

## 염색폐수의 처리에서 전기화학적 조합 시스템의 평가

정수경, 김용하\*, 서근학, 정종식<sup>1</sup>  
 부경대학교 화학공학과, 육성 화학(주)<sup>1</sup>  
 (yhkim@pknu.ac.kr\*)

## Assessment of combined systems in the electrochemical treatment of dye wastewater

Su-Kyong Jung, Yong-Ha Kim\*, and Keun-Hak Suh, Jong-Sik Jeong<sup>1</sup>  
 Department of Chemical Engineering, Pukyong National University,  
 Uk-Seung Chemical Co., Ltd.<sup>1</sup>  
 (yhkim@pknu.ac.kr\*)

## 서론

현재 염색 폐수는 산업폐수 중 처리하기 매우 어려운 것으로, 각 공정별로 다양한 종류의 오염 물질이 발생되고 있다. 이와 같이 발생된 폐수에는 염색가공기술의 발달로 각종 염료, 호제, 계면활성제를 비롯한 조제, 다량의 sodium terephthalate 및 ethylene glycol 등이 포함되어 있다. 염색폐수내 부유물 농도는 낮지만 색소로 인한 가시적, 심리적 영향이 강하다. 더욱이 단위 염색물당의 용수사용비가 적은 욕비에서 염색가공하는 추세이므로 난분해성 물질이 다량 배출되면서 BOD, COD 농도가 높아져 폐수의 수질은 더욱 악화되고 있다. 또한 하천에 방류될 경우 확산성이 매우 높아서 일광을 흡수하고 미생물에 의한 자연정화작용을 방해함으로써 환경오염에 큰 영향을 미칠 수 있다.

이에 최근 폐수처리의 신공정으로 다양한 산업폐수의 처리 가능성이 보이는 전기화학적 방법이 대두되고 있다. 이 방법은 외부에서 전기에너지를 주어 폐수 중에 함유되어 있는 BOD, COD 성분을 효과적으로 제거하는 것으로, 크게 전기응집(Electrocoagulation; EC)과 전기분해(Electrolysis; EL)로 구분되며, 전극에서 용출된 금속 이온과 오염물이 응집된 플러들을 용액 윗부분으로 상승시켜 처리하는 전기부상(Electroflotation) 등도 있다. 전기응집은 전극에서 용출된 이온이 폐수내 오염물과 응집하는 것이며, 전기분해는 전극표면에서 전자를 이용해 오염물질을 직접 파괴시키거나, 전해질 또는 산화제의 투입시 분해반응 중 생성된 2차 산화제( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ )가 오염물을 산화시키는 방법이다[1]. 두 방법의 차이점으로 전기응집은 양극 전극판의 주기적 교체가 있는 반면, 전기분해에서는 주로 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 백금(Pt) 등의 불용성 전극을 사용하는 것이다. 전기응집으로 부유물의 제거와 각종 중금속 및 색도 제거는 잘되나, 폐수내 난분해성물질 및 COD 원인물질을 완전히 제거하기 어려운 상태이다. 그리고 전기응집시 응집 floc은 부상, 침전, 여과 등의 방법으로 처리되고 있으나 부상을 통한 플러 제거에는 무겁거나 비교적 큰 플러이 중력의 영향이 커짐으로써 가스에 부착되지 못하고 침전되며, 침전을 통한 제거는 처리시간이 긴 단점이 있다.

Shin 등[2]은 전기응집된 플러이 하나의 용액내 분산된 분체로 이들이 자성을 띠어 자석에 당겨진다는 물성을 이용하여, 이들의 제거에 자성 분리(Magnetic separation; MS)를 적용시켰다. 자성분리는 폐수내 부유 고형물의 제거 방법의 하나로 부유 고형물과 자성미분체간의 van der Waals 힘에 의해 자성플러를 형성시키고 이를 자석쪽으로 이동시켜 포집 분리하는 방식으로 폐수내 부유 고형물을 효율적이고 간단하게 제거하는 방식이다. 본 연구에서는 전기응집 및 전기분해와 자성분리의 조합시스템을 이용하여 합성 염색폐

수를 대상으로 부유물질과 탁도 및 색도, COD 등의 제거성능 평가는 물론 처리수내 온도 및 반응시 발생하는 수소 양을 측정함으로써 에너지원 및 열펌프에 이용할 수 있는 가능성을 검토하였다.

## 실험

본 실험장치는 크게 전기응집과 전기분해, 그리고 자성분리 장치로 구성되어 있다. 전기응집 장치는 튜브형으로써 양극(+)관과 음극(-)관 사이를 통과하는 폐수에 직류 전류를 일정하게 흘려주는 구조를 갖는다. 내관인 양극의 재질은 용해성인 Fe(iron)이며, 외관인 음극의 재질은 스테인레스 스틸(stainless steel)이다. 외관의 외경은 2.7 cm, 내경은 2.1 cm이고 내관의 외경은 1.7 cm, 내경은 1.2 cm이며 전극의 간격은 0.4 cm, 반응전극의 길이는 33 cm이다. 전기응집기에 공급되는 전원의 최대 용량은 150 A, 26 V인 정류기를 사용하여 직류전류를 일정하게 흘려 주었으며, 정량 펌프의 최대유량은 0.48 L/min 이다. 전기분해 장치는 반응조를 아크릴을 이용하여 높이는 350 cm로 하여 내부면적을 420 cm<sup>2</sup>(35 cm×12 cm)으로 제작하여 전체 용적 8L 중 유효부피를 5 L로 하였다. 전원의 최대 용량은 150 A, 26 V의 직류전류를 사용하였다. 양극은 티타늄(Ti)금속표면에 이산화이리듐(IrO<sub>2</sub>)을 전착한 불용성 극판으로 하였으며, 음극판은 stainless steel을 사용하였다. 전극판의 두께는 양극과 음극이 0.1 cm, 0.4 cm로 면적은 100 cm<sup>2</sup>(20 cm×5 cm)로 동일하다. 그리고 전기분해를 하는 동안 강력한 산화력을 지닌 아염소산(ClO<sup>·</sup>)의 원활한 생성을 위해서 Cl<sup>-</sup>의 원료로 전해질인 NaCl을 인위적으로 첨가하였다. 자성분리장치는 자성분리기, 전기응집수의 혼합기, 슬러리 공급펌프를 갖추고 있다. 자성분리기 내 흐름공간은 직육면체로 단면은 가로 3 cm, 세로 2 cm의 직사각형 구조이며 수직 길이는 28 cm이다. 상기 흐름공간에 있어서 표면의 자력은 약 2000 Gauss이며 흐름공간 내 충전된 filter matrix의 재질은 stainless steel의 wool로, 직경은 1 mm이며 충전율은 70 %로 하여 자력과 동시에 필터 여과의 기능을 부여하였다. 두 개의 튜브를 사용하는 Two pass System의 전기응집은 5~10 A의 전류범위(전류밀도: 142~284 A/m<sup>2</sup>)에서 0.75~1.25 cm/s(0.05~0.09 L/min)의 유속으로, 전기분해는 10~30 A (전류밀도: 83~248 A/m<sup>2</sup>)의 전류범위로 반응시간은 100~700 초로 하였다. 자성분리기 내 전기응집수의 공탑 액체유속은 0.86 cm/s(0.31 L/min)로 일정하게 유지시켰다. 각 조건에서 시료 채취는 각 단계에 따라 2회로 하였다. 폐수와 처리수내 부유고형물의 농도는 ASTM D2540에 의해, 탁도는 HACH 2100N Turbidimeter, 입도는 Laser Diffraction Particle Size Analyzer (SHIMADZU SALD-2001), 색도는 HACH DR/4000U Spectrophotometer, COD는 COD Analyzer(HS 2000)를 이용하여 Cr법으로 분석하였다.

## 결과 및 고찰

본 실험의 운전 mode는 첫째, 전기응집과 자성분리, 둘째, 전기응집과 자성분리 후 전기분해, 셋째는 전기분해를 택하였다.

Fig. 1은 전기응집과 자성분리 후 전기분해를 추가한 것으로, 즉 둘째 모드로 전기분해의 시간과 전류밀도 및 NaCl 사용유무에 따른 COD 제거율 변화를 나타낸 것이다. 전류밀도가 높아질수록 전해시간을 늘릴수록 COD 제거율이 상승하였다. 전기응집시 전류밀도는 142 A/m<sup>2</sup>로 고정시켰으며 전해질로 NaCl을 사용하였다. NaCl을 첨가하지 않은 경우

83 A/m<sup>2</sup>에서 전기분해시간 100~700 초까지의 제거율은 81~83 %, 248 A/m<sup>2</sup>에서 82.3~84.3 %로 시간경과 및 전류밀도에 따른 COD 제거율은 약 2%의 상승에 그쳤다. NaCl 500 ppm 첨가한 경우, 83 A/m<sup>2</sup>에서는 전기분해시간 100~700 초까지 82.5~88.5 %, 248 A/m<sup>2</sup>에서 83~94 %로, 전기분해시간이 증가할수록 COD 제거율의 향상이 뚜렷하다. NaCl을 첨가한 것이 첨가하지 않은 것에 비해 전기분해시간이 증가할수록 COD 제거율의 상승폭이 커 더욱 효과적이었다. 그리고 전기응집과 자성분리까지만 하였을 경우 COD 제거율이 최대 80% 정도에 그치는 반면, 전기분해까지 한 경우 분해시간 700초에서 최대 94%로 전기분해와의 조합효과가 확인되었다.

Fig. 2는 전기분해만 한 셋째모드의 경우와 전기응집과 전기분해를 조합한 첫째모드의 경우, 전기분해시 NaCl 농도에 따른 COD 제거율을 나타낸 것이다. 전기분해만 하였을 경우, NaCl 0 ppm일 때 10~14 %, 1000 ppm일 때 11.2~34.4 %로 최대 6.4%가 상승하였다. 전기응집과 전기분해를 조합하였을 경우, NaCl 0 ppm일 때 78~82 %, 1000 ppm일 때 82.2~97 %로 증가하였다. 이는 전기분해만 하였을 경우 폐수내 COD 오염원인 염료, 세정제, 표백제 등의 용해성 물질의 제거가 어려웠으나, 전기응집과 전기분해를 조합한 시스템에서는 전기응집된 플락을 자성분리로 대부분 제거하며 전기분해의 강력한 산화·환원반응으로 미세한 부유물질 및 난분해성 물질까지 직접 파괴함으로써 COD 제거율이 월등히 높은 것이다. 전기분해만의 경우와 전기응집과 전기분해를 조합한 시스템과 비교하였을 때, 후자가 전자보다 COD 제거율이 4~8 배 정도로 월등히 높았으며 NaCl 농도가 높을수록 효과적이었다. 이는 원수의 낮은 전기전도도를 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  이상 증가시킴으로써 전류의 흐름이 원활해져 전기화학적 반응이 더욱 활발해졌기 때문이다.

Fig. 3은 전기응집과 전기분해를 조합한 시스템에서 전기분해의 전류밀도에 따른 색도 제거율을 나타낸 것이다. 전해질을 첨가하지 않은 경우에는 전류밀도가 증가하여도 시간에 따른 색도 제거율에 큰 차이는 없었으나, 전해질을 첨가하였을 경우 전류밀도가 증가할수록 그리고 시간이 경과할수록 제거율이 급격하게 증가하였다. 또한 NaCl 농도가 500 ppm 이상으로 증가하면서 색도 제거율이 99% 이상으로 되어 대부분의 색상이 없어졌다. 이는 연속적인 산화·환원 반응으로 폐수내 염료성분 중 색깔을 결정하는 작용기들이 치환되거나 색을 띠는 아조기(-N=N-), 에틸렌기(-C=C-) 내의 이중결합이 파괴되기 때문이다.

Fig. 4는 전기응집과 전기분해의 각 처리단계에 대한 COD 제거율을 비교한 것이다. 전기응집만 한 경우의 COD 제거율은 67~83 %였으며, 전기분해만 한 경우 8~35 %이었다. 그러나 전기응집과 전기분해를 조합한 경우 COD 제거율이 75~98 %로 개별 처리하였을 때에 비해 높았으며, 또한 NaCl을 넣었을 때의 COD 제거율이 넣지 않았을 때보다 높다는 것은 전기분해만의 경우나 전기응집 후 전기분해를 조합한 경우 모두에서 확인되었다. 그리고 NaCl의 첨가에 따른 COD의 제거율의 상승효과는 전기분해만의 경우에서 더 크게 나타났다.

## 결론

기존의 전기응집과 자성분리에 전기분해를 조합한 시스템에서 염색폐수를 대상으로 한 일련의 실험을 진행하였다. 전기응집의 한계로 보였던 COD 제거율 80%의 원인물질인 난분해성 오염물을 보다 효과적으로 제거할 수 있어 최종 COD 제거율 최대 97%, 색도 제거율 99% 이상이 달성됨을 확인하였으며, 이 때 총괄체류시간은 약 10~15 분 이내로 타 조합공정과 비교하여 기술경쟁력의 우위가 달성되었다.

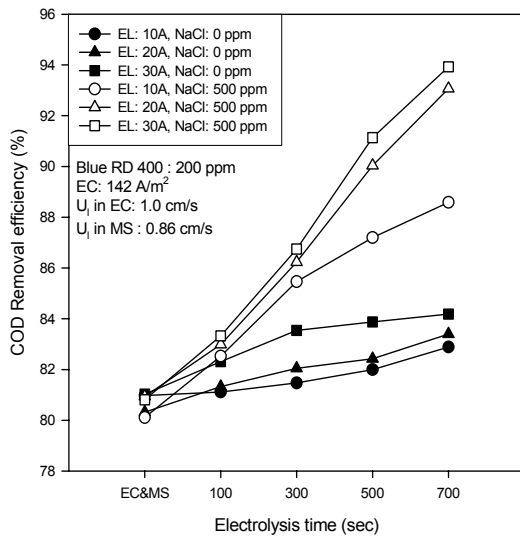


Fig. 1 Effect of electric current and time in electrolyzer on COD removal efficiency

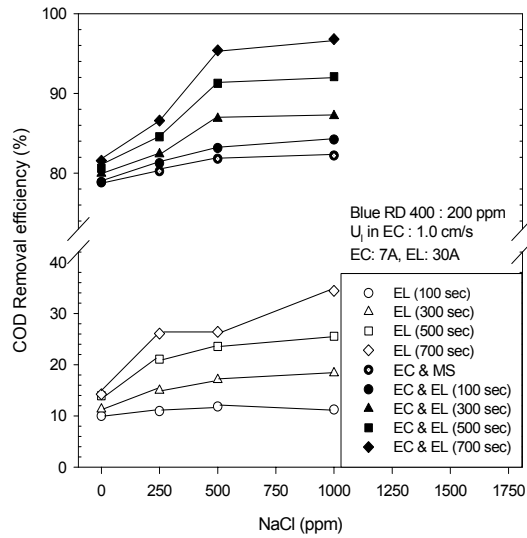


Fig. 2 Effect of NaCl concentration in electrolysis and electrocoagulation & electrolysis on COD removal efficiency

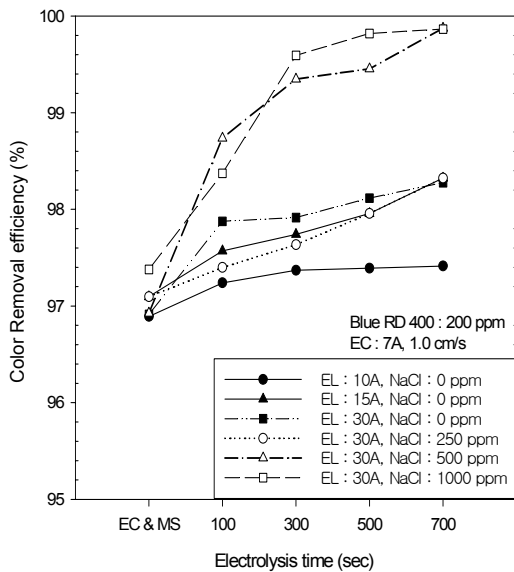


Fig. 3 Effect of time and electric current in electrolyzer on color removal efficiency

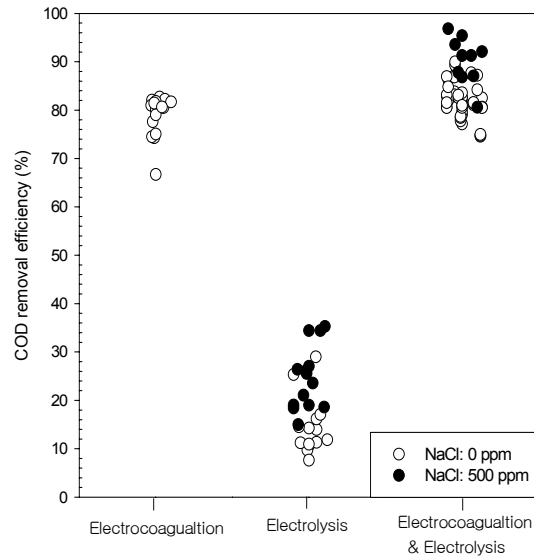


Fig. 4 Effect of steps in electrocoagulation and electrolysis on COD removal efficiency

참고문헌

[1] Israilides C. J., Vlyssides A. G., Mourafeti V. N. and Karvouni G., "Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system", *Bioresource Technol.*, **61**, 163-170(1997).

[2] S. H. Shin, Y. H. Kim, S. K. Jung, K. H. Suh, S. G. Kang and H. G. Kim, "Performance of the combined electrocoagulation and magnetic separation processes for treatment of dye wastewater", Proceeding for the 8th Asian Conference on Fluidized-Bed and Three-Phase Reactors, 353-359 (2002, Thailand)