

회분반응기를 통한 염료폐수의 전기화학적 산화에 의한 탈색에 관한 연구

추석열, 방시욱, 황영기*, 송승구
부산대학교 화학공학과
경남대학교 화학공학과*

A Study on the Decolorization by Electrochemical Oxidation of Wastewater Dyes in a Batch Reactor

Suek Yuel Choo, Si Wook Pang, Young Gi Hwang*, and Seng Koo Song
Department of Chemical Engineering, Pusan National University
Department of Chemical Engineering, Kyungnam University*

1. 서론

현재 염료 또는 유기안료 제조공장이나 염색가공공장등에서 배출되는 각종 유색폐수는 일반적인 처리방법 즉, 물리적 처리방법과 화학 및 생물학적 처리방법등으로 처리한 후, 급속침전조의 상부로부터 흘러나오는 상등수를 그대로 혹은 모래나 활성탄등을 통과하여 배출하는 것이 대부분이다. 이런 방법들은 색도를 충분히 제거해 주지는 못하기 때문에 어느 정도의 색도를 가진 채 폐수가 방출되고 있는 실정이다. 앞으로 배출수의 색도 규제가 추가되면 최종단계에 고도의 처리방법으로 색도까지 처리하지 않으면 안된다.

현재까지 보고되어 오고 있는 방법으로는 산화제와 같은 화학약품을 사용하여 색소를 분해시키는 방법, 오존을 발생시켜 분해시키는 방법, 고속진자 Beam을 조사하여 분해시키는 방법, 광촉매를 사용하는 방법, 미생물을 이용하여 분해시키는 방법, 그리고 전기를 사용하여 산화시키는 방법등이 있다. 이 중에서 실용화되어 가장 널리 사용되는 처리방법은 H_2O_2 , O_3 , $FeCl_2$ 등의 산화제를 사용하여 유색물질을 산화시키는 방법이다. 이 방법이 보편화되어 있지만 약품구입비가 과다하게 요구되고, 침전되어 발생하는 슬러지가 많으므로 그 처리비도 많이 요구되고 있다.

전기화학적 처리방법의 원리는 색을 나타내는 발색단의 결합력을 전기적인 힘으로 분해시켜 색을 제거하는 것이다. 따라서 색도폐수를 전기화학적 방법으로 처리하게 되면 화학약품을 사용하지 않으므로 화학약품 사용으로 인한 이차 오염물질이 발생되지 않는 장점을 가진다. 현재까지 전기화학적 산화법을 폐수처리에 응용하여 발표한 논문은 주로 Phenol, Glycol, Cyane등에 관한 것으로 난분해성 물질의 분해처리에 관한 것이며, 염료폐수의 처리에 관한 것은 보고되어 있지 않다. 이에 본 연구는 많은 장점이 있는 전기화학적 처리방법의 제반 운전요인들이 염료폐수의 색도처리에 미치는 영향에 관한 기초실험을 행하여 이 기술의 산업화에 기여하고자 함을 그 목적으로 한다.

2. 실험

2.1. 염료폐수

본 실험에서 사용한 염료폐수는 실제 현장에서 사용하는 염료를 실험실에서 제조하여 사용하였다. 여기서 사용한 염료는 도료, 고무, 플라스틱분야 등에 광범위하게 사용되고 있는 적색계통 유기안료인 Carmine-6B를 Ca, Ba, Mn 금속염으로 Lake화하여 불용성의 안료로 만들기 전의 수용액 상태인 염료용액인데, 0.05M NaCl 수용액으로 희석하여 10^{-5} M의 농도로 만들어 사용하였다.

염료폐수의 농도측정은 Spectrophotometer(Spectronic-20, Milton-Roy, U.S.A.)를 사용하여 전 파장영역에서 Scanning하여 가장 큰 흡광도를 나타내는 480nm에서 농도별로 검량선을 작성하여 측정하였다.

2.2. Overpotential 측정

본 염료용액이 전기분해되는데 필요한 최적의 전압인 Overpotential은 X-Y Recorder(Yokogawa, Model-3025, Japan)를 사용하여 측정된 Voltamograph에서 산출하였다. 본 연구에서는 최대물질 전달속도를 유지시키기 위하여 한계전류값에 대응하는 Overpotential인 1.0V를 사용하였다.

2.3. 실험장치

반응기는 2l 크기 PE재질의 회분식 전극반응기를 사용하였으며, 전극은 양극을 2×5 cm, 음극을 2×8 cm 크기로 평행평판형으로 설치하고 재질은 백금을 사용하였다. 전원공급기는 Power supply(Hewlett Peckard, E-3610A, U.S.A.)를 사용하여 정전위로 유지하였고 1 Ω 규격의 Shunt resistor(1.003 Ω , 50W)를 사용하여 전류를 측정하였다. 반응기는 항온수조를 사용하여 항온을 유지하였고, 교반은 Magnetic spin bar(Teflon coating)를 사용하여 일정한 속도를 유지하였다.

2.4. 실험방법

전해질용액은 먼저 0.2M로 제조하여 0.05M NaCl수용액으로 10^{-5} M이 되게끔 희석시켰으며, 산도는 0.1M HCl수용액으로 알칼리도는 0.1M NaOH수용액으로 조절하였다.

농도와 pH등이 적절하게 조절된 염료용액 1l를 반응기에 넣고, 그 반응기를 미리 준비된 항온조에 담구어 고정시킨 후, 요구하는 교반속도를 유지하면서 전원공급기로부터 적정의 전압을 반응기로 공급하여 전기분해반응을 시작하였다.

이때 외부로부터 공급되는 전압은 작용전극(Working electrode)표면위에 취부되어있는 Capillary에서 감지되는 Overpotential을 정전위상태로 유지되도록 설정하였다. 반응을 진행하면서 일정한 간격으로 Sampling하여 남아있는 염료의 농도를 Spectrophotometer에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH의 영향

염료폐수의 초기 pH를 5.0, 7.0, 10.0로 변화시켜서 전기산화 분해반응을 실시한 결과 Fig.1에 나타난 바와 같이 pH에는 거의 무관하게 반응이 진행되었다. 따라서 염료폐수용액을 전기화학적으로 산화시키기 전에 산이나 알칼리로 조절할 필요가 없음을 알 수 있었다.

3.2. 교반속도의 영향

염료폐수의 전기분해시 교반속도의 효과는 Fig.2에 보인 바와 같이 교반속도의 증가에 따라 전기분해 속도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 교반의 효과가 반응한 용액은 전극으로부터 멀리 이동시키고, 미반응된 용액은 전극에 접근시켜 반응을 촉진시키는 일종의 접촉 빈도수 증대효과를 가져오기 때문으로 판단된다.

3.3. 온도의 영향

일반적으로 화학반응에서 반응온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하는 바와 같이, 본 실험에서의 전기분해 반응도 Fig.3에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가함을 알 수 있었다.

3.4. Model 설정

본 실험의 전극반응에서는 다음과 같이 가정할 수 있다.

1)일차반응이고 2)부피는 일정하고 3)등온과정이며 4)정전위반응이다.

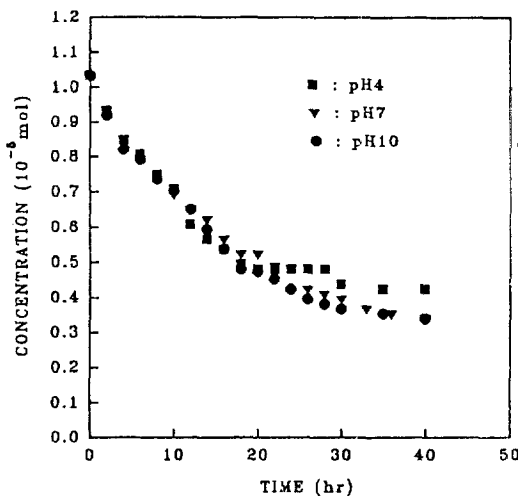
상기 가정을 적용하여 회분식 전극반응기(Batch Electrode Reactor)에서 농도의 시간에 대한 식을 구하면 다음과 같다.

$$C = C_0 e^{-\frac{kA_e}{V}t}$$

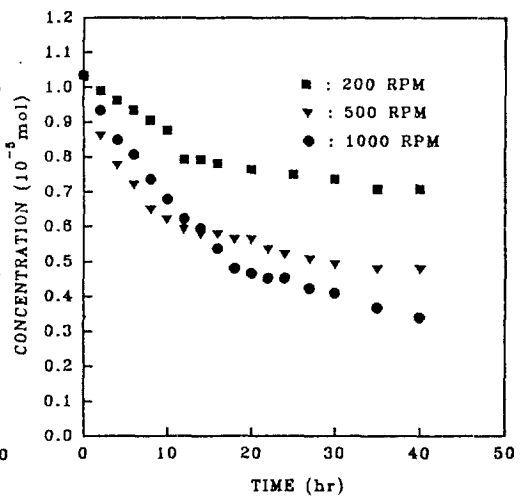
식에 시간을 대입하여 구한 농도값의 변화곡선과 실험치에서 얻은 곡선을 비교한 결과, Fig.4와 같이 근사하게 일치하고 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

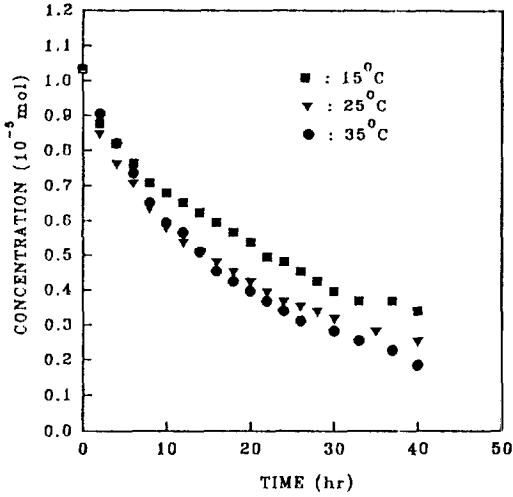
색도를 지닌 유색 염료폐수를 전기화학적인 산화 방법으로 분해시켜 탈색시키는 경우, 반응속도는 반응액의 초기pH에는 거의 무관하였으며, 반응액의 교반속도에는 비례적으로 증가하였고, 온도의 상승과 더불어 증가함을 확인할 수 있었으며, 회분식 전극반응기에 대한 Model을 설정하여 실제 실험치와 비교한 결과 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.



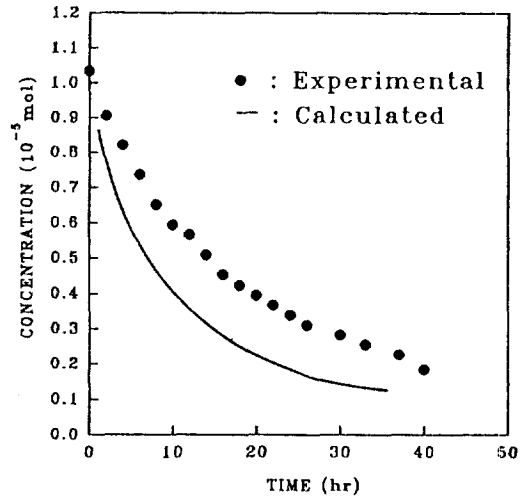
[Fig.1] pH Effect
(rpm 600 , Temp. 15°C)



[Fig.2] Agitation Effect
(pH10 , Temp. 15°C)



[Fig.3] Temperature Effect
(rpm 600 , pH 10)



[Fig.4] Fit of model equation
to experimental results.

(rpm 600, pH 10, Temp. 35°C)
($k=3.787 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$)

5. 사용기호

- C_0 : Initial Concentration of Reacting Species [mol/cm^3]
- C : Concentration of Reacting Species [mol/cm^3]
- k : Mass Transfer Coefficient [cm/sec]
- t : Reaction Time [sec]
- V : Reactor Volume [cm^3]
- A_e : Surface Area of Working Electrode [cm^2]
- N : Molar Flux of Reacting Species [mol/sec]

6. 참고문헌

1. Sheng H. Lin and Chi F. Peng: Wat. Res., 27, 12, 1743 (1993).
2. W. G. Kuo: Wat. Res., 26, 7, 881 (1992).
3. M. Tzitzis, D. V. Vayenas and G. Liberatos: Wat. Sci. Tech., 29, 9, 151 (1994).
4. Masakazu Hosono, Hidehiko Arai, Masaki Aizawa, Ichiro Yamamoto, Ken Shimizu and Masashi Sugiyama: Appl. Radiat. Isot., 44, 9, 1199 (1993).
5. Robert J. Davis, John L. Geiner, Gilbert O'Neal, and I-Wen Wu: Water Environment Research, 66, 1, 50 (1994).
6. Jack T. Spadaro, Michael H. Gold, and V. renganathan: Appl. Environ. Microbiol., 58, 8, 2397 (1992).
7. Sheng H. Lin and Chi F. Peng: Wat. Res., 28, 2, 277 (1994).
8. Oliver J. Murphy, G. Duncan Hitchens, Lamine Kaba and Charles E. Verostko: Wat. Res., 26, 4, 443 (1992).