

붕소가 도핑된 다이아몬드전극을 이용한 폐수처리특성

이은주, 榮長 泰明*, 藤嶋 昭**, 박수길

충북대학교 공업화학과, 게이오대학, 동경대학교

Characteristic of wastewater treatment using Boron-doped Diamond Electrode

Eun-Ju Lee, Y. Einaga*, A. Fujishima**, Soo-Gil Park

Dept. of Industrial Chemical Eng., School of Process Eng., Chungbuk Natl Univ.,

San 48, Kaeshin, Heungduk, Cheongju, Chungbuk, Korea

Dept. of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University, Japan*

Dept. of Applied Chemistry, School of Eng., The University of Tokyo, Japan**

Abstract

Toxic organics are of great environmental concern primarily because they are toxic to mammals and birds, and are relatively soluble in water to contaminate surface water and groundwater. In this study, the decomposition of phenol, a widely used organic, in aqueous solutions by Boron doped diamond(BDD) electrode was examined.

Thin, Boron-doped conducting diamond films are expected to be excellent electrodes for industrial electrolysis. Boron-doped diamond (BDD) were used as anode for generating ozone gas by electrolysis of acid solution. In this work, we have studied ozone generating system using BDD electrode. In order to determine the ozone generation properties of diamond electrode, experimental conditions, electrolyte concentration, temperature, flow rate and reaction time were varied diversely. As a result, we could confirm that ozone gas was generated successfully and the performance of diamond electrode was stable for electrolyte while PbO₂ electrode was disintegrated. Actually we are found that ozone amount increased by lowering the temperature of electrolyte. Decomposition of phenol concentration in the reaction solution by photolytic ozonation(UV/O₃) was analyzed by HPLC equipped with a UV detector.

Key Words : boron-doped diamond(BDD), phenol, ozone

1. 서 론

오존은 강력한 산화제로 살균, 소독, 탈색, 탈취 등의 효과등이 우수하고 화학적 성질이 잔류하지 않으므로 최종적으로 산소로 돌아가서 이차 공해를 일으키지 않기 때문에 환경분야는 물론 산업의 여러 분야에 적용하고 있으며 그 수요도 점점 증가하고 있는 실정이다.[1] 전기분해식 오존발생기는 고전압 방식의 오존발생기와는 오존 발생방식이 전혀 다르고 발생기 용량도 고전압 방식에 비하여 소규모(통상100g/hr 이하)이나 많은 장점을 가지고 있다.[2-4]

기존의 전기분해식 오존발생기는 이산화탄 등의 전극을 이용하여 오존을 발생시켰으나, 이들 전극

은 장시간 운전 시 전극의 구조가 바뀌고 표면 또한 오염되거나 노화되는 등의 문제점을 안고 있어 영구적으로 사용하기에는 부적합하지만, 붕소가 도핑된 다이아몬드전극은 탁월한 정도, 우수한 물리적·화학적 안정성, 내구성을 지니는 매우 기대되는 재료이다. 또한 넓은 전위창과 낮은 잔류전류로 인해 많은 관심이 집중되고 있다.[5-10]

따라서, 본 연구에서는 전도성 다이아몬드 전극을 이용하여 오존발생기를 제작하고, 그 오존 발생기의 전기화학적 특성을 알아보았고 생성된 오존에 UV lamp를 동시에 투여하여 폐수처리 실험을 병행하여 오존의 생태계의 유기독극물과 같은 오염 물질을 제거 특성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 실험장치

전해system과 전해cell은 그림 1과 그림 2에 나타내었다. 셀은 테프론을 사용하여 제작하였고, 집전체로는 Cu를 사용하였으며, cathode로는 Pt plate를 사용하였다. 전해질로는 1M의 H_2SO_4 수용액을 사용하였다. 우선 H_2SO_4 수용액은 펌프를 통해 셀속으로 들어가게 된다. 셀속에는 다이아몬드 전극이 anode, Pt plate가 cathode로 Power Supply에 연결되어 있으며, 다이아몬드 전극에서는 오존, 산소가, 백금전극에서는 수소가 발생하게 된다. 여기서 발생된 가스들과 미 반응 전해질은 다시 관을 통해 H_2SO_4 수용액 통속으로 들어가게 된다. 통속에서 가스들은 다시 관을 통해 KI 용액속으로 버블링 된다. 이 순환과정 중 반응기 내부에서 열이 발생하지만 전해질의 지속적인 Cooling System 순환에 의해 발생열은 감소하게 되고, 반응에 의해 생성된 발생가스를 모두 포집할 수 있다는 장점을 가지게 된다. 상온에서의 실험을 위하여 반응기를 별도의 냉각기에 넣어 저온 특성을 실험하였다. 또한 동시에 uv lamp 254nm를 동시에 투여하며 실험을 진행하였다.

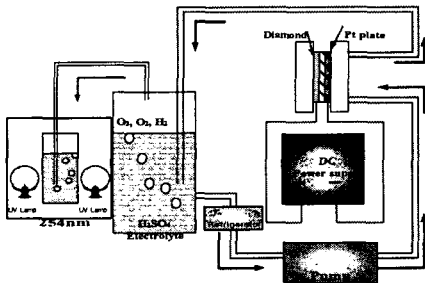


그림 1. Schematic diagram of ozone generation system and electrolysis cell.

이 장치에 쓰인 전기화학 셀은 그림 2에 나타내었다. 테프론 판으로 전체적인 셀을 구성하고 실리콘 고무를 이용하여 셀을 밀폐하였다. 다이아몬드 전극은 실버 페이스트를 이용하여 구리 집전체와 접착시켰고, Pt plate의 경우도 동일한 방법으로 접착하였다. 실버 페이스트와 전극과의 접점의 힘을 주면서 H_2SO_4 수용액에 견디게 할 수 있도록 접점 부분을 내 산성 에폭시로 견고함을 도모하였다.

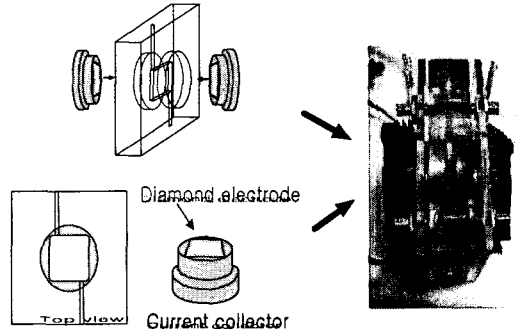


그림 2. Real Image of electrolysis flow cell.

2.2 실험 방법

잉크, 메틸오렌지, 소변은 0.5ml을 물 300ml에 희석하여 실험하였으며, 비누는 0.5mg을 물 300ml에 녹여서 사용하였다. 페놀과 아세트은 각각 0.05M을 제조하여 사용하였고, 각각 제조된 물질들은 uv 램프 (254nm)를 동시에 쬐어주면서 실험을 진행한 후 30분마다 채취하여 분석하고, 2시간동안 실험을 진행하였다. 이러한 실험을 UV만 또는 오존만 그리고 광오존화장치(O_3/UV)를 이용하여 모두 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 결과 및 고찰

3.1 SEM 및 Raman Spectra

n-Si(100) 기질 위에 성장된 다이아몬드 표면을 보면 (110)면의 다이아몬드 결정이 관찰되며, 이로써 고품질의 다이아몬드 박막이 성장하였음을 확인할 수 있다. 그림 3은 붕소가 도핑된 다이아몬드의 SEM image이다.

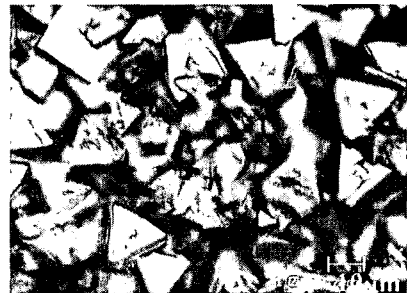


그림 3. SEM image of BDD.

붕소가 도핑된 다이아몬드의 Raman spectrum에서 1334cm^{-1} 의 위치에 강한 peak는 결정성 다이아몬드의 전형적인 sp^3 carbon peak이다. 또한 1550cm^{-1} 부근에 peak가 관찰되지 않는 것을 볼 때 sp^2 carbon (non-diamond)이 성장하지 않았음을 확인할 수 있었으며, 이로서 다이아몬드 박막이 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다. 그림 4는 붕소가 도핑된 다이아몬드의 Raman spectrum이다.

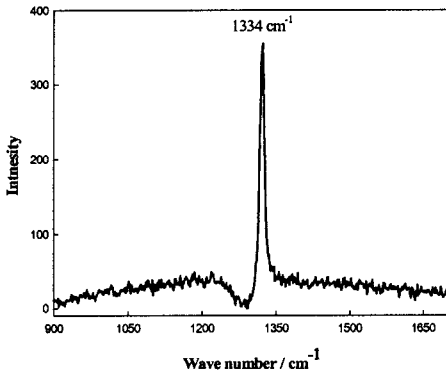


그림 4. Raman spectra of BDD Electrode.

3.2 여러 가지 물질들의 오존화장치(UV/O₃)에 의한 처리 효과

다이아몬드 전극을 이용해서 발생한 오존의 효과를 알아보기 위해 다양한 부분의 응용결과

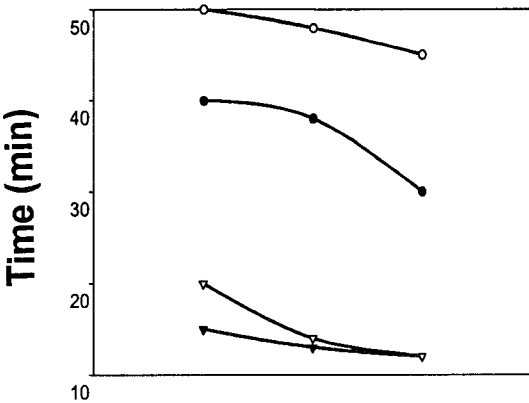


그림 5. Decomposition time of various organic compounds by using UV, O₃, and O₃/UV treatment (o: Soap, o: Urine, ▲: Methyl orange, △: Ink).

Figure. 5와 같은 결과를 얻었다. 소변의 오존 처리 결과 정화능력은 거의 없었지만 메틸오렌지, 비눗물 그리고 잉크용액은 시간이 지남에 따라 UV 또는 오존의 분해되는 시간보다 광오존화장치(UV/O₃)에 의해 분해되는 시간이 줄어듦을 확인할 수 있었다.

3.3 페놀의 광오존화장치(UV/O₃)에 의한 처리 효과

폐수중의 유기독극물의 분해력을 알아보기 위해 UV detector로 페놀의 분해력을 분석해보았다. 그 결과 일반적인 물질들과 같이 시간이 지남에 따라 UV 또는 오존의 분해력보다 광오존화장치(UV/O₃)에 의한 분해력이 월등함을 그림 6에서 확인할 수 있다.

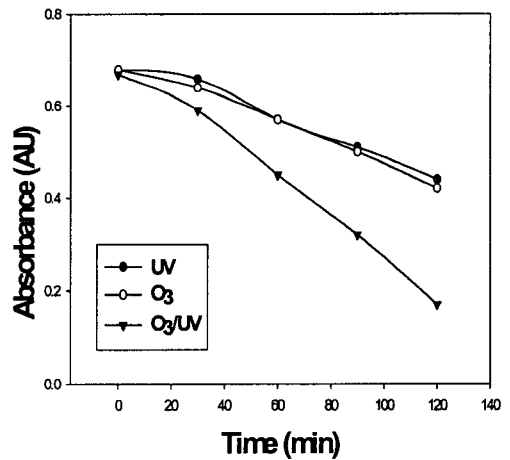


그림 6. Absorbance changes for the reaction time of UV, O₃, and UV/O₃ in 0.05M phenol solution.

3.4 아세트산의 광오존화장치(UV/O₃)에 의한 처리 효과

폐수중의 유기물의 분해력을 알아보기 위해 UV detector로 아세트산의 분해력을 분석해보았다. 그 결과 일반적인 물질들과 같이 시간이 지남에 따라 UV 또는 오존의 분해력보다 광오존화장치(UV/O₃)에 의한 분해력이 월등함을 그림 7에서 확인할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 NEDO의 연구비 지원 (Project 01MB9)에 의해서 이루어졌습니다.

참고 문헌

- [1] A. A. Rouse, J. B. Bernhard, E. D. Sosa, D. E. Golden, *Appl. Phys. Lett.*, **75**,3417, (1999)
- [2] J. W. Lindsay, J. M. Larson, S. L. Girshick, *Diamond Relat. Mater.* **6**, 481, (1997)
- [3] H. B. Martin, A. Argoitia, J. C. Angus, U. Landau, *J. Electrochem. Soc.*, **146**,2959, (1999)
- [4] Y. Einaga, Gyu-sik Kim, Soo-Gil Park, A. Fujishima, *Diamond and Related Materials* **10**, 3-7, (2001)
- [6] J.C.Angus, C.C.Hayman, *Scienc*, **241**,913, (1988)
- [7] W.A.Yarbrough, R.Messier, *Science* ,**247**, 688, (1990)
- [8] W. Piekarczyk, W. A. Yarbrough, *J. Cryst. Growth* , **108**, 583,(1991).
- [9] K. Hirabayashi, Y. Hirose, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 48, (1996)
- [10] E.Popa, Y.Kubota, D. A. Truk, and A. Fujishima, *Anal. Chem.*, in press.

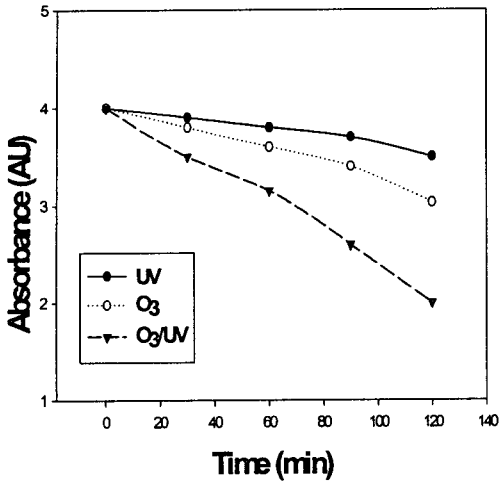


그림 7. Absorbance changes for the reaction time of UV, O₃, and UV/O₃ in 0.05M acetone solution.

표 1. Percentage by UV, O₃, O₃/UV of phenol and acetone 0.05M.

Material	%		
	UV	O ₃	O ₃ /UV
Phenol	35	38	75
Acetone	12	25	50

4. 결론

기존의 전극을 대신할 새로운 전극으로 다이아몬드를 이용하여 오존발생기를 제작하였고, 전극의 영구화와 더 높은 효율을 얻었다. 다이아몬드 전극을 사용하여 오존발생기를 제작하여 오존을 발생시키고 UV lamp 254nm를 동시에 투여함으로 인해서 생태계에 존재하는 다양한 물질 및 폐수중의 유기독극물과 유기용매의 분해 결과 대부분의 물질에서 우수한 탈색, 정화능력을 나타내었다. 페놀과 아세톤의 분해율을 아래 Table. 1에 나타냈듯이 페놀은 광오존화장치(UV/O₃)를 사용하였을 경우 75%의 분해율을 보였으며, 아세톤은 50%의 분해율을 보였다. 이로써 광오존화장치(UV/O₃)가 유기물분해에 효과적임을 확인할수 있었다.