

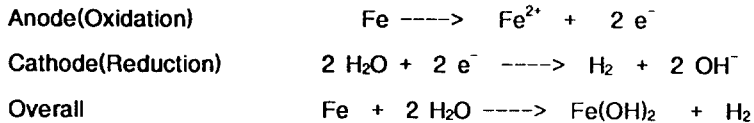
## 철전극을 이용한 전기화학적 처리에 의한 염색폐수 탈색화 연구

박순영, 이범수, 손은종, 최은경, 전병대

생산기술연구원 섬유기술개발센터

### 1. 이론적 배경

철전극을 사용한 폐수의 전기화학적 처리(electrochemical treatment)는 극판으로는 가용성 금속인 Fe을 사용하여 전극에서 일어나는 전기화학적 반응을 이용하여 폐수를 처리하는 방법으로서, 음극에서의 산화 반응으로 철이 +2가 이온으로 녹아 나오고 (sacrificial iron electrode) 양극에서는 물이 환원되어 수산화 이온과 수소 기체가 발생하여 불용의 Fe(OH)<sub>2</sub>가 생성되며 전극사이를 흐르는 폐수에 포함된 중금속, 염료, 유기물질등이 이 Fe(OH)<sub>2</sub>입자에 의해 폐수로부터 제거가 된다:



전해부상처리(electroflotation) 혹은 전기분해법(electrolysis)등으로도 불리우는 전기화학적 처리(electrochemical treatment)는 25여년간 개발되어 온 기술로서 하수나 일반 산업폐수, 염색 폐수처리등에 응용되고 있는데 전기화학적 처리 기술의 핵심은 극판의 선택과 반응기 설계에 있으며 미국, 유럽, 일본에서는 각 기업에서 개발된 기술의 소유권(proprietary property)을 가지고 실용화시키고 있다.

### 2. 실험

본 연구에서는 철전극을 사용한 전기화학적 처리를 염색폐수의 탈색에 응용하기 위하여 다음의 내용으로 실험을 진행하였다.

#### (1) 철전극 전해처리 시스템의 거동 관찰

철전극의 양극과 음극에서의 처리시간에 따른 시각적인 변화(기포발생, 응집제 생성, 전극판의 두께등)를 관찰하였고 Cell에서 생성되는 응집제의 입자 크기를 Particle Size Analyzer를 사용하여 측정하였다.

#### (2) 철전극 전류량에 영향을 미치는 요소들의 검토

전압(5~30V), 전극간의 거리(2, 5, 10, 15, 20 cm), 전극수(1쌍~5쌍), 전극의 모양(표면적이 같은 철봉과 철판), 처리액의 pH(4~10)의 변화에 따른 전류량을 측정하였다.

### (3) system parameter가 탈색에 주는 효과

판모양의 전극을 사용하여 pH 7의 염색폐수를 전압(5, 10, 15V), 전극수(1, 2, 3쌍), 전극간의 거리(1, 2, 3cm)의 세가지 변수에 따른 탈색효과를 측정하였다. 염색폐수는 염료농도 300ppm으로 증류수를 사용하여 조제하였고 0.1% NaCl이 전해질 용도로 가해졌다. 1ℓ 폐수를 batch 식으로 전해처리후 탈색률(color removal), 색도(color density), COD(Chemical Oxygen Demand)를 측정하였다 (COD의 경우 산성 100℃, 과망간산칼륨 산화법에 준함).

### (4) 전해처리시 방출되는 철의 양과 탈색률과의 관계

전기화학적 처리시에 발생하는 철의 양은 Faraday의 법칙에 의해 다음과 같이 구하여 철의 양과 탈색률과의 관계를 알아보았다:

$$\text{ppm Fe}^{2+} = \text{Wt. Fe}^{2+} (\text{mg}/\ell) = \frac{i (\text{amp}) \times t (\text{min}) \times 17.3639}{\text{volume treated } (\ell)}$$

### (5) 염료형에 따른 탈색효과 비교

이온성과 분자 크기가 비슷한 Azo계(C.I. Acid Red 106)와 Anthraquinone계(C.I. Acid Green 25)의 두 염료로 각각 조제된 염색폐수를 동일 조건하에서 전해처리하여 탈색 효과를 비교하였다.

### (6) 전해처리에 의한 탈색mechanism에 대한 고찰

전해처리액의 UV 스펙트럼 측정과 다음식에 의한 Freundlich 흡착등온곡선 분석으로 전해처리에 의한 탈색mechanism을 고찰해 보았다:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

$K_F, n$ ; 상수

$Q_e$ ; 흡착제 무게당 흡착된 염료의 양

$C_e$ ; 처리액에 남아있는 염료의 양

## 3. 결과 및 논의

전극에 전기에너지가 가해지면 시간이 흐름에 따라 i) 전해액중에  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 색으로 알려진 녹색 입자의 생성, ii) 양극(-극)에서의 기포 발생과 iii) 양극판과는 달리 음극판은 전해처리를 할수록 소모되어 얇아짐이 관찰되었다. pH 8 이상에서는 음극(+극)의 철판자체에 녹색물질이 부착되었는데 이는 철이 2가 이온으로 녹아 나오자마자 양극에서 발생하는  $\text{OH}^-$  이온이 아니라 전해액에 존재하는 수산화나트륨의  $\text{OH}^-$  이온과 반응하여 불용의  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 를 생성하기 때문이다.

전류량은 전압, 전극수가 증가할수록 그리고 극간거리는 감소할수록 증가하였고 봉모양보다는 판모양의 전극을 사용할 때 크게 증가하였고 중성용액보다 산성 및 알칼리성의 전해액에서 전류량이 증가하였다.

300ppm의 C.I. Acid Red 106 용액의 색도는 2400으로 시작하여 탈색률 80~90%를 보이는 용액에서 색도 1000~1700, 탈색률 95%이상에서는 색도 500이 측정되었다. 전압, 전극수가 증가할수록 그리고 극간거리는 감소할수록 탈색 효과가 컸고(Fig.1,3,4) 이는 전류량이

커짐에 따라 녹아나아 응집제로 쓰이는 철의 양이 많기 때문이라고 생각할 수 있다. 95%의 탈색이 되는 조건은 다음과 같다:

- ① 15V, 전극2쌍, 극간거리 2cm에서 처리시간 15분
- ② 10V, 전극2쌍, 극간거리 2cm에서 처리시간 20분
- ③ 10V, 전극3쌍, 극간거리 2cm에서 처리시간 15분
- ④ 10V, 전극3쌍, 극간거리 1cm에서 처리시간 7~8분

본 실험 조건에서 방출된 철의 양은 10~370mg 범위였고, 철의 양이 증가함에 따라 탈색률도 증가하였고 전압, 전극수, 전극간격 등을 변화시켜 실험한 여러 batch에 관계없이 동량의 철이 발생하였을 때 같은 값의 탈색률을 보여주었다. azo계 C.I. Acid Red 106이 anthraquinone계인 C.I. Acid Green 25보다 쉽게 탈색이 일어남이 관찰되었는데 전압 15V, 2쌍 전극, 극간 거리 2cm조건에서 95%이상의 색제거가 되는데 전자는 15분(발생된 철의 양: 180mg), 후자는 20분(발생된 철의 양: 240mg)의 처리시간이 필요하였다 (Fig.1,2).

전해처리액의 UV 스펙트럼에는 두 염료폐수 모두 변화가 없었고

$\ln([\text{dye}]_{\text{removed}}/[\text{Fe}]_{\text{added}})$  vs.  $\ln([\text{dye}]_{\text{remained}})$ 로 plotting한 Freundlich 흡착등온곡선으로부터 탈색은 주로 전해처리시 발생한 철응집체에 염료가 흡착됨에 의한다고 볼 수 있으며 anthraquinone계보다 같은 조건에서 높은 탈색률을 보인 azo계 염료의 경우 -N=N-기의 환원 분해로 인한 탈색도 주 mechanism인 흡착에 병행하여 일어날 가능성을 배제할 수 없다.

#### 4. 결론

본 연구에서 행한 전극 system parameter에 대한 탈색효과 검토는 전해처리법의 국내 개발시 반응기 설계에 대한 기초적 제시가 될 수 있고 전해처리법이 효율적으로 응용될 수 있는 폐수 적용범위의 한 예로 산성 및 합금속 염료, 중금속이 주인 피혁폐수를 제안할 수 있고 현재 그 타당성을 검토중에 있다.

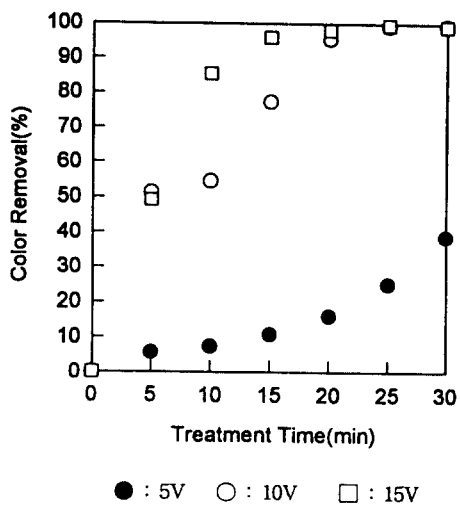


Figure 1. Effect of voltage on color removal of C. I. Acid Red 106 (azo type) ;  
 Nos. of electrode pairs : 2  
 Electrode distance : 2cm

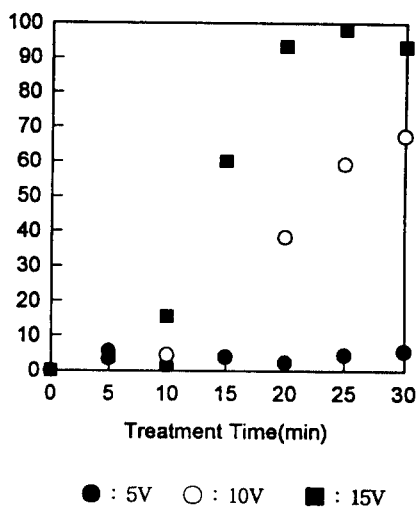


Figure 2. Effect of voltage on color removal of C. I. Acid Green 25 (anthraquinone type) ;  
 Nos. of electrode pairs : 2  
 Electrode distance : 2cm

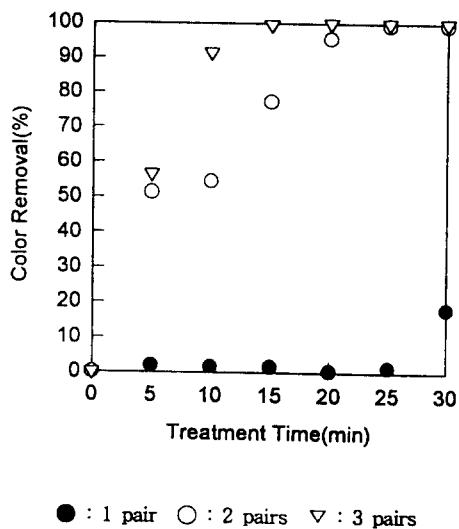


Figure 3. Effect of numbers of electrodes on color removal of C. I. Acid Red 106 (azo type) ;  
 Electrode distance : 2cm  
 Electric voltage : 10V

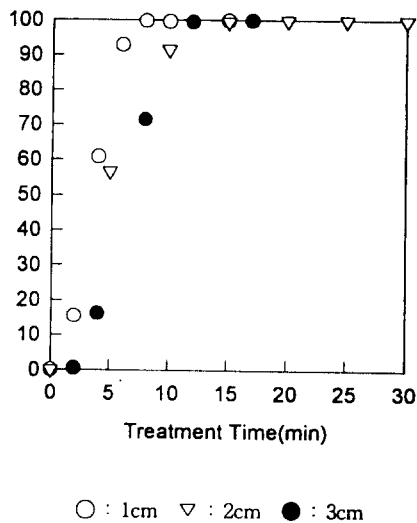


Figure 4. Effect of electrode distance on color removal of C. I. Acid Red 106 (azo type) ;  
 Nos. of electrode pairs : 3  
 Electric voltage : 10V