

BDD 전극을 이용한 OH 라디칼 생성과 염료 분해에 미치는 운전인자의 영향

박영식 · 김동석¹⁾*

대구대학교 보건과학부, ¹⁾대구가톨릭대학교 환경과학과
(2010년 6월 21일 접수; 2010년 7월 29일 수정; 2010년 8월 12일 채택)

Effects of Operating Parameters on Electrochemical Degradation of Rhodamine B and Formation of OH Radical Using BDD Electrode

Young-Seek Park, Dong-Seog Kim¹⁾*

Division of Health Science, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea

¹⁾Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea

(Manuscript received 21 June, 2010; revised 29 July, 2010; accepted 12 August, 2010)

Abstract

The purpose of this study is to degradation of Rhodamine B (RhB, dye) and N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO, indicator of the electro-generation of OH radical) in solution using boron doped diamond (BDD) electrode. The effects of applied current (0.2~1.0 A), electrolyte type (NaCl, KCl, and Na₂SO₄) and electrolyte concentration (0.5~3.0 g/L), solution pH (3~11) and air flow rate (0~4 L/min) were evaluated. Experimental results showed that RhB and RNO removal tendencies appeared with the almost similar thing, except of current. Optimum current for RhB degradation was 0.6 A, however, RNO degradations was increased with increase of applied current. The RhB and RNO degradation of Cl type electrolyte were higher than that of the sulfate type. The RhB and RNO degradation were increased with increase of NaCl concentration and optimum NaCl dosage was 2.5 g/L. The RhB and RNO concentrations were not influenced by pH under pH 7. Optimum air flow rate for the oxidants generation and RhB and RNO degradation were 2 L/min. Initial removal rate of electrolysis process was expressed Langmuir - Hinshelwood equation, which is used to express the initial removal rate of UV/TiO₂ process.

Key Words : Boron doped diamond electrode, Hydroxyl radical, Dye oxidation, Current, Electrolyte

1. 서론

염색 산업은 폐수의 배출량이 많고 다양한 성분들로 구성되어 있어 산업폐수 중에서 오염유발이 가장

높은 폐수 중의 하나이다. 염색 산업은 공정의 특성상 다량의 물이 필요하고, 이들 물은 사용 후 고농도의 염료, 계면활성제, 부유고형물 및 유기물질들이 함유하고 있는 폐수로 배출된다(Bandala 등, 2008). 염색폐수는 잔류 염료가 수중에 mg/L 단위로 존재하여도 색도가 높아 미처리된 것과 같은 시각 효과를 나타내는 특징이 있다. 색깔을 띠는 염료나 안료를 함유한 폐수가 수 환경에 방출되면 광합성을 방해하며, 일부 염료

*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@cu.ac.kr

는 수생 생물에 독성을 일으키며 심지어 인간에게 암을 유발시키거나 돌연변이 유발요인이 되기도 한다 (Park과 Kim, 2009).

수계에서 염색폐수와 같은 난분해성 물질을 처리하기 위한 다양한 물리적, 화학적 및 생물학적 처리법들이 연구되었고 현장에 적용되었다. 그러나 종래의 처리법으로는 완전하게 처리하는데 한계가 있다. 최근에는 O_3 , H_2O_2/O_3 , H_2O_2/UV , Fenton 반응과 Fenton 유사반응을이용한 Fenton 공정, TiO_2/UV 와 전기화학적 처리공정을 비롯한 고급산화 공정(AOPs, advanced oxidation processes) 등이 난분해성 물질 처리를 위하여 많이 연구되고 있다(Kim과 Park, 2008a; Villanueva-Rodríguez 등, 2009). 고급산화 공정 중 전기화학적 처리공정은 크게 용해성 전극을 이용하여 전해과정 중 양극에서 생성되어 용해된 금속이온들이 가수분해되어 생성된 금속 수산화물에 의해 오염물질을 응집, 침전시키는 전해응집 공정과 불용성 전극에 의한 전기산화 공정으로 나눌 수 있다(Kim과 Park, 2009a; Yoon, 2003).

불용성 전극을 이용한 전기화학적 처리의 효율은 전극 물질을 포함한 여러 가지 인자에 의해 영향을 받는다. 전극의 산화성능을 높이기 위하여 연구자들이 여러 가지 전극 물질을 테스트하였다. 그러나 대부분의 전극은 활성의 급격한 손실(흑연 전극), 독성 이온의 방출(PbO_2), 짧은 전극 수명(SnO_2), 불완전 산화(IrO_2) 등 중요한 문제점이 노출되었다. 반면 최근에 개발된 붕소 도핑 다이아몬드 전극(BDD, boron doped diamond electrode)은 수용성 전해질과 비수용성 전해질에서 양극 안정성이 높아 내구성이 우수하고, 수소가 음극에서, 산소가 양극에서 생성되기 전에 표면에서 거의 모든 반응에 대해 전위 창(potential window)의 범위가 넓은 장점이 있어 응용 범위가 넓어 수중에서 유기물질의 직접 연소용 전극으로 각광을 받기 시작한 전극이다(Scialdone 등, 2009). 수중에서 오염물질의 제거에 대한 BDD 전극의 적용 가능성이 큰 것은 바로 붕소($E = 2.8 V$) 다음으로 산화력이 높은 것으로 알려진 $\cdot OH$ 생성 때문이다. BDD 양극은 염료 산화에 있어 식 (1)과 같은 지배적인 분해 메커니즘으로서 매우 높은 전류 효율을 가지고 수상 전기분해를 통하여 수산화 라디칼($\cdot OH$)이 직접 생성되는 것으로 알

려져 있다(Kim과 Park, 2009b; Kraft 등, 2003).



$\cdot OH$ 은 생성량을 직접적으로 측정하기 어려워 전기분해시 $\cdot OH$ 과 선택적으로 반응하는 것으로 알려진 N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO)의 표백효과에 의해 확인할 수 있다(Li 등, 2009). 본 연구는 BDD 전극을 이용하여 염료인 Rhodamine B (RhB)의 분해와 RNO의 분해에 영향을 미치는 인자에 대하여 고찰하여 BDD 전극의 적용가능성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

분해대상 물질은 양이온성 염료인 Rhodamine B (RhB)를 사용하였다. RhB와 RNO 분해에 사용할 반응기는 회분식으로 제작하였으며 양극은 30 x 10 mm 크기의 BDD 전극을 사용하였고 음극은 35 x 35 mm 크기의 메시형 Pt 전극을 사용하였다. 전극 간의 거리는 3 mm 이었으며, 반응기의 부피는 1 L이었다(Fig. 1). 직류 전원공급기 (Hyunsung E&E, 50 V 20 A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다. 실험에 사용한 초기 RhB와 RNO 농도는 각각 30 mg/L와 50 mg/L이었다.

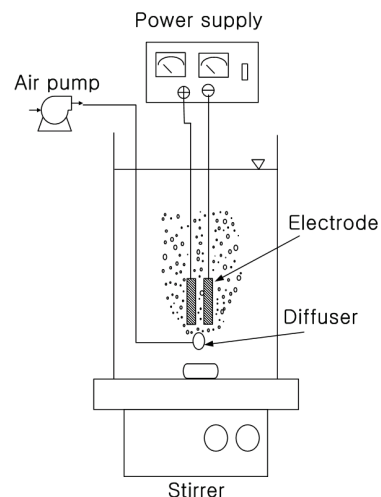


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical reactor system.

2.2. 분석 및 측정

RhB와 RNO 농도는 UV-VIS spectrophotometer (Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수 파장인 554 nm와 440 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 농도로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. RhB와 RNO 분해에 미치는 전류의 영향

Fig. 2(a)에 전해질로 NaCl 1.0 g/L를 첨가한 조건에서 전류를 0.2~1 A로 변화시키면서 시간의 경과에 따른 RhB 농도 변화를 나타내었다. 전류가 0.2 A에서 0.6 A로 증가함에 따라 RhB가 빠르게 감소하였으나, 0.6 A 이상의 전류에서는 RhB 제거가 크게 차이 나지 않는 것으로 나타나 실험한 조건에서 최적 전류는 0.6 A로 사료되었다. 실험한 모든 전류 조건에서 반응 초기의 RhB 제거속도가 빠른 것으로 나타났다. 0.6 A 이상의 전류에서는 10분 내에 대부분의 RhB가 제거 되는 것으로 나타났으며, 10분 이후에서는 제거속도가 느려지는 것으로 나타났다. Koporal 등(2009)도 BDD를 이용한 azo 염료인 C. I. Basic Red 29의 제거에서 최적 전류가 나타났다고 보고한 결과와도 유사한 결과를 얻었다. 이와 같은 결과는 금속 산화물 전극을 이용한 실험에서도 보고되었는데 금속 산화물 전극이나 비금속 산화물 전극인 BDD 전극과 같이 전극의 종류에 관계없이 최적 전류가 나타나는 것으로 사료되었다(김과 박, 2007).

Fig. 2 (b)에 전류 변화에 따른 RNO 농도 변화를 나타내었다. 0.6 A까지는 50분의 반응시간동안 RNO가 거의 직선적으로 감소하는 경향을 나타내었고, 0.8 A 부터는 2단계로 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 2 (a)의 시간에 따른 RhB 분해와 Fig. 1(b)의 RNO 분해를 비교해보면 다른 경향이 나타났다. Fig. 2 (a)에서 분해대상물질인 RhB는 발색단만 깨어져도 색을 나타내지 않기 때문에 분해속도가 RNO보다 빠르며, 0.6 A 이상의 전류에서는 발색단이 빠르게 파괴되므로 전류 증가에 따른 걸보기 분해속도는 큰 차이를 보이지 않지만 중간생성물을 거쳐 최종 생성물로의 분해는 시간이 더 소요되므로 Fig. 2 (a)와 같은 분해 경향이 발생하는 것으로 사료되었다(Park, 2008). 그러나 RNO

는 RhB에 비하여 분해가 상대적으로 어려운 물질이므로(Li 등, 2009), 전류 증가에 따라 RNO 분해속도가 선형적으로 증가하고 0.8 A 이상의 전류에서 15분을 경계로 반응초기와 후기의 반응속도가 약간 차이나는 것으로 나타나 RhB 분해 경향과 $\cdot\text{OH}$ 생성 경향을 나타내는 RNO 분해 경향은 다른 것으로 나타났다. Fig. 2(a)와 (b)를 종합해보면 반응 초기에 생성된 대부분의 $\cdot\text{OH}$ 은 RhB의 탈색에 소요되지만 그 이후부터는 발색단이 깨어진 염료 중간생성물의 최종 분해에 이용된다고 사료되었다. 또한 본 실험조건에서는 RhB 제거만 고려하면 최적 전류가 나타나지만 RNO 분해를 같이 고려할 경우 전류효율과 관계되는 최적 전류가 나타나지 않았는데, RhB의 최종 무기화와 관련된 COD나 TOC 자료와 같이 종합적으로 판단하여야 할 것으로 사료되었다(Comminellis와 Nerini, 1995).

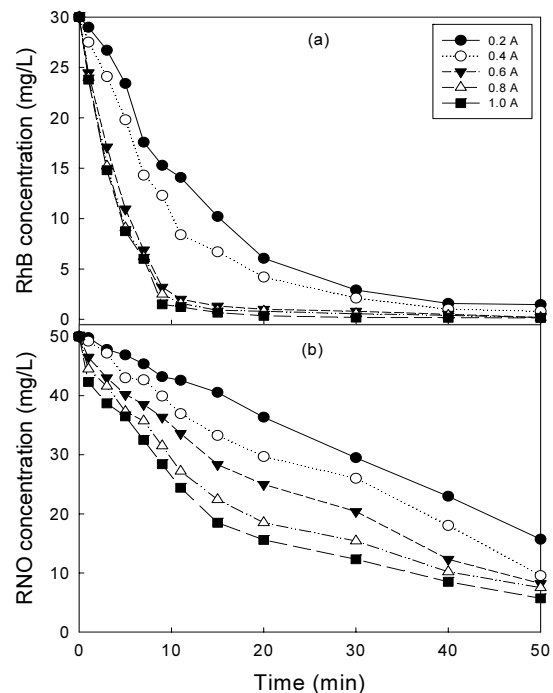


Fig. 2. Effects of current on the RhB (a) and RNO degradation (b) (NaCl conc., 1 g/L; air flow rate, 1 L/min; pH 7.2).

3.2. RhB와 RNO 분해에 미치는 전해질 종류의 영향

전기분해 반응에서 전해질의 농도는 전기전도도와 관련되어 전기분해 반응의 성능은 물론 전력량까지 영향을 미치는 인자이다. 특히 염소 이온의 존재는 산화 공정에서 활성 염소를 생성시키는데 활성 염소로 인하여 제거효율이 증가된다. 염소 이온은 폐수와 자연수 중에 흔히 존재하기 때문에 염색폐수와 같은 폐수에서도 활성 염소의 생성은 필연적이라고 할 수 있다(Martinez-Huitle과 Ferro, 2006).

염소계 전해질로 KCl과 NaCl, SO_4 계 전해질로 Na_2SO_4 를 선택하여 NaCl 1 g/L 첨가시 전기전도도인 2.14 mS를 기준으로 KCl(1 g/L), Na_2SO_4 (1.37 g/L)를 첨가하여 같은 전기전도도에서 전해질 종류가 RhB와 RNO 분해에 미치는 영향을 고찰하였다.

Fig. 3에서 보듯이 RhB와 RNO 분해 모두 NaCl > KCl > Na_2SO_4 의 순서로 나타났다. RhB 분해에서 염소계 전해질인 NaCl과 KCl의 경우 초기 반응속도와 분해 경향은 다르지만 30분의 반응시간에서 대부분의 RhB가 탈색되는 것으로 나타났다. Coasta 등(2009)은 BDD 전극을 이용한 Acid Black 210의 전기화학적 처리에서 NaCl의 존재는 활성 염소종(Cl_2 , HClO 및 ClO⁻)을 발생시키고 이들 활성 염소종들이 유기화합물을 산화시키지만 완전 무기화까지 이르게 하지는 못한다고 보고하였다. 이는 간접 산화용 전극인 $Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2/Ti$ 전극과 $NaClO_4$, NaOH, NaCl, H_2SO_4 및 $NaNO_3$ 를 전해질로 이용하여 농약인 atrazine 제거에서 NaCl이 가장 높은 TOC 제거율을 얻었다고 보고한 Malpass 등(2006)의 결과와 전극의 종류는 다르지만 같은 결과를 얻었다. RNO 분해의 경우도 NaCl과 KCl를 사용하였을 경우의 RNO 분해 보다 Na_2SO_4 를 사용하였을 경우의 분해가 적은 것으로 나타났다. Michaud 등(2003)은 BDD 전극을 이용한 전기분해에서 전해질로 HClO₄와 H_2SO_4 를 사용하였을 때 H_2SO_4 는 OH 라디칼과 반응하여 주요 산화 생성물인 $H_2S_2O_8$ 를 생성시키는 반면, HClO₄에서 OH 라디칼이 반응하여 주요 산화생성물로 O₂를 1차 생성시키고 2차 생성물로 H₂O₂와 O₃를 생성시킨다고 보고하였다. Scialdone 등(2008)은 BDD 전극을 이용한 옥살산 제거에서 옥살산 제거 성능은 전해질에 영향을 받으며 HClO₄의 제거성능이 H_2SO_4 보다 높았다고 보고하였

다. 또한 염소계 전해질 중 NaCl의 RhB 분해율이 다른 염소계 전해질(KCl, HCl)보다 높은 이유는 전극에서 발생하는 산화제의 농도가 다른 염소계 산화제보다 높기 때문이라고 보고한 김과 박(2009)의 보고로 볼 때 직접 산화용 전극인 BDD 전극이나 간접 산화용 전극인 금속 산화물 전극 등 전극의 종류에 관계없이 전해질에 따른 RhB 분해 경향은 유사한 것으로 나타났다. 그러나 전해질이 RNO 분해에 미치는 영향에 대한 고찰은 발생한 산화제가 OH 라디칼을 추가 생성시켰는지, 아니면 OH 라디칼 생성에 도움을 주었는지를 향후 연구해야 될 것으로 판단되었다.

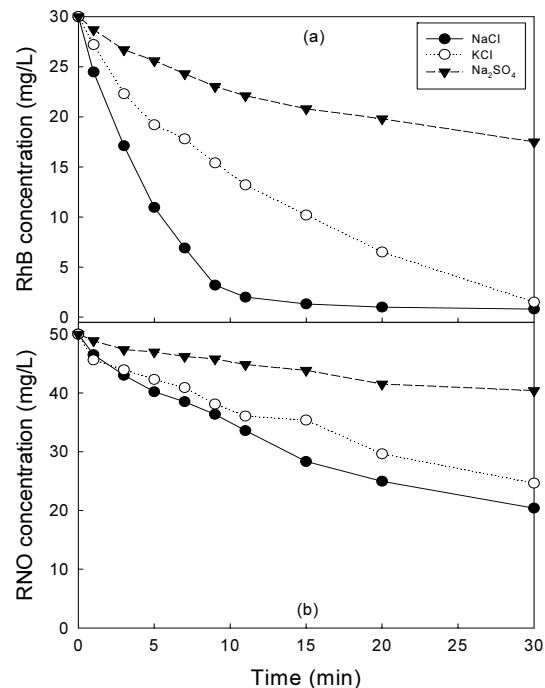


Fig. 3. Effects of electrolyte type on the RhB (a) and RNO degradation (b) (current, 0.6 A; air flow rate, 1 L/min; pH 7.2).

3.3. RhB와 RNO 분해에 미치는 NaCl 농도의 영향

최적 전류를 0.6 A로 선정된 뒤 3.2.절에서 선정된 전해질인 NaCl의 양을 0.5~3 g/L로 변화시켜 NaCl 농도 변화에 따른 RhB와 RNO 농도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. NaCl 농도가 증가하면서 RhB 농도가 감

소되었다. 0.5 g/L에서 1 g/L의 NaCl 농도 변화시 RhB 농도 변화가 가장 큰 것으로 나타났고, 1 g/L부터 2.5 g/L까지 NaCl 농도 증가에 따라 농도 감소폭이 서서히 감소하여 3 g/L에서는 RhB 농도 감소가 일어나지 않았다.

RNO의 경우 0.5 g/L에서 1.5 g/L까지 증가될 때까지 RNO 분해속도가 빠르게 증가하였으며, 2.5 g/L까지 RNO 분해가 증가되었으며, 3 g/L에서는 2.5 g/L와 RNO 농도가 비슷하여 최적 RNO 분해를 위한 NaCl은 2.5 g/L로 나타나 RhB 분해 경향과 같은 경향을 나타내었다. 분해속도가 빠른 RhB보다 분해속도가 느린 RNO를 기준으로 최적 NaCl 투입량인 2.5 g/L를 향후 실험의 기준으로 설정하였다. 3.2.절과 3.3. 절의 결과에서 보듯이 전해질 종류뿐만 아니라 전해질 농도도 RNO 분해에 영향을 주는 것으로 사료되었다. Muruganathan 등(2008)은 BDD로 bisphenol A 처리시 NaCl 첨가는 활성 염소종의 생성 때문에 반응 초기의 bisphenol A의 처리율이 빠르지만 염화 유기 중간산물(chlorinated organic intermediates)이 2차 생성되기 때문에 중간이후의 반응속도가 느려진다고 보고하였다. Scialdone 등(2008)은 고농도의 NaCl 존재는 반응속도를 느리게 한다고 보고하였다. Montanaro와 Petrucci(2009)는 NaCl 농도를 2 g/L까지 투입한 조건에서 BDD 전극으로 Remazol Brilliant Blue 처리시 NaCl 첨가량 증가에 따라 색도와 TOC 제거율 모두 증가하지만 1 g/L이상의 NaCl 투입량에서 증가율은 둔화 되었으며, 최종 반응속도를 느리게 하는 염소계 중간생성물의 생성을 막기 위해 2 g/L 정도의 NaCl 투입량이 적절하다고 보고하였다.

전류가 0.6 A로 일정한 조건에서 NaCl 투입량에 따른 전력변화를 Table 1에 나타내었다. NaCl이 0.5 g/L에서 약 2.0 g/L까지 직선적으로 감소하였으나 2.0 g/L이후에서 전력 감소는 감소하는 경향을 나타내어 BDD 전극도 금속 산화물 전극과 같이 NaCl 증가에 따른 전력변화가 같은 경향을 나타내었다.

Table 1. Effect of electrolyte concentration on the consumed wattage

NaCl dosage (g/L)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Electric power (W)	14.52	9.24	6.90	5.64	5.22	4.92

김과 박(2007)은 금속 산화물 전극인 Ru-Sn-Ti/Ti 전극을 사용하여 29 mg/L의 RhB를 처리한 결과 RhB 농도감소를 고려할 경우의 최적 NaCl 농도는 0.25 g/L이지만 전력량을 같이 고려할 경우 최적 NaCl 첨가량은 0.5 g/L이라고 보고하였다. 또한 Ru-Sn-Sb/Ti 전극을 사용하여 63 mg/L의 RhB 처리시 RhB 제거를 고려한 NaCl 농도는 1.75 g/L라고 보고한 김과 박(2009)의 보고로 볼 때 금속 산화물 전극이나 BDD 전극에 관계없이 실험 조건이나 분해 대상 물질의 종류에 따라 최적 NaCl 농도는 다르며 최적 농도 범위에서만 운전하여야 중간생성물이 생성되지 않으면서 전력 감소, 반응속도 증가를 달성할 수 있는 것으로 사료되었다. 본 연구의 운전 범위에서도 유기물질 분해와 전력에 대한 최적 NaCl 농도가 다른 것으로 나타났으며, 최적 NaCl 농도가 2.0~2.5 g/L 부근인 것으로 사료되었다.

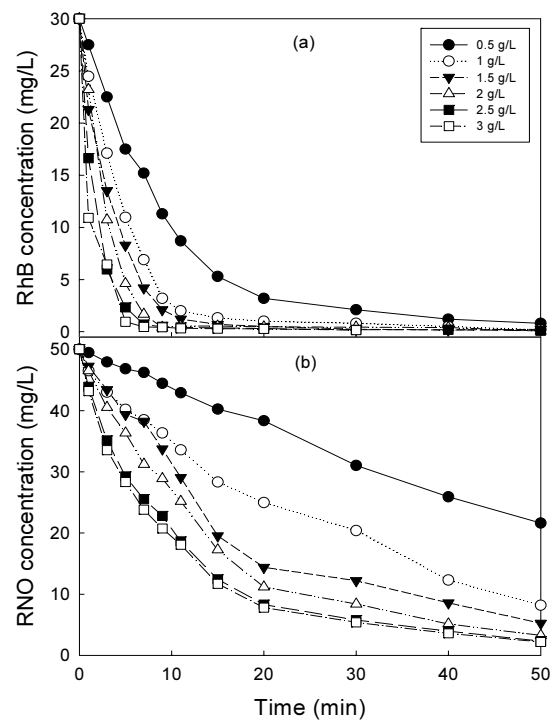


Fig. 4. Effects of NaCl concentration on the RhB (a) and RNO degradation (b) (current, 0.6 A; air flow rate, 1 L/min; pH 7.2).

3.4. RhB와 RNO 분해에 미치는 pH의 영향

전류를 0.6 A, NaCl 투입량을 2.5 g/L로 고정한 뒤 pH를 3~11로 변화시키면서 RhB와 RNO 분해에 미치는 pH의 영향을 Fig. 5에 나타내었다. pH 조정 전 RhB 용액의 pH는 7.2이었다. Fig. 5 (a)에서 보듯이 pH가 낮을수록 RhB 분해속도가 높아졌다. pH 7이하에서는 빠른 분해속도로 인해 RhB 분해의 차이가 나지 않았으나 염기성 영역으로 갈수록 RhB 분해속도가 느려져 pH 11의 경우 30분의 반응시간 후에도 RhB가 완전 처리되지 않은 것으로 나타났다. RNO 분해의 경우도 pH가 감소할수록 RNO 분해가 증가하는 것으로 나타났고, RhB 분해와 같이 염기성 영역에서 RNO 분해가 크게 감소하는 것으로 나타났다.

Scialdone 등(2009)은 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 와 같은 금속 산화물 전극에서 다른 조건은 일정한 조건에서 pH 2의 옥살산 제거율은 99%이지만 pH 12에서는 39%이고, BDD 전극의 경우 pH 2와 12에서 옥살산 제거율은 각

각 90%와 73%라고 보고한 결과와 유사한 결과를 얻었다. Enache 등(2009)은 BDD 전극 표면에서 pH < 9에서는 물이 분해되면서 OH 라디칼, 전자, 양성자가 발생하여 OH 라디칼이 유기물질의 산화에 이용되지만 pH > 9에서는 OH 라디칼의 생성이 감소한다고 보고하였다. Ma와 Graham(2000)은 pH가 증가할수록 OH 라디칼이 감소하는데 이는 carbonate와 bicarbonate와 같은 OH 라디칼 스캐빈저가 생성되기 때문이라고 한 보고하였다. 또한 김과 박(2009)은 Ru-Sn-Sb 전극을 이용한 RhB 제거에서 pH에 따른 Free Cl, ClO_2 , H_2O_2 및 O_3 생성 실험에서 Free Cl와 O_3 생성은 pH의 영향을 거의 받지 않지만 ClO_2 와 H_2O_2 의 경우 pH 3에서의 생성농도가 pH 11보다 높다고 보고하였다. 본 연구결과와 타 연구자들의 결과를 종합하여 판단해볼 때 염기성 영역의 pH는 OH 라디칼 생성뿐만 아니라 다른 산화제의 생성도 감소시켜 유기물질의 분해성을 감소시키는 것으로 사료되었다.

3.5. RhB와 RNO 분해에 미치는 공기 유량의 영향

전류 0.6 A, NaCl 투입량을 2.5 g/L로 고정하고 공기 유량을 0~4 L/min으로 변화시키면서 공기의 공급량이 RhB와 RNO 분해에 미치는 영향을 고찰하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6 (a)의 RhB 분해의 경우 공기가 공급되지 않은 경우보다 공기 유량이 1 L/min으로 증가되면서 초기 RhB 분해속도가 크게 증가되었으며 반응시간 30분 후의 최종 농도도 감소되는 것으로 나타났다. 2 L/min은 1 L/min보다 RhB 제거율이 증가하지만 그 효과는 적게 나타났으며 3 L/min이상은 2 L/min과 거의 같은 값을 나타내었다. Fig. 6 (b)의 RNO 분해에서도 유사한 경향이 나타났다. RhB 제거와 RNO 분해에 대한 최적 공기 유량은 2 L/min으로 나타났다. 이는 Ru-Sn-Sb 전극을 이용한 RhB 제거에서 최적 공기 유량은 2 L/min이라고 보고한 김과 박(2009)의 보고와 유사한 결과를 얻었다. 김과 박(2009)은 금속 산화물 전극의 경우 공기 유량 증가에 따라 Free Cl, ClO_2 , H_2O_2 , O_3 농도가 증가하지만 3 L/min 이상의 공기 유량에서는 H_2O_2 , O_3 농도가 감소하였다고 보고하였다. Kapalka 등(2008)은 분자 상태의 산소가 수용액 상태에서 BDD 전극에 공급될 때 OH 라디칼의 생성을 촉진하여 아세트산의 분해를 증

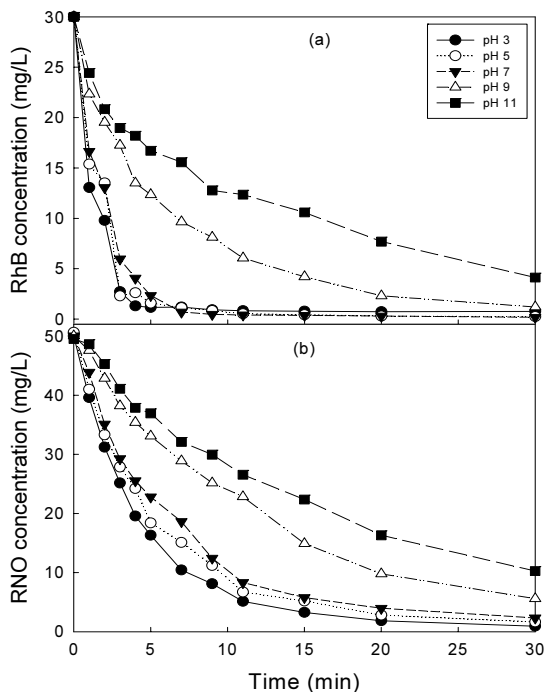


Fig. 5. Effects of pH on the RhB (a) and RNO degradation (b) (current, 0.6 A; NaCl concentration, 2.5 g/L; air supply, 1 L/min).

가시킨다고 하였다. 본 실험과 같이 BDD 전극의 경우 다른 산화제 생성의 경향을 알 수 없었지만 공기 유량의 증가는 OH 라디칼 생성을 증가시키고 이것이 RhB 분해를 촉진시키는 것으로 나타났다.

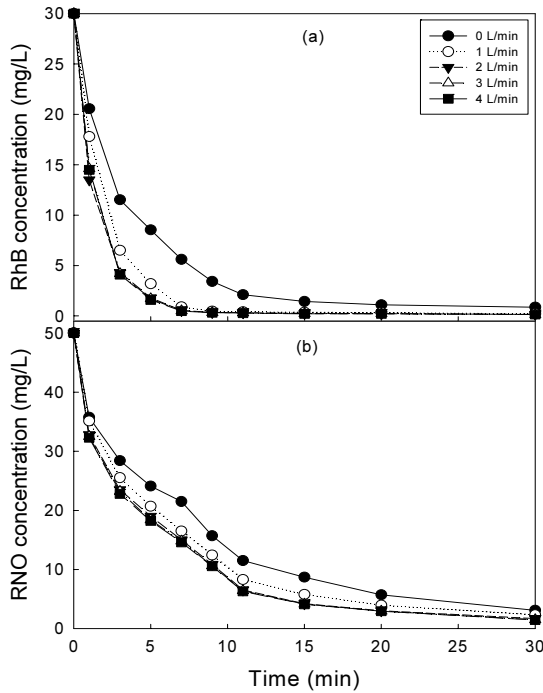


Fig. 6. Effects of air flow rate on the RhB (a) and RNO degradation (b) (current, 0.6 A; NaCl concentration, 2.5 g/L; pH 7.2).

3.6. RhB 분해에 미치는 RhB 초기 농도의 영향

초기 RhB 농도가 RhB 분해에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 전류 0.6 A, NaCl 투입량 2.5 g/L, 공기 유량을 2 L/min으로 유지한 조건에서 RhB 농도를 10~90 mg/L까지 증가시켜 실험하였다(Fig. 7). 초기 RhB 농도가 높을수록 초기 반응속도가 빠른 것으로 나타났으며, 30분의 반응시간에서 최종 RhB 농도가 1 mg/L 이하인 초기 RhB 농도는 50 mg/L로 나타났다. 60 mg/L 이상이 RhB에서는 제거에 시간이 더 소요되는 것으로 나타났다. 실험한 모든 농도 범위에서 RhB 분해는 반응 5분 이내의 빠른 초기 반응속도 후 반응속도가 느려지는 현상을 보였다. 이는 RhB는 발색단

만 파괴되어도 색을 나타내지 않지만 발색단만 파괴된 중간 분해산물이 분해되어 최종 산물로 변하는데 시간이 더 소요되기 때문이라고 사료되었다(Kim과 Park, 2008b).

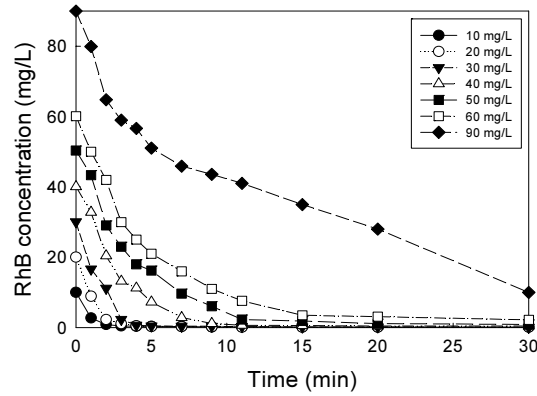


Fig. 7. Effects of initial RhB concentration on the RhB degradation (current, 0.6 A; NaCl conc., 2.5 g/L; air flow rate, 2 L/min; pH 7.2).

일반적으로 광촉매를 이용한 유기물의 분해반응의 초기 속도식을 설명하는데 식 (1)과 같은 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 모형이 많이 사용된다(박 등, 2002).

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \tag{1}$$

여기서, C : RhB의 농도

k : RhB의 속도 상수

K : 흡착평형상수

식(1)을 선형으로 변환하면 식(2)와 같이 된다.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{kKC_0} + \frac{1}{k} \tag{2}$$

1/r₀와 1/C₀에 대한 그래프를 그리고 절편과 기울기에서 k와 K를 구한다. 본 연구에서와 같이 전기분해 반응에서 Fig. 7에 나타난 바와 같이 RhB 초기 농도에 따른 분해 경향이 분말이나 고정화 광촉매를 이용한

RhB 분해 반응과 유사한 경향을 보여 전기분해 반응에 적용하여 Fig. 8에 나타내었다. BDD전극을 이용한 RhB의 전기분해 반응도 Langmuir - Hinshelwood(L-H) 모델식으로 표현될 수 있었으며, R^2 값도 0.96으로 높은 값을 나타내었다. 직선의 기울기($1/kK$)와 절편($1/k$)으로부터 k 와 K 를 구한 결과 22.173 mg/L.min, 0.0167 L/mg로 나타났다. 이는 고정화 광촉매를 이용한 RhB 분해에서 구한 속도 상수인 0.99×10^{-2} mg/L.min에 비하면 매우 높은 값을 나타내어 BDD전극을 이용한 전기분해가 광촉매 공정보다 반응속도가 빠른 것을 알 수 있었다(박영식, 2004).

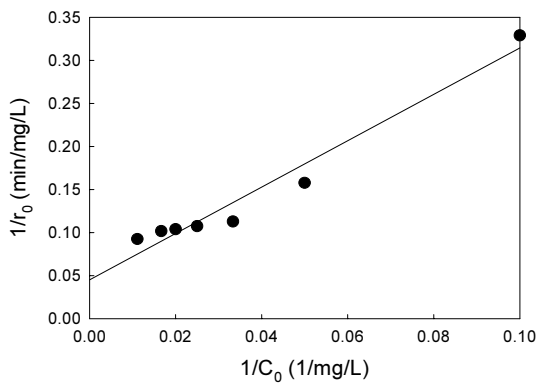


Fig. 8. Reciprocal initial degradation rate vs. reciprocal initial RhB concentration of the electrolysis of RhB.

박(2006)은 고급산화 공정의 성능을 평가하기 위하여 RhB 초기농도가 15 mg/L인 조건에서 여러가지 단일과 복합 고급산화공정들의 최적 조건을 구하고 각각의 최적 조건에서 초기 제거속도를 구하여 Table 2와 같이 나타내었다. 여기에 RhB 초기농도가 20 mg/L인 본 실험에서 구한 제거속도를 같이 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보듯이 펜톤 공정이나 광촉매 공정과 같은 단일 고급산화 공정보다는 광-펜톤이나 광촉매/H₂O₂ 공정과 같은 복합 공정의 제거속도가

높은 것으로 나타났다. 전기분해 공정인 본 연구의 제거속도가 가장 높게 나타나 BDD전극의 성능이 우수한 것으로 사료되었다.

4. 결론

비금속 산화물 전극이고 직접 산화 전극인 BDD 전극을 이용하여 Rhodamine B 염료의 제거와 OH 라디칼 생성지표인 N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline의 분해에 미치는 인자에 대하여 조사하여 다음의 결과를 얻었다.

1) RhB는 전류 증가에 따라 제거속도가 빠르게 증가하여 0.6 A에서 최적의 제거속도를 나타내었으나, RNO의 경우 전류 증가에 따라 분해속도가 계속 증가하는 것으로 나타났다.

2) 실험에 사용한 세 종류의 전해질 염소계 전해질인 NaCl의 RhB 제거가 가장 큰 것으로 나타났고, OH 라디칼 생성 지표인 RNO도 분해가 높은 것으로 나타나 활성 염소 종의 생성 외 OH 라디칼 생성에도 관여하는 것으로 사료되었다.

3) RhB 제거와 RNO 분해에 대한 최적 NaCl 농도는 2.5 g/L로 나타났다. 전력 감소, 반응속도 증가의 측면에서 최적 NaCl 농도는 2.0~2.5 g/L 부근인 것으로 사료되었다.

4) 7 이하의 pH는 RhB 제거와 RNO 분해에서 큰 차이를 보이지 않았으나 염기성 영역에서는 RhB 제거와 RNO 분해 모두 저해를 받는 것으로 나타났다. 공기 공급량은 2 L/min이 RhB 제거와 RNO 분해에 대해 최적조건인 것으로 나타났다.

5) BDD전극을 이용한 RhB의 전기분해 반응도 광촉매를 이용한 유기물 제거에 사용하는 Langmuir - Hinshelwood(L-H) 모델식으로 표현될 수 있었으며, R^2 값도 0.96으로 높은 값을 나타내었다. 직선의 기울기($1/kK$)와 절편($1/k$)으로부터 k 와 K 를 구한 결과 22.173 mg/L.min, 0.0167 L/mg로 나타났다.

Table 2. Initial removal rate with oxidation processes(RhB)

Oxidation process	UV/H ₂ O ₂	Fenton	Photo-Fenton	UV/TiO ₂	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	This study
Initial removal rate (1/min)	0.219	0.244	0.599	0.088	0.512	0.868

참 고 문 헌

- 김동석, 박영식, 2007, 불용성 전극을 이용한 Rhodamine B의 전기화학적 탈색, 한국물환경학회지, 23(3), 377-384.
- 김동석, 박영식, 2009, 전기화학적 공정의 운전인자에 따른 산화제 생성과 염료 분해 특성, 한국환경과학회지, 18(11), 1235-1245.
- 박영식, 2006, 고급산화공정에 의한 안료폐수 처리: 비교 연구, 한국환경과학회지, 15(1), 67-75.
- 박영식, 2004, 석영관 광촉매 반응기를 이용한 Rhodamine B의 색도 제거, 한국보건환경학회지, 30(5), 358-365.
- 박영식, 나영수, 압갑환, 2002, UV/TiO₂ 시스템을 이용한 Rhodamine B의 색도 제거, 한국환경위생학회지, 28(5), 59-64.
- Bandala, E. R., Pelaez, M. A., García, A. J., Salgado, M. J., Moeller, G., 2008, Photocatalytic decolorization of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes, Chem. Eng. Procs, 47, 169-175.
- Comninellis, C., Nerini, A., 1995, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, J. of Appl. Electrochem., 25, 23-28.
- Costa, C. R., Montilla, F., Moralloón, E., Olivi, P., 2009, Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: effect of current density, pH, and chloride ions, Electrochimica Acta, 54(27), 7048-7055.
- 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, Electro. Commun., 11, 1342-1345.
- Kapalka, A., Lanova, B., Baltruschat, H., Ftóí, G., Comninellis, C., 2008, Electrochemically induced mineralization of organics by molecular oxygen on boron-doped diamond electrode, Electro. Commun., 10, 1215-1218.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2008b, 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., 2009a, A study on the preparation of the dimensionally stable anode (DSA) with high generation rate of oxidants (I), J. of the Environ. Sci., 18(1), 49-60.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2008a, Hydrogen peroxide generation of DSA for electro-Fenton reaction and removal of Rhodamine B, J. of Environ. Hlth Sci., 34(2), 175-182, 2008.
- 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.
- Koparal, A. S., Yavuz, Y., Gürel, C., Öğütveren, B., 2007, Electrochemical degradation and toxicity reduction of C. I. Basic Red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode, J. of Hazard. Mater., 145, 100-108.
- 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/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt, J. of Hazard. Mater., 162, 455-462.
- Ma, J., Graham, J. D., 2000, Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation-influence of radical scavengers, Wat. Res., 34(15), 3822-3828.
- Malpass G. R. P., Miwa D. W., Machado S. A. S., Olivi P., Motheo A. J., 2006, Oxidation of the pesticide atrazine at DSA[®] electrodes, J. of Hazard. Mater., B137, 565-572.
- Martinez-Huitle, C. A., Ferro, S., 2006, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, Chem. Soc. Rev., 35, 1324-1340.
- Michaud, P. A., Panizza, M., Ouattara, L., Diaco, T., Foti, G., Comninellis, C., 2003, Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film, J. of Appl. Electrochem., 33, 151-154.
- Montanaro, D., Petrucci, E., 2009, Electrochemical treatment of Remazol Brilliant Blue on a boron-doped diamond electrode, Chem. Eng. J., 153, 138-144.
- Murugananthan, M., Oshihara, S., Rakuma, T., Shirakashi, T., 2008, Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode, J. Hazard. Mater., 154, 213-220.
- Park, Y. S., Kim, D. S., 2009, OH radical formation and

- dye degradation using boron-doped diamond electrode, Proceedings of the Korean Environmental Sciences Society Conference, Kyungsoong University, Pusan, 18(1), 285-288, 2009.
- Park, Y. S., 2008, Removal of Rhodamine B in water by ultraviolet radiation combined with electrolysis(I), J. of Environ. Hlth. Sci., 34(6), 439-445.
- 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.
- Villanueva-Rodríguez, M., Hernández-Ramírez, A., Peralta-Hernández, J. M., Bandala, E. R., Quiroz-Alfaro, M. A., 2009, Enhancing the electrochemical oxidation of acid-yellow 26 azo dye using boron-doped diamond electrodes by addition of ferrous ion, *J. of Hazard. Mater.*, 167(1~3), 1226-1230.
- Yoon, Y. S., 2003, Electrolytic treatment of municipal wastewater, *J. of the Korean Soc. for Environ. Anal.*, 6(2), 125-132.