

전기화학적 공정의 운전인자에 따른 산화제 생성과 염료 분해 특성

김동석 · 박영식*

대구가톨릭대학교 환경과학과, *대구대학교 보건환경전공
(2009년 6월 9일 접수; 2009년 8월 4일 수정; 2009년 9월 2일 채택)

Characteristic of Oxidants Production and Dye Degradation with Operation Parameters of Electrochemical Process

Dong-Seog Kim and Young-Seek Park*

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

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

(Manuscript received 9 June, 2009; revised 4 August, 2009; accepted 2 September, 2009)

Abstract

The purpose of this study is to investigate electro-generation of free Cl, ClO₂, H₂O₂ and O₃ and degradation of Rhodamine B in solution using Ru-Sn-Sb electrode. Electrolysis was performed in one-compartment reactor using a dimensionally stable anode(DSA) of Ru-Sn-Sb/Ti as the working electrode. The effect of applied current (0.5-3 A), electrolyte type (NaCl, KCl, HCl, Na₂SO₄ and H₂SO₄) and concentration (0.5-2.5 g/L), air flow rate (0-3 L/min) and solution pH (3-11) was evaluated. Experimental results showed that concentration of 4 oxidants was increased with increase of applied current, however optimum current for RhB degradation was 2 A. The generated oxidant concentration and RhB degradation of the of Cl type-electrolyte was higher than that of the sulfate type. The oxidant concentration was increased with increase of NaCl concentration and optimum NaCl dosage for RhB degradation was 1.75 g/L. Optimum air flow rate for the oxidants generation and RhB degradation was 2 L/min. ClO₂ and H₂O₂ generation was decreased with the increase of pH, whereas free Cl and O₃ was not affected by pH. RhB degradation was increase with the pH decrease.

Key Words : Electrochemical oxidation, DSA, Oxidants, Dye, Electrolyte

1. 서 론

전극을 이용하는 전기화학적 수처리 공정은 깨끗하고 저온에서 운전되고 시약의 추가 투입이 필요하지 않는 물과 폐수로부터 유기물과 무기물을 제

거하기 위한 새로운 공정이다¹⁾. 전기화학적인 수처리 공정은 철이나 알루미늄 등 전기분해에 의해 이온이 용출되는 희생 전극(sacrificial electrode)을 사용하거나 불용성 전극(DSA, dimensionally stable anode)을 사용한 방법 등이 있는데, 장치의 크기에 비하여 처리능력이 뛰어나고 반응의 제어가 용이하며, 부하변동 및 수온변동에 강한 장점이 있다. 희생 전극은 전극 자체가 분해 되어 현탁, 용존 및 콜로이드성 물질로 수산화물을 형성하는데 응집, 흡착 및

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

침강 특성이 우수하여 주로 인 제거, 매립장 침출수 제거, 중금속 제거 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 있다. 전극 표면에서 전자의 이동 및 산소가 발생하는 전위 전후에서 발생하는 하이드록실라디칼($\text{OH}\cdot$), 하이드로퍼 옥시칼($\text{HOO}\cdot$)에 의해 오염물이 파괴되는 직접 산화와 유리염소(free Cl), 이산화염소(ClO_2), 과산화수소(H_2O_2) 및 오존(O_3) 등의 발생 산화제에 의한 간접 산화에 의해 난분해성 유기물 자체를 이산화탄소와 물로 변화시켜 대상 유기물을 연소(incineration)시킬 수 있는 것으로 알려져 최근 폐수 처리 분야에서 많은 관심을 불러일으키고 있다^{2,3)}. 모든 불용성 전극은 직접 산화와 간접 산화가 동시에 발생하여 오염물질을 처리하지만 주요 분해 메커니즘에 따라 OH 라디칼이 많이 생성되는 직접 양극 산화용 전극과 free Cl , ClO_2 , H_2O_2 및 O_3 등의 산화제가 많이 발생하는 간접 산화용 전극으로 나눌 수 있다. 직접 양극 산화는 PbO_2 전극, 붕소-도핑 다이아몬드(BDD, boron doped diamond) 전극 등을 이용하여 Amaranth, Indigo carmine, Orange 2 등과 같은 여러 가지 염료의 분해에 사용되어 왔는데, PbO_2 전극은 유기물 산화성능은 우수하지만 전극으로부터 Pb가 침출(leaching)될 우려가 있으므로 환경적 우려와 함께 실용성이 떨어지며, BDD 전극과 같은 비 금속성 전극은 높은 산소 방출 과전압(high oxygen overvoltage)을 가지고 있고 다결정(polycrystalline) 다이아몬드의 높은 안정성 때문에 내구성이 우수하고 다른 전극에 비해 OH 라디칼이 많이 생성되어 OH 라디칼 생성에 의한 직접 산화용 전극으로 사용되고 있지만 전극 가격이 비싸고 제조공정이 복잡하여 아직까지 실용화가 잘 이루어지지 않고 있다⁴⁾.

반면 직접 산화에 의해 발생하는 OH 라디칼 발생량은 적은 대신 전극 표면에서 전기분해시 발생하는 산소와 수소 등에 의해 생성되는 H_2O_2 , O_3 등의 산화제와 전해질로 첨가하는 NaCl 등에 의해 생성되는 ClO_2 , free Cl 등의 염소계 산화제 등에 의해 처리하는 불용성 산화물 전극을 이용하는 간접 산

화법이 수처리에서 많이 이용되고 있다⁵⁾.

불용성 산화물 전극의 경우 초기에는 Pt가 높은 산소과전압, 높은 전류밀도($\sim 10 \text{ A/cm}^2$)에서 최소의 중량감소, PtO/PtO₂보호막에 의해 높은 안정성 때문에 많이 사용되어 왔다. 그러나 Pt는 비싸고 총괄 효율이 PbO_2 보다 좋지 못한 것으로 알려져 있다⁶⁾. 최근에는 많은 산화물 중에서 DSA로 알려진 RuO_2 , IrO_2 와 혼합물이 클로로칼키 공정과 O_2 산화, O_2 환원, H_2 방출과 유기물 산화와 같은 공정에 성공적으로 사용되어 왔다⁷⁾. 그러나 Ir, Ru, 및 Pt 등의 금속을 산화할 때 생기는 IrO_2 , RuO_2 및 PtO_2 등은 고가이고 전극 활성이 좋지 못하거나 수명이 짧은 단점 등을 가지고 있어 이들 단일 성분의 물질에 다른 물질을 보조 성분으로 첨가하여 전극 활성을 높이고, 수명을 늘리는 등의 시도가 이루어지고 있다^{8,9)}. 따라서 본 연구의 목적은 여러 가지 금속을 혼합한 후 1-4 성분계 전극을 제조하고 성능을 실험하여 전극 성능이 우수하였던 Ru-Sn-Sb 삼성분계 불용성 전극에서¹⁰⁾ 전해질 종류와 농도, 전류, pH 및 공기 유량 등의 운전인자가 free Cl , ClO_2 , H_2O_2 및 O_3 등의 산화제 생성과 양이온성 염료인 RhB의 분해에 미치는 영향을 고찰하여 상관관계를 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

Ru-Sn-Sb 전극의 제조는 다음과 같다. 63 x 115 mm 크기의 메시형 Ti 판을 40% NaOH 용액에 함침하고 80°C에서 2시간동안 유지하여 Ti 판에 묻어 있는 기름기를 제거하고 35% HCl로 61±2°C에서 1시간동안 예칭하고 초순수로 세척한 뒤 자연 건조하여 전처리 하였다. Ru 0.05 M을 기준으로 다른 전극 성분의 물 비를 9:1:1로 맞추었다. 전극 성분을 HCl(35%)과 n-butanol이 2:8의 비율로 혼합된 용액 50 mL에 투입하고 교반하여 코팅액을 제조하였다. 혼합 용액을 붓으로 도포하고 80°C로 유지되는 건조기에서 5분 동안 건조시켜 용매를 증발 시킨 뒤, 500°C로 유지되는 전기로에서 5분 동안 소성시킨 뒤 상온으로 냉각시켰다. 이 과정을 20회 반복하고 최종적으로 500°C로 유지되는 전기로에서 1시간동안 소성시켜 전극을 제조하였다.

2.2. 실험방법

RhB 분해와 산화제 생성 실험에 사용한 반응기는 회분식으로 제작하였으며, 반응 부피는 1.0 L이었다(Fig. 1). 직류 전원공급기(Hyunsung E&E, 50 V 20 A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다. 실험에 사용한 전극은 양극과 음극 모두 같은 재질을 사용하였고 전극 간격은 2 mm이다. RhB 분해 시험과 산화제 생성 실험은 모두 교반기로 교반하는 조건

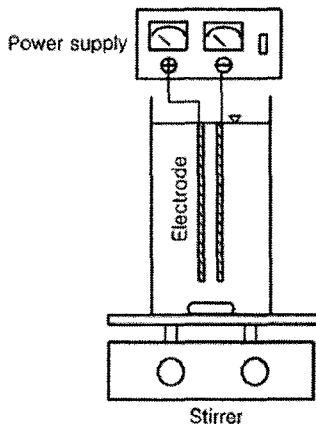


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical reactor.

에서 실험하였다.

2.3. 분석 및 측정

RhB의 농도는 UV-VIS spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수파장인 554 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 농도로 나타내었다. Free chlorine 및 ClO_2 농도는 HACH pocket colorimeter와 free chlorine 및 ClO_2 reagents를 사용하여 DPD 방법(N, N-diethyl-p-phenyldiamine)으로 측정하고, O_3 농도는 Indigo법을 이용하여 측정하였다. H_2O_2 의 측정은 1 M NaOH 50 μL 를 첨가하여 phenol red를 알칼리 용액으로 발색시켜 UV-Vis spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 596 nm에서 흡광도를 측정하고, 과산화수소 표준용액으로 작성한 검량선과 비교하여 농도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화제 생성과 RhB 분해에 미치는 전류의 영향

Fig. 2에 전류를 0.5-3 A로 변화시켰을 때 유리 염소, 이산화염소, 과산화수소 및 오존의 생성 농도 변

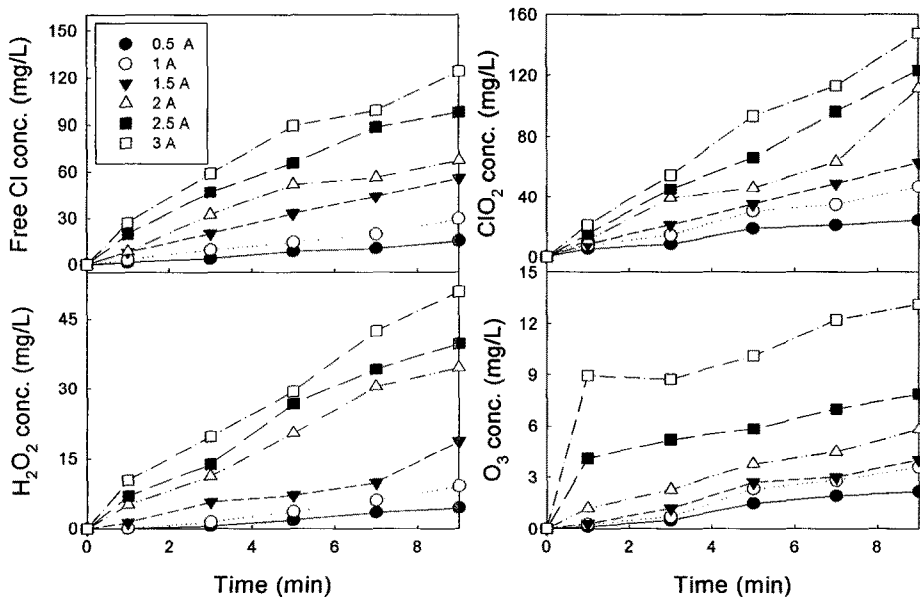


Fig. 2. Effect of current on the oxidants formation(NaCl 1 g/L; electrode distance, 2 mm; current, 2 A): (a) free Cl, (b) ClO_2 , (c) H_2O_2 , (d) O_3 .

화를 나타내었다. 유리 염소는 전류와 시간 증가에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 9분에서 0.5 A와 3 A의 유리 염소 발생량을 비교하면 각각 15.4 mg/L와 124 mg/L로 나타났으며 8.1배의 차이를 나타내었다. 이산화염소도 유리 염소와 비슷한 생성 경향을 나타내었다. 9분에서 3 A와 0.5 A의 이산화염소 농도는 6.1배의 차이를 나타내었다. 과산화수소도 유리 염소 및 이산화염소와 유사한 생성 경향을 나타내었다. 오존의 경우 2 A까지는 다른 산화제와 생성 경향은 같은 것으로 나타났으나 2.5 A부터 초기에 생성되는 오존 농도가 높은 것으로 나타났다.

같은 조건에서 발암성 염료인 Rhodamine B(RhB) 63 mg/L를 처리하였을 때(Fig. 3), 2 A까지는 전류 증가에 따라 RhB 제거율이 증가하였으며, 2 A 이상의 전류에서는 RhB 색도 감소율이 증가하지 않아 최적 전류는 2 A로 나타난 결과와 비교할 때 전류 증가에 따른 산화제 생성 경향은 최적 전류까지는 일치하였으나 최적 전류 이상에서는 산화제 생성량 증가와 RhB 색도 제거율은 일치하지 않았다. 이는 RhB의 색도가 4분 이내에 빠르게 감소하기 때문에 일정 전류이상에서는 색도 제거율 차이가 크지 않으며, RhB의 발색단 파괴에 사용되지 못한 잉여 산화제는 RhB의 COD 제거에 영향을 미쳐 COD 제거율을 측정해보면 각 전류에 따른 COD 값은 달라질 것으로 사료되었다.

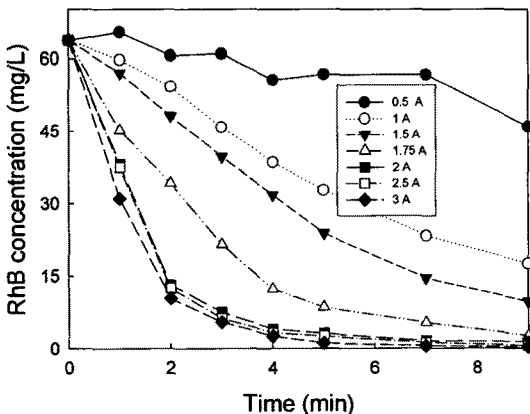


Fig. 3. Effect of current on the RhB concentration in Ru-Sn-Sb electrode.

3.2. 산화제 생성과 RhB 분해에 미치는 전해질 종류의 영향

전해질은 전기전도도와 관계있을 뿐만 아니라 간접 산화와 관계있는 산화제 생성과도 큰 관계가 있기 때문에 중요한 운전인자 중의 하나이다. Fig. 4에 2 A에서 NaCl 1.75 g/L의 첨가시의 전기전도도인 3.64 mS를 기준으로 같은 전도도를 가지도록 KCl(1.75 g/L), HCl(0.667 mL/L), Na₂SO₄(2.4 g/L) 및 H₂SO₄(0.225 mL/L)를 첨가하여 같은 전도도에서 전해질 종류가 산화제 생성에 미치는 영향을 고찰하였다. Na₂SO₄와 H₂SO₄의 경우 염소 성분이 없기 때문에 유리 염소와 이산화염소를 측정하지 않았다. 생성된 산화제 농도는 유리 염소와 이산화염소 모두 NaCl > KCl > HCl의 순서로 나타났다. 과산화수소와 오존의 경우 KCl과 NaCl의 산화제 생성 경향이 유리 염소와 이산화염소의 경우와 반대로 나타났다. 염소계 산화제가 발생되지 않는 Na₂SO₄와 H₂SO₄는 염소계 전해질과는 달리 매우 낮은 농도의 과산화수소와 오존이 생성되는 것으로 나타났다. Rajkumar 등¹¹⁾은 sulfate가 염소이온과는 다르게 불활성 전해질이기 때문에 산화제가 생성되기 어려우며, 이 이유 때문에 sulfate의 존재 하에서는 직접 전기산화가 우세한 반응이라고 보고한 결과와 본 실험에서의 Na₂SO₄와 H₂SO₄의 산화제 생성 경향과 유사한 것으로 나타났다.

전해질인 NaCl, KCl, HCl, Na₂SO₄ 및 H₂SO₄ 첨가시 전해질 종류가 RhB 분해에 미치는 영향을 고찰하여 Fig. 4에 나타내었다. 전해질 종류에 따른 RhB 분해속도는 NaCl > KCl > HCl > H₂SO₄ > Na₂SO₄로 나타났다. 염소계 전해질과 비 염소계 전해질을 비교하였을 때 염소계 전해질의 RhB 분해속도가 빠른 것으로 나타났는데, 이는 염소계 전해질이 비염소계 전해질보다 생성되는 산화제 농도가 높기 때문인 것으로 사료되었다. 염소계 전해질 중에서도 NaCl을 전해질로 사용하였을 때의 RhB 분해속도가 가장 빠른 것으로 나타났다. 이는 Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂/Ti 전극과 NaClO₄, NaOH, NaCl, H₂SO₄ 및 NaNO₃를 전해질로 이용하여 농약인 atrazine 제거에서 NaCl이 가장 높은 TOC 제거율을 얻었다고 보고한 Malpass 등¹²⁾의 결과와 같은 결과를 얻었다. Tatapudi와 Fenton¹³⁾은 전해질로 염소 첨가시 산화제인 염소 가스가 양극

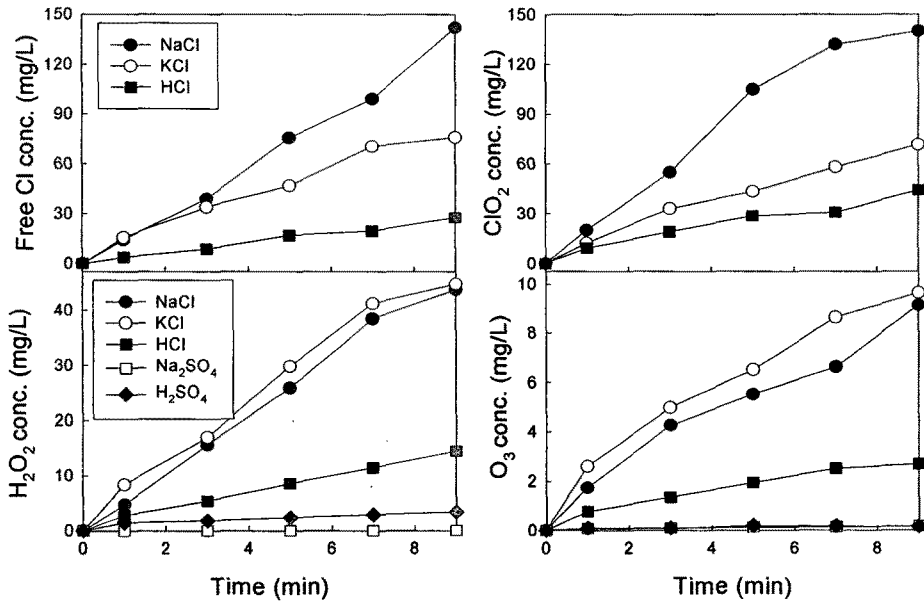
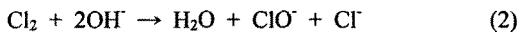


Fig. 4. Effect of electrolyte type on the oxidants formation (conductivity, 3.64 mS; electrode distance, 2 mm; current, 2 A): (a) free Cl, (b) ClO₂, (c) H₂O₂, (d) O₃.

에서 발생하고(식 1), Cl₂는 음극에서 형성된 HO⁻와 반응하여 hypochlorite(ClO⁻)가 생성되기 때문에 유기물 제거속도가 빨라진다고 보고하였다.



생성된 Cl₂와 ClO⁻는 용액에서 유기물을 산화시켜 간접 산화에 기여하는 것으로 알려져 있다. Fig. 4의 산화제 생성결과와 Fig. 5의 RhB 분해 결과를 비교하면 RhB 분해성능이 가장 우수하였던 NaCl의 염소계 산화제 생성농도가 가장 높았고, H₂O₂와 O₃ 농도도 KCl 다음으로 높기 때문에 RhB 분해성능이 가장 우수하였다고 사료되었다.

3.3. 산화제 생성과 RhB 분해에 미치는 NaCl 농도의 영향

전류를 2 A로 고정하고 산화제 생성농도가 가장 높았던 NaCl을 선정하여 NaCl 농도에 따른 산화제 생성 경향을 Fig. 6에 나타내었다. NaCl 농도가 증가하면서 생성 산화제 농도가 증가하는 경향을 보였다. 4종류의 산화제 모두 1.75 g/L이상의 NaCl 농도에서는 산화제 생성을 증가가 크지 않았다.

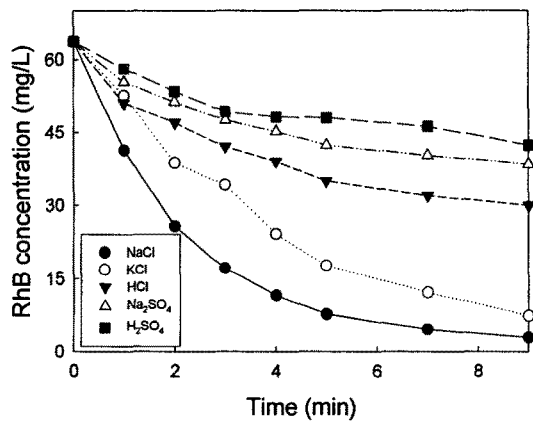


Fig. 5. Effect of electrolyte type on the RhB concentration in Ru-Sn-Sb electrode.

NaCl 농도 변화가 RhB 제거에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보듯이 NaCl 농도가 증가함에 따라 RhB 농도가 감소되는 것으로 나타났으며, NaCl 농도가 1.5 g/L 이상에서는 RhB 농도 감소율이 감소되기 시작하였다. 1.75 g/L와 2.0 g/L의 RhB 농도차이가 적은 것으로 나타나 최적 NaCl 농도는 1.75 g/L인 것으로 사료되었다. NaCl 첨가량 증가에 따른 Fig. 5의 산화제 생성 농도와 Fig. 7의

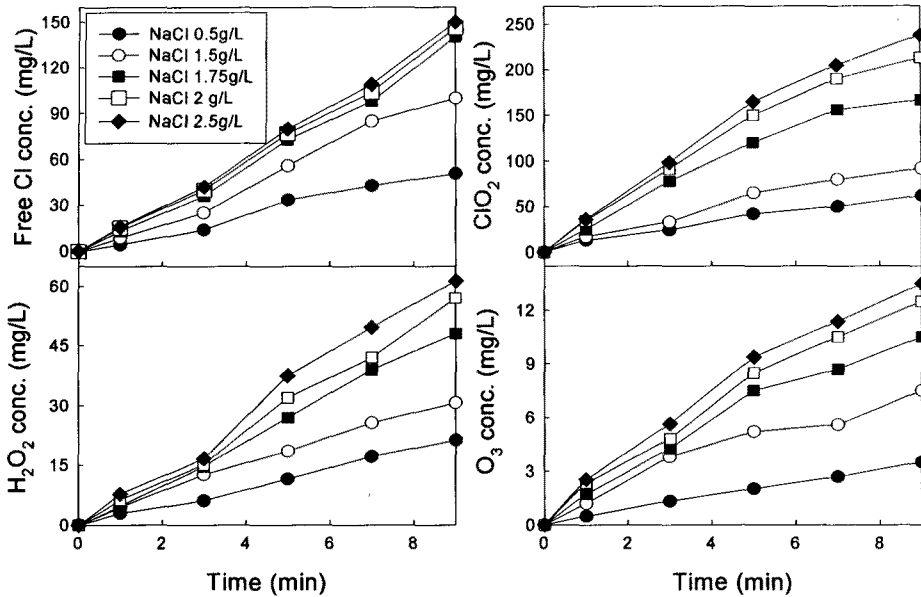


Fig. 6. Effect of electrolyte concentration on the oxidants formation (conductivity, 3.64 mS; electrode distance, 2 mm; current, 2 A): (a) free Cl, (b) ClO₂, (c) H₂O₂, (d) O₃.

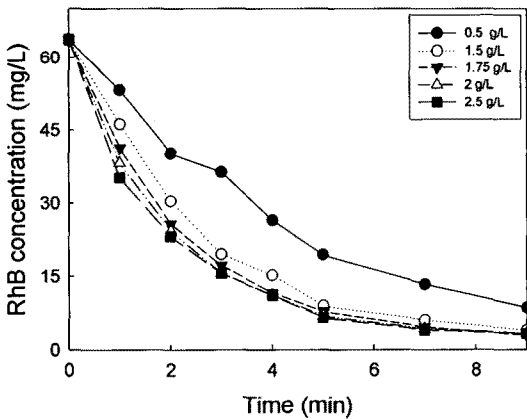
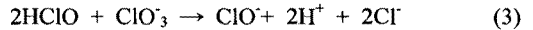


Fig. 7. Effect of electrolyte concentration on the RhB concentration in Ru-Sn-Sb electrode.

RhB 농도변화는 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 그러나 산화제 생성 농도변화보다는 RhB 농도 감소량이 적은 것으로 나타났다. NaCl 첨가량이 증가되면서 염소, 차아염소산 및 염소산 등의 발생량이 증가하여 PVA 처리율이 높아지지만 일정 첨가량 이상에서는 식(3)과 같은 부반응이 일어나 처리율이 더 이상 증가하지 않는다고 보고한 Kim 등¹⁴⁾의 결과와 비교할 때 NaCl 첨가량 증가로 인한 부반응에

의한 처리율 감소효과로 인해 산화제 농도 증가만큼의 RhB 분해 효과가 나지 않는 것으로 사료되었다.



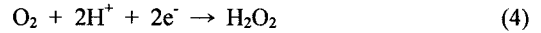
Costa와 Olivi¹⁵⁾은 Ir_{0.10}Sn_{0.90}O₂/Ti 전극을 이용한 tannery 폐수 처리에서 전해질로 20-500 mmol/L의 NaCl을 사용할 때 실험한 농도 범위내의 NaCl 농도에서 농도가 증가함에 따라 활성 염소의 생성이 증가하여 TOC 처리율이 증가하였고 전기전도도가 증가함에 따라 에너지 소비가 감소하였다고 보고하였다. Rajkumar 등¹¹⁾은 Ti-Ru-Ir/Ti 전극을 이용한 폐물 처리에서 NaCl 농도를 500-4500 mg/L로 변화시켰을 때 NaCl 농도 증가시 COD 제거효율이 다소 증가하지만 증가율은 크지 않으며, COD 제거와 에너지 소비의 관점에 최적 NaCl 농도는 2500 mg/L라고 보고하였다. 반면 Rajeshwar와 Ibanez¹⁶⁾은 DSA 전극을 이용한 염료의 전기분해에서 NaCl 농도가 증가할수록 탈색에 대한 반응시간이 감소하며 1-5 g/L의 NaCl 농도 변화에 따른 염료의 탈색실험에서 최적 NaCl 농도는 4 g/L이며, Awad와 Galwa¹⁷⁾는 PbO₂ 전극을 이용한 Acid Blue와 Basic Brown 염료 제거에서 0-6 g/L의 NaCl을 첨가하였을 때 2 g/L까지 염료

제거속도가 증가하지만 2 g/L 이상에서는 처리율이 증가하지 않아 최적 NaCl은 2 g/L라고 하였다. 다른 연구자들의 연구와 본 연구를 비교할 때 연구자들에 따라 NaCl 농도의 역할이 차이가 나지만 대체적인 경향은 NaCl 농도 증가가 오염물질 처리율 증가나 처리율은 크게 증가하지 않더라도 에너지 소비를 줄일 수 있는 역할을 하는 것으로 사료되었다. 그러나 전해질 첨가의 경우 수중에서 발생하는 염소계 산화제에 의한 극판의 부식은 전기분해 반응의 단점으로 제시되고 있기 때문에 전해질 첨가에 대한 전극 부식 실험을 행하여 전해질이 전극수명에 미치는 영향을 고찰할 필요성이 대두되었다.

3.4. 산화제 생성과 RhB 분해에 미치는 공기 공급량의 영향

전기분해 반응이 진행되면 (+)극에서는 음극에서 생성된 수산화이온(OH⁻)이 산화되면서 산소(O₂)가 발생한다. 이렇게 발생한 산소는 유기물의 간접 산화에 관여한다. 전기화학반응 도중에 양극의 표면에서 오존(O₃)과 과산화수소(H₂O₂)가 중간 생성물로 생성되며, 식 (1)과 같이 양극의 표면에서 생성된 산소(O₂)가 전기에너지를 받아 2개의 수소이온 및 전

자와 결합하여 물로 환원되면서 중간생성물로 미량의 과산화수소가 생성된다¹⁸⁾.



교반이나 공기를 공급하여 전극에서 발생하는 산화제와 RhB의 접촉을 피할 수가 있는데, 공기를 공급할 경우 수중의 용존산소의 농도를 높여 과산화수소와 같은 산화제의 생성 농도를 높일 수 있다고 판단하여 공기의 공급량을 변화시키면서 생성 산화제 농도 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

공기 공급량이 0-2 L/min으로 증가시 모든 산화제의 생성량이 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 공기 공급량이 3 L/min으로 증가하면서 5분 이후의 과산화수소와 오존 농도가 오히려 감소되는 것으로 나타나 최적 공기 공급량은 2 L/min으로 나타났다. 이와 같은 결과는 공기 공급량 증가에 따라 생성되는 산화제 농도는 일정 공기 공급 이상에서는 일정하지만 과량의 공기가 과산화수소와 오존을 대기 중으로 방출시키기 때문이라고 사료되었다. 이는 전기분해를 이용한 과산화수소 생성시 일정 농도의 산소 공급량까지 과산화수소 생성량이 증가하지만 일정 농도 이상에서는 일정하였다고 보고한

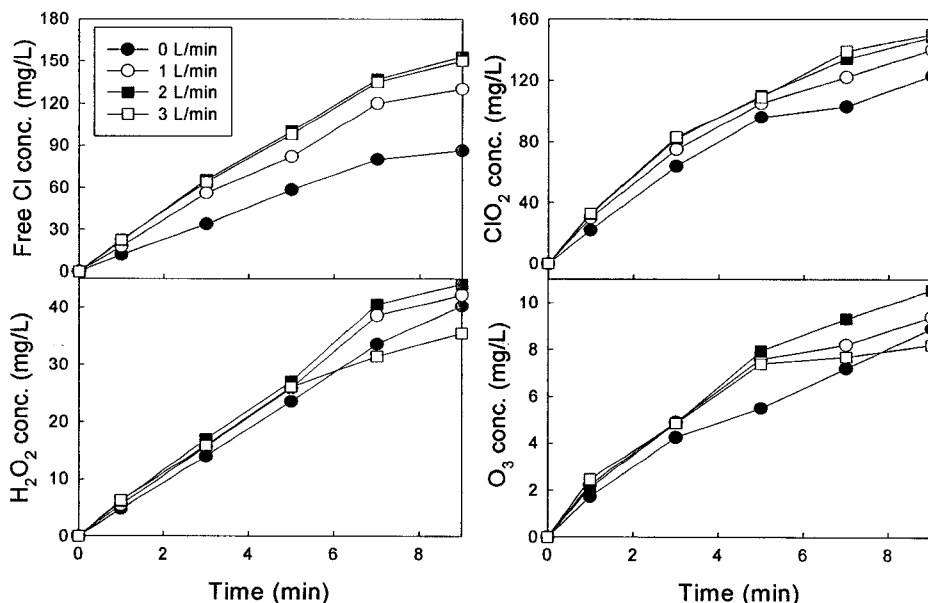


Fig. 8. Effect of air flow rate on the oxidants formation (conductivity, 3.64 mS; electrode distance, 2 mm; current, 2 A): (a) free Cl, (b) ClO₂, (c) H₂O₂, (d) O₃.

Qiang 등¹⁹⁾의 연구 결과와 유사한 결과를 얻었다.

공기 공급량을 0-3 L/min으로 변화시켰을 때 공기공급량 변화에 따른 RhB 농도 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 2 L/min까지 RhB 초기 분해속도가 증가하는 것으로 나타났으며 2 L/min 이상의 공기 공급량에서는 RhB 농도변화가 거의 없어 최적 공기 공급량은 2 L/min으로 나타났고 생성 산화제 농도와

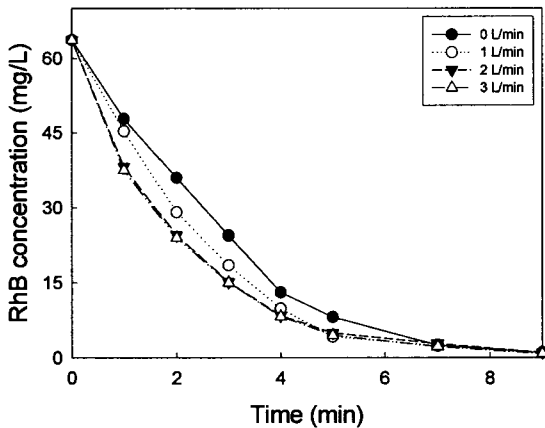


Fig. 9. Effect of air flow rate on the RhB concentration in Ru-Sn-Sb electrode.

RhB 분해가 같은 경향을 나타내었으며, 공기 공급량은 RhB 분해에서 다른 인자보다 미치는 영향은 적은 것으로 사료되었다.

3.5. 산화제 생성과 RhB 분해에 미치는 초기 pH의 영향

pH를 3-11로 변화시켰을 때 생성 산화제 농도 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 유리 염소와 오존의 경우 pH가 유리 염소 생성에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타났고, 이산화염소는 pH가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 과산화수소는 중성 이하의 pH에서 생성 농도의 변화는 크지 않으나 알칼리 영역의 pH에서 과산화수소 생성량이 감소하는 경향을 나타내었다. Bergmann과 Koparal²⁰⁾은 IrO₂/RuO₂ 전극을 이용하여 4.3, 6.4 및 10.4의 이산화염소 생성에 미치는 pH의 영향을 고찰한 결과 pH는 이산화염소 생성에 큰 영향을 미치지 않는다고 하였다. 그러나 Pillai 등²¹⁾은 IrO₂ 전극을 이용한 이산화염소 생성에서 pH가 높으면 다음 식과 같은 전기-생성되는 이산화염소의 농도가 감소한다고 보고한 결과와 같았다.

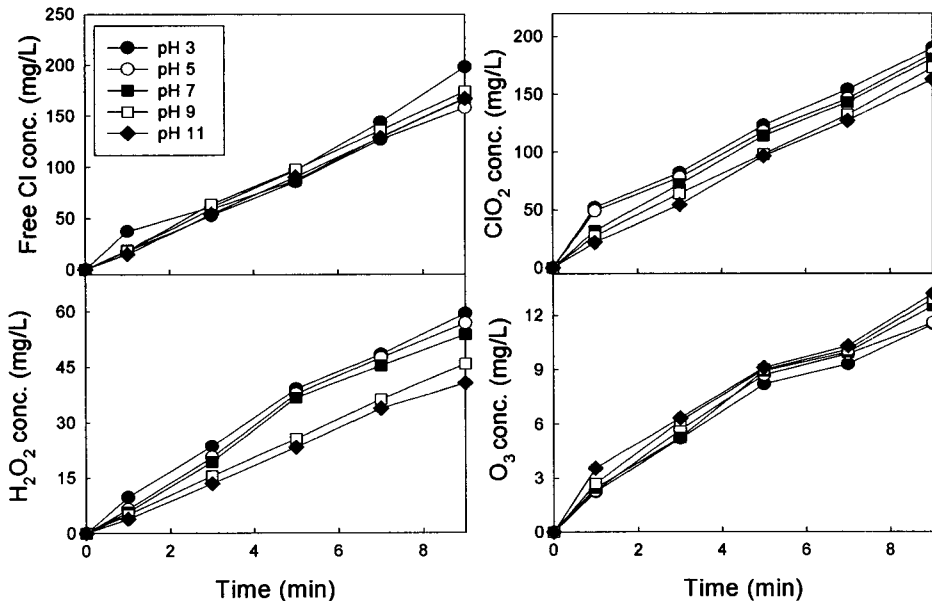
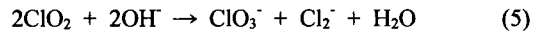


Fig. 10. Effect of air flow rate on the oxidants formation (conductivity, 3.64 mS; electrode distance, 2 mm; current, 2 A): (a) free Cl, (b) ClO₂, (c) H₂O₂, (d) O₃.

식 4와 같이 음극에서 용존산소가 전기화학적으로 환원되어 과산화수소가 발생하므로 산성 pH에서 과산화수소 생성량이 증가한다고 보고한 Qiang 등¹⁹⁾의 결과와 같은 결과를 얻었다.

pH 변화에 따른 RhB 농도 변화를 Fig. 11에 나타내었다. pH를 조절하지 않은 RhB 용액의 초기 pH는 7.6이었다. pH가 산성으로 갈수록 초기 분해속도가 빨라지는 것으로 나타났으며, pH 7에서 9까지의 경우는 pH가 감소할수록 RhB 농도가 감소하는 것으로 나타났으나 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 그러나 pH가 11로 증가되면서 RhB 분해속도가 매우 느려지는 것으로 나타났다. Fig. 10에서 보듯이 초기 pH에 따른 산화제 생성 농도는 이산화탄소와 과산화수소의 농도가 산성 영역의 pH에서 중성이나 알칼리 영역의 pH에서 생성된 농도보다는 높지만 RhB 분해 속도 차이를 설명하기는 힘든 것으로 나타나 향후 OH 라디칼 측정이나 직접 산화와의 관계도 고려해야 할 것으로 판단되었다.

Rajkumar 등¹¹⁾은 3-10 범위에 있는 초기 pH는 폐놀의 COD 제거에 큰 영향을 주지 않는다고 보고하였고, Rajkumar과 Kim²²⁾은 4.3-9.4의 pH 범위에서 Ru와 Ir이 코팅된 DSA 전극에서 azo 염료의 색도 제거에 큰 영향을 받지 않는다고 하였다. Parsa 등²³⁾은 Pt 전극을 이용한 azo 염료 Direct Blue 71 처리에서 4, 7, 9의 pH 범위에서 에너지 소비는 pH가 증가할수록 감소하며, pH가 증가할수록 가일차반응속도상수가 증가한다고 보고하였다. Panizza와 Cerrisola²⁴⁾

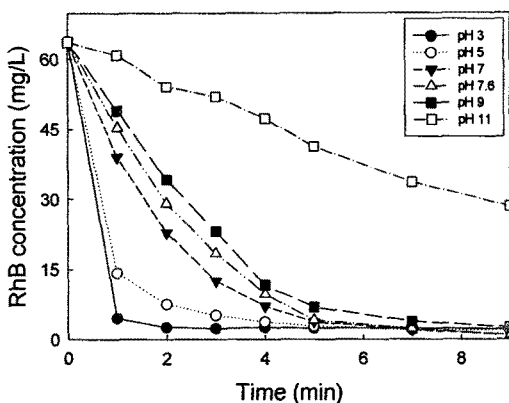


Fig. 11. Effect of pH on the RhB concentration in Ru-Sn-Sb electrode(current, 2 A; NaCl 1.75 g/L).

은 RuO₂ 전극을 이용한 피혁폐수 처리에서 pH가 증가할수록 COD 처리율이 증가한다고 보고하였다. 반면, Awad와 Galwa¹⁷⁾은 PbO₂ 전극을 이용한 Acid Blue와 Basic Brown 염료 제거에서 1-12 범위의 pH에서 Acid Blue 제거의 최적 pH는 3, Basic Brown 제거의 최적 pH는 2이며, 3 이상의 pH에서 pH 증가에 따라 두 염료의 제거속도가 크게 감소하였다고 보고하였고, Ru-Sn-Ti/Ti 전극을 이용한 3-9의 pH 범위에서 Rhodamine B 제거 실험에서 pH가 낮을수록 반응속도가 빨랐다고 보고한 Kim과 Park²⁵⁾의 결과와 같았다.

이와 같이 전극, 실험폐수 등이 달라 연구자들에 따라 초기 pH가 미치는 영향이 다르게 나타나 전기분해에 반응에서 초기 pH에 따른 일반적인 유기물 분해 경향은 없는 것으로 판단되었으며, 초기 pH의 효과에 대한 연구가 필요한 것으로 사료되었다.

4. 결 론

Ru-Sn-Sb/Ti 전극의 유리염소, 이산화염소, 과산화수소 및 오존 생성농도 및 양이온 성 염료 Rhodamine B의 탈색에 미치는 인자에 대하여 조사하여 다음의 결과를 얻었다.

1) 실험한 4 종류의 산화제(유리 염소, 이산화염소, 과산화수소 및 오존)는 전류와 시간 증가에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. Rhodamine B(RhB) 63 mg/L 처리시, 최적 전류는 2 A로 나타났는데 최적 전류 이상에서는 산화제 생성량 증가와 RhB 색도 제거율은 일치하지 않았다. 이는 RhB의 색도가 4분 이내에 빠르게 감소하기 때문에 일정 전류이상에서는 색도 제거율 차이가 크지 않기 때문이라고 사료되었다.

2) 같은 전도도에서 전해질이 산화제 생성에 미치는 영향을 고찰한 결과 생성 유리 염소와 이산화염소의 농도 순서는 모두 NaCl > KCl > HCl로 나타났다. 과산화수소와 오존의 경우 KCl과 NaCl의 산화제 생성 경향이 유리 염소와 ClO₂경우와 반대로 나타났다. Na₂SO₄와 H₂SO₄는 염소계 전해질과는 달리 매우 낮은 농도의 과산화수소와 오존이 생성되는 것으로 나타났다. 전해질 종류에 따른 RhB 분해속도는 NaCl > KCl > HCl > H₂SO₄ > Na₂SO₄로 나타

났다. 염소계 전해질과 비 염소계 전해질을 비교하였을 때 염소계 전해질의 RhB 분해속도가 빠른 것으로 나타났다.

3) NaCl 농도가 증가하면서 생성 산화제 농도가 증가하는 경향을 보였으며, 4종류의 산화제 모두 1.75 g/L 이상의 NaCl 농도에서는 산화제 생성을 증가시키지 않았다. RhB 분해에서도 최적 NaCl 농도는 1.75 g/L인 것으로 사료되었다.

4) 공기 공급량이 0-2 L/min으로 증가시 모든 산화제의 생성량이 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 공기 공급량이 3 L/min으로 증가하면서 5분 이후의 H₂O₂와 O₃ 농도감소가 증가되는 것으로 나타나 최적 공기 공급량은 2 L/min으로 나타났다. RhB 분해에 대한 최적 공기 공급량은 2 L/min으로 나타났고 생성 산화제 농도와 RhB 분해가 같은 경향을 나타내었으며, 공기 공급량은 RhB 분해에서 다른 인자보다 미치는 영향은 적은 것으로 사료되었다.

5) 유리 염소와 오존의 경우 pH가 유리 염소 생성에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타났고, 이산화염소와 과산화수소는 pH가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. pH가 산성으로 갈수록 초기 분해속도가 빨라지는 것으로 나타났으며, pH 7에서 9까지의 경우는 RhB 농도 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 그러나 pH가 11로 증가되면서 RhB 분해속도가 매우 느려지는 것으로 나타났다.

참고 문헌

- Jüttner K., U. Galla and H. Schmieder, 2000, Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, *Electrochim. Acta*, 45, 2575-2594.
- Aleboye A., N. Daneshvar and M. B. Kasiri, 2008, Optimization of C.I. Acid Reed 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology, *Chem. Eng. and Process.*, 47, 827-832.
- Kim D. S. and Y. S. Park, 2007, Electrochemical decolorization of Rhodamine B using dimensionally stable anode, *J. Kor. Soc. Wat. Qual.*, 23(3), 377-384.
- Tröster I., L. Schäfer, M. Fryda and T. Mathee, 2004, Electrochemical advanced oxidation process using DiaChem[®] electrodes, *Wat. Sci. Tech.*, 49(4), 207-121.
- Da Silva, L. A. De Faria and J. F. C. Boodts, 2003, Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency, *Electrochim. Acta*, 48, 699-709.
- Foller P. C. and G. H. Kelsall, 1993, Ozone generation via the electrolysis of fluoboric acid using glassy-carbon anodes and air depolarized cathodes, *J. of Appl. Electrochem.*, 23, 996-1010.
- Trasatti S., 2000, Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®], *Electrochimica Acta*, 45, 2377-2385.
- Yang C. H., C. C. Lee and T. C. Wen, 2000, Hypochlorite generation on Ru-Pt binary oxide for treatment of dye wastewater, *J. Appl. Electrochem.*, 30, 1043-1051.
- Vincent F., E. Morallón, C. Quijada, J. L. Vázquez, A. Aldaz and F. Cases, 1998, Characterization and stability of doped SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 607-612.
- Kim D. S. and Y. S. Park, 2009, A study on the preparation of the dimensionally stable anode(DSA) with high generation rate of oxidants(2), *J. of the Environ. Sci.*, 18(1), 61-72.
- Rajkumar D., J. K. Kim and K. Palanivelu, 2005, Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment, *Chem. Eng. Technol.*, 28, 98-105.
- Malpass G. R. P., D. W. Miwa, S. A. S. Machado, P. Olivi and A. J. Motheo, 2006, Oxidation of the pesticide atrazine at DSA[®] electrodes, *J. of Hazardous Materials*, B137, 565-572.
- Tatapudi P. and J. M. Fenton, 1994, Electrolytic processes for pollutant treatment and pollution prevention, in Gerisvher H. (Ed.) *Advances in electrochemical science and engineering*, VCH, Weinheim, 363-417.
- Kim W. S., S. H. Cha and Y. W. Kim, 1993, A study on the electrolytic treatment of polyvinyl alcohol wastewater, *J. Kor. Soc. Wat. Qual.*, 9(1), 31-40.
- Coast C. R. and P. Olivi, 2009, Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic wastewater, *Electrochim. Acta*, 54, 2046-2052.
- Rajeshwar K. and J. G. Ibanez, 1997, *Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement*, Academic Press Inc., San Diego, CA., 361-370.
- Awad H. S. and N. A. Galwa, 2005, Electrochemical degradation of acid blue and basic brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors, *Chemosphere*, 61, 1327-1335.
- 유석봉, 2005, 전기분해를 이용한 가정용정수기의 살균특성 연구, 석사학위논문, 환경공학과, 인하대학교, 인천.
- Qiang Z., J. H. Chang and C. P. Huang, 2002, Electro-

- chemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions, *Wat. Res.*, 36, 85-94.
- 20) Bergmann H. and S. Koparal, 2005, The formation of chlorine dioxide in the electrochemical treatment of drinking water for disinfection, *Electrochim. Acta*, 50, 5218-5228.
- 21) Pillai K. C., T. O. Kwon, B. B. Park and I. S. Moon, 2009, Studies on process parameters for chlorine dioxide production using IrO₂ anode in an un-divided electrochemical cell, *J. Hazardous Materials*, 164, 812-819.
- 22) Rajkumar D. and J. G. Kim, 2006, Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment, *J. Hazardous Materials*, B136, 203-212.
- 23) Parsa J. B., M. Rezaei and A. R. Soleymani, 2009, Electrochemical oxidation of an azo dye in aqueous media investigation of operational parameters and kinetics, *J. Hazardous Materials*, In Press.
- 24) Panizza M. and G. Cerisola, 2004, Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, 38(2), 5470-5475.
- 25) Kim D. S. and Y. S. Park, 2007, Electrochemical decolorization of Rhodamine B using dimensionally stable anode, *J. Kor. Soc. Wat. Qual.*, 23(3), 377-384.