

Electro-Fenton 반응을 위한 불용성 전극의 과산화수소 생성과 Rhodamine B의 제거

김동석 · 박영식*†

대구가톨릭대학교 환경과학과, *대구대학교 보건환경전공
(2008. 3. 18. 접수/2008. 3. 31. 채택)

Hydrogen Peroxide Generation of DSA for Electro-Fenton Reaction and Removal of Rhodamine B

Dong-Seog Kim · Young-Seek Park*†

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu

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

(Received March 18, 2008/Accepted March 31, 2008)

ABSTRACT

This study investigates the optimal conditions for electrogenerated hydrogen peroxide production and the application of the electro-Fenton process using DSA electrodes. The influences of parameters for the hydrogen peroxide generation such as electrode materials, electrolyte concentration, current, pH, air flow rate and electrode distance were investigated using a laboratory scale batch reactor. The relative performance for hydrogen peroxide generation of each of the six electrodes is : Ru-Sn-Ti > Ru-Sn-Sb > Ru > Ir > Pt > Sn-Sb. Optimum NaCl dosage, current and air flow rate were 2.0 g/l, 12.5 A and 2 l/min, respectively. When the pH is low, hydrogen peroxide concentration was high. Electrode distance does not effect to a hydrogen peroxide generation. A complete color removal was obtained for RhB (200 mg/l) at the 8 min mark of the electro-Fenton process under optimum operation conditions of Fe^{2+} 0.105 g/l and 5.0 A. The electro-Fenton process increased initial reaction and decreased final reaction time. However the effect was not high.

Keywords: electrolysis, electro-Fenton, hydrogen peroxide, Fe^{2+} , DSA (dimensionally stable anode)

I. 서 론

염색폐수는 다양한 제조공정에 따른 다양한 유·무기 폐수가 발생하며 색소화합물, 조염제, 합성세제 등 구성 성분이 다양하며, 폐수의 양과 성상이 시간에 따라 변화가 크고 COD/BOD 비가 1.5~56까지인 난분해성 폐수로 알려져 있다. 또한 미처리된 염색폐수는 수계에 방류될 경우 그 확산성이 매우 크고 높은 색도로 인해 태양광을 흡수하여 수계 미생물의 자정활동을 방해하여 수계의 오염도를 가중시킬 우려가 있다.^{1,2)}

국내의 대규모 염색단지에서 발생하는 염색폐수를 처리하기 위한 방법으로는 화학적 방법, 생물학적 방법 및 활성탄에 의한 흡착법 등 크게 3가지로 분류되는

공정을 이용한다. 현장에서는 주로 응집-활성슬러지 공정, 순산소 활성슬러지-펜톤 산화 공정 등으로 처리되고 있지만 완전한 색도와 COD 처리가 어려운 실정에 있다.^{3,4)}

기존 염색폐수의 처리율을 높이기 위하여 고급산화법(AOPs, Advanced Oxidation Processes)이 많이 연구되고 있다. 고급산화법은 오존산화법, Fenton 산화, 광촉매, 광-펜톤 산화 공정 등이 있다.^{5,6)}

고급산화법 중에서 전극을 이용한 전기화학적 수처리는 전극 표면에서 전자의 이동에 의해 오염물질이 파괴되는 직접 산화와 산소가 발생하는 전위 전후에서 발생하는 하이드록실라디칼($OH\cdot$), 하이드로퍼옥시칼($HOO\cdot$), 과산화수소(H_2O_2) 및 오존(O_3) 등의 산화물질에 의한 간접 산화에 의해 난분해성 물질을 처리할 수 있는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 전기화학적 수처리는 장치의 크기에 비하여 처리능력이 뛰어나고 반응의 제어가능성이 높으며, 부하변동 및 수온변동에 강한 장점이 있다.¹¹⁾

†Corresponding author : Department of Health & Environment, Daegu University
Tel: 82-53-650-8043, Fax: 82-53-650-8049
E-mail : ysparkk@daegu.ac.kr

최근에는 오염물질 제거율을 높이기 위해 전극에서 산소의 환원에 의해 연속적으로 발생하는 과산화수소를 이용하여 Fe^{2+} 와 반응시켜 $OH\cdot$ 을 생성시켜 전기분해 반응 효율과 경제성을 증가시키려는 전기-페톤(electro-Fenton)에 대한 연구가 진행 중이다. 전기-페톤 반응은 과산화수소와 Fe^{2+} 를 첨가하는 방법, 철 전극을 이용하여 철 이온을 발생시키고 과산화수소를 첨가하는 방법, 과산화수소를 전기분해에서 발생시키고 Fe^{2+} 를 첨가하는 방법, 철 전극과 과산화수소 발생 전극을 이용하여 무첨가 방법 등이 있다.¹²⁾

본 연구진은 철 전극을 이용하고 과산화수소를 첨가하는 방법에 의하여 5 mg/l의 발암성 염료인 Rhodamine B(RhB) 용액을 처리한 결과 RhB 처리능력은 우수하였지만 다량의 슬러지가 발생하는 문제점이 발생하고 보고한 바 있으며, Ru/Ti 전극을 이용하여 NaCl 농도가 0.125 g/l, 전류가 4.5 A 인 조건에서 Legionella 소독 실험에서 발생하는 과산화수소 농도를 측정 한 결과 8.5 mg/l에 이르는 것을 보고하였다.^{13,14)}

따라서 본 연구는 다양한 전기-페톤 방법 중에서 불용성인 촉매성 산화물 전극(DSA, Dimensionally Stable Anode)을 제조하고 촉매성 산화물 전극의 전기분해 반응에서 발생하는 과산화수소의 발생량을 증가시키기 위한 방법과 Fe^{2+} 를 첨가하여 전기-페톤 반응을 적용하여 RhB 용액의 분해 정도를 고찰하여 전기-페톤 공정의 적용 가능성을 고찰하였다.

II. 연구방법

1. 실험 재료 및 실험 방법

실험에 사용한 전극은 전기분해시 불용성인 촉매성 산화물 전극을 사용하였다. 전극의 형태는 메쉬형(mesh)을 사용하였으며, Pt 전극과 Ir 전극은 현재 상업적으로 이용 가능하므로 Ti 메쉬 두께가 0.5 mm이고 코팅 두께가 5 μ m인 메쉬형 도금 전극(현성 E&E)을 구매하여 사용하였다. Ru, Sn-Sb, Ru-Sn-Sb 및 Ru-Sn-Ti 전극은 두께가 0.5 mm이고 63×110 mm 크기의 메쉬형 Ti 판(Kobe Steel TP340, 98.9%)을 전처리하고, 코팅액을 이용하여 코팅하였다.¹⁵⁾

실험에 사용한 반응기는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 반응조인 전극 반응기와 반응 용액의 냉각조인 순환 반응기로 구성된 순환식 회분반응기로 아크릴로 제작하였으며, 3 l의 반응 부피를 가졌다. 1쌍의 전극을 전극 반응기에 장착하고 반응시켰으며 반응한 폐수는 전극 반응기 양쪽에서 순환 반응기로 자유낙하로 공급하였다. 순환 반응기에서 펌프를 이용하여 전극 반응기 하

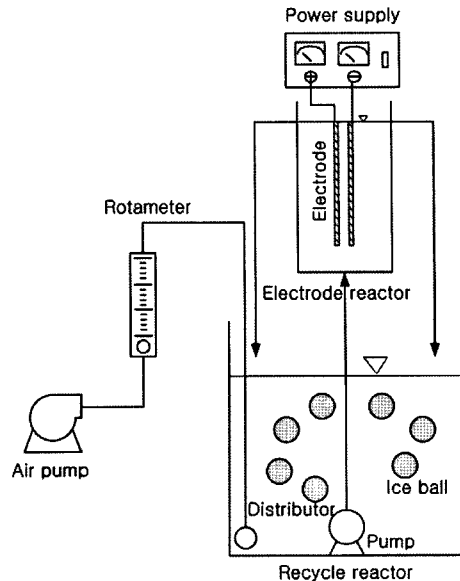


Fig. 1. Schematic diagram of reactor system.

부로 폐수를 공급하여 순환되도록 하였으며, 순환 반응기내에서의 교반을 위하여 에어펌프를 사용하여 2 l/min의 공기를 주입하였다. 순환 반응기의 온도를 20±2°C로 유지하기 위하여 플라스틱 외피를 사용한 아이스 볼을 투입하여 온도를 조절하였다. 직류 전원공급기(Hyunsung E&E, 50V 20A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다. 실험에 사용한 전극은 양극과 음극 모두 같은 재질을 사용하였다.

2. 분석 및 측정

과산화수소의 측정은 1 M NaOH 50 μ l를 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.

RhB 농도는 UV-VIS spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수파장인 554 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 전극 종류가 과산화수소 생성에 미치는 영향

Fig. 2에 전극의 간격을 2 mm로 유지하고 사용하고 전해질인 NaCl 농도를 2 g/l, 공기 공급량을 2 l/min으로 유지하고 전류를 12.5 A(전류밀도, 1788 A/m²)로 인가하였을 때 Pt, Ir, Ru, Sn-Sb, Ru-Sn-Sb 및 Ru-Sn-

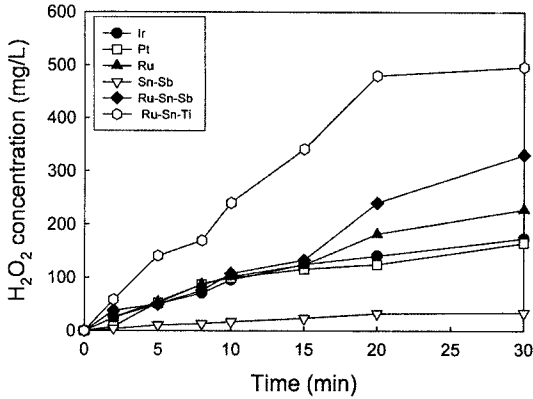


Fig. 2. Effect of electrode material on H₂O₂ generation (Current, 12.5 A; NaCl dosage, 2 g/l; Air, 2 l/min).

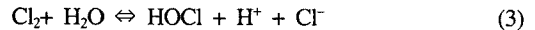
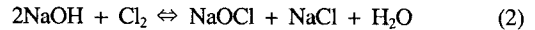
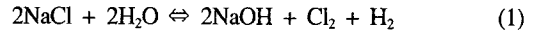
Ti의 6종류에 따른 과산화수소 생성농도를 나타내었다. 2성분계인 Sn-Sb 전극의 과산화수소 생성량이 가장 적은 것으로 나타났고, 1성분계 전극은 Ru > Ir > Pt의 순서로 나타났다. 3성분계 전극 중 Ru-Sn-Ti 전극의 과산화수소 생성 농도가 가장 높게 나타났고 30분에 497 mg/l(= 14.6 mM)의 과산화수소가 생성되는 것으로 나타났다. Saracco 등¹⁶⁾이 Pt 전극, 전해질로 H₂SO₄ 1 N, 전류밀도는 200 A/m²을 이용하여 전기 분해하였을 때 10~12 mM의 과산화수소가 발생한다고 보고한 결과와 실험조건은 다르지만 다량의 과산화수소가 생성되는 것으로 나타났다.

Sn-Sb에 Ru가 같이 코팅되는 경우는 과산화수소 발생농도가 높아지는 것으로 나타났다. Correa-Lozano 등¹⁷⁾은 Ir-Sn-Sb 전극에서 Sn은 분산제(dispersing agent)로 작용하고, Sb는 물들이개(dopant)로 작용한다고 보고하였다. 따라서 Sn-Sb 전극은 전극활성보다는 전극수명과 관련 있으며, 여기에 전극활성이 좋은 Ru 등의 물질을 같이 코팅할 경우 전극 수명과 활성을 같이 높일 수 있다고 사료되었다. 이후 실험은 과산화수소 생성량이 가장 많았던 Ru-Sn-Ti 전극을 사용하여 실험하였다. 이전 연구에서 전류 10.0 A, NaCl 농도 0.5 g/l인 조건에서의 Rhodamine B 제거성능은 Ru-Sn-Ti/Ti ≅ Ru-Sn-Sb/Ti > Ir-Sn-Sb/Ti > Sn-Sb/Ti > Ru/Ti > Ir/Ti > Pt/Ti 전극의 순서로 나타났다고 보고한 결과와 비교할 때 3성분계와 1성분계 전극의 RhB 분해 성능과 과산화수소 생성 경향과는 일치하였으나 Sn-Sb 전극은 일치하지 않았다.¹⁵⁾ 이는 전기 분해를 이용한 유기물질 제거 반응에는 전극에 의한 직접 산화와 간접 산화의 영향을 모두 받는데, 과산화수소 외 오존, 유리 염소, 이산화염소 및 OH 라디칼 등의 산화제가 간접 산화에 기여하기 때문에 유기물을 분해 과정과

의 관련은 다른 산화제를 측정하여 비교해야 할 것으로 판단되었다.

2. 전해질 농도가 과산화수소 생성에 미치는 영향

용액 내의 전류는 이온의 이동에 의해 운반된다. 운반율은 전도도 값으로 표현되며, 전기분해 반응에서 매우 중요한 역할을 한다. NaCl은 전기분해 반응에서 가장 많이 사용되는 전해질의 하나이며, 전압을 낮게 해주는 역할과 ClO₂ 등 염소계 산화제를 생성시키는 역할을 한다.¹⁸⁾ Fig. 3에 전류를 10.0 A로 유지하면서 NaCl 농도 변화에 따른 과산화수소 생성량을 나타내었다. 그림에서 보듯이 NaCl 첨가량이 증가함에 따라 과산화수소 농도가 선형적으로 증가하는 경향을 보였으며, 2.5 g/l 첨가시 2.0 g/l 첨가시보다 과산화수소 농도가 높았으나 그 효과는 크지 않아 최적 NaCl 농도를 2.0 g/l로 고정하였다. 이와 같이 NaCl 농도 증가에 따라 과산화수소 농도가 증가하는 것은 전류 효율의 증가에 따른 전기분해 반응에서 아래의 반응에서 생성된 H⁺가 전기적으로 발생하는 과산화수소의 중요한 인자가 되기 때문이다.^{18,19)}



Zhou 등²⁰⁾은 전해질로 Na₂SO₄를 사용하였을 때 Na₂SO₄ 농도 증가가 같은 음극 전위(cathodic potential)에서 전류 밀도(current density)를 증가시키는데, 전류 밀도 증가가 전기-생성(electro-generated) 과산화수소의 농도를 증가시켜 염료의 분해를 촉진시킨다고 보고한 결과와 전해질 종류는 다르지만 유사한 결과를 얻었다.

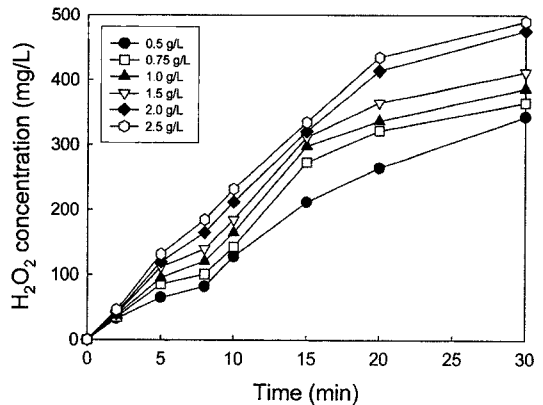


Fig. 3. Effect of NaCl on H₂O₂ generation (Electrode, Ru-Sn-Ti; Current, 10.0 A; Air, 2 l/min).

Table 1. Variation of electric power with NaCl dosage

NaCl dosage (g/l)	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	2.5
Electric power (W)	308	261	201	140	129	109

NaCl 첨가에 따른 전력 변화를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 NaCl 첨가량이 증가함에 따라 소비 전력은 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 1.5 g/l 이상의 NaCl 첨가량에서는 전력량 감소 효과가 크지 않은 것으로 나타났다.

3. 전류 변화가 과산화수소 생성에 미치는 영향

전류를 2.5~15.0 A로 변화시켰을 때 생성되는 과산화수소의 농도를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 전류가 높을수록 생성되는 과산화수소 농도가 높아지는 경향을 나타내었으며, 12.5 A 이상의 전류에서는 20분 후의 과산화수소 농도 증가가 적은 것으로 나타났다. 15.0 A의 경우 가장 높은 과산화수소 생성량을 나타내었으나 12.5 A에 비해 생성량 증가는 크지 않았고 빠른 온도 상승으로 인해 온도 조절이 용이하지 않아 최적 전류는 12.5 A인 것으로 판단되었다. Maehara 등²¹⁾도 전류 증가에 따라 생성 과산화수소 농도가 증가하지만 일정 전류이상에서는 과산화수소 농도 증가율이 줄어든다고 보고한 결과와 유사하였다.

4. pH 변화가 과산화수소 생성에 미치는 영향

pH는 펜톤 반응에서 중요한 인자로 여겨지며, 펜톤 공정의 효율 증진을 위해 보통 pH 3에서 운전하는 것이 보통이다.²²⁾ pH 변화에 따른 과산화수소 생성 농도

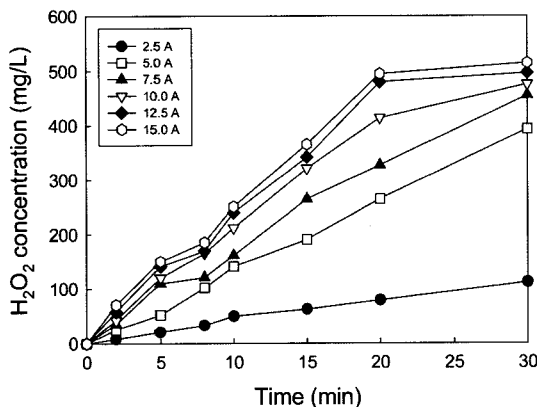


Fig. 4. Effect of current on H₂O₂ generation (Electrode, Ru-Sn-Ti; NaCl dosage, 2 g/l; Air, 2 l/min).

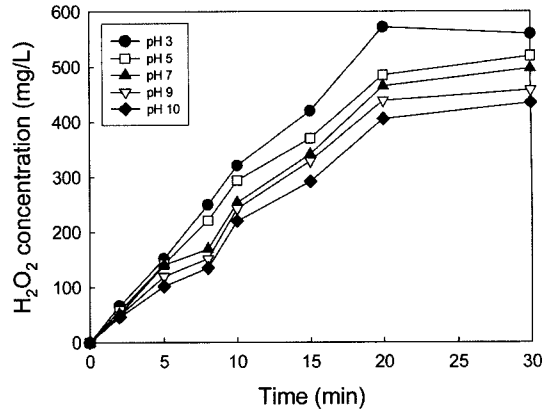
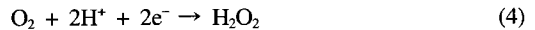


Fig. 5. Effect of pH on H₂O₂ generation (Electrode, Ru-Sn-Ti; Current, 12.5 A; NaCl dosage, 2 g/l; Air, 2 l/min).

변화를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 pH 3부터 pH가 증가할수록 생성되는 과산화수소 농도가 감소하는 것으로 나타났고 pH 3에서 생성된 과산화수소의 농도가 가장 높은 것으로 나타났다. pH에 따른 과산화수소 농도 증가는 20분까지는 직선적으로 증가하지만 20분 이후부터는 농도증가율이 적은 것으로 나타났다.

과산화수소는 전기분해 반응에서 식 (4)와 같이 물의 전기분해에 의해 음극에서 생성된 H⁺와 양극에서 생성된 산소의 환원에 의해 음극에서 발생한다.²³⁾



Maehara 등²¹⁾은 전극에서 과산화수소를 생성하기 위하여 HCl을 첨가한 결과 HCl 농도가 증가함에 따라 생성되는 과산화수소의 농도가 증가하였다고 보고하였다. 따라서 pH를 낮추기 위하여 첨가한 HCl의 농도가 높은 산성 영역의 pH로 갈수록 수중의 H⁺ 이온의 농도가 높아지며 H⁺ 이온이 과산화수소 생성 반응에 참여하여 과산화수소 생성 농도가 높아진다고 사료되었다. Fe³⁺ 이온의 Fe²⁺ 이온으로의 환원을 높이기 위하여 산성 영역에서 운전하는 전기-펜톤 공정에서도 산성 영역의 pH가 유기물 제거에 효율적일 것이라고 판단되었다.

5. 공기량 변화가 과산화수소 생성에 미치는 영향

식 (4)에서 과산화수소 생성에 참여하는 산소는 수중의 용존산소이므로 수중의 용존산소 농도가 수중의 H⁺ 이온 농도와 같이 중요하다. 본 실험에서는 공기를 교환을 위한 목적으로 사용하였으나, 공기의 공급이 수중의 용존산소 농도를 높일 수 있기 때문에 공기 공급량을 0~4 l/min으로 변화시켜 공기 공급량 변화에 따른 과산화수소 생성 농도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그

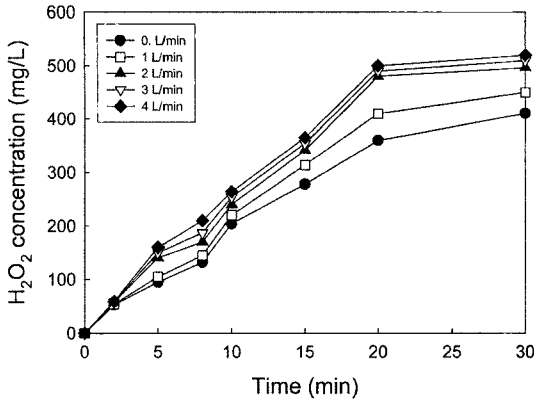


Fig. 6. Effect of air flow rate on H_2O_2 generation (Electrode, Ru-Sn-Ti; Current, 12.5 A; NaCl dosage, 2 g/l).

림에서 보듯이 공기공급량 증가에 따라 생성되는 과산화수소 농도가 증가하였으나 2 l/min 이상의 공기 공급량에서는 증가율이 적어져 2 l/min이 교반 목적을 달성하고 과산화수소 농도도 증가할 수 있는 최적 공기 공급량인 것으로 나타났다. 최적 공기 공급량이 나타나는 이유는 전기-펜톤을 이용한 Orange II의 산화반응에서 율속단계(rate-determining step)는 기상으로부터 수용액으로의 산소의 물질전달이며, 일정 농도 이상의 공기 공급량에 도달되면 율속단계는 산소의 음극에서의 환원이나 벌크 상에서 음극 표면으로의 용존산소의 물질전달이라고 보고한 Danwshvar 등²⁴⁾의 결과로 설명할 수 있다. Liu 등²⁵⁾은 Pt(양극)-흑연 봉(음극) 전극을 사용하여 전기-펜톤 반응을 위한 과산화수소 생성 반응에서 과산화수소 생성에 가장 큰 영향을 주는 인자는 전류, 용존산소 농도, Fe^{2+} 이온 농도라고 보고한 결과와 본 연구 결과를 비교할 때 실험에 적용한 전극, 전류 등이 달라 정확한 비교는 어렵지만 본 연구에서도 영향을 미치는 것으로 사료되었다. 또한 Danwshvar 등²⁴⁾은 실험인자에 따라 과산화수소 농도가 평형에 도달하는 시간이 달라지지만 일정시간 이후에는 발생하는 과산화수소 농도가 거의 평형에 도달하는 것으로 보고하였는데, 본 연구에서도 실험인자에 따라 달라지지만 대략 20분이 평형에 도달하는 시간인 것으로 판단되었다.

6. 전극 간격 변화가 과산화수소 생성에 미치는 영향

전기 분해 반응의 성능에 영향을 주는 주요 인자는 전극 종류, 전류밀도, 전해질 농도, pH 등이 있으며, 전극 간격, 교반, 유량 등과 같은 보조 인자도 성능과 전력량에 영향을 미친다.²⁶⁾ 전극 간격이 넓어지면 처리 성능이 증가한다는 보고와,²⁶⁾ 감소한다는 상반된 보고

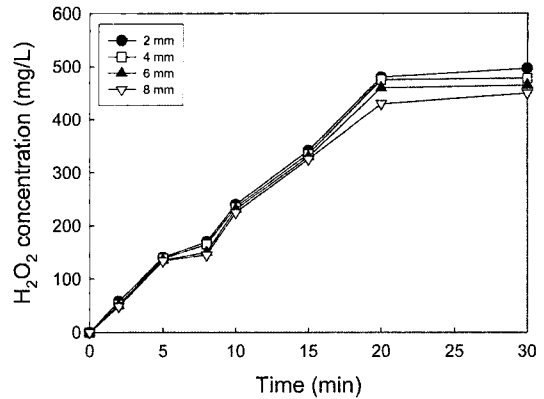


Fig. 7. Effect of electrode distance on H_2O_2 generation (Electrode, Ru-Sn-Ti; Current, 12.5 A; NaCl dosage, 2 g/l).

Table 2. Variation of electric power with electrode distance

Distance (mm)	2	4	6	8
Electric power (W)	129	265	304	415

가 있지만,¹¹⁾ 전극 간격이 넓어질수록 전압이 상승하여 전력효율은 감소한다고 보고되어 있다.^{11,26)} 그러나 전극 간격이 너무 좁아지면 처리 대상에 따라 전극 부착물에 의해 전극 단락이 일어날 수 있기 때문에 전극 간격은 성능과 전력량과 관계되는 인자이다.²⁷⁾

Fig. 7은 전극 간격을 2-8 mm로 변화시켰을 때 발생하는 과산화수소 농도 변화를 나타내었다. 그림에서 보듯이 반응 초반에는 전극 간격에 따른 과산화수소 농도 변화가 차이를 보이지 않으나 20분 후부터 농도 차이를 보이고 있다. 그러나 그 차이는 크지 않은 것으로 나타났으며, 길 등¹¹⁾의 연구결과와 같이 전극 간격의 증가는 유기물질의 처리효율에 다소 영향을 줄 수 있는 것으로 판단되었다. Table 2에 전극 간격에 따른 전력량의 변화를 나타내었다. 소비 전력량은 전극 간격 증가에 따라 직선적으로 증가하는 것으로 나타나 전극 간격은 성능 보다는 주로 전력과 관계되는 것으로 판단되었다.

7. 전기-펜톤 반응을 이용한 Rhodamine B의 제거

전류를 2.5~12.5 A까지 적용하여 RhB 농도 100 mg/l를 적용하여 실험한 결과 7.5 A 이상의 전류에서는 RhB 분해속도가 빨라 비교하기 어려워 RhB 농도를 200 mg/l로 고정하고 5.0 A, pH 7에서 Fe^{2+} 농도를 변화시키고 Fe^{2+} 첨가량에 따른 RhB 농도 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

그림에서 보듯이 Fe^{2+} 첨가량이 증가함에 따라 초기

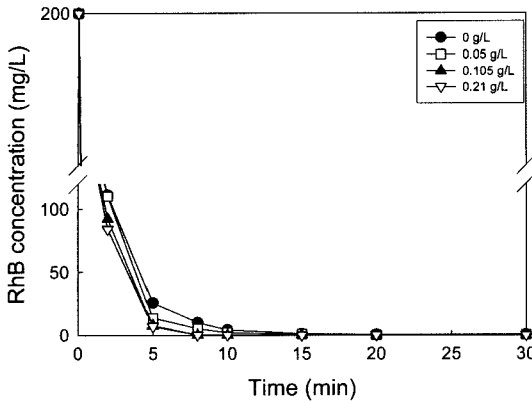


Fig. 8. Effect of Fe²⁺ concentration on RhB concentration (Electrode, Ru-Sn-Ti; Current, 5.0 A; NaCl dosage, 2 g/l).

반응속도는 빨라지는 것으로 나타났으나 그 차이는 크지 않았다. 99%의 색 감소에 소요되는 시간은 Fe²⁺가 0, 0.05 g/l 첨가된 경우는 15분, Fe²⁺가 0.105 g/l과 0.21 g/l 첨가된 경우는 모두 8분이 소요되는 것으로 나타났고, 최적 Fe²⁺ 농도는 0.105 g/l로 나타났다. 본 연구에서는 Fe²⁺ 첨가로 인한 전기-펜톤 공정의 RhB 분해속도가 전기분해 공정과의 차이가 크지 않은 것으로 나타났는데, 이는 전기분해 반응만으로 대부분의 RhB가 200 mg/l의 높은 RhB농도를 15분 내에 99%를 제거할 수 있고, 과산화수소가 최대 발생되는 시간이 보통 20분이지만 대부분의 색도가 20분 이내에 제거되기 때문에 전기분해에서 발생한 과산화수소와 철염과의 반응으로 인한 펜톤 반응의 기여가 낮은 것으로 사료되었다. 반면 Zhang 등²⁸⁾은 양극으로 티탄 봉에 Ru와 Ir을 코팅한 전극, 음극으로는 스테인리스 스틸을 사용하여 4-nitrophenol 분해 반응에서 Fe²⁺와 과산화수소를 첨가한 전기-펜톤 반응이 전기분해 반응, 펜톤 단독 반응의 COD 제거율의 산술적 합계보다 전기-펜톤공정의 COD 제거율이 10% 높았는데, 이는 시너지 효과 때문이라고 보고하였다. 김 등¹⁵⁾은 철 전극을 이용하고 과산화수소를 첨가하여 RhB 분해 실험에서 전기 분해 반응보다는 과산화수소 첨가에 의한 전기-펜톤 반응의 RhB 분해속도가 더 높다고 보고하였다. 본 연구결과에서 나타난 전기-펜톤 공정의 결과와 다른 연구자들의 결과가 다른 것은 다른 연구자들의 결과는 과산화수소를 반응초기에 첨가하여 반응초기부터 생성되는 OH 라디칼이 RhB의 탈색과정에 참여하지만 본 연구에서는 Fe²⁺는 반응시작과 함께 투입되지만 펜톤 반응에 이용되는 과산화수소는 20분이 경과하여야 최대치에 도달되고, 전극에 의한 직접 산화와 과산화수소 이외의 생

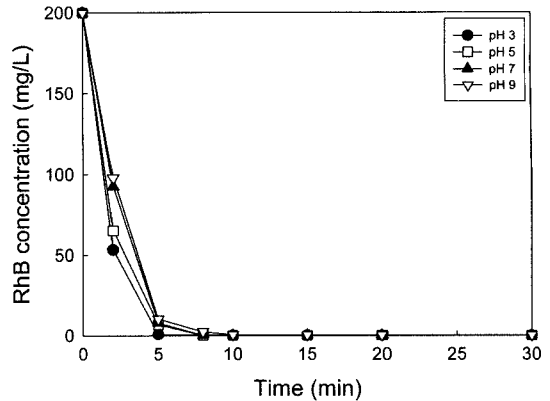


Fig. 9. Effect of pH on RhB concentration (Electrode, Ru-Sn-Ti; Current, 5.0 A; NaCl dosage, 2 g/l).

성 산화제에 의한 간접 산화 효과가 커서 펜톤 반응이 전체 탈색에 기여하기 전에 대부분의 색이 제거되기 때문에 펜톤 반응의 기여효과는 적은 것으로 사료되었다. 김 등²²⁾은 펜톤 공정을 이용한 RhB 색 제거(5 mg/l)에 대한 연구에서 최적 Fe²⁺ 농도는 42 mg/l, 과산화수소 농도는 40 mg/l이라고 보고한 결과와 비교할 때 5.0 A의 전류에서 대부분의 색이 제거되는 시간인 8분에 발생하는 과산화수소 농도는 102 mg/l이며, 최적의 Fe²⁺ 농도(105 mg/l)와 반응하였을 때 가능한 RhB 탈색량을 김 등²²⁾의 연구결과에서 추산해 볼 때 대략 13 mg/l 정도인 것으로 사료되었다. Fig. 8에서 Fe²⁺가 투입되지 않았을 때 8분경과시의 RhB 농도 10.1 mg/l이고, Fe²⁺가 0.105 g/l 투입시 RhB 농도는 0.3 mg/l로 생성된 과산화수소가 Fe²⁺와 거의 1:1로 반응하여 RhB의 색을 제거하는 것으로 나타났다. 그러나 최종 탈색시 농도가 같기 때문에 시너지 효과는 판단하기 어려웠다.

그러나 본 연구에서 소량의 Fe²⁺ 첨가로 인한 펜톤 반응의 기여는 반응 초기속도를 증가시키고 탈색 종결 시간을 1/2로 줄이는 역할을 하는 것으로 판단되었다.

Fig. 9에 Fe²⁺ 농도를 0.105 g/l로 고정하고 pH 변화에 따른 RhB 분해를 나타내었다. 산성 영역의 pH에서 RhB 탈색 속도가 높은 것으로 나타났는데, 이는 Fe²⁺ 이온이 과산화수소와 반응하여 OH 라디칼이 생길 때 생성된 Fe³⁺가 낮은 pH에서 Fe²⁺로 환원되어 다시 과산화수소와 반응하여 OH라디칼을 생성하는 데 사용되고,²⁹⁾ Fig. 5에서 나타난 바와 같이 산성 영역의 pH에서 과산화수소 발생량도 높기 때문인 것으로 나타났다.

IV. 결 론

축매성 산화물 전극의 전기분해 반응에서 발생하는

과산화수소에 미치는 인자와 전기-펜톤 반응에 적용한 결과 다음의 결과를 얻었다.

1. Pt, Ir, Ru, Sn-Sb, Ru-Sn-Sb 및 Ru-Sn-Ti의 6 종류의 전극에 따른 과산화수소 농도에 따른 과산화수소 생성농도는 3성분계 전극인 Ru-Sn-Ti 전극이 가장 높은 것으로 나타났다. 전해질인 NaCl은 첨가량이 증가할수록 생성되는 과산화수소 농도가 증가하였으며, 전력량 소비도 감소하는 것으로 나타났는데, NaCl 첨가로 인해 전류 효율이 증가하고 생성된 H⁺가 전기적으로 발생하는 과산화수소 생성에 중요한 인자가 되기 때문인 것으로 사료되었다.

2. 전류가 증가할수록 생성되는 과산화수소의 농도가 증가하는 것으로 나타났다. pH가 감소할수록 생성 과산화수소의 농도가 증가하는 것으로 나타났는데, 산성 영역의 pH에서 풍부한 H⁺ 이온이 과산화수소 생성 반응에 참여하여 과산화수소 생성 농도가 높아진다고 사료되었다. 산성 영역에서 운전하는 펜톤 공정을 고려할 때 산성 영역에서의 전기-펜톤 공정의 유기물 분해능은 과산화수소 생성량 증가에 따라 증가할 것으로 판단되었다.

3. 공기공급량이 증가할수록 과산화수소 생성량이 증가하였으나 일정 공급량이상에서는 효과는 크지 않은 것으로 나타났는데 기상으로부터 수용액으로의 산소의 물질전달 현상과 관련이 있는 것으로 판단되었다. 전극 간격 증가에 따른 과산화수소 생성 농도는 큰 차이를 보이지 않지만 전극 간격 증가에 따라 전력량이 직선적으로 증가하는 것으로 나타나 전극 간격은 성능 보다는 주로 전력과 관계되는 것으로 판단되었다.

4. 5.0 A에서 Fe²⁺ 양에 따른 전기-펜톤 공정의 최적 Fe²⁺ 농도는 0.105 g/l로 나타났다. 전기분해 자체의 빠른 반응으로 인해 반응초기에 대부분의 RhB가 분해 되기 때문에 과산화수소 발생량이 적어 전극에서 발생하는 과산화수소와 Fe²⁺ 첨가로 인한 펜톤 공정의 RhB 분해 기여도는 크지 않은 것으로 나타났다. 그러나 전기-펜톤 반응은 반응 초기속도를 증가시키고 탈색 종결 시간을 1/2로 줄이는 역할을 하는 것으로 판단되었다. 전기-펜톤 반응에서 산성 영역의 pH에서의 RhB 분해 속도가 가장 빠른 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Yoo, Y. E. : A study on the textile wastewater treatment by sonochemical process. *Korean Journal of Environmental Health*, **29**(5), 10-16, 2003.
2. Kim, T. K., Park, C. H., Bae, W. K., Shin, E. B. and Kim, S. Y. : Electrochemical oxidation of textile wastewater by RuO₂/Ti anode. *Journal of Korean Fiber Society*, **38**(7), 366-372, 2001.
3. Hwang, B. H., Kang, M. K., Kim, H. K., Won, H. S., Kong, S. H. and Bae, W. K. : Removal characteristics of organic and color materials in dyeing wastewater by biological and Fenton processes. *Journal of Korean Society of Environmental Engineering*, **25**(9), 1085-1091, 2003.
4. Park, Y. S. and Moon, J. H. : Treatment of textile wastewater by anaerobic sludge and aerobic fixed-bed biofilm reactor. *Korean Journal of Environmental Health*, **28**(3), 55-63, 2002.
5. Arslan, I. : Treatability of simulated dispersed dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation and ferrous iron-catalyzed ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, **B85**, 229-241, 2001.
6. Lücking, F., Köser, H., Jank, M. and Ritter, A. : Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Water Research*, **32**(9), 2607-21614, 1998.
7. Zhu, C., L. Wang, L. Kong, X. Yang, L. Wang, S. Zheng, F. Chen, F. Maizhi, M. and Zong, H. : Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂+UV in aqueous solution. *Chemosphere*, **41**, 303-309, 2000.
8. Park Y. S. : Decolorization of Rhodamine B by photo-Fenton oxidation. *Journal of Korean Society on Water Quality*, **23**(2), 274-280, 2007.
9. Cho, I. H., Kho, Y. L., Lee, S. J., Lee, H. K. and Zoh, K. D. : A study on the dye-wastewater treatment by fenton and photo-fenton oxidation process. *Korean Journal of Environmental Health*, **26**(4), 29-37, 2000.
10. Kim H. S., Seo, I. S., Choi, I. H., Kim, Y. K., Kim, J. Y. and Lee, J. Y. : Development of electrochemical disinfection process using dissolved air for enhanced disinfection efficiency. *Joint Symposium of Korean Society on Water Quality and Korean Society of Water and Wastewater*, Autumn, 625-628, 2004.
11. Gil, D. S., Lee, B. H. and Lee, J. K. : Removing high concentration organic matters by using electrolysis. *Journal of Korean Society of Environmental Engineering*, **22**(2), 251-264, 2000.
12. Qiang, Z., Chang, J. H. and Huang, C. P. : Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation process. *Water Research*, **37**, 1308-1319, 2003.
13. Kim, D. S. and Park, Y. S. : Decolorization of Rhodamine B by electro Fenton-like reaction. *Journal of Environmental Sciences*, **17**(1), 37-44, 2008.
14. Park, Y. S. and Kim, D. S. : Inactivation of *Legionella pneumophila* by electrochemical disinfection. *Journal of Korean Society on Water Quality*, **23**(5), 613-619, 2007.
15. Kim D. S. and Park Y. S. : Electrochemical decolorization of a Rhodamine B using dimensionally stable anode. *Journal of Korean Society on Water Quality*, **23**(3), 377-384, 2007.

16. Saracco, G., Solarino, L., Aigotti, R., Specchia, V. and Maja, M. : Electrochemical oxidation of organic pollutions at low electrolyte concentration. *Electrochimica Acta*, **46**, 373-380, 2007.
17. Correa-Lozano, B., Commninellis, C. and Battisti, A. D. : Electrochemical properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₃ electrodes prepared by the spray pyrolysis technique. *Journal of Applied Electrochemistry*, **26**, 6832-688, 1996.
18. Park, S. W. : Removal of toxic organic compound using electro-fenton reaction. *Journal of Environmental Sciences*, **13**(6), 551-560, 2004.
19. Scott, K. : Electrochemical reaction engineering, Academic Press, San Diego, 231-237, 1991.
20. Zhou, M., Yu, Q. and Lei, L. : The preparation and characterization of a graphite-PTFE cathode system for the decolorization of C.I. Acid Red 2. *Dyes and Pigments*, **77**, 129-136, 2008.
21. Maehara, S., Taneda, M. and Kusakabe, K. : Catalytic synthesis of hydrogen peroxide in microreactors. *Chemical Engineering Research and Design*, Article in Press, 2008.
22. Kim, D. S. and Park, Y. S. : Decolorization of Rhodamine B by Fenton, Fenton-like, and photo-Fenton-like oxidation. *Journal of Environmental Health Sciences*, **33**(2), 150-157, 2007.
23. Drogui, P., Elmaleh, S., Rumeau, M., Bernard, C. and Rambaud, A. : Oxidizing and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell. *Water Research*, **35**(13), 3235-3241, 2001.
24. Daneshvar, N., Aber, S., Vatanpour, V. and Rasouli-fard, M. H. : Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II. influence of operational parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Article in press, 2008.
25. Liu, H., Li, X. Z., Leng, Y. J. and Wang, C. : Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution. *Water Research*, **41**, 1161-1167, 2007.
26. Yu, J. J., Park, J. M., Hwang, D. J. and Min, K. S. : Electrochemical treatment the dying wastewater by an Ti/IrO₂ electrode. *Journal of Korean Society on Water Quality*, **19**(1), 1-8, 2003.
27. Park, S. S., Kim, K. H., An, H. S., Park, K. K. and Lee, T. W. : Reduction of deposits on the electrode by the cell modification in direct sea water electrolysis system. *Journal of Korean Industrial Engineering Chemistry*, **16**(4), 563-569, 2005.
28. Zhang, H., Fei, C., Zhang, D. and Tang, F. : Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 227-232, 2007.
29. Wang, C. T., Hu, J. L., Chou, W. L. and Kuo, Y. M. : Removal of color from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. *Journal of Hazardous Materials*, **152**(2), 601-606, 2008.