

ORIGINAL ARTICLE

전기-페톤 반응을 이용한 해수 중의 염료 분해

김동석 · 박영식^{1)*}

대구가톨릭대학교 환경과학과, ¹⁾대구대학교 창조융합학부

Dye Decomposition in Seawater using Electro-Fenton Reaction

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

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 37430, Korea

¹⁾Division of Liberal Studies, Daegu University, Gyeongbuk 38453, Korea

Abstract

To increase electrolysis performance, the applicability of seawater to the iron-fed electro-Fenton process was considered. Three kinds of graphite electrodes (activated carbon fiber-ACF, carbon felt, graphite) and dimensionally stable anode (DSA) electrode were used to select a cathode having excellent hydrogen peroxide generation and organic decomposition ability. The concentration of hydrogen peroxide produced by ACF was 11.2 mg/L and those of DSA, graphite, and carbon felt cathodes were 12.9 ~ 13.9 mg/L. In consideration of durability, the DSA electrode was selected as the cathode. The optimum current density was found to be 0.11 A/cm², the optimal Fe²⁺ dose was 10 mg/L, and the optimal ratio of Fe²⁺ dose and hydrogen peroxide was determined to be 1:1. The optimum air supply for hydrogen peroxide production and Rhodamine B (RhB) degradation was determined to be 1 L/min. The electro-Fenton process of adding iron salt to the electrolysis reaction may be shown to be more advantageous for RhB degradation than when using iron electrode to produce hydrogen peroxide and iron ion, or electro-Fenton reaction with DSA electrode after generating iron ions using an iron electrode.

Key words : Electro-Fenton process, Dimensionally stable anode, Hydrogen peroxide production, Sea water

1. 서론

해양 산업이 발전함에 따라 연안의 양식장 폐수처리, 해수 담수화, 선박평형수 관리 및 처리를 위한 해수 소독 기술 연구 등 다양한 해수처리에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다(Hong, et al., 2014).

양식장 폐수의 경우 최근 지속적인 용수공급 문제와 수질오염 때문에 양어 용수를 재이용하는 순환 여과식

양식장이 활발하게 연구되고 있다. 양어 용수 중 대표적인 오염물질인 유기물질과 암모니아를 산화시키는 공정은 생물여과법이 가장 대표적인 공정이다. 하지만 난분해성 물질의 처리가 어려워 과산화수소와 오존의 반응에 의해 발생하는 수산화 라디칼(OH radical)을 이용한 공정이 난분해성 물질과 암모니아를 효과적으로 산화시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다(Bovendeur, et al., 1990; Lim and Shin, 2000).

Received 19 February, 2020; Revised 17 March, 2020;
Accepted 18 March, 2020

*Corresponding author: Young-Seek Park, Division of Liberal Studies, Daegu University, Gyeongbuk 38453, 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.

주로 우리나라의 도서지역의 담수 공급을 위해 연구되고 있는 해수 담수화 공정은 용존 유분과 같은 용존 유기물질이 존재하는 경우 역삼투막의 막힘 현상이 발생하며, 이를 해결하기 위해 전처리 공정이 필요한 것으로 보고되고 있다(Hodgkiess et al., 2001; Kim and Mitsumasa, 2004). 전처리 공정으로는 응집·급속여과 공정이 일반적이는데, 부유 고형물 제거가 주목적이므로 최근에는 용존 유기물을 제거하기 위한 미생물 분해, 활성탄 흡착 및, UV/O₃, UV/H₂O₂ 공정과 같은 고도산화 처리 공정도 연구되고 있다.

선박평형수는 화물의 적하 시 선박의 안정성을 위해 적재하는 물로, 안전하고 효율적인 해양 운송에 필수적이지만, 평형수와 함께 유입된 유해 수중생물들은 해양생태계를 교란시킬 수 있고, 해당 지역에 경제적, 환경적 피해를 유발할 수도 있다(Korea P&I Club, 2017). 따라서 국제해사기구(IMO, International Marine Organization)는 2004년 선박평형수와 침전물 통제 및 관리를 위한 국제협약을 채택하고, ‘선박평형수 관리’ 가이드라인을 제시하였다. 선박평형수 처리 기술 중 오존과 전기분해 기술이 약 40%를 차지하고 있을 정도로 해수 처리에 관한 연구는 담수에서의 연구에 비해 부족한 실정이다(Kim et al., 2012; Jung et al., 2014). 2017년 9월 8일 국제해사기구(IMO)의 선박평형수 관리 협약이 발효되면서 2024년 9월 7일까지 단계적으로 선박평형수 처리 설비를 선박에 설치해야 한다. 현재 협약에 따른 국제해사기구의 IMO D-2 기준에 대한 승인을 받은 선박평형수 처리장치라고 하더라도 미국의 연안경비대(USCG, US Coast Guard)의 기준은 따로 정하여 있으며, 미국정부가 인정하는 독립시험기관(IL, Independent Laboratory)의 인증을 별도로 받은 선박평형수 처리장치만 허용하도록 되어 있다. 미국 정부는 성능기준을 기존보다 강화하여 100배까지 강화시키려는 방안도 검토하고 있고, 미국 하원에서 1,000배(USCG Phase II)까지 높이는 방안도 검토되고 있다. 따라서 USCG Phase II에 적합한 선박평형수 처리기술의 개발이 필수적인 상황이다(Kim, 2012; Kim and sung, 2012; US NARA, 2012). 2012년 9월 현재 IMO로 부터 기본승인 이상을 받은 처리장치는 모두 38개이며, 최종승인을 받은 처리장치는 총 25개이다. 기본승인을 받은 38건 중, 고농도의 차아염소산을 전기분해로 제조하여 희석하는 간접 전기분해 방법이 가장

많은 10건이고, 그 다음이 각종 라디칼과 저농도의 차아염소산을 생성하는 직접 전기분해 방법으로 8건이다. 그 외에, 오존을 발생시켜 처리하는 방식이 3건이 있고, 여러 종류의 화학물질을 사용하는 방법 6건, 기타 방법이 3건이 있다. 현재 개발된 이들 선박평형수 처리기술들은 기존의 IMO D-2기준을 만족하는 기술로는 USCG Phase II에서 요구하는 1,000배의 생물 사멸효율을 만족하기 어렵다(Kim, 2012; Kim et al., 2012).

최근에는 선박평형수 처리장치의 성능을 개선하기 위하여 전기분해 공정에 CO₂를 첨가하여 공정의 성능을 개선하는 연구(Cha et al., 2015), 오존과 전기분해 공정의 복합 공정(Jung, et al., 2013), UV/H₂O₂(Moreno-Andrés, et al., 2016), 은첨가 광촉매 공정+오존 공정(UV/Ag-TiO₂+O₃, Wu et al., 2011) 등의 OH 라디칼의 생성을 높인 복합 공정 등이 많이 연구되고 있다. 국내에서 가장 많은 승인을 받은 전기분해 공정은 하이드록실 라디칼(\cdot OH), 하이드로퍼옥시칼(\cdot OOH) 등의 라디칼과 전해질로 NaCl 첨가시 발생하는 ClO₂와 HOCl과 같은 염소계 산화제 및 과산화수소 및 오존 등의 산소계 산화제가 발생한다(Kim and Park, 2011).

본 연구는 전기공정의 성능을 증가시키기 위하여 전기분해 반응에 철염을 공급하여 철과 과산화수소의 반응에 의하여 OH 라디칼을 추가로 발생시키는 전기-펜톤 공정을 이용하여 철염 공급이 과산화수소 발생과 OH 라디칼 발생지표의 분해 정도를 고찰하고, 난분해성 유기물인 Rhodamine B라는 염료의 분해를 통하여 전기-펜톤 공정의 해수 적용가능성을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 반응기와 실험방법

전기-펜톤 장치는 전극과 직류 전원공급장치(DC power supply), 공기 펌프와 로터미터로 이루어진 공기 공급장치로 구성되어 있다. 반응기 내에서 전극(양극과 음극)을 통해 전류가 인가되면서 발생하는 각종 라디칼과 산화제 및 과산화수소와 투입한 철염의 반응으로 OH 라디칼 생성량을 높인 전기-펜톤 반응을 실시하였다.

반응기는 회분식 시스템을 사용하였으며 3 L 비커에서 마그네틱 바를 이용하여 교반기로 교반하였다. 양극은 DSA (Dimensionally Stable Anode) 전극을 사용하였고,

음극은 총 네 종류의 전극(DSA, 흑연, ACF (Activated Carbon Fiber), Carbon felt)을 사용하였다. 각 전극의 크기는 63 x 115 mm이고, 전극 간격은 5 mm이었다. 본 실험에 사용한 모든 용액은 수돗물을 사용하여 제조하였다. 해수 조건을 위해서 실험에 사용한 NaCl은 식용 소금(NaCl 함량: 88%)을 사용하여 35%로 제조하였다. 철염은 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 Fe^{2+} 농도를 5~40 mg/L로 만들어 실험하였다. 산화제가 발생되어 최종적으로 물질 분해에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 대상물질로 염료인 Rhodamine B (RhB)를 선정하여 전극 종류에 따른 Rhodamine B 분해에서 최적 전극을 선정하였다.

전극 선정 후 전류 밀도(0.01~0.13 A/cm²), Fe^{2+} 투입량(5~40 mg/L), 공기량(0~5 L/min)의 변화에 따른 과산화수소 생성과 Rhodamine B 분해의 최적 조건을 결정하였다. 또한 분해생성되는 산화제의 영향을 고찰하기 위하여 각 영향인자에 따른 과산화수소와 TRO (Total Residual Oxidants)의 발생량도 측정하였다.

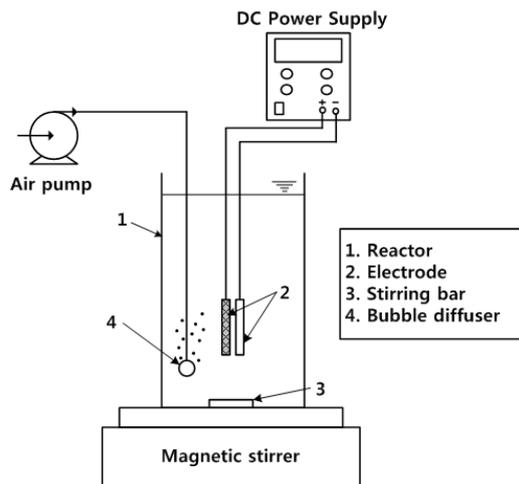


Fig. 1. Schematic diagram of electro-Fenton equipment.

2.2. 분석 및 측정방법

Rhodamine B (RhB) 농도는 UV-VIS spectrophotometer (Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수 파장인 554 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 농도로 나타내었다. H_2O_2 측정은 1 M NaOH 50 μL 를 첨가하여 phenol red를 알칼리 용액으로 발색시켜 UV-Vis spectrophotometer (Genesis 5, Spectronic)를 사용

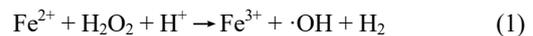
하여 596 nm에서 흡광도를 측정하고, 과산화수소 표준 용액으로 작성한 검량선과 비교하여 농도를 구하였다. 반감기가 매우 짧은 OH 라디칼은 생성량을 직접적으로 측정하기 어려워 전기분해시 OH 라디칼과 선택적으로 반응하는 것으로 알려진 N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO)의 표백효과에 의해 확인할 수 있다(Li et al., 2009). RNO 농도는 UV-VIS spectrophotometer (Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RNO의 최대 흡수 파장인 440 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 농도로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 과산화수소 생성과 Rhodamine B 분해에 대한 음극의 영향

전기분해 공정에서 음극에서 산소의 환원으로 과산화수소가 생성되는데 흑연 전극의 과산화수소 생성량이 높은 것으로 알려져 있다(Brillas and Cassado, 2002; Park, 2007). Fig. 2에 양극으로 DSA 전극, 음극으로는 DSA, 흑연, ACF, Carbon felt 전극을 사용하고 Fe^{2+} 20 mg/L를 첨가한 전기-페톤 반응과 비교를 위해 철염을 주입하지 않은 순수 전기분해 공정(전극, DSA-DSA)의 과산화수소 생성(a)과 Rhodamine B 농도(b) 변화를 나타내었다.

Fig. 2(a)에서 보듯이 철염을 투입하지 않은 전기분해 공정에서의 생성되는 과산화수소 농도는 시간에 따라 직선적으로 증가하여 90초의 반응시간에서 17.8 mg/L의 과산화수소가 생성되었다. 반면 Fe^{2+} 20 mg/L을 투입한 경우 음극의 종류에 따라 생성되는 과산화수소의 농도(11.2~13.8 mg/L)가 다르지만 전기분해 공정만 적용한 경우보다 생성되는 과산화수소 농도가 낮게 나타났다. 이는 생성된 과산화수소 중 일부가 Fe^{2+} 와 반응하여 식(1)과 같이 OH 라디칼을 생성하기 때문에 과산화수소의 농도가 낮은 것으로 판단되었다(Ganiyu et al., 2018).



전기분해 반응을 제외한 4종류의 음극에 따른 과산화수소 생성 농도는 11.2~13.8 mg/L이었으며, ACF가 11.2 mg/L로 가장 낮은 농도가 생성되었고, DSA, 흑연,

carbon felt 전극은 12.9~13.9 mg/L로 유사하게 나타났다.

전극의 종류에 따른 오염물질의 분해에 영향을 미치는 인자가 많아 과산화수소 생성농도 만으로는 전기-펜톤 공정의 성능을 판단하기 어렵기 때문에 분해대상 유기물질인 Rhodamine B의 분해를 통해 성능을 평가하였다. Fig. 2(b)에서 보듯이 전기분해 공정만 적용한 경우의 잔류 Rhodamine B 농도는 90초의 반응시간 후 11.0 mg/L, 전기-펜톤 공정의 경우 90초 후 Rhodamine B 농도가 4.5~6.5 mg/L로 전기-펜톤 공정의 Rhodamine B 제거율이 높은 것으로 나타났다. 이는 전기분해 반응에 Fe^{2+} 첨가하여 과산화수소 발생량이 감소한 것이 OH 라디칼 발생에 이용된 후 RhB 제거에 이용되었다고 할 수 있다.

전기-펜톤 공정에서 음극으로 ACF를 사용한 경우

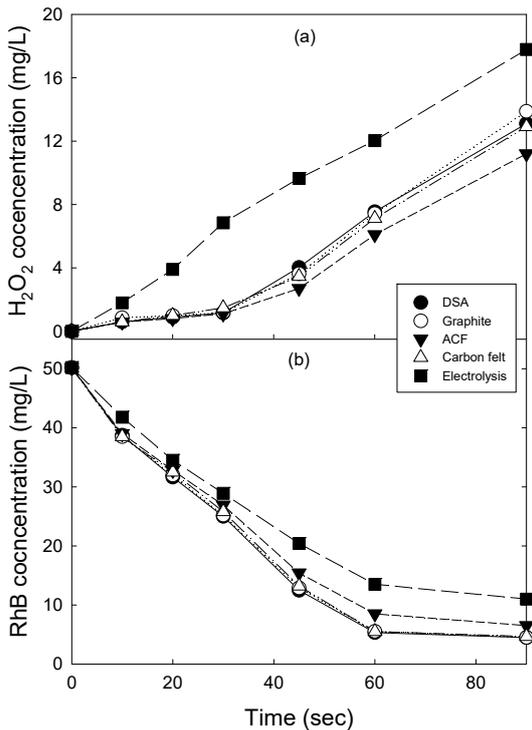


Fig. 2. Effect of anode type on the H₂O₂ generation (a) and Rhodamine B degradation (b) with electro-Fenton and electrolysis process (Current density, 0.05 A/cm²; Fe²⁺ concentration, 20 mg/L; Air flow rate, 1 L/min).

6.5 mg/L로 제거율이 가장 낮았고, 음극이 DSA, 흑연, Carbon felt인 경우 잔류 RhB 농도가 4.5~4.7 mg/L로 비슷하게 나타났다. 음극의 차이에 따른 RhB 제거 성능 차이는 적었으며, 향후 실험은 전극의 내구성을 고려하여 DSA 전극을 음극으로 사용하여 실험하였다. 선행연구에서는 양극을 Ru 전극, 음극은 흑연을 사용한 경우가 음극으로 Ru 전극을 사용한 경우보다 초기 RhB 제거율이 높게 나타났다(Park, 2007). 선행연구는 NaCl 농도가 2 g/L이고, 본 연구는 해수의 농도인 35 g/L로 전해질 차이가 큰 상태에서, 반응시간이 각각 30분과 90초로 본 연구의 반응시간이 매우 짧아 전극의 성능 차이가 나타나기 전에 반응이 종료되기 때문에 전극의 종류에 따른 성능 차이가 크지 않은 것으로 판단되었다.

3.2. 과산화수소 생산과 Rhodamine B 분해에 대한 전류밀도의 영향

양극과 음극을 모두 DSA 전극으로 선택하고, 전류밀도를 0.03 ~ 0.13 A/cm²로 변화시키면서 철염을 투입하지 않은 전기분해 공정과 Fe²⁺ 농도를 20 mg/L로 투입한 전기-펜톤 공정에서의 과산화수소 생성량과 RhB 농도 변화를 Fig. 3(a)와 (b)에 나타내었다. 과산화수소 생성의 경우 0.05 A/cm²까지 30초 동안 생성되는 과산화수소의 농도는 낮았으며, 30초 이후 과산화수소 농도가 직선적으로 증가하였다. 0.09 A/cm² 이상에서는 과산화수소 생성이 지연되는 현상없이 직선적으로 증가하였다. 전류밀도가 0.13 A/cm²에서 전기-펜톤 공정(□)과 전기분해 공정에서의 과산화수소 생성량(◆)은 반응 90초 때 각각 35.9 mg/L와 43.2 mg/L로 나타나 7.3 mg/L의 차이를 보였다. Fig. 2 (a)에서 전류밀도가 0.05 A/cm²인 경우 생성 과산화수소 농도 차이인 4.0 mg/L보다 약 1.8 배 높게 나타났는데, 전류밀도가 높을수록 과산화수소가 많이 생성되기 때문에 전기분해 공정과 전기-펜톤 공정의 과산화수소 농도 차이가 큰 것으로 판단되었다.

Fig. 3(b)에서 보듯이 전류밀도가 증가할수록 초기 RhB 분해가 빠른 것으로 나타났다. 전류밀도가 0.03 A/cm²에서 0.07 A/cm²로 증가할 때 전기-펜톤 공정에서의 분해속도가 빠르게 증가하였으나 전류밀도가 증가하면서 분해속도의 증가폭이 감소하는 것으로 나타났다.

전기분해 반응의 경우 전체적인 RhB 분해 경향이 전류밀도 0.09 A/cm²과 유사하게 나타났고 90초의 반응

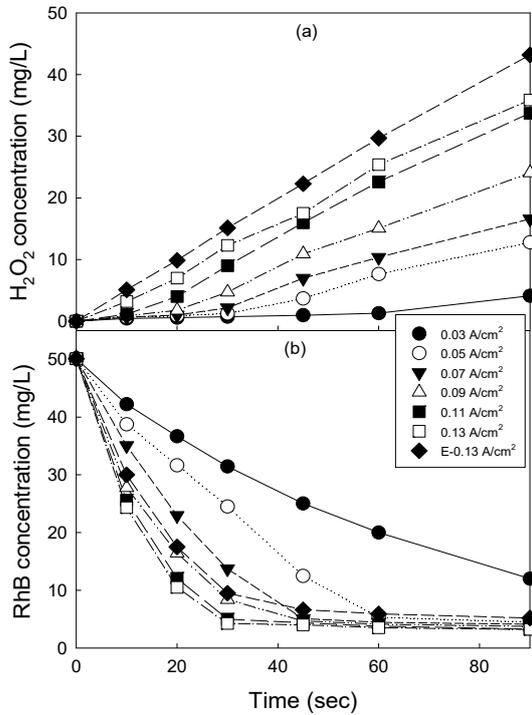


Fig. 3. Effect of current density on the H₂O₂ generation (a) and Rhodamine B degradation (b) with electro-Fenton and electrolysis process (Fe²⁺ concentration, 20 mg/L; Air flow rate, 1 L/min; Electrode, DSA-DSA).

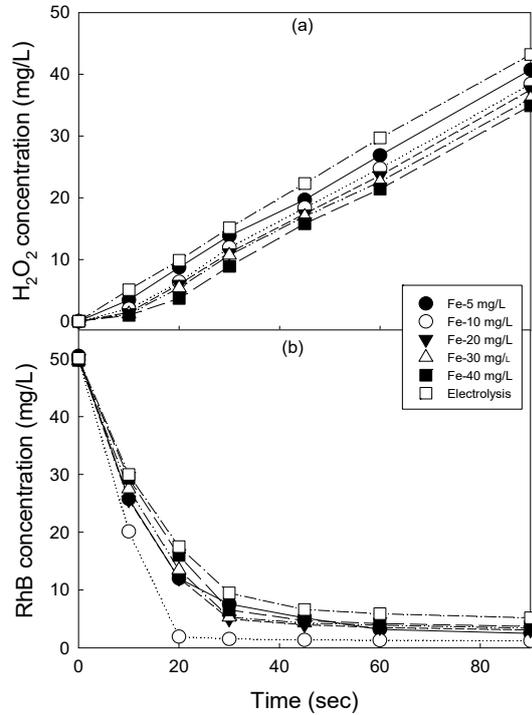
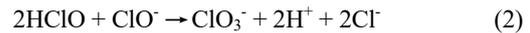


Fig. 4. Effect of Fe²⁺ concentration on the H₂O₂ generation (a) and Rhodamine B degradation (b) with electro-Fenton and electrolysis process (Current density, 0.11 A/cm²; Air flow rate, 1 L/min; Electrode, DSA-DSA).

시간에서 잔류 RhB 농도는 각각 3.7 mg/L와 5.2 mg/L로 나타나 전기-페톤 반응이 약간 우수한 것으로 나타났다. 전기-페톤 공정에서 0.11 A/cm²과 0.13 A/cm²의 RhB 분해는 초기반응속도만 약간 차이날 뿐 60초 이상의 반응시간에서는 잔류 RhB 농도가 3.26 mg/L와 3.21 mg/L로 거의 같게 나타나 최적 전류밀도는 0.11 A/cm²로 나타났고 이후 실험은 0.11 A/cm²에서 실시하였다.

따라서 전기분해 반응과 전기-페톤 반응을 비교할 때 전기-페톤 반응은 초기 반응속도를 증가시키고 잔류 RhB 농도를 감소시키는 것으로 판단되었다. Kim and Park(2008)은 Ru-Sn-Ti 전극을 이용한 전기-페톤 반응(전류밀도, 0.07 A/cm²; NaCl, 2.0 g/L; Fe²⁺ concentration, 105 mg/L; 생성 과산화수소 농도, 대략 400 mg/L)에서 Fe²⁺ 첨가에 따른 페톤 반응은 총 30분의 반응시간에서 초기 반응속도를 증가시키고 탈색 종결

시간을 1/2로 줄여준다고 보고하였다. 본 연구는 초기 반응속도의 증가는 관찰되었으나 잔류 RhB 농도는 유사하게 나타났고, 100% 제거에 이르지 못하였다. Kim et al. (1993)은 일정 농도 이하의 NaCl 농도에서는 NaCl의 전해에 의해 생성된 염소, 차아염소산 및 염소산 등이 강한 산화력과 탈색, 살균작용으로 처리효율을 상승시키지만, 일정 농도 이상의 NaCl 농도에서는 식(2)와 같은 부반응이 발생하여 철 이온의 철수화물 형성을 느리게 하여 처리 효과를 떨어뜨린다고 하였다.



RhB 100% 제거에 이르지 못한 것은 반응시간이 90초로 빠른 때문인지, 해수 조건에서 실험하여 높은 NaCl 농도로 인한 부반응 등의 영향 때문인지 추후 연구를

통해 규명할 예정이다.

3.3. 과산화수소 생산과 Rhodamine B 분해에 대한 Fe^{2+} 농도의 영향

최적의 전류밀도로 선정된 $0.11 A/cm^2$ 에서 전기분해 공정과 Fe^{2+} 농도를 5~40 mg/L로 변화시키면서 전기-펜톤 공정에서의 과산화수소 생성 농도와 RhB 농도 변화를 각각 Fig. 4(a)와 (b)에 나타내었다.

생성되는 과산화수소의 경우 Fe^{2+} 이 투입되지 않은 전기분해 공정의 과산화수소 농도가 가장 높았으며, Fe^{2+} 가 5 mg/L와 10 mg/L 투입된 경우의 과산화수소 생성 농도 감소가 크게 나타났으나, 10 mg/L이상의 Fe^{2+} 농도에서 생성 과산화수소 농도 감소는 줄어든 것으로 나타났다.

Fig. 4(b)에 Fe^{2+} 농도에 따른 RhB 농도 변화를 나타내었다. RhB는 전기분해 반응에서 가장 느리게 분해되는 것으로 나타났고, 90초의 반응 후 잔류 RhB 농도는 5.2 mg/L로 89.6%의 제거율을 나타내었다. Fe^{2+} 가 5 mg/L 투입된 조건에서 반응속도가 증가하였으며, 90초 후 잔류 RhB 농도는 2.5 mg/L, 90%이상의 제거율은 60초, 95%의 제거율은 90초로 나타났다. Fe^{2+} 투입량이 10 mg/L 투입된 경우 초기 반응속도가 빠르게 증가하여 20초만에 96.1%의 제거율을 나타내었고 90초 후 잔류 RhB 농도는 1.2 mg/L로 97.6%의 제거율을 나타내었다. Fe^{2+} 투입량이 20 mg/L로 증가될 때 RhB 분해속도가 감소되었고 90초 잔류 RhB 농도는 3.1 mg/L로 나타나 93%의 제거율을 나타내었다. Fe^{2+} 투입량이 10 mg/L 이상에서는 투입량이 증가할수록 초기 분해속도가 느려지고 잔류 RhB 농도도 증가하는 것으로 나타나 최적 Fe^{2+} 투입량은 10 mg/L로 판단되었다.

Fig. 4(a)에서 철이 투입되지 않은 전기분해반응에서 20초 동안 생성되는 과산화수소 농도는 약 10 mg/L이고, 최적 Fe^{2+} 투입량도 10 mg/L로 나타나 Fe^{2+} 투입량과 과산화수소 농도는 1:1이 최적비인 것으로 판단되었다. 이는 전해질 조건과 반응시간이 다른 전기-펜톤을 이용한 RhB의 분해(Kim and Park, 2008)의 경우 및 일반적인 펜톤 반응에서 RhB 처리에 필요한 최적 Fe^{2+} 농도와 과산화수소 농도가 1 mmol이라고 보고한 Kim and Park(2007)과도 같은 결과를 나타내었다. 최적 Fe^{2+} 농도인 10 mg/L 이상에서 느린 초기 반응속도와 90초 후

높은 잔류 RhB 농도는 펜톤 반응에 사용되지 않은 철이 전기-펜톤 반응에서 발생한 OH 라디칼과 반응하는 scavenging 효과를 나타내기 때문인 것으로 판단되었다 (Chung et al., 2009).

3.4. 과산화수소 생산과 Rhodamine B 분해에 대한 공기 공급량의 영향

물을 전기분해할 때 양극에서 발생하는 수소 이온(H^+)과 음극에서 발생한 산소 및 수중에 용존된 산소가 식(3)과 같이 과산화수소가 반응기 내(in-situ)에서 연속적으로 생성된다(Özcan, and Özcan, 2018).

따라서 수중의 산소 농도는 과산화수소의 생성과 RhB 분해에 영향을 줄 수 있다.



Fig. 5에 전류밀도 $0.11 A/cm^2$, Fe^{2+} 농도 10 mg/L에서 교반과 용존 산소 공급을 위한 공기 공급량에 따른 과산화수소 생성 농도와 RhB 농도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5 (a)에서 보듯이 생성된 과산화수소 농도는 공기가 공급되지 않은 조건에서 가장 낮게 나타났고, 90초 후 35.5 mg/L의 과산화수소가 생성되었다. 공기 공급량이 1 L/min으로 증가하면서 90초 후 과산화수소 농도는 38.5 mg/L로 나타나 약 8.5%의 과산화수소 농도가 증가하였고, 1 L/min 이상의 공기 공급량에서는 서서히 증가하여 5 L/min에서는 13.2% 증가하였다.

Fig. 5(b)에 나타난 바와 같이 RhB 농도 변화는 공기가 공급되지 않은 경우 공기가 공급된 경우보다 초기 반응속도가 느리게 나타났다. 공기가 공급되지 않은 경우 90초 후 잔류 RhB 농도는 2.02 mg/L로 나타났으나, 공기 공급량이 1 L/min으로 증가하면서 20초에 잔류 RhB 농도가 2.18 mg/L, 90초 후에는 1.26 mg/L로 나타나 반응 종결시의 농도도 낮아지는 것으로 나타났다. 그러나 공기 공급량이 1 L/min에서 5 L/min으로 증가하면서 RhB 분해 경향은 거의 유사하게 나타나 일정 유량 이상의 공기 공급량은 RhB 분해에 영향을 주지 못하는 것으로 나타났다, 과산화수소 생성과 RhB 분해에 대한 최적 공기 공급량은 1 L/min으로 판단되었다.

Perez, et al.(2018)은 $Ti/IrO_2Ta_2O_5$ (양극)-carbon felt(음극)을 이용한 전기-펜톤 공정의 Maleic acid 분해

에서 가압 공기를 공급하는 경우, Maleic acid의 분해가 촉진되고 중간 생성물인 formic acid가 생성되지 않아 광물질화가 촉진된다고 보고하였는데, 이는 과산화수소의 빠른 생성 때문이라고 보고하였다. Ren et al.(2016)은 전기-펜톤 반응에서 폭기 속도는 과산화수소의 생성 및 물질 전달 속도에 영향을 주어 전기-펜톤 시스템의 반응 속도에 영향을 미치는데, 폭기 속도가 용존산소 농도를 증가시키고 전기분해 반응에 의한 H₂O₂의 생성이 향상되기 때문이라고 보고하였다. 일정 속도 이상에서 TOC 제거는 더 이상 증가하지 않았는데, 반응에 필요한 용존 산소를 제공하기에 충분하기 때문이라고 하였다. 본 연구에서도 공기의 공급에 의한 용존 산소 농도가 반응에 용향을 주지만 전기분해에서 산소가 지속적으로 발생하고 있기때문에 과산화수소 생성에 영향을 줄 수 있는 공기 공급량은 적은 것으로 판단되었다.

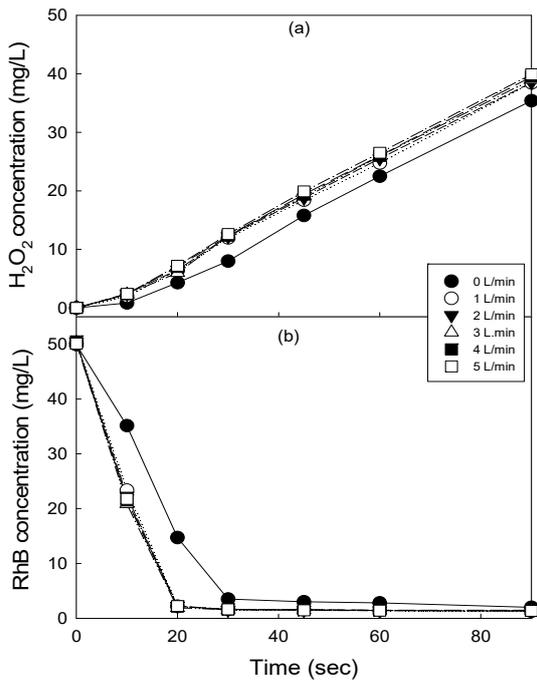


Fig. 5. Effect of air flow rate on the H₂O₂ generation (a) and Rhodamine B degradation (b) with electro-Fenton and electrolysis process (Current density, 0.11 A/cm²; Fe²⁺ concentration, 10 mg/L; Electrode, DSA-DSA).

3.5. 최적조건에서 OH 라디칼 생성 비교 및 철 전극 전기-펜톤 공정과의 비교

전기분해 반응에서는 염소계 산화제, 산소계 산화제

는 물론 OH 라디칼이 발생하는데, 전기분해 공정에 철염을 투입하는 경우 전기분해 반응에서 발생하는 과산화수소와 철염이 식(1)과 같이 반응하여 OH 라디칼이 추가로 발생하게 된다. 최적 조건에서 구한 전기분해 공정과 전기-펜톤에서 발생하는 OH 라디칼 생성지표인 RNO의 분해 정도를 Fig. 6에 나타내었다. 90초 후 전기분해 공정의 잔류 RNO 농도는 10.01 mg/L(RNO제거율, 79.9%), 전기-펜톤 공정에서의 6.8 mg/L(RNO제거율, 86.4%)로 전기-펜톤 공정의 RNO 분해가 전기분해 공정보다 약 6.5% 나타나, 3.1절~3.4절의 과산화수소가 OH 라디칼로 전환되었다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. 그러나 전기분해 공정과 전기-펜톤 공정의 차이가 적은 것은 철염은 반응기에 투입되어 있지만 과산화수소는 반응시작 후 전극에서 생성되면서 철염과 반응하는데 반응시간이 90초로 적기 때문에 OH 라디칼로 전환되는 과산화수소가 적었다고 판단되었다.

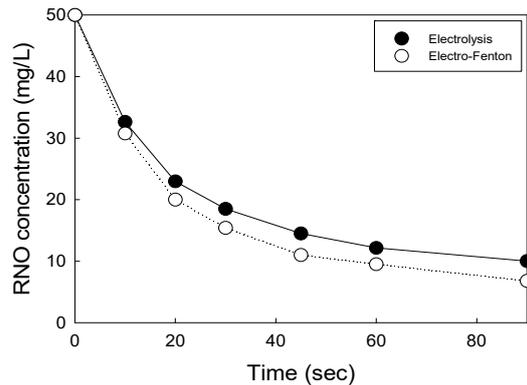


Fig. 6. Comparison of degradation of OH radical formation indicator (RNO) between electrolysis and electro-Fenton process under optimum conditions (Current density, 0.11 A/cm²; Fe²⁺ concentration, 10 mg/L(Electro-Fenton); Air flow rate, 1 L/min; Electrode, DSA-DSA).

전기-펜톤 반응은 전극에서 전기 생성된 과산화수소에 철염을 첨가시키거나, 희생(Sacrificial) 양극으로 철 전극을 사용하고 과산화수소를 첨가하여 반응이 이루어진다(Chou et al., 1999). 희생 양극으로 철 전극을 사용하고 과산화수소를 첨가하지 않은 무첨가 전기-펜톤 반응을 이용하여 앞 결과 같은 실험조건으로 수행하여 RhB 분해 정도를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 보듯이 DSA 전극을 이용하여 과산화수소를 전기 생성시키고 철염을 주입한 경우(●)와 철 전극을 이용하여 과산화수소와 철 이온을 발생시킨 경우(○) RhB 농도 변화를 관찰한 결과 철염 주입의 경우는 반응 20초에 RhB 농도가 1.71 mg/L로 96.6%의 제거율을 나타내었으나, 반면 철 전극을 이용한 경우 20초에 73.8%가 제거되어 초기 반응속도가 크게 차이 나는 것으로 나타났다. 철 전극은 반응 90초에 잔류 RhB 농도가 1.71 mg/L로 나타나, 같은 잔류 RhB 농도로 되는데 총 90초의 반응시간에서 70초의 차이가 나는 것으로 나타났다. 철염을 주입한 경우(●)와 달리 철 전극을 이용하는 경우(○)는 철 이온과 과산화수소를 모두 전기분해에 의해 생성시켜야 하므로 반응에 불리하다고 판단하여 0.02 A/cm²의 낮은 전류밀도로 60초 동안 전기분해하여 철 전극을 분해하여 이온을 생성한 후 다시 철 전극을 이용하여 0.11 A/cm²로 전기분해를 실시하여 Fig. 7에 나타내었다(▼). 그림에서 보듯이 반응 20초에 잔류 RhB 농도가 6.94 mg/L(제거율, 86.1%)로 제거율이 철염을 투입한 경우(●)와 철 전극을 이용하는 경우(○)의 중간으로 나타났다.

철 전극을 이용하여 90초 동안 전류밀도 0.11 A/cm² (6.71 A)와 0.02 A/cm² (1.22 A)의 전류밀도에서 전기분해를 실시하여 생성된 철 이온의 농도를 식(4)와 같이 이론적으로 구한 결과 전류밀도 0.11 A/cm²와 전류밀도 0.11 A/cm²와 0.02 A/cm² (1.22 A)의 철 이온 용출량은 각각 174 mg와 21.1 mg으로 나타나 3.3절에서 구한 최적 Fe²⁺ 농도인 10 mg/L보다 2.1배에서 17.4배 높은 것으로 나타났다(Ghanbari and Moradi, 2015). 철 전극으로 미리 철 이온을 생성시킨 경우 Fig. 3의 DSA 전극을 이용하여 0.03 A/cm²을 이용하여 60초 동안 전기분해한 후 RhB 농도 변화와 비교해 보면 0.02 A/cm²에서 60초 동안 철 이온 생성시도 RhB 분해에 어느 정도 관여한다고 할 수 있다.

$$w = \frac{itm}{zF} \quad (4)$$

여기서,

i: 전류 (A)

t: 시간 (sec)

m: 철의 분자량 (g/mol),

z: 철 이온의 원자가 수

F: Faraday 상수 (F = 96,487 C/mol).

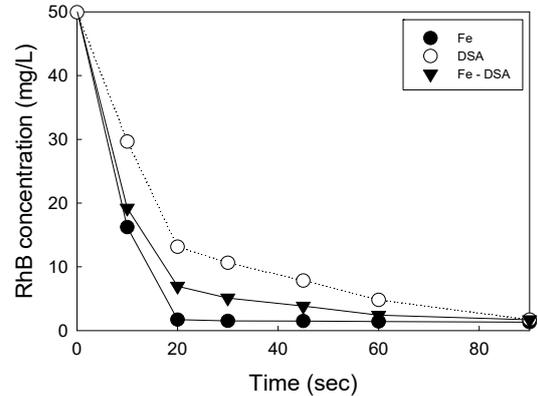


Fig. 7. Comparison of performance between electro-Fenton process using iron and DSA electrode (Current density, 0.11 A/cm²; Fe²⁺ concentration, 10 mg/L (DSA electrode); Air flow rate, 1 L/min).

Fig. 7의 결과를 종합하면 DSA 전극을 이용하고 철염을 이용하는 것이 철 전극을 이용하여 철 이온을 생성시키면서 과산화수소를 생성시키거나 철 이온을 생성시킨 후 펜톤 반응하는 경우보다 RhB 분해에 유리하다고 할 수 있다. 이는 같은 전류밀도에서 DSA 전극과 철 전극에서 발생하는 과산화수소 농도를 측정할 결과 과산화수소 농도는 거의 같게 나타나 과산화수소 농도와 RhB 분해와는 관계없는 것으로 나타났다(data not shown). 철 전극의 경우 최적 철 농도보다 철 이온 농도가 높은 것이 Fig. 4와 같이 RhB 분해에 악영향을 미치고, DSA 전극은 일반적인 전극보다 산화제 발생율이 높은 것으로 알려져 있다. 반면 알루미늄과 철과 같은 희생 전극은 과산화수소와 같은 산화제도 발생하지만, 철 전극의 경우 철의 전기화학적 산화로 인해 Fe(OH)_{n(n=2 or 3)}과 같은 다양한 철 수산화물(iron hydroxide)이 발생되므로 오염물질의 양극 표면 흡착과 양극의 전자전달 반응에 의해 파괴되는 직접 양극산화반응과 OH라디칼, 유리염소, 이산화염소, 오존, 과산화수소 등이 발생하는 간접 산화반응이 전극의 용해에 전력을 소비하지 않는 DSA 전극보다 낮을 수 밖에 없다(Park, 2008). 따라서 전기-펜톤 공정에서 철 전극을 이용하는 것보다 철염을 첨가하는 것이 유

리한 것으로 판단되었다.

4. 결 론

전기분해 공정의 성능을 증가시키기 위하여 철염을 공급한 전기-펜톤 공정을 이용하여 과산화수소 발생과 OH 라디칼 발생지표의 분해 정도를 고찰하고, 난분해성 유기물인 염료 Rhodamine B 분해를 통해 전기-펜톤 공정의 해수 적용가능성을 고찰하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 전기-펜톤 공정에 적합한 전기분해 반응을 위해 과산화수소 생성량이 높은 음극극판 선정하기 위하여 흑연계 전극 3종과 DSA 전극을 이용하여 과산화수소 생성량을 측정할 결과 ACF가 11.2 mg/L로 가장 낮은 농도가 생성되었고, DSA, 흑연, carbon felt 전극은 12.9~13.9 mg/L로 유사하게 나타나, 내구성을 고려하여 DSA 전극을 양극과 음극으로 선정하였다.

2. 전류밀도가 0.13 A/cm²에서 전기-펜톤 공정과 전기분해 공정에서의 과산화수소 생성량은 반응 90초 때 7.3 mg/L의 차이를 보였다. 전류밀도가 높을수록 과산화수소가 많이 생성되기 때문에 전기분해 공정과 전기-펜톤 공정의 과산화수소 농도 차이가 큰 것으로 판단되었다. 전기분해 반응(0.13 A/cm²)의 경우 RhB 분해 경향은 전류밀도 0.09 A/cm²과 전기-펜톤 공정과 유사하게 나타났다. 전기-펜톤 공정에서 0.11 A/cm²과 0.13 A/cm²의 RhB 분해는 초기반응속도만 약간 차이날 뿐 잔류 RhB 농도가 유사하여 최적 전류밀도는 0.11 A/cm²로 나타났다.

3. Fe²⁺ 투입량이 10 mg/L 이상에서는 투입량이 증가할수록 초기 분해속도가 느려지고 잔류 RhB 농도도 증가하는 것으로 나타나 최적 Fe²⁺ 투입량은 10 mg/L로 판단되었다. Fe²⁺ 투입량과 과산화수소 농도는 1:1이 최적 비인 것으로 판단되었다.

4. 공기 공급량이 증가하면서 생성되는 과산화수소 농도가 증가하여 5 L/min에서는 13.2% 증가하였다. RhB 농도 변화는 공기가 공급되지 않은 경우 공기가 공급된 경우보다 초기 반응속도가 느리게 나타났고, 과산화수소 생성과 RhB 분해에 대한 최적 공기 공급량은 1 L/min으로 판단되었다.

5. DSA 전극을 이용하고 철염을 첨가하는 전기-펜톤 공정이 철 전극을 이용하여 철 이온을 생성시키면서 과

산화수소를 생성시키거나 철 이온을 생성시킨 후 펜톤 반응하는 경우보다 RbB 분해에 유리한 것으로 나타날 수 있다.

감사의 글

이 결과물은 2019년도 대구가톨릭대학교 교내연구비 지원에 의한 것임.

REFERENCES

- Bovendeur, J., Zwaga, A. B., Lobee, B. G. J., Blom, J. H., 1990, Fixed-bed biofilm reactors in aquaculture water recycle systems: effect of organic matter elimination on nitrification kinetics, *Wat. Res.*, 24, 207-213.
- Brillas, E., Cassado, J., 2002, Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation process using a flow reactor for wastewater treatment, *Chemosphere*, 47, 241-248.
- Cha, H. G., Seo, M. H., Lee, H. Y., Lee, J. H., Lee, D. S., Shin, K. S., Choi, K. H., 2015, Enhancing the efficacy of electrolytic chlorination for ballast water treatment by adding carbon dioxide, *Marine Pollu. Bull.*, 95, 315-323.
- Chou, S., Hou, S., Huang, Y. H., Lee, S. N., Huang, G. H., Huang, C., Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-fenton method, *Wat. Res.*, 33, 751-759.
- Chung, C. M., Kim, K. I., Shim, N., Park, C. H., Lee, S. H., 2009, A Study on reduction of excess sludge in activated sludge system from a petrochemical plant using electro Fento process, *J. Kor. Soc. Wat. Wastewat.*, 23, 669-678.
- Ganiyua, S. O., Zhou, M., Martinez-Huitlea, C. A., 2018, Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment, *Appl. Catal. B: Environ.*, 235, 103-129.
- Ghanbari, F., Moradi, M., 2015, A Comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: electrical energy consumption and biodegradability improvement, *J. Environ. Chem. Eng.*, 3, 499-506.
- Hodgkiess, T., Hanbury, W. T., Law, G. B., Al-Chasham, T. Y., 2001, Effect of hydrocarbon contaminants on the performance of RO membranes, *Desalination*, 138,

- 283-289.
- Hong, E. K., Jung, Y. M., Kim, D. H., Kang, J. W., 2014, Application of ozonation for seawater treatment, Joint Spring Proceedings of Korean Society Water & Wastewater-Korean Society Water Environment, 224-225.
- Isaias, N. P., 2001, Experience in reverse osmosis pretreatment, *Desalination*, 139(1-3), 57-64.
- Jung, Y. M., Hong, E. K., Kang, J. W., 2014, Evaluation of ozonation and electrolysis for ballast water treatment, Proceedings of The Korean Society for Marine Environment & Energy, 2370.
- Jung, Y. M., Yoon, Y. J., Hong, E. K., Kwon, M. H., Kang, J. W., 2013, Inactivation characteristics of ozone and electrolysis process for ballast water treatment using *B. subtilis* spores as a probe, *Mar. Pollu. Bull.*, 72, 71-79.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2007, Decolorization of Rhodamine B by Fenton, Fenton-like, and photo-Fenton-like oxidation, *J. Environ. Hlth. Sci.*, 33, 150-157.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2008, Hydrogen peroxide generation of DSA for electro-Fenton reaction and removal of Rhodamine B, *J. Environ. Hlth. Sci.*, 34, 175-182.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2009, Electrochemical degradation of Phenol by electro-Fenton process, *J. Env. Hlth. Sci.*, 35, 201-208.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2011, Effect of disinfection process combination on *E. coli* deactivation and oxidants generation, *J. Environ. Sci.*, 20, 891-898.
- Kim, E. C., 2012, Consideration on the ballast water treatment system technology and its development strategies, *J. Kor. Soc. Mar. Environ. Eng.*, 15, 349-356.
- Kim, E. C., Oh, J. H., Lee, S. K., 2012, Consideration on the concentration of the active substances produced by the ballast water treatment system, *J. Kor. Soc. Mar. Environ. Eng.*, 15, 219-226.
- Kim, W. H., Mitsumasa, O., 2004, Evaluation of pretreatment processes for dissolved organic carbon removal in a desalination process, *J. Kor. Soc. Wat. Qual.*, 20, 447-451.
- 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, 31-40.
- Kim, Y. S., Sung, E. J., 2012, Development trends of ballast water management systems, *J. Soc. Nav. Arch. Kor.*, 49, 40-43.
- Korea P&I Club, 2017, The dilemma of shipowners due to the enactment of the ship ballast water management convention and the US regulations, *Mar. Kor.*, 2, 145-147.
- Li, M., Feng, C., Hu, W., Zhang, Z., Sugiura, N., 2009, Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt, *J. Hazard. Mat.*, 162, 455-462.
- Lim, J. L., Shin, H. S., 2000, Effects of pre-oxidation for recirculation of aquaculture wastewater, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 22, 103-111.
- Moreno-Andrés, J., Romero-Martínez, L., Acevedo-Merino, A., Nebot, E., 2016, Determining disinfection efficiency on *E. faecalis* in saltwater by photolysis of H₂O₂: implications for ballast water treatment, *Chem. Eng. J.*, 283, 1339-1348.
- Özcan, A. A., Özcan, A., 2018, Investigation of applicability of electro-Fenton method for the mineralization of naphthol blue black in water, *Chemosphere*, 202, 618-625.
- Park, Y. S., 2008, Decolorization of a Rhodamine B using Ru-graphite electrode, *J. Environ. Sci.*, 17, 547-553.
- Perez, J. F., Sabatino, S., Galia, A., Rodrigo, M. A., Llanos, J., Saez, C., Scialdone, O., 2018, Effect of air pressure on the electro-Fenton process at carbon felt electrodes, *Electrochim. Acta*, 273, 447-453.
- Ren, G., Zhou, M., Liu, M., Ma, L., Yang, H., 2016, A Novel vertical-flow electro-Fenton reactor for organic wastewater treatment, *Chem. Eng. J.*, 298, 55-67.
- US NARA (National Archives and Records Administration), 2012, Standards for living organisms in ships, Ballast Water Discharged in U.S. Waters; Final Rule (33 CFR Part 151, 46 CFR Part 162), *Federal Register* 77, 17254-17320.
- Wu, D., You, H., Zhang, R., Chen, C., Lee, D. J., 2011, Ballast waters treatment using UV/Ag-TiO₂+O₃ advanced oxidation process with *Escherichia coli* and *Vibrio alginolyticus* as indicator microorganisms, *Chem. Eng. J.*, 174, 714-718.
- Yavuz, Y., Ögütveren, Ü. B., 2018, Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes, *J. Environ. Manag.*, 207, 151-158.

• Professor. Dong-Seog Kim
Department of Environmental Science, Catholic University of
Daegu
kimds@cu.ac.kr

• Professor. Young-Seek Park
Division of Liberal Studies, Daegu University
ysparkk@daegu.ac.kr