

나노영가철/활성탄 입자전극과 과황산을 이용한 3차원 전기화학적 산화공정

민동준 · 김철용 · 안준영 · 조수빈 · 황인성*

부산대학교 사회환경시스템공학과

Three-dimensional Electrochemical Oxidation process using Nanosized Zero-valent Iron/Activated carbon as Particle electrode and Persulfate

Dongjun Min · Cheolyong Kim · Jun-Young Ahn · Soobin Cho · Inseong Hwang*

Department of Civil & Environmental Engineering, Pusan National University

ABSTRACT

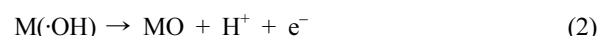
A three-dimensional electrochemical process using nanosized zero-valent iron (NZVI)/activated carbon (AC) particle electrode and persulfate (PS) was developed for oxidizing pollutants. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis were performed to characterize particle electrode. XRD and SEM-EDS analysis confirmed that NZVI was impregnated on the surface of AC. Compared with the conventional two-dimensional electrochemical process, the three-dimensional particle electrode process achieved three times higher efficiency in phenol removal. The system with current density of 5 mA/cm² exhibited the highest phenol removal efficiency among the systems employing 1, 5, and 10 mA/cm². The removal efficiency of phenol increased as the Fe contents in the particle electrode increased. The particle electrode achieved more than 70% of phenol removal until it was reused for three times. The sulfate radical played a predominant role in phenol removal according to the radical scavenging test.

Key words : Particle electrode, Nanosized zero-valent iron, Activated carbon, Persulfate, Electrochemical oxidation

1. 서 론

오염된 지하수와 산업폐수의 전기화학적 처리공정은 손쉬운 운전과 다양한 종류의 유기오염물질 제거가능성 때문에 고도산화처리의 대안으로 주목을 받아왔다(Chaplin, 2014; Bagastyo, et al., 2011; Butkovskyi, et al., 2014). 전기화학적 공정은 상온, 상압에서 운전할 수 있는 장점이 있으며 유입 성분과 유량의 변화에 맞춰 오염물질을 처리할 수 있는 것으로 보고되고 있다(Chen, et al., 2018). 그리고 전기화학적 공정은 일반적으로 처리제를 필요로 하지 않고 폐기물을 생성하지 않는 장점이 있다(Radjenovic and Sedlak, 2015). 이러한 장점에도 불구하고 전극의 짧은 수명과 낮은 전류효율과 같은 단점으로 인해 산업현장에 적용하기에 어려움이 있다. 특히 오염물질의 농도가 낮을 경우 물질의 반응속도가 저하되고 전류

효율이 감소한다. 이러한 문제들을 해결하기 위해 기존의 2차원 전극에 비해 넓은 비표면적을 나타내는 3차원 전극을 활용한 전기화학적 공정에 관한 연구가 진행되고 있다(Zhu, et al., 2011; Zhang, et al., 2013). 2차원 전극에 비해 입자전극을 이용하여 비표면적 특성을 향상해야 하는 이유는 전기화학적 공정에서 오염물질이 제거되는 기작을 통해 알 수 있다. 직접산화는 전극표면에서 발생하는 산화반응을 말하며 식 (1)~(2)와 같이 산화전극 표면에서 하이드록실 라디칼($\cdot\text{OH}$)에 의해 오염물질이 산화되는 반응과 식 (3)과 같이 산화전극 표면에서 직접적인 전자교환으로 발생하는 산화반응이 있다.



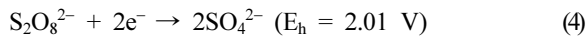
*Corresponding author : ihwang@pusan.ac.kr

Received : 2018. 12. 14 Reviewed : 2018. 12. 17 Accepted : 2018. 12. 20

Discussion until : 2019. 2. 28

직접산화 반응은 전극표면에서 발생하기 때문에 전극의 표면적이 넓을수록 처리효율이 향상 될 수 있다. 하지만 기존의 2차원 전극을 이용한 전기화학적 공정에서는 전극 영역을 확장하기에 어려움이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 2차원 전극에 활성탄과 같은 표면적이 넓은 입자 전극을 접목하여 3차원 전기화학적 공정을 만들 수 있다. 그래서 전극의 표면적을 향상시킬 수 있고 전극 영역을 반응기 전체로 확장할 수 있게 된다. 적절한 전압에서 전기장의 영향으로 활성탄 입자는 분극화되어 미소전극(microelectrode)을 형성하여 각각의 입자가 전극이 된다(Xu, et al., 2008). 입자전극을 이용해 넓어진 전극 영역과 비표면적 특성을 이용하여 기존의 전기화학적 공정보다 오염물질의 높은 제거효율을 달성할 수 있게 된다.

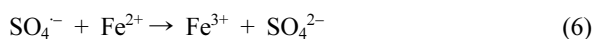
과황산(persulfate) 이온은 폐수처리 분야에서 강력한 산화제로 주목을 받아왔다(Waclawek, et al., 2017). 또한 과황산 이온은 환경복원에 사용된 가장 강력한 산화제 중의 하나이다. 식 (4)에 따라 수중 환경에서 과황산 이온이 2개의 전자를 받아 황산 이온으로 바뀌어 높은 산화력 나타낸다(House, 1962).



하지만 과황산 이온은 산화환원전위는 높으나 산화속도가 느린 단점을 가지고 있다. 이를 극복하기 위해 여러 가지 방법을 이용하여 과황산 이온을 황산 라디칼로 활성화 시켜 오염물질을 제거하는 연구가 진행되고 있다. 황산 라디칼은 과황산 이온보다 비교적 높은 산화환원전위 ($E_h = 2.80 \text{ V}$)를 나타내며 유기오염물질과 빠르게 반응한다. 과황산 이온을 활성화 시키는 여러 가지 방법 중 식 (5)와 같이 전이금속을 이용한 활성화 방법이 널리 연구되었다.

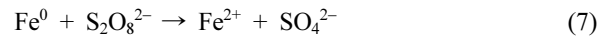


특히 과황산 이온을 활성화하는 전이금속 중 2가철 이온은 촉매작용을 하는 대표적인 금속 이온이다. 2가철 이온을 활성화제로 사용할 경우 과도한 양의 2가철 이온이 반응에 참여하게 되면 황산 라디칼이 식 (6)과 같이 제거 되기 때문에 2가철 이온의 주입량이 상당히 중요한 인자로 간주된다.

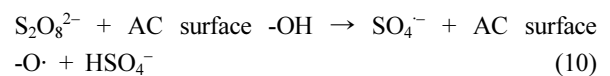
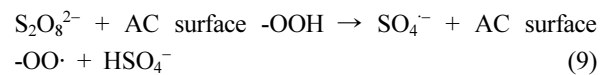


그리고 2가철 이온이 3가철 이온으로 산화되고 나면 반응성이 낮아지게 되고 2가철 이온으로 재생하기에 상당한 양의 에너지가 요구된다(Wu, et al., 2012). 그래서 첫번

째로 수용액에서 지속적으로 일정한 농도의 2가철 이온을 방출하는 불균질 촉매(heterogeneous catalyst)인 나노영가철이나 고체 철을 이용하여 과황산 이온을 활성화하는 연구가 식 (7), (8)과 같이 수행되었다. 반응초기에 빠른 속도로 30%의 페놀이 제거되었다. 하지만 나노영가철의 반응성이 낮아진 이후 페놀제거속도가 급격하게 감소하여 페놀제거에 상당한 시간이 소요되고 완전한 제거가 일어나지 않았다(Kim et al., 2018; Naim and Ghauch, 2016).



이와 함께 식 (9), (10)과 같이 금속이 없는 불균질 촉매인 활성탄을 이용한 과황산 이온 활성화에 관한 연구가 수행되었다. 반응 5시간 이내에 90%의 Acid orange 7 제거효율을 보였다. 하지만 활성탄의 재사용 횟수가 3회부터 Acid orange 7 제거효율이 40%까지 감소하는 한계점을 드러내고 있다(Yang et al., 2011).



최근 활성탄을 입자전극으로 사용한 3차원 전기화학적 공정과 Peroxymonosulfate (PMS)를 접목한 연구가 진행되었다(Li et al., 2017). 활성탄/PMS 공정과 전기/PMS 공정보다 전기/활성탄/PMS 공정에서 가장 높은 효율을 달성한 것으로 보고되었다.

본 연구는 앞서 언급한 활성탄, 나노영가철, 과황산, 전기화학적 공정의 장점들을 결합하여 나노영가철이 담지된 활성탄을 입자전극으로 사용하고 과황산을 산화제로 사용하는 입자전극/과황산 전기화학적 산화공정을 시험하였다. 입자전극으로 활성탄에 나노영가철을 담지시킨 점은 두 가지 불균질 촉매를 하나의 매개로 활용가능하고 지속적인 2가철을 공급할 수 있는 장점을 나타낼 것으로 기대되었다. 대표적인 지하수 오염물질인 페놀을 대상오염물질로 선정하였으며 2차원 전극과 3차원 전극의 분해효율을 비교하였다. 그리고 입자전극/과황산의 영향인자로 전류밀도, 철 함량에 따른 페놀제거 경향을 분석하였다. 나노영가철이 담지된 입자전극과 나노영가철이 없는 입자전극의 재사용 가능성을 평가하였다. 마지막으로 반응에 참여하는 라디칼 종류 규명과 기여도를 평가하기 위해 라디칼 스캐빈저 실험이 수행되었다.

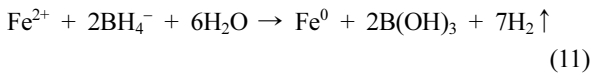
2. 방법

2.1. 실험방법

2.1.1. 입자전극 합성

활성탄(SLC-100, 삼천리활성탄주식회사)은 체를 쳐서 2 mm 이상 크기만 사용하였다. 활성탄을 사용하기 전 표면 불순물을 제거하기 위해 탈이온수로 반복하여 세척하고 105°C에서 24시간 건조였다. 활성탄 표면에 담지된 나노영가철은 강환원제인 수소화붕소나트륨(98%, Samchun)을 이용하여 2가철을 영가철로 환원되는 액상환원법으로 합성하였는데(Tseng et al., 2011), 그 방법은 아래와 같다.

1. 황산제일철 7수화물(99%, Kanto)을 정해진 양에 따라 200 ml 탈산소수에 0.5 g 폴리에틸렌글리콜(PEG 600, Junsei)과 함께 용해시킨 후 30분간 교반한다.
2. 철 용액에 활성탄 4 g을 넣은 다음 48시간 교반한다.
3. 수소화붕소나트륨은 황산제일철 7수화물의 6배 몰농도로 제조한다.
4. 혼합물로부터 여과된 활성탄을 수소화붕소나트륨(98%, Samchun) 200 ml 용액에 투입하여 교반하며 2시간 동안 반응시킨다. 환원반응은 다음 식 (11)과 같이 발생한다.



5. 생성된 입자전극을 여과하여 에탄올과 탈산소수로 번갈아 가며 3번 행군다. 생성된 복합체는 진공 70°C에서 밤새 건조시켰다. 모든 합성 과정은 혐기성 챔버(Coy Laboratory Products)에서 진행되었다.

2.1.2. 폐놀분해

입자전극/과황산을 이용한 폐놀의 전기화학적 산화 실험은 다음 과정에 따라 수행되었다. 폐놀 100 mg/L 수용액을 400 ml를 붕규산(borosilicate) 유리 반응기에 준비하고 과황산나트륨(98%, Junsei) 농도가 2000 mg/L가 되도록 만든다. 전류가 용이하게 흐르게 하기 위해 전해질인 황산나트륨(Na_2SO_4)을 50 mM 농도가 되도록 준비한다. 반응기 덮개에 티타늄/산화이리듐(Ti/IrO_2)과 스테인리스 스틸(stainless steel)을 설치하여 각각 산화전극과 환원전극으로 활용하였으며, 전극이 수용액에 잠기는 면적은 9 cm^2 ($2 \text{ cm} \times 4.5 \text{ cm}$)가 되도록 하였다. PTFE(polytetrafluoroethylene) 재질의 날이 장착된 교반기를 이용하여

60 rpm으로 교반하면서 입자전극 500 mg/L를 투입하면서 산화반응을 개시하였다. 전류공급장치(MK3005D, MK Power)를 작동하여 실험에 따라 전류밀도를 1, 5, 10 mA/cm^2 중 한 값으로 유지하도록 하였다. 실온($23 \pm 2^\circ\text{C}$)에서 모든 반응은 pH를 완충하지 않았으며 초기 pH는 3.0 ± 0.1 로 설정하였다.

전류밀도가 폐놀 분해에 미치는 영향을 확인하기 위해 전류공급장치를 이용하여 설정된 전류밀도를 유지하도록 하였다. 철 농도에 따른 폐놀 분해영향을 밝히기 위해 황산제일철의 농도를 달리하여 합성한 입자전극을 사용하였다.

입자전극을 이용한 폐놀의 연속제거 가능성을 평가하기 위해 4회 회분식 실험을 연속으로 실시하였다. 실험순서와 조건은 위와 동일하게 수행하되 1회 실험이 종료된 이후 나노영가철이 담지된 입자전극과 나노영가철이 없는 입자전극을 수거하여 각각 동일한 조건의 회분식 실험에 재사용하였다.

폐놀 농도와 과황산 이온 농도 그리고 용존 철 이온 농도 측정을 위해 시료 2 ml를 채취하였으며 반응종결을 위해 즉시 에탄올(99.5%, Junsei)을 투여하였다. 반응종결 후 0.22- μm PTFE 필터를 사용하여 시료를 여과하였으며 여액을 각 분석에 사용하였다. pH는 multi-meter(Thermo Scientific Orion Star A329, USA)를 이용하여 측정하였다. 모든 실험과정은 25°C에서 실시하였다.

2.1.3. 라디칼 메커니즘 규명

폐놀분해에 대한 라디칼 기여도를 규명하기 위해 라디칼 퀘칭 실험을 실시하였다. Tert-Butyl alcohol(98%, Samchun)과 메탄올(99.9%, J.T.BAKER)은 입자전극/과황산 공정에서 라디칼 기여도를 규명하기 위해 사용되었다. Thao et al.(2017)의 연구에서 하이드록실 라디칼과 Tert-Butyl alcohol(TBA)의 반응속도가 황산 라디칼과 TBA의 반응속도보다 1000배 빠르다고 기술하였다. 그래서 TBA는 하이드록실 라디칼 스케빈저라고 간주할 수 있다. 반면 에탄올은 하이드록실 라디칼과 반응속도가 황산라디칼 반응속도보다 50배 빠르다고 기술하였다. 그래서 에탄올은 하이드록실 라디칼과 황산 라디칼 스케빈저라고 간주할 수 있다. 라디칼 스케빈저/폐놀의 비율은 몰 농도 100 배로 설정하였다.

2.2. 입자전극의 표면특성 평가

활성탄 입자전극 표면에 담지된 나노영가철의 광물학적 특성을 규명하기 위해 X'pert PRO-MRD (한국기초과학연구원)를 이용하여 X선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD)

을 실시하였다. Cu K α radiation($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)을 광원으로 사용하였으며 측정간격은 1° 로 하여 10° and 90° 까지 분석하였다. 형상학적 특성을 파악하기 위해 주사전자현미경(SUPRA40VP, ZEISS)을 이용하였으며 입자전극 표면의 화학적 조성을 에너지 분산형 분광기(EDAX, AMETEK)를 사용하여 측정하였다. 나노영가철이 없는 입자전극과 나노영가철이 담지된 입자전극의 비표면적과 공극 부피 그리고 공극 크기를 77 K에서 질소 흡착을 이용하여 측정하였다(ASAP 2020, Micromeritics Instrument Corps.).

2.3. 페놀, 과황산, 용존 철 농도 분석

페놀 농도는 자외선검출기(SPD-20A, Shimadzu)와 C18 컬럼(Poroshell 120, Agilent)을 장착한 액체크로마토그래프를 이용하여 측정하였다. 이동상은 아세트산(99.7%, J.T.BAKER) 0.5%과 메탄올(99.9%, J.T.BAKER) 20%의 혼합 수용액을 사용하였고 0.15 ml/min의 유량으로 운전하였다. 페놀은 275 nm 파장에서 검출하였다. 과황산 이온 측정은 요오드 적정법으로 측정한다. 5% 탄산수소나트륨(99%, Junsei)으로 완충한 1:1 요오드화칼륨(99.5%, Junsei) 수용액을 발색시약으로 사용하며 탈이온수 8.75 ml에 발색시약 1 ml 그리고 시료 0.25 ml를 더하여 교반 후 25분간 정치하였다. 요오드 이온의 산화에 의한 발색이 완료된 후 400 nm에서 자외선-가시광선 분광광도계(Optizen 3220UV, Mecasys)를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 2가철과 총 용존 철은 각각 1,10-phenanthroline(99%, Junsei)을 사용하여 510 nm에서 자외선-가시광선 분광광도계를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 2가철은 구연산나트륨(99%, Junsei) 1% 수용액 5 ml에 시료 0.5 ml를 가한 후 발색시약으로 에탄올에 용해시킨 10% 1,10-phenanthroline 용액 0.1 ml로 발색시켰다. 총 용존 철은 구연산나트륨과 hydroxylamine hydrochloride(99%, Sigma-Aldrich) 모두 1% 농도로 된 수용액 5 ml에 시료와 발색시약을 가하였다.

입자전극의 철 함량을 측정하기 위해서 입자전극을 진한 황산(97%, Merck)과 진한 질산(60%, Junsei)의 혼합 용액(3:1) 40 ml에서 25°C 2시간 교반한다. 혼합물을 30분간 90°C 에서 가열한 후 0.22- μm PTFE 필터를 사용하여 시료를 여과한다. 여과한 시료 0.5 ml을 아세트산 6 M과 수산화나트륨 5 M을 1:1 비율로 섞어 만든 아세트산나트륨으로 완충된 수용액에 넣고 수산화나트륨(97%, Kanto)으로 pH를 3으로 조정한다. 그 후 총 용존 철 측정방법과 동일하게 측정하였다(Xu et al., 2015; Agustina et al., 2015).

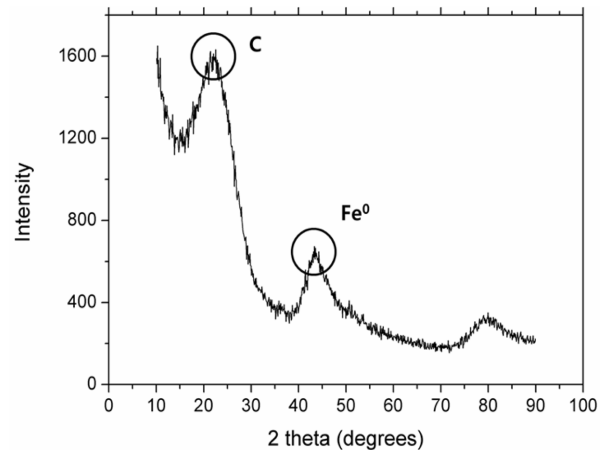


Fig. 1. XRD patterns of particle electrode (NZVI/AC).

3. 결과 및 고찰

3.1. 입자전극의 물리·화학적 특성평가

입자전극 표면의 담지된 나노영가철의 광물학적 특성을 규명하기 위해 산란 X선 강도를 Fig. 1에 나타내었다. XRD 분석결과 44.7°에서 영가철을 나타내는 강한 피크가 측정되었다. 이는 기존 문헌(Wu et al., 2013)에서와 같이 영가철이 44.7° 부근에서 강한 피크가 관측되는 결과와 일치하는 것으로 확인되었다. 활성탄의 탄소 또한 23° 부근에서 피크가 관측되었다. XRD 결과를 통해 활성탄 표면에 나노영가철이 성공적으로 담지된 것으로 판단된다.

Fig. 2a는 나노영가철이 없는 입자전극 표면에 공극이 일정하게 분포하고 있음을 보여준다. Fig. 2b는 나노영가철이 활성탄 표면 공극 주위에 분포하고 있음을 보여준다. Fig. 2c는 EDS 분석결과로 입자전극 표면의 화학적 구성 성분을 나타낸다. 분석결과 6.40 keV와 0.50.7 keV에서 철의 피크를 확인할 수 있었으며 탄소 61.7%, 산소 19.3%, 철 14.4%로 구성된 것으로 나타났다. 이를 통해 활성탄 표면에 철이 담지된 것을 추측할 수 있다.

나노영가철이 없는 입자전극과 나노영가철이 담지된 입자전극의 비표면적, 공극부피 그리고 공극크기를 Table 1에 나타냈다. 나노영가철이 없는 입자전극의 비표면적 $1232.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 비해 나노영가철이 담지된 입자전극의 비표면적이 최대 $628.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 까지 감소하였다. 그리고 철 함량이 증가함에 따라 공극부피가 $0.623 \text{ cm}^3/\text{g}$ 에서 최대 $0.315 \text{ cm}^3/\text{g}$ 까지 감소하였다. 입자전극의 비표면적과 공극 부피의 감소를 통해 나노영가철이 담지됨을 확인할 수 있다. 반면 공극 크기는 철 함량과 선형관계는 없이 일정한 것으로 나타났다.

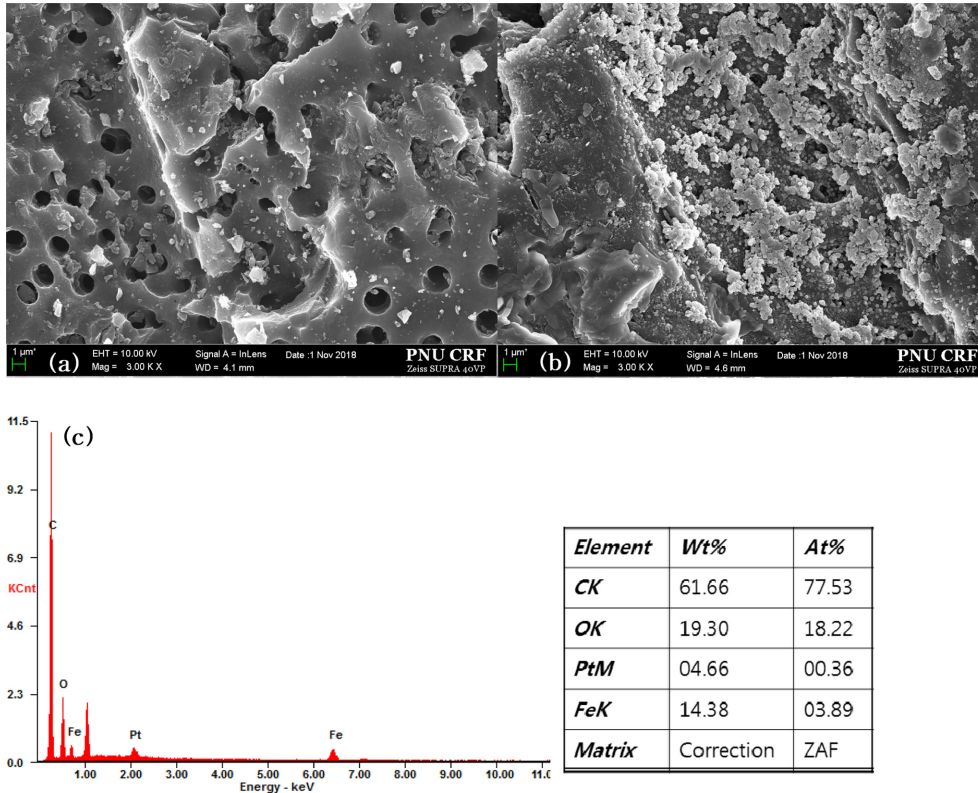


Fig. 2. SEM images of (a) AC, (b) NZVI/AC and (c) EDS analysis result of particle electrode (NZVI/AC).

Table 1. BET surface area, pore volume and pore size of the particle electrode (NZVI/AC)

	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (Å)
Fe 0%	1232.9	0.623	20.221
Fe 0.3%	891.9	0.445	19.937
Fe 0.5%	838.1	0.428	20.450
Fe 1%	628.7	0.315	20.056

3.2. 공정 성능 평가

입자전극/과황산을 이용한 전기화학적 산화공정에서의 페놀 제거 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 비교를 위하여 입자전극, 과황산, 전류를 각각 적용한 공정과 2가지 요소를 적용한 공정, 그리고 0가철이 담지되지 않은 활성탄을 이용한 공정의 페놀 제거 결과도 같이 나타내었다. 이에 따라 나노영가철이 담지된 입자전극의 경우 나노영가철이 없는 입자전극보다 10% 정도 낮은 제거효율을 나타냈다. 이는 나노영가철이 활성탄에 담지되면서 활성탄의 비표면적이 감소된 것(Table 1)이 원인인 것으로 설명할 수 있다. 2차원 전기화학적 분해(EC)를 통해 페놀은 24시간 이내에 30% 분해효율을 보였다. 전기화학적/과황산(EC/PS) 공정에서는 2차원 전극(EC)의 분해효율보다 3 배 높은 분해효율(90%)을 보였다. 전기화학적/과황산 공정(EC/PS)과 입자전극/과황산(EC/NZVI/AC/PS) 공정을

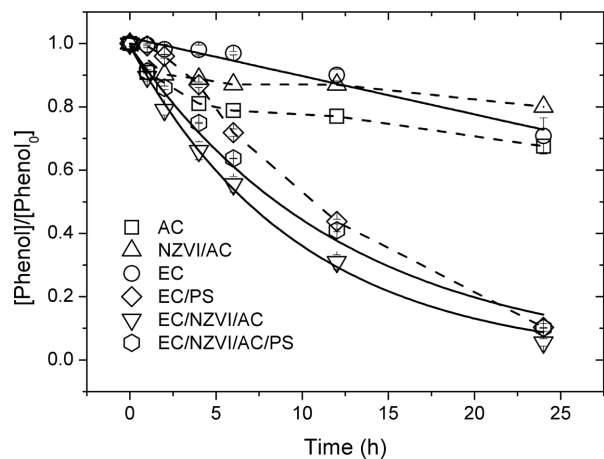
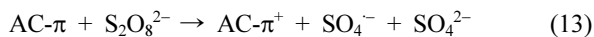


Fig. 3. Electrochemical degradation of phenol using particle electrode (phenol: 100 mg/L, persulfate: 2000 mg/L, NZVI/AC: 500 mg/L, Fe loading: 1%, EC: 5 mA/cm², Na₂SO₄: 50 mM, initial pH: 3, temperature: 25°C).

비교해보면 비슷한 분해효율을 보인다. 하지만 반응시작 시간부터 12시간 사이를 관찰하면 입자전극/과황산 공정(EC/NZVI/AC/PS)이 전기화학적/과황산 공정(EC/PS)보다 더 빠르게 페놀을 제거한다. 이는 입자전극 주입량과 과황산 이온 농도 변화를 통해 분해효율을 향상시킬 수 있는 가능성을 나타낸다. 입자전극 공정(EC/NZVI/AC)에서 95%의 분해효율을 보이며 입자전극/과황산 공정(EC/NZVI/AC/PS)은 오히려 분해효율이 5% 감소한 90%의 분해효율을 보였다. 입자전극 공정(EC/NZVI/AC)과 입자전극/과황산 공정(EC/NZVI/AC/PS)의 분해효율은 2차원 전기화학적 분해효율(EC)에 비해 각각 3.2배 그리고 3배 높은 효율을 보인다. 활성탄에 전류가 가해지면 활성탄 표면이 분극화되어 전하를 띠는 미소전극으로 바뀌게 된다. 2차원 전극표면 뿐만 아니라 수용액에서도 활성탄 표면의 비편재화된 π 전자(delocalized π electrons)가 다음 식 (12), (13)과 같이 과황산 이온에 전자를 전달하여 활성화시킬 수 있게 된다?(Li et al., 2017).



반면 입자전극/과황산(EC/NZVI/AC/PS) 공정이 입자전극(EC/NZVI/AC) 공정보다 페놀분해효율이 낮은 이유는 다음과 같은 이유로 추론된다. 과황산 이온 활성화로 생성된 황산 라디칼이 활성탄 표면을 산화시켜 카르복실/락톤($\text{O}=\text{C}-\text{O}$), 페놀 작용기들과 같은 산소 작용기를 증가시킨다고 보고되었다(Liang et al., 2009b; Bandosz, 2002; Salame and Bandosz, 2003). 이러한 종류의 산소 작용기들은 활성탄 표면의 극성을 증가시켜 물 분자를 끌어당기므로 활성탄 표면에 오염물질이 흡착되는 것을 방해한다. 또한 산소작용기들은 저분자 소수성 오염물질이 활성탄에 흡착하는 결합 에너지를 감소시킨다(Pendleton et al., 1997; Karanfil and Kilduff, 1999; Franz et al., 2000).

2차원 전기분해(EC)는 시간에 따라 일정하게 분해되는 0차 반응을 따르는 것으로 확인되었다. 입자전극 공정(EC/NZVI/AC)과 입자전극/과황산 공정(EC/NZVI/AC/PS)은 모두 유사1차반응(pseudo first-order)을 따르는 것을 볼 수 있다. 2차원 전기분해(EC)공정에서는 전류에 의한 페놀산화가 주 기작인 반면 입자전극/과황산 공정(EC/NZVI/AC/PS)에서는 활성탄 흡착, 과황산 산화 그리고 전류에 의한 산화 등의 반응이 관여함에 따라 유사1차반응을 따르는 것으로 추측된다. 입자전극 공정의 유사1차반응 속도상수는 0.101 h^{-1} 이며 입자전극/과황산 공정의 유사1차

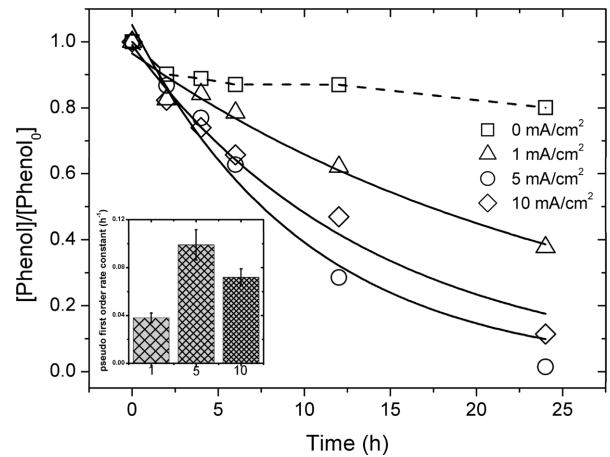


Fig. 4. Effect of current density on phenol degradation by particle electrode and persulfate (phenol: 100 mg/L, persulfate: 2000 mg/L, NZVI/AC: 500 mg/L, Fe loading: 0.2%, Na_2SO_4 : 50 mM, initial pH: 3, temperature: 25°C).

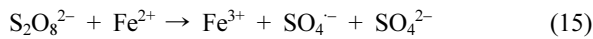
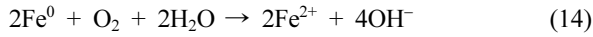
반응 속도상수는 0.079 h^{-1} 이다. 입자전극 공정이 입자전극/과황산 공정보다 약 1.42배 빠른 것을 알 수 있다.

3.3. 전류밀도의 영향

입자전극/과황산 공정에서 전류밀도 변화에 따른 페놀 분해 경향을 Fig. 4에 나타내었다. 전류밀도 5 mA/cm^2 가 가해진 공정에서 페놀분해효율이 최대로 나타났으며 유사1차반응 속도상수는 0.099 h^{-1} 로 나타났다. 전류밀도 10 mA/cm^2 가 가해진 공정에서는 24시간 동안 90% 페놀을 제거하였고 유사1차반응 속도상수는 0.072 h^{-1} 로 나타났다. 전류밀도 1 mA/cm^2 가 가해진 공정에서는 24시간 동안 60% 페놀을 제거하였고 유사1차반응 속도상수는 0.38 h^{-1} 로 나타났다. 전류가 가해지지 않은 공정에서는 24시간 동안 20% 제거율을 보이며 전류가 가해진 공정과는 달리 유사1차반응으로 해석되지 않았다. Fig. 4의 결과로 판단하면 입자전극/과황산 공정에서 전류에 의해 황산라디칼의 생성이 촉진되고 그 결과 페놀분해에 기여한 것으로 판단된다(Li et al., 2017). 특히 전류밀도에 비례하여 페놀분해 효율이 증가하는 것이 아니라 특정 전류 밀도 (5 mA/cm^2)에서 페놀분해 효율이 최대로 나타났다. 높은 전류밀도가 가해진 전기화학적 공정에서는 Ti/IrO₂와 같이 낮은 산소발생전위를 가진 산화전극에서 산소가 발생하게 된다. 생성된 산소가 산화전극 표면에 부착되어 산화전극 표면에서 발생하는 직접산화와 산화전극에서 입자전극으로 전자전달 효율이 저하되는 것으로 판단된다(Zhou et al., 2011).

입자전극에 담지된 나노영가철에서 생성된 2가철이 과

황산 이온을 활성화에 미치는 영향은 작은 것으로 추론된다. 기존 연구에서 밝힌 나노영가철/과황산 공정의 최적 비율은 1:5인 것을 고려하면 현재 공정에서 나노영가철/과황산 비율이 1:33이므로 나노영가철의 비율이 과황산에 비해 현저히 낮은 것으로 간주할 수 있다(Al-Shamsi and Thomson, 2013). 식 (14)와 (15)을 통해 입자전극/과황산 공정에서 나노영가철이 2가철로 산화되고 2가철이 3가철로 산화되면서 과황산 이온을 활성화시킨다. 식 (16)을 통해 생성된 3가철은 음극에서 2가철로 재생되어 지속적으로 과황산 이온을 활성화시킬 수 있다(Kim et al., 2018; Wu et al., 2012). 입자전극 표면에 나노영가철 비중이 늘어난다면 과황산 활성화에 효과적인 것으로 판단된다.



3.4. 철 함량의 영향

Fig. 5a는 입자전극 표면의 철 함량변화에 따른 페놀분해 경향을 나타낸다. 24시간 동안 0.3%, 0.5%, 1%, 0% 철 함량 순서로 75%, 87%, 91%, 93%의 페놀분해효율을 보인다. 유사1차반응 속도상수 또한 페놀분해 경향과 동일하게 0.3%, 0.5%, 1%, 0% 철 함량 순서로 0.051, 0.074, 0.081, 0.090 h⁻¹의 값을 나타냈다. 나노영가철이 담지된 입자전극/과황산 공정에서는 철 함량이 증가할수록 페놀분해효율이 증가한다. Fig. 5b에서는 입자전극 표면 철 함량이 증가할수록 유사1차반응 속도상수가 점진적으로 증가하는 경향을 나타낸다. 하지만 Fig. 4에서 서술하였듯이 나노영가철의 농도가 낮을 경우 과황산 이온 활성화에 미치는 영향이 미비한 것으로 나타났다. 그래서 본 공정에서는 나노영가철에 의한 과황산 이온 활성화보다 전기에 의한 과황산 이온 활성화의 영향이 더 큰 것으로 추측된다. 하지만 나노영가철이 없는 입자전극/과황산 공정에서 최대 페놀분해효율이 나타났다. 기존 문헌사례를 보면 2가철/활성탄과 과황산 공정에서 화학적 산소요구량 제거 경향은 2가철 주입농도와 선형적인 관계는 없는 것으로 나타났다(Li, et al., 2016). 그리고 Jiang et al. (2018) 연구에서도 0, 5, 10, 15% 나노영가철이 담지된 활성탄과 과황산 공정에서 테트라사이클린 제거효율이 78, 70, 76, 82%로 나타났다. 기존문헌의 결과와 같이 나노영가철이 있는 입자전극이 나노영가철이 없는 입자전극 공

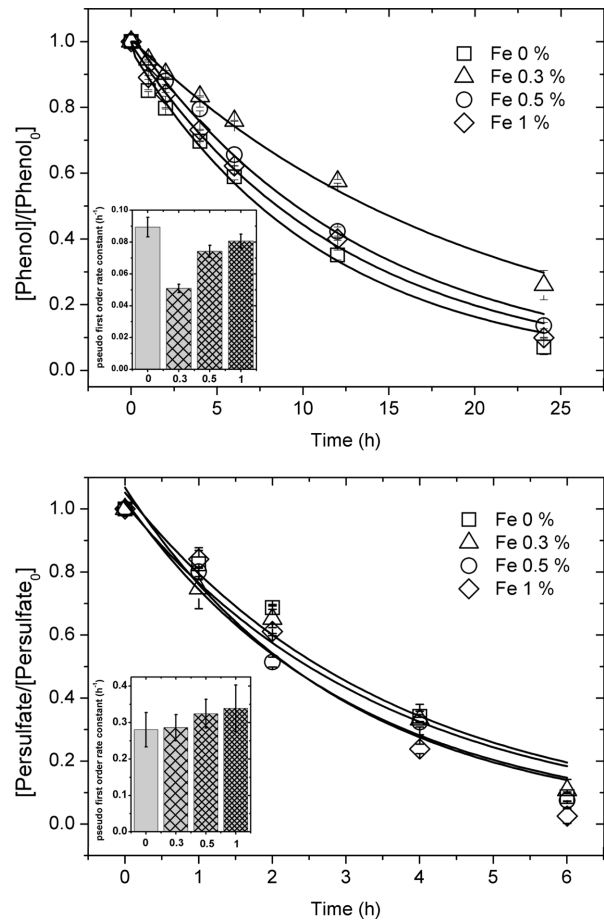


Fig. 5. Effect of Fe loading on (a) degradation of phenol and (b) decomposition of persulfate by particle electrode (phenol: 100 mg/L, persulfate: 2000 mg/L, NZVI/AC: 500 mg/L, Fe loading: 1%, EC: 5 mA/cm², Na₂SO₄: 50 mM, initial pH: 3, temperature: 25°C).

정의 효율을 뛰어넘지 못하고 있다. 그러므로 나노영가철이 담지된 입자전극의 적용가능성을 장기적으로 평가할 필요가 있음이 판단된다.

3.5. 입자전극 재사용 평가

Fig. 6는 입자전극/과황산 공정을 통해 페놀의 연속제거 공정에서 입자전극의 재사용 가능성 평가결과를 나타낸다. 입자전극은 총 4회까지 재사용 되었으며 양 공정의 4회차 페놀제거효율이 비슷한 것으로 볼 때 입자전극의 재사용 횟수는 3회가 적합한 것으로 도출되었다. 1% 철 함량 입자전극/과황산 공정의 1회차 페놀 제거효율은 0% 철 함량 입자전극/과황산 공정의 페놀제거효율보다 낮은 것으로 나타났다. 하지만 1% 철 함량 입자전극/과황산 공정은 0% 철 함량 입자전극/과황산 공정보다 평균 페놀제거 효율이 10% 높은 결과를 보인다. 단기적으로는 0% 철 함

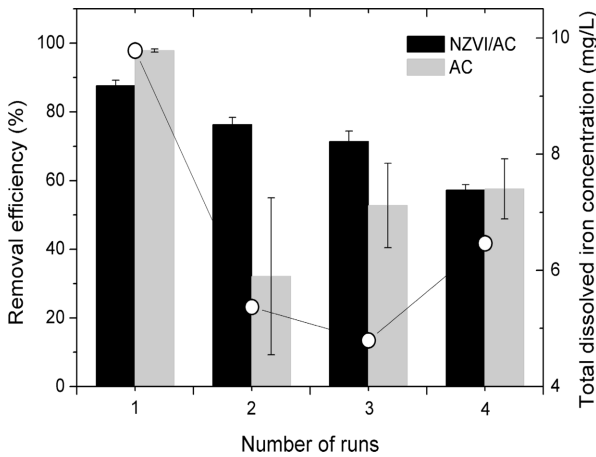


Fig. 6. Reusability test for particle electrode and evolution of total dissolved iron (phenol: 100 mg/L, persulfate: 2000 mg/L, NZVI/AC: 500 mg/L, Fe loading: 1%, EC: 5 mA/cm², Na₂SO₄: 50 mM, initial pH: 3, temperature: 25°C).

량 입자전극/과황산 공정이 1% 철 함량 입자전극/과황산 공정보다 제거효율이 높지만 장기적으로는 반대의 결과를 보인다. 이를 통해 1% 철 함량 입자전극/과황산 공정이 0% 철 함량 입자전극/과황산 공정보다 더 우수한 공정으로 판단된다. 이 현상에 대한 원인으로는 앞서 언급한 입자전극 표면에 오염물질 제거저해 산소작용기가 생성과 관련 있을 것으로 판단된다. 0% 철 함량 입자전극/과황산 공정에서 활성탄 표면에 산소작용기들이 1% 철 함량 입자전극/과황산 공정보다 더 많이 생성되어 폐놀제거효율이 낮아진 것으로 추측된다. 이로 인해 결과를 바탕으로 입자전극/과황산 공정을 연속적인 폐놀제거공정에 적용 가능성을 확인하였다.

4회차를 제외한 입자전극/과황산 공정에서 총 용존 철의 생성은 폐놀제거효율과 비슷한 경향을 나타낸다. 용존 철 생성농도의 변동은 있으나 지속적으로 철 이온의 생성이 가능한 것으로 판단된다.

3.6. 라디칼 메커니즘

Fig. 7에서 대상오염물질보다 더 빠르게 반응하는 라디칼 스케빈저를 첨가하여 라디칼 메커니즘을 규명하였다. 과황산 이온이 모두 소모되는 반응시작 6시간에서 TBA가 첨가된 공정이 메탄올이 첨가된 공정보다 폐놀제거 효율이 더 높음을 보여준다. 그리고 종말시점인 24시간에서도 폐놀제거 효율이 TBA가 첨가된 공정에서 메탄올이 첨가된 공정보다 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 과황산 이온의 활성화로 생성된 황산 라디칼로 오염물질을 제거하는 이전 연구결과와 일치함을 나타낸다(Yang et al.,

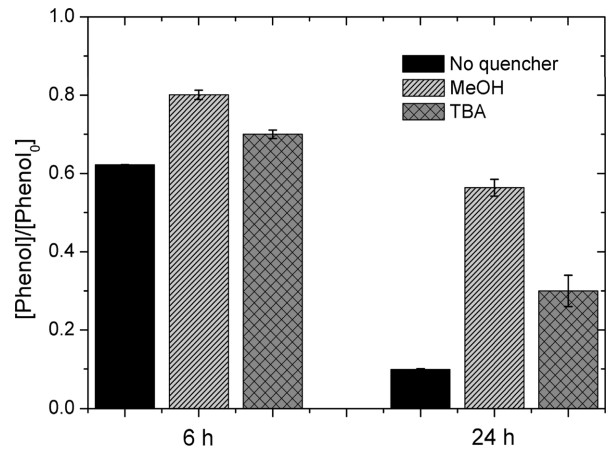


Fig. 7. Degradation of phenol in the presence of different radical scavengers ([radical scavenger]/[phenol]=100/1, persulfate: 2000 mg/L, NZVI/AC: 500 mg/L, Fe loading: 1%, EC: 5 mA/cm², Na₂SO₄: 50 mM, initial pH: 3, temperature: 25°C).

2011; Liu et al., 2018). 라디칼에 따른 폐놀분해 기여도를 조사하면 메탄올이 첨가된 공정에서 폐놀분해효율은 약 43%이다. 메탄올에 의해서 ·OH와 SO₄⁻ 모두 퀘칭됐다고 가정하면 2차원 전극과 입자전극에 의해 직접산화 같은 요인으로 폐놀이 분해되었음을 추측할 수 있다. 메탄올이 첨가된 공정과 TBA가 첨가된 공정의 분해효율을 빼면 황산 라디칼의 폐놀분해 기여도가 산출된다. TBA가 첨가된 공정과 라디칼 스케빈저가 없는 공정을 빼면 ·OH의 폐놀분해 기여도가 산출된다. 산출결과 SO₄⁻는 약 26% 그리고 ·OH는 약 20%로 나타났다. SO₄⁻의 폐놀분해 기여도가 ·OH 기여도 보다 높지만 ·OH 기여도 또한 높은 비율로 폐놀분해에 기여함을 알 수 있다.

4. 결 론

나노영가철을 담지한 활성탄 입자전극, 전류, 과황산 이온 세 가지 요소를 적용하여 폐놀의 전기화학적 산화공정을 평가하였다. 2차원 전기화학적 공정보다 입자전극을 이용한 전기화학적 공정이 3배 높은 제거효율을 보였으며 24시간 이내에 95%의 폐놀을 제거하였다. 입자전극/과황산 공정에서 전류밀도 5 mA/cm²에서 가장 높은 제거효율을 나타냈으며 산화전극에서 산소발생과 같은 부반응으로 인해 높은 전류밀도에서는 오히려 제거효율이 저하되는 것으로 나타났다. 철의 함량을 최대 1%까지 입자전극에 증량하였으며 철 함량에 따른 과황산 이온 활성화는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 1% 철 함량 입자전극의 적합한 재사용 횟수는 3회로 도출되었으며 0% 철 함량

입자전극에 비해 평균 10% 높은 제거효율을 보였다. 라디칼 메커니즘 규명결과 황산 라디칼이 하이드록실 라디칼보다 높은 페놀 제거 기여도를 보였으며 두 라디칼의 기여도의 합은 전극표면의 직접산화 기여도와 비슷한 결과를 나타냈다. 본 연구에서 나타난 입자전극/과황산 공정을 이용하여 전류밀도, 철 함량 등의 인자조절을 통해 지하수 오염물질인 페놀을 효율적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

- Agustina, E., Goak, J., Lee, S., Seo, Y., Park, J., and Lee, N., 2015, Simple and precise quantification of iron catalyst content in carbon nanotubes using UV/Visible spectroscopy, *Chemistry-open*, **4**(5), 613-619.
- Al-Shamsi, M. A. and Thomson, N. R., 2013, Treatment of organic compounds by activated persulfate using nanoscale zerovalent iron, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**(38), 13564-13571.
- Bagastyo, A.Y., Radjenovic, J., Mu, Y., Rozendal, R.A., Batstone, D.J., and Rabaey, K., 2011, Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on mixed metal oxide (MMO) titanium coated electrodes, *Water Res.*, **45**(16), 4951-4959.
- Bandosz, T.J., 2002, On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures, *J. Colloid Interface Sci.*, **246**, 1-20.
- Butkovskiy, A., Jeremiass, A. W., Hernandez Leal, L., van der Zande, T., Rijnaarts, H., and Zeeman, G., 2014, Electrochemical conversion of micropollutants in gray water, *Environ. Sci. Technol.*, **48**(3), 1893-1901.
- Chaplin, B.P., 2014, Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications, *Environmental Science: Processes & Impacts*, **16**(6), 1182-1203.
- Chen, L., Lei, C., Li, Z., Yang, B., Zhang, X., and Lei, L., 2018, Electrochemical activation of sulfate by BDD anode in basic medium for efficient removal of organic pollutants, *Chemosphere*, **210**, 516-523.
- Franz, M., Arafat, H.A., and Pinto, N.G., 2000, Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanisms of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, **38**, 1807-1819.
- House, D.A., 1962, Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate, *Chem. Rev.*, **62**(3), 185-203.
- Jiang, X., Guo, Y., Zhang, L., Jiang, W., and Xie, R., 2018, Catalytic degradation of tetracycline hydrochloride by persulfate activated with nano Fe⁰ immobilized mesoporous carbon, *Chem. Eng. J.*, **341**, 392-401.
- Karanfil, T. and Kilduff, J.K., 1999, Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. I: Priority pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3217-3224.
- Kim, C., Ahn, J., Kim, T.Y., Shin, W.S., and Hwang, I., 2018, Activation of Persulfate by Nanosized Zero-Valent Iron (NZVI): Mechanisms and Transformation Products of NZVI, *Environ. Sci. Technol.*, **52**(6), 3625-3633.
- Li, J., Lin, H., Zhu, K., and Zhang, H., 2017, Degradation of Acid Orange 7 using peroxymonosulfate catalyzed by granulated activated carbon and enhanced by electrolysis, *Chemosphere*, **188**, 139-147.
- Li, Z., Yang, Q., Zhong, Y., Li, X., Zhou, L., Li, X., and Zeng, G., 2016, Granular activated carbon supported iron as a heterogeneous persulfate catalyst for the pretreatment of mature landfill leachate, *Rsc Advances*, **6**(2), 987-994.
- Liang, C., Lin, Y.T., and Shih, W.H., 2009b, Treatment of trichloroethylene by adsorption and persulfate oxidation in batch studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 8373-8380.
- Liu, Z., Zhao, C., Wang, P., Zheng, H., Sun, Y., and Dionysiou, D.D., 2018, Removal of carbamazepine in water by electro-activated carbon fiber-peroxydisulfate: Comparison, optimization, recycle, and mechanism study, *Chem. Eng. J.*, **343**, 28-36.
- Naim, S. and Ghauch, A., 2016, Ranitidine abatement in chemically activated persulfate systems: assessment of industrial iron waste for sustainable applications, *Chem. Eng. J.*, **288**, 276-288.
- Pendleton, P., Wong, S.H., Shumann, R., Levay, G., Denoyel, R., and Rouquerol, J., 1997, Properties of activated carbon controlling 2-methylisoborneol adsorption, *Carbon*, **35**, 1141-1149.
- Radjenovic, J. and Sedlak, D.L., 2015, Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water, *Environ. Sci. Technol.*, **49**(19), 11292-11302.
- Salame, I.I. and Bandosz, T.J., 2003, Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.*, **264**, 307-312.
- Thao, T.T., Kim, C., and Hwang, I., 2017, Application of nanosized zero-valent iron-activated persulfate for treating groundwater contaminated with phenol, *Journal of Soil and Groundwater Environment*, **22**(1), 41-48.
- Tseng, H., Su, J., and Liang, C., 2011, Synthesis of granular activated carbon/zero valent iron composites for simultaneous

- adsorption/dechlorination of trichloroethylene, *J. Hazard. Mater.*, **192**(2), 500-506.
- Wacławek, S., Lutze, H.V., Grübel, K., Padil, V.V., Čerínk, M., Dionysiou, D. D., 2017, Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review, *Chem. Eng. J.*, **330**, 44-62.
- Wu, J., Zhang, H., and Qiu, J., 2012, Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process, *J. Hazard. Mater.*, **215**, 138-145.
- Wu, X., Yang, Q., Xu, D., Zhong, Y., Luo, K., Li, X., Chen, H., and Zeng, G., 2013, Simultaneous adsorption/reduction of bromate by nanoscale zerovalent iron supported on modified activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**(35), 12574-12581.
- Xu, J., Gao, N., Zhao, D., Zhang, W., Xu, Q., and Xiao, A., 2015, Efficient reduction of bromate in water by nano-iron hydroxide impregnated granular activated carbon (Fe-GAC), *Chem. Eng. J.*, **275**, 189-197.
- Xu, L., Zhao, H., Shi, S., Zhang, G., and Ni, J., 2008, Electrolytic treatment of Cl Acid Orange 7 in aqueous solution using a three-dimensional electrode reactor, *Dyes and Pigments*, **77**(1), 158-164.
- Yang, S., Yang, X., Shao, X., Niu, R., and Wang, L., 2011, Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature, *J. Hazard. Mater.*, **186**(1), 659-666.
- Zhang, C., Jiang, Y., Li, Y., Hu, Z., Zhou, L., and Zhou, M., 2013, Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: a general review, *Chem. Eng. J.*, **228**, 455-467.
- Zhou, M., Liu, L., Jiao, Y., Wang, Q., and Tan, Q., 2011, Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes, *Desalination*, **277**(1-3), 201-206.
- Zhu, X., Ni, J., Xing, X., Li, H., and Jiang, Y., 2011, Synergies between electrochemical oxidation and activated carbon adsorption in three-dimensional boron-doped diamond anode system, *Electrochim. Acta.*, **56**(3), 1270-1274.