

## 알루미늄의 전기분해를 이용한 인 제거

정경훈·최형일·정오진·최칠남·정재경  
조선대학교 환경공학부  
(1999년 7월 26일 접수)

## Phosphorus Removal by Electrolysis with Aluminium Electrodes

Kyung-Hoon cheong, Hyung-II Choi, Oh-Jin Jung, Chil-Nam Choi,\* and Jae-Kyung Jung

Division of Environmental Engineering, Dept. of chemistry Chosun University, Kwang-ju, 501-759, Korea  
(Manuscript received 26 July, 1999)

Laboratory experiments were performed to investigate the effects of various factors on the phosphorus removal by electrolysis with aluminium electrodes. The efficiency of phosphorus removal increased with increasing of voltage applied, surface area of electrodes and electrolyte concentration, and decreasing of electrode distance. The phosphorus removal was not affected by the connection number of an electric circuit. The amount of aluminium ion eluted from electrodes according to Faraday's law was 4.47 mg and the Al/P mole ratio was 2.14 at the electric current value of 20 mA.

Key words : phosphorus removal, aluminium electrodes, electrolysis, Al/P mole ratio

### 1. 서 론

최근의 수질오염은 생활하수에서 기인하는 오염 부하율이 높은 편으로 호소 내만 등의 폐쇄성 수역이나 대도시를 흐르고 있는 중·소하천 등에서도 오염물질이 대량으로 유입되어 부영양화 현상이 발생하고 있다. 그 결과 용수로서의 이용가치가 크게 낮은 실정이다.

생활하수 처리대책의 하나로서 분뇨와 생활배수를 같이 처리하는 오수정화시설과 합병처리정화조를 들 수 있으나, 수질오염이 활발하게 진행되고 있는 하천이나 호소 내만 등에서는 현재의 수질 규제치인 BOD, COD의 저감대책만으로는 수질환경을 개선하기가 어렵기 때문에 질소와 인 등의 영양염을 제거할 수 있는 고도의 처리시설이 필요하다.<sup>1~3)</sup> 소규모 처리시설의 고도화를 위해서는 유량조정기능을 덧붙인다던지 협기여상 생물여과법, 협기·호기순환 여상법 등의 다양한 처리과정이 여러 연구자들에 의해 연구 개발되어 BOD, SS 및 질소 제거율을 향상시켰으며, 특히 최근에는 질산화 순환형의 생물학적 탈질법을 응용한 연구가 진행되는 등 생물학적 탈질소 기술이 확립되어 있다.<sup>4~6)</sup> 한편, 인 제거에 있어서는 응집 침전법, 생물학적 탈인법, 정석법, 이온교환법, 흡착법 등이 있지만 현재 가장 널리 이용되고 있는 것은 생물학적 탈인법과 알루미늄 및 철염에 의한 응집 침전법이다. 이 방법은 대·중규모의 배수처리에는 적합하지만 시설비, 슬러지량의 증가와 그 처분 등에 따른 유지 관리비의 부담 등의 문제점을 안고 있다.<sup>7)</sup>

이러한 문제점을 해결하기 위해서 소규모 오수처리시설에 적합한 인 제거 기술로서 응집제 성분인 알루미늄 제나 철제를 이용한 연구 개발이 수행되고 있다.<sup>8~11)</sup> 이러한 연구는 기본적으로 Al 및 철의 응집 침전법과 같은 메카니즘으로 되어 있다. 즉 전극으로써 알루미늄 및 철제를 사용하여 전기분해시키면 알루미늄제 및 철제로부터 알루미늄 이온과 철 이온이 용출된다. 용출된 알루미늄과 철 이온은 수중의 인과 반응하게 되며 이때 오수 중의 인이 응집침전이나 흡착 등에 의해 제거되는 메커니즘이다.

전기화학적 방법을 폐수처리 연구에 적용한 사례를 보면, Groterud와 Smoczyński<sup>8)</sup> 및 宮崎 等<sup>9)</sup>은 전해법으로 인을 제거하기 위하여 철판 및 알루미늄 판을 이용한 실험에서 알루미늄 판을 전극으로 사용하였을 때가 인 제거율이 향상되었음을 보고하였고, 伊与 等<sup>12,13)</sup>은 알루미늄 접촉재를 합병처리 정화조에 설치하였을 때에 합성수지 및 실제 하수 중의 인이 효율적으로 제거됨을 보고하였다. 黃 等<sup>14)</sup>은 철 전극을 이용한 전기분해를 통하여 오·폐수 중의 질소와 인의 제거에 대하여 검토한 바 있으나, 국내에서의 알루미늄 전극을 이용한 전기분해에 관한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 실험실 규모의 회분식 실험에서 금속 알루미늄판을 전극으로 사용하였을 때의 인 제거효율에 영향을 주는 인자와 그 영향정도를 구하기 위하여 전압과 전해질 농도, 알루미늄 전극의 간격, 알루미

늄 전극의 면적 및 초기 인 농도 등의 영향을 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험장치

본 연구에 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 전해조로는 1 l의 비이커를 사용하였으며, 혼합을 위하여 비이커 아래 부분에 공기 확산기를 설치하였다. 전원은 220 V를 사용하여 여기에 정전압 조절계, 다이오드, 콘덴서 등을 조합(이하, 교류/직류 변환기)하여 교류를 직류로 변환시킨 다음 알루미늄판에 직류전류를 흘려 보냈다. 전압과 전류의 세기는 전압계(TMI, M-830B 디지털형)와 전류계(Sam jin SM-80, Class 2.50~200 mA, 아날로그형)를 사용하여 정전압 및 정전류가 유지되도록 하였으며 또한 수동으로 전압을 조절하였다.

전기분해 반응의 전극으로는 양극과 음극 모두 알루미늄판을 사용하였고, 알루미늄판은 일반 상업용으로 시판되는 것으로서 두께가 2 mm이다. 전해질 용액은 NaCl을 중류수에 녹여 사용하였으며, 인산 물질로는 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>를 중류수에 녹여 사용하였다.

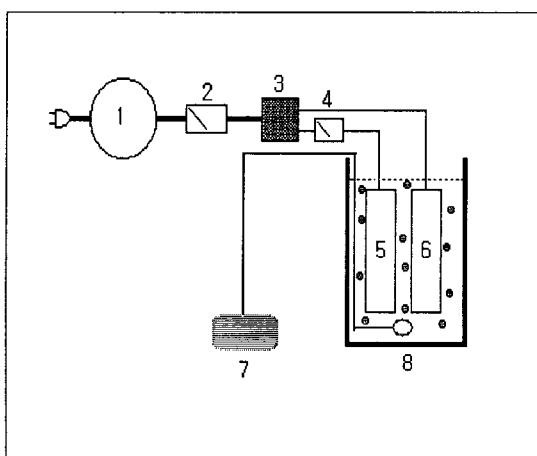


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.  
 1. Voltage controller    5. Aluminium anode  
 2. Voltmeter            6. Aluminium cathode  
 3. Diode                7. Air diffuser  
 4. Amperemeter        8. Electrolyser (1L glass beaker)

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

### 2.2. 실험방법

실험은 전기분해 장치를 설치한 1 l의 비이커에 500 ml의 전해질 용액을 넣어 수행하였다. 실험조건은 전압변화(5, 10, 20 V), 전해질 농도변화(0~100 mg/l), 초기 인농도변화(2.5~10 mg/l) 알루미늄 전극 면적 변화(50~150 cm<sup>2</sup>) 전극 간격변화(2~7 cm), 접점수 변화(1~4 접점)이며, 이들에 대한 인 제거율의 영향을 검토하였다.

분석항목은 pH, PO<sub>4</sub>-P와 Cl<sup>-</sup>이며, pH는 pH meter (TOA, pH meter, HM-20S)를 사용하여 측정하였으며,

PO<sub>4</sub>-P는 수질오염공정시험방법에 따라 측정하였다. 전해질 농도의 지표로서 Cl<sup>-</sup>은 전기전도도계(TOA, EC meter, CM-14P)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 전압에 따른 인 제거율

전해조에 PO<sub>4</sub>-P로서 5 mg/l, Cl<sup>-</sup>이 50 mg/l가 되도록 조제한 수용액을 넣어 여기에 전극으로서 알루미늄판(5×10 cm)을 양극과 음극으로 사용하였으며, 전극간의 간격을 4 cm로 한 다음 각각 5 V, 10 V, 20 V의 전압을 가하였을 때의 인 농도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 전압 20 V를 가하였을 때에는 반응 30분만에 수용액 중의 인(5 mg/l)이 완전히 제거되었으며, 전압 10 V와 5 V에서는 40분간 반응 후의 잔류 인 농도는 각각 0.21 mg/l와 1.89 mg/l로서 제거율은 각각 95.6%와 61.2%이었다. 이와 같이 알루미늄판을 양극과 음극의 전극으로 사용하였을 때에는 전압이 높을수록 인 제거율이 높았다. 이것은 높은 전압에 의해 알루미늄 전극에서 알루미늄 이온이 많이 용출되었기 때문인 것으로 사료된다. 또한 전압이 5 V, 10 V, 20 V일 때의 측정 전류값은 각각 10 mA, 20 mA, 60 mA를 나타내었으며, 40분간 반응 후의 수용액 중의 인이 1 mg/l 이하가 되기 위해서는 적어도 20 mA 이상의 전류값이 필요함을 알 수 있다.

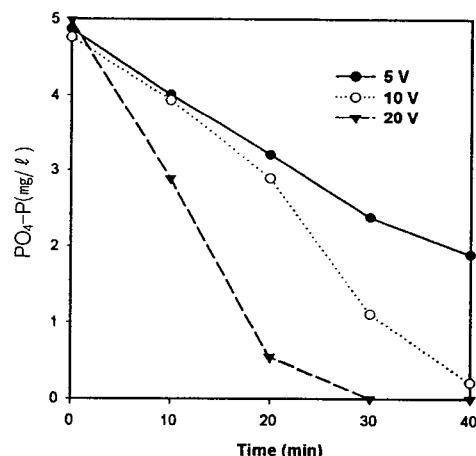


Fig. 2. Effect of voltage applied on the phosphorus removal.

### 3.2. 전해질 농도의 영향

3.1절의 실험조건에서 전압(10 V)을 일정하게 하고 전해질로서 NaCl의 농도를 다르게 하였을 때의 인 농도 변화를 조사하였으며, 그 실험결과는 Fig. 3과 같다. 전해질 농도는 Cl<sup>-</sup>로 나타내었다. Cl<sup>-</sup>농도가 0, 50, 100 mg/l 일 때 전류값은 각각 0, 20, 50 mA를 나타내었으며, Cl<sup>-</sup>농도가 100 mg/l 일 때 수용액 중의 인은 반응 10분만에 98.2%의 제거율을 보였다. Cl<sup>-</sup>농도가 50, 0 mg/l 일 때에는 30분간 반응 후의 잔류 인 농도는 각각 1.11과 4.69 mg/l로써 각각 76.8%와 3.9%가 제거되어, 전해질 농도

가 증가할수록 인이 보다 빠르게 제거됨을 알 수 있다. 박 등<sup>15)</sup>은 탄소와 알루미늄 전극을 사용한 연구에서 전해질 농도가 증가할 때 COD 제거율이 향상됨을 나타내었으며, 이것은 알루미늄 전극을 사용한 전기분해에서의 전해질은 전기전도도의 증가에 따른 전류효율의 증가로 (-)극에서 산화알루미늄 용출속도가 증가함에 따라 금속 수산화물 쪽물을 형성하는 전기응집반응 때문인 것으로 보고하였다. 宮崎 등<sup>9)</sup>도 역시 전기분해를 이용한 고도처리에서 염화물 농도가 높을 때 인 제거율이 높음을 나타낸 바 있다. 이와 같이 본 실험에서도 전해질 농도가 증가하면 같은 전압하에서도 높은 전류가 흐르기 때문에 알루미늄 용출량이 많아져 인 제거율이 증가된 것으로 사료된다.

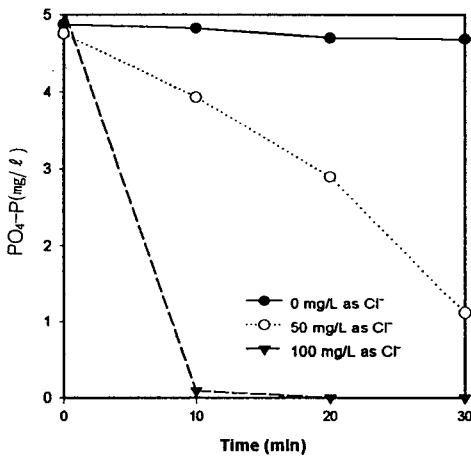


Fig. 3. Effect of electrolyte concentration on the phosphorus removal.

### 3.3. 전극 간격의 영향

전극 사이의 거리는 전류량의 크기에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> 본 실험에서는 알루미늄 전극을 사용하였을 때의 전극 간격에 따른 인 제거율을 조사하였다. 실험조건은 3.1절의 실험에서 전극사이의 간격(2 cm, 4 cm, 7 cm)을 다르게 변화시킨 것을 제외하고 같으며, 실험결과는 Fig. 4에 나타내었다.

전극 간격이 2 cm, 4 cm, 7 cm 일 때 반응 40분에서 인의 잔존 농도는 각각 0.1, 0.37, 0.76 mg/l이고, 인 제거율은 각각 97.9, 92.2, 83.8%로서 전극사이의 간격이 좁을수록 인 제거율이 높았다. 이것은 전극사이의 간격이 좁을수록 전극간의 저항이 감소되어 전류가 효율적으로 흘러 알루미늄 용출량이 많아졌기 때문인 것으로 사료된다. 전극사이의 간격이 각각 2 cm, 4 cm, 7 cm일 때의 측정 전류값은 각각 45 mA, 20 mA, 16 mA로서 전극의 간격이 좁을수록 전류값이 증가하였다. 박 등<sup>17)</sup>은 전기분해를 이용한 산업폐수의 처리에 관한 연구에서 탄소와 알루미늄 전극간의 간격이 좁을수록 전기분해 시간을 줄일 수 있었으며, 또한 전극 간격이 너무 길면 전기적 저항 때문에 유기물을 산화시킬 수 있는 전류가 흐르지 않음

을 보고한 바 있다. 伊与 등<sup>11)</sup>은 알루미늄 전해법의 인 제거 특성에 미치는 전해장치의 형태 및 조작조건의 영향에서 전극간의 간격을 2 cm정도로 유지하는 것이 적정함을 보고한 바 있다.

이와 같이 전극간 간격이 차이에 따라 인 제거율이 달라지는 것은 전류의 크기가 다르기 때문인 것으로 생각된다.

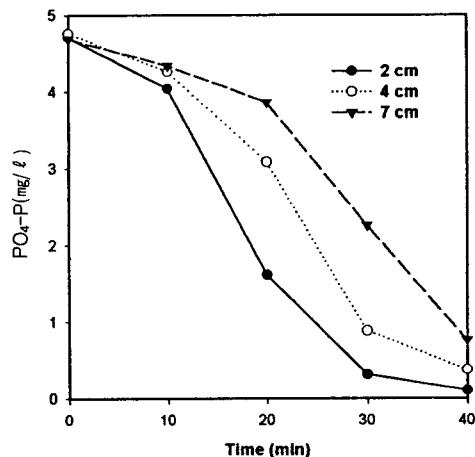


Fig. 4. Effect of electrode distance on the phosphorus removal.

### 3.4. 전극 면적의 영향

전극의 면적 역시 전류량의 크기에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> 본 실험에서는 3.1절의 실험조건에서 알루미늄 전극의 면적을 다르게 하여 수중의 인 제거율을 조사하였다. 알루미늄 전극의 면적은 각각 50 cm<sup>2</sup>, 100 cm<sup>2</sup>, 150 cm<sup>2</sup>이며, 실험 결과는 Fig. 5와 같다.

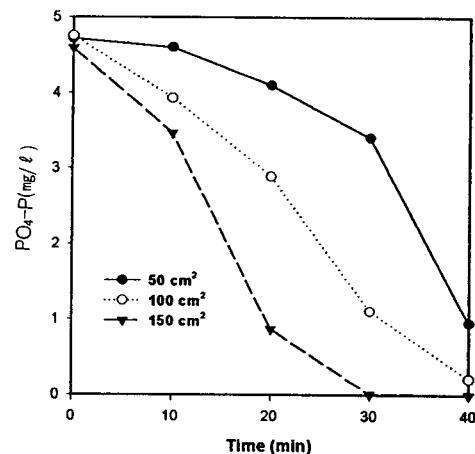


Fig. 5. Effect of surface area of electrodes on the phosphorus removal.

알루미늄 전극 면적이 150 cm<sup>2</sup> 일 때 수중의 인은 30분

만에 완전히 제거되었으나 전극 면적이 각각 100 cm<sup>2</sup>와 50 cm<sup>2</sup> 일 때에는 반응 40분에서 수중의 잔존 인 농도가 각각 0.21 mg/l 와 0.95 mg/l 이며, 제거율은 각각 95.6% 와 79.9%로서 전극의 면적이 클수록 인 제거율이 높았다. 같은 전압에서 전극 면적이 각각 50 cm<sup>2</sup>, 100cm<sup>2</sup>와 150 cm<sup>2</sup> 일 때 측정 전류값은 각각 10 mA, 20 mA, 40 mA이었다. 이와 같이 일정 전압하에서도 전극 면적이 넓을수록 인 제거가 빠르게 진행되는 것은 전류량이 크기 때문인 것으로 사료된다. 伊与 등<sup>11)</sup>도 알루미늄 전극을 이용한 인 제거 특성에서 같은 전류를 흘려보내더라도 알루미늄판의 면적이 작으면 인 제거속도 정수가 낮아지며 더우기 전해판의 면적을 작게하면 전류가 잘 흐르지 않을 정도로 저항이 생김을 보고한 바 있다.

### 3.5. 전극 연결점 수의 영향

수중의 인을 효율적으로 제거하기 위해서는 전극에 균등하게 전류를 흘려보내는 것도 하나의 방법일 수도 있으나, 伊与 등<sup>11)</sup>은 전극의 연결점 수를 늘리면 오히려 인 제거속도가 낮아짐을 보고하고 있다. 본 실험에서는 연결점 수를 증가시켰을 때의 인 제거율을 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 6과 같다. 실험방법은 3.1절과 같으며, 단 연결점수만 변화를 주었다.

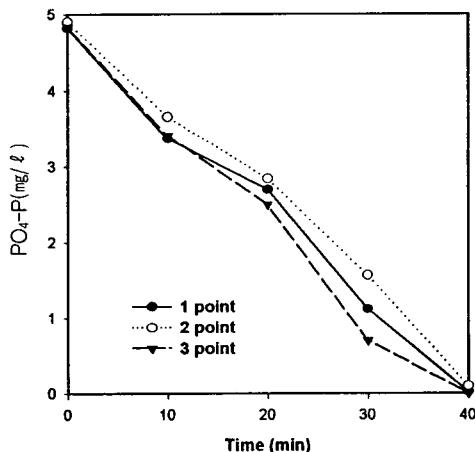


Fig. 6. Effect of connection number of an electric circuit on the phosphorus removal.

반응 40분에 있어서의 인 제거율은 전극의 4 군데를 연결한 것이나 한 군데를 연결한 것이나 모두 98% 이상으로, 연결점 수의 증가에 따른 차이는 없었다. 이것은 본 실험에 사용한 알루미늄 전극은 면적이 작기 때문에 연결점 수가 인 제거율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각되며, 이에 관해서는 추후 보다 넓은 전극을 사용하여 자세하게 검토할 필요가 있다고 사료된다.

### 3.6. 초기 인 농도의 영향

초기 인 농도에 따른 인 제거를 Fig. 7에 나타내었다. 실험은 3.1절과 같으며, 단 초기 인 농도의 변화를 주었다.

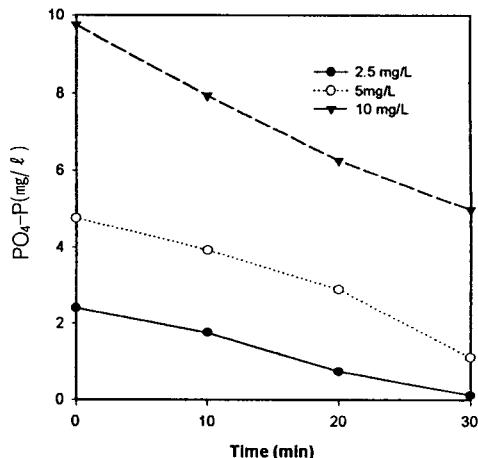


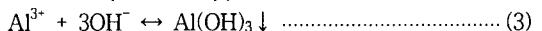
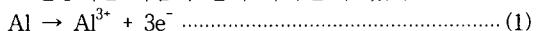
Fig. 7. Effect of initial phosphorus concentration on the phosphorus removal.

초기 인 농도는 각각 2.41 mg/l, 4.76 mg/l, 9.74 mg/l이다. 반응 30분전까지 수중의 인은 거의 직선적으로 제거되었으며, 초기 인 농도 2.41 mg/l인 경우에는 반응 30분만에 95%가 제거되었으나, 초기 인 농도 4.71 mg/l 와 9.74 mg/l에서는 각각 76.7%와 48.8%가 제거되어 초기 인 농도가 높을수록 제거율은 낮았다.

이것은 알루미늄판을 전기분해 시키면 수중의 인과 충분히 반응할 수 있는 알루미늄 이온이 한꺼번에 용출되지 않고 서서히 용출되고 또한 용출되는 양도 한정되어 있기 때문인 것으로 사료된다.

### 3.7. Al/P 몰비의 추정

알루미늄 전극을 사용한 전기분해에서 인이 제거되는 주요 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>9)</sup>



식(1)은 양극에 있어서의 반응으로 금속 알루미늄이 용해하는 과정, 식(2)는 인과 결합하는 과정, 식(3)은 부차반응으로서 과잉의 알루미늄 이온이 침전하는 반응이다. 또한 용출하는 알루미늄양은 실제로는 전해뿐만 아니라 자연부식에 의해서도 알루미늄이 용출하기 때문에 이론치보다 10%정도 많이 용출되는 것으로 알려져 있지만, 대개 다음의 Faraday's law<sup>16)</sup>에 따르는 것으로 볼 수 있다.

$$W = \frac{A \times t \times M}{F \times n} \quad (4)$$

여기에서 W : 용출이온량 (석출량)

t : 시간 (s)

I : 전류 (A)

M : 원자량

n : 전자수

F : 파라데이정수 [96487 (A/s)]

3.1절에서의 데이터를 적용하여 Al/P 몰비를 계산해 보면, 알루미늄의 경우 원자량은 27, 전자수는 3이다. 전

류량 20 mA에서 40분 반응시켰을 때 알루미늄의 용출량은 식(4)에 대입하여 구하면 4.47 mg(0.165 mmol)이 된다.

본 실험에서의 인 부하는 약 2.4 mg-P(0.077 mmol)이며 알루미늄과 동량 결합한다고 가정하면 약 0.077 mmol의 알루미늄이 용출되어야 한다고 추측할 수 있다. 전류량 20 mA에서의 Al/P는 0.165/0.077로서 약 2.14가 된다. 황산반토나 염화 제 2철 등의 무기용집제를 사용하여 효율적으로 인을 제거하는 경우에는 일반적으로 인 1 mol에 대하여 알루미늄 2~4 mol이 필요한 것으로 알려져 있으며,<sup>17)</sup> 본 실험에서도 거의 같은 결과를 나타내고 있다. 이와 등<sup>11,13)</sup>도 Al/P 몰비가 3.8일 때 90% 이상의 인이 제거되었음을 나타낸 바 있다.

#### 4. 결 론

알루미늄 전극을 이용한 전기분해에서 인을 제거하고자 할 때의 여러 영향 인자를 조사하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) 알루미늄 전극에 5 V, 10 V, 20 V의 전압을 가하였을 때 전압이 높을수록 인 제거가 빠르며, 20 V의 전압에서는 수 중의 인( $5\text{mg/l}$ )이 30분만에 완전히 제거되었다.

2)  $\text{Cl}^-$ 농도 100 mg/l에서 5 mg/l의 인은 10분만에 98.2%가 제거되었으며, 전해질 농도가 높을수록 인 제거율이 높았다.

3) 알루미늄 전극의 간격이 좁을수록 또한 전극 면적 이 클수록 인 제거율이 증가하였다.

4) 전극의 연결점 수가 증가하여도 인 제거율에는 별로 차이가 없었다.

5) 측정 전류값 20 mA에서 Faraday's law에 의한 알루미늄 이온의 용출량은 4.47 mg이며, 이 때의 Al/P의 몰비는 2.14이다.

#### 감사의 글

이 논문은 1998년도 조선대학교 교수회외과연 연구비의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 大森英昭, 1996, 淨化槽に適用された汚水處理技術の變遷と課題, 水環境學會誌, 19(3), 8~12.
- 2) 北尾高嶺, 1996, 小型合併處理淨化槽의開發經緯とその技術, 水環境學會誌, 19(3), 13~19.
- 3) 稲森悠平, 須藤隆一, 1996, 高度處理對應型淨化槽의開發, 水環境學會誌, 19(3), 20~30.

- 4) 稲森悠平, 須藤隆一, 1981, 小規模合併處理淨化槽における流量調整機能の重要性について, 月刊生活排水, 11(1), 1~7.
- 5) 山本泰弘, 廣野一郎, 1994, 流量調整自動制御方式嫌氣ろ床・生物ろ過法の実施設におけるBOD, 窒素除去特性の評價解析からみた高度處理能, 第28回日本水環境學會年会講演集, 672~673.
- 6) 井村正博, 佐藤吉彦, 鈴木榮一, 後藤雅司, 1994, 流量調整嫌氣好氣循環ろ床方式小型合併淨化槽による高度處理, 淨化槽研究, 6(1), 23~33.
- 7) 稲森悠平, 松重一夫, 須藤隆一, 1988, 嫌氣性條件を組み込んだ小規模合併處理淨化槽における脱窒・脱リン, 用水と廃水, 30(4), 54~60.
- 8) Grøterud, O. and Smoczyński, L., 1986, Phosphorus removal from water by means of electrolysis, Water Res., 20(5), 667~669.
- 9) 宮崎清, 吉村廣, 山本淳, 近藤基一, 1993, 電氣分解を利用したリンの高度除去, 資源環境対策, 29(11), 1044~1056.
- 10) 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, 用水と廃水, 38(12), 27~34.
- 11) 伊与亨, 島村匡, 山海敏弘, 稲森悠平, 1998, アルミニウム電解法のリン除去特性に及ぼす電解装置の仕様および操作條件の影響, 用水と廃水, 40(3), 38~44.
- 12) 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, 用水と廃水, 38(8), 24~29.
- 13) 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小型合併處理淨化槽의處理性能, 用水と廃水, 38(9), 24~32.
- 14) 黃규대, 김민호, 조철휘, 1997, 칠의 전기분해를 이용한 활성슬러지 공정에서 들판폐수의 인 제거 및 질산화, 대한환경공학회, 19(10), 1333~1344.
- 15) 박상원, 김성국, 이광우, 1998, 전기분해를 이용한 산업폐수처리에 관한 연구, 환경과학논집, 3(1), 131~142.
- 16) 金俊容, 1985, 現代電氣化學工業, 서울大學出版部, 118pp.
- 17) 小川雄比吉, 1980, し尿の脱リン, 用水と廃水, 22(8), 96~106.