

## PE6) 전해질 첨가 전기/UV 공정을 이용한 염료의 제거

박영식\*, 김동석<sup>1</sup>

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

### 1. 서 론

염색폐수는 보통 생물학적 산화, 흡착 또는 알루미늄이나 철염에 의한 응집과 같은 종래의 방법에 의해 정화된다.(강준원 등, 1995) 비록 폐수의 색도는 물리화학적 방법에 의해 제거되지만 다량의 슬러지가 생성되는 단점이 있고 생물학적 처리는 대부분의 염료가 생물학적으로 쉽게 분해 되지 않기 때문에 색도를 전적으로 제거하기 어렵다. 이들 문제를 해결하기 위한 대안으로 오존 처리가 제안되었는데, 오존 처리법은 염색폐수를 탈색하는데 매우 효과적이지만 COD 감소에는 효과적이지 못한 것으로 알려졌다.(Socha, et al., 2007)

최근에는 산업 유출수의 처리를 위해 전기화학적 방법에 대한 연구가 진행되고 있다. 전기화학적 공정은 깨끗하고 저온에서 운전되고 보통 시약 첨가가 필요하지 않은 장점이 있다. 전극을 이용하는 전기화학적 수처리는 염료, 침출수 등의 난분해성 유기물질과 페놀, 시안 등의 유해물질이 함유된 폐수 등 많은 종류의 폐수에 대한 처리 가능성이 연구되었다. 전기화학적인 수처리 방법은 철이나 알루미늄 등 전기분해에 의해 이온이 용출되는 희생 양극(sacrificial anode)을 사용하거나 불용성 전극(DSA, dimensionally stable anode)을 사용한 전기분해 등이 있다. 희생 양극을 이용한 수처리는 전기응집-전기부상(electrocoagulation-electroflotation) 및 전기-펜톤(electro-Fenton)을 이용한 수처리에 이용되어 왔다.(Gao et al., 2005) 불용성 전극을 이용한 폐수 또는 폐기물의 전기화학적 처리에 대한 시도는 양극 표면에서 전자의 이동에 의해 발생하는 OH 라디칼에 의한 오염물이 파괴되는 직접 산화와 OH 라디칼 생성량은 적지만 산소가 발생하는 전위 전후에서 발생하는 하이드록실라디칼(OH·), 하이드로퍼 옥시칼(HOO·), 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 및 오존(O<sub>3</sub>) 등의 산화물질에 의한 간접 산화로 나눌 수 있다.(Jüttner et al., 2000; 김홍석 등, 2004)

대부분의 불용성 전극은 산화제가 발생하기 때문에 직접 산화와 간접 산화가 동시에 이루어지지만 전극에 따라 주요 분해 메커니즘이 직접 산화인 직접 산화 전극과 산화제에 의한 간접 산화 전극으로 나눌 수 있으며 직접 산화전극으로는 PbO<sub>2</sub> 전극, 붕소-도핑 다이아몬드(BDD, boron doped diamond) 전극 등을 들 수 있다. PbO<sub>2</sub> 전극은 유기물 산화성능은 우수하지만 전극으로부터 Pb가 침출(leaching)될 우려가 있으므로 실용성이 떨어지며, BDD전극은 전극 가격이 비싸 실용화가 아직 이루어지지 힘든 것으로 보고 되고 있다(Feng et al., 2003; Panizza et al., 2007) 간접 산화용 전극으로는 Ir, Ru 등을 산화시킨 금속산화물 전극인 RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> 등의 전극이 1960년대부터 클로로칼키 공정 등에 많이 이용되어 왔었다.(Chen et al., 2001) 간접 산화에 의한 단점은 양극에서 산화력이 높은 OH 라

디칼 농도 때문에 완전 무기질화를 얻기 어렵다는 것이다.(Daneshvar et al., 2008)

본 연구진들은 간접 산화용 DSA 전극에서 발생하는 산화력이 OH 라디칼 보다 낮은  $H_2O_2$ ,  $O_3$  등의 산화제를 직접 이용하는 것보다 UV를 조사하여  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$  공정에서 발생하는 OH 라디칼을 이용하는 것이 전기화학 공정의 성능을 높일 수 있다고 판단하여 DSA 전극과 UV를 이용한 전해질 첨가 전기/UV 공정에서 난분해성 물질 처리에 대한 적용가능성을 평가하고자 하였다.(Müller et al., 2001)

## 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 nm외 오존 발생 파장인 185 nm의 파장도 발생) 직류 전원공급기 (Hyunsung E&E, 50 V 20 A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다. 전해질로는 NaCl을 0-1 g/L 첨가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. UV 공정과 전기분해 공정에서 NaCl의 영향

염색폐수와 같은 산업폐수에는  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  및  $PO_4^{2-}$  등과 같은 무기 음이온들이 많이 존재하는데, 이들 이온의 영향은 전기분해 반응에서 중요한 요소이다. 특히 염색폐수에 다량 함유된  $Cl^-$  이온은 전해질로 작용할 뿐만 아니라 이산화염소와 유리염소와 같은 산화제를 발생시켜 전극에서 발생하는 산화제에 의한 간접 산화(indirect oxidation)에서 중요한 역할을 담당하고 있는 것으로 알려져 있다.(Raghu et al., 2007)

Fig. 1 (a)에 30 W의 오존 램프를 사용하여 RhB 분해시 NaCl이 RhB 분해에 미치는 영향을 나타내었다. NaCl은 오존 램프를 이용한 RhB 분해 성능을 저하시키는 것으로 나타났으며, NaCl 농도가 증가할수록 성능 저하가 큰 것으로 나타났다. Fig. 1 (b)는 0.5 A에서 NaCl이 RhB 분해에 미치는 영향을

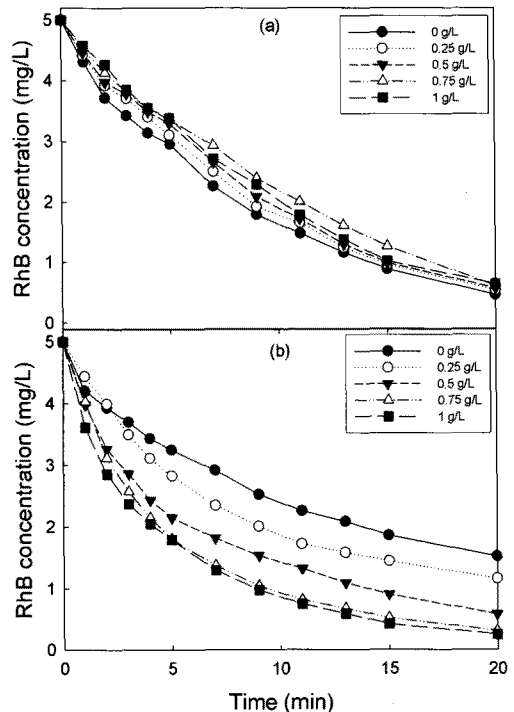


Fig. 1. Effect of NaCl dosage on RhB concentration in UV and electrolysis(a) UV process (30 W; air supply, 2 L/min) (b) Electrolysis (current, 0.5 A; air supply, 2 L/min)

나타내었다. NaCl 첨가량이 증가할수록 초기 반응속도가 증가하고 20분의 반응 후 최종 농도도 감소하는 것으로 나타났으나 1 g/L에서는 효과가 크지 않아 최적 NaCl 농도는 0.75 g/L인 것으로 판단되었다.

### 3.2. 전기/UV 공정에서 NaCl의 영향

Fig. 2에 전류를 0.5 A로 유지하면서 전기/UV 공정에서 NaCl이 RhB 분해에 미치는 영향을 나타내었다.

NaCl 농도가 0.25 g/L까지 RhB 분해속도가 증가하였으며 0.5 g/L 이상의 NaCl 농도에서는 RhB 분해속도가 증가하지 않는 것으로 나타나 전기/UV 공정에서 최적 NaCl 농도는 0.25 g/L로 판단되었다. UV 공정의 경우 NaCl의 저해효과가 나타나지만 전기분해 공정에서의 반응 증진 효과가 더 크기 때문에 전기/UV 공정에서는 NaCl 첨가에 따라 RhB 분해속도가 증가되는 것으로 사료되었다.

### 3.3. 개별 공정과 복합 공정의 COD 제거 비교

전기분해와 UV 단일 공정의 RhB 제거 농도의 합은 전기/UV 공정의 RhB 분해와 유사한 것으로 나타났다. Fig. 2의 최적 NaCl 조건인 0.25 g/L에서 단일 공정과 복합 공정의 COD 농도 변화를 Fig. 3(a)에 두 단일 공정의 제거 COD 농도의 합과 복합 공정의 COD 농도를 Fig. 3 (b)에 나타내었다. 90분의 반응시간동안 오존 등에 의한 COD 제거율은 9.5%, 전기분해의 COD 제거율은 57.4%로 나타났으나 전기/UV 공정에서는 94.1%로 나타나 복합 공정의 COD 제거율이 높은 것으로 나타났다. Fig. 1 (a)와 Fig. 3 (a)를 비교해 볼 때 오존 램프의 색도 제거율은 높으나 COD

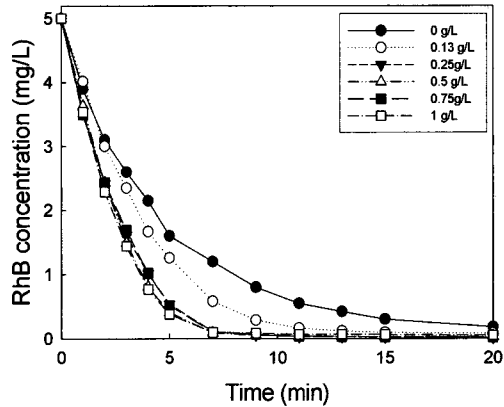


Fig. 2. Effect of NaCl dosage on RhB concentration in UV/electrolysis (lamp power, 30 W; air supply, 2 L/min, current, 0.5 A)

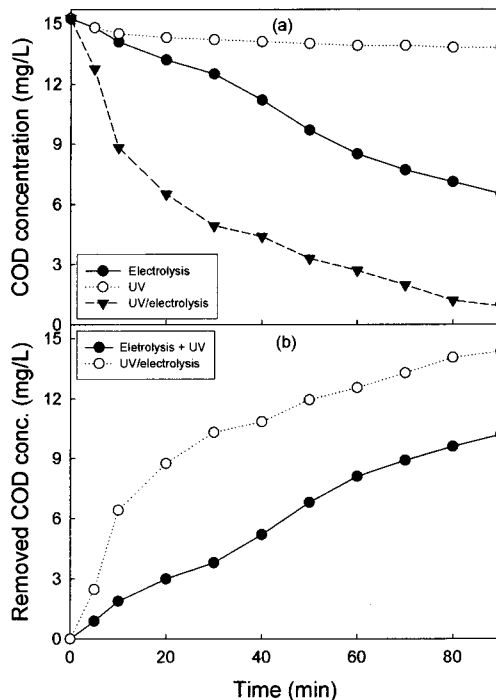


Fig. 3. Comparison of single and UV/electrolysis process for the COD concentration(a) and removed COD(b). (lamp power 30 W; air supply, 2 L/min; current, 0.5 A; NaCl conc., 0.25 g/L)

제거율이 낮았는데, 이는 염료의 발색단만 깨어져 색이 없어졌을 뿐 무기화가 완전히 진행되지 않아 COD 제거율이 낮다는 것을 의미한다. 이는 오존과 UV 처리가 염색 폐수의 색도 처리에는 효과적이지만 COD 제거율이 낮았다고 보고한 박영식 등((2001)의 보고와 일치하는 것으로 나타났다. 전기분해 공정 및 전기/UV 공정의 경우도 RhB 분해에 소요되는 시간보다 무기화에 해당하는 COD 제거에 몇 배의 시간이 더 소요되는 것으로 나타났다.

#### 4. 요약

UV공정은 NaCl 첨가량 증가에 따라 RhB 분해율이 감소하였고, 전기분해 공정에서는 증가하는 경향을 보였으나 전기/UV 공정에서 NaCl 농도가 0.25 g/L까지 RhB 분해속도가 증가하였으며 최적 NaCl 농도는 0.25 g/L로 판단되었다. UV와 전기분해 단일 공정의 COD 제거 합보다 전기/UV 공정에서의 COD 제거율이 높아 복합 공정에 대한 시너지 효과가 나타나는 것으로 사료되었다.

#### 참 고 문 헌

- 강준원, 박훈수, 최광호, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지, 17(3), pp. 283-294.
- Socha, A., Sochocka, E., Podsiadly, R. and Sokolowaka, J., 2007, Electrochemical and photoelectrochemical treatment of C.I. Acid Violet 1, Dyes and Pigments, 73, pp. 390-393.
- Gao, P., Chen, X., Shen, F. and Chen, G., 2005, Removal of Chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter, Separation and Purification Technology, 43, pp. 117-123.
- Jüttner, K., Galla, U. and Schmieder, H., 2000, Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, Electrochimica Acta, 45, 2575-2594.
- 김홍석, 서인석, 최일환, 김연권, 김지연, 이진영, 2004, 용존공기를 이용한 소독능 향상 전기분해 소독공정개발, 한국물환경학회.대한상하수도학회 공동추계학술발표회 논문집, pp. 625-628.
- Panizza, M., Barbucci, A., Ricotti, R. and Cerisola, 2007, Electrochemical degradation of methylene blue, Separation and Purification Technology, 54, 2007, pp. 382-387.
- Chen, X., Chen, G., Yue, P.L., 2001, Stable Ti/IrOx-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> Anode for O<sub>2</sub> Evolution with Low Ir Content, J. Phys. Chem. B. 105, 4623-4628.
- 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.
- Müller, J.P., Gottschlk, C. and Jekel, M., 2001, Comparison of advanced oxidation

processes in flow-through pilot plants(II), *Wat. Sci. Technol.*, 44(5), pp. 311-315.

Raghu, S., Basha, C.A., 2007, Electrochemical treatment of Procion Black 5B using cylindrical flow reactor-a pilot plant study. *Journal of Hazardous Materials B*, 139, pp. 381-390.

박영식, 안갑환, 2001, 응집, 오존 및 UV 후처리가 염색폐수의 COD와 색도 제거에 미치는 영향, *환경위생학회지*, 27(4), pp. 93-98.