

ORIGINAL ARTICLE

탄소섬유전극을 이용한 흐름형 전기분해조 제작 및 유기염료의 전기화학적 분해 연구

박 덕 수*

부산대학교 바이오피지오센서연구소

Fabrication of Flow Cell Using Carbon Fiber and Electrochemical Decomposition Characteristics for Organic Dyes

Deog-Su Park*

Institute of BioPhysio Sensor Technology, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

Abstract

The simulated dyes solution containing Basic Red 46(BR 46), Yellow 21(Y 21), and Maxilon Blue 30(MB 30) were electrochemically oxidized using carbon fiber as an anode. The electrolyses were performed in a electrolytic flow cell constructed by Vycor glass tube. The carbon fiber was positioned in the inside of Vycor glass tube and platinum wire coiled around outside of tube as a cathode. Several operating variables, such as current, time, pH and flow rate of solution were studied. Increasing current density would lead to a corresponding increase in the dye removal efficiency 99.2 % at a 200 mA. The electrolyses time could also improve and removal efficiency was about 99 % after 1.5 hours of electrolyses. The removal efficiency was increased with the increase of flow rate of solution and optimum flow rate was 5 mL/min. The pHs of solution affect the removal efficiency. The removal efficiency was decreased with the increase of pH of solution and optimum pH was 5.05 (0.1 M KNO₃).

Key Words : Dye, Electrochemical oxidation, Flow cell, Carbon fiber

1. 서 론

유기염료(organic dye)는 직물, 제지, 식품, 태양전지 등 다양한 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있으며, 대부분 난분해성으로 질병유발, 색도 오염, 부영양화 등을 통하여 생태계에 심각한 영향을 끼친다. 수질환경에서 염료들을 제거하는 방법은 물리화학적(physical/chemical)방법, 미생물(microbiological) 처리법 및 전기화학적(electrochemical) 방법으로 크게 구별할 수 있다. 이들 방법 중 전기화학적 방법은 난

분해성 물질인 염료의 분해효율이 우수하고, 염료의 분해반응에 대한 직접적인 제어와 자동화가 가능하며, 염료 분해 시 추가적인 화학약품들의 사용을 최소화 할 수 있어 많이 연구되고 있다. 전기화학적인 염료 분해법은 주로 전기에너지를 직접적으로 사용하는 전기화학적 산화(electrochemical oxidation)가 많이 연구되고 있다.

전기화학적산화법에 의한 염료 분해 시 산화전극(anode)의 재료, 산화분해조의 구조, 산화조건(전해질

received 13 August, 2012; revised 28 August, 2012;

accepted 25 October, 2012

*Corresponding author : Deog-Su Park, Institute of BioPhysio Sensor Technology, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
Phone: +82-51-510-2202
E-mail: dsupark@pusan.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

의 종류 및 농도, 산화전위, pH, 시간 등)이 산화효율 및 특성에 영향을 미친다. 산화전극은 염료의 전기분해가 일어나는 전극으로 PbO_2 (Andrade 등, 2007), SnO_2 (Chen 등, 2003) 등의 금속산화물전극, 백금전극(Sanromán 등, 2004), graphite(Shen 등, 2006), carbon fiber(Yi 등, 2008), 및 다이아몬드전극(Park 과 Kim, 2010; Cañizares 등, 2006) 등이 사용되고 있다. 산화전극의 종류에 따라 염료의 분해반응 메커니즘과 분해효율이 결정되며, 산화전극자체의 전기화학적 안정성과 수명, 표면적, 운전비용 등을 고려하여 결정된다. 탄소전극은 전기화학적 안정성이 우수하고 표면적이 넓으며, 가격이 저렴하여 입상활성탄(*granular activated carbon*)(Kim과 Park, 2009; Xiong 등, 2001), 활성탄소섬유(*activated carbon fiber*)(Kim과 Park, 2009), 흑연(*graphite*) 등의 형태로 많이 사용되고 있다. 특히 carbon fiber는 비 표면적이 매우 크고, 표면에 다양한 작용기를 가지고 있어 직접산화 시 유기염료의 흡착이 용이한 장점이 있다(Gulyás 등, 2001; Mezohegyi 등, 2011). 산화분해조의 구조 또한 유기염료 분해효율에 영향을 미친다. 전기분해는 기본적으로 전극표면에서의 전자전달과정에 의해 일어나며, 전기분해가 원활하게 일어나기 위해서는 유기염료가 전극표면으로 지속적이고 효과적으로 공급이 되어야 한다. 이를 위해 용액을 저어주거나 펌프를 이용하여 용액을 흘려주는 흐름형 분해조(*flow cell*)를 사용하는데, *flow cell*은 연속적인 처리가 가능한 장점이 있으며, 이때 사용되는 산화전극은 용액과의 접촉면적을 높이기 위해 입체적인 3차원 형태의 전극을 사용하는 것이 효과적이다. *flow cell*을 사용한 전기분해시, 사용되는 산화전극과 환원전극의 거리가 떨어져 있거나, 환원전극이 산화전극 주위에 대칭적으로 위치해 있지 않으면, 용액의 저항이 증가하거나 산화전극에서의 산화가 불균일하게 일어나 분해 효율이 떨어지게 된다. 따라서 염료가 포함된 용액의 분해효율을 향상시키기 위해서는 사용되는 전극들의 종류와 형태 뿐 아니라, 산화전극 및 환원전극의 배치를 포함한 *flow cell*의 기하적인 구조가 적절하게 배치되어야 한다.

본 연구에서는 산화전극 표면에 염료가 흡착되어 직접 산화되는 직접산화(*direct oxidation*)에 의한 염료의 분해를 위해, 전기분해시 염료용액의 접촉면적

을 향상시키고 산화전극과 환원전극의 적절한 공간적인 배치를 가진 *flow cell*을 제작하였다. 산화전극인 carbon fiber 다발을 다공성 Vycor glass tube내에 채워 넣었으며, Vycor glass tube는 분해염료 용액이 흐르는 통로 역할을 하면서 동시에 표면과 내부에 다공성 구멍을 가지고 있어, 환원 백금전극이 담겨 있는 외부 전해질 용액과 분해염료 용액 사이에 이온들의 흐름을 유지하는 염다리 역할도 수행한다. 그리고 Vycor glass tube 외부에 백금선을 나선형으로 감아 백금 환원전극의 면적을 크게 하고, 튜브 내부의 carbon fiber 산화전극과의 거리를 최대한 가깝게 하여 대칭적으로 분포하도록 하였다. 제작한 *flow cell*을 이용하여 염색 공정에서 주로 사용되는 염료인 Basic Red 46(BR 46, 붉은색), Yellow 21(Y 21, 노란색), Maxilon Blue(MB 30, 푸른색)에 대하여 직접산화에 의한 전기화학적 분해에 대한 연구를 수행 하였다. 공급전류의 크기, 전기분해 시간, 흐름속도, pH를 변화시켜 세 염료의 최적 분해조건을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 기구

염료인 Basic Red 46(BR 46), Yellow 21(Y 21), Maxilon Blue(MB 30)와 지지전해질인 KNO_3 는 Aldrich로부터 고순도(99.9+%) 구입하여 사용 하였다. 산화전극은 TOHO Rayon사의 탄소섬유(Carbon Wool, 직경 10 μm , CW)를 80 $^{\circ}C$, 6 M 염산 용액에서 2시간 동안 교반한 후 이차탈염수로 세척하고 105 $^{\circ}C$ 에서 건조하여 전 처리한 후 사용하였다. 환원전극은 Pt wire (지름 0.3 mm) 를 나선형으로 감아서 사용하였다. 다공성 Vycor glass tube (pore size 4.0 nm, Corning, USA)는 80 $^{\circ}C$, 1.2 M HCl용액에 1시간 동안 처리한 후, 증류수로 세척하여 사용하였다. 전류조절장치는 KST-P1 Potentiostat/Galvanostat(Kosentech, KOREA)를 사용하였고, 용액의 흐름속도는 조절은 Master Flex L/S Micro pump (Cole-Parmer Co., USA)를 사용하였으며, UV-VIS Spectrophotometer (S-3100, SCINCO, KOREA)를 이용하여 전기분해 전후 유기염료의 흡광도 변화를 측정하였다.

2.2. Flow cell 제작

전기분해장치는 정전류기(power supply), 염료용액을 이동시키는 pump, 전기분해가 일어나는 flow cell 및 시료저장용기(sample reservoir)로 구성되어 있으며, flow cell은 다공성 Vycor glass tube (외부직경 9 mm, 두께 1 mm, 길이 50 mm)를 이용하여 제작하였다. 다공성 Vycor glass tube 내부에 전 처리된 carbon fiber를 채운 후, carbon fiber 한 쪽 끝에 백금선을 연결하여 정전류 공급장치에 연결하였다. carbon fiber가 채워진 다공성 Vycor glass tube 양쪽 끝은 유기염료 용액이 통과하는 구멍을 제외하고 밀폐하여, 유기염료가 Vycor glass tube 내부와 시료저장용기에서만 순환이 되면서 분해가 일어나도록 하였다. Micro pump로 염료용액을 순환시켰으며, flow cell과 펌프 및 시료저장용기는 Tygon flexible tube 로 연결하였다. Vycor glass tube 외부에 백금선을 나선형으로 감아 백금 환원전극의 면적을 크게 하고, 튜브 내부의 carbon fiber 산화전극과의 거리를 최대한 가깝게 하였다. 제작한 flow cell은 0.1 M KNO₃ 지지 전해질이 들어 있는 용액에 넣어 전기분해 전지로 사용하였다 (Fig. 1). 제작된 flow cell은 Vycor glass tube 내부에서만 흐르는 염료들과 환원전극이 접촉하는 tube 외부의 지지 전해질이 격리되어 있어, 염료의 전기분해 시 분해된 염료와 지지 전해질의 혼합에 의한 추가적인 오염을 최소화 할 수 있는 장점이 있다.

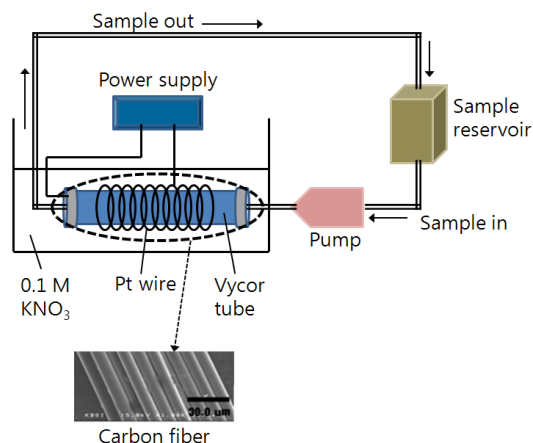


Fig. 1. Experimental set-up of flow cell system for electrochemical degradation of dyes.

2.3. 실험방법 및 측정

Fig. 1.에 나타난 전기분해 장치를 이용하여 Basic Red 46(BR 46), Yellow 21(Y 21), Maxilon Blue 30(MB 30) 각각의 농도가 20 ppm이 되게 제조한 혼합용액 30 mL을 분해 대상용액으로 하였다. 전기분해 시 전류는 정전류법을 이용하여 10 ~ 300 mA 범위로 조절하면서 실험을 하였다. 염료용액의 흐름속도에 대한 산화조건을 검토하기 위하여 micro pump를 사용하여 유속을 1.0 ~ 6.0 mL/min로 조절하였고, pH 변화는 2 ~ 10, 반응시간은 0.1 ~ 4시간으로 변화시키면서 분해 효율을 조사하였다. 이러한 다양한 조건에서 실험된 염료의 분해 효율은 UV-VIS Spectrophotometer를 이용하여 세 가지 염료의 표준용액의 최대 흡수파장에서 구한 검량선을 기준으로 분해 전후 농도를 측정하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전류의 변화에 따른 분해 효율

Fig.2는 전기분해를 하기 전, 세 개의 염료인 BR 46, Y 21 및 MB 30을 각각 20 ppm 농도가 되도록 증류수에 혼합하여 녹인 후, UV-VIS 스펙트럼을 조사한 것이다. 청색, 노란색 및 적색 염료가 가지는 발색단 특유의 최대 흡수파장(λ_{max})이 417.2 nm, 530.8 nm, 653.8 nm 구분되어 나타난다. 각 염료의 전기분해 시 분해효율(degradation yield, %)은 전기분해 조건(전류의 세기, 전기분해시간, 용액의 pH, 용액의 흐름속도)에 따라, 세 가지 염료의 λ_{max} 의 흡광도 변화를 측정하여 결정하였다.

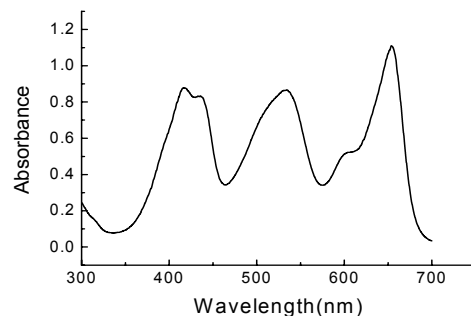


Fig. 2. UV-Vis spectrum obtained from dye mixture (Basic Red 46, Yellow 21, Maxilon Blue 30). The concentration of each dye is 20 ppm.

염료용액 30 mL을 시료저장용기에 넣고 펌프를 이용하여 용액을 순환시킨 후, 반응시간은 1시간으로 고정하여 공급전류를 10, 30, 50, 100, 150, 200, 250 및 300 mA로 증가시키면서 전기화학적 분해 실험을 하였으며, 각 염료들에 대한 스펙트럼의 흡광도 변화로부터 가하는 전류의 세기 변화에 따른 세 염료의 분해 효율을 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. 전기분해시 공급하는 전류가 증가하면 분해효율이 증가하며, 150 mA 전류의 전류를 가할 때까지는 1시간 내에 세 염료의 최대 흡수피크가 관찰되어 완전히 분해가 일어나지 않았으나, 200 mA 부터는 UV-VIS 스펙트럼에서 세 개의 흡수 peak가 나타나지 않아 세 염료 모두 거의 분해되는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 전기분해시 가하는 전류의 크기가 증가하면 전기분해의 효율 및 속도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 전기분해 시간이 1시간 일 때 공급전류의 증가에 따른 분해효율 변화는 상대적으로 적은 초기전류(30 mA)를 가해도 91.9% (MB 30), 92.2% (BR 47), 92.3% (Y 21)로 세 염료 모두 90% 이상 분해가 일어나며, 이후 150 mA로 증가 하면 분해율이 천천히 증가하다가, 200 mA 이상의 전류를 가했을 때는 세염료 모두 분해효율이 99%에 도달하였다. 그리고 같은 전류에서 세 염료의 분해효율을 조사한 결과, 150 mA 이하의 전류에서는 세 염료 중 BR 47의 분해가 가장 많이 일어나며 Y 21의 분해효율이 가장 작음을 알 수 있었으며, 200 mA 이상의 전류에서는 모두 99% 이상 분해가 일어나 분해효율의 차이가 없었다.

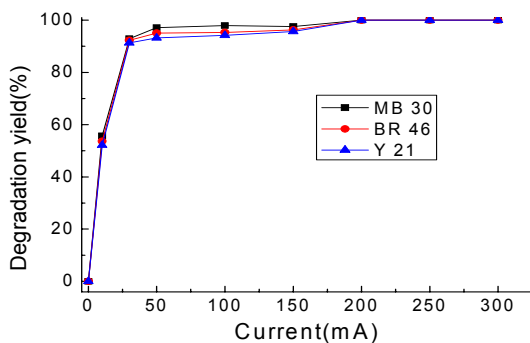


Fig. 3. Effect of applied current on the degradation efficiencies of dye mixture. Electrolysis time, 1 hr; electrolyte, 0.1 M KNO_3 ; flow rate, 5 mL/min.

3.2. 시간변화에 따른 분해 효율

염료용액의 전기화학적 분해 조건을 검토하기 위하여 전기분해 시간의 변화는 매우 중요한 인자이며, 공급전류는 100 mA로 고정하고, 전기분해 시간은 0.1, 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 및 4.0 시간으로 변화시켰다. 시간변화에 대한 대상물질의 각 성분에 대한 스펙트럼의 흡광도를 측정하여 계산한 분해효율을 Fig. 4에 나타내었다. 염료용액에 대하여 시간을 변화시키면서 전기분해를 하였을 때, 분해 효율은 반응시간이 0.1 ~ 0.5 시간 까지는 급속히 증가 하다가, 1.5 시간 이상일 때는 거의 100% 가까운 분해 효율을 나타내었다. 전기분해 시간이 0.5 시간에서 MB 30은 91.9%, BR 47은 91.4%, Y 21은 91.2%의 분해효율을 나타내어 세 염료 모두 90% 이상 분해가 급속하게 일어나며, 분해시간 1.5 시간 이후에는 대부분의 염료가 분해되어 UV-VIS 스펙트럼 상에서 각 염료에 대한 흡수가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 전기분해 효율에 대한 시간변화 실험에서 나타난 이러한 결과로 공급전류가 100 mA 일 때, 반응시간은 1시간 이상이 적당하다는 것을 확인 하였다.

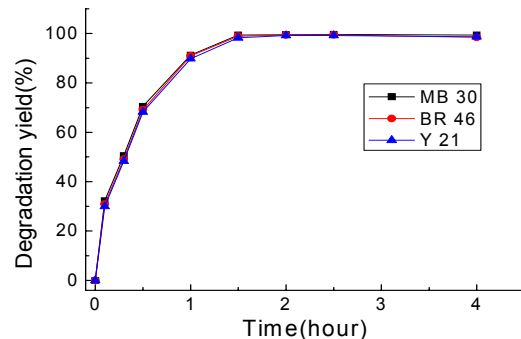


Fig. 4. Effect of electrolysis time on the degradation efficiencies of dye mixture. Applied current, 100 mA; electrolyte, 0.1 M KNO_3 ; flow rate, 5 mL/min.

3.3. pH 변화에 따른 분해 효율

전기분해 공급전류는 100 mA, 전기분해 시간은 1 시간으로 고정하고, pH를 2.0 ~ 10.0으로 변화 하면서 전기화학적 분해 효율을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 염료용액의 pH가 낮을수록 분해효율이 좋아지며, pH가 높을수록 분해효율이 감소하였다. pH 2에서 MB 30은 99.3%, BR 47은 98.6%, Y 21은 96.6%의

분해효율을 나타내어 세 염료 모두 95% 이상 분해가 일어났으나, pH 8에서는 MB 30은 90.6%, BR 47은 82.4%, Y 21는 71.1%의 분해효율을 나타내어 세염료 모두 pH 2에 비해 분해효율이 감소하였다. 직접산화에 의한 염료의 전기분해는 전기에너지에 의해 염료가 직접 분해되는 과정과 물의 전기분해에 의해 생성되는 hydroxyl radical($\cdot\text{OH}$)에 의해 간접적으로 분해가 일어난다(Comminellis, 1994). Hydroxyl radical은 반응성이 크고 산화력이 커 유기염료를 분해하는 대표적인 산화제이다. pH 변화에 따라 전기화학적으로 생성되는 hydroxyl radical의 농도변화를 살펴본 결과, 염기성 용액에서는 hydroxyl radical이 거의 발생하지 않음을 알 수 있다(Enache 등, 2009). 따라서 염기성 pH에서 염료의 분해효율이 감소하는 본 실험의 결과는 hydroxyl radical의 농도 감소에 의한 효과로 판단된다. Fig. 2와 Fig. 3에서 염료의 분해실험에 사용한 지지 전해질인 0.1M KNO_3 용액의 pH를 측정 한 결과 5.05 였으며, pH 2에 비해 염료의 분해율은 감소하나 Fig. 3의 결과 분해시간을 1시간 30분으로 늘이면 pH 5.05인 0.1M KNO_3 용액에서도 염료의 분해가 완전하게 일어난다. 따라서 pH 조절을 위해 사용되는 시약에서 발생하는 폐기물에 의한 2차 오염을 줄이기 위하여 용액의 pH를 조절하지 않고 0.1 M KNO_3 용액을 사용하여 실험을 수행하였다.

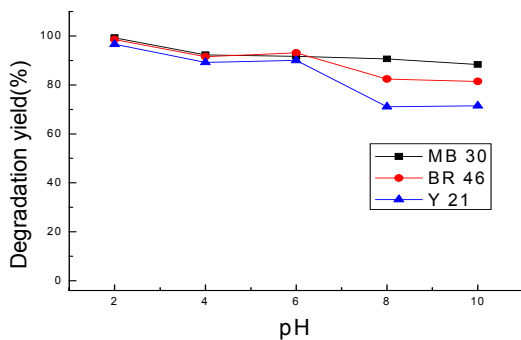


Fig. 5. Effect of pH on the degradation efficiencies of dye mixture. Applied current, 100 mA; electrolysis time, 1 hr; flow rate, 5 mL/min.

3.4. 용액의 유속변화에 따른 분해 효율

전기화학적 분해조는 flow cell 형태로 제작되어 있으며, micro pump를 이용하여 염료용액을 flow cell

내부와 시료저장용기 사이를 순환하도록 설계되어있다. 염료용액의 유속에 따른 분해효율을 조사하기 위하여, 전기분해 공급전류는 100 mA, 전기분해 시간은 1시간으로 고정하고, 유속을 1.0 ~ 6.0 mL/min로 변화시키면서 전기화학적 분해효율을 계산하여 Fig. 6에 나타내었다. 유속이 증가하면 세 염료 모두 분해효율이 증가하며, 5.0 mL/min 이후로는 분해효율이 증가하지 않고 일정해 짐을 알 수 있다. 직접산화 시 용액상에서 전극표면으로 질량이동(mass transport)에 의해 염료들이 전극표면에 접촉하는 과정이 반드시 필요하며 질량이동속도가 빠르면 분해효율도 증가한다. 유속이 증가하면 염료들의 질량이동속도도 증가할 뿐 아니라, 용액의 빠른 흐름에 의해 전극표면에서 분해된 염료들이 제거되어 전기분해가 용이한 새로운 전극표면이 생성되어 분해효율이 증가한다.

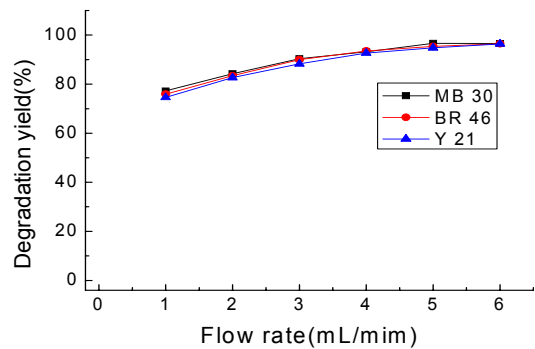


Fig. 6. Effect of flow rate on the degradation efficiencies of dye mixture. Applied current, 100 mA; electrolysis time, 1 hr; electrolyte, 0.1 M KNO_3 .

3.5. 최적 분해조건에서의 분해 효율

각 염료의 전기분해시 분해효율에 대한 최적조건은 전류의 세기 200 mA, 전기분해시간 1.5 시간, 용액의 pH 5.05(0.1M KNO_3), 용액의 흐름속도 5 mL/min으로 결정하였으며, 최적조건에서 세 개 염료의 농도가 각각 20 ppm인 혼합용액 30 mL를 전기분해한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 전기분해 전후의 흡광도 변화로부터 분해효율을 계산한 결과, Basic Red 46는 99.0%, Yellow 21은 99.2, Maxilon Blue는 98.8%의 분해효율을 나타내어 대부분의 염료들이 flow cell에서 효과적으로 분해가 일어남을 확인하였다.

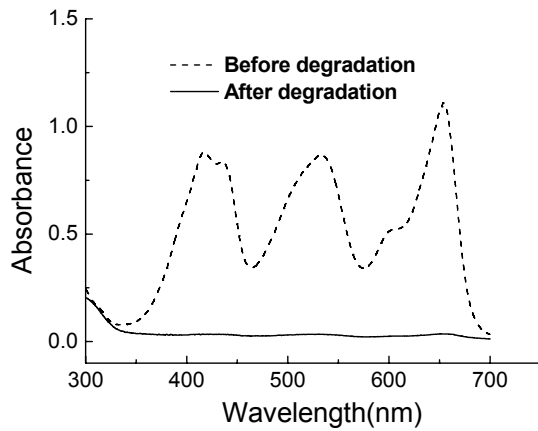


Fig. 7. UV-Vis spectra obtained from dye mixture (Basic Red 46, Yellow 21, Maxilon Blue 30) before and after electrochemical oxidation at optimized conditions. The concentration of each dye is 20 ppm. Applied current, 200 mA; electrolysis time, 1.5 hr; electrolyte, 0.1 M KNO_3 ; flow rate, 5 mL/min.

4. 결론

본 연구에서는 carbon fiber를 산화전극으로 사용하여 Basic Red 46(BR 46), Yellow 21(Y 21), Maxilon Blue(MB 30)를 직접산화법(direct oxidation)으로 전기분해시켜 분해조건에 따른 분해효율을 조사하였다. 산화전극인 carbon fiber 다발을 다공성 Vycor glass tube내에 채워 넣고, Vycor glass tube 외부에 백금선을 나선형으로 감아 flow cell을 제작하였다. Flow cell은 Vycor glass tube 내부에서만 흐르는 염료들과 환원전극이 접촉하는 tube 외부의 지지전해질이 격리되어 있어, tube 내부에서만 염료의 전기분해가 일어나 염료의 전기분해시 분해된 염료와 외부 지지전해질이 혼합되어 일어나는 추가적인 오염을 최소화 할 수 있었다. 제작한 flow cell을 이용하여 전기분해시 가하는 전류의 크기, 전기분해 시간, 용액의 흐름속도 및 pH를 변화시켜 전기화학적 산화에 의한 세 염료의 분해조건을 조사하였다. 전류의 크기는 200 mA, 전기분해 시간은 1.5시간, 용액의 흐름속도는 5 mL/min 및 pH는 5.05(0.1 M KNO_3)인 염료분해 최적 조건 구하였다. 최적조건에서 세 염료 모두 98.8% 이상 분해가 일어나, carbon fiber 산화전극 및 Vycor

glass tube를 사용하여 제작한 flow cell이 전기화학적 산화를 통한 염료의 분해장치로 효과적임을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었습니다.

참고 문헌

- Kim, D. S., Park, Y. S., 2009, Effect of operating parameters on electrochemical degradation of Rhodamine B by three-dimensional electrode, *J. Env. Hlth. Sci.*, 35(4), 295-303.
- 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. Environ. Sci.*, 19(9), 1143-1152.
- Andrade, L. S., Ruotolo, L. M. M., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N., Biaggio, S. R., Iniesta, J., García-García, V., Montiel, V., 2007, On the performance of Fe and Fe,F doped Ti - Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater, *Chemosphere*, 66, 2035-2043.
- Cañizares, P., Gadri, A., Lobato, J., Nasr, B., Paz, R., Rodrigo, M. A., Saez, C., 2006, Electrochemical oxidation of azoic dyes with conductive-diamond anodes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3468-3473.
- Chen, X., Chen, G., Yue, P. L., Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes, 2003, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 995-1001.
- Cominellis, C., 1994, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochim. Acta*, 39, No. 11-12, 1857-1862.
- Enache, T. A., Chiorcea-Paquim, A. M., Fatibello-Filho, O., Oliveira-Brett, A. M., 2009, Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode, *Electrochem. Commun.*, 11, 1342-1345.

- Gulyás, J., Földesa, E., Lázár, A., Pukánszky, B., 2001, Electrochemical oxidation of carbon fibres: surface chemistry and adhesion, *Composites: Part A*, 32, 353-360.
- Mezohegyi, G., van der Zee, F. P., Font, J., Fortuny, A., Fabregat, A., Towards advanced aqueous dye removal processes: a short review on the versatile role of activated carbon, 2012, *J. Environ. Manage.*, 102, 148-164.
- Sanromán, M. A., Pazos, M., Ricart, M. T., Cameselle, C., 2004, Electrochemical decolourisation of structurally different dyes, *Chemosphere*, 57, 233-239.
- Shen, Z. M., Wu, D., Yang, J., Yuan, T., Wang, W. H., Jia, J. P., 2006, Methods to improve electrochemical treatment effect of dye wastewater, *J. Hazard. Mater.*, B131, 90-97.
- Xiong, Y., Strunk, P. J., Xia, H., Zhu, X., Karlsson, H. T., 2001, Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three-phase three-dimensional electrode, *Water Res.*, 35, 4226-4230.
- Yi, F., Chen, S., Yuan, C., 2008, Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 157, 79-87.