

불용성 전극을 이용한 Rhodamine B의 전기화학적 탈색

김동석 · 박영식^{*,†}

대구가톨릭대학교 환경과학과

^{*}대구대학교 보건과학부

Electrochemical Decolorization of a Rhodamine B using Dimensionally Stable Anode

Dong Seog Kim · Young Seek Park^{*,†}

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu

^{*}Division of Health Science, Daegu University

(Received 8 March 2007, Accepted 2 May 2007)

Abstract

This study has carried out a performance of dimensionally stable anode for the purpose of decolorization of Rhodamine B (RhB) in water. Seven kinds of 1, 2 and 3 component electrodes were prepared by plating and thermal deposition, which were coated by the oxides of Pt, Ru, Ir, Sn-Sb, Ir-Sn-Sb, Ru-Sn-Sb and Ru-Sn-Ti on Ti metal surface, respectively. Performance for RhB decolorization of the seven electrodes lay in: Ru-Sn-Ti/Ti \approx Ru-Sn-Sb/Ti > Ir-Sn-Sb/Ti > Sn-Sb/Ti > Ru/Ti > Ir/Ti > Pt/Ti. The effects of electrode area and distance, electrolyte type and concentration, current density and pH were investigated on the decolorization of RhB using Ru-Sn-Ti/Ti electrode. Decolorization of RhB was not influenced by electrode area and distance largely, however wattage was influenced by them. NaCl was superior to the decolorization of RhB than Na₂SO₄. Optimum NaCl dosage and current density were 0.5 g/L and 0.183 A/cm², respectively. The pH effect of decolorization of RhB was not significant within the range of 3-7.

keywords : Current density, Dimensionally stable anode, Electrode area, Electrolyte, pH

1. 서론

염색폐수는 난분해성 물질과 독성 물질의 함량이 높고 오염물질의 부하변동 및 pH 변화 등이 심하며 수온이 높아 일반적인 처리시스템으로는 효과적으로 처리하기 어렵다. 염색폐수를 효과적으로 처리하기 위한 연구는 기존 시스템을 중심으로 공정을 개량하는 연구들이 많이 수행되고 있으며, 전기화학적 방법의 연구도 진행되고 있다(유 등, 2003a).

전극을 이용하는 전기화학적 폐수처리는 침출수 등의 난분해성 유기물질과 페놀, 시안 등의 유해물질이 함유된 폐수 등 많은 종류의 폐수에 대한 처리 가능성이 연구되었다. 전기화학적 수처리 방법은 철이나 알루미늄 등 전기분해에 의해 이온이 용출되는 전극을 사용하거나 불용성 전극(DSA, Dimensionally Stable Anode)을 사용한 전기분해 등이 있는데, 전기화학적 수처리는 장치의 크기에 비하여 처리능력이 뛰어나고 반응의 제어가 용이하며, 부하변동 및 수온변동에 강한 장점이 있다(길 등, 2000). 분해성 전극은 전극 자체가 분해되어 현탁, 용존 및 콜로이드성 물질로 수산화물을 형성하게 되어 zeta 전위가 낮기 때문에 응집, 흡

착 및 침강 특성이 우수하여 주로 인 제거(이 등, 2004), 매립장 침출수 제거(허 등, 2002), 중금속 제거(Gao et al., 2005) 등 주로 전기응집-전기부상(electrocoagulation-electroflotation)을 이용한 수처리에 이용되어 왔다. 반면 불용성 전극은 산소나 염소 발생에 대한 과전압이 비교적 낮으며 전극의 수명이 길어 수용액에서 염소나 산소를 생산하기 위한 목적으로 많은 관심을 받고 있으며, 전극 표면에서 전자의 이동에 의해 오염물이 파괴되는 직접 분해와 산소가 발생하는 전위 전후에서 발생하는 하이드록실라디칼(OH·), 하이드로과옥시칼(HOO·), 과산화수소(H₂O₂) 및 오존(O₃) 등의 산화물질에 의한 간접 분해에 의해 난분해성 유기물 자체를 이산화탄소와 물로 변화시켜 대상 유기물을 연소(incineration)시킬 수 있는 것으로 알려져 최근 폐수 처리 분야에서 많은 관심을 불러일으키고 있다(김 등, 2004; 김 등, 2002b).

기존 불용성 전극 중에서 가장 많이 사용하고 있는 전극은 티탄 메쉬에 백금을 도금한 Pt/Ti 전극으로 국내에서는 산업화되어 차아염소산나트륨을 생성하는 소독기나, 물로 소독하는 가정용 수기 등의 제품이나(현성 E&E, 2004), 하수처리장 방류수 전해소독장치와 마을하수도 고도처리시설 등에서 사용하고 있다((주)테크로스, 2000).

Ru/Ti 전극과 Ir/Ti 전극도 많이 연구된 전극으로 Ru/Ti 전극은 촉매 활성이 좋고 Cl 방출(evolution) 전극으로 사용되지만 전극 수명이 짧고, Ir/Ti 전극은 산소 방출용 전극으로

[†] To whom correspondence should be addressed.
ysparkk@daegu.ac.kr

로 사용되고 전극 수명이 길지만 촉매활성이 떨어지는 단점이 있는 것으로 알려져 있다(Kötz et al., 1991; Chen et al., 2001; 김 등, 2002a).

Ru와 Ir 전극을 대체하기 위해 Ti 판에 PbO₂와 SnO₂를 코팅한 전극에 대한 연구가 진행되었다. PbO₂를 코팅한 전극은 유기물 산화능은 우수하지만 전극으로부터 Pb가 침출(leaching)될 우려가 있으므로 실용성이 떨어지는 것으로 보고 되고 있다(Feng et al., 2003; Comninellis et al., 1995). Polaco 등(1999)은 SnO₂를 코팅한 전극이 유기물 분해에서 PbO₂ 전극과 유사한 활성도를 보인다고 보고하였으며, Li 등(2005)은 Sn-Sb/Ti의 2성분계 전극을 이용한 폐놀 처리에서 OH·이 많이 형성되어 분해속도가 빠르다고 보고하였다.

최근에는 3성분계 전극이 개발되고 있는데, Ir이나 Ru는 고가이고 단독 사용시 전극수명이 짧아 전극 활성을 유지하면서 장시간의 전극 수명을 가질 수 있도록 보조 금속 산화물 즉, 전극 산화물 안정제나 조절제로 Sn, Ti, Ta, Ir (RuO₂의 경우) 등을 함께 사용하여 전극 제조비를 낮추고 수명을 연장할 수 있는 전극을 제조하는 연구가 진행되고 있다(김 등, 2000; Chen et al., 2001, 2002; Chen, 2004).

본 실험에 사용한 염료는 양이온성 염료인 Rhodamine B (Sigma, 95%)로 분자식은 C₂₈H₃₁CN₂O₃(mol wt. 479.00)이고, 녹색 결정이나 적자색(reddish-violet)의 미세한 입자로 구성되어 있으며 물속에서 용해성이 좋아 먼, 비단, 종이 등의 염색에 사용되고, 불펜, 잉크 및 페인트 제조 등에도 이용되지만 식품공업에서는 유해 인공 착색료로 사용이 금지되어 있으며 발암성 안료로 알려져 있다(Ministry of Health Singapore, 2002). RhB는 양이온성 안료이기 때문에 분해하기 어려운 안료로 알려져 있다(Zhao et al., 1998).

본 연구는 상업적으로 이용가능하거나 연구된 1, 2 및 3 성분계 불용성 전극을 이용하여 양이온 염료인 Rhodamine B(RhB)의 전기분해 처리에서 최고 성능을 가지는 전극을 선정하고 선정된 전극에서 RhB 분해에 미치는 영향인자를 고찰하여 난분해성 물질 처리를 위한 전극 개발의 기초 자료로 활용하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용한 RhB는 실제 염색폐수의 색도 범위인 1000-2000도보다 6배정도인 약 12000도를 나타내는 28.9 mg/L로 실험하였다(이 등, 2003; 박 등, 2002).

2.2. 전극 제조

Pt/Ti 전극과 Ir/Ti 전극은 현재 상업적으로 이용 가능하므로 Ti 메쉬 두께가 0.5 mm이고 코팅 두께가 5 µm인 메쉬형 도금 전극(현성 E&E)을 구매하여 사용하였다. Ru/Ti, Sn-Sb/Ti, Ir-Sn-Sb/Ti, Ru-Sn-Sb/Ti 및 Ru-Sn-Ti/Ti 전극은 제조하여 사용하였다.

제조하는 전극은 두께가 0.5 mm이고 35 × 35 mm (면

적: 7.69 cm²), 63 × 115 mm (면적: 41.05 cm²) 크기의 메쉬형 Ti 판 (Kobe Steel TP340, 98.9%)을 40% NaOH 용액에 80°C에서 2시간동안 함침시켜 Ti 메쉬에 묻어 있는 기름기를 제거하고 15% 옥살산 용액을 이용하여 98°C에서 2시간동안 예칭하고 순수로 세척한 뒤 자연 건조시켜 전처리하였다(Li et al., 2005).

Ru/Ti 전극 제조는 Li 등(2005)의 제조법을 기본으로 하였으며 dipping법 대신 김 등(2000)의 방법인 붓으로 도포하는 방법을 선택하였다. RuCl₃ hydrate(Sigma-Aldrich, Reagent plus) 2 g (96 mmol)을 농염산 (35%)과 n-butanol이 10:90의 부피비로 혼합된 용액 100 mL에 혼합하여 코팅액을 제조하였다. 전처리한 Ti 메쉬에 코팅액을 도포한 후 80°C로 유지되는 건조기에서 30분 동안 건조시키고, 450°C로 유지되는 전기로에서 5분 동안 소성시킨 뒤 상온으로 냉각시켰다. 이 과정을 20회 반복하고 최종적으로 450°C로 유지되는 전기로에서 1시간동안 소성시켜 전극을 제조하였다.

Sn-Sb/Ti 전극 제조는 Li 등(2005)의 제조법을 기본으로 하였다. 17.5 g의 SnCl₄ · 5H₂O (Yakuri Pure Chemical Co. Ltd. 98.0% 이상) 0.73 g, Sb₂O₃ (Yakuri Pure Chemical Co. Ltd. 98.0% 이상)를 농염산(35%)과 에탄올이 1:49의 부피비로 혼합된 용액 100 mL에 혼합하여 도금액을 제조하였다. 전처리한 Ti 메쉬를 음극, Pt/Ti을 양극으로 하여 도금액 중에 설치하여 전극 간격 3 cm에서 직류 전원공급기 (Hyunsung E&E, 50V 20A)에서 0.12 A의 전류를 25분 동안 흘려 1차 전기 도금(electroplating)하였다. 전기 도금한 Ti 메쉬를 400°C에서 2시간동안 소성하여 내부코팅 층을 형성한 뒤, 30 g의 SnCl₄ · 5H₂O 0.8 g의 Sb₂O₃를 농염산 (35%)과 n-butanol이 1:19의 부피비로 혼합된 용액 50 mL 용액에 넣고 코팅액을 제조하였다. 코팅액을 전기 도금한 Ti 메쉬에 도포하고 80°C로 유지되는 건조기에서 30분 동안 건조시키고, 450°C로 유지되는 전기로에서 5분 동안 소성시킨 뒤 상온으로 냉각시켰다. 이 과정을 20회 반복하고 최종적으로 550°C로 유지되는 전기로에서 2시간동안 소성시켜 전극을 제조하였다.

Ir-Sn-Sb/Ti 전극 제조는 Chen 등(2001, 2002)의 제조법을 기본으로 하였다. IrCl₃ hydrate 2 g (66.98 mmol)을 기준으로 SnCl₄ · 5H₂O와 Sb₂O₃를 mol비로 10:80:10으로 비율을 맞춘 후 농염산 (35%)과 2-propanol이 1:1로 혼합된 100 mL에 넣고 혼합하였다. 혼합 용액을 도포하고 80°C로 유지되는 건조기에서 5분 동안 건조시켜 용매를 증발시킨 뒤, 550°C로 유지되는 전기로에서 5분 동안 소성시킨 뒤 상온으로 냉각시켰다. 이 과정을 20회 반복하고 최종적으로 550°C로 유지되는 전기로에서 1시간동안 소성시켜 전극을 제조하였다.

Ru-Sn-Sb/Ti 전극은 전극재료의 몰 비와 용매는 Chen 등(2001, 2002)의 방법을 사용하고, 건조 및 소성은 Li 등(2005)의 방법을 기준으로 제조하였다. RuCl₃ hydrate 2 g을 기준으로 SnCl₄ · 5H₂O와 Sb₂O₃를 mol비로 10:80:10으로 비율을 맞춘 후 전 후 농염산 (35%) 용액과 2-propanol을 1:1로 혼합한 용액 100 mL에 넣고 혼합하였다. 붓으로

코팅액을 Ti 메쉬에 도포한 후 80°C로 유지되는 건조기에서 30분 동안 건조시키고, 450°C 유지되는 전기로에서 5분 동안 소성시킨 뒤 상온으로 냉각시켰다. 이 과정을 20회 반복하고 최종적으로 450°C로 유지되는 전기로에서 1시간 동안 소성시켜 전극을 제조하였다.

Ru-Sn-Ti/Ti 전극재료의 물 비와 용매는 김 등(2000)의 방법을 사용하고, 건조 및 소성은 Li 등(2005)의 방법을 기준으로 제조하였다. RuCl₃ hydrate 2 g을 기준으로 SnCl₄ · 5H₂O와 Sb₂O₃를 몰비로 1:1:1으로 무게를 잰 후 10% 농염산 용액과 2-propanol이 1:1로 혼합된 용액 100 mL에 넣고 혼합하였다. 코팅액을 Ti 메쉬에 도포한 후 80°C로 유지되는 건조기에서 30분 동안 건조시킨 후 Ru-Sn-Sb/Ti 전극과 같은 방법으로 제조하였다.

2.3. 반응기와 실험방법

실험에 사용한 반응기는 반응조인 전극 반응기와 반응 용액의 냉각조인 순환 반응기로 구성된 순환식 회분반응기로 아크릴로 제작하였으며, 2 L의 반응 부피를 가졌다(Fig. 1). 1쌍의 전극을 전극 반응기에 장착하고 반응시켰으며 반응한 폐수는 전극 반응기 양쪽에서 순환 반응기로 자유낙하로 공급하였다. 순환 반응기에서 펌프를 이용하여 전극 반응기 하부로 폐수를 공급하여 순환되도록 하였으며, 순환 반응기내에서의 교반을 위하여 에어펌프를 사용하여 1 L/min의 공기를 주입하였다. 순환 반응기의 온도를 20±2°C로 유지하기 위하여 플라스틱 외피를 사용한 아이스 물을 투입하여 온도를 조절하였다. 아이스 물이 녹아 온도가 1°C 상승하는 경우 아이스 물을 계속 교체하여 온도를 유지하였다. 직류 전원공급기(Hyunsung E&E, 50V 20A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다. 실험에 사용한 전극은 양극과 음극 모두 같은 재질을 사용하였다.

2.4. 분석 및 측정

RhB의 농도는 UV-VIS spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수파장인 554 nm를 측

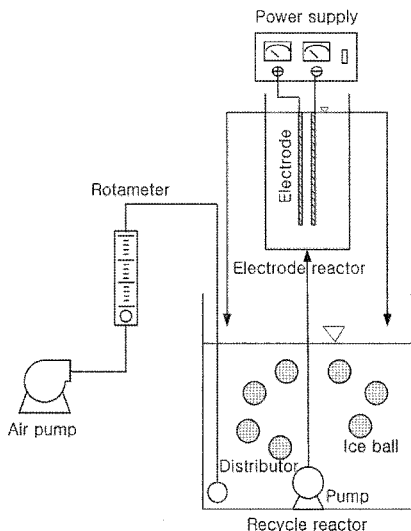


Fig. 1. Schematic diagram of reactor system.

정하여 검량선을 사용하여 농도로 나타내었다.

전기전도도는 전도도미터(Eutech, cybercan PC 300)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전극 재질의 영향

전극 간격을 2 mm로 고정하고 전해질인 NaCl 0.5 g/L를 투입한 뒤 순환 반응기로 공기를 1 L/min으로 공급하면서 전류를 10 A (전류밀도: 0.244 A/cm²)로 유지하면서 7 종류 전극의 시간에 따른 RhB 농도감소를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 전극에서 RhB가 빠른 속도로 감소하는 경향을 나타내었다. 반응 2분 후 RhB 농도를 고찰한 결과 RhB 농도는 Ru-Sn-Ti/Ti ≃ Ru-Sn-Sb/Ti > Ir-Sn-Sb/Ti > Sn-Sb/Ti > Ru/Ti > Ir/Ti > Pt/Ti 전극의 순서로 나타나 3성분계 > 2성분계 > 1성분계 전극의 순서로 나타났다. Ru를 사용한 전극이 Ir을 사용한 전극보다 1성분계와 3성분계 모두 성능이 우수한 것으로 조사되었다.

Sn-Sb/Ti 전극은 초기 반응은 1성분계 전극보다 빠른 것으로 나타났으나 30분의 반응시간후 최종 농도가 다른 전극보다 높은 것으로 조사되었다. 실험한 7종류의 전극 중 Ru-Sn-Ti/Ti 전극의 초기 반응이 가장 빠르기 때문에 향후 실험은 Ru-Sn-Ti/Ti 전극 사용하여 실험하였다.

유 등(2003b)은 반응성 염료의 5종의 불용성 전극별 전기분해 연구에서 반응속도는 Ir/Ti > Ru/Ti > Pt/Ti > Sn-Pb-Ru/Ti > Sn/Ti 전극의 순서로 나타났고, 유리 염소 발생은 Ir/Ti > Ru/Ti > Pt/Ti > Sn/Ti > Sn-Pb-Ru/Ti 전극 순이라고 보고하였다. 반면 김 등(2005)은 암모니아의 분해능은 Ru/Ti ≃ Ir/Ti > Pt/Ti이며, Ru/Ti 전극에서 OH 라디칼이 가장 많이 생성된다고 보고하였다.

Kötz 등(1991)은 Sn 도핑이 밴드 갭(band gap)을 증가시키고 이로 인해 전극의 화학적, 전기화학적 안정성이 높아지고, 전기 전도도가 향상되며, 높은 산소 발생 과전위(oxygen evolution overpotential) 때문에 수중에서 유기물의 양극 산화에 좋은 전극이라고 보고하였다.

Correa-Lozano 등(1996)은 Ir-Sn-Sb/Ti 전극에서 Sn(SnO₂)는 분산제(dispersing agent)로 작용하고, Sb(Sb₂O₃)는 물들

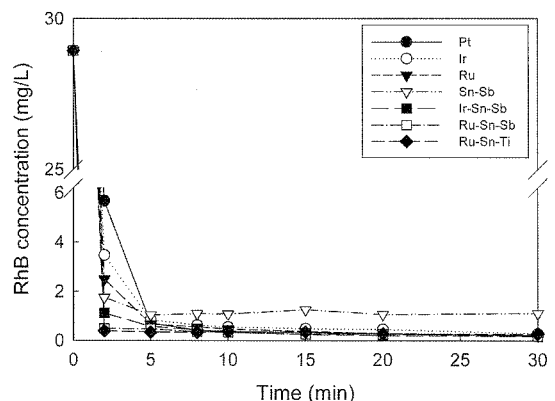


Fig. 2. Effect of electrode materials on the RhB concentration.

이개(dopant)로, Ir는 촉매로 작용하며, Sn-Sb($\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$)는 Ir 전극의 수명을 증가시킨다고 보고하였다.

김 등(2001a)은 Ru-Sn-Ti/Ti 전극에서 전극 활성을 주는 물질은 Ru이며, Ti가 같이 존재할 때 전극활성이 없는 Ti가 Ru-Ti 산화물 층에서 Ru만의 전극 층에서보다 미세구조(micro-structure)를 만들어 같은 양의 Ru에 대하여 보다 많은 전극 활성점(active site)을 만들고 적절한 Sn/Ti 비율에서 가장 큰 전극 표면적을 가질 수 있는 구조로 된다고 보고하였다.

본 연구와 타 연구자들의 연구결과를 비교하면 사용전극이 다르고 비교 대상 전극이 달라 정확한 비교는 어렵지만 Pt, Ir 및 Ru 등 기존 1성분계 전극보다는 2, 3성분계 전극의 성능이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 또한 Ir이나 Ru 등의 전극물질에 Sn, Sb, 또는 Ti를 함께 사용하여 전극을 제조하면 고가의 귀금속 사용량을 줄일 수 있어 전극제조 비용을 줄일 수 있고 전극의 성능도 높일 수 있는 것으로 나타났다. 특히, 일반적으로 폐수처리분야에서 가장 많이 사용되고 있는 Pt/Ti 전극은 타 전극들보다는 성능이 떨어지는 것으로 나타나 수처리에 이용하기 위해서는 다른 전극으로 대체하는 것이 필요하다고 사료되었다(김 등, 2001b).

현재 전극에 따른 성능 차이를 고찰하기 위하여 각 전극에서 발생하는 산화제인 유리염소, ClO_2 , 과산화수소, 오존 및 OH라디칼 농도를 측정하는 연구를 진행하고 있으며, 전극 성분에 따른 산화제 농도와 유기물 제거 성능 실험 및 전극 수명실험도 진행할 예정이다.

3.2. 전극 간격과 면적의 영향

전극 간격은 전극을 이용한 반응기에서 운전에 주요한 요소이다. 7 종류의 전극 중 RhB 분해율이 가장 높았던 Ru-Sn-Ti/Ti 전극을 사용하여 전해질로 NaCl 0.5 g/L를 투입한 뒤 순환 반응기로 공기를 1 L/min으로 공급하면서 전극 간격을 2, 4, 6, 및 8 mm로 변화시키면서 RhB 농도변화를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보듯이 전극 간격이 좁을수록 RhB 농도감소 속도가 빠른 것으로 나타났다. 그러나 전극 간격이 2 mm에서는 설정 전류인 10 A (전류밀도: 0.244 A/cm^2)를 유지할 수 있었으나, 4 mm에서는 8.9 A (전류밀도: 0.216 A/cm^2), 6 mm는 5.1 A (전류밀도: 0.124 A/cm^2), 8 mm는 4.8 A (전류밀도: 0.117 A/cm^2)로 전류가 줄어드는 것으로 나타났고, 평균 전압은 각각 19.6 V, 26.5 V, 47.6 V 및 50.8 V로 나타나 전력은 196 W, 236 W, 243 W 및 244 W로 조사되었다. 전극 간격이 멀어질수록 소요되는 전력량이 높아지는 것으로 나타나 전극 간격이 좁을수록 RhB 농도감소와 전력 면에서 유리한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 Ir/Ti 전극을 이용한 유기물 제거에서 전극 간격 증가에 따라 COD 제거율이 낮아졌다고 보고한 길 등(2000)의 결과와 유사한 결과를 얻었으며, 전극 간격이 커질수록 전극 사이의 전기 저항이 높아져 전기전도도가 낮아지고 높은 전압이 요구되어 전력손실이 증가되는 것으로 사료되었다(김 등, 1999).

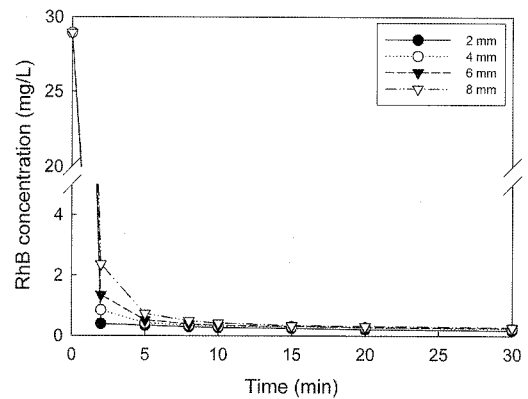


Fig. 3. Effect of electrode distance on the RhB concentration.

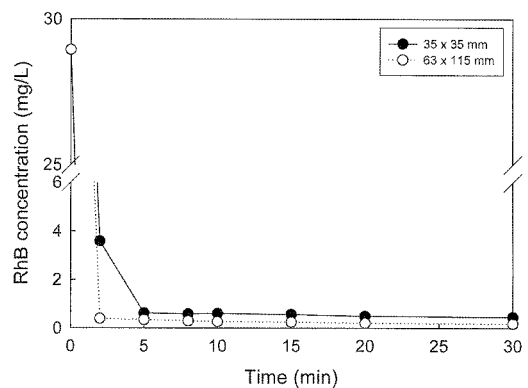


Fig. 4. Effect of electrode area on the RhB concentration.

전극 면적은 제작비와 관련된 중요한 설계요소이고, 전류밀도와도 관련 있기 때문에 운전인자와도 관련이 있다. Fig. 4에 전극 크기가 $63 \times 115 \text{ mm}$ (면적: 41.05 cm^2)와 $35 \times 35 \text{ mm}$ (면적: 7.69 cm^2)인 Ru-Sn-Ti/Ti 전극을 사용하여, 전극 간격을 2 mm, NaCl 농도를 0.5 g/L, 공기 공급량을 1 L/min, 전류를 10 A로 유지하면서 RhB 농도변화를 나타내었다. 그림에서 보듯이 면적이 큰 전극이 초기 반응이 빠르게 나타났다. 넓은 전극의 전류밀도는 0.244 A/cm^2 이었다. 반면, 좁은 전극의 경우 5.1 A 이상의 전류를 적용시킬 수 없었으며, 이때의 전류밀도는 0.663 A/cm^2 로 나타났다. 두 전극의 전력량은 각각 196 W와 255 W로 조사되었다. 즉, 전극 면적을 적게 하는 경우 반응면적이 적지만 전류밀도가 높기 때문에 성능의 차이는 크지 않으나 요구 전력량이 높기 때문에 적절한 크기의 전극이 필요하며, 최적 전극 크기는 추후 연구할 필요가 있다고 검토되었다.

3.3. 전해질과 전류밀도의 영향

전기분해에서 사용되는 전해질은 전기전도도를 높여 전력량을 줄여주는 역할을 한다. 전해질 중 NaCl은 수중에서 산화력이 높은 차아염소산이나 차아염소산 이온을 형성하여 산화반응이 증진되고 미생물 살균에도 사용하는 등 가장 많이 사용하고 있는 전해질이지만 유기물과 염소가 결합하여 염소화합물이 발생될 수 있는 우려가 있어 Na_2SO_4 를 사용하여 염소화합물 발생을 억제하기도 한다(Connellis et al., 1995; 류 등, 2003). 전해질로 NaCl과 Na_2SO_4

0.5 g/L를 사용하고 다른 조건은 앞의 실험과 같게 하여 RhB 농도변화를 고찰하여 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 Na₂SO₄를 사용한 경우 초기반응속도가 NaCl에 비해 느린 것으로 나타났다. 소요되는 전력도 NaCl의 경우 196 W였으나 Na₂SO₄는 220 W로 나타나 전력 효율 면에서도 NaCl이 우수한 것으로 검토되었다. NaCl과 Na₂SO₄ 0.5 g/L를 수돗물에 투입하고 전기전도도를 측정 한 결과 전기전도도는 각각 1319 μ S와 1073 μ S로 나타나 NaCl 첨가시의 전기전도도가 높아 전기전도도가 RhB 분해성능에 영향을 미치지만 초기의 RhB 분해성능 차이가 전도도 차이보다 더 큰 것으로 보아 다른 인자가 더 큰 영향을 준다고 검토되었다. 이와 같은 결과는 Pt/Ti 전극과 Ru/Ti 전극을 사용하여 염소계 전해질(KCl, NaCl, 및 HCl)과 비염소계 전해질인 Na₂SO₄를 첨가한 뒤 염색폐수를 처리한 결과 염소계 전해질이 Cl⁻, OCl⁻ 및 HOCl 등이 발생하기 때문에 색도 제거율이 높다고 보고한 김 등(2001b)의 결과와 비슷한 결과를 얻었다.

전해질 농도는 약품비와 전기분해 성능 및 전력과 상관관계가 있으므로 최적 전해질 농도를 선정하는 것이 중요하다. NaCl 농도를 0.125~1.5 g/L로 변화시키고 다른 조건은 고정된 상태에서 전해질 농도에 따른 RhB 농도변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 0.125 g/L의 전해질 농도만 초기반응속도가 느리고 0.25 g/L 이상의 농도에서는 초기 반응속도가 유사하게 나타났고 반응종결시 농도도 유사한 것으로 조사되었다. 이와 같은 결과는 stainless steel

전극을 이용한 1,2-dichloroethane (DCA) 제거에서 최적 NaCl 농도 이상에서는 제거율이 일정하였다는 Bejankiwar 등(2005)의 연구와 유사하였다.

Fig. 7에 NaCl 첨가량에 따른 전력량의 변화를 나타내었다. 0.5 g/L까지 전력량이 빠르게 감소하지만 0.5 g/L이상의 NaCl 농도에서는 전력량의 변화가 적은 것으로 조사되었다. RhB 농도감소만 고려하면 최적 NaCl 첨가량은 0.25 g/L이지만 전력량을 같이 고려할 경우 최적 NaCl 첨가량은 0.5 g/L인 것으로 검토되었다.

전류밀도의 영향을 조사하기 위하여 NaCl 첨가량을 0.5 g/L로, 그 외의 조건은 앞의 실험과 동일한 조건으로 고정하고 전류를 2.5 A, 5.0 A, 7.5 A, 10.0 A 및 12.5 A로 변화시켜 이때의 전류밀도가 0.061 A/cm², 0.122 A/cm², 0.183 A/cm², 0.244 A/cm² 및 0.305 A/cm²일 때 RhB 농도변화를 Fig. 8에 나타내었다. 전류밀도가 증가할수록 초기 반응속도는 증가하였으나 0.183 A/cm² 이상에서는 거의 유사하게 나타나 최적 전류밀도는 0.183 A/cm²로 조사되었다. 이는 전류량이 증가하면 RhB 농도감소 속도가 증가하지만 전류효율 측면에서 가해지는 전류에 비해 효율적으로 사용되지 못하는 것으로 사료되었다(Comminellis et al., 1995).

3.4. 초기 pH의 영향

RhB 용액의 초기 pH를 3~9로 변화시켰을 때 반응시간 경과에 따른 용액이 pH 변화와 RhB 농도변화를 각각 Fig.

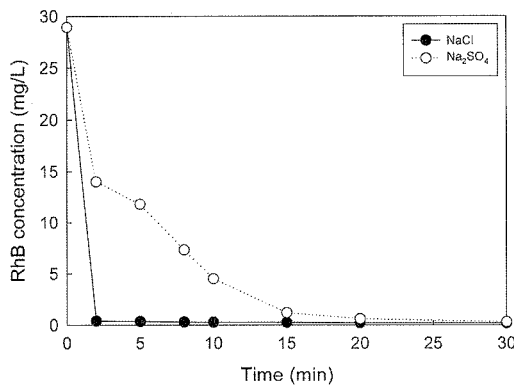


Fig. 5. Effect of electrolyte type on the RhB concentration.

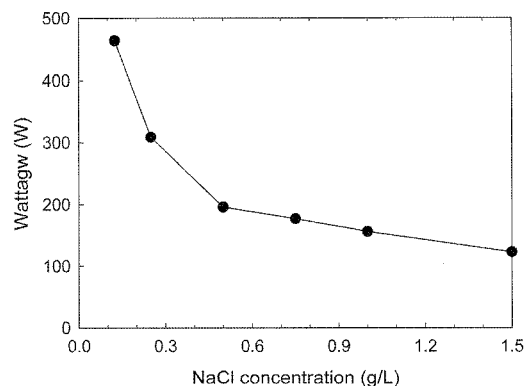


Fig. 7. Effect of electrolyte concentration on the consumed wattage.

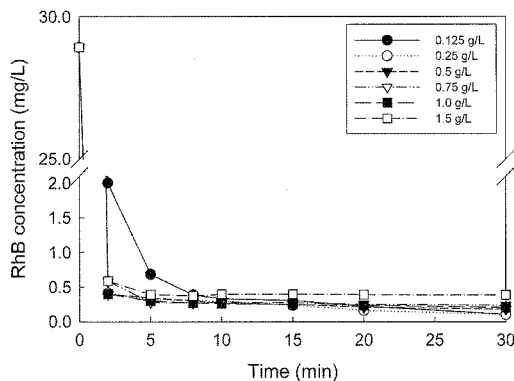


Fig. 6. Effect of electrolyte concentration on the RhB concentration.

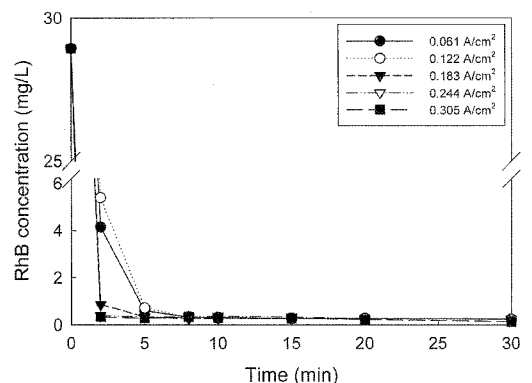


Fig. 8. Effect of current density on the RhB concentration.

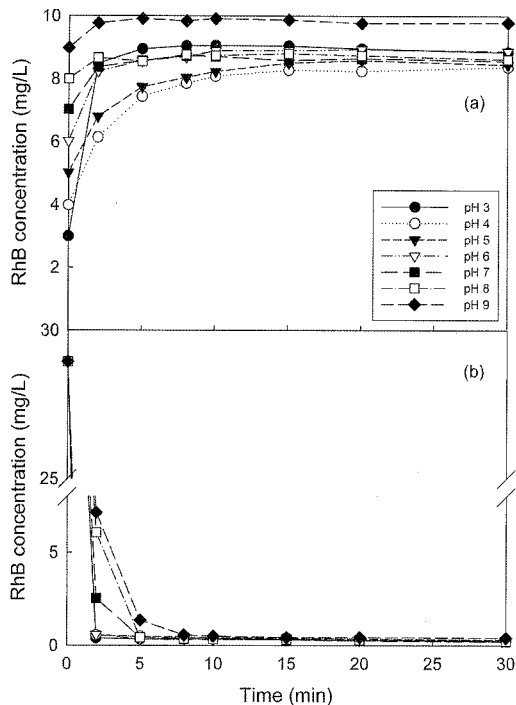


Fig. 9. Effect of initial pH on the RhB concentration and pH variation.

9(a)와 (b)에 나타내었다. Fig. 9(a)에서 보듯이 초기 pH 9를 제외하고 실험한 모든 pH 범위에서 용액의 pH가 8.4~8.8로 수렴하는 결과를 나타내었다. 일반적으로 전기분해시 양극에서 산소가 발생하고 음극에서는 다음 식과 같이 두 가지 메커니즘에 의해 pH가 증가한다(Mameri et al., 1998).



김 등(1993)은 폐수의 전기분해 처리시 전해 직후는 음극에서 생성되는 OH⁻에 의해 pH가 빠르게 상승하지만 분해성 전극의 경우는 hydroxo complex 이온의 생성과 생성된 hydroxo complex 콜로이드 입자간 결합이 진행되어 완만한 상승을 하여 일정 수치에 수렴한다고 보고하였다. 반면 Pt/Ir과 같은 불용성 전극을 사용한 경우 Vlyssides 등(1999)은 H⁺ 생성이 OH⁻보다 적기 때문에 pH가 염기성 영역으로 이동하고 다음 식과 같이 CO₂가 물과 반응하여 완충액을 만들기 때문에 pH가 염기성 영역에서 일정하게 유지된다고 보고한 결과와 같은 결과를 나타내었다.



Fig. 9(b)에서 보듯이 RhB 농액의 초기 pH가 낮을수록 초기 반응속도가 증가하였으며, pH 6이하에서는 차이를 거의 보이지 않았고, 7이상의 pH에서도 초기 반응속도만 느린 것으로 나타났다. 유 등(2003a)은 Ir/Ti 전극을 사용한 반응성 염료 처리에서 중성과 약 알칼리성일 때 COD 제거율이 높지만 산성과 알칼리성인 경우는 COD 제거율이 낮

았다고 보고한 결과와는 다른 결과를 얻었으나 철 전극 이용시 pH가 5~10인 범위에서 COD 처리율 차이가 크지 않다고 보고한 Lin 등(1994)의 보고와 Pt/Ti 전극을 이용하고 pH가 9이하의 경우 염색폐수의 초기 반응속도는 pH가 감소할수록 증가하지만 6분 이상의 반응시간에서 색도처리가 비슷하였다고 보고한 Vlyssides 등(1999)의 보고와 같은 결과를 얻었다. 타 연구와 본 연구결과를 비교하였을 때 불용성 전극을 이용한 폐수 처리시 전처리로 pH 조절이 필요 없지만 처리 후에는 처리수의 pH가 염기성 영역으로 수렴함에 따라 처리수 수질기준에 따라 pH 조절이 필요한 것으로 사료되었다.

4. 결론

난분해성 유기물 처리에 적절한 불용성 전극을 선정하고 성능을 평가하기 위하여 1~3성분계 전극을 이용하여 양이온 염료인 Rhodamine B (RhB)의 전기분해 처리에서 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 반응 2분 후 RhB 농도를 고찰한 결과 RhB 농도감소는 Ru-Sn-Ti/Ti ≃ Ru-Sn-Sb/Ti > Ir-Sn-Sb/Ti > Sn-Sb/Ti > Ru/Ti > Ir/Ti > Pt/Ti의 순서로 나타나 3성분계 > 2성분계 > 1성분계 전극의 순서로 나타났다. Ru를 사용한 전극이 Ir을 사용한 전극보다 1성분계와 3성분계 모두 성능이 우수한 것으로 나타났다. 기존 전극으로 가장 많이 사용되고 있는 Pt 전극의 성능은 가장 떨어지는 것으로 나타났다.
- 2) RhB 초기 농도감소 속도는 전극 간격이 좁은 것이 유리한 것으로 나타났으나 최종농도는 비슷하였다. 전극 간격이 좁을수록 전력 면에서 유리한 것으로 나타났다. 면적이 큰 전극이 초기 반응이 빠르고 나타났다. 면적이 좁은 경우 반응면적이 적지만 전류밀도가 높기 때문에 성능의 차이는 크지 않으나 면적이 적은 전극의 경우 요구 전력량이 높기 때문에 적절한 크기의 전극이 필요한 것으로 사료되었다.
- 3) NaCl이 Na₂SO₄보다 초기반응속도와 반응종결시간이 빠른 것으로 나타났고, 소요되는 전력도 NaCl의 경우 196 W였으나 Na₂SO₄는 220 W로 나타나 전력 효율 면에서도 NaCl이 우수한 전해질로 나타났다. RhB 농도감소만 고려하면 최적 NaCl 첨가량은 0.25 g/L이지만 전력량을 같이 고려할 경우 최적 NaCl 첨가량은 0.5 g/L인 것으로 사료되었다. 최적 전류밀도는 0.183 A/cm²인 것으로 사료되었다.
- 4) 초기 pH 9를 제외하고 실험한 모든 pH 범위에서 반응 시간 30분 후 pH가 8.4~8.8로 수렴하는 결과를 나타내었다. pH는 초기 반응속도와 관계되고 반응종결시 큰 변화를 보이지 않는다고 사료되었다. 불용성 전극을 이용한 폐수 처리시 전처리로 pH 조절이 필요 없지만 처리 후에는 처리수의 pH가 염기성 영역으로 수렴함에 따라 처리수 수질기준에 따라 pH 조절이 필요한 것으로 사료되었다.

참고문헌

길대수, 이병현, 이재근, 전기분해에 의한 고농도 유기물질 제거 특성, *대한환경공학회지*, **22**(2), pp. 251-264 (2000).

김광욱, 김영준, 김인태, 박근일, 이일희, 촉매성 산화물 전극에 의한 암모니아의 전기 화학적 분해 특성, *화학공학*, **43**(1), pp. 9-15 (2005).

김광욱, 이일희, 김정식, 신기하, 김광호, 3성분 혼합 Ru-Sn-Ti/Ti 산화물 전극 활성 및 전극 수명 특성(II), *화학공학*, **39**(2), pp. 138-143 (2001a).

김광욱, 이일희, 김정식, 신기하, 정봉익, 고온 소결된 촉매 산화물 전극의 재료 특성 및 유기물 분해능 연구, *공업화학*, **13**(3), pp. 285-290 (2002a).

김광욱, 이일희, 김정식, 신기하, 정봉익, 김광호, 이리듬 산화물 전극의 유기물 성능 분해 개선, *화학공학*, **40**(2), pp. 146-151 (2002b).

김광욱, 이일희, 김정식, 최정길, 신기하, 이상훈, 김광호, 3성분 혼합 Ru-Sn-Ti/Ti 산화물 전극 활성 및 전극 수명 특성(I), *화학공학*, **38**(6), pp. 774-782 (2000).

김성국, 박상원, 홍대일, 전기분해에 의한 염색폐수 처리공정에 관한 연구, *한국환경과학회지*, **8**(4), pp. 539-545 (1999).

김운수, 차시환, 김용욱, Polyvinyl Alcohol 함유 폐수의 전해 처리에 관한 연구, *수질보전*, **9**(1), pp. 31-40 (1993).

김택현, 박철환, 배우근, 신용배, 김상용, RuO₂/Ti 전극에 의한 염색폐수의 전기화학적 산화처리, *한국섬유공학회지*, **38**(7), pp. 366-372 (2001b).

김홍석, 서인석, 최일환, 김연권, 김지연, 이진영, 용존공기를 이용한 소독능 향상 전기분해 소독공정개발, *한국물환경학회.대한상하수도학회 공동추계학술발표회 논문집*, pp. 625-628 (2004).

류완석, 석진국, 임경호, 주대성, 전기응집부상 원리를 이용한 도시하수 처리시스템에 관한 연구, *대한환경공학회 추계학술발표회 논문집*, pp. 886-890 (2003).

박영식, 문정현, 험기성 슬러지 공정과 호기성 고정생물막 공정을 이용한 염색폐수 처리, *한국환경위생학회지*, **28**(3), pp. 55-63 (2002).

유재정, 민경석, 박정민, 황동진, Ti/IrO₂ 전극에 의한 염색폐수 전기분해 처리공정, *한국물환경학회지*, **19**(1), pp. 1-8 (2003a).

유재정, 민경석, 박정민, 염색폐수중 난분해성물질 전기분해 처리특성, *대한환경공학회지*, **25**(10), pp. 1277-1282, (2003b).

이병학, 박금숙, 철 전극 전기 분해 법에 의한 폐수 중의 인 제거 특성연구, *단국대학교 신소재기술연연구소 신소재 연구논문집*, pp. 129-139 (2004).

이상호, 문해진, 김유미, 펜톤 산화 방법에 따른 염색폐수 처리 효율 향상에 관한 연구, *대한환경공학회지*, **25**(1), pp. 87-93 (2003).

(주) 테크로스 홈페이지, http://www.techcross.net/business_02_1.html (accessed Jan. 2000).

허목, 김병현, 김광진, 전기분해법에서의 전극변화에 따른 위생매립장 침출수의 처리 특성, *폐기물자원화*, **10**(1), pp. 68-74 (2002).

현성 E&E 홈페이지, <http://www.hsene.com> (accessed Jan. 2004).

Bejankiwar, R., Lalman, J. A., Seth, R. and Biswas, N., Electrochemical Degradation of 1,2-Dichloroethane(DCA) in a Synthetic Groundwater Medium using Stainless-steel Electrodes, *Wat. Res.*, **39**, pp. 4715-4724 (2005).

Chen, G., Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment, *Separation and Purification Technology*, **38**, pp. 11-41 (2004).

Chen, X., Chen, G. and Yue, P. L., Stable Ti/IrO_x-Sb₂O₅-SnO₂ Anode for O₂ Evolution with Low Ir Content, *J. Phys. Chem. B.*, **105**, pp. 4623-4628 (2001).

Chen, G., Chen, X. and Yue, P. L., Electrochemical Behavior of Novel Ti/IrO₂-Sb₂O₅-SnO₂ Anodes, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, pp. 4364-4369 (2002).

Cho, J., Choi, H., Kim, I. S. and Amy, G., Chemical Aspects and by Products of Electrolyser, *Wat. Sci. Technol.*, **1**(4), p. 159 (2001).

Comminellis, C. and Nerini, A., Anodic Oxidation of Phenol in the Presence of NaCl for Wastewater Treatment, *J. of Applied Electrochemistry*, **25**, pp. 23-28 (1995).

Correa-Lozano, B., Comminellis, C. and Battisti, A. D., Electrochemical Properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ Electrodes Prepared by the Spray Pyrolysis Technique, *J. of Applied Electrochemistry*, **26**, pp. 683-688 (1996).

Feng, Y. J. and Li, X. Y., Electro-catalytic Oxidation of Phenol on Several Metal-oxide Electrodes in Aqueous Solution, *Wat. Res.*, **37**, pp. 2399-2407 (2003).

Gao, P., Chen, X., Shen, F. and Chen, G., Removal of Chromium(VI) from Wastewater by Combined Electrocoagulation-electroflotation without a Filter, *Separation and Purification Technology*, **43**, pp. 117-123 (2005).

Kötz, R., Stucki, S. and Carcer, B., Electrochemical Waste Water Treatment using High Overvoltage Anodes. Part I: Physical and Electrochemical Properties of SnO₂ Anodes, *J. of Applied Electrochemistry*, **21**, pp. 14-20 (1991).

Lazarova, V., Janex, M. L., Savoye, P., Blatchley III E. R. and Pommepuy, M., Advanced Wastewater Disinfection Technologies: State of the Art and Perspectives, *Wat. Sci. Technol.*, **40**(4/5), pp. 203-213 (1999).

Li, X. Y., Cui, Y. H., Feng, Y. J., Xie, Z. M. and Gu, J. D., Reaction Pathways and Mechanisms of the Electrochemical Degradation of Phenol on Different Electrodes, *Wat. Res.*, **39**, pp. 1972-1981 (2005).

Lin, S. H. and Peng, C. F., Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method., *Wat. Res.*, **28**(2), pp. 277-282 (1994).

Mameri, N., Yeddou, A. R., Lounici, H., belhocine, D., Grib., H. and Bariou, B., Defluoridation of Septentrional Sahara Water of North Africa by Electrocoagulation Process using Bipolar Aluminium Electrodes, *Wat. Res.*, **32**(5), pp. 1604-1612 (1998).

Ministry of Health Singapore, <http://www.gov.sg/moh/mohiss/poison/rhodom.html> (accessed Jan. 2002).

Polaco, A. M., Palmas, S., Renoldi, F. and Mascia, M., On the Performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ Anodes in Electrochemical Degradation of 2-chlorophenol for Wastewater Treatment, *J. of Applied Electrochemistry*, **29**, pp. 147-151 (1999).

Vlyssides, A. G., Loizidou, M., Karlis, P. K., Zorpas, A. A. and Papaioannou, D., Electrochemical Oxidation of a Textile Dye Wastewater using a Pt/Ti Electrode, *J. of Hazardous materials*, **B70**, pp. 41-52 (1999).

Zhao, J., Wu, T., Wu, K., Oikawa, K., Hidaka, H. and

Serpone, N., Photoassisted Degradation of Dye Pollutants.
3. Degradation of the Cationic Dye Rhodamine B in
Aqueous Aionic Surfactant TiO₂ Dispersions of Dye under

Visible Light Irradiation: Evidence for the Need of
Substrate Adsorption on TiO₂ Particles, *Environ. Sci. Tech.*,
32, pp. 2394-2400 (1998).