

## PE2) 전해질 무첨가 전기/UV 공정을 이용한 염료의 제거

박영식\*, 김동석<sup>1</sup>

대구대학교 보건과학부, <sup>1</sup>대구가톨릭대학교 환경과학과

### 1. 서 론

전 세계적인 염료와 안료의 생산량은 1년에 750,000 ~ 800,000톤에 달하며, 약 12%의 염료와 안료가 생산 과정의 여러 단계에서 손실되는 것으로 알려져 있다.(Booth et al., 1985) 염색폐수는 잔류 염료가 수중에 mg/L 단위로 존재하여도 색도가 높아 미처리된 것과 같은 시각 효과를 나타내는 특징이 있다. 색깔을 띠는 폐수가 수계 환경에 방출되면 광합성을 방해하며, 일부 염료는 발암성 물질이거나 돌연변이 유발요인이 되기도 한다.

염색폐수를 처리하는 가장 일반적인 방법은 생물학적 처리, 화학적 처리(O<sub>3</sub>나 Cl<sub>2</sub>) 또는 물리적 처리(흡착, 여과)이다. 그러나 그런 방법들은 다량의 고형 폐기물이 생성되거나 그 자체로 해로운 산화제를 사용하거나 다량의 부지가 필요한 단점이 있다.

Robinson 등(2001)은 산업계에서 사용되고 있는 현재의 염색폐수 처리법에 대하여 조사 해본 결과 물리, 화학적 처리법은 처리유량이 소량이고 비용이 제한인자(limiting factor)인 경우만 효율적이며, 생물학적 처리에서 연속 공정에서 염료 처리시 미생물의 활성도가 떨어진다고 보고하였다.

최근에는 이런 문제점들을 해결하기 위하여 전기분해법, 오존산화법, 펜톤산화법, E-beam(전자빔), 광촉매 공정(UV/TiO<sub>2</sub>) 등과 같은 고도산화법(AOPs, advanced oxidation processes)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.(김창균 등, 2007)

고도산화법은 상대적으로 비선택적이며 순간적으로 빠르게 반응하는 OH 라디칼을 생성시켜 유기물질을 분해하는 방법으로, 화학적 방법으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>(펜톤시약)과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, 광화학적 처리로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>/UV, 광촉매적 방법으로 TiO<sub>2</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>와 Fe<sup>2+</sup>/UV/O<sub>3</sub>를 포함하는 다른 기술에 의해 생성될 수 있다(Daneshvar et al., 2008; Rosenfeldat et al., 2006).

최근에는 주로 자동화가 용이하고, 처리효율이 높고 환경적 적합성이 우수하여 수중에서 유기 오염물질의 직접 또는 간접 전기화학적 분해법에 대한 관심이 증가되고 있다.

양극 산화는 Amaranth, Indigo carmine, Orange 2 등과 같은 여러 가지 염료의 분해에 사용되어 왔는데, 양극 산화의 단점은 양극에서 낮은 OH 라디칼 농도 때문에 완전 무기 질화를 얻기 어렵다는 것이다. 최근 양극 산화에 사용하는 전극 중 BDD(boron-doped diamond) 전극과 같은 비 금속성 전극은 높은 산소 방출 과전압(high oxygen overvoltage)을 가지고 있어 다른 전극에 비해 OH 라디칼이 많이 생성되어 OH 라디칼 생성에 의한 직접 산화용 전극으로 사용되고 있지만 전극 가격이 비싸 실용화가 아직 이루어지지 않고 있다.(Simond et al., 1997)

반면 직접 산화에 의해 발생하는 OH 라디칼 발생량은 적은 대신 양극 표면에서 전기 분해시 발생하는 산소와 수소 등에 의해 생성되는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 등의 산화제와 전해질로 첨가하는 NaCl 등에 의해 생성되는 염소계 산화제 등에 의해 처리하는 DSA(dimensionally stable anode) 전극을 이용하는 간접 산화법이 수처리에서 많이 이용되고 있는데, 주로 Ir, Ru 등을 산화시킨 금속산화물 전극이 간접 산화에 주로 이용되는 것으로 알려져 있다.

본 연구진들은 간접 산화용 DSA 전극에서 발생하는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 등의 산화제를 직접 이용하는 것보다 UV를 조사하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV 공정에서 발생하는 OH 라디칼을 이용하는 것이 전기화학 공정의 성능을 높일 수 있다고 판단하여 DSA 전극과 UV를 이용한 전기/UV 공정에서 난분해성 물질 처리에 대한 적용가능성을 평가하고자 하였다.

## 2. 재료 및 실험 방법

분해대상 물질은 양이온성 염료인 Rhodamine B(RhB)를 사용하였다. RhB 분해 실험 산화제 생성 실험 기초실험에 사용할 반응기는 회분식으로 제작하였으며 양극과 음극으로는 63 x 115 mm 크기의 메쉬형 Ru-Sn-Ti 전극을 사용하였다. 반응기의 부피는 1 L이며, 반응기 내에서의 교반을 위하여 에어펌프를 사용하여 2 L/min의 공기를 주입하였다. UV 램프는 10 W의 UV-C 램프(중심파장, 254 nm)와 10 W 오존 램프(254 nm의 오존 발생 파장인 185 nm의 파장도 발생) 직류 전원공급기 (Hyunsung E&E, 50 V 20 A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. UV 램프 선정

기존 광촉매 공정이나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV 공정에서 많이 사용하는 UV-C 램프와 오존 램프 중 전기/UV 공정에 사용하기 위한 UV 램프를 선정하기 위하여 같은 전력을 소비하는 10 W 램프 3개를 장착하여 시간에 따른 RhB 농도변화를 Fig. 1에 나타내었다.

그림에서 보듯이 UV-C 램프에 의한 RhB 분해는 20분 경과 후 18.3%, 오존 램프는 90.8%로 나타났다. 이와 같은 결과는 색도 제거에 효과적인 것으로 알려진 오존을 발생시키는 185 nm 파장도 254 nm의 파장(100%)에 대해 17 - 18%

정도의 출력을 나타내고 있는 오존 램프에서 발생하는 오존이 RhB의 색도 제거에 큰 효과를 나타내는 것으로 사료되었다.(UV shop 홈페이지; 박영식 등, 2001)

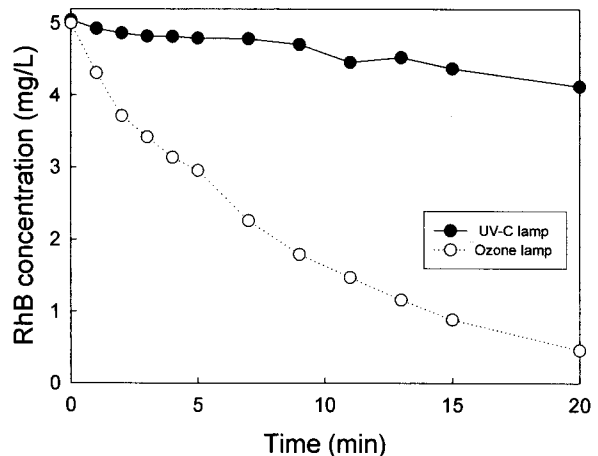


Fig. 1. Effect of UV lamp type on RhB concentration(lamp power 30 W; air supply, 2 L/min)

이와 같은 결과는 광촉매 공정에서 오존 램프/TiO<sub>2</sub> 공정의 초기 반응속도 상수가 UV-C/TiO<sub>2</sub> 공정보다 1.34배 빠른 것으로 나타났다고 보고한 안갑환 등(2004)의 결과와 비슷한 것으로 나타났다. 향후 전기/UV 공정은 오존 램프를 이용하여 실험하였다.

### 3.2 최적 전류량 선정

전기/UV 공정에서 전해질을 첨가하지 않은 조건에서 전류 변화에 따른 RhB 농도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 0.13 A(평균 적용 전압, 4.2 V)의 낮은 전류에서도 RhB 초기 반응속도가 증가하였을 뿐만 아니라 최종 농도도 감소하는 것으로 나타났다.

전류가 1 A까지 증가될 때 초기 반응속도가 증가하였으며, 1.25 A에서는 1 A와 비슷한 분해 경향을 나타내어 최적 전류는 1 A인 것으로 사료되었다.

복합 공정(AB)의 제거율이 단일 공정의 제거율 합보다 클 경우(즉, AB > A + B) 시너지 효과가 나타난다고 알려져 있다.(Matos et al., 1999)

전기/UV 공정에서 최적 전류량인 1 A를 기준으로 전기분해와 UV의 단일 공정에서 RhB 제거량을 구하여 전기/UV 공정의 RhB 제거량을 비교하여 Fig. 3에 나타내었다.(전기분해와 UV의 단일 공정의 RhB 분해 농도가 초기 농도인 5 mg/L보다 높은 경우는 5 mg/L로 표현하였다.)

그림에서 보듯이 단일 공정의 RhB 분해농도와 복합 공정의 분해는 5분까지는 같았으나 5분 이후부터는 단일 공정의 합이 높은 것으로 나타나 단일 공정의 결합으로 인한 시너지 효과는 관찰되지 않았다. 이는 전기분해 공정과 UV 공정 자체의 RhB 색도 처리율이 높기 때문인 것으로 사료되었다.

### 3.3. COD 분해율

전기분해 공정에 UV 공정을 첨가한 전기/UV 공정을 이용한 RhB 색도 처리에서는 예

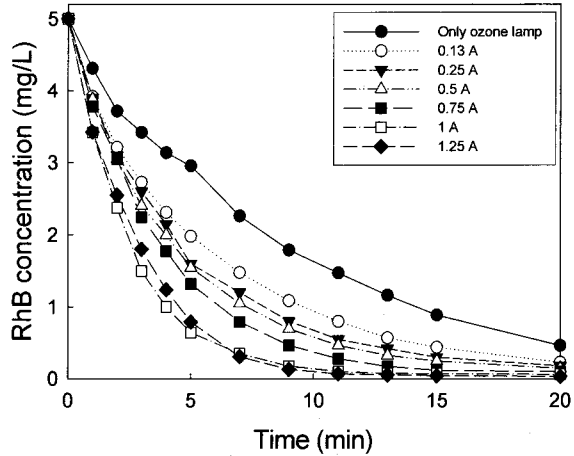


Fig. 2. Effect of current on RhB concentration in UV/electrolysis process(lamp power 30 W; air supply, 2 L/min).

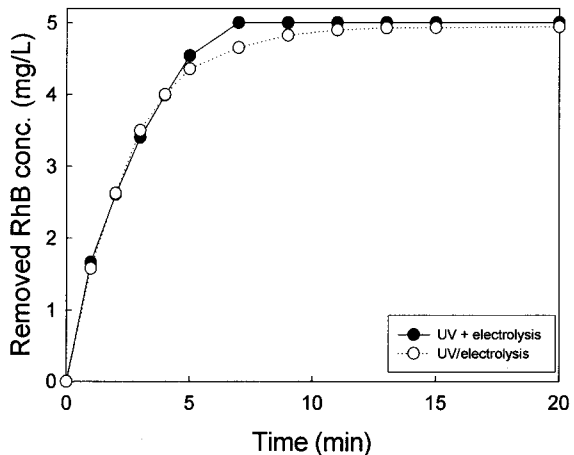


Fig. 3. Comparison of removed RhB concentration between UV+ electrolysis and UV/electrolysis (lamp power 30 W; air supply, 2 L/min; current, 1 A).

상과는 다르게 복합 공정으로 인한 시너지 효과가 나타나지 않았다.

일반적으로 염료는 발색단이 제거 되면 색도를 나타내지 않지만 완전 무기질화까지는 시간이 더 많이 소요 되는 것으로 알려져 있다.(Kim et al., 2008)

Fig. 4 (a)에 전기분해 공정, UV 공정 및 전기/UV 공정에서의 RhB COD 농도변화를 나타내었다. UV 공정에 의한 COD 제거는 낮은 것으로 나타났으며, 전기분해 공정에 의한 COD 제거도 90분 후 50.8%의 제거율을 나타내었다. 반면 전기/UV 공정에서는 90분 후 90.3%가 제거되었다. Fig. 4 (b)에 단일 공정의 COD 제거 합과 복합 공정의 COD 제거를 나타내었다. 복합 공정에서의 COD 제거가 단일 공정의 COD 제거 합보다 높은 것으로 나타나 시너지 효과가 나타나는 것으로 사료되었다.

RhB 제거에 있어 색도의 경우 빠른 시간 내에 발색단이 파괴되어 색도가 빨리 제거되지만 분해 중간 생성물질이 분해되는 데는 시간이 더 소요되기 때문인 것으로 사료되었다.(Wang 2000)

RhB 제거에 대한 단일 공정과 복합 공정의 시너지 효과는 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 없는 것으로 나타났지만 COD 제거(Fig. 4 (b))에서는 시너지 효과가 관찰된 것은 복합 공정에서의 OH라디칼을 측정하지 않아 정확한 판단을 할 수 없지만 오존, UV 처리시 염색 폐수의 색도 제거율은 높지만 COD 제거율은 낮았다는 박영식 (2001)의 보고와 종합하여 판단해 볼 때 전기분해에서 생성된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub> 및 오존 램프에서 발생한 O<sub>3</sub>가 UV와 반응하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub>보다 산화력이 높은 OH 라디칼이 생성되었기 때문이라고 사료되었다.

#### 4. 요약

전기/UV 공정에 사용하기 위해 일반적인 살균 램프인 UV-C 램프와 오존도 같이 발생하는 오존 등의 RhB 분해능을 고찰한 결과 오존 램프의 RhB 제거율이 UV-C램프보다 높은 것으로 나타났다. 전해질을 첨가하지 않은 전기/UV 공정에서 최적 전류는 1 A로 나

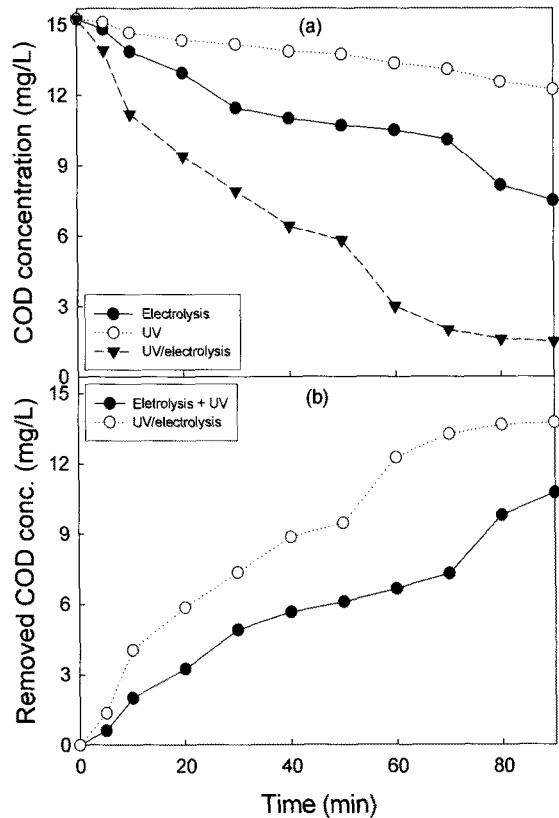


Fig. 4. Comparison of single and UV/electrolysis process for the COD concentration(a) and removed COD(b). (lamp power 30 W; air supply, 2 L/min; current, 1 A).

타났다. 전기/UV 공정에서 RhB 제거의 경우 전기분해 공정과 UV 공정의 단일 공정의 RhB 농도감소와 전기/UV 복합 공정의 RhB 제거는 같아 공정의 시너지 효과는 관찰되지 않았다. 그러나 COD의 경우 전기분해 공정과 오존 램프에 의한 단일 공정의 COD 제거보다는 전기/UV 공정의 COD 제거농도가 높아 시너지 효과가 나타나는 것으로 사료되었다.

### 참 고 문 헌

- Booth, G., Zollinger, H., McLaren, K., Sharples, W.G. and Westwall, A., 1985, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5nd ed., VCH, Weinheim, A9, pp. 70-75.
- Kunz, A., Peralta-Zamora, P., Gomes de Moraes, S. and Durán, N., 2002, New tendencies on textile effluent treatment, *Química. Nova*, 25, pp. 78-82.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, P. and Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, pp. 247-255.
- 김창균, 정호진, 김종석, 2007, 광촉매/오존을 이용한 염색폐수처리에 관한 연구, *상하수도 학회지*, 21(6), pp. 663-670.
- Daneshvar, N., Aber, S., Vatanpour, V. and Rsoulifard, H., 2008, Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: influence of operational parameters, *J. of electroanalytical Chemistry*, in press.
- Simond, O., Schaller, V. and Cornillis, C., 1997, Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes, *Electrochimica Acta*, 42(13/14), pp. 2009-2012.
- Rosenfeldat, E., Linden, K.G., Canonica, S. and Gunten, U.V., 2006, Comparison of the efficiency of  $\cdot\text{OH}$  radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ , *Wat. Res.*, 40, pp. 3695-3704.
- 박영식, 안갑환, 2001, 응집, 오존 및 UV 후처리가 염색폐수의 COD와 색도 제거에 미치는 영향, *환경위생학회지*, 27(4), pp. 93-98.
- UV shop 홈페이지, <http://www.uvshop.co.kr>
- 안갑환, 권수광, 박영식, 2004, Rhodamine B의 오존 등/광촉매 탈색, *대한환경공학학회지*, 26(10), pp. 1063-1069.
- Matos, J., Laine, J. and Herrmann, J-M., 1999, Association of activated carbons of different origins with titania in the photocatalytic purification of water, *Carbon*, 37, pp. 1870-1872.
- Kim, D.S. and Park, Y. S., 2008, Comparison study of dyestuff wastewater treatment by the coupled photocatalytic oxidation and biofilm process, *Chem. Eng. J.*, 139, pp. 256-263.
- Wang, Y., 2000, Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in  $\text{TiO}_2$  suspension, *Wat. Res.*, 34(3), pp. 990-994.