물리·화학적인 방법을 전처리로 이용한 처리의 효과 및 경제적인 잇점을 이룰 수 있는 처리법이 요구되어 지고 있다.

응집·침전을 이용한 물리·화학적 처리공정은 일반적인 수처리 공정에서 많이 이용되고 있는 공정으로서, 이중층 압축, 전하중화에 의한 흡착, sweep 응집, 입자사이의 가교결합에 의한 수중 입자의 불안정화에 따라 오염물질의 제거가 이루어진다.[1,2,3] 이러한 입자의 불안정화제로서 철 혹은 알루미늄등의 금속염이 이용되고 있는데 이들의 금속염들은 응집반응에 있어서 전하중화에 의한 흡착과 sweep 응집이 주를 이루고 있다.[4,5]

응집공정에 주로 사용되는 응집제로는 황산알루미늄, 황산철, 염화철 등이 있으며, 이들의 응집제 사용량은 오염물질의 제거효율에 의하여 결정되고 있지만, 경제성의 잇점을 위해서는 소량의 응집제 사용으로 우수한 침전성과 적은 양의 슬러지 발생량이 요구되고 있다.

전극을 이용한 전기화학적 수처리 이용은 미국의 경우 철과 알루미늄을 전극으로 이용하여 폐수처리에 도입하는 연구가 이루어졌는데,[6] 음용수처리에 알루미늄 전극을 사용하여 수산화 알루미늄 floc을 형성한 전해응집을 적용시켰다.[7,8] 이러한 전해응집은 전기분해에 의한 직접적인 이온의 발생과 양극에 알루미늄, 철 등의 용해성 전극의 사용으로 전해반응의 산화로 용출된 금속의 양이온은 전기장의 힘과 농도차에 의하여 대류, 확산이 되며 수중의 콜로이드 입자와 전기적으로 결합하여 응

집처리가 된다.[9] 이와 같은 전해응집 공정은 폐수의 색도 제거효과가 우수하며, 슬러지 발생량도 적고 반응시간과 설치 면적이 적어 대량의 폐수를 처리함에 있어 유지관리비가 적어 경제적으로 처리할 수 있는 공법으로 확인되었다. 그러나, 일반적인 화학적인 처리공정에 비하여 초기 투자비가 많이 소요된다는 단점으로 상용화되지 못하고 있다. 하지만, 점차 강화되고 있는 배출허용기준을 감안한다면 전기화학적인 수처리의 도입이 필요시 되고 있다.

이에 따라, 본 연구에서는 염색폐수를 적용한 실험실 규모의 알루미늄 재질의 전극판을 이용한 전해응집 장치를 통하여 색도와 유기물에 대한 각각의 제거율을 검토함으로서 전해응집을 염색폐수처리에의 적용 가능성을 검토해 보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료의 성상

실험에 사용된 시료는 부산광역시 사하구 소재 염색공장인 H사에서 처리되고 있는 원수를 대상시료로 하여 전해응집에 따른 각각의 실험조건을 설정하여 실험에 사용되었다. 시료의 채취는 현장에서 배출되고 있는 원수를 20 ℓ 폴리에틸렌 용기에 채취하여 실험실로 운반 즉시 실험에 임하도록 하였으며, 시료의 조성은 대상시료를 5회 분석하여 평균한 값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타난 바와 같이 일반적인 염색폐수의 pH가 9.0이상인 반면 본 실험의 대상시료에서는 pH가 4.5~5.0으로 비교적 낮은 pH의 특성을 가지고 있었다.

Table 1. Characteristics of dye wastewater

Item	Unit	Conc.	Analysis method
pH		4.98	pH Electrode (Orion, 420A)
COD_{Cr}	mg/ℓ	1110.1	Standard method
COD_{Mn}	mg/ℓ	324.3	수질환경공정시험법
Color	ADMI	750	Standard method

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용된 전해응집 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 전극으로는 알루미늄과 철을 이용하였다. 일반적인 폐수처리공정의 화학적 처리에 사용되는 응집제가 알루미늄염과 철염으로 이루어짐을 감안하여, 응집처리의 대체로서 전해응집공정을 도입함에 있어서, 기존의 응집제와의 비교와 용이하기 때문에 전극을 알루미늄과 철을 이용하였다. 전극의 재질에 따른 처리효율의 영향을 파악하기 위하여 전해응집에 사용한 양극과 음극은 두께가 5㎜이고 21㎝×29㎝ 크기의 Fe 전극과 Al 전극으로 극판 사이의 간격은 5㎜로 일정하게 두고 사용하였으며, 한쪽 극의 금속의 용출에 따른 소모를 감안하여 일정 시간 경과에 따라 전극을 교대로 운전하였다. 그리

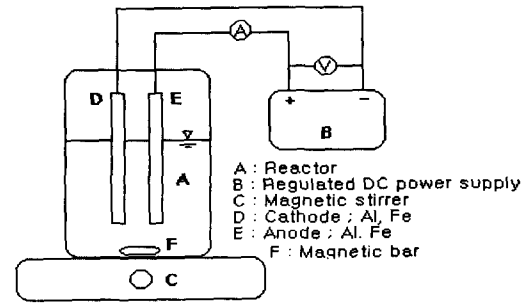

Fig. 1. Schematic diagram of electrocoagulation process.

고 전해응집조의 하부에는 교반기를 설치하여 용액의 혼합을 연속적으로 하고 20±1℃를 유지하면서 실험에 임하였다. 또한 전해응집조는 아크릴 재질로서 12 ℓ(유효용량 8 ℓ)의 크기로 제작하였으며, 전해응집에 영향을 미치는 전류밀도는 0.096~0.192A/dm^2, 유입수의 pH를 4~7로 하여 유기물과 색도에 대한 영향을 검토하였다. 유입수와 유출수의 COD_{Cr}, COD_{Mn}, 색도를 측정하였으며, 각각의 분석방법으로 COD_{Cr}과 색도는 Standard methods,[10] COD_{Mn}은 수질오염공정시험법[11]에 의하여 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전극 재질의 비교

Fig. 2는 알루미늄과 철을 전극의 재질로 사용하였을 경우에서의 전해응집에 의한 유기물의 제거효율을 일정한 전류밀도하에서 반응조에서 전극의 접촉시간에 따라서 나타낸 것이다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 두가지의 전극재질에 있어서 접촉시간에 따른 유기물의 제거효율은 접촉시간이 10분까지 증가함에 따라 알루미늄염 전극은 COD_{Cr}의 경우 약 60%, 철염 전극은 약 47%까지 상승하는 것으로 나타나, 알루미늄염 전극이 철염 전극보다 우수한 제거효율을 나타내었다. 이는 철의 경우

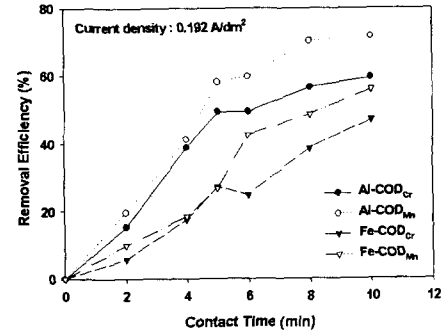

Fig. 2. Comparison of COD removal efficiency between Al & Fe.(Raw water : COD_{Cr} 1110.1mg/ℓ, COD_{Mn} 324.3mg/ℓ, Color 750 ADMI)

흔히 사용되는 철판의 재질을 사용함으로서 철의 함량이 낮을 뿐만 아니라 철판에 함유되어 있는 다른 금속들에 의한 영향으로 알루미늄의 경우 보다 낮은 제거효율이 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 전극의 접촉시간에 따른 pH의 변화를 나타낸 것으로, 철 보다 알루미늄의 경우에 있어서 pH가 7까지 상승하는 것으로 나타나 따로 pH의 조절이 필요없이 수질환경보전법의 배출허용기준에 적합한 pH를 얻을 수가 있었다. 이에 따라 이 후의 실험에서는 알루미늄을 사용한 전극의 경우에 대한 실험을 실시하였다.

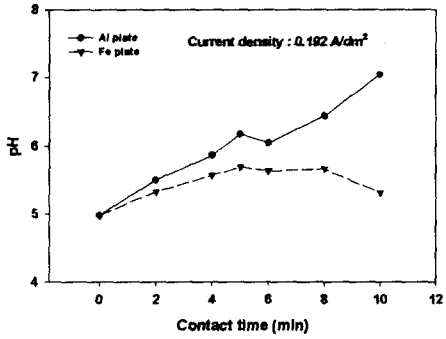

Fig. 3. Comparison of pH variation between Al & Fe. (Raw water : COD_{Cr} 1110.1㎎/ℓ, COD_{Mn} 324.3㎎/ℓ, Color 750 ADMI)

3.2. 접촉시간에 따른 영향

전극과의 접촉시간에 대하여 유기물과 색도의 제거효율을 살펴보기 위하여 두가지의 전류밀도 0.096, 0.192 A/dm²에서 실험한 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 먼저, Fig. 4의 경우, 전류밀도를 두배로 증가시켰음에도 불구하고 접촉시간 6분 이후의 유기물 제거효율이 15% 정도밖에 증가하지 않아, 경제적으로는 제거효율의 증가가 미미하다고 판단하여 적정 접촉시간을 6분으로 보았다. 그리고 전류밀도 측면에서는 0.192A/dm²의 경우가 0.096A/dm²의 경우보다 다소 나은 제거효율을 나타내어 전류밀도가 큰 경우에서 제거효율이 나은 결과

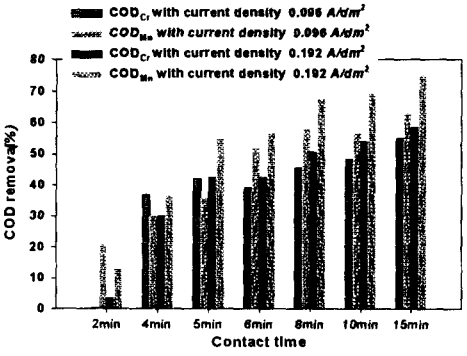

Fig. 4. COD removal comparison with the different current conditions.

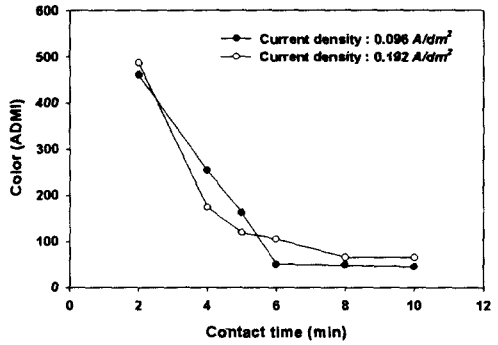

Fig. 5. Color variations on the different current conditions with Al.(Raw water : COD_{Cr} 1110.1 ㎎/ℓ, COD_{Mn} 324.3㎎/ℓ, Color 750 ADMI)

를 보였다.

Fig. 5는 접촉시간에 따른 색도의 제거효율을 나타나낸 것으로 접촉시간 6분 이후에서의 제거효율은 0.096 A/dm²의 경우 변화가 없었으며, 0.192A/dm²의 경우 10% 정도만이 감소하여 효율증가가 미미하게 나타나 적정 접촉시간이 6분인 것으로 판단할 수 있었으며, 색도의 경우에서는 두가지 전류밀도 조건에서의 색도제거효율은 전자가 약 7% 정도 높은 것으로 나타났다.

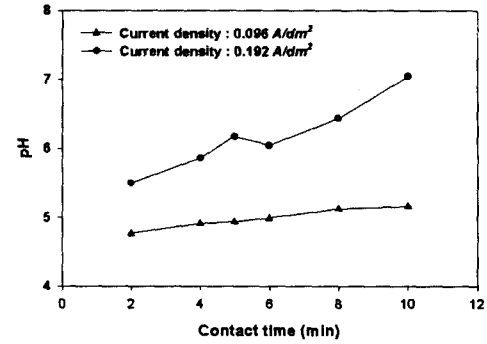

Fig. 6. pH variation on the different current conditions with Al.(Raw water : COD_{Cr} 1110.1㎎/ℓ, COD_{Mn} 324.3㎎/ℓ, Color 750 ADMI)

Fig. 6은 접촉시간에 따른 pH의 변화를 나타낸 것으로서 초기의 pH는 대상시료가 가지고 있는 pH를 그대로 유지하면서 접촉시간에 따른 pH의 변화를 살펴 본 결과이다. Fig. 6에서 나타난 바와 같이 접촉시간의 증가에 따라 전류밀도가 낮은 0.096A/dm²의 경우 pH의 변화는 미미하였으나, 전류밀도가 높은 0.192A/dm²의 경우에서는 접촉시간에 따라 pH가 7까지 상승하는 것으로 나타났다. 이는 음극의 전극에서 발생되는 OH^- 이온에 의해 pH가 상승된 것으로 판단된다.

3.3. pH의 영향

대상시료인 염색폐수의 전해응집처리에 있어서 초기

pH에 따른 유기물과 색도의 제거효율을 살펴보기 위하여 초기 pH를 1N의 NaOH로서 pH 조절을 하고, 앞서 도출된 결과에 따라 전류밀도 0.192 A/dm^{2}로 하고, 접촉시간은 6분으로 하여 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

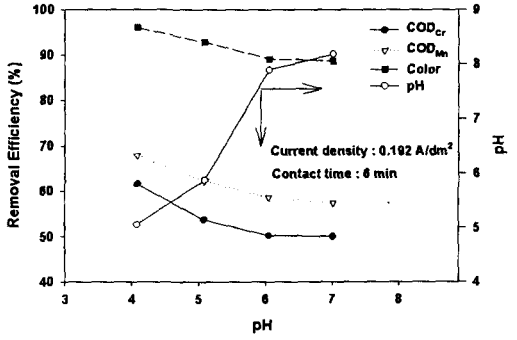

Fig. 7. Comparison of removal efficiency on the pH. (Raw water : COD_{Cr} 1110.1㎎/ℓ, COD_{Mn} 324.3 ㎎/ℓ, Color 750 ADMI)

Fig. 7에서 나타난 바와 같이 초기 pH가 증가함에 따라 유기물의 제거효율은 약 10%, 색도의 제거효율은 7% 정도 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 낮은 pH 조건하에서 전해반응에 따른 양극에서의 알루미늄의 용출이 잘 일어나 나타나는 것으로 생각된다.

3.4. 전류밀도의 영향

3.2. 접촉시간에 따른 영향에 관한 실험에서 사용된 전류밀도 0.096 A/dm^{2}와 0.192 A/dm^{2}에서 0.192 A/dm^{2}의 경우가 접촉시간에 따라서 다소 나은 유기물 제거효율을 나타내었다. 이에 대하여 0.192 A/dm^{2}의 경우 보다 전류밀도가 큰 경우에서의 제거효율을 살펴보기 위하여 전류밀도를 2.0 A/dm^{2}까지 증가시켜 전류밀도에 따른 유기물과 색도 제거효율의 실험결과를 Fig. 8에 나타내었다.

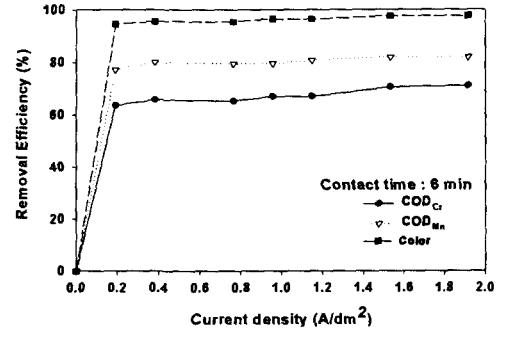

Fig. 8. Comparison of removal efficiency on the current density.(Raw water : COD_{Cr} 1110.1㎎/ℓ, COD_{Mn} 324.3㎎/ℓ, Color 750 ADMI)

Fig. 8에 나타난 바와 같이 전류밀도 0.192A/dm^{2}보다 큰 증가에 따른 유기물 및 색도의 제거효율은 크게 나타나지 않아 경제성을 고려하였을 때의 전류밀도는 0.096A/dm^{2}가 적절한 것으로 판단되었다.

3.5. 전해응집과 금속염 응집제를 이용한 응집효과의 비교

일반적인 화학응집에서 사용되고 있는 응집제를 응집제 주입량에 따른 유기물과 색도의 제거효율에 대한 예비실험을 실시하여 도출된 pH 조건과 응집제 주입량을 사용하여 전해응집과 상호 비교하였다. Fig. 9는 앞서 도출된 응집조건과 전해응집의 비교 결과를 나타낸 것으로 전해응집의 경우에 있어서 다소 나은 유기물과 색도의 제거효율을 얻을 수가 있어 전해응집공정의 도입에 있어서 적용 가능성이 있는 것으로 판단된다.

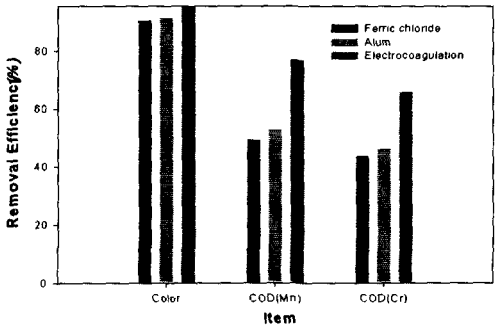

Fig. 9. Removal efficiency comparison between electro-coagulation and custom coagulants.

4. 결 론

염색폐수를 대상으로 전해응집 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 알루미늄과 철의 전극재질에 따른 전해응집 실험결과 알루미늄의 경우에 있어서 나은 유기물과 색도의 제거효율을 얻을 수 있었다.

2) 전류밀도에 따른 실험결과 0.096A/dm^{2}의 경우가 가장 경제적인 것으로 나타났다.

3) 전해응집장치의 접촉시간에 따른 실험 결과 접촉시간 6분 이후의 유기물과 색도에 대한 제거효율의 변화가 미미하여 적정 접촉시간은 6분으로 결정할 수 있었다.

4) 전해응집이 일반적인 화학적 응집 보다 유기물과 색도의 제거효율이 높게 나타나 염색폐수처리에 있어 전해응집공정 도입의 적용 가능성이 있는 것으로 판단되었다.

. 감사의 글

지역개발연구소의 연구비 지원에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1) Amirtharajah, A. and C. R. O'Melia. 1990, Water

Quality and Treatment, AWWA, 208~284 pp.
2) Stumm, W. and J. J. Morgan, 1962, Chemical Aspects of Coagulation, J. AWWA, 54, 8, 971 pp.
3) Amirtharajah, A. and N. Tambo, 1991, Mixing in Water Treatment, Mixing in Coagulation and Flocculation, AWWA, 3~24 pp.
4) Dennet, K. E., A. Amirtharajah, F. T. Moran, and J. P. Gould, 1996, Coagulation : Its Effect on Organic Matter, J. AWWA., 88, 4, 129~142 pp.
5) O'Melia, C. R., 1972, Coagulation and Flocculation. Physicochemical Processes for Water Quality Control, John Wiley & Sons, New York.
6) Barrett, F., 1975, Electroflotation -Development and application, Wat. Pollut. Control, 74, 1, 59~62 pp.
7) Vik, E. A., D. A. Carlson, A. S. Eikum and E. T. Gjessing, 1984, Electrocoagulation of potable water, Wat. Res. 18, 11, 1355~1360 pp.
8) Matteson, M. J., R. L. Dobson, R. W. Glenn and N. S. Kukunoor, 1995, Electrocoagulations of Ultrafine Particles, Colloids and Surfaces A : Phycochemical and Engineering Aspects, 104, 101~109 pp.
9) Cenkin, V. E. and A. N. Belevtsev, 1985, Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater, Effluent and Water Treatment J. 243~247pp.
10) APHA-AWWA-WPCF, 1995, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19th Ed.
11) 수질오염공정시험법, 1996, 동화기술.