고체 고분자 전해질(SPE)을 이용한 전기분해 공정에서 Rhodamine B 분해

박영식[†]

대구대학교 기초교육원

Degradation of Rhodamine B in Water using Solid Polymer Electrolyte (SPE) in the Electrolysis Process

Young-Seek Park[†]

Faculty of Liberal Education, Daegu University

ABSTRACT

Objectives: Feasibility of electrochemical oxidation of the aqueous non-biodegradable wastewater such as cationic dye Rhodamine B(RhB) has been investigated in an electrochemical reactor with solid polymer electrolyte(SPE).

Methods: Nafion 117 cationic exchange membrane as SPE has been used. Anode/Nafion/cathode sandwiches were constructed by sandwiching Nafion between two dimensionally stable anodes(JP202 electrode). Experiments were conducted to examine the effects of applied current(0.5~2.0 A), supporting electrolyte type (0.2 N NaCl, Na₂SO₄, and 1.0 g/L NaCl), initial RhB concentration(2.5~30.0 mg/L) on RhB and COD degradation and UV₂₅₄ absorbance.

Results: Experimental results showed that an increase of applied current in electrolysis reaction with solid polymer electrolyte has resulted in the increase of RhB and UV₂₅₄ degradation. Performance for RhB degradation by electrolyte type was best with NaCl 0.2 N followed by SPE, and Na₂SO₄. However, the decrease of UV₂₅₄ absorbance of RhB was different from RhB degradation: SPE > NaCl 0.2 N > Na₂SO₄. RhB and UV₂₅₄ absorbance decreased linearly with time regardless of the initial concentration. The initial RhB and COD degradation in electrolysis reaction using SPE showed a pseudo-first order kinetics and rate constants were 0.0617(R² = 0.9843) and 0.0216(R² = 0.9776), respectively.

Conclusions: Degradation of RhB in the electrochemical reactor with SPE can be achieved applying electrochemical oxidation. Supporting electrolyte has no positive effect on the final UV₂₅₄ absorbance and COD degradation. Mineralization of COD may take a relatively longer time than that of the RhB degradation.

Keywords: COD, Dye, Electrolysis, Solid polymer electrolyte, UV₂₅₄

I. 서 론

산업이 발달하고 산업구조가 다양화됨에 따라 기존의 생물학적 처리방법으로는 분해가 잘되지 않는

난분해성 유기오염물질의 발생량이 증가하고 있으며, 이러한 물질들은 인체 및 환경에 미치는 유해성이 높은 것으로 알려져 있다.^{1,2)}

합성염료는 직물, 제지, 식품, 태양전지 등 다양한

[†]Corresponding author: Faculty of Liberal Education, Daegu University, Gyeongbuk, 712-714, Korea, Tel: +53-850-4571, Fax: 053-850-4369, E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr

Received: 24 February 2014, Revised: 17 March 2014, Accepted: 31 March 2014

Fig. 1. The structure of Rhodamine B.

산업분야에서 광범위하게 사용되고 있으며, 대부분 난분해성으로 질병 유발, 색도 오염, 부영양화 등을 통하여 생태계에 심각한 영향을 미치고 있다.³⁾ 합성염료는 폐수처리과정에서 쉽게 제거되지 않는 생물학적 난분해성 물질이기 때문에 흡착, 응집침전, 여과 및 산화와 같은 물리화학적 방법이 사용되어 왔다. 그러나 이러한 단위공정들로는 완벽하게 제거가 어려우며, 화학약품을 이용한 화학적 처리공정은 처리 후에도 2차 오염을 유발한다. 또한 산화 처리는 고가의 오존 설비가 필요하며, 환원제나 황 염료가 함유된 폐수의 처리는 매우 어렵다.^{4,5)}

본 실험에 사용한 합성염료는 Rhodamine B(RhB)로 분자식은 $C_{28}H_{31}CN_2O_3$ (mol wt. 479.00)이고, 양이온성 염료이며, 녹색 결정이나 적자색(reddish-violet)의 미세한 입자로 구성되어 있다. 물 속에서 용해성이 높아 먼, 비단, 종이 등의 염색에 사용되고 볼펜, 잉크 및 페인트 제조 등에 이용되고 있다. 식품공업에서는 유해 인공 착색료로 중독시 전신착색, 색소노 배출 등을 일으킬 수 있기 때문에 사용이 금지되어 있으며, 발암성 염료로 알려져 있다.^{6,8)} 특히 RhB는 양이온성 염료이며, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 구조가 복잡하여 흡착, 응집침전, 여과, 산화 및 생물학적 처리와 같은 기존 처리법으로는 분해하기 어려운 염료로 알려져 있다.⁹⁾

RhB와 같은 난분해성 염료의 처리에는 기존 산화제를 이용한 공정의 성능이 낮아 산화 성능을 높이기 위하여 고급산화 공정(AOPs, advanced oxidation processes)을 이용한 처리 공정에 대한 많은 관심과 연구가 진행되고 있다.¹⁰⁾ AOPs는 수산화 라디칼(OH)을 중간 생성물질로 생성하여 수중 오염물질인 유기물을 산화 처리하는 방법을 말한다. AOPs는 오존에 pH를 조절하거나 과산화수소, 자외선 등을 첨가하여

수산화 라디칼을 생성시켜 산화력을 증대시키는 방법이다. AOPs에서 발생하는 산화제는 기존 산화제인 Cl, ClO_2 , $KMnO_4$ 보다 훨씬 강한 산화력을 가지고 있는 장점이 있다.^{11,12)} 최근에는 O_3 , H_2O_2/O_3 , H_2O_2/UV , Fenton공정, 광촉매/UV와 전기화학적 처리공정을 비롯한 AOPs가 염료와 같은 난분해성 물질 처리를 위하여 많이 연구되고 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 그러나 고농도의 산업폐수를 대량으로 처리하기에는 경제성 및 기술적 문제점들이 있어 아직까지 널리 이용되지 못하고 있는 실정이다.

AOPs중 전기분해법은 용해성 전극을 이용하여 전기분해 중 양극에서 용해된 금속이온이 가수 분해되어 생성된 금속 수산화물에 의해 오염물질을 응집, 침전시키는 전해응집법과 불용성 전극인 촉매성 산화물 전극(DSAs, dimensionally stable anodes)에 의한 전기산화법으로 나눌 수 있다. 전기산화법은 양극에 의한 직접 산화와 전극에서 발생하는 각종 산화제에 의한 간접 산화에 의한 2단계 산화 공정으로 산화가 이루어진다. 전기화학적 처리법은 소규모 수처리에서도 높은 처리효율, 용이한 반응제어, 적은 슬러지발생량, 그리고 난분해성 독성물질의 우수한 파괴능력의 장점이 있어 전기화학적 처리에 대한 관심이 높아지고 있다.^{16,17)}

그러나 전기분해 공정의 효율은 본질적으로 수중의 전기전도도와 밀접한 관련이 있고, 전해질의 종류에 따라 전기전도도에 영향을 줄 뿐만 아니라 NaCl과 같은 전해질을 첨가할 경우 전기전도도의 증가는 물론 ClO_2 와 Free Cl 및 NaOCl 등과 같은 염소계 산화제가 발생하여 산화반응이 증진되는 등의 효과가 있다. 그러나 유기물과 염소가 결합하여 수중 생태계에 유해한 염소화합물이 발생할 수 있는 우려가 있어 Na_2SO_4 등의 비염소계 전해질을 사용하여 염소화합물 발생을 억제하기도 한다.^{18,19)}

또한 전해질이 존재하는 일반적인 하·폐수와는 다르게 반도체 산업과 제약산업에 사용되는 매우 낮은 전기전도도를 가지는 물, 우수와 세척수와 같이 전기전도도가 낮은 물이 오염되었을 경우 전기분해로 처리하려면 전해질이 필요하거나 전해질을 첨가하지 않는 경우 매우 높은 전압이 필요하다.²⁰⁾ 전해질을 사용하는 경우 염소화합물 등이 발생할 수 있는 부정적 영향을 피하면서 낮은 전기전도도를 가지는 수중의 오염물질도 처리하기 위한 전기분해법이

필요하다. 고체 고분자 전해질(SPE, solid polymer electrolyte)을 이용하는 공정은 주로 음극과 양극 부분을 분리하여 전기분해시 발생하는 수소나 오존의 발생을 증진시키거나 이온의 제거에 대해 연구되어 왔으며, 이를 폐수 처리에 이용한 예는 광-펜톤법에 적용한 예를 제외하면 거의 없다.²¹⁻²³⁾ 본 연구는 수소 제조를 위한 물의 전기분해에서 사용하기 위한 이온교환막으로 고분자 전해질 막을 사용할 경우 전해질을 첨가하지 않은 전기분해 공정이 가능하다는 것을 수처리에 이용하였다. 본 연구에서는 전해질을 첨가하는 일반적인 전기분해 공정과는 다르게 전해질 무첨가 공정인 SPE 공정을 이용하여 난분해성 염료인 Rhodamine B의 분해와 무기화를 전해질로 NaCl을 첨가한 전기분해 공정과 비교하여 염소화합물이 발생하지 않아 환경에 대한 위해성이 적은 전해질 무첨가 전기분해 공정의 적용가능성을 고찰하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험 재료 및 실험 방법

고체 고분자 전해질을 이용한 전기분해 실험에 사용한 반응기는 회분식으로 제작하였으며, 반응 부피는 1.0 L이었다(Fig. 2). 직류 전원공급기(Hyunsung E&E, 50 V 20 A)를 이용하여 전극에 전원을 공급

Fig. 2. Schematic diagram of reactor system.

하였다. 실험에 사용한 전극은 63×110 mm 크기로 양극과 음극 모두 루테튬(Ru)과 이리듐(Ir) 및 티타늄(Ti)이 주성분인 JP202 전극을 사용하였고 전극 간격은 2 mm이다. 양극과 음극 사이에 전극과 같은 크기의 고체 고분자 전해질인 Nafion 117(sulfonic acid를 가진 양이온 교환 막, DuPont사)을 넣고 전극과의 틈을 실리콘으로 밀봉하여 전극 세트를 만들었다. 모든 실험은 모두 교반기로 교반하는 조건에서 실험하였다. 전해질 첨가 실험은 양극과 음극 사이 간격을 2 mm로 유지하면서 Nafion 117을 첨가하지 않았다. 전해질은 NaCl과 Na₂SO₄를 이용하여 실험하였다.

2. 분석 및 측정

RhB의 농도는 UV-VIS spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수파장인 554 nm에서 흡광도를 측정하고 검량선을 이용하여 계산하였다. COD는 크롬법에 의해 측정하였으며, standard methods에 준하여 측정하였다.²⁴⁾ UV₂₅₄ 흡광도는 폐수처리 공정과 정수처리 공정에서 GC(gas chromatography)나 HPLC(high performance liquid chromatography) 등의 기체상과 복잡한 분석과정을 거치지 않고 간단하게 UV-VIS spectrophotometer의 흡광도를 이용하여 난분해성 유기물질의 존재와 분해 정도를 나타내는 간접적인 지표로 사용된다.²⁵⁾

UV₂₅₄의 측정은 UV-Vis spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 254 nm에서 흡광도를 측정하였다.

III. 결 과

1. RhB 분해와 UV₂₅₄ 변화에 미치는 전류의 영향

고체 고분자 전해질 전기분해에서 RhB 초기농도를 10 mg/L로 고정한 뒤 반응 시간에 따른 RhB 분해와 UV₂₅₄ 흡광도 변화에 미치는 전류의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 보듯이 0.5 A에서 RhB는 직선적으로 감소되는 경향을 보였으며 30 분의 반응시간에서 RhB 분해율은 58.2%로 나타났다. 전류가 1.0 A로 증가하면서 반응속도가 빨라져 15분까지 RhB가 빠르게 분해된 후 그 이후의 시간에서는 서서히 제거되는 경향을 나타내었으며, 1.5 A와 2.0 A에서도 같은 경향을 나타내었다. 0.5 A를 제

Fig. 3. Effect of current on the RhB degradation and UV₂₅₄ variation.

외하고 전류의 증가에 따른 RhB 분해 경향은 초기 분해 속도 차이인 것으로 나타났다. 전류가 증가할수록 RhB가 빠르게 분해되는 것으로 나타났고, 2.0 A의 경우 5분 만에 대부분의 RhB가 분해되는 것으로 나타났다.

RhB 농도가 10 mg/L일 때 초기 UV₂₅₄ 흡광도는 대략 0.495로 나타났다. UV₂₅₄ 흡광도 변화 경향은 1.0 A를 제외하고 RhB 분해 경향과 대략 유사한 것으로 나타났다. 0.5 A에서 UV₂₅₄ 흡광도는 RhB 분해와 유사하게 직선적으로 감소하는 것으로 나타났으며, 30분 이후 0.314로 나타나 36.6%가 분해된 것으로 나타났다. 1.0 A 이상의 전류에서 UV₂₅₄ 흡광도는 초기에 빠르게 감소한 후 15, 20분 뒤부터 느린 감소 경향을 나타내어 RhB 분해 경향과는 다른 경향을 나타내었다. 2.0 A에서는 RhB는 5분만에 분해되는 것으로 나타났으나 UV₂₅₄ 흡광도는 0.294로 나타나 40.6%만 분해되었으며 30분의 반응시간에서도 72.1%만 분해되었다.

Fig. 4. Effect of electrolyte on the RhB degradation and UV₂₅₄ variation.

2. RhB 분해와 UV₂₅₄ 변화에 미치는 전해질의 영향

고체 고분자 전해질 전기분해와 전해질 첨가 전기분해와의 RhB 분해 성능을 비교하기 위하여 전해질로 NaCl과 Na₂SO₄를 선정 후 임의로 0.2 N을 투입하여 RhB 분해와 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 Fig. 4(a)와 (b)에 나타내었다. Fig. 4(a)에 나타내었듯이 NaCl 첨가시 반응 1분 만에 RhB 농도는 0.67 mg/L로 나타나 93.3%의 분해율을 나타내었으며, 30분 후 98.7%의 분해율을 나타내었다. 95% 이상의 분해율을 얻기 위해서는 3분이 소요되었다. 고체 고분자 전해질 전기분해 조건에서는 95% 이상의 RhB 분해를 위해서는 15분이 소요되는 것으로 나타났다. Na₂SO₄를 첨가한 전기분해 반응의 경우 고체 고분자 전해질 전기분해 반응보다 반응이 느려 30분의 반응시간에도 81.7%의 RhB만 분해되는 것으로 나타났다.

Fig. 4(b)에 각 조건에서 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 나타내었다. 고체 고분자 전해질을 이용한 전기분해 조건에서 UV₂₅₄ 흡광도는 초기 0.495에서 30분의 반

응시간동안 0.14로 감소되었다. 전해질로 NaCl을 이용한 경우 초기 0.534에서 반응 1분에 0.574로 증가한 후 3분에 0.335로 감소된 후 매우 서서히 감소되는 경향을 나타내었다. 반면 Na_2SO_4 를 전해질로 이용한 경우 0.596에서 반응 1분에 0.476으로 감소된 후 반응시간에 따라 증가하여 30분후 0.873까지 증가하여 전해질의 종류에 따라 UV_{254} 흡광도 변화가 매우 다르게 나타났다.

3. RhB 분해와 UV_{254} 변화에 미치는 초기 RhB 농도의 영향

고체 고분자 전해질을 이용한 전기분해에서 RhB 농도를 2.5~30.0 mg/L로 변화시키면서 초기 RhB 농도가 RhB 분해와 UV_{254} 흡광도에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 초기 RhB 농도가 2.5 mg/L인 경우는 10분, 5.0 mg/L와 10.0 mg/L는 15분에 대부분의 RhB가 분해되는 것으로 나타났다. 15.0 mg/L 이상의 RhB 농도에서는 RhB가 완전히 분해되지 못

하는 것으로 나타났다. RhB는 초기 농도에 관계없이 시간에 따라 선형적으로 감소하는 경향을 보였다. 총 30분의 반응시간에서 15.0 mg/L는 83.7%, 20.0 mg/L는 76.5%, 30.0 mg/L는 58.1%의 RhB가 분해되는 것으로 나타났다.

초기 UV_{254} 흡광도는 RhB 농도의 증가에 따라 선형적으로 증가하였다. UV_{254} 흡광도 감소는 RhB 농도 감소와 같이 선형적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 초기 RhB농도 2.5 mg/L에서는 30분의 반응시간 동안 60.0%의 UV_{254} 흡광도가 감소되었고, 5.0 mg/L에서는 73.3%, 10.0 mg/L에서는 70.1%, 15.0 mg/L는 60.7%, 20.0 mg/L에서는 57.9%, 30.0 mg/L에서는 41.8%의 UV_{254} 흡광도가 감소되는 것으로 나타났다.

4. RhB와 COD의 분해 그리고 UV_{254} 변화에 미치는 전해질의 영향

0.2 N의 NaCl 첨가로 RhB 농도는 감소하였으나 UV_{254} 흡광도는 증가하여 부반응의 영향이 크다고 판단하여 부반응의 영향을 적게 하기 위해 NaCl 농도를 1 g/L로 감소시키고 최종 무기화를 확인하기 위해 반응시간을 180분까지 증가시켜 NaCl과 전해질이 첨가되지 않은 고체 고분자 전해질 반응에서의 RhB 분해, UV_{254} 흡광도 감소 및 COD 분해를 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. RhB는 전해질 첨가에 관계없이 빠른 시간 내에 대부분의 RhB가 분해되는 것으로 나타났다. UV_{254} 흡광도 감소와 RhB 분해 형태는 유사하게 나타났다. 그러나 NaCl 첨가 전기분해 응에서 UV_{254} 흡광도는 고체 고분자 전해질 전기분해 반응의 UV_{254} 흡광도보다 느리게 감소되었다. 또한 반응 45분부터 흡광도가 서서히 증가하는 것으로 나타났다. 무기화를 의미하는 Fig. 6(c)의 COD 감소를 보면 고체 고분자 전해질 첨가 반응의 COD값이 빠르게 감소하는 것으로 나타났다. RhB의 초기 COD 농도 28.3 mg/L에서 NaCl 첨가 반응은 180분의 반응 후 4.2 mg/L를 나타내어 85.2%의 분해율을 나타내었다. 반면 고체 고분자 전해질은 0.5 mg/L를 나타내어 98.3%의 분해율을 나타내었다.

Fig. 7에 RhB 농도 10 mg/L에서 NaCl 첨가 전기분해 반응과 고체 고분자 전해질 전기분해 반응의 초기 RhB 분해와 COD 분해를 유사-일차 반응식의

Fig. 5. Effect of initial RhB concentration on the RhB degradation and UV_{254} variation.

Fig. 6. Variation of RhB (a), UV_{254} (b), and COD of RhB (c) with time.

로 표현하였다. RhB 제거는 반응 20분 동안 초기 분해 반응을, RhB의 COD는 180분 동안의 분해를 나타내었다. Fig. 6(a)에서 보듯이 초기 RhB 분해는 NaCl 1 g/L 첨가 반응의 초기 분해속도 상수가 0.2032 ($R^2=0.9895$), 고체 고분자 전해질 첨가 반응은 속도 상수가 0.0617 ($R^2=0.9843$)로 나타나 유사-일차 반응식을 잘 만족하는 것으로 나타났다. Fig. 6(b)에서 보듯이 COD 분해는 NaCl 1 g/L 첨가 반응의 분해속도 상수가 0.0119 ($R^2=0.8485$), 고체 고분자 전해질 첨가 반응은 속도 상수가 0.0216 ($R^2=0.9776$)

Fig. 7. Degradation kinetics of RhB(a) and COD of RhB(b) with solid polymer electrolyte and NaCl 1 g/L.

로 나타나 유사-일차 반응식을 잘 만족하는 것으로 나타났다.

IV. 고 찰

Fig. 3(a)에서 보듯이 고체 고분자 전해질 전기분해 반응에서 전류의 증가에 따라 RhB 제거율은 증가하는 것으로 나타났다. 전해질로 NaCl 1.0 g을 사용하여 Ru 전극의 경우 2 A의 전류 인가에 12.75 V가 필요하다고 보고한 김과 박¹⁷⁾의 결과와 비교할 때 전해질이 첨가되지 않은 경우 이온교환막인 Nafion 117이 전해질 역할을 하지만 동일한 양의 전류를 인가하기 위해 필요한 전압이 높게 나타났다. RhB 분해율만 보면 2.0 A의 전류가 가장 좋다고 볼 수 있다. 그러나 Fig. 3(b)의 UV_{254} 흡광도 변화는 초기 분해 경향은 RhB 분해와 유사하게 나타났으나 최종

분해 경향은 다르게 나타났다. RhB는 1.5 A 이상의 전류에서는 5~15분에 대부분의 RhB가 제거되는 것(제거율, 95-98%)으로 나타났다. 반면 UV₂₅₄ 흡광도는 2.0 A가 1.5 A보다 초기 분해는 빠르지만 20분부터는 거의 유사한 것으로 나타났고 완전 분해에 이르지 못하는 것으로 나타났다. 이는 분해가 쉬운 물질은 바로 분해가 이루어지는데 비해 RhB와 같은 난분해성 물질 중 일부는 분해가 바로 이루어지지 않고 중간 생성물을 생성한 후 분해되는 2단계의 분해과정을 거치는데, 특히 염료의 경우 1차 발색단의 파괴에 의한 탈색작용 후 중간 분해산물이 분해되는 2단계 분해로 이루어진다고 판단되었다.¹⁰⁾ Fig. 3(a)에서 RhB 분해는 발색단의 파괴로 인해 탈색되었다는 것을 나타내지만 완전 무기화가 어느 정도 진행되었는지는 알 수 없었으며, 이는 전기/UV 공정과 광촉매 공정에서 RhB 분해에서 보고된 결과와 같은 결과를 나타내었다.^{10,26)} UV₂₅₄ 흡광도 결과를 보면 30분의 반응시간에서도 UV₂₅₄ 흡광도가 감소하지 않고 일정한 흡광도를 나타내고 있는데, 완전 무기화에 이르지 않은 것인지에 대한 판단은 COD를 측정하여 함께 평가하여야 되므로 이를 측정하여 Fig. 6에서 설명하였다. 1.5 A와 2.0 A에서 20분 이후의 UV₂₅₄ 흡광도가 유사하게 나타나 추후 실험은 1.5 A를 기준으로 실험하였다.

전해질을 첨가한 전기분해와 고체 고분자 전해질을 이용한 전기분해 효율을 비교하기 위하여 전해질로 NaCl과 Na₂SO₄ 0.2 N을 첨가하여 RhB 분해와 UV₂₅₄ 흡광도에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. NaCl 첨가 전기분해 반응은 고체 고분자 전해질 전기분해 반응보다 초기 반응속도가 매우 빨라 1분 만에 대부분의 RhB가 제거되는 것으로 나타났다. 반면 Na₂SO₄ 첨가 전기분해 반응의 경우 고체 고분자 전해질을 이용한 전기분해 반응보다 오히려 반응이 느려지는 것으로 나타났다. NaCl을 첨가한 경우는 ClO₂나 Free Cl과 같은 산화제 생성은 물론 O₃와 H₂O₂와 같은 산소계 산화제의 생성도 증가시켰다는 김과 박²⁷⁾의 연구결과와 비교할 때 이들 산화제의 역할 때문에 RhB 탈색이 매우 빨라졌다고 사료되었다. Na₂SO₄는 불활성 전해질이기에 때문에 산화제의 생성에는 관여하지 않고 전기전도도만 높여주는 역할을 한다. Na₂SO₄를 첨가할 경우 염소계 산화제는 발생되지 않고 생성되는 O₃와 H₂O₂와 같은 산소계

산화제의 농도가 매우 낮기 때문에 Na₂SO₄를 이용한 전기분해 반응에서는 발생하는 산화제에 의한 간접 산화보다는 전위차에 의한 직접 전기분해 반응에 의한 분해 때문에 낮은 분해 속도를 보인다고 보고한 Rajkumar 등²⁸⁾의 연구결과와 비교할 때 고체 고분자 전해질이나 Na₂SO₄ 첨가 전기분해에서 RhB 분해속도가 NaCl 첨가 전기분해 반응보다 느린 것은 명확하다. 고체 고분자 전해질에 1.5 A의 전류를 인가하기 위해서는 33.2 V의 전압이 필요하지만 NaCl은 3.4 V, Na₂SO₄는 3.8 V로 나타났다. 고체 고분자 전해질을 이용한 전기분해 반응에서 옥살산의 분해시 전해질로 Na₂SO₄(0.2, 0.4 N)를 이용한 경우 전해질 농도가 높을수록 옥살산의 COD 분해율이 낮아지지만 전해질의 첨가는 전기전도도의 증가 때문에 에너지 소비는 낮았다고 보고한 Önder 등²⁹⁾의 보고와 유사한 결과를 얻었다.

Fig. 4(b)에 각 전해질의 종류에 따른 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 나타내었다. NaCl의 경우 초기 흡광도는 0.534, Na₂SO₄는 0.596으로 나타났는데, 이는 RhB에 NaCl과 Na₂SO₄의 첨가 때문에 초기 UV₂₅₄ 흡광도가 0.495보다 증가한 것으로 사료되었다. NaCl의 경우 1분에 UV₂₅₄ 흡광도 값이 증가하다 3분에 빠르게 감소한 후 매우 느리게 감소하는 경향을 나타내며 반응 30분 후의 UV₂₅₄ 흡광도 값은 고체 고분자 전해질을 이용한 전기분해보다 느린 것으로 나타났다. Na₂SO₄의 경우는 UV₂₅₄ 흡광도가 초기 1분 동안의 짧게 감소한 이후 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 4(a)와 (b)의 결과를 종합하면 Na₂SO₄의 경우 이온의 첨가에 의한 전기전도도를 증가시키지만 불활성 산화제이기 때문에 산화제 생성에 기여하지 않으며 다양한 중간 분해산물을 만들고 이들이 RhB의 분해를 방해하기 때문에 UV₂₅₄ 흡광도가 높은 이유 중의 하나라고 판단되었다.

RhB 농도를 2.5~30.0 mg/L로 변화시켰을 때 10.0 mg/L 이하는 15분 이하에서 거의 다 제거되었지만 UV₂₅₄ 흡광도 감소는 시간이 더 소요되는 것으로 나타났다. Fig. 5(a)에서 20.0 mg/L와 30.0 mg/L에서 시간에 따른 RhB 농도 감소를 추세선을 그어 예측한 결과 20.0 mg/L에서는 35.8분($r^2 = 0.981$), 30.0 mg/L에서는 51.1분($r^2 = 0.980$)이 소요될 것으로 나타났다. Fig. 5(b)에서 UV₂₅₄ 흡광도는 20.0 mg/L는 50.2분($r^2 = 0.986$), 30 mg/L는 73.1분($r^2 = 0.988$)이 소요될

것으로 예측되었다. 10 mg/L 이하의 RhB 농도에서는 RhB 분해가 30분 내에 이루어져서 예측이 의미가 없는 것으로 나타났다. 고체 고분자 전해질을 사용한 전기분해의 경우 RhB 농도가 높아도 전해질을 첨가한 전기분해에서 관찰된 UV₂₅₄ 흡광도가 증가한 후 감소하는 현상 없이 감소하는 경향을 보였다. 20.0 mg/L와 30.0 mg/L의 RhB의 UV₂₅₄ 흡광도 감소는 RhB 탈색 후 약 1.40배와 1.43배가 소요되는 것으로 나타났다.

RhB 분해는 전해질 종류에 관계없이 빠르게 제거되었지만 UV₂₅₄ 흡광도는 180분의 반응에서 모두 제거되지 않는 것으로 나타났다. NaCl 1 g/L 첨가 반응은 대략 45분에 최저 UV₂₅₄ 흡광도를 보인 후 180분까지 다시 서서히 상승하는 것으로 나타났다. 고체 고분자 전해질 반응에서는 대략 20분에 최저 흡광도에 도달된 후 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. UV₂₅₄ 흡광도만으로는 무기화의 정도를 정확하게 알 수 없기 때문에 COD를 측정하여 확인하였다. COD의 경우 RhB 분해와 UV₂₅₄ 흡광도 변화와는 다른 경향을 나타내었다. RhB 분해는 초기분해가 NaCl 첨가 분해반응이 빠른 것으로 나타났고, UV₂₅₄ 흡광도 변화는 고체 고분자 전해질 첨가 반응이 빠른 것으로 나타났다. COD 분해의 경우 초기 반응은 비슷하게 나타났으나 반응이 진행될수록 고체 고분자 전해질 반응의 COD가 낮은 것으로 나타났다. RhB 분해만으로는 무기화를 알 수 없고 UV₂₅₄ 흡광도는 RhB 분해보다는 무기화 파악이 용이하지만 일정 흡광도 도달 후 평형을 유지하는 경우에도 COD는 감소하는 경향을 보여 UV₂₅₄ 흡광도는 COD로 최종적인 무기화를 확인하기 전에 대략적인 경향을 볼 수 있는데 활용할 수 있을 것으로 사료되었다.

Fig. 6(c)의 COD값을 로그형태로 추세선을 그은 결과 NaCl 1 g/L 첨가 반응과 고체 고분자 전해질 반응에 대해 COD 감소식을 식 (1)과 (2)에 나타내었다.

$$\text{COD} = -3.603\ln(\text{time}) + 25.842(R^2 = 0.8831) \quad (1)$$

$$\text{COD} = -4.405\ln(\text{time}) + 26.497(R^2 = 0.8473) \quad (2)$$

Fig. 6(c)와 식 (1), (2)에서 알 수 있듯이 고체 고분자 전해질을 사용한 것이 일반적인 전기분해 반응인 NaCl 첨가 반응보다 RhB 분해속도는 낮지만

UV₂₅₄ 흡광도와 COD 분해율이 높은 것으로 나타났다.

Fig. 7(a)에 초기 RhB 분해와 (b)에 RhB의 COD 분해를 유사-일차 반응속도식으로 나타내었다. NaCl 첨가 반응의 RhB 초기 분해속도는 고체 고분자 전해질 첨가 반응의 속도 상수가 1.81배 빠른 것으로 나타났다. Fig. 6과 7을 종합해보면 NaCl 첨가 반응시 산화제 발생량이 높아져 RhB의 발색단은 빠르게 파괴되지만 발색단이 파괴된 RhB의 중간 분해 산물이 염소가 결합하여 염소화합물이 만들어진다. 이들 때문에 난분해성 물질의 지표인 UV₂₅₄ 흡광도가 증가하고 이들 물질의 분해가 원래 분해 대상물질인 RhB보다 더 느리기 때문에 UV₂₅₄ 흡광도 분해와 COD 분해가 고체 고분자 전해질을 이용한 반응보다 느린 것으로 판단되었다.¹⁹⁾ 이와 같은 결과는 전기분해 반응에서 페놀 처리시 페놀 처리보다 페놀의 COD 처리에서 소요되는 시간이 7.5배 더 필요하다고 보고한 자료와 비교할 때 반응 물질과 소요 시간은 달랐지만 같은 결과가 나타났는데,³⁰⁾ 플라즈마를 이용한 페놀 분해에서도 같은 현상을 발견하였다.³¹⁾ 따라서 RhB나 페놀과 같은 난분해성 물질의 제거는 물질 자체의 분해속도도 중요하지만 중간 분해산물을 포함한 물질들의 무기화가 중요하다고 사료되었다. 고체 고분자 전해질을 이용한 전기분해 반응은 전해질을 첨가한 전기분해 반응보다 COD 제거율이 빠르며 전해질을 첨가하지 않아도 전기분해를 가능하게 해주고 유해한 염소화합물이 생성되지 않은 등의 장점이 있어 난분해성 물질의 처리 가능성은 높은 것으로 나타났지만 전기분해 반응을 위해서는 본질적으로 높은 전압이 소요되는 것과 고체 고분자 전해질의 가격이 높은(약 0.1 m²당 몇 십만원) 문제는 향후 해결하여야 할 과제인 것으로 판단되었다.

V. 결 론

전해질이 거의 없는 조건에서 전기분해 반응을 이용한 수중의 RhB를 제거하기 위하여 고체 고분자 전해질인 Nafion 117을 양극과 음극 사이에 두고 전기분해를 실시하여 적용가능성을 평가하고, 전해질로 NaCl을 첨가한 경우와의 성능을 비교하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 고체 고분자 전해질 첨가 전기분해 반응의 경우 전류가 증가할수록 RhB 초기 반응 속도가 증가하였다. RhB 분해경향과 난분해성 물질 지표인 UV₂₅₄ 흡광도 감소는 다르게 나타났다.

2. 전해질로 0.2 N NaCl과 Na₂SO₄을 선정한 후 고체 고분자 전해질 반응과의 성능을 비교한 결과 분해 성능은 NaCl 첨가 전기분해 > 고체 고분자 전해질 > Na₂SO₄ 첨가 전기분해의 순서로 나타났다.

고체 고분자 전해질에서 UV₂₅₄ 흡광도는 직선적으로 감소하였으나 NaCl의 경우 UV₂₅₄ 흡광도가 증가한 후 서서히 감소되는 경향을 나타내었다. 반면 Na₂SO₄를 전해질로 이용한 경우 UV₂₅₄ 흡광도는 감소된 후 반응시간에 따라 증가하여 전해질의 종류에 따라 UV₂₅₄ 흡광도 변화가 다르게 나타났다.

3. RhB는 초기 농도에 관계없이 시간에 따라 직선적으로 감소하는 경향을 보였다. UV₂₅₄ 흡광도 감소는 RhB 농도 감소와 같이 시간에 따라 직선적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

4. NaCl 농도 1 g/L에서 RhB 농도 감소, UV₂₅₄ 흡광도 및 COD 분해를 고체 고분자 전해질과 비교한 결과 전해질 첨가에 관계없이 빠른 시간 내에 대부분의 RhB가 분해되는 것으로 나타났다. 고체 고분자 전해질 첨가 반응의 COD값이 NaCl 첨가 반응보다 빠르게 감소하는 것으로 나타났다. RhB 농도 10 mg/L의 RhB와 COD 분해 모두 유사-일차 반응식을 잘 만족하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 대구대학교 2013년도 교내연구비의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Jung JW, Park JW, Lee CS. Effects of operating parameters on dissolved ozone and phenol degradation in ozone contact reactor. *J Kor Soc Environ Engin.* 2010; 32(3): 241-247.
2. Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *J Hazard Mater.* 2008; 160(2-3): 265-288.
3. Park DS. Fabrication of flow cell using carbon fiber and electrochemical decomposition characteristics for organic dyes. *J Environ Sci.* 2012; 21(11): 1371-1377.
4. Han MH. Color removal of the reactive dyes using isolated strains. *J Kor Soc Wat Sci Technol.* 2012; 20(2): 51-59.
5. Joo DJ, Shin WS, Choi JH, Choi SJ, Kim MC, Han MH. Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer. *Dyes and Pigments.* 2007; 73(1): 59-64.
6. Wikipedia. Rhodamine B. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Rhodamine_B [accessed 5 February 2013].
7. The Catholic University Food & Nutrition Information Center. Available: <http://songsim.catholic.ac.kr/~foonubar/sub/food/food4.htm> [accessed 5 February 2014].
8. Park YS, Woo HT, Ki DS. Comparison of color removal of Rhodamine B using powder and immobilized TiO₂. *J Kor Soc Environ Engin.* 2003; 25(12): 1538-1543.
9. Zhao J, Wu T, Wu K, Oikawa K, Hidaka H, 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 Technol.* 1998; 32: 2394-2400.
10. Kim DS, Park YS. Removal of Rhodamine B in water by ultraviolet radiation combined with electrolysis(II). *J Environ Health Sci.* 2009; 18(6): 667-674.
11. Ahn H, Cho WS, Gee CS, Bae WK, Lee MK. Effect of catalyst and pH on degradation of sewage sludge in wet air oxidation. *J Kor Soc Environ Engin.* 2004; 26(10): 1086-1092.
12. Kim DS, Park YS. Electrochemical degradation of phenol by electro-Fenton process. *J Environ Health Sci.* 2009; 35(3): 201-208.
13. Kim DS, Park YS. Hydrogen peroxide generation of DSA for electro-Fenton reaction and removal of Rhodamine B. *J Environ Health Sci.* 2008; 34(2): 175-182.
14. Park YS, Kim DS. Effects of operating parameters on electrochemical degradation of Rhodamine B and formation of OH radical using BDD electrode. *J Environ Sci.* 2010; 19(9): 1143-1152.
15. Kim DS, Park YS. Comparison study of dyestuff wastewater treatment by the coupled photocatalytic oxidation and biofilm process. *Chemical Engineering Journal.* 2008; 139: 256-263.

16. Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. 2004; 38: 11-41.
17. Kim DS, Park YS. A study on the preparation of the dimensionally stable anode(DSA) with high generation rate of oxidants(I). *J Environ Sci*. 2009; 18(1): 49-60.
18. Comninellis C, Nerini A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1995; 25: 23-28.
19. Kim DS, Park YS. Electrochemical decolorization of a Rhodamine B using dimensionally stable anode. *J Kor Soc Wat Qualit*. 2007; 23(3): 377-384.
20. Kraft A, Stadelmann M, Wönsche M, Blaschke M. Electrochemical destruction of organic substances in deionized water using diamond anodes and a solid polymer electrolyte. *Electrochemistry Communications*. 2006; 8: 155-158.
21. Grimm JH, Bessarabov DG, Simon U, Sanderson RD. Characterization of doped tin dioxide anodes prepared by a sol-gel technique and their application in an SPE-reactor. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2000; 30: 293-302.
22. Cheng H, Scott K, Christensen PA. Application of a solid polymer electrolyte reactor to remove nitrate from wastewater. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2005; 35: 551-560.
23. Malezky P, Bauer R. Immobilisation of iron ions on Nafion and its application to the photo-Fenton method. *Chemosphere*. 1999. 38(10): 2315-2325.
24. APH-AWWA-WPCE. Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th ed. Washington DC: APHA Press; 1995.
25. Tezcanli-Guyer G, Ince NH. Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound. *Ultrasonica Sonochemistry*. 2003; 10: 235-240.
26. Park YS, Na YS, Ahn KH. Decolorization of Rhodamine B using UV/TiO₂ system. *J Environ Health Sci*. 2002; 28(5): 59-64.
27. Kim DS, Park YS. Characteristic of oxidants production and dye degradation with operation parameters of electrochemical process. *Journal Environ Sci*. 2009; 18(11): 1235-1245.
28. Rajkumar D, Kim JK, Palanivelu K. Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment. *Chemical Engineering and Technology*. 2005; 28: 98-105.
29. Önder E, Koparal AS, Ögütveren B. Electrochemical treatment of aqueous oxalic acid solution by using solid polymer electrolyte(SPE) reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2009; 147: 122-129.
30. Park YS, Kim DS. Fall Conference Proceeding: phenol degradation using electrolysis. Seoul: Korean Society of Environmental Health Press; 2012. p.244
31. Kim DS, Park YS. Phenol treatment plasma reactor of dielectric barrier discharge. *J Environ Sci*. 2012; 21(4), 479-488.