

ORIGINAL ARTICLE

촉매성 산화물 전극을 이용한 페놀의 전기화학적 분해

김동석 · 박영식^{1)*}

대구가톨릭대학교 환경과학과, ¹⁾대구대학교 기초교육원

Electrochemical Degradation of Phenol Using Dimensionally Stable Anode

Dong-Seog Kim, Young-Seek Park^{1)*}

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea

¹⁾*Faculty of Liberal Education, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea*

Abstract

Electrochemical degradation of phenol was evaluated at DSA (dimensionally stable anode), JP202 (Ru, 25%; Ir, 25%; other, 50%) electrode for being a treatment method in non-biodegradable organic compounds such as phenol. Experiments were conducted to examine the effects of applied current (1.0~4.0 A), electrolyte type (NaCl, KCl, Na₂SO₄, H₂SO₄) and concentration (0.5~3.0 g/L), initial phenol concentration (12.5~100.0 mg/L) on phenol degradation and UV₂₅₄ absorbance as indirect indicator of by-product degraded phenol. It was found that phenol concentration decreased from around 50 mg/L to zero after 10 min of electrolysis with 2.5 g/L NaCl as supporting electrolyte at the current of 3.5 A. Although phenol could be completely electrochemically degraded by JP202 anode, the degradation of phenol COD was required oxidation time over 60 min due to the generation of by-products. UV₂₅₄ absorbance can see the impact of as an indirect indicator of the creation and destruction of by-product. The initial removal rate of phenol is 5.63 times faster than the initial COD removal rate.

Key words : Electrochemical process, Phenol degradation, UV₂₅₄, Electrolyte, Dimensionally stable anode

1. 서론

산업이 고도화되고 발달됨에 따라 산업현장에서는 다양한 성상의 폐수가 발생하고 있으며, 이들 산업체에서 배출되는 난분해성 화합물 등의 배출량이 증가하여 새로운 환경문제를 발생시키고 있으며, 그 처리 문제가 사회의 중요한 현안으로 부상하고 있다(Ohm 등, 2006). 이러한 난분해성 물질중의 하나인 페놀은 과거에는 나일론의 원료인 카프로락탐 제조용으로 다량 소비되었으나 최근에는 각종 페놀수지의 원료로

사용되거나 방부, 소독제의 원료로서 널리 사용되고 있다. 주요 배출원은 페놀수지, 석유 정제 및 석유화학 공장 등에서 주로 배출된다(Shin과 Lim, 1995).

페놀은 기형을 유발시키고 독성 및 중독 현상이 있는 것으로 알려져 있는데, 특히 페놀이 수계에 배출될 경우 0.0005 mg/L의 낮은 농도에서도 특유의 냄새를 맡을 수 있고, 상수 원수에 유입되어 정수과정에서 염소와 결합하면 약취가 더 강하고 독성을 유발시키는 클로로페놀을 생성시키는 것으로 알려져 있다(Kim과 Park, 2009). 우리나라의 환경정책기본법 시행규칙에

Received 31 January, 2013; Revised 20 March, 2013;

Accepted 11 April, 2013

*Corresponding author : Young-Seek Park, Faculty of Liberal Education, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea
Phone: +82-53-850-4571
E-mail: ysparkk@daegu.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.

의해 배출허용 기준은 청정지역이 1.0 mg/L, 그 외 지역이 3.0 mg/L로 되어 있으며, 먹는 물 수질기준에서는 냄새를 고려하여 0.005 mg/L이하로 더욱 엄격하게 규제하고 있다. 난분해성인 페놀류는 생태계 내에서 생물학적으로 축적되는 경향이 있어 효율적인 처리 및 관리가 필요하다(Kim과 Lee, 2008; Kim 등, 2010).

페놀을 비롯한 페놀 화합물을 처리하기 위한 재래식 처리법으로는 활성슬러지 공정을 비롯한 생물학적 처리법, 물리·화학적 처리법 등이 있다. 생물학적 처리법의 경우 독성으로 인해 완전 처리가 어려운 단점이 있고, 이온 교환, 활성탄 등의 흡착제를 이용한 흡착법 등은 처리비용이 고가이거나 2차 생성물의 처리 등의 문제점들이 발생하고 있어 처리효율이 높은 새로운 공정의 개발이 필요하다(Kim 등, 2010). 최근 연구되고 있는 고급산화 공정(advanced oxidation processes, AOPs)은 이산화염소, 염소 및 과망간산칼륨과 같은 기존 산화제 대신 수명이 짧지만 산화력이 $\cdot F$ 다음으로 높은 $\cdot OH$ 을 발생시켜 다른 화합물과 비선택적으로 반응시키는 기술이다(Shin 등, 2004). 고급산화 공정으로는 오존 산화, 감마선 조사, Fenton 산화법, 광촉매 및 전기화학적 처리 등의 공정이 있다(Park, 2004; Jo 등, 2004; Kim과 Park, 2007; Kim과 Kim, 2011).

고급산화 공정 중 전기화학적 처리 공정은 수중에 함침 되어 있는 전극에 직류 전기에너지를 가할 경우 전극과 용액의 계면에서 일어나는 산화, 환원, 분해 및 석출 등의 전극 반응에 의해 수중의 오염물질을 처리하는 공정이다. 전기화학적 처리 공정은 활성탄 흡착, 습식산화 등의 기존 물리·화학적 공정이나 활성슬러지 공정 등 생물학적 처리 공정에 비해 반응속도가 빠르며 저온조작이 가능하고 2차 오염이 없으며, 운전 및 부대비용이 적은 장점이 있다(Kim 등, 2001; Yoon과 Kim, 2001).

본 연구는 전기분해 공정을 이용하여 페놀 처리에 미치는 전압, 전해질 종류와 농도, 공기량, 페놀 농도 등 전기분해 공정의 운전인자에 따른 페놀 제거 성능과 중간 분해 산물의 생성과 무기화의 지표로써 UV₂₅₄ 흡광도와 COD 분해경향도 같이 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도 변화 측정 실험에 사용한 반응기는 회분식으로 제작하였고, 반응 부피는 1.0 L이었다(Fig. 1). 실험에 사용한 전극은 63 x 115 mm 이고 메시 모양의 전극을 사용하였다. 양극의 경우 티타늄 모재에 전극 활성 물질이 코팅된 촉매성 산화물 전극인 JP202 전극(Ru, 25%; Ir, 25%; 기타, 50%)과 음극은 백금 코팅 전극을 사용하였고 전극 간격을 2 mm로 유지하였다. 페놀 제거 실험은 모두 교반기로 150 rpm의 속도로 교반하는 조건에서 실험하였다. 직류 전원공급기(Hyunsung E&E, 50 V 20 A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다. 실험에 사용한 초기 페놀 농도는 50 mg/L, 초기 공기 공급 유량은 1 L/min, NaCl 농도는 2.0 g/L이었다.

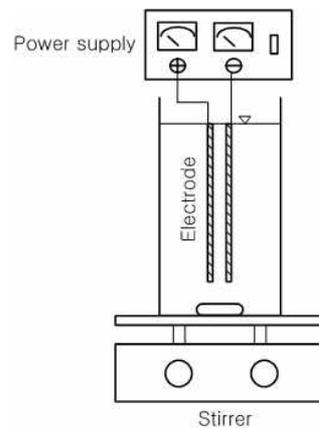


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical reactor system.

2.2. 분석 및 측정

페놀 농도 분석은 HACH DR 2800 spectrophotometer를 이용하여 500 nm에서 standard methods의 direct photometric method에 의해, COD는 크롬 법에 의해 측정하였으며, standard methods에 준하여 측정하였다(APH-AWWA-WPCE, 1995). UV₂₅₄ 흡광도 측정은 UV-Vis spectrophotometer (Genesys 5, Spectronic)를 사용하여 254 nm에서 흡광도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 페놀 분해와 UV₂₅₄ 변화에 미치는 전류의 영향

초기 페놀 농도가 50 mg/L, 공기 공급량이 1 L/min, NaCl 농도가 2.0 g/L인 조건에서 전류를 1.0~4.0 A로 변화시켜 페놀 농도 변화와 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 Fig. 2 (a)와 (b)에 나타내었다. 전류가 1.0 A에서 전력은 7.9 W, 4.0 A에서는 47.2 W로 나타났다. 전류와 전력과의 상관관계를 1차와 거듭 제곱식으로 구해본 결과 아래식과 같이 나타났다.

$$\text{전력} = 13.16 \times \text{전류} - 7.46 \quad (R^2 = 0.983) \quad (1)$$

$$\text{전력} = 7.585 \times \text{전류}^{1.285} \quad (R^2 = 0.995) \quad (2)$$

식(1)과 식(2)에서 보듯이 전류와 전력과의 관계는 거듭제곱식인 식(2)가 더 잘 맞는 것으로 나타났다. Fig. 2 (a)에서 보듯이 전류가 1.0 A인 경우 15분까지 페놀이 빠르게 분해된 후 30분까지 서서히 분해되어 5.57 mg/L로 감소하였다. 전류가 1.0 A에서 2.0 A로 증가하면서 초기 페놀 분해속도가 증가하였으며, 반응 20분에 99.8%의 페놀이 제거되는 것으로 나타났다. 전류가 3.0 A와 3.5 A인 경우 초기 페놀 분해속도는 큰 차이를 보이지 않았으나 99% 페놀 분해에 소요되는 시간이 15분과 10분으로 차이를 보였으며, 전력량을 계산한 결과 3.0 A는 7.78 W, 3.5 A는 6.46 W로 나타나 최적 전류는 3.5 A인 것으로 사료되었다.

UV₂₅₄ 흡광도는 주로 정수 공정에서 방향족 화합물과 같은 난분해성 물질의 존재를 파악하기 위해 사용하는 수질인자 중의 하나이다(Xu 등, 2011). 페놀을 산화시켜 분해할 경우 catechol, hydroquinone, benzoquinone 등과 같은 다양한 중간분해산물이 발생하고 이들이 이산화탄소와 물로 최종 분해되는 과정을 거치기 때문에, catechol, hydroquinone, benzoquinone 등과 같은 중간분해산물의 생성과 분해를 측정하여 산화 공정의 성능을 평가하기도 한다(Wang 등, 2008). 본 연구에서는 방향족 화합물인 페놀이 중간분해산물의 변화하는 과정을 UV₂₅₄ 흡광도 측정이라는 간단한 방법을 사용하여 종합적으로 파악하기 위하여 UV₂₅₄ 흡광도를 이용하였다. Fig. 2 (b)에서 보듯이 전류의 변화에 따른 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 나타내었다. 전류가 1 A인 경우 초기 흡광도가 0.254에서 반

응 15분까지 빠르게 증가하여 2.012를 나타내었으며 이후 반응 30분에 2.293까지 증가하였다. 전류가 2 A로 증가하면서 반응 8분 만에 최대 흡광도인 2.21로 증가한 후 반응 20분까지 빠르게 감소한 후 반응 30분에 0.477로 감소하였다. 1.0 A를 제외하고 전류가 증가함에 따른 반응 초기의 UV₂₅₄ 흡광도 증가는 큰 차이를 보이지 않았지만 뒤이은 UV₂₅₄ 흡광도 감소는 전류 증가에 따라 빠르게 감소하는 것으로 나타났다. 1 A인 경우 페놀의 제거가 느리기 때문에 30분의 반응시간동안 UV₂₅₄ 흡광도는 증가하는 것으로 나타났으나 반응시간이 증가할 경우 UV₂₅₄ 흡광도가 감소할 것으로 사료되었다. 페놀 제거에서는 최적 전류가 존재하는 것으로 나타났지만 UV₂₅₄ 흡광도는 다른 경향을 보였는데, 이는 페놀이 빨리 분해되어도 중간분해산물의 생성과 분해가 진행되고 있기 때문에 페놀 분해와 흡광도 경향은 다르게 나타난다고 사료되었다. 2.5 A이상의 전류에서 반응 20분에 대부분의 UV₂₅₄

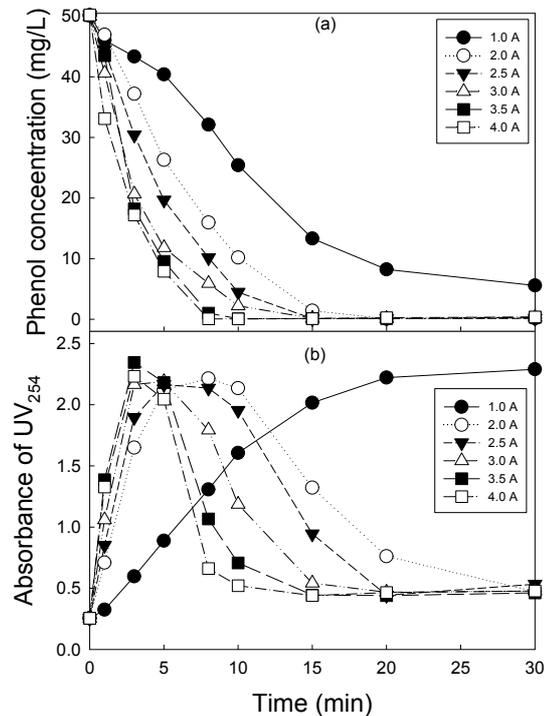


Fig. 2. Effect of current on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation. (Air flow rate, 1 L/min; NaCl, 2.0 g/L)

흡광도가 감소하는 것으로 나타났으나 최종 흡광도는 0.462~0.477로 나타나 초기 흡광도인 0.254보다 높게 나타났다. 이는 전기분해가 진행됨에 따라 페놀이 분해되면서 중간분해산물이 생성된 후 중간분해산물도 분해되지만 완전히 분해가 진행되지 않았기 때문에 반응 후 흡광도가 높게 나온 것으로 사료되었다.

3.2. 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 전해질 종류의 영향

공기 공급량이 1 L/min, 전류가 3.5 A인 조건에서 전해질 종류가 페놀 농도와 UV₂₅₄ 흡광도 변화에 미치는 영향을 Fig. 3 (a)와 (b)에 나타내었다. KCl과 NaCl을 염소계 전해질로, Na₂SO₄와 H₂SO₄를 황산계 전해질로 선택하여 NaCl 2 g/L의 전기전도도에 해당하는 4.28 mS/cm를 기준으로 같은 전기전도도 값을 나타낼 수 있도록 KCl (2 g/L), Na₂SO₄ (2.75 g/L), H₂SO₄ (0.257 mL/L)를 첨가하여 같은 전기전도도에서 성능을 비교하였다.

Fig. 3(a)에서 보듯이 염소계 전해질인 NaCl과 KCl을 사용한 경우의 페놀 분해경향은 거의 유사하게 나타났으며, 황산계 전해질인 Na₂SO₄와 H₂SO₄의 경우는 매우 느린 페놀 분해경향을 나타내었다. 두 종류의 황산계 전해질 중 Na₂SO₄의 페놀 제거율이 H₂SO₄보다 약간 높은 것으로 나타났다. Yoo와 Kim(2011)은 JP202 전극을 이용한 산화제 생성 실험에서 전류가 1 A, NaCl 농도가 1 g/L인 조건에서 30분의 반응시간에서 산소계 산화제인 H₂O₂가 약 22 mg/L, O₃는 0.7 mg/L, 염소계 산화제인 유리 염소는 22 mg/L, ClO₂는 38 mg/L가 발생하였다고 보고하였다. 이와 같이 염소계 산화제의 경우 황산계 산화제에서는 발생되지 않는 유리염소와 ClO₂가 발생되고, 더욱이 본 실험에서는 Yoo와 Kim(2011)의 연구보다 전류와 전해질 농도가 높아 염소계 산화제의 생성 농도가 더 높다고 판단되기 때문에 페놀 분해가 차이나는 것으로 사료되었다. 또한 Yoo와 Kim(2011)은 ·OH과 선택적으로 반응하는 것으로 알려진 N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO)의 분해를 고찰한 결과 Na₂SO₄는 초기 농도 50 mg/L에서 반응 30분 동안 20 mg/L가 제거되는 반면, NaCl은 45 mg/L가 제거되었다고 보고하였다. 따라서 황산계 전해질의 낮은 페놀 제거는 낮은 염소계 산화제 생성과 ·OH 생성 때문인 것으로 사료되었다. 이

와 같은 결과는 간접 산화용 전극인 본 연구에서 사용한 금속산화물 전극이 아닌 붕소 도핑 다이아몬드 전극과 같은 직접 산화용 전극도 염소계 전해질이 황산계 전해질보다 염료 제거 성능이 높았다고 Park과 Kim(2010)이 보고하였다. 또한 Park(2011)은 PbO₂ 전극의 경우 황산계 전해질은 염소계 산화제가 생성되지 않는 것은 물론 O₃과 같은 산소계 산화제의 농도가 50%에 불과하여 염료제거율이 낮다고 보고하였다. 따라서 전극의 종류에 관계없이 염소계 전해질의 산화제 생성이 높고 난분해성 물질의 제거율이 높다고 사료되었다.

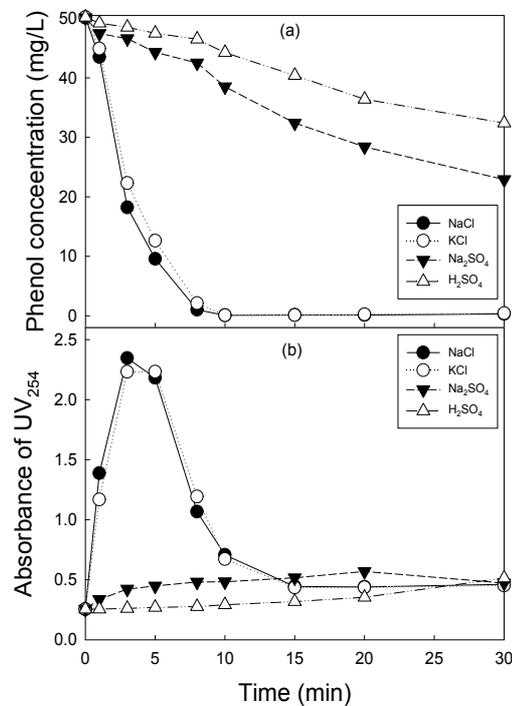


Fig. 3. Effect of electrolyte type on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation. (Air flow rate, 1 L/min; Current, 3.5 A)

Fig. 3(b)의 UV₂₅₄ 흡광도에서 보듯이 NaCl과 KCl의 UV₂₅₄ 흡광도는 반응 초기에 빠르게 최대흡광도에 도달된 후 빠른 감소 후 느린 감소를 보여주었으며 거의 같은 곡선을 나타내고 있어 중간분해산물의 생성과 감소도 페놀 분해와 같이 유사한 것으로 사료되었다. 반면 황산계 전해질인 Na₂SO₄와 H₂SO₄의 경우 염

소계 전해질과 같이 최대흡광도에 도달되지 못하고 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. Na₂SO₄의 UV₂₅₄ 흡광도는 H₂SO₄ 흡광도보다 높은 것으로 나타났는데, 이는 Fig. 3(a)에서 관찰되었듯이 Na₂SO₄의 페놀 제거가 H₂SO₄보다 높기 때문에 중간분해산물이 많이 생성되어 UV₂₅₄ 흡광도가 H₂SO₄보다 높은 것으로 사료되었다.

3.3. 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 전해질 농도의 영향

페놀 제거와 UV 흡광도 변화가 컸던 NaCl을 전해질로 선정하여 NaCl 농도가 페놀 분해 및 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)에서 보듯이 NaCl이 0.5 g/L에서 1.5 g/L로 증가하면서 초기 페놀 분해속도가 빠르게 증가하는 것으로 나타났다. NaCl 농도가 1.5 g/L 이상에서는 초기 페놀 분해속도의 증가가 느려지는 것으로 나타났다.

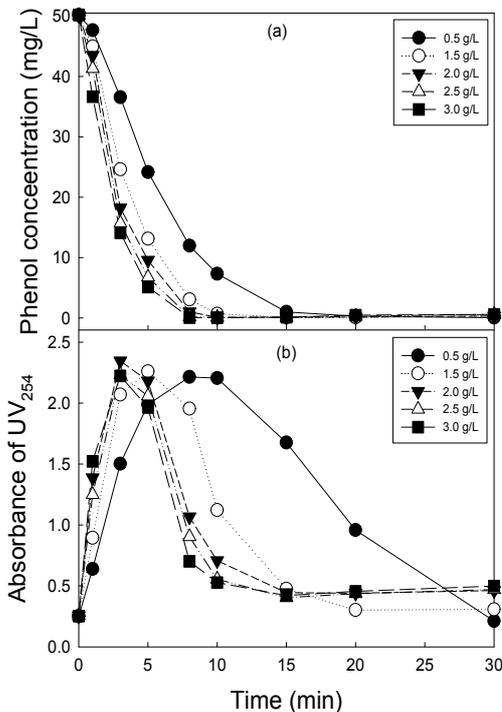


Fig. 4. Effect of NaCl concentration on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation. (Air flow rate, 1 L/min; Current, 3.5 A; Electrolyte, NaCl)

99%이상의 페놀 제거에 소요되는 시간은 0.5 g/L에서는 20분이 소요되었으며, NaCl 첨가량이 증가하면서 시간이 단축되어 2.5 g/L와 3.0 g/L의 경우는 8분으로 나타나 최적 NaCl 농도는 2.5 g/L라고 판단되었다. NaCl 농도 증가에 따라 페놀 제거율이 증가하는 것은 염소계 산화제는 물론 산소계 산화제인 오존과 과산화수소의 생성 농도가 증가하고, ·OH 생성 지표인 RNO 분해율도 증가하기 때문인 것으로 사료되었다(Kim과 Park, 2009; Yoo와 Kim, 2011).

NaCl 투입량 변화에 따른 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 Fig. 4 (b)에 나타내었다. NaCl 농도가 0.5 g/L인 경우 흡광도가 첨두에 도달되는데 10분이 소요되었고, 1.5 g/L에서는 5분, 2.0 g/L 이상에서는 3분이 소요되어 NaCl 첨가량이 증가할수록 최대흡광도에 도달되는 시간이 짧아졌다. 또한 NaCl 첨가량이 증가할수록 흡광도 곡선의 폭이 좁아져 중간분해산물도 빠르게 제거되는 것으로 나타났다. 그러나 반응 30분후 페놀 50 mg/L의 초기 흡광도인 0.254보다 낮게 나온 것은 NaCl이 0.5 g/L 첨가된 것뿐이고, NaCl 농도가 증가할수록 최종 흡광도가 증가하였다. 0.5 g/L에서는 0.210이었으며, 3.0 g/L에서는 0.499로 나타났다. 이와 같은 경향은 페놀 농도에서도 나타났다. 측정된 페놀 농도 값이 매우 낮아 Fig. 4(a)에서 관찰이 어려우나 NaCl이 0.5 g/L 첨가시 최종 페놀농도는 0.04 mg/L이었다. 반면 3.0 g/L 첨가시 반응 8분 만에 0.05 mg/L로 감소하였으나 시간의 경과에 따라 서서히 증가하여 반응 30분 후 0.57 mg/L까지 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 경향은 0.5 g/L를 제외한 다른 모든 NaCl 투입량에서 관찰되었다. Murugananthan 등(2008)은 전해질로 NaCl을 첨가하면 활성 염소종이 생성되어 전기분해 반응에서 반응 초기의 bisphenol A 처리율은 증가하지만 염화 유기 중간산물(chlorinated organic intermediates)이 2차로 생성되어 중간 이후의 분해속도가 느려진다고 보고하였다. Motanaro와 Petrucci (2009)은 일정 농도 이상의 NaCl 농도에서는 최종 반응속도를 느리게 하는 염소계 중간생성물이 생성되기 때문에 최적 NaCl 투입량이 존재한다고 보고하였다. 이를 종합해볼 때 NaCl이 첨가되면 산화제 발생량이 증가하여 페놀 제거 속도와 중간분해산물도 빠르게 형성되고 빠르게 감소하지만 첨가된 염소이온으로

인해 페놀의 무기화에는 악영향을 미친다고 사료되었다.

NaCl의 첨가는 페놀 분해의 성능에 영향을 줄 뿐만 아니라 전력 등에도 영향을 주는 것으로 알려져 있다 (Park과 Kim, 2010). Fig. 5에 전류가 3.5 A에서 NaCl 첨가량에 따른 반응기내 수온 변화와 전력 변화를 나타내었다. 전력은 타 연구와 같이 NaCl 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났는데, 거듭제곱의 형태[electric power = 60.006 X NaCl dosage^{0.718}, (R² = 0.9952)]로 감소하는 것으로 나타났다. 반응기내 수온도 NaCl 첨가량이 증가함에 따라 거의 직선적으로 감소하는 것으로 나타났다. NaCl 첨가량이 적을수록 양극에서 음극으로의 전기의 흐름이 방해되어 전기에너지가 전극에 모두 인가되지 않고 수온 상승에 사용되기 때문인 것으로 사료되었다. NaCl 첨가량이 0.5 g/L인 경우 30분 후 수온이 72°C까지 증가하여 온도 상승으로 인한 안정성에 문제가 있을 가능성이 있는 것으로 나타났다. NaCl이 첨가되지 않은 무 전해질의 경우 전압과 온도가 계속 상승하여 반응 20분 만에 137 W와 75°C까지 증가하여 실험을 중지하였다. Fig. 4와 5에 나타낸 바와 같이 NaCl 첨가량은 성능과 관계있는 페놀 분해, 중간분해산물의 생성과 분해, 에너지 소비와 관계되는 전력 및 반응기의 안정성과 관계되는 온도 등이 복합적으로 작용하기 때문에 이들 인자들을 동시에 고려하여야 한다. 또한 페놀 분해나 UV₂₅₄ 흡광도와 같은 중간분해산물의 간접 지표로는

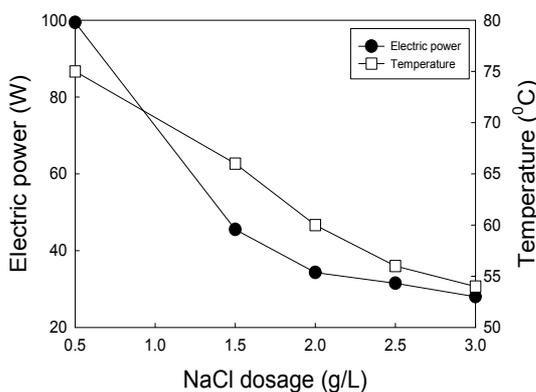


Fig. 5. Change of temperature and electric power with NaCl dosage at 30 min. (Air flow rate, 1 L/min; Current, 3.5 A)

최종 무기화를 나타내는 COD나 TOC 분해 경향을 완전히 알 수 없는 것으로 나타났기 때문에 이들 2인자 중 하나를 측정하여 온도가 너무 높지 않은 범위에서 에너지 사용량이 적고 페놀의 완전 무기화를 얻을 수 있는 최적 NaCl 농도를 고려하여야 할 것으로 사료되었다. 향후 1회 일인자법으로 최적 조건을 찾아가는 본 실험과 같은 실험 대신 실험계획법으로 1회 다인자 실험법(multi-factor at the same time)을 통하여 최적 조건을 도출할 필요성이 대두되었다(Kim과 Park, 2011).

3.4. 페놀 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 초기 페놀 농도의 영향

초기 페놀 농도를 12.5~100.0 mg/L로 변화시키면서 초기 페놀 농도의 변화에 따른 페놀 농도와 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)에서 보듯이 초기 페놀 농도가 증가함에 따라 페놀 분해 경향은 초기의 빠른 감소 후 서서히 감소하는 경향을 나타내었고, 초기 농도에 관계없이 초기 반응속도는 거의

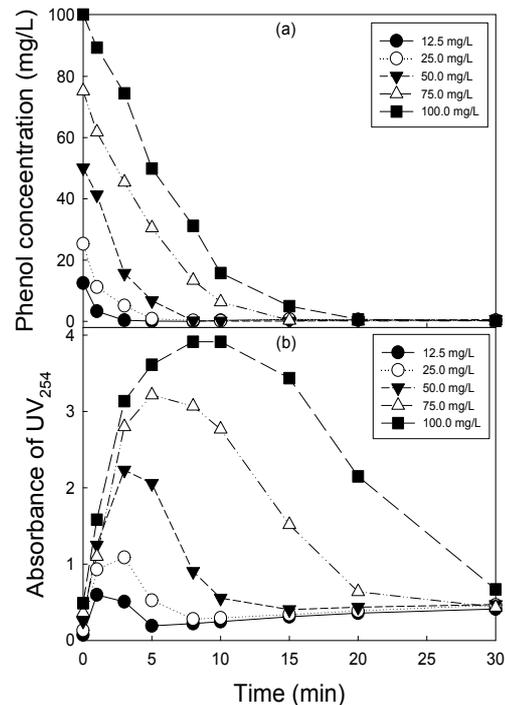


Fig. 6. Effect of initial phenol concentration on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation. (Air flow rate, 1 L/min; Current, 3.5 A; NaCl dosage, 2.5 g/L)

유사한 것으로 나타났다. Fig. 6(b)에 초기 페놀 농도 변화에 따른 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 나타내었다. 초기 UV₂₅₄ 흡광도는 초기 페놀 농도 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 또한 초기 페놀 농도가 증가할수록 최대흡광도가 직선적으로 증가하는 것으로 나타났고, 최대흡광도에 도달되는 시간이 느려지는 것으로 나타났다. 초기 페놀 농도가 12.5 mg/L인 경우 8분후 페놀이 완전 분해되는 것으로 나타났으나, UV₂₅₄ 흡광도는 5분에 최소에 도달된 후 서서히 증가하여 30분에서 0.413에 도달되었다. 초기 페놀농도가 12.5 ~ 75.0 mg/L 까지는 반응 30분후 0.41 ~ 0.46의 범위에 있었다. 반면 초기 페놀농도 100.0 mg/L에서는 반응 30분에 99.8%의 페놀이 제거되었으며, 초기 흡광도 0.508에서 8분에 3.913에 도달된 후 감소하여 30분에 0.669에 도달되었다. 12.5 mg/L의 낮은 페놀 농도에서도 반응 30분 후 UV₂₅₄ 흡광도가 초기 흡광도보다 높게 나타나 페놀이 완전 무기화까지 도달되지 못하였고 페놀의 무기화에는 더 긴 시간이 필요할 것으로 사료되었다.

페놀의 완전 무기화에 소요되는 시간을 알아보기 위하여 페놀 농도가 50 mg/L인 경우를 선택하여 COD를 측정하여 Fig. 7(a)에 나타내었다. 그림에서 보듯이 초기 페놀 50 mg/L의 COD 값은 이론적인 COD 값과 유사한 127.2 mg/L로 나타났다. COD 값은 초기 20분까지 빠르게 진행 된 후 서서히 감소되어 60분에 페놀의 COD 값이 0으로 나타났다. 따라서 초기 페놀 농도 50.0 mg/L에서 99% 이상에 페놀제거에는 10분이 소요되고 99%이상의 COD 제거에는 60분이 소요되는 것으로 나타났다. Fig. 7(b)의 UV₂₅₄ 흡광도를 보면 20분에 0.318에 도달된 후 서서히 증가하여 COD가 99%이상 제거된 60분에서도 0.444로 나타난 후 일정하게 유지되었다. 따라서 60분 이후의 UV₂₅₄ 흡광도 값은 유기물의 나타내는 것이 아니고 무기물 등인 것으로 추정되었다. 따라서 Fig. 4(b)의 반응 30분에서 관찰된 NaCl 첨가량 증가에 따른 UV₂₅₄ 흡광도 증가는 무기물의 존재 때문에 흡광도가 증가하는 것으로 판단되며, 무기화와는 큰 관계가 없는 것으로 사료되었다. UV₂₅₄ 흡광도는 중간분해산물의 생성과 소멸의 경향을 알 수 있는 간접 지표로는 사용할 수 있으나 무기화의 경향을 파악하기는 어려운 것으로 사료되었다.

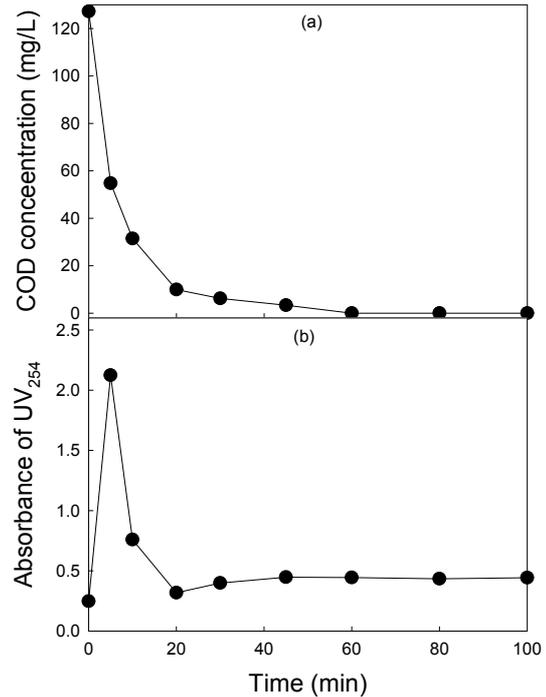


Fig. 7. Effect of initial phenol concentration on the phenol degradation and UV₂₅₄ variation. (Air flow rate, 1 L/min; Current, 3.5 A; NaCl dosage, 2.5 g/L)

Fig. 8에 초기 페놀 농도 50 mg/L의 페놀 분해와 페놀의 COD 분해를 유사 1차 반응식으로 표현하였다.

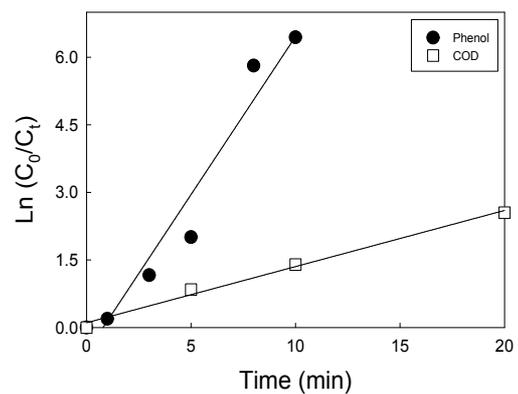


Fig. 8. Degradation kinetics of phenol and COD of phenol. (Air flow rate, 1 L/min; Current, 3.5 A; NaCl dosage, 2.5 g/L)

그림에서 보듯이 초기 페놀과 COD 분해속도는 페놀의 R^2 값이 0.9518, COD의 R^2 값이 0.9916로 나타나 유사 1차 반응식을 잘 만족하는 것으로 나타났다, 페놀의 초기 분해속도 상수 $k = 7.012 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ 이었으며, COD 초기 분해속도 상수 $k = 1.246 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ 로 나타나 페놀의 초기 분해속도가 약 5.63배 빠른 것으로 나타났다.

4. 결론

촉매성 산화물 전극인 JP202 전극을 이용하여 난분해성 물질인 페놀 분해와 중간분해산물의 간접지표인 UV₂₅₄ 흡광도 변화에 미치는 주요 운전인자의 영향에 대해 고찰하여 다음의 결과를 얻었다.

1) 전류가 증가함에 따라 페놀 분해가 빠르게 증가한 후 증가속도가 느려졌다. 초기 페놀 분해속도와 99% 페놀제거에 소요되는 시간을 고려할 경우 최적 전류는 3.5 A로 나타났다. UV₂₅₄ 흡광도는 반응 초기에 빠르게 증가하여 최대흡광도에 도달된 뒤 감소하는 것으로 나타났는데, 중간분해산물이 생성에 따라 흡광도가 증가한 후 중간분해산물의 감소에 따라 흡광도가 감소하는 것으로 사료되었다.

2) 염소계 전해질(NaCl과 KCl)의 페놀 분해경향은 차이가 없었으며, 황산계 전해질(Na₂SO₄와 H₂SO₄)는 페놀이 매우 느리게 분해되었다. 황산계 전해질의 UV₂₅₄ 흡광도는 경우 느린 페놀의 분해로 인해 염소계와 같이 첨두에 도달되지 못하고 서서히 증가하는 경향을 나타내었다.

3) NaCl 첨가량이 증가하면서 초기 페놀 분해속도와 시간이 단축되었으며 페놀 제거를 위한 최적 NaCl 농도는 2.5 g/L라고 판단되었다. NaCl 첨가량이 증가할수록 최대 UV₂₅₄ 흡광도에 도달되는 시간이 짧아지고, 흡광도 곡선의 폭이 좁아져 중간분해산물도 빠르게 제거되는 것으로 나타났으나 일정 시간이후는 흡광도가 조금 증가하는 것으로 나타났다. 최적 NaCl 첨가량은 페놀 분해만 고려할 것이 아니라 COD 분해, 반응기내 온도, 에너지 소비량을 종합적으로 판단하여 최적 량을 선정할 필요성이 제기되었다.

4) 초기 페놀 농도가 50 mg/L에서 99%이상의 페놀 제거에는 8분이 소요되고, 페놀이 나타내는 COD 제

거는 60분이 소요되어 무기화는 페놀 제거보다 7.5배의 시간이 소요되었다. UV₂₅₄ 흡광도는 중간분해산물의 생성과 소멸의 경향을 알 수 있는 간접 지표로는 사용할 수 있는 것으로 나타났으나 무기화의 경향을 파악하기는 어려운 것으로 사료되었다. 페놀의 초기 분해속도가 COD 초기 분해속도 보다 약 5.63배 빠른 것으로 나타났다.

참고 문헌

- Choi, H. J., Lee, S. H., Yu, Y. H., Yoon, W. L., Suh, I. S., 2007, Integrated wet oxidation and aerobic biological treatment of the wastewater containing high concentration of phenol, *Korean Journal of Biotechnology and Bioengineering*, 22(4), 244-248.
- Jo, H. J., Lee, S. M., Kim, J. K., Jung, J. H., 2004, Comparative study on degradation of phenol and 2,4,6-trichlorophenol by Gamma-ray treatment, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 26(9), 965-969.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2007, Electrochemical decolorization of a Rhodamine B using dimensionally stable anode, *Journal of the Korean Society of Water Quality*, 23(3), 377-384.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2009, Effect of operating parameters on electrochemical degradation of Rhodamine B by three-dimensional electrode, *Journal of Environmental Health Sciences*, 35(4), 295-303.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2009, Electrochemical degradation of phenol by electro-Fenton process, *Journal of Environmental Health Science*, 35(3), 201-209.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2011, Optimization of design of plasma process for water treatment using response surface method, *Journal of Korean Society on Water Quality*, 27(5), 617-624.
- Kim, H. S., Kim, I. K., 2011, Degradation of 4-chlorophenol by photo-Fenton process and Fenton process in aqueous solutions, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, 25(4), 463-469.
- Kim, S. I., Yun, Y. J., Nah, J. W., 2001, The effect of electrode materials and catalyst for the oxidation of phenol, *J of Industrial and Engineering Chemistry*, 12(8), 864-867.
- Kim, S. J., Gwak, G. D., Won, C. H., 2010, The study

- on the phenol removal characteristics by using AOP processes, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 26(2), 303-310.
- Kim, W. K., Lee, S. M., 2008, Phenol removal using horseradish peroxidase (HRP)- mediated polymerization reaction in saturated porous media, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 30(10), 984-991.
- Li, M., Feng, C., Hu, W., Zhang, Z., Sugiura, N., 2009, Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂, *J of Hazardous Materials*, 162, 455-62.
- Motanaro, D., Petrucci, E., 2009, Electrochemical treatment of Remazol Brilliant Blue on a boron-doped diamond electrode, *Chemical Engineering Journal*, 153, 138-144.
- Muruganathan, M., Oshihara, S., Rakuma, T., Shirakashi, T., 2008, Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode, *J of Hazardous Materials*, 154, 213-220.
- Ohm, T. I., Chae, J. S., Lee, C. R., Jang, D. S., Kim, Y. S., 2006, Development of melting treatment technology with plasma torch system for the melting of hazardous wastes, *Journal of Solid Waste Engineering Society*, 23(3), 175-180.
- 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, *Journal of the Environmental Sciences*, 19(9), 1143-1152.
- Park, Y. S., 2004, Photocatalytic decolorization of dye using UV/TiO₂ and fluidized bed reactor, *Journal of the Environmental Sciences*, 13(10), 921-928.
- Park, Y. S., 2011, Formation of oxidants and removal of dye Rhodamine B using PbO₂ electrode, *Journal of Korean Society on Water Quality*, 27(2), 194-199.
- Shin, H. S., Lim, J. L., 1995, Advances oxidation processes for the wastewater treatment containing trichloroethylene(1), *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 17(11), 1079-1088.
- Shin, I. S., Choi, B. J., Lee, S. M., 2004, Characteristics of phenol degradation by using UV/TiO₂ photocatalysis, *Journal of Korean Society on Water Quality*, 20(5), 488-493.
- Wang, H., Li, J., Quan, X., Wu, Y., 2008, Enhanced generation of oxidative species and phenol degradation in a discharge plasma system coupled with TiO₂ photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environment*, 83, 72-77.
- Xu, B., Ye, T., Li, D. P., Hu, C. Y., Lin, Y. L., Kia, S. J., Tian, F. X., Gao, N. Y., 2011, Measurement of dissolved organic nitrogen in a drinking water treatment plant: size fraction, fate, and relation to water quality parameters, *Science of Total Environment*, 409, 1116-1122.
- Yoo, Y. E., Kim, D. S., 2011, Comparison of dye removal performance and oxidants formation of insoluble electrode, *Journal of the Environmental Sciences*, 20(10), 1273-1284.
- Yoon, J. H., Kim, H. J., 2001, Decolorization of secondary treatment effluent of livestock wastewater by electrochemical process, *Journal of Korean Society on Water Quality*, 17(4), 539-548.