

알루미늄의 부식으로 발생한 알루미늄이온에 의한 인 제거

정경훈,* 최형일, 정오진, 조영찬, 이경희, 최철남¹
조선대학교 환경공학부, 화학과¹

1. 서 론

하·폐수의 인 제거법으로는 응집침전법, 생물학적 탈인법, 정석법, 이온교환법, 흡착법 등이 있으며, 이 방법들은 대규모 처리시설에는 적용 가능하지만 소규모 처리시설에 적용할 때에는 시설비 및 유지관리가 어려운 것으로 알려져 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 소규모 하·폐수처리시설에 적합한 인 제거 기술로서 응집제 성분인 철재나 알루미늄재의 전기분해를 이용한 연구개발이 이루어지고 있다. 그러나 철재나 알루미늄의 전기분해에서는 전기를 사용함으로써 전력비 상승등의 문제가 있다.

따라서 본 연구에서는 전기를 사용하지 않고 알루미늄판에서 알루미늄이온을 용출시켜, 이를 이용하여 인을 제거하기 위한 실험을 수행하였다. 즉, 이온화 경향이 다른 금속을 염화물이 존재하는 수용액에 넣었을 때 일어나는 국부적 또는 점상태의 부식을 이용한 것이다. 다시 말하면 염화물이 존재하는 수용액속에 구리와 알루미늄판을 넣으면 알루미늄판 표면에서 점상태의 부식이 일어나며, 이때 알루미늄이온이 용출된다. 용출된 알루미늄이온은 수용액중의 인과 반응하여 침전하게 되고, 이러한 원리에 의해 수용액중의 인을 제거할 때의 제거특성에 관한 기초자료를 도출하고자 한다.

2. 재료 및 실험 방법

반응조는 1ℓ 용량의 비이커를 사용하였으며, 금속판으로는 시판되고 있는 구리판(세로3cm×가로5cm)과 알루미늄판(세로3cm×가로5cm)을 반응 용기내에 설치하였고, 또한 공기공급을 위하여 반응조 아래부분에 공기확산기를 설치하였다.

실험은 700 ml의 수용액($\text{PO}_4\text{-P}$: 5 mg/ℓ)을 반응조에 넣었으며, 염화물질로서는 NaCl을, 인성분으로서는 KH_2PO_4 를 증류수에 녹여 일정농도로 조제하였다. 실험에 사용한 수용액의 pH는 6이며, 반응은 $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 항온실에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알루미늄판 및 구리판의 표면상태에 따른 인 제거

Pitting corrosion(공식)에 의해 금속이 부식될 때 금속재료의 표면에 안정한 보호피막이 되어있는 경우에는 피막의 결합부분에서부터 먼저 부식이 일어나며 이것이 구멍(점)형태로 성장한다. 본 실험에서는 알루미늄판과 구리판의 보호피막을 칠틀러쉬로 제거한 것과 제거하지 않은 경우에 있어서의 인 제거효율을 조사하였다. 실험조건으로서 A는 알루미늄판과 구리판 모두 브러쉬한 것이며, B는 알루미늄판만, C는 구리판만 브러쉬한

것이고, D는 알루미늄판과 구리판 모두 브러쉬하지 않은 것이다.

실험조건으로서, 알루미늄판의 표면적은 120cm^2 이고 구리판 표면적은 30cm^2 이다. pH는 6이고, NaCl 농도는 0.4 g/l 이다. 5 mg/l 의 인을 제거하는데 A는 약 20시간, B는 35시간, C는 약 46시간 소요되었으며, D인 경우에는 4.5 mg/l 의 인을 제거하는데 약 52시간이 걸렸다. 알루미늄판과 구리판 모두를 브러쉬한 경우 가장 빨리 인이 제거되었으며, 구리판보다는 알루미늄판 표면을 브러쉬하는 쪽이 인 제거에 효율적임을 알 수 있었다.

이것은 본 실험에 사용한 알루미늄판의 표면은 보호피막이 형성되어 있어서 부식되기 어려우나 일단 보호피막을 제거하면 수용액중의 인과 반응할 수 있는 알루미늄이온이 쉽게 용출되기 때문인 것으로 사료된다.

3.2 염화물 농도에 따른 인 제거

부식이 진행되는 조건으로서는 용존산소농도, pH, 온도 및 염화물농도 등을 들 수 있다. 본 실험에서는 염화물로서 NaCl농도를 달리하여 첨가하였을 때 그 농도에 따른 인 제거 효율을 조사하였다.

실험조건은 앞절 3.1과 같으며 수용액 중의 NaCl농도는 각각 $0.08, 0.16, 0.4, 1.0, 2.0\text{ g/l}$ 이다. NaCl농도 2.0 g/l 에서는 5 mg/l 의 인을 제거하는데 5시간정도 걸렸으나 NaCl농도 $1.0, 0.4, 0.16, 0.08\text{ g/l}$ 에서는 각각 12시간, 24시간, 26시간, 34시간 정도 소요되어, NaCl농도가 높을수록 수용액중의 인이 빠른 시간내에 제거되었다. 한편 NaCl을 첨가하지 않은 계에서도 인이 제거되었으나 5 mg/l 의 인을 제거하는데 약 39시간정도 걸렸다. 이와 같이 염화물 농도가 높을수록 인제거 시간이 빠른 것은 임 등에서와 같이 수용액의 전도도 증가에 따른 부식반응이 가속되는 것과 Cl^- 에 의해 알루미늄피막이 파괴되기 때문인 것으로 사료된다.

3.3 알루미늄판 표면적에 따른 인 제거

알루미늄판 표면적이 크면 부식되는 면적이 커서 알루미늄이온의 용출량이 많을 것으로 기대되며 이에 따른 인 제거효율도 증가할 것으로 생각된다.

실험은 앞절과 같으며, 단 알루미늄판 표면적을 각각 $15, 60, 120, 180\text{cm}^2$ 으로 하여 반응조내에 넣었다.

알루미늄판 표면적이 180cm^2 인 경우 수용액 중의 인(5 mg/l)은 약 5시간만에 완전히 제거되었으며, 알루미늄판 표면적이 $120, 60, 30\text{cm}^2$ 인 경우에는 각각 20, 24, 39시간만에 제거되었다. 표면적이 15cm^2 인 알루미늄판을 사용하였을 때에는 반응 36시간동안 약 2.5 mg/l 이 제거되었으며, 알루미늄판의 표면적이 넓을수록 수용액중의 인이 빠르게 제거되었다.

한편 알루미늄판 단위표면적당, 단위시간당의 인 제거율을 보면 알루미늄판 $180, 120, 60, 30, 15\text{cm}^2$ 때 각각 $3.89, 1.46, 2.43, 2.99, 3.24\text{mg/cm}^2 \cdot \text{hr}$ 로서 알루미늄판 표면적이 180cm^2 인 경우를 제외하고 표면적이 작을수록 단위표면적당, 단위시간당의 인 제거속도는 높음을 알 수 있었다.

3.4 구리판 표면적에 따른 인 제거

알루미늄의 부식을 일으키는데 주의를 요하는 이온으로는 양이온으로서 Cu^{2+} 와 Hg^{2+} , 음이온으로서는 OH^- , Cl^- 가 있다. 더욱이 Cu^{2+} 는 Al위에 석출해서 공식의 원인이 되는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서는 구리판 표면적을 달리하였을 때의 인 제거효율을 조사하였다.

실험조건은 앞절과 같으며 단 구리판의 표면적은 각각 120, 60, 30, 15 cm^2 이다. 표면적이 120 cm^2 인 구리판을 사용하였을 때 5 mg/l의 인은 약 14시간만에 완전히 제거되었으며, 표면적이 60, 30, 15 cm^2 인 경우에는 각각 24시간, 24시간, 60시간 정도 소요되어 구리판 표면적이 넓을수록 짧은 시간에 인이 제거되었다. 그러나 구리판 표면적이 30 cm^2 와 60 cm^2 인 경우에는 인 제거시간이 거의 같았다. 본 실험의 조건에서는 구리판 표면적이 30 cm^2 이상이면 24시간내에 수용액 중의 인(5 mg/l)을 제거할 수 있는 것으로 판단된다.

3.5 황산구리용액 농도에 따른 인 제거

본 실험은 구리판 대신에 황산구리용액을 투여하였을 때 그 농도에 따른 인 제거효율을 조사하였다. 실험조건은 앞절과 같으며 구리판 대신에 황산구리용액을 각각 Cu농도로서 0.1~5 mg/l이 되도록 투여하였다.

Cu농도 5.0, 2.5, 1.0, 0.5 mg/l를 투여하였을 때 수용액중의 인을 완전히 제거하는데 필요한 시간은 각각 16, 18, 26, 32시간이었으며, Cu농도 0.1 mg/l에서는 반응 75시간에 약 4 mg/l의 인이 제거되었다.

이와같이 구리판을 넣었을 때와 마찬가지로 수용액에 구리농도가 높을수록 인 제거시간이 빨랐으나 투여된 Cu농도에 비례하여 인이 빨리 제거되지는 않았다.

그러나 구리판 대신에 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하더라도 인이 제거될 수 있음을 알 수 있었다.

3.6 인 농도에 따른 인 제거

실험조건 NaCl 0.4 g/l, pH 6.0, 구리판 표면적 30 cm^2 , 알루미늄판 표면적 60 cm^2 에서 인농도에 따른 인 제거 효율을 조사하였다.

수용액중의 인 농도가 2.5 mg/l와 5 mg/l일 때에는 각각 12시간과 24시간만에 완전히 제거되었으나 인 농도 10 mg/l와 20 mg/l에서는 반응시간 100시간일 때 각각 0.40과 1.90 mg/l이 수용액중에 남아있어 완전히 제거되지는 않았다.

4. 요약

이온화 경향이 다른 금속, 즉 구리판과 알루미늄판을 염화물의 존재하는 수용액에 넣었을 때 일어나는 국부적 또는 점상태의 부식을 이용하여 수용액 중의 인 제거 특성에 관한 기초자료를 도출하기 위하여 실험을 하였다.

알루미늄판의 보호피막을 제거하면 인 제거 효율이 높아졌으며, 수중 염화물(NaCl)

농도가 높을수록 인 제거 시간이 빠르고, 알루미늄판 표면적이 클수록 인 제거시간은 빠르나 본 실험조건의 알루미늄판 표면적이 180cm²일 때를 제외하고 표면적이 작을수록 단위표면적당, 단위시간당 인 제거속도는 높았다. 구리판 표면적이 30cm² 이상이면 24시간 내에 수용액 중의 인(5 mg/l)을 제거할 수 있으나 구리판 표면적 15cm²에서는 인을 제거하는데 약 60시간이 소요되었다.

구리판 대신에 CuSO₄·5H₂O을 Cu농도로서 0.5 mg/l 이상 투여하면 인(5 mg/l)을 완전히 제거할 수 있었다.

참고문헌

임우로, 양락희, 인현만, 이진열, 1900, 부식과방식, 원창출판사, 서울24~39pp.

近藤基一, 山本淳, 熊成一男, 松永和義, 森忠繁, 1992, 廢アルミニウムを接觸材として用いたリン除去に関する基礎的實驗、淨化槽研究, Vol. 4, 15-21.

황규대, 김민호, 조철휘, 1997, 철의 전기분해를 이용한 활성슬러지 공정에서 돈사폐수의 인 제거 및 질산화, 대한환경공학회, Vol. 19, No.10, 1333-1344.

日本化學會編, 腐蝕と防蝕, 1987, 日本圖書, 東京, 82pp.

伊与亨, 吉野常夫, 大野茂, 關幸雄, 1996, アルミニウム接觸材を用いた接觸曝氣法の基礎性能, 用水廢水, Vol. 38, No. 8, 24-29.

汁行男, 1994, リンの化學的除去法, PPM, Vol. 5, 86-94.

近藤和男, 1988, リン除去技術の現況と展望、水質汚濁研究, Vol. 11, No. 10, 2-6.

近藤基一, 山本淳, 熊成一男, 松永和義, 森忠繁, 1996, 好氣ろ床ろ材に廢アルミニウムを用いた硝化液循環方式による有機物, 窒素, リンの同時除去, 淨化槽研究, Vol. 8, No. 2, 3-12.

伊与亨, 吉野常夫, 大野茂, 關幸雄, 1996, アルミニウム接觸材の組込みによる既存小型合併淨化槽のリン除去性能向上, 用水と廢水、 Vol. 38, No. 12, 27-34.

O. Grøterud and L. smoczynski, 1986, Phosphorus removal from water by means of electrolysis, Water res. Vol. 20, No. 5, 667-669.'