한국환경과학회지 제20권(제10호), 1273～1284, 2011
Journal of the Environmental Sciences
http://dx.doi.org/10.5322/JES.2011.20.10.1273

불용성 전극의 Dye 제거 성능과 산화제 생성 비교

유영억 · 김동석[1)*]
대구대학교 환경교육과, [1)]대구가톨릭대학교 환경과학과
(2011년 7월 13일 접수; 2011년 8월 10일 수정; 2011년 9월 30일 채택)

Comparison of Dye Removal Performance and Oxidants Formation of Insoluble Electrode

Young-Eok Yoo, Dong-Seog Kim[1)*]
Department of Environmental Education, Daegu University, Gyeongbuk 712-714, Korea
[1)]Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea

(Manuscript received 13 July, 2011; revised 10 August, 2011; accepted 30 September, 2011)

Abstract

The aim of this research was to evaluate the performance of insoluble electrode for the purpose of degradation of Rhodamine B (RhB) and oxidants generation [N,N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO, indicator of OH radical), O_3, H_2O_2, free Cl, ClO_2)]. Methods: Four kinds of electrodes were used for comparison: DSA (dimensional stable anode; Pt and JP202 electrode), Pb and boron doping diamond (BDD) electrode. The effect of applied current (0.5～2.5 A), electrolyte type (NaCl, KCl and Na_2SO_4) and electrolyte concentration (0.5～3.5 g/L) on the RNO degradation were evaluated. Experimental results showed that the order of RhB removal efficiency lie in: JP202 > Pb > BDD ≒> Pt. However, when concerned the electric power on maintaining current of 1 A during electrolysis reaction, the order of RhB removal efficiency was changed: JP202 > Pt ≒ Pb > BDD. The total generated oxidants (H_2O_2, O_3, free Cl, ClO_2) concentration of 4 electrodes was Pt (6.04 mg/W) > JP202 (4.81 mg/W) > Pb (3.61 mg/W) > BDD (1.54 mg/W), respectively. JP202 electrode was the best electrode among 4 electrodes from the point of view of performance and energy consumption. Regardless of the type of electrode, RNO removal of NaCl and KCl (chlorine type electrolyte) were higher than that of the Na_2SO_4 (sulfuric type electrolyte) RNO removal. Except BDD electrode, RhB degradation and creation tendency of oxidants such as H_2O_2, O_3, free Cl and ClO_2, found that do not match. RNO degradation tendency were considered a simple way to decide the method which is simple it will be able to determinate the electrode where the organic matter decomposition performance is superior. As the added NaCl concentration was increases, the of hydrogen peroxide and ozone concentration increases, and this was thought to increase the quantity of OH radical.

Key Words : Dye treatment, Electrolyte, Hydroxyl radical, Insoluble electrode, Oxidants

1. 서 론

폐수 중의 유기오염 물질의 제거 공정 중 생물학적 처리 공정이 가장 경제적인 공정이지만, 독성 물질이나 난분해성 물질이 존재하면 처리하기 어려운 단점이 있다(Yu 등, 2003). 특히 염색 또는 염료 폐수의 경우 난분해성 물질을 함유하고 있을 뿐만 아니라 색

*Corresponding author : Dong-Seog Kim, Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea
Phone: +82-53-850-3250
E-mail: kimds@cup.ac.kr

도 등의 문제가 있기 때문에 생물학적 처리가 매우 까다로운 폐수이다. 염색폐수를 처리하기 위하여 침전, 응집, 여과 및 흡착 등 종래의 물리화학적 처리방법은 흡착제의 주기적인 재생이나 슬러지 형성으로 인한 2차 오염 등의 원인 때문에 제약이 많다(Panizza과 Cerisola, 2007).

오존, 과산화수소, 아염소산염(hypochlorite), 펜톤 시약 등과 같은 시약을 사용하는 화학적 처리법, 광촉매 산화, 오존+과산화수소, 과산화수소+UV 등의 고급산화법은 색도는 효과적으로 제거되지만 현장 적용이 어렵거나 운전이 어렵고 처리비용이 높은 문제점을 가지고 있다(Bausher 등, 1997; Kim과 Park, 2008; Aleboyeh 등, 2005; Kim과 Park, 2006).

최근 전기화학적 수처리 공정이 전통적인 처리법을 대신할 새로운 처리법으로 대두되기 시작하고 있다. 전기화학적 처리 공정은 전기화학 반응에 의해 오염물질을 산화시키며, 페놀 함유 폐수를 비롯한 난분해성 물질을 효과적으로 산화시키는 것으로 알려져 있다. 전기화학적 처리 공정은 장치가 간단하고 구조가 튼튼하며 운전이 쉽고 특히 소규모 폐수처리에 적용시 비용이 적게 소요되는 것으로 알려져 있다(Li 등, 2009; Kim과 Park, 2006; Foller와 Kelsall, 1993). 전기화학적 수처리 공정은 용해성 전극을 이용하는 전해응집 공정과 불용성 전극을 이용하는 전기산화 공정으로 나눌 수 있다. 불용성 전극을 이용하는 전기산화 공정에서 유기물질의 처리 효율은 여러 가지 인자들에 의해 영향을 받는데 그 중에서 전극 물질에 의한 영향이 가장 크다. 불용성 전극 중 가장 많이 이용되고 있는 전극은 Pt 전극으로 산소과전압(oxygen overvoltage)이 높고, 높은 전류밀도에서 부식이 적고 안정성이 높아 많이 사용되어 왔지만 총괄 성능이 다른 전극보다 좋지 못한 것으로 알려져 있다(Foller와 Kelsall, 1993; Kim과 Park, 2009a).

최근에는 많은 산화물 중에서 티타늄 표면에 RuO_2, IrO_2 및 다른 금속을 코팅한 DSA(dimensional stable anode)로 알려진 전극이 유기물 산화와 클로로칼키 제조와 같은 공정에 사용되어 왔다. 그러나 단일 성분의 DSA 전극은 고가(IrO_2, RuO_2 등)이고 전극 활성이 나쁘거나 수명이 짧은 등의 장단점이 공존하여 이들 다른 물질을 보조 성분으로 첨가하여 전극 활성을 높이고, 수명을 늘리는 등의 시도가 이루어지고 있다(Yang 등, 2000; Vincet 등, 1998). PbO_2 전극은 DSA 전극은 아니지만 산업계에서 백금 전극에 비해 산소 발생 과전압이 크고 톨루엔, 아닐린 등의 유기전해 산화반응에도 양극재료로 이용되며 백금에 비해 경제성이 높은 것으로 알려 있다(Kim 등, 1996; Park, 2011). 가장 최근에 개발된 붕소 도핑 다이아몬드 전극(BDD, boron doped diamond electrode)은 양극의 안정성이 높아 내구성이 우수하고, 전극 표면에서 거의 모든 반응에 대해 전위 창(potential window)의 범위가 넓은 장점이 있어 응용 범위가 넓어 수중에서 유기물질의 직접 산화용 전극으로 각광을 받기 시작한 전극이다(Scialdone 등, 2009; Park과 Kim, 2010).

난분해성 물질 처리를 위한 전극의 선택을 위해서는 사용 전극의 크기와 실험조건이 유사한 상태에서 발생하는 산화제 량을 비교하고, 동일한 물질을 처리하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 DAS 전극이자 전극 비교를 위한 기준 전극으로 Pt 전극을 선정하고 다른 DAS 전극으로 Ru와 Ir이 혼합된 JP202 전극을, 그리고 비 DSA 전극으로 Pb 전극과 BDD 전극을 선정하여 같은 조건에서 실험을 행하였다. 발암성 난분해성 염료인 Rhodamine B (RhB)의 분해에 미치는 전극 종류의 영향과 산화제의 영향을 고찰하고 가장 성능이 우수한 전극을 선정하여 대표 산화제인 OH 라디칼 생성에 미치는 운전인자의 영향에 대해 고찰하여 향후 난분해성 물질 처리용 전극에 적용할 수 있는 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료 및 실험 방법

본 실험에 사용할 염료는 양이온성 염료인 Rhodamine B ($C_{28}H_{31}CN_2O_3$, mol wt. 479.00)이다. 전기화학적 산화공정에서 발생하는 중요한 산화제인 ·OH은 생성량을 직접적으로 측정하기 어려워 전기분해시 ·OH과 선택적으로 반응하는 것으로 알려진 N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO)의 표백효과에 의해 확인할 수 있기 때문에 RNO 분해를 고찰하여 ·OH 생성을 간접적으로 확인하였다(Li 등, 2009). 모든 전극은 구매하여 사용하였으며, 양극으로 사용하는 BDD 전극은 30 × 10 mm 크기의 직사각형 전극이고, 나머지 전극은 같은 표면적을 가지는 메시형 전극으로 Ti 표면에

금속을 코팅한 전극[Pt, JP202 (Ru, 25%; Ir, 25%; 기타, 50%) 및 Pb]이다. 4종류의 양극에 대해 음극은 모두 동일한 전극인 35 × 35 mm 크기의 메시형 Pt 전극을 사용하였다. 실험에 사용한 반응기는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 회분식이며 반응 부피는 1 L이다. 반응기 내에서의 교반을 위하여 에어펌프를 사용하여 1 L/min의 공기를 공급 하였으며, 직류 전원공급기 (Hyunsung E&E, 50 V 20 A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다.

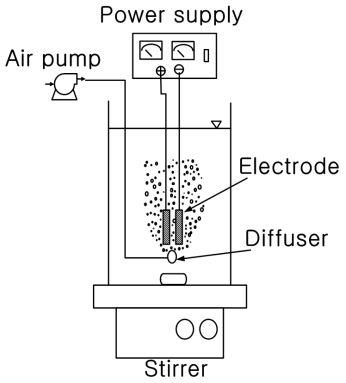

Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical reactor system.

2.2. 분석 및 측정

RhB와 RNO의 초기 농도는 50 mg/L이며, UV-VIS spectrophotometer (Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 최대 흡수파장인 각각 554 nm와 440 nm에서 흡광도를 측정하여 검량선을 사용하여 농도로 나타내었다. Free chlorine 및 ClO_2 농도는 HACH pocket colorimeter와 free chlorine 및 ClO_2 reagents를 사용하여 DPD 방법(N, N-diethyl-p-phenylendiamine)으로 측정하고, O_3 농도는 Indigo법을 이용하여 측정하였다. H_2O_2의 측정은 1 M NaOH 50 μL를 첨가하여 phenol red를 알칼리 용액으로 발색시켜 UV-Vis spectrophotometer (Genesysis 5, Spectronic)를 사용하여 596 nm에서 흡광도를 측정하고, 과산화수소 표준용액으로 작성한 검량선과 비교하여 농도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전극의 종류에 따른 RhB 분해

전해질로 NaCl를 선택하여 1 g/L에서 전류를 1 A로 통전시켰을 때 각 전극에 따른 RhB 농도 변화를 Fig. 2(a), 각 전극에서 전력당 제거된 RhB 농도를 Fig. 2(b)에, 단위시간당 전력당 제거된 RhB 농도를 Fig. 2(C)에 나타내었다. 그림에서 보듯이 모든 전극에서 초기농도가 50 mg/L인 RhB 용액이 반응 15분 이내에 대부분 제거되는 것으로 나타났다. 각 전극에서의 운전인자에 따른 RhB 분해 성능에 대한 자세한 내용은 기 발표한 논문에 보고 되어 있다(Kim과 Park, 2010). 각 전극의 RhB 제거에 대한 성능비교는 30분 시간에서 RhB가 모두 제거되기 때문에 반응시간 15분 이내의 초기 반응속도를 비교하는 것이 타당한 것으로 판단되었다. 각 전극에서 RNO 제거는 JP202 > Pb > BDD ≒> Pt 전극의 순서로 나타났다. Fig. 2(a)에서와 같이 전극의 RhB 분해는 기존에 알려진 바와 같이 Pt 전극의 RhB 분해능이 가장 낮은 것으로 나타났고, BDD 전극은 예상과는 다르게 Pt 전극과 유사한 분해성능을 나타내었다(Kim과 Park, 2009a). Ru와 Ir을 기초로 제조한 DSA 전극의 한 종류인 JP202 전극의 성능이 가장 우수한 것으로 나타났다. 농도가 같은 전해질을 사용하고 전류를 1 A로 통전하였지만 전극물질의 종류에 따라 통전성이 다르므로 1 A의 전류를 통전시키기 위한 전압이 달라진다. 4 종류의 전극에서 1 A 통전을 위해 필요한 전압은 각각 14.6 V (Pt), 16.7 V (JP202), 21.2 V (Pb) 및 31.6 V (BDD)로 전압이 다르며 이에 따라 전력이 달라진다. 따라서 각 전극에 흘려주는 전류나 전류밀도를 비교하는 것도 의미가 있지만 어떤 경우는 일정 전류에서 전압을 변경하여 실험하는 경우도 있으므로 실질적인 성능 비교를 위해서는 전력을 고려하여 성능을 비교할 필요가 있다. Fig. 2(b)에 전력당 제거된 RhB 농도를 나타내었다. 전력당 제거되는 RhB에 대한 초기 속도는 JP202 > Pb > Pt ≒ BDD의 순서로 나타났다. 15분 이상의 반응시간에서 Pt 전극의 전력당 RhB 제거 농도가 JP202 전극보다 높은 것으로 나타나는데, 이는 반응시간 20분에서 Pt 전극에서의 잔류 RhB 농도는 0.31 mg/L, JP202 전극에서의 잔류 RhB 농도는 0.26 mg/L로 비슷하고 대부분의 RhB가 제거된 상태에서 제거된 RhB 농도를 값이 다른 전력 값으로 나누기 때문에 발생한 것으로 20분 이상에서는 큰 의미가 없는 것으로 사료되었다. BDD 전극의 경우 1 A의 통전에 가장 높

은 전압이 필요하여 전력당 제거되는 RhB 농도가 가장 낮은 것으로 나타나 실질적인 RhB 제거능은 Pt 전극보다도 더 낮은 성능을 나타내는 것으로 판단되었다. 이는 BDD 전극의 특성 때문인 것으로 사료되었다. DSA 전극이나 Pt 전극의 경우 표면이 모두 금속이지만 BDD 전극의 경우 전극의 통전성을 높이기 위해 붕소를 함께 코팅한 다이아몬드 전극이기 때문에 근원적인 통전성 차이 때문에 발생하는 현상으로 사료되었다. Fig. 2(c)에 전력당 시간당 제거된 RhB 농도를 나타내었다. 그림에서 보듯이 반응초기에 가장 빠르게 제거되는 전극은 JP202 전극이며, Pb 전극은

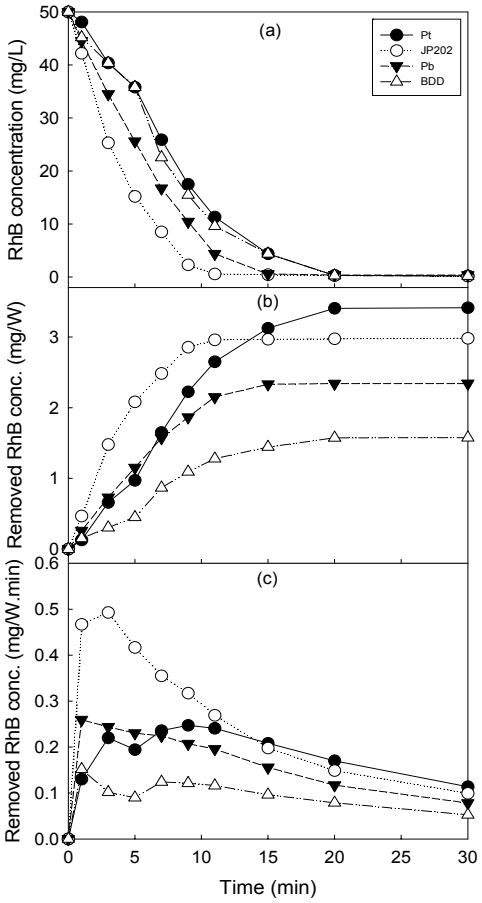

Fig. 2. Comparison of RhB removal with different anode type (current, 1 A; NaCl dosage, 1 g/L) : (a) RhB concentration, (b) removed RhB concentration per power, (c) removed RhB concentration per power · time.

Pt 전극보다는 초기 반응이 빠르지만 속도가 느려지는 것으로 나타났다. BDD 전극은 초기 반응속도도 느리고 가장 적은 값을 나타내었다. 전력당 시간당 제거된 RhB 농도는 Fig. 2(b)와 RhB 제거순서가 유사한 경향을 나타내었다. Fig. 2를 종합적으로 판단할 때 전력 고려여부에 관계없이 JP202 전극의 성능이 가장 우수한 것으로 사료되었다. 전력을 고려하였을 때 각 전극의 성능은 JP202 > Pt ≒ Pb > BDD 전극의 순서로 나타났다.

BDD 전극은 비수용성 전해질에서도 안정성이 높고, 응용범위가 넓은 장점이 있는 것으로 알려진 전극이지만(Park과 Kim, 2010; Scialdone 등, 2008), 다른 DSA 전극과 Pb 전극의 성능을 같은 조건에서 비교한 결과 BDD 전극의 성능이 떨어지는 것으로 나타났다. 더욱이 다른 전극과의 가격이 25배 이상 비싼 것으로 알려져 있어(Kim과 Park, 2009a), BDD 전극은 난분해성 물질 제거용 전극으로는 개선할 점이 많은 것으로 사료되었다. 또한 Pb 전극의 경우 1.5 A (전류밀도, 0.5 A/cm^2)이하의 전류에서는 전극의 성능이 지속적으로 유지되었지만 2.0 A (전류밀도, 0.67 A/cm^2)에서는 전극의 수명이 떨어지는 현상이 발생하여 실제 적용시 한계가 있는 것으로 사료되었다.

3.2. 전극의 종류에 따른 산화제 생성 경향

Fig. 3(a)에 전극 종류에 따른 ·OH 생성지표인 RNO 분해 경향을 나타내었다. RNO 분해는 JP202 > Pb > Pt > BDD 전극의 순서로 나타났다. Fig. 3(b)에는 전력당 제거된 RNO 농도를 나타내었다. 전력당 제거된 RNO 농도는 전력을 고려하지 않은 경우와 비교할 때 Pt와 Pb 전극의 제거 순서가 변하였고 BDD 전극의 경우가 가장 낮은 것으로 나타났다. Fig. 3(c)는 단위시간당 전력당 제거된 RNO 농도를 나타내었다. JP202, Pt 및 Pb 전극은 반응초기 빠른 RNO 제거율을 보인 후 제거율이 서서히 감소하는 경향을 나타내었으나 BDD 전극의 경우는 RNO 제거가 일정하게 이루어지는 것으로 나타났다. OH 라디칼의 생성 경향을 나타내는 RNO 분해에 대해 나타낸 Fig. 3을 보면 전력을 고려한 경우의 RNO 분해는 전극의 종류에 따른 Fig. 2(c)의 RhB 분해 경향과 유사한 것으로 나타났다. 전력을 고려한 경우 JP202의 RNO 분해가 가장 높았고 BDD 전극의 분해가 가장 낮았다.

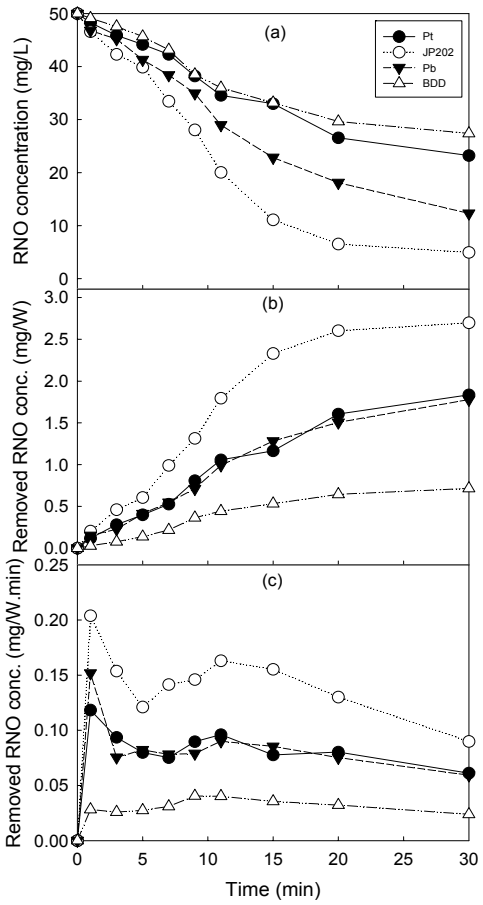

Fig. 3. Comparison of RNO removal with different anode type (current, 1 A; NaCl dosage, 1 g/L) : (a) RNO concentration, (b) removed RNO concentration per power, (c) removed RNO concentration per power · time.

Fig. 4에 각 전극에서 과산화수소와 오존 생성 농도를 나타내었다. Fig. 4(a)에서 보듯이 과산화수소 생성은 Pb ≒ JP202 > Pt > BDD 전극의 순으로 나타났으며, 30분후 Pb 전극의 과산화수소 생성농도는 BDD 전극에 비해 7.7배 높은 것으로 나타났다. Fig. 4(b)에서 보듯이 전력을 고려한 과산화수소 생성 경향은 JP202 > Pb > Pt > BDD 전극의 순으로 나타났다. Fig. 4(c)는 오존 생성 농도를 나타내었다. 오존은 생성 농도가 1 mg/L이하로 과산화수소보다 훨씬 낮은 농도를 나타내었다. 오존 생성 농도는 BDD > Pt JP202 > Pb 전극의 순으로 나타나 과산화수소 생성 경향과는 다르게 나타났다. Fig. 4(d)에서 보듯이 전력당 오존 생성 농도는 Pt > JP202 > BDD > Pb 전극의 순으로 나타나 실질적인 오존 생성 농도는 Pt 전극이 가장 높은 것으로 나타났다.

전극의 종류에 따른 염소계 산화제인 유리 염소와 이산화염소의 생성 경향을 Fig. 5에 나타내었다. 유리 염소의 생성 순서는 Pb > Pt > BDD > JP202 전극인 것으로 나타났고(Fig. 5 (a)), 전력당 생성 경향은 Pt > Pb > JP2020 > BDD 순으로 나타나 Pt에서 전력당 생성되는 유리염소가 가장 높은 것으로 나타나났다. 이산화염소의 경우 Pt > JP202 > Pb > BDD 전극의 순으로 나타났으며, 전력당 생성 농도도 같은 경향을 보였다.

Fig. 4와 5에서 보듯이 전력을 고려한 경우 과산화수소, 오존, 유리 염소 및 이산화염소 생성 경향을 보면 과산화수소는 JP202 전극, 오존은 Pt 전극, 유리 염소는 Pt 전극, 이산화염소는 Pt 전극의 생성농도가 가장 높은 것으로 나타났다. 각 산화제의 생성농도가 가장 적었던 전극은 BDD 전극(과산화수소), Pb 전극(오존), BDD 전극(유리염소), BDD 전극(이산화염소)으로 나타났다. RhB 분해와 산화제 생성 경향을 보면 RNO 제거를 제외한 반응 30분에서의 전력당 산소계 산화제와 염소계 산화제의 생성 농도 합계는 Pt (6.04 mg/W) > JP202 (4.81 mg/W) > Pb (3.61 mg/W) > BDD (1.54 mg/W)로 나타나 Pt 전극의 전체 산화제 생성 농도가 다른 전극에서의 생성 농도보다 높은 것으로 나타났다. BDD 전극을 제외한 다른 전극의 경우는 Fig. 2의 RhB 제거 경향과 산화제 생성 경향이 맞지 않는 것으로 나타났다. RhB 제거, RNO 분해, 산소계 산화제 및 염소계 생성 농도를 종합적으로 판단하면 산화제 생성 경향과 RhB 분해 경향이 유사하지 않고, OH 라디칼 생성지표인 RNO 분해 경향과 유사한 것으로 나타났다. 전기화학적 공정에서 유기물질의 분해는 직접 산화와 ·OH와 같은 라디칼, 산소계와 염소계 산화제 등이 복합적으로 작용하는데, 다른 산화 인자보다는 불소(E = 2.8 V) 다음으로 산화력이 높은 것으로 알려진 ·OH 생성이 분해에 더 큰 영향을 주기 때문이라고 사료되었다(Kraft 등, 2003). 따라서

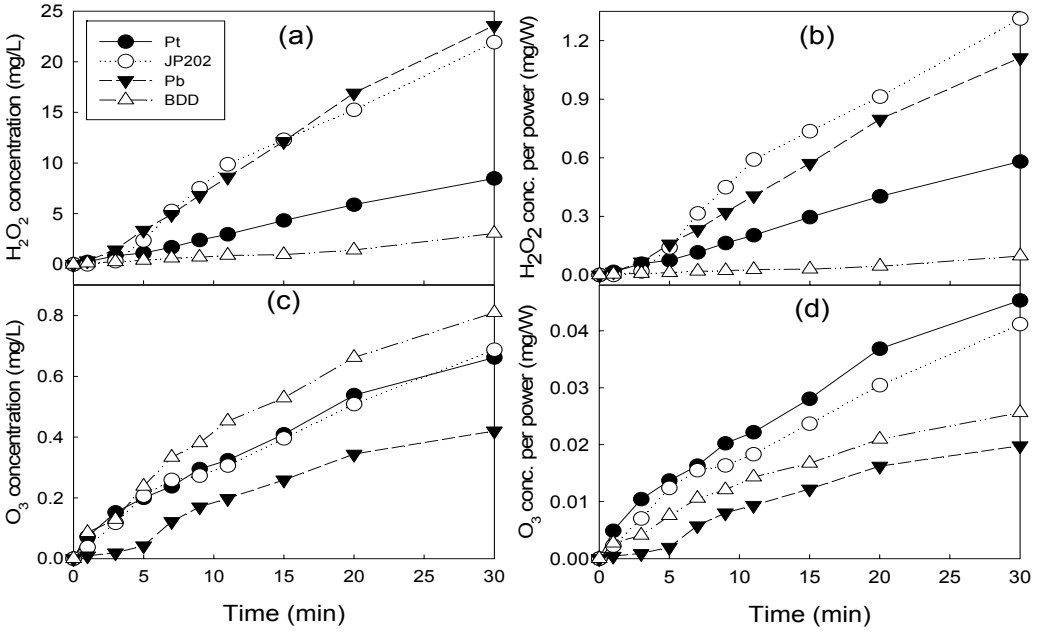

Fig. 4. Comparison of H_2O_2 and O_3 generation with different anode type (current, 1 A; NaCl dosage, 1 g/L) : (a) generated H_2O_2 concentration, (b) generated H_2O_2 concentration per power, (c) generated O_3 concentration, (d) generated O_3 concentration per power.

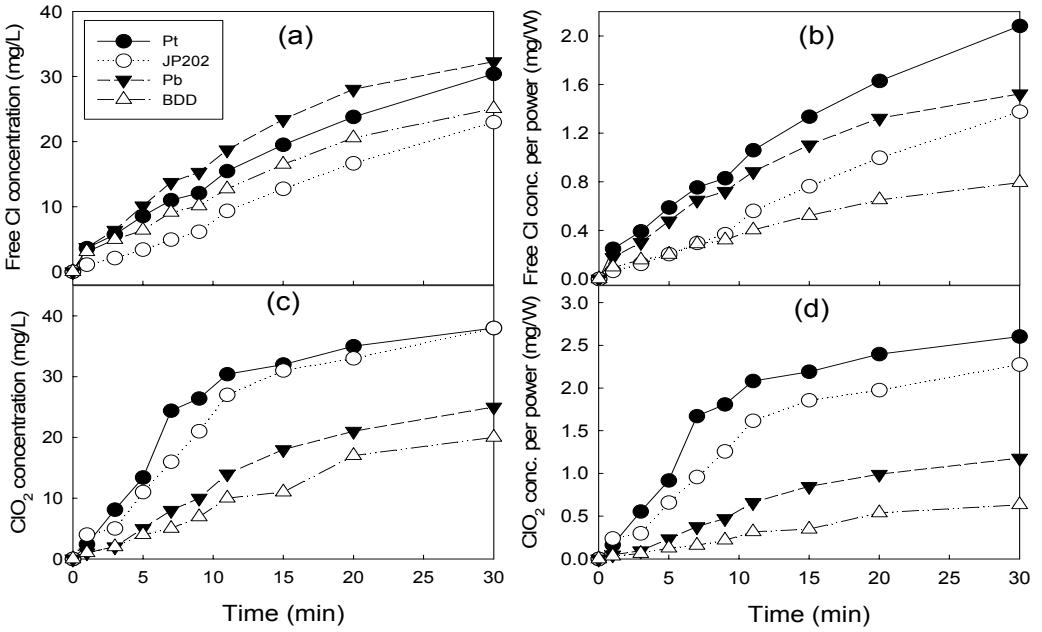

Fig. 5. Comparison of free Cl and ClO_2 generation with different anode type (current, 1 A; NaCl dosage, 1 g/L) : (a) generated free Cl concentration, (b) generated free Cl concentration per power, (c) generated ClO_2 concentration, (d) generated ClO_2 concentration per power.

난분해성 물질 처리를 위한 전극 선정에서 RNO 분해 경향을 보는 것이 다른 산화제 농도를 측정하는 것보다 간단한 방법으로 유기물질 분해성능이 우수한 전극을 선정하는 방법이라고 사료되었다. 이 후 실험은 4 종류의 전극에 대해 RNO 분해에 미치는 운전인자 영향을 고찰하였다.

3.3. 운전인자에 따른 RNO 분해 경향

Fig. 6에 전류를 0.5 ~ 2.5 A로 변화시켜 각 전극에서 전류의 변화에 따른 RNO 분해 경향을 나타내었다. Fig. 6(a)에서 보듯이 Pt 전극의 경우 전류가 증가할수록 초기 RNO 분해속도가 증가하고 반응 종결시간이 감소하는 것으로 나타났다. Fig. 6(b)의 JP202 전극은 1.5 A까지 RNO 분해속도가 빠르게 증가하는 것으로 나타났고, 1.5 A이상의 전류에서는 RNO 제거율이 비슷하게 나타나 최적 전류가 존재하며 최적 전류는 1.5 A인 것으로 사료되었다. Fig. 6(c)는 Pb 전극에서 전류에 따른 RNO 분해를 나타내었다. Pb 전극의 경우 2 A까지 RNO 분해속도가 증가하였으나 2.5 A에서 분해율 증가가 감소되어 최적 전류는 2 A인 것으로 사료되었다. Fig. 6(d)에서 보듯이 BDD 전극의 경우는 전류 증가에 따라 RNO 제거율이 증가하지만 전류 증가에 따른 RNO 분해율 증가는 다른 전극 보다 적은 것으로 나타났다. 2.0 A와 2.5 A의 RNO 분해율이 큰 차이를 보이지 않아 이 부근의 전류가 최적 전류인 것으로 사료되었다.

Fig. 6에서 보듯이 Pt, JP202 및 Pb 전극의 경우 전류를 증가시키면 최종 분해시간은 다르지만 대부분의 RNO를 제거할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 BDD 전극의 경우 2.5 A의 전류에서도 RNO의 완전 제거가 어려운 것으로 나타났고, 2 A와 2.5 A의 분해가 큰 차이를 보이지 않는 것으로 유추해볼 때 2.5 A 이상의 전류를 통전시켜도 최적 전류에 도달 가능하지만 RNO의 완전분해는 어려울 것으로 사료되었다. Pt 전극의 경우 다른 전극과는 다르게 실험한 범위 내에서는 RNO 분해에 대한 최적 전류가 나타나지 않았고 다른 전극의 경우 JP202 전극은 명확한 최적 전류가 나타났고, Pb와 BDD 전극의 경우 최적 전류와 유사한 전류가 나타났다. 전극의 종류에 따라 전류 변화에 대한 분해 반응이 다르게 나타나기 때문에 실험시 이에 대한 사항을 고려해야할 것으로 사료되었다.

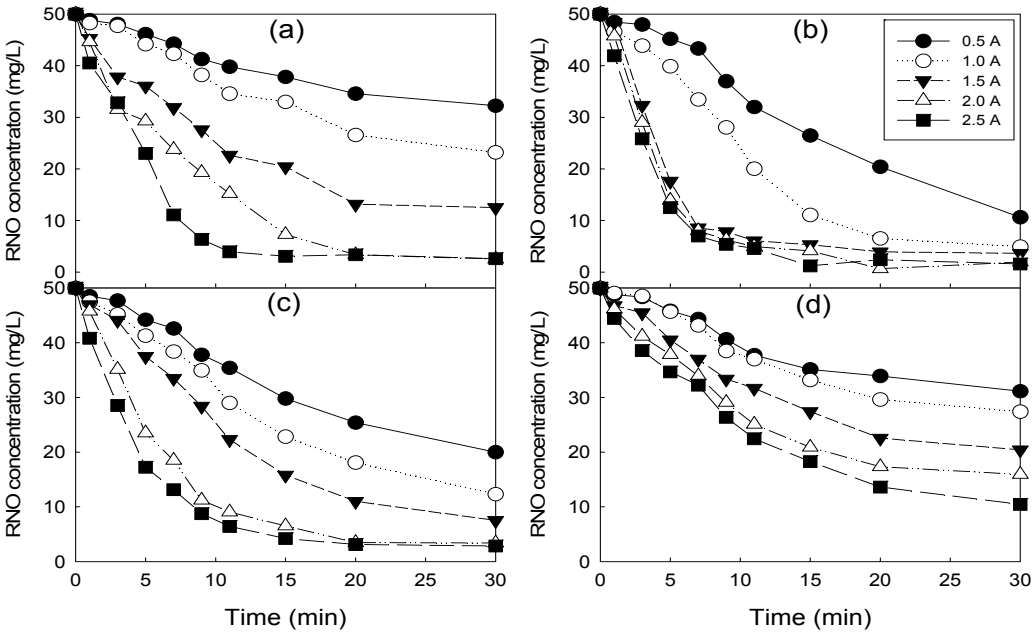

Fig. 6. Effects of current on the RNO degradation (NaCl dosage, 1 g/L) : (a) Pt, (b) JP202, (c) Pb, (d) BDD electrode.

JP202 전극의 경우 1.5 A의 전류에서 대부분의 RNO가 제거되었는데 그 이상의 전류에서 제거율 차이가 크지 않아 최적 전류는 1.5 A인 것으로 나타났다. 1.5 A에서 7분 만에 90%의 RNO가 제거될 정도로 속도가 빠르기 때문에 2.0 A이상의 전류에서도 그 이상의 제거속도를 얻기 어려운 것으로 사료되었다. 전기분해 반응 이용한 유기물 분해시 최적 전류가 존재하는 경우는 보통 저 전류가 아닌 일정한 전류 이상에서 발생하는데 가해지는 전류에 대해 온도 상승, 물 분해 증가로 인한 산소와 수소의 과다 생성 등의 부 반응 때문에 가해진 전류가 효율적으로 사용되지 않기 때문인 것으로 사료되었다(Comninellis와 Nerini, 1995). Fig. 7에 전해질로 NaCl, KCl 및 Na_2SO_4를 선정하여 전해질 종류에 따른 RNO 분해 경향을 나타내었다. NaCl을 1 g/L 첨가시의 전기전도도를 기준으로 각 전해질의 첨가량을 조절하여 전기전도도를 동일한 값으로 조절한 후 실험하였다. 실험한 모든 전극에서 RNO 분해 성능은 NaCl > KCl > Na_2SO_4로 나타났다.

Fig. 7에서 보듯이 전극의 종류에 관계없이 염소계 전해질인 NaCl과 KCl이 황산계 전해질인 Na_2SO_4보다 RNO 제거율이 높게 나왔다. 4종류의 전극에서 전해질에 따른 분해 순서는 같은 것으로 나타났으나 전해질이 전극 각각에 대한 RNO 분해에 미치는 영향은 정도가 다른 것으로 나타났다. 염소계 전해질과 황산계 전해질의 RNO 분해율 차이가 나는 것은 염소계 전해질의 경우 OH 라디칼을 생성시킬 수 있는 염소계 전해질에서 오존과 과산화수소 생성량이 많다는 보고로 볼 때 OH 라디칼 생성지표인 RNO 분해와 관계있는 것으로 사료되었다(Kim과 Park, 2009a). 또한 유리 염소와 이산화염소가 발생하지 않는 황산계 전해질에 비해 Fig. 4에서 관찰된 바와 같이 몇 십 mg/L에 이르는 유리 염소와 이산화염소가 발생하는데, 이들 산화제도 높은 RNO 분해와 간접적인 관계가 있는 것으로 사료되었다.

Fig. 8에 실험에 사용한 전해질 RNO 분해성능이 가장 우수하였던 NaCl을 전해질로 하여 NaCl 첨가량에 따른 RNO 분해를 나타내었다. 모든 전극에서 NaCl 첨가량이 증가함에 따라 RNO 분해율이 증가하는 것으로 나타났다. JP202 전극은 NaCl 첨가량이 1.5 g/L이상에서는 RNO 분해율 증가가 크지 않은 것

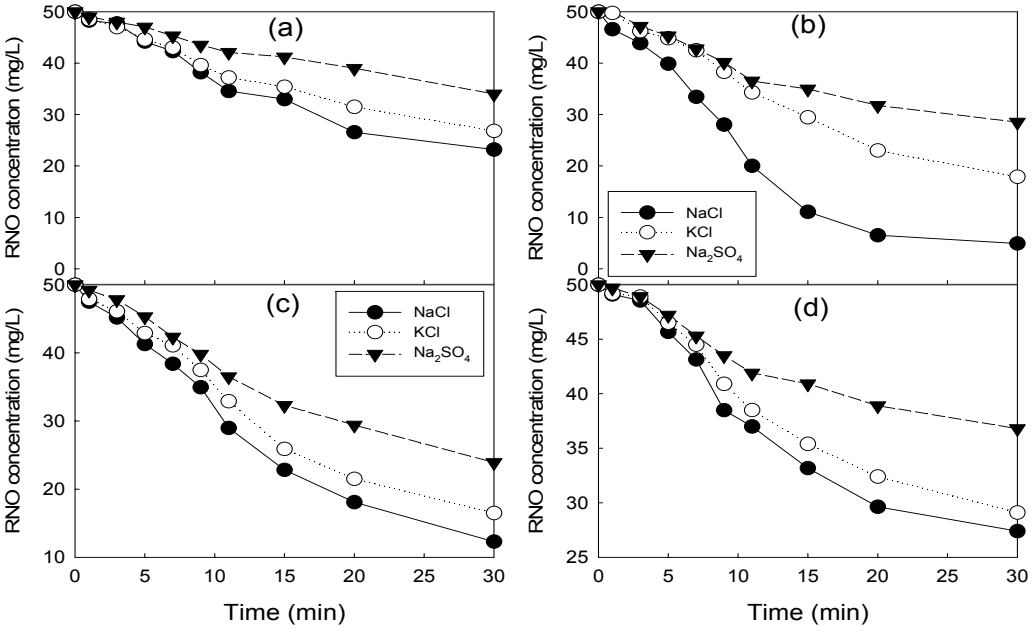

Fig. 7. Effects of electrolyte type on the RNO degradation (current, 1 A; NaCl dosage, 1 g/L) : (a) Pt, (b) JP202, (c) Pb, (d) BDD electrode.

으로 나타났다. 반면 Pt와 Pb 전극은 2.0 g/L 이상의 NaCl 첨가량에서는 RNO 분해율 증가가 크지 않은 것으로 나타났다. BDD 전극은 NaCl이 0.5 g/L 첨가되었을 경우 1 A의 전류를 통전하기 위해서는 실험에 사용한 전원공급기의 최대 전압인 50 V를 넘는 전압이 필요하기 때문에 실험을 진행하지 못하고 1.0 g/L부터 실험하였다. BDD 전극은 NaCl 첨가량 증가에 따라 RNO 분해율이 계속 증가하는 것으로 나타났다.

Pt 전극만 명확한 최적 NaCl 첨가량이 존재하는 것으로 나타났으며 최적 NaCl 첨가량은 2.0 g/L인 것으로 사료되었다. Park(2011)은 본 실험에 사용한 Pb 전극과 크기만 다른 Pb 전극(100 x 20 mm)을 사용하여 같은 부피와 농도의 RNO 분해 실험에서 1.0 g/L이상의 NaCl 첨가량에서 RNO 분해 속도 증가율이 적어지는 것으로 보고하였다. 이는 1.5 g/L이상에서 증가율이 적어지는 본 연구결과와는 다른 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 전극의 크기에 따라 같은 전류를 인가하여도 전류밀도가 달라지고 이에 따라 전류효율이 달라지기 때문인 것으로 사료되었다.

전기전도도의 증가와 관련 있고 염소계 산화제의 생성농도를 증가시키는 NaCl 첨가량 증가가 Fig. 8의 OH 라디칼 생성지표인 RNO 분해에 미쳤던 영향을 확인하기 위하여 Fig. 9와 10에 NaCl 첨가량에 따른 과산화수소와 오존 생성농도 변화를 측정한 결과를 나타내었다. Fig. 9에서 보듯이 모든 전극에서 NaCl 농도가 증가함에 따라 과산화수소 농도가 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. JP202 전극과 Pb 전극의 과산화수소 생성량이 가장 높은 것으로 나타났고, NaCl 첨가량에 따라 비율이 달라지지만 Pt와 BDD 전극에 비해 대략 2배 이상이 과산화수소가 생성되는 것으로 나타났다. Fig. 10에서 보듯이 각 전극에서 발생하는 오존 농도도 NaCl 첨가량 증가에 따라 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다. NaCl 첨가량 증가에 따른 각 전극의 오존 생성량의 변화가 있는 것으로 나타났다. 3.5 g/L 첨가시 오존 생성량은 Pb > JP202 > BDD > Pt 전극의 순으로 나타나 Fig. 4(c)의 1 g/L에서의 오존 생성량 순서인 BDD > Pt JP202 > Pb 전극과는 다르게 나타났다.

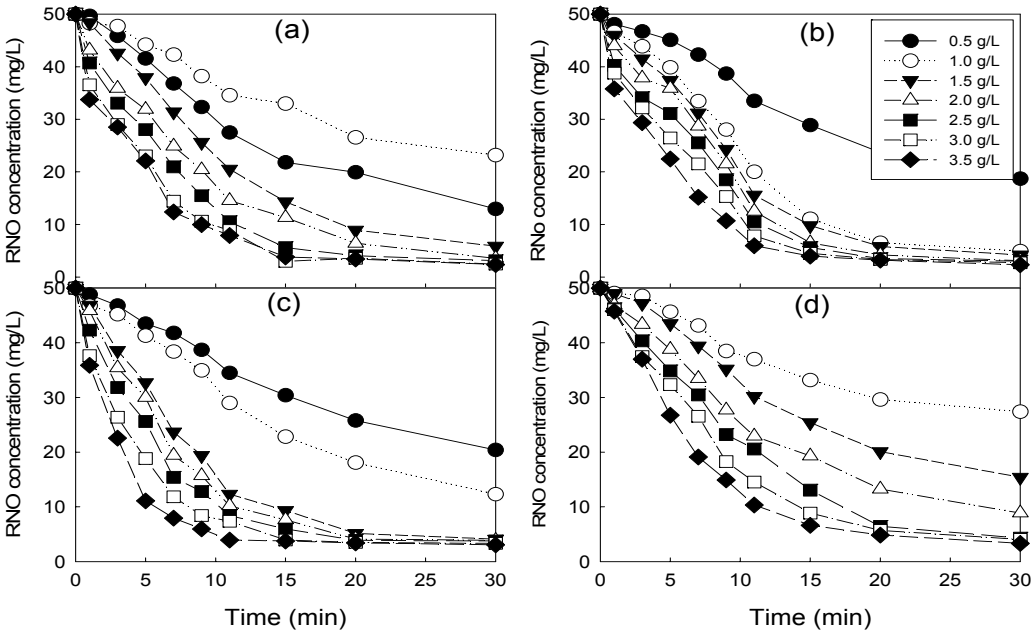

Fig. 8. Effects of NaCl dosage on the RNO degradation (current 1 A) : (a) Pt, (b) JP202, (c) Pb, (d) BDD electrode.

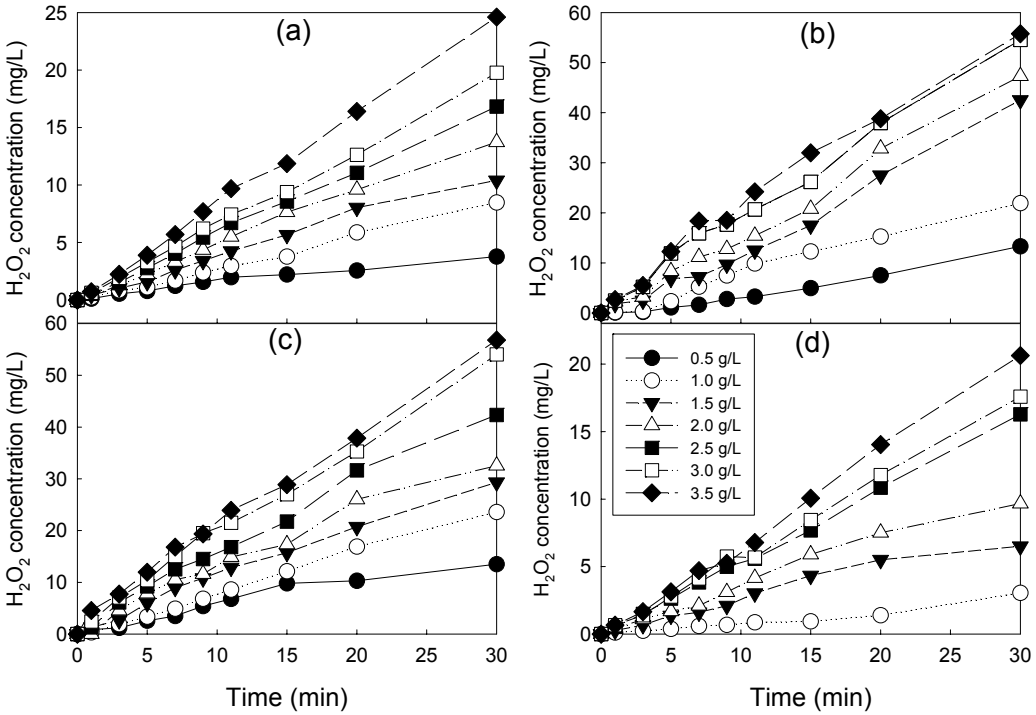

Fig. 9. Effects of NaCl dosage on the H_2O_2 generation (current 1 A) : (a) Pt, (b) JP202, (c) Pb, (d) BDD electrode.

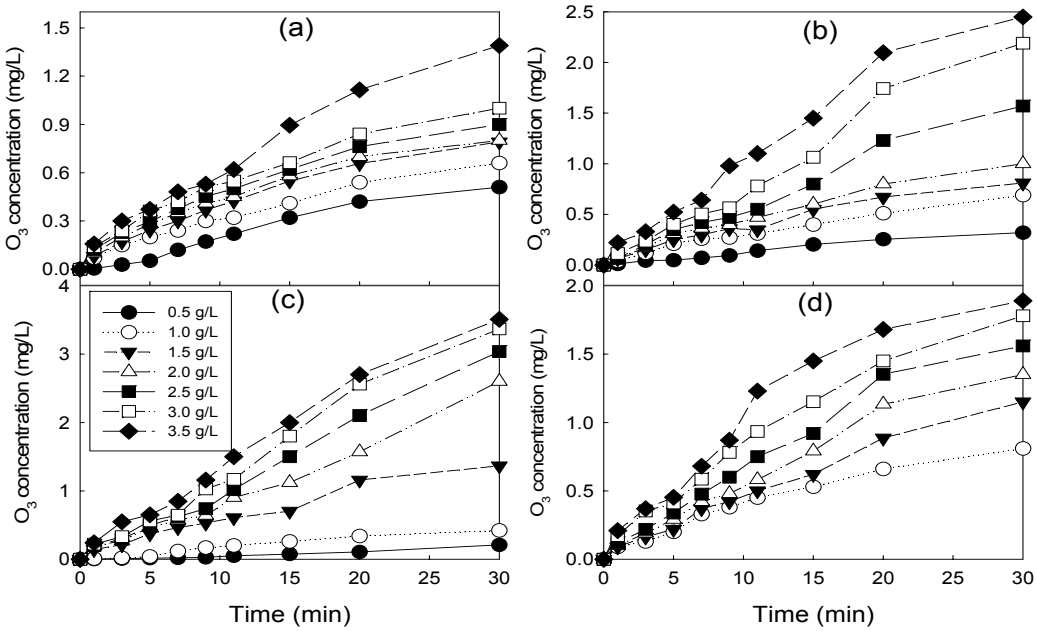

Fig. 10. Effects of NaCl dosage on the O_3 generation (current 1 A) : (a) Pt, (b) JP202, (c) Pb, (d) BDD electrode.

NaCl 첨가량 증가에 따라 과산화수소와 오존의 선형적 증가는 전기분해 반응에서 직접 발생하는 OH 라디칼 외 식(1)과 같이 전기분해 반응에서 발생한 과산화수소와 오존이 반응하여 정확한 생성량은 알 수 없었지만 간접적으로 OH 라디칼이 부수적으로 발생하기 때문에 NaCl 첨가량이 증가하면 RNO 분해가 증가하는 것으로 사료되었다(Kim과 Park, 2009c).

$$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2 \cdot OH + 3O_2 \quad (1)$$

그러나 NaCl을 다량 첨가할 경우 식(2)와 같은 부반응이 일어나 처리율에 대한 감소요인이 된다고 보고한 Kim 등(1993)의 결과로 볼 때 NaCl 첨가량 증가 시 산화제 발생량 증가 및 OH 라디칼 발생 증가 외 부반응에 의한 처리율 감소효과 증가로 인해 산화제 농도 증가만큼 분해 효과가 나지 않기 때문에 최적의 산화 효과를 얻기 위한 적절한 NaCl 첨가가 필요한 것으로 사료되었다.

$$2HClO + ClO_3^- \rightarrow ClO^- + 2H^+ + 2Cl^- \quad (2)$$

Table 1에 각 전극에서 NaCl 첨가량에 따른 전력 변화를 나타내었다. 모든 전극이 NaCl 첨가량이 증가하면서 거의 직선적으로 전력이 감소하는 것으로 나타났다. NaCl 첨가량 증가(0.5 → 3.5 g/L)에 따른 전력 감소는 Pt (8 V)와 JP202 전극(8.3 V)이 유사하게 나타났고, Pb 전극은 9.7 V였다. BDD 전극의 경우는 1.0 g/L에서 3.5 g/L의 NaCl 첨가량 변화에 대해 15.1 V의 전력이 감소되어 4 종류의 전극 중 전력 감소가 가장 높았지만 가장 높은 전력을 필요로 하였다. NaCl 첨가량이 증가하면 전기전도도가 증가하여 전력이 감소되고 염소계 산화제 생성이 증가되는 동시에 산소계 산화제인 과산화수소와 오존 생성량이 증가하여 OH 라디칼 생성량까지 영향을 주는 것으로 사료되었다.

4. 결 론

본 연구는 염료와 같은 난분해성 물질을 제거하기 위한 4 종류의 불용성 전극의 RhB 제거 성능과 산화제 생성과의 상관관계를 고찰하고, 전극의 성능을 평가하는 인자로 RNO를 선정하여 RNO 제거에 영향을 미치는 인자에 대해 고찰하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 전극에 따른 겉보기 RhB 분해성능과 전기분해 반응에 소요되는 전력을 고려한 RhB 분해 성능은 다른 것으로 나타났다. 실험에 사용한 4종의 불용성 전극 중 DSA 전극인 JP202 전극의 성능이 가장 우수하였고, 전력이 가장 많이 소요된 BDD 전극의 분해성능이 가장 낮은 것으로 나타났다.

2. OH 라디칼의 생성 경향을 나타내는 RNO 분해는 전력을 고려한 경우 JP202의 RNO 분해가 가장 높았고 BDD 전극의 분해가 가장 낮았다. 반응 30분에서의 Pt 전극의 산소계 산화제와 염소계 산화제 생성 농도가 가장 높은 것으로 나타났다. RhB 제거율과 산화제 생성 경향과 대체로 일치하지 않았으며, 가장 유사한 인자는 RNO 분해인 것으로 나타났다.

3. JP202 전극은 명확한 최적 전류가 존재하였으며, Pb와 BDD 전극의 경우 최적 전류와 유사한 전류가, Pt 전극의 경우 다른 전극과는 다르게 실험한 범위 내에서는 RNO 분해에 대한 최적 전류가 나타나지 않았다. 전극의 종류에 관계없이 염소계 전해질인 NaCl과

Table 1. Variation of electric power with NaCl dosage at different electrode(Current, 1 A)

NaCl dosage (g/L)	Voltage (V)			
	Pt	JP202	Pb	BDD
0.5	16.3	18.7	23.4	-
1.0	14.6	16.7	21.2	31.6
1.5	13.5	14.8	19.9	27.4
2.0	12.3	13.7	18.1	24.2
2.5	10.3	12.4	17.4	21.4
3.0	9.1	11.6	15.7	18.8
3.5	8.3	10.3	13.7	16.5

KCl이 황산계 전해질인 Na_2SO_4보다 RNO 제거율이 높게 나왔다.

NaCl 첨가량이 증가할수록 각 전극에서 과산화수소와 오존이 선형적으로 증가하는 것으로 나타났는데, 이 두 산화제의 반응에 의해 OH 라디칼 발생량이 증가하여 NaCl 첨가량이 증가할수록 RNO 분해율이 증가하는 것으로 사료되었다.

참 고 문 헌

Aleboyeh, A., Moussa, Y., Aleboyeh, H., 2005, Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide, Sep. Purif. Technol., 43, 143-148.

Bausher, A., Shen, X., Edyvean, R., 1997, Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials, Wat. Res., 31, 2084-2092.

Comninellis, C., Nerini, A., 1995, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, J of Appl. Electrochem., 25, 23-28.

Foller, P. C., Kelsall, G. H., 1993, Ozone generation via the electrolysis of fluoboric acid using glassy-carbon anodes and air depolarizied cathodes, J of Appl. Electrochem., 23, 996-1010.

Kim, D. S., Park, Y. S., 2006, A study on the optimization of reflector for reactor using solar light/TiO_2, Kor. J of Environ. Health. Soc., 32(4), 373-380.

Kim, D. S., Park, Y. S., 2009a, Characteristic of oxidants production and dye degradation with operation parameters of electrochemical process, J of the Environ. Sci., 18(11), 1235-1245.

Kim, D. S, Park, Y. S., 2010, Comparison of dye removal performance of direct and indirect oxidation electrode, J of Kor. Soc. on Wat. Qual., 26(6), 963-968.

Kim, D. S., Park, Y. S., 2008, Comparison study of dyestuff wastewater treatment by the coupled photocatalytic oxidation and biofilm process, Chem. Eng. J., 139, 256-263.

Kim, D. S,, Park, Y. S., 2009b, Effect of operating parameters on electrochemical degradation of Rhodamine B by three-dimensional electrode, J of Environ. Hlth. Sci., 35(4), 295-303.

Kim, D. S., Park, Y. S., 2009c, Removal of Rhodamine B in water by ultraviolet radiation combined with electrolysis(Ⅱ), J of Environ. Sci., 18(6), 667-674.

Kim, J. K., Choi, B. S., Nam, C. W., 1996, A study on the preparation of lead dioxide electrode with high oxygen overvoltage and durability, J of Kor. Ind. & Eng. Chem., 7(6), 1105-1114.

Kim, W. S., Cha, S. H., Kim, Y. W., 1993, A study on the electrolytic treatment of polyvinyl alcohol wastewater, J Kor. Soc. Wat. Qual., 9(1), 31-40.

Kraft, A., Stadelmann, M., Blaschke, M., 2003, Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process, J Hazard. Mater., B103, 247-261.

Li, M., Feng, C., Hu, W., Zhang, Z., Sugiura, N., 2009, Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO_2-Pt and Ti/IrO_2, J of Hazard. Mater., 162, 455-62.

Panizza, M., Cerisola, G., 2007, Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes, Appl. Catal. B: Environ., 75, 95-101.

Park, Y. S., Kim, D. S., 2010, Effects of operating parameters on electrochemical degradation of Rhodamine B and formation of OH radical using BDD electrode, J of the Environ. Sci., 19(9), 1143-1152.

Park, Y. S., 2011, Formation of oxidants and removal of dye Rhodamine B using PbO_2 electrode J of Kor. Soc. on Wat. Qual., 27(2), 194-199.

Scialdone, O., Galia, A., Guarisco, C., Randazzo, S., Filardo, G., 2008, Electrochemical incineration of oxalic acid at boron doped diamond anodes: role of operative parameters, Electrochimica Acta., 53, 2095-2108.

Scialdone, O., Randazzo, S., Galia, A., Silvestri, G., 2009, Electrochemical oxidation of organics in water: role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl, Wat. Res., 43, 2260-2272.

Vincent, F., Morallón, E., Quijada. C., Vázquez, J. L., Aldaz, A., Cases, F., 1998, Characterization and stability of doped SnO_2 anodes, J Appl. Electrochem., 28(6), 607-612.

Yang, C. H., Lee, C. C., Wen, T. C., 2000, Hypochlorite generation on Ru-Pt binary oxide for treatment of dye wastewater, J Appl. Electrochem., 30, 1043-1051.

Yu, J. J., Min, K. S., Park, J. M., Seo, J. K., 2003, Electrochemical treatment of wastewater containing reactive dyes and evaluation of the effluent, KSCE J of Civil Eng., 23(1B), 31-37.