

Ru-흑연 전극을 이용한 Rhodamine B의 색 제거

박 영 식

대구대학교 보건환경전공

(2008년 1월 24일 접수; 2008년 2월 25일 채택)

Decolorization of a Rhodamine B Using Ru-graphite Electrode

Young-Seek Park

Department of Health & Environment, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea

(Manuscript received 24 January, 2008; accepted 25 February, 2008)

Abstract

For the RhB removal from the wastewater, electrochemical method was adapted to this study. Three dimensionally stable anode (Pt, Ir and Ru) and graphite and Ru cathode were used. In order to identify decolorization, the effects of electrode, current density, electrolyte and air flow rate were investigated. The effects of electrode material, current, electrolyte concentration and air flow rate were investigated on the decolorization of RhB. Electro-Fenton's reaction was evaluated by added Fe^{2+} and H_2O_2 generated by the graphite cathode. Performance for RhB decolorization of the four electrode systems lay in: Ru-graphite > Ru-Ru > Ir-graphite > Pt-graphite. A complete color removal was obtained for RhB (30 mg/L) at the end of 30 min of electrolysis under optimum operations of 2 g/L NaCl concentration and 2 A current. Fe^{2+} addition increased initial reaction and decreased final RhB concentration. However the effect was not high.

Key Words : Electrolysis, Graphite, H_2O_2 generation, Electro-Fenton, Current

1. 서 론

염료는 매우 낮은 농도(일부 염료에 대해 < 1 mg/L)에서도 가시성이 높기 때문에 폐수에서 인식된 첫 번째 산업 오염물질이다. 대부분의 염료는 화학 합성물질이고 복잡한 방향성 분자 구조를 가지고 있기 때문에 처리하기 어려운 화합물질이다. 비누, 물, 빛이나 산화제에 의해 퇴색이 잘 안되는 분자 구조를 가진 염료는 산업적으로 이용하기 좋은 염료이지만 이런 특성 때문에 구조가 안정되고 생

물학적 분해가 잘 되지 않는 특성이 있다^{1,2)}.

물리, 화학적 및 생물학적 공정을 포함하는 여러 가지 폐수처리기술이 색도 제거에 적용되어 왔다. 모든 공정들은 각각의 장점과 단점을 모두 가지고 있고 완전한 처리를 위해서는 다른 공정과의 조합이 필요하다. 특히 염색폐수의 생물학적 처리는 생물학적으로 불활성인 고분자 염료나 안료의 존재 때문에 처리율이 낮다³⁾.

종래의 염색폐수 처리법은 무기 및 고분자 응집제에 의한 화학 응집과 생물학적 처리 후의 활성탄 흡착법이 잘 알려져 있다. 종래의 응집 공정은 다량의 유해 슬러지를 생성시켜 슬러지 처리 문제가 발생된다. 염색폐수 배출에 대한 법적 규제치를 만족시키기 위하여 많은 연구자들이 염색폐수의 완전

Corresponding Author : Young-Seek Park, Department of Health & Environment, Daegu University, Gyeongbuk 712-830, Korea
Phone: +82-53-650-8043
E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr

또는 성공적인 제거를 위하여 기존의 공정과는 다르게 공정을 결합하려고 시도해 왔었다. 전기화학적 처리와 화학적 응집의 결합, 화학적 응집, 전기화학적 산화와 활성슬러지 공정의 결합, 전기화학적 방법, 화학적 응집과 이온 교환 공정의 결합 등이 법적 배출과 재사용 기준을 만족시키기 위하여 염색폐수 유출수 처리에 대해 연구되었다^{4~6)}. 그러나 조합 공정은 성공적으로 운전되었으나 초기의 전기화학적 연구는 용해성 철 전극의 사용으로 인한 철 슬러지의 생성 문제를 가져왔다. 그러므로 많은 연구자들은 오존, 광촉매 산화, 불용성 전극을 이용한 전기화학적 산화 등과 같은 다른 산화법을 연구하였다. 광촉매 산화는 다양한 염료나 염색폐수 처리에 적용되었는데, 낮은 pH에서 광촉매의 활성이 저해를 받기 때문에 실제 염색폐수 처리에 대해 실현가능성이 적은 것으로 보고 되고 있다. TiO₂의 등전점은 6.3부근인데, TiO₂는 용액 pH가 6.3이하 일 때 양으로 하전 된다. 따라서 염화물 이온이 이온력(ionic force) 때문에 낮은 pH에서 양으로 하전된 TiO₂에 흡착하는 경향이 있다. 염색폐수에 다량의 염화물이 유출수에 함유되어 있는데, TiO₂의 표면 정공이 염화물 이온에 의해 막히게 되어 OH 라디칼의 생성이 감소하게 된다⁷⁾.

전기화학적 처리는 물과 폐수로부터 유기물과 무기 불순물을 제거하기 위한 새로운 공정이다. 전기화학적 공정은 상온에서 운전되고 보통 부수적인 시약의 첨가가 필요하지 않은 공정으로 전기화학적 공정에서 오염물질은 직접 산화나 간접 산화 공정에 의해 파괴된다⁸⁾. 직접 양극 산화 공정에서 오염물질은 양극 표면에 흡착되고 양극의 전자전달 반응에 의해 파괴된다. 간접 산화 공정에서는 hypochlorite/chlorine, 오존과 과산화수소와 같은 강한 산화제가 전기화학적으로 발생한다. 오염물질은 생성된 산화제에 의해 벌크 용액에서 파괴된다⁹⁾. 염색폐수의 색도 제거에는 Pt, 흑연과 PbO₂와 같은 다른 전극들이 사용되었고, 금속 산화물로 코팅된(티타늄 또는 Ru) 티타늄 양극이 매우 효율적인 것으로 보고 되었다^{10,11)}.

전기화학적 공정에서 음극에서 산소의 환원으로 과산화수소가 발생하는데, 흑연 전극의 과산화수소 발생량이 높은 것으로 알려져 있다¹²⁾. 전기-펜톤

(electro-Fenton) 공정은 전기분해 공정에서 생성된 과산화수소를 이용하여 펜톤 시약으로 사용하는 방법과 철 전극 또는 금속 전극을 이용한 전기분해 과정에 과산화수소를 주입하여 펜톤 산화반응 효율을 증가시키는 방법이 있다¹³⁾.

본 연구는 Ru 전극(+극)과 흑연(-극)을 사용하여 양이온성 염료인 Rhodamine B(RhB)의 색 제거에 대해 고찰하고, 전기분해 반응에서 생성된 과산화수소에 철 이온(Fe²⁺)을 첨가하여 전기-펜톤 공정의 가능성을 같이 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 반응기와 실험방법

실험에 사용한 전극은 양극으로 Pt, Ir 및 Ru를 코팅한 0.5 mm 두께의 Ti 전극(메쉬형)과 음극으로 Ru 전극과 2 mm두께의 평판형 흑연 전극을 사용하였다. 두 전극의 크기는 63 × 110 mm 이었다. 실험에 사용한 반응기는 반응조인 전극 반응기와 반응 용액의 냉각조인 순환 반응기로 구성된 순환식 회분 반응기로 아크릴로 제작하였으며, 3 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 반

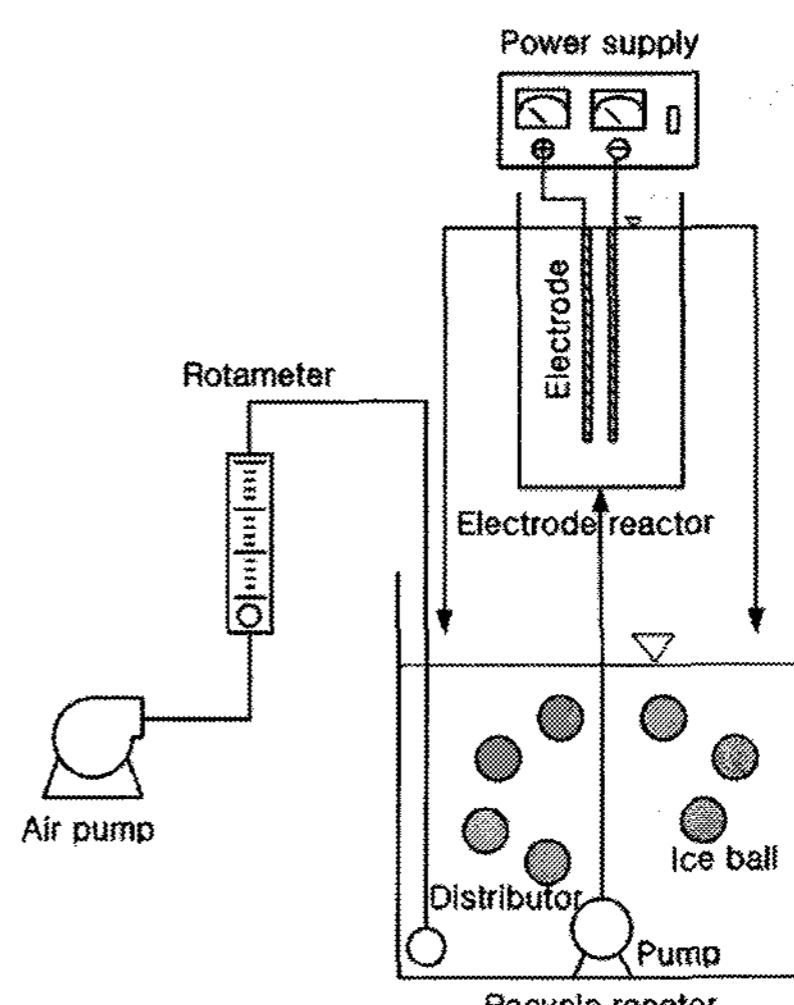


Fig. 1. Schematic diagram of reactor system.

응기내에서의 교반을 위하여 에어펌프를 사용하여 공기를 주입하였다. 순환 반응기의 온도를 $20\pm2^{\circ}\text{C}$ 로 유지하기 위하여 플라스틱 외피를 사용한 아이스 볼을 투입하여 온도를 조절하였다. 직류 전원공급기 (Hyunsung E&E, 50V 20A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다.

2.2. 분석 및 측정

과산화수소의 측정은 1 M NaOH 50 μL 를 첨가하여 phenol red를 알칼리 용액으로 발색시켜 UV-Vis spectrophotometer (Genesys 5, Spectronic)를 사용하여 596 nm에서 흡광도를 측정하고, 과산화수소 표준용액으로 작성한 검량선과 비교하여 농도를 구하였다¹⁴⁾.

RhB 농도는 UV-VIS spectrophotometer (Spectronic, Genesis 5)를 사용하여 RhB의 최대 흡수파장인 554 nm에 측정하여 흡광도와 농도와의 상관관계를 도출한 후 흡광도를 측정하여 농도로 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전극 종류에 따른 RhB 분해

Fig. 2에 전극의 간격을 5 mm로 유지하고 사용하고 전해질인 NaCl 농도를 2 g/L, 공기 공급량을 2 L/min으로 유지하고 양극을 Pt, Ir 및 Ru 전극, 음극을 흑연과 Ru 전극으로 하였을 경우의 RhB 농도 변화를 나타내었다.

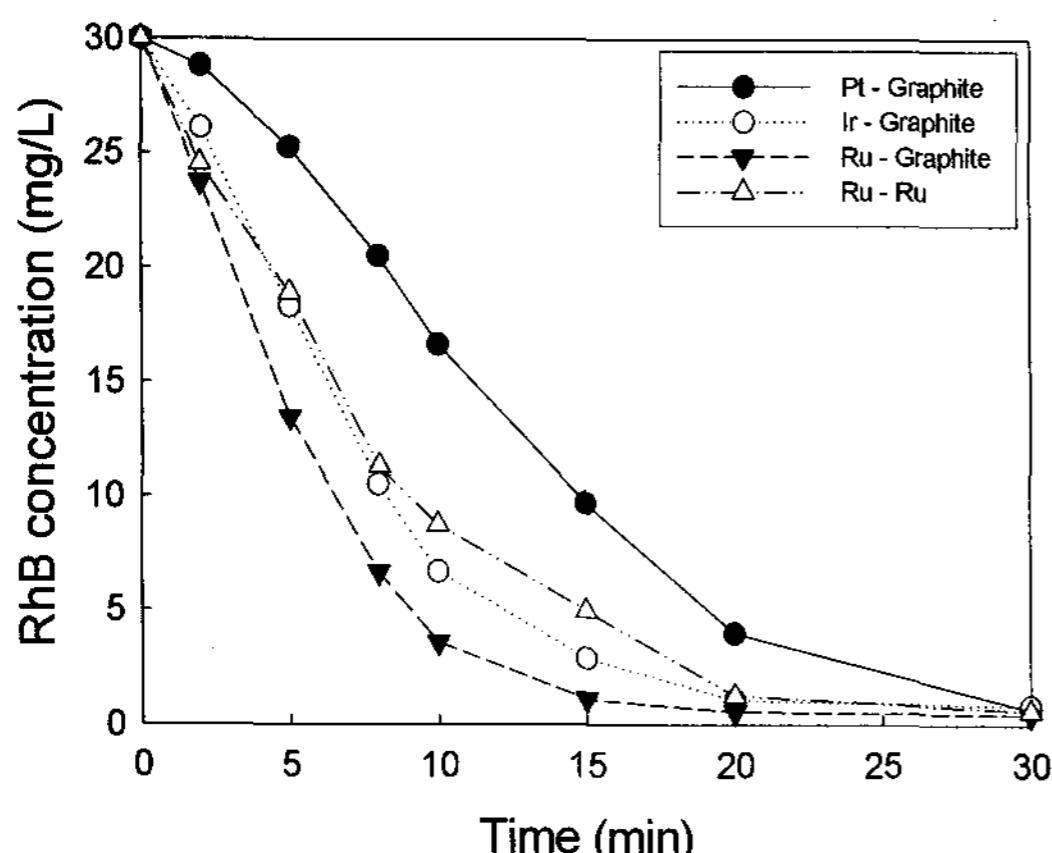


Fig. 2. Effect of electrode materials on RhB concentration.(current, 1 A; NaCl dosage 2 g/L; air, 2 L/min)

그림에서 보듯이 음극을 흑연으로, 양극을 Pt, Ir 및 Ru 전극으로 한 경우 RhB 농도 제거는 Ru > Ir > Pt 전극의 순이었다. 이는 양극과 음극을 모두 같은 전극으로 사용하였을 경우 RhB 농도감소가 Ru-Ru > Ir-Ir > Pt-Pt 전극의 순서로 나타났다고 보고한 김 등¹⁵⁾의 결과와 음극의 종류는 다르지만 같은 결과를 얻었다. 양극은 Ru 전극, 음극은 흑연과 Ru 전극으로 다른 경우는 음극으로 흑연 전극을 사용한 경우의 RhB 농도감소가 높은 것으로 나타났다. 발생하는 과산화수소 농도를 측정해 본 결과 Ru-흑연 전극은 30분 후 11.9 mg/L, Ru-Ru 전극은 10.7 mg/L로 나타나 Ru-흑연 전극의 과산화수소 발생 농도가 약간 높은 것으로 나타났는데, 과산화수소 농도와 RhB 농도 감소와는 상관관계가 있는 것으로 나타났으나 정확한 상관관계를 얻기 위해서는 유리 염소, 이산화염소, 오존이나 OH 라디칼과 같은 산화제를 동시에 분석하여 비교하여야 할 것이라고 판단되었다.

음극으로 흑연 전극을 사용할 경우 RhB 제거 성능은 높지만 흑연은 용해성 전극이므로 전극 감소가 불가피하므로 사용시 전극 교체에 대한 경제성을 고려하여야 할 것이라고 판단되었다.

3.2. 전류에 따른 RhB 분해

Fig. 3에 Ru-흑연 전극을 사용하여 전류 변화에 따른 RhB 농도 변화를 나타내었다. 전류 변화에 따

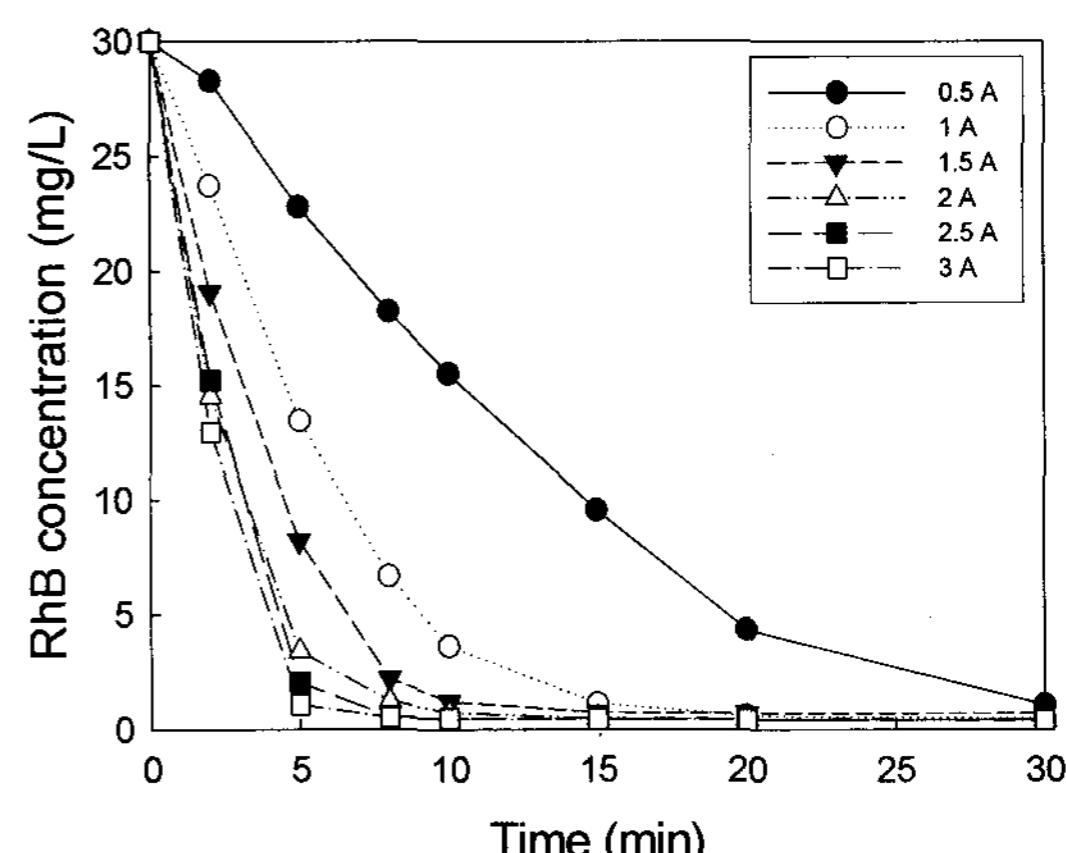


Fig. 3. Effect of current on RhB concentration.(electrode, Ru-Graphite; NaCl dosage, 2g/L; air, 2 L/min)

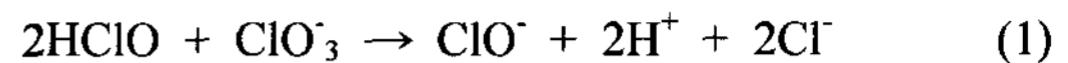
른 RhB 농도 변화는 0.5 A에서 1 A로 변할 때 농도 변화가 높은 것으로 나타났으며, 전류 증가에 따라 RhB 농도는 감소하였지만 감소폭은 줄어들었다. 2 A 이상의 전류에서는 RhB 농도 변화가 적고, 온도 상승으로 인해 아이스 볼을 통한 온도 제어가 어려워 최적 전류는 2 A인 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 전기분해를 이용한 염색폐수 처리에서 색도 처리가 일정 전류밀도 이상에서 일정하게 유지되었다는 김 등¹⁶⁾의 연구와 같은 결과였으며, 이는 일정 전류이상에서는 가해지는 전류량에 비해 전류가 효율적으로 사용되지 못하기 때문인 것으로 사료되었다¹⁷⁾.

3.3. 전해질 농도에 따른 RhB 분해

전해질은 전기전도도를 높여 적용 전압을 줄여주는 역할을 한다. 전해질 중 NaCl은 유리 염소와 ClO_2 등 염소계 산화제가 생성되기 때문에 사용하고 있는 전해질이다. Fig. 4에 전류를 2 A로 유지하면서 NaCl 농도 변화에 따른 RhB 농도 변화를 나타내었다. NaCl 첨가량이 증가하면서 RhB 농도 감소율이 증가하는 것으로 나타났으나, 2 g/L 이상의 NaCl 농도에서는 농도감소가 없어 2 g/L가 최적 NaCl 첨가량이라고 판단되었다.

이는 NaCl 첨가량이 증가되면서 염소, 차아염소산 및 염소산 등의 발생량이 증가하여 PVA 처리율이 높아지지만 일정 첨가량 이상에서는 식(1)과 같은 부반응이 일어나 처리율이 더 이상 증가하지 않

는다고 보고한 김 등¹⁸⁾의 결과와 같았다.



NaCl 첨가에 따른 전력 변화를 구한 결과 NaCl 첨가량이 증가함에 따라 전기전도도가 높아지고 이에 따라서 같은 전류를 흘려 주기위해 필요한 전압이 낮아지기 때문에 소비 전력은 감소하는 경향을 나타내었으나 2.0 g/L 이상의 NaCl 첨가량에서는 전력량 감소 효과는 크지 않은 것으로 나타나 RhB 분해 성능이나 전력 감소 면에서 볼 때에도 최적 NaCl 첨가량은 2.0 g/L인 것으로 사료되었다. 그러나 반응종료 후 pH가 9.2-9.3으로 나타나 최종 방류시 이에 대한 대책이 필요한 것으로 나타났다.

3.4. 공기공급량에 따른 RhB 분해

최적 전류, NaCl 조건에서 공기 공급량이 RhB 농도 감소에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 공기 공급량이 증가할수록 RhB 농도감소가 증가하는 것으로 나타났다. 전기분해 반응이 진행되면 (+)극에서는 음극에서 생성된 수산화이온 (OH^-)이 산화되면서 산소(O_2)가 발생한다. 이렇게 발생된 산소는 유기물의 간접 산화에 관여한다. 전기화학반응 도중에 양극의 표면에서 오존(O_3)과 과산화수소(H_2O_2)가 중간 생성물로 생성되며, 식(2)과 같이 양극의 표면에서 생성된 산소(O_2)가 전기에너지를 받아 2개의 수소이온 및 전자와 결합하여 물로 환원되면서 중간생성물로 미량의 과산화수소가 생

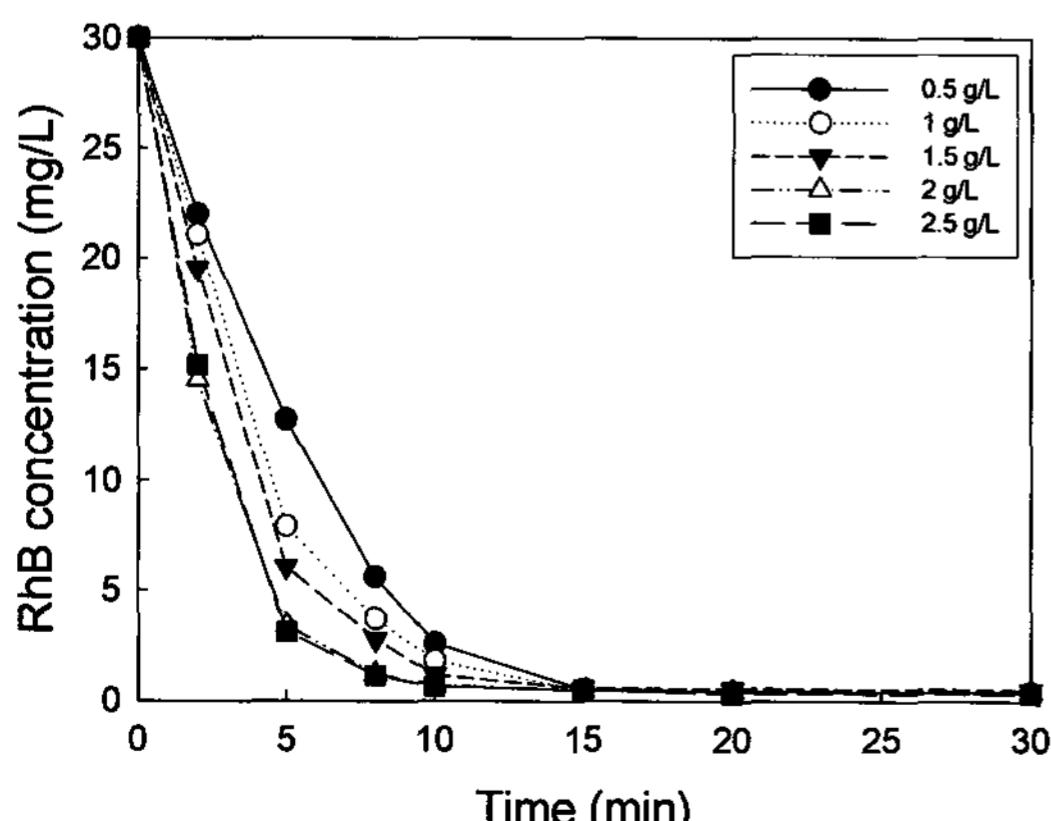


Fig. 4. Effect of NaCl dosage on RhB concentration.(electrode, Ru-Graphite; current, 2 A; air, 2 L/min)

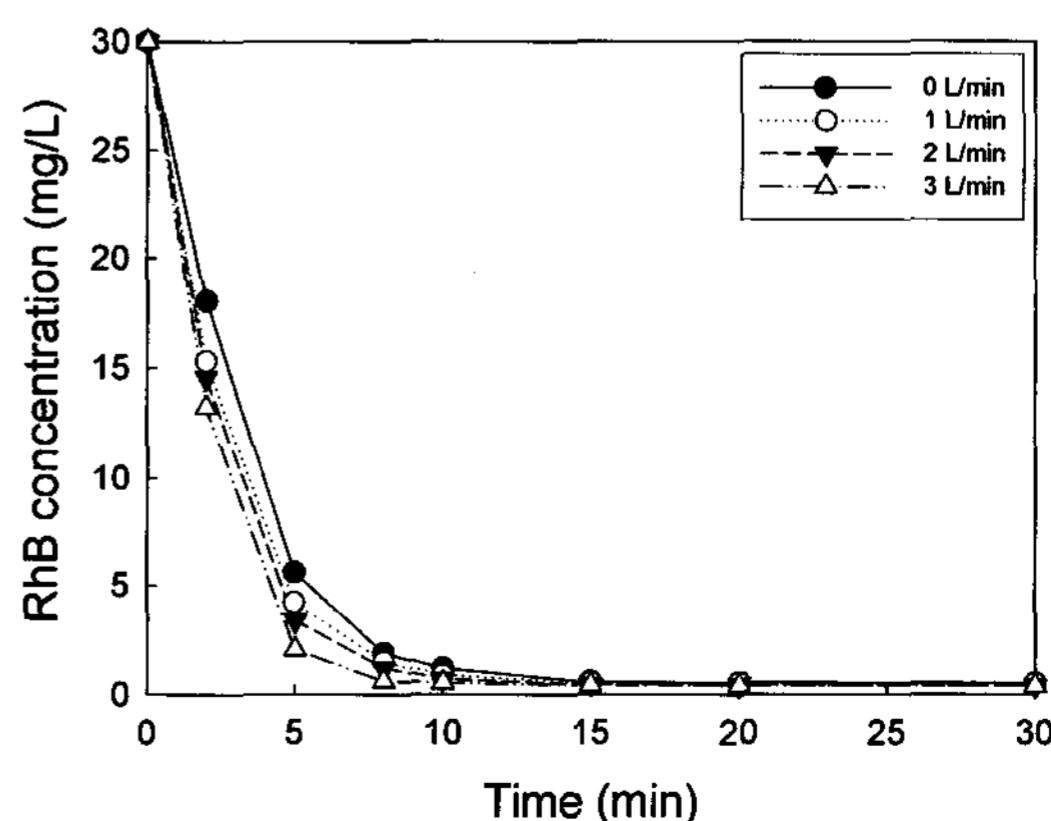
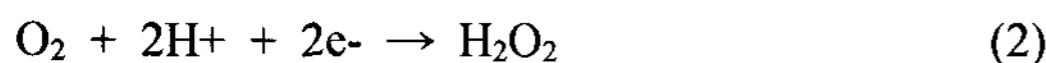


Fig. 5. Effect of air flow rate on RhB concentration.(electrode, Ru-Graphite; current, 2 A; NaCl dosage, 2 g/L)

성된다¹⁹⁾.



Ru-흑연 전극의 경우 30분의 반응시간 동안 발생하는 과산화수소 생성량이 11 mg/L 정도로 많지 않은 양이고 공기를 공급해주지 않아도 전기분해에서 과산화수소가 생성되기 때문에 공기 공급량 증가로 인한 과산화수소 생성 증가에 의한 RhB 농도감소 증가는 크지 않다고 사료되었다. 공기 공급량의 증가는 전극 표면에서 발생한 산화제와 RhB와의 물질 전달을 증가시켜 반응속도를 높여주는 것이 RhB 분해가 증가하는 이유 중의 하나라고 판단되었다.

3.5. 과산화수소 생성과 전기-펜톤 적용

Fig. 6에 pH 7에서 생성된 과산화수소의 농도를 나타내었다. 과산화수소 농도는 시간에 따라 직선적으로 증가하는 경향을 보였으며, 5분 경과시 4.6 mg/L, 15분 경과시 13.5 mg/L 및 30분에 20.8 mg/L를 나타내었다.

RhB 용액에 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 Fe^{2+} 농도를 0-200 mg/L로 변화시켜 전기-펜톤 공정의 RhB 농도 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보듯이 Fe^{2+} 100 mg/L 첨가시까지 반응 5분의 RhB 농도를 줄여 주는 것으로 나타났고 그 이상의 농도에서는 큰 효과가 없는 것으로 나타났다. 반응 30분 후 최종 RhB 농도는 Fe^{2+} 가 첨가되지 않은 경우는 0.37 gm/L, 100 mg/L 이상에서는 0.17 mg/L로 나타나 Fe^{2+} 첨가는 초

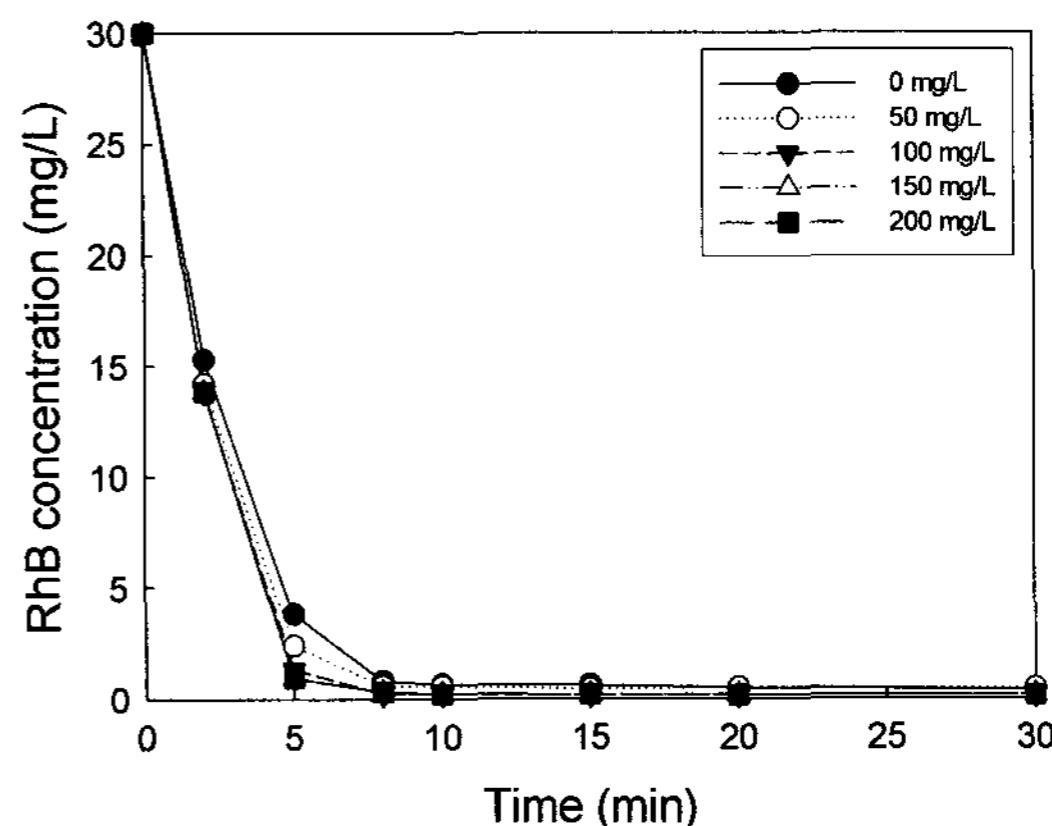


Fig. 7. Effect of Fe^{2+} on RhB concentration.(electrode, Ru-Graphite; current, 2 A; NaCl dosage, 2 g/L)

기 반응속도를 높여주고 반응종결 농도를 낮춰주는 역할을 하는 것으로 나타났다.

이와 같은 결과는 전기분해 반응에 의해 대부분의 색도가 제거되는 5분까지 생성된 과산화수소 농도가 4.6 mg/L에 지나지 않아 펜톤 반응이 적게 일어나며, 전기분해에 의해 대부분의 RhB가 제거되기 때문에 펜톤 반응에 의한 추가 RhB 분해 반응이 적다고 사료되었다.

김 등²⁰⁾은 펜톤 공정을 이용한 RhB 색 제거(5 mg/L)에 대한 연구에서 최적 Fe^{2+} 농도는 42 mg/L, 과산화수소 농도는 40 mg/L라고 보고한 결과와 비교할 때 전기분해 반응에서 5분의 과산화수소 농도 4.6 mg/L로 제거 할 수 있는 RhB 농도는 적을 것이라고 판단되었다. 전기분해 반응에서 전류를 10 A 이상 유지할 경우 과산화수소 농도를 400-500 mg/L 정도로 발생시킬 수 있는 것으로 보고 되었지만²¹⁾, 본 연구의 경우 2 A로도 30 mg/L RhB의 색 제거가 가능하기 때문에 전류를 올려 과산화수소 농도를 높일 필요는 없는 것으로 사료되었다.

4. 결 론

Ru-흑연 전극을 이용한 RhB의 색 제거 실험과 Fe^{2+} 의 첨가에 따른 전기-펜톤 공정의 가능성에 대하여 고찰한 결과는 다음과 같다.

음극을 흑연으로, 양극을 Pt, Ir 및 Ru 전극으로 한 경우 RhB 농도 제거는 Ru > Ir > Pt 전극의 순이

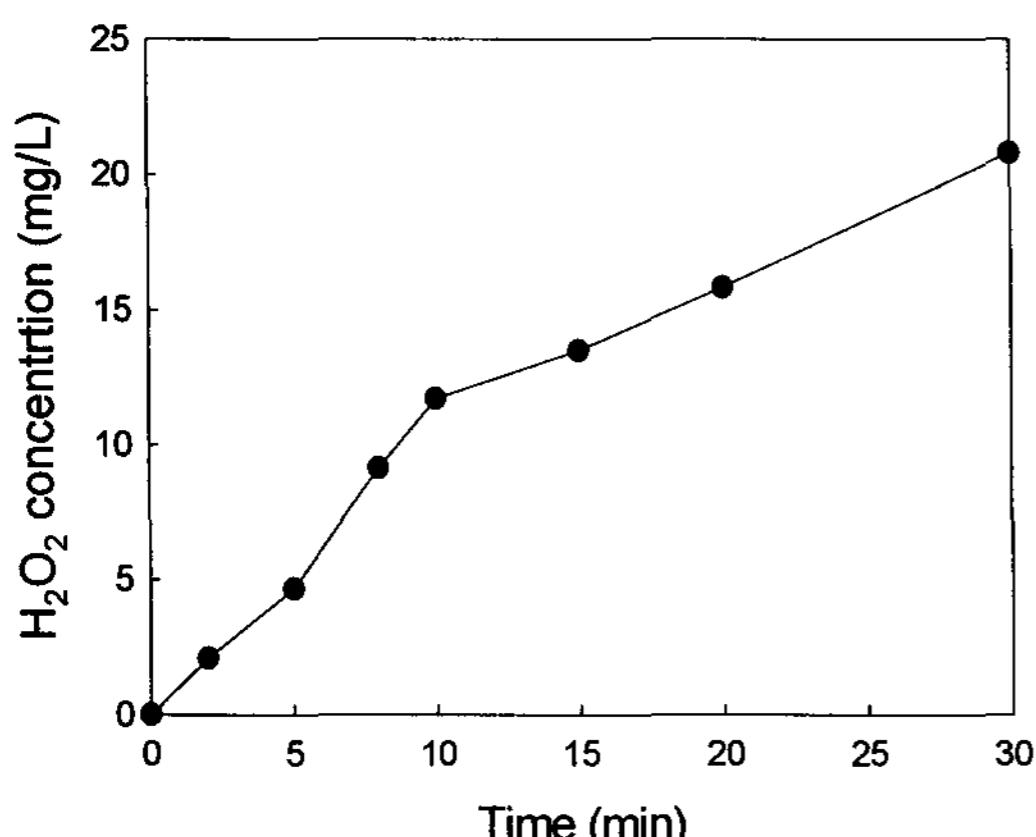


Fig. 6. Generated H_2O_2 concentration with time.(electrode, Ru-Graphite; current, 2 A; NaCl dosage, 2 g/L)

었다. 양극을 Ru, 음극을 흑연과 Ru로 변화시킨 경우는 흑연 전극이 Ru전극보다 RhB 제거효율이 높은 것으로 나타났다.

전류 증가에 따라 RhB 감소율이 증가하였으나 2 A 이상의 전류에서는 RhB 농도 변화가 거의 없어 최적 전류는 2 A인 것으로 나타났다.

NaCl 첨가량이 증가함에 따라 RhB 농도 감소율이 증가하고, 소비 전력 감소하였으나 2.0 g/L 이상의 NaCl 첨가량에서는 RhB 농도 감소율과 전력량 감소율 효과가 적게 나타나 최적 NaCl 첨가량은 2.0 g/L인 것으로 사료되었다.

공기 공급량이 증가할 경우 RhB 농도 감소율이 다소 증가하는 것으로 나타났다.

2 A의 전류에서 Ru-흑연 전극에서 과산화수소 생성량은 시간에 따라 직선적으로 증가하여 30분 경과시 20.8 mg/L의 과산화수소가 생성되었다. 전기분해에 의해 생성된 과산화수소에 Fe^{2+} 를 첨가하여 전기-펜톤 반응을 고찰한 결과 Fe^{2+} 첨가는 초기 반응 속도를 빠르게 하고, 반응종결시 최종 RhB 농도를 감소시키는 역할을 하지만 효과는 적은 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2007년 대구대학교 학술연구비 지원에 의한 논문입니다.

참 고 문 헌

- 1) Kupferle M. J., 2001, Factors affecting electrolytic treatment of wastewater containing direct Red, a copper-completed azo dye, Ph. D. Dissertation, Dept. of Department of Civil and Environmental Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, USA.
- 2) Banat I. M., Nigam P., Singh D., Marchant R., 1996, Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review, *Bioresource Technology*, 58, 221-227.
- 3) Swamy J., Ramsay J. A., 1999, The evaluation of white rot fungi in the decoloration of textile dyes, *Enzyme Microb. Technol.*, 24, 130-137.
- 4) Lin S. H., Chen M. L., 1994, Treatment of textile wastewater by chemical method for reuse, *Wat. Res.*, 31, 868-876.
- 5) Lin S. H., Peng C. F., 1996, Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Wat. Res.*, 28, 277-282.
- 6) Lin S. H., Peng C. F., 1996, Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge, *Wat. Res.*, 30, 587-592.
- 7) Rajkumar D., Kim J. G., 2006, Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment, *J. of Hazardous Materials B*, 136, 203-212.
- 8) Socha A., Sochocka E., Podsiadly R., Sokolowaka J., 2007, Electrochemical and photo-electrochemical treatment of C.I. Acid Violet 1, *Dyes and Pigments*, 73, 390-393.
- 9) Rajeshwar K., Ibanez J. G., 1997, Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement, Academic Press Inc., San Diego, CA., 1-20pp,
- 10) Panizza M., Barbucci A., Ricotti R., Cerisola G., 2007, Electrochemical degradation of methylene blue, *Separation and Purification Technology*, 54, 382-387.
- 11) Vlyssides A. G., Loizidou M., Karlis P. K., Zorbas A. A., Papaioannou D., 1999, Electrochemical Oxidation of a Textile Dye Wastewater using a Pt/Ti Electrode, *J. of Hazardous materials*, B70, 41-52.
- 12) Brillas E., Cassado J., 2002, Aniline degradation by electro-Fenton and peroxy-coagulation process using a flow reactor for wastewater treatment, *Chemosphere*, 47, 241-248.
- 13) Chou S. S., Huang Y. H., Lee S. N., Huang G. H., Huang C. P., 1999, Treatment of high strength hexamine containing wastewater by electro-Fenton method., *Wat. Res.*, 33, 751-759.
- 14) 권순구, 우준희, 김대수, 어수택, 정연태, 김용훈, 박춘식, 1990, 폐결핵환자에서 호중구의 H_2O_2 형성 및 IgG 수용체의 표현율, *대한내과학회지*, 39(5), 613-619.
- 15) 김동석, 박영식, 2007, 불용성 전극을 이용한 Rhodamine B의 전기화학적 탈색, *한국물환경학회지*, 23(3), 377-384.
- 16) 김탁현, 박철환, 배우근, 신웅배, 김상용, 2001, RuO_2/Ti 전극에 의한 염색폐수의 전기화학적 산화 처리, *한국섬유공학회지*, 38(7), 366-372.
- 17) Comninellis C., Nerini A., 1995, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *J. Applied Electrochem.*, 25, 23-28.
- 18) 김운수, 차시환, 김용욱, 1993, Polyvinyl alchol 함유 폐수의 전해처리에 관한 연구, *한국물환경학회지*, 9(1), 31-40.
- 19) 유석봉, 2005, 전기분해를 이용한 가정용정수기의 살균특성 연구, 석사학위논문, 환경공학과, 인하대학교 석사학위논문, 인천.

- 20) 김동석, 박영식, 2007, 펜톤, 펜톤-유사 및 광-펜톤-유사 반응을 이용한 Rhodamine B의 탈색, 한국환경보건학회지, 33(2), 150-157.
- 21) 김동석, 박영식, 2007, Electro Fenton 반응을 위한 불용성 전극의 과산화수소 생성, 한국환경과학회 추계학술발표회논문집, 16(2), 425-428.