

전기화학적인 방법에 의한 반응성 염료폐수의 처리

Treatment of reactive dyes wastewater by electrochemical method

유재정, 전성환, 박정민, 정제호, 박상정, 민경석*

Jae-Jeong Yu · Seong-Hwan Jeon · Jeong-Min Park · Jae-Ho Jeong · Sang-Jeong Park,
Kyung-Sok, Min*

국립환경연구원 낙동강수질검사소, *경북대학교 환경공학과

Nakdong River Water Quality Research Laboratory, National Institute of Environmental
Research, *Dept. of Environmental Engineering, Kyungpook National University

Abstract

Reactive dyes waste water, a toxic and refractory pollutant, was treated by an electrochemical method using Ti/IrO₂ as anode and Stainless Steel 316 as cathode. In this technique, sodium chloride as an electrolyte was added. A number of experiments were run in a batch system. Artificial samples (reactive blue 19, red 195, yellow 145) were used. Operation parameters, such as supporting electrolyte concentration, current density, pH and sample concentration have been investigated for their influences on COD and color removal efficiencies during electrolysis. After 5 and 90 minutes of electrolysis, color was reduced by 51.5% and 98.9% respectively. Under the condition of current density 10A/dm², NaCl concentration 12mg/l and pH 3, 62.9% of COD_o was removed after electrolysis for 90 minutes. The optimum condition of color removal and COD reduction in this work was found to be the following : pH 3, sodium chloride concentration 20g/l, current density 10 A/dm².

As a result, we confirmed to be effective to color removal and reduction of refractory organic material.

Keywords : Electrochemical treatment, dyeing wastewater, reactive dyes, COD reduction,

1. 서 론

상업적인 염료는 퇴색 및 탈색의 가능성을 줄이기 위한 매우 안정된 화학적 구조를 지니도록 제조되기 때문에¹⁾ 산화분해 처리가 잘 되지 않아 일반적인 물리·화학적 및 생물학적 공정을 중심으로 한 처리시스템으로는 제거효율이 낮다. 염색폐수 중에 함유되어 있는 난분해성 물질과 독성물질들을 보다 안정하게 처리하기 위해 현재 고급산화처리기술이 많이 연구되어지고 있다. 전기화학적인 방법에 의한 염색폐수의 처리는 처리약품에 의한 2차 오염의 문제가 적고, 운영조작이 간편하며 자동화가 가능하고, 난분해성물질도 효과적으로

제거할 수 있는 장점 때문에 많이 연구되어지고 있다²⁾⁶⁾. 전기분해는 근본적으로 anode에서의 직접 또는 간접산화, cathode에서의 환원반응에 의해 원하지 않는 유기, 무기물질을 무해한 것으로 처리하는 기술이다⁷⁾. 폐수의 성상에 따라 전기분해 처리의 효율성은 많은 차이가 있으므로 실용화를 위해서는 대상폐수에 대한 효율평가가 중요하다. 분산성염료 폐수는 Fe를 양극으로 하는 전기응집(electrocoagulation)처리나 Al을 양극으로 하는 전해부상(electrofloatation)처리가 가능하다^{9),10)}. 반응성염료 폐수는 높은 용해성으로 인해 응집처리 효과가 낮다.⁹⁾ 그러나 불용성 양극(insoluble anode)을 사용하면 용해성이 높은 난분해성 물질

이라도 전극표면 및 용액중에 생성된 강력한 산화성물질에 의해 효과적인 처리가 가능하다^{9),10)}. 불용성 전극은 촉매전극(electrocatalytic electrode)이라고도 하며 귀금속이나 귀금속 산화물이 많이 이용된다. 전기분해 처리연구는 고염분폐수, 시안함유 폐수, 금속가공, 괴형폐수, 침출수 등의 처리에 성공적으로 사용되어 왔다. 염색폐수에 대해서는 전기용접을 이용한 처리기술이 실용화되고 있으나 용해성이 높고 사용량이 많아 문제가 되고 있는 반응성염료 폐수에 대한 전기분해 효율에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 Ti/IrO₂ 양극을 사용하여 반응성염료 폐수를 회분식 처리장치로 전기산화하는 기술을 연구하였다. 적용 실험 조건은 NaCl 농도, current density, pH, 시료농도, 처리시간, 극간거리 등이며 색도와 COD 농도 감소를 이용하여 처리효율을 평가하였다.

II. 실험

1. 실험장치

실험장치는 전해조와 D.C power supply, stirrer로 구성된다. 전해조의 크기는 W130mm×L130mm×H275mm이며 재질은 투명 acrylic 판이다. 양극재질은 Ti기판에 IrO₂를 6μm 두께로 코팅한 것이며, 음극은 염소이온에 내성이 강한 Sus 316를 사용하였다. 용액에 잠기는 전극부분의 크기는 W75mm×H270mm×T3mm이다. 직류전류 공급장치는 D.C Power Supply (50A×50V)를 사

용하였다. 전기분해 동안 기포발생이 많으며, 이로 인해 용액의 교반효과가 발생하나 교반을 촉진하기 위하여 stirrer를 이용하였다.

2. 실험방법

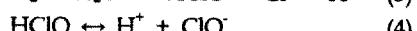
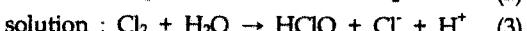
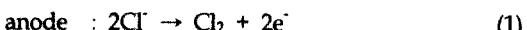
본 연구에 사용된 반응성염료는 상업적으로 많이 이용되고 있는 reactive blue 19, reactive red 195, reactive yellow 145 등 3종이다. supporting electrolyte로서는 NaCl(한주소금, 99%)을 사용하였으며 pH 조정에는 H₂SO₄와 NaOH를 사용하였다. 온도와 pH 및 전류는 초기값만 일정하게 설정하였다. 반응이 진행되는 동안 전류 및 전압과 온도의 변화는 크지 않았으나 pH의 변화는 높게 나타났다. 전기분해 영향인자별 최적 공정조건을 찾기 위해 NaCl농도, current density, pH, 시료농도, 처리시간, 전극간격(electrode gap), 전해시간 등의 영향실험을 하였다. 반응시간은 5분 10분, 20분, 30분, 60분 및 90분으로 하였다.

처리효율 평가는 색도, COD_{Cr} 등으로 하였으며 색도는 Standard Methods의 ADMI Tristimulus Filter Method에 의거해서 분석했으며, COD_{Cr}은 Standard Methods Close Reflux Titrimetric Method에 의거해서 분석했다.

III. 결과 및 고찰

1. 이론

전기분해의 반응 mechanism은 매우 복잡하며 정확하게 규명되어 있지 않으나 NaCl를 전해질로 사용할 경우 주 반응은 일반적으로 다음과 같이 진행된다¹¹⁾.



극판표면의 산화분위기로 인해 hydroxyl radical(OH·), chlorohydroxyl radical(ClOH·) 등과 용액중에서는 Cl₂, HClO, ClO⁻, O₃, H₂O₂ 등의 산화제가 생성되며 이들의 강력한 산화력 때문에 유기물질들이 더 작은 분자로 분해 또는 CO₂와 H₂O로 무기화(mineralization)된다¹²⁾¹³⁾. 물분자가 양극표면에 이동하면 hydroxyl radical이 생성되

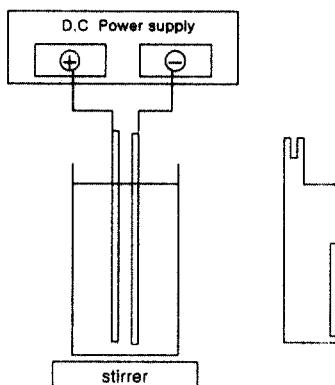
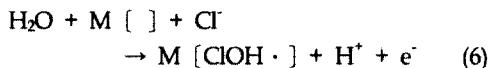
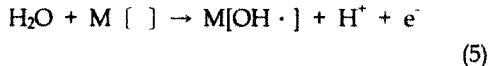
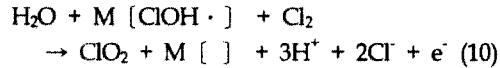
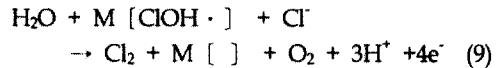
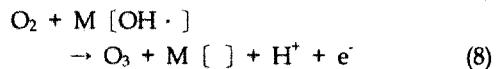
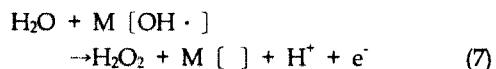


Fig. 1. Batch experimental setup and Electrode shape

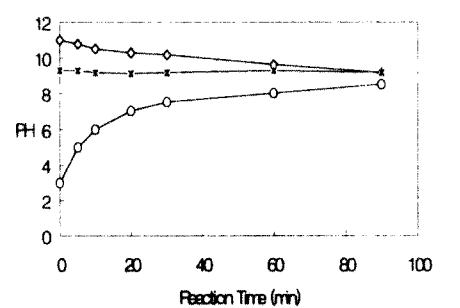
고, 염소이온이 공급되면 chlorohydroxyl radical이 생성된다¹²⁾.



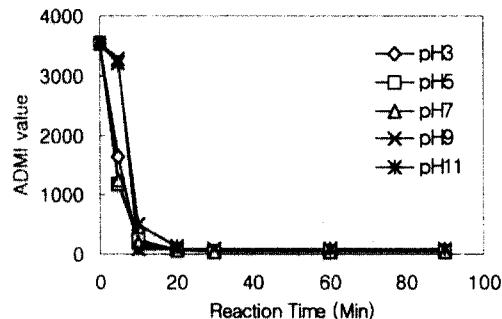
양극에서는 물분자에 의한 radical 생성이 연속적으로 이루어 지며 radical은 높은 oxidation potential로 인해 유기물질을 연속적으로 산화(direct oxidation)시킨다. 그러나 수명이 짧아 다른 산화제로 쉽게 분해되는데, 이때 생성된 Cl_2 , O_2 , ClO_2 , O_3 등의 산화제는 수명이 길고 전극으로부터 멀리까지 분산되어 오랫동안 산화력을 발휘한다(indirect oxidation).



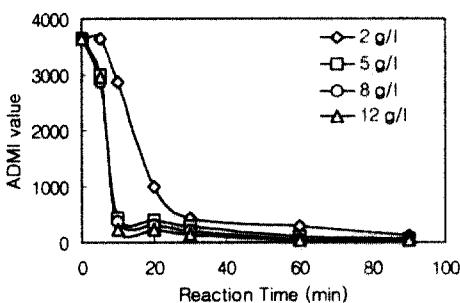
Direct oxidation에 의한 유기물질의 산화속도는 양극 촉매의 활성, 유기물질의 량, 극표면에로의 확산속도, 전류밀도 등의 영향을 받는다. Indirect oxidation속도는 secondary oxidants의 용액으로의 확산속도, 온도, pH등의 영향을 받는다. secondary oxidants는 모든 유기물질을 효율적으로 CO_2 , H_2O 등으로 변환시키지 못하기 때문에 유기물질의 분해는 direct oxidation에 의한 처리가



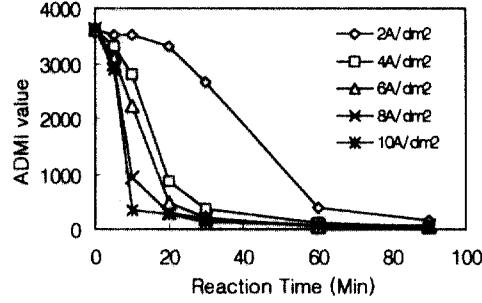
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. Effect of experimental parameter on color removal in electrochemical oxidation using Ti/IrO₂ anode.

- (a) pH change during the electrolysis treatment. (NaCl 15g/l, 4A/dm²)
- (b) pH effect (current density 4A/dm², NaCl dosage 15g/l, electrode gap 7mm)
- (c) NaCl dosage effect (current density 6A/dm², initial pH 7, electrode gap 7mm)
- (d) current density effect (NaCl 12g/l, pH 7, electrode gap 7mm)

바람직하다.¹²⁾ 약한 알칼리에서는 OCl^- , O_2 , 그리고 약간 양의 H_2O_2 , O_3 를 생성한다. 강한 알칼리에서는 Cl^- 가 안정한 ClO_3^- 이온을 생성하며, 낮은 pH에서는 Cl^- 은 Cl_2 를 생성하는 반응에 의해 제거된다. 오직 약한 알칼리와 중성영역에서 초기 Cl^- 은 안정을 유지하면서 연속적으로 OH^- 가 생성된다.¹²⁾ NaCl 를 전해질로 사용한 경우 chlorine에 의한 간접산화반응은 pH 3-4에서 OCl^- 가 효과적으로 생성된다. 양극주위는 산, 음극주위는 알칼리를 형성하기 때문에 차이염소산(HOCl)은 양극에서, 차이염소산 이온(OCl^-)은 음극에서 이루어 진다.¹¹⁾

2. 색도제거

폐수중의 색상은 심미적인 영향이 크고 수중생물의 생산활동을 저해한다. 염색폐수를 전기분해하면 초기에는 검은 색을 떠나 점차 검붉은 색, 푸른색, 노란색의 순으로 색상이 변하였다. 그러나 실험결과 색상별 제거특성에 차이는 없었다. Red 195의 0.5g/l sample의 초기 ADMI value는 3,660이었으며, pH, NaCl 농도, current density 영향 실험 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

전기반응으로 인하여 양극주위는 산성, 음극 주위에서는 알칼리성을 형성하므로 초기 pH에 관계없이 시간의 경과에 따라 pH는 7-8 정도 유지가 되었다. pH 영향실험(current density 4A/dm², NaCl 농도 15g/l, electrode gab 7mm)결과 pH 3에서 최고 ADMI value 감소율이 98.9%로 나타났다. pH 3일때 처리시간 5분에서 최고 75%의 감소율을 보였으나, pH 9와 11에서는 색도감소율이 5%정도 낮았다. 그러나 10분 이상부터는 초기 pH에 관계없이 비슷한 제거율을 보였는데, 이는 처리과정에서 상기 반응식 (1)-(10)에서와 같이 OH^- , H^+ 등의 물질이 많이 생성되고 CO_2 의 발생으로 pH의 완충효과가 나타나기 때문이며¹³⁾(Fig. 2. a), 초기 pH가 3인 경우 반응시간 20분에 pH 7로 변하였다. 그러나 산성영역에서 처리효율이 좋은 것은 본 실험이 radical에 의한 산화반응보다도 Cl_2 또는 HOCl이 산화반응을 주도하였기 때문인 것으로 판단된다¹⁴⁾⁽¹³⁾.

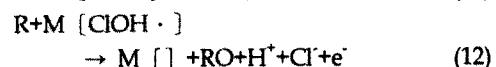
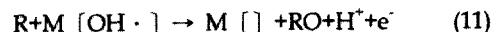
전기화학적인 공정은 전기적 저항을 감소시키기 위한 높은 전도도가 필요하므로 전기분해 대상 폐수는 고염분 폐수와 같이 전도도가 높은 폐수가 유리하다. 전해질로서는 chloride, nitrate, sulfate

등이 사용되나 chloride가 가장 효율이 좋은 것으로 보고되고 있다¹⁶⁾. NaCl은 supporting electrolyte로서도 중요하나 염소원으로서 산화제 물질을 생성하므로 중요하다. NaCl 농도영향 실험(current density 6A/dm², pH 7, electrode gab 7mm)결과, NaCl의 농도가 높을수록 색도제거 효과가 좋았다. 가장 낮은 2g/l의 농도에서는 ADMI value가 400이하로 감소하는데 20분 이상이 소요되었다.

Current density 영향실험(NaCl 12g/l, pH 7, electrode gab 7mm) 결과 2A/dm²에서는 ADMI value가 400이하로 감소하는데 30-60분이 소요되었으나 10A/dm²에서는 5-10분이 소요되어 current density는 높을수록 유리하였다. 그러나 전압도 동반상승하기 때문에 소요전력은 훨씬 높게 나타났다.

3. 유기물질의 분해

sample중 유기물질은 생성된 산화제 또는 라디칼에 의해 분해되며, 라디칼에 의한 분해반응은 다음과 같다.



이 반응은 라디칼에 의해 연속적으로 일어나며, RO는 유기물의 산화된 형태로서 중간분해산물이며 이는 더욱 산화되어 CO_2 와 H_2O 로 완전 분해된다. 따라서 유기물질의 완전산화과정에서 중간분해산물도 다량 존재한다.

Fig 3의 (a)는 blue 19를 시료로 사용한 초기농도 영향실험(NaCl 25g/l, pH 3, electrode gab 17mm)결과이며 초기 COD_{Cr} 농도는 148-1,760 mg/l이다. 최고 처리효율은 75.0%로 나타났다. 시료농도 영향을 단위시간당, 전극 단위면적당 COD 제거효율로 나타낸 결과, 시료농도가 높을수록 효율이 높게 나타나 COD 1,760 mg/l일때 최고 7.33 gCOD/hr/dm² 이었으며, 동일실험조건에서 148mg/l 일때에는 1.35gCOD/hr/dm² 이었다. (b) 초기 COD_{Cr}값이 1,336mg/l인 red 195의 current density별 실험(NaCl 12g/l, pH 7, electrode gab 7mm)결과이며, 최고 처리효율은 10A/dm²에서 62.9%로 나타났으며 2A/dm²에서는 33.5%로 낮게

나타났다. (c)는 전극간격 영향실험 결과로서 전류 밀도를 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 으로 일정하게 하고 극간 거리는 10mm, 30mm로 변경하여 각각 30분 및 60분 실험하였으며, 처리효율은 10mm인 경우에는 39.8, 67.5%, 30mm인 경우에는 49.6, 70.4%로 각각 나타나 극간 거리가 길 때 효율이 약간 높았다. 그러나 조전압은 극간거리 10mm일 때는 6.4V, 30mm 일 때에는 9.8V 나타나 극간거리와 함께 조전압과 시료온도가 상승하여 처리효율의 상승에 기여한 것으로 보이며, 전력효율 측면에서는 극간거리가 짧은 것이 유리한 것으로 나타났다.

색도 및 COD의 처리효율이 NaCl 농도 증가와 함께 증가하고, 산성 또는 중성영역에서 증가하는 것은 오염물질이 간접산화에 의해 산화분해되고 있음을 나타낸다.¹⁴⁻¹⁵⁾ S. V. Yakovlev et al(1988)¹⁷⁾은 Ti/RuO₂ anode를 사용하여 산성염료 0.1-0.5g/l 용액을 전기분해 실험결과 (Cl⁻

3,000mg/l에서 current density $150-200\text{A}/\text{m}^2$ 반응시간 5-15분) 60-70%가 완전 분해되었다고 보고하였다. J. Naumczyk et al(1996)¹⁸⁾은 공장폐수 (COD_{Cr} 960mg/l)를 Ti/RuO₂, Ti/Pt, Ti/Pt/Ir anode를 이용한 회분식 전기분해 실험(Cl⁻ 6,330mg/l, $6\text{A}/\text{dm}^2$, pH 6.95, 60분)에서 85-92%의 COD_{Cr}가 감소한 것으로 보고하였다.

NaCl 존재하에 전기분해는 약간의 chlorinated hydrocarbons의 생성이 문제라고 지적되고 있다.¹⁹⁾ 그러나 반응성 염료의 전기분해는 처리전의 원수보다 처리수의 독성이 낮은 것으로 보고되고 있다.²⁰⁾

4. 전력효율 고찰

단위전력당 COD 제거효율은 $2\text{A}/\text{dm}^2$, 처리시간 5분인 경우에 최고 3,382.6 gCOD/kWh, $10\text{A}/\text{dm}^2$ 일 경우에는 1,632.2 gCOD/kWh로 나

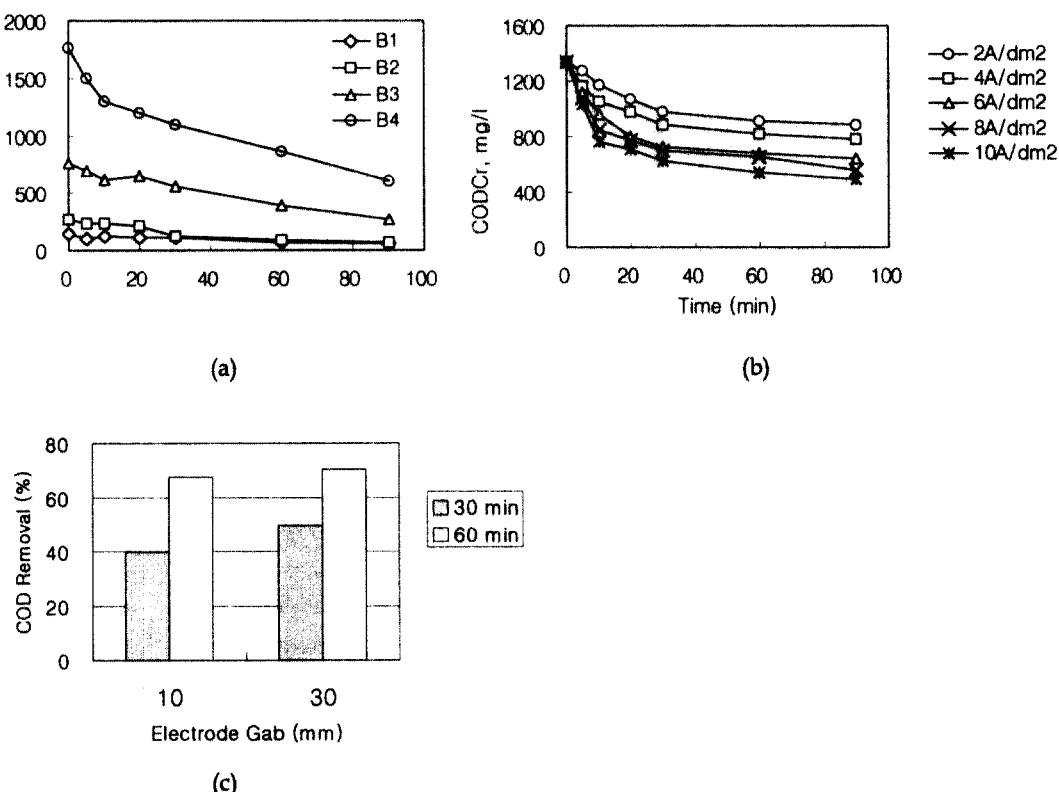


Fig. 3. COD_{Cr} Reduction of reactive dyes sample by Ti/RuO₂ anode. (a) effect of initial concentration, Blue 19, initial pH 3, current density $4\text{A}/\text{dm}^2$, NaCl 25g/l, initial concentration B1 148mg/l, B2 272mg/l, B3 760mg/l, B4 1,760mg/l, (b) effect of current density, red 195, initial pH 7, NaCl 12g/l, initial COD_{Cr} 1,336mg/l, (c) effect of electrode gap, reactive dye mixtures, initial COD 570mg/l, NaCl 4g/l, current density $3\text{A}/\text{dm}^2$, pH 7

타나 current density가 낮을수록 효율이 높게 나타났다. 사용된 단위 NaCl 무게별 COD제거효율은 2g/l에서 최고 1.5%gCOD/kgNaCl를 보였고, 12g/l일때에는 112gCOD/kgNaCl로 나타나 NaCl 경제측면에서는 농도가 낮을수록 유리했다. 이와 같이 전력효율적인 측면에서는 전류밀도가 낮은 것이 유리하고 시료의 농도는 높을수록 유리하나 목표수질을 달성하기 위해서는 적정한 처리조건의 선택이 중요하다.

IV. 결 론

반응성 염료 폐수를 Ti/IrO₂ 양극과 NaCl 전해질을 이용한 회분식 전기분해 처리 연구결과는 다음과 같다.

- 색도제거는 pH 3, 전류밀도 4A/dm², NaCl 15g/l 의 조건에서 반응시간 5분의 경우 51.5%, 10분 96.3%, 90분 98.9%의 ADMI value의 감소를 보였다.
- 색도제거를 위한 pH 영향실험 결과 산성 영역에서 처리효율이 좋았으며 pH 9 이상의 알칼리에서는 처리시간 5분의 경우에는 초기에 색도제거율이 낮았으나, 처리시간이 길어질수록 색도 제거율은 초기 pH에 관계없이 비슷하였다.
- 색도제거 속도는 NaCl 농도가 높은 것이 유리하게 나타났으며 2g NaCl/l에서는 색도가 3,660에서 400이하로 감소하는데 20분 이상이 소요되었다. 전류밀도도 높은 것이 제거속도에 유리하여 10A/dm²에서는 400이하로 감소하는데 5-10분이 소요되었으나, 2A/dm²에서는 30-60분이 소요되었다.
- COD 제거효율은 초기농도 1,660mg/l 및 전류밀도 10A/dm²에서 최고 62.9%의 농도감소를 보였으며, 동일조건에서 전류밀도 2A/dm² 일때에는 33.5%로 낮게 나타나 전류밀도가 중요한 반응인자이었다.
- 전력효율 측면에서 전류밀도는 낮고, 시료농도는 높은 것이 유리하였으며, 전극간격은 좁은 것이 유리하였다.

이상과 같은 연구결과 IrO₂/Ti 양극을 이용한 반응성염료 폐수의 처리는 효과적인 것으로 나타났으며, 더욱 높은 색도 및 COD 처리효율을 위해서는 직접산화 효과를 높이는 공정연구가 필요한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- Jinping Jia, Ji Yang, Jun Liao, Wenghua Wang and Zijian Wang, Treatment of Dyeing Wastewater with ACF Electrodes, *Wat. Res.* Vol. 33, No. 3, pp 881-884, 1999.
- Philippe C. Vandevivere, Roberto Bianchi & Willy Verstraete, Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72, 289-302, 1998.
- Andre Savall, Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluent, *Chimia*, 49, 23-27, 1995.
- 길대수, 전기분해 및 생물학적 처리공정을 이용한 폐기물 매립지 침출수 처리, 부경대학교 박사학위 논문, 2000.
- Sheng H. Lin and Ming L. Chen, Treatment of Textile Wastewater by Chemical Methods for Reuse, *Wat. Res.* Vol. 31. No. 4, pp 868-876. 1997.
- Andre Savall, Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluent, *Chimia*, 49, 23-27, 1995.
- Ulker Bakir O gutveren and Savas Koparal, Color Removal From Textile Effluents By Electrochemical Destruction, *J. ENVIRON. SCI. HEALTH*, A29(1), 1-16, 1994.
- Sheng H. Lin and Chi F. Peng, Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method, *Wat. Res.* Vol. 28, No. 2, pp. 277-282, 1994.
- 성기장 외, 중소기업형 염색폐수 처리시스템 기술개발에 관한 연구, 통상산업부, 1996.
- R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, Electrochemical Waste Water Treatment Using High Overvoltage Anodes. Part I: Physical and Electrochemical Properties of SnO₂ anode, *Journal of Applied Electrochemistry* 21, 14-20, 1991.
- G. H. Kelsall, Hypochlorite Electro-generation. I. A Parametric Study of a Parallel Plate Electrode Cell, *Journal of Applied Electrochemistry* 14, 177-186, 1984.

12. Israilides C. J., Vlyssides A. G., Mourafeti V. N. and Kauouni G. Olive Oil Wastewater Treatment with the Use of an Electrolysis System, *Bioresource Technology*, 61, 163-170. 1997.
13. D. W. Kirk, H. Sharifian, F. R. Foulkes, Anodic oxidation of aniline for waste water treatment, *Journal of Applied Electrochemistry* 15, 285-292, 1985.
14. A. G. Vlyssides and C. J. Israilides, Electrochemical Oxidation of a Textile Dye and Finishing Wastewater Using a Pt/Ti Electrode, *J. Environ. SCI. Health*, A33(5), 847-862, 1998.
15. Li-Choung Chiang, Juu-En Chang and Ten-Chin Wen, Indirect oxidation Effect In Electrochemical Oxidation Treatment Of Landfill Leachate. *Wat. Res.* Vol. 29, No. 2, pp. 671-678, 1995.
16. Li-Choung Chiang, Juu-En Chang and She-Chuan Tseng, Electrochemical Oxidation Pretreatment of Refractory Organic Pollutants, *Wat. Sci. Tech.* Vol.36, No. 2-3, pp. 123-130. 1997.
17. S. V. Yakovlev, I. G. Krasnoborod'ko, and E. S. Svetashova, Electrochemical Decoloring of Waste Water to Remove Organic Dyes. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, Vol. 10, No. 3, pp. 266-269, 1988
18. J. Naumczyk, L. Szpyrkowicz and F. Zilio-Grandi, Electrochemical Treatment of Textile Wastewater, *Wat. Sci. Tech.* Vol. 34, No. 11, pp. 17-24, 1996.
19. Ch. Comminellis, A. Nerini, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *Journal of applied electrochemistry* 25, 23-28. 1955
20. 유재정 외, 염색폐수중의 난분해성물질 배출특성 및 처리에 관한 연구(II), NIER No. 2000-21-583, pp 107-108, 2000.