

# 충전복극전해조에 의한 총 인 제거

김은희 · 박승조<sup>†</sup>

동아대학교 환경공학과  
(2008년 2월 14일 접수, 2008년 6월 19일 채택)

## Removal of Total Phosphate by Bipolar Packed Bed Electrolytic Cell

Eun-Hee Kim and Seung-Cho Park<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea  
(Received February 14, 2008; accepted June 19, 2008)

입자상 알루미늄 충전복극조의 성능을 파악할 목적으로 실험은 회분식과 연속식으로 진행하였다. 입자상 알루미늄 충전복극조를 이용하여 T-P 농도 10 mg/L인 인산염 함유 용액을 6 V에서 3 h 회분식으로 전해처리 한 결과 T-P의 제거율은 88%이었다. 입자상 알루미늄 충전복극조를 이용하여 T-P 농도 10 mg/L인 인산염 함유 용액을 6 V에서 HRT를 3 h으로 하여 연속식으로 전해처리 한 결과 T-P의 농도는 2 mg/L이었다. HRT 3 h으로 고정하여 전해처리 할 경우 120 h 처리 후 과과점을 관찰할 수 있었다.

To evaluate the performance of a bipolar packed bed cell (BPBC) filled with granular aluminium, the experiments were carried out in two groups as batch and continuous processes. In a batch process, removal efficiency of total phosphate (T-P) was 88% in case of electrolytic treatment of phosphate solution, T-P 10 mg/L at 6 V during 3 h by BPBC filled with granular aluminium. In a continuous process, residual T-P concentration was about 2 mg/L in case of electrolytic treatment of phosphate solution, 10 mg/L at 6 V, HRT 3 h by BPBC filled with granular aluminium. Break-through point was observed after running for 120 h at hydraulic retention time (HRT) of 3 h.

**Keywords:** bipolar packed bed electrolytic cell, granular aluminum, breakthrough point, hydraulic retention time (HRT)

### 1. 서 론

전기화학적 폐수처리 시스템은 1889년 영국에서 처음으로 도입되었고 중금속 이온을 함유한 산업폐수처리는 납미와 유립에서 널리 활용되었다[1]. 전기분해 공정은 초기에는 금속채광 및 정련, 펄프제지 산업에서 발생된 폐수처리에 적용되었으나 효과가 우수하고 저렴한 처리공정임이 입증되어 점진적으로 음식물폐수, 오일함유폐수, 염색 폐수, 부유입자 함유폐수, 약품과 윤활유함유 폐수, 세제 함유 폐수 및 중금속 함유 폐수 등을 처리하는데 확대 이용되었다. Grøterud[2] 등은 전기분해로 T-P를 제거하기 위한 실험에서 철 전극보다는 알루미늄 판을 전극으로 사용하였을 때가 T-P 제거율이 향상되었음을 보고하였다. Park[3] 등은 돈사폐수처리를 위한 활성슬러지 공정에서 기존의 응집제를 이용한 인 제거 방법보다 철 전기분해에 의해 석출된 철 염에 의한 인 제거 방법이 더 효과적이라고 보고한 바 있다. 이와 같이 전기분해에 의해 알루미늄이나 전극에서 용출되는 알루미늄과 철 이온이 인 성분과 응집반응을 하는 것에 대한 연구는 잘 알려져 있으나 입자상 알루미늄을 반응기에 충전하여 T-P 제거를 검토한 연구는 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 전해 반응조 내에 스테인레스 전극판 사이에 입자상 알루미늄을 충전한 복극전해조를 사용하

여 전압, pH, 전기량과 유입농도 등이 T-P 제거에 미치는 영향을 검토하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. 장 치

인산염 함유 용액을 전해처리하기 위해 제작한 입자상 알루미늄 충전 복극전해장치를 Figure 1에 도시하였다.

Figure 1은 입자상 알루미늄 충전복극전해조로서 높이 100 mm, 길이 110 mm, 폭 65 mm이다. 반응조의 재질은 내약품성이 강한 아크릴 수지판을 이용하여 제작하였다. 전해반응조의 전극간격은 20 mm이고 전극 간에는 입자상 알루미늄을 충전하였다. 직류전원 공급 장치(D. C. power supply, sampoong power source system Co., LTD, Korea)를 사용하여 전원을 공급하였고 전류와 전압을 측정하기 위해 전류계와 전압계를 사용하였으며 전해반응 과정에서 전기량을 측정하기 위해 구리전량계를 사용하였다. 실험에 사용된 전극은 스테인레스 판(100 × 140 × 2 mm)을 사용하였다. 인산이온을 함유한 용액을 연속적으로 전해처리하기 위해 입자상 알루미늄을 충전한 원통형 충전 복극전해 장치를 Figure 2에 제시하였다.

Figure 2에 제시한 연속식 전해조는 높이 250 mm, 내경 70 mm의 원통형으로 제작하였고 양극과 음극 모두 스테인레스 전극을 사용하

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: sjpark@dau.ac.kr)

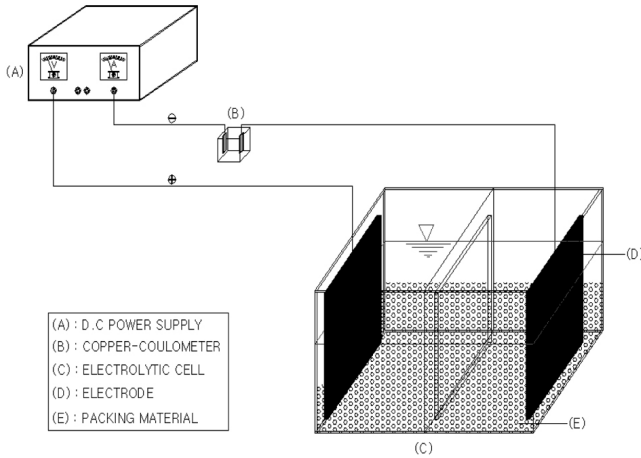


Figure 1. Schematic diagram of batch electrolytic experiment apparatus.

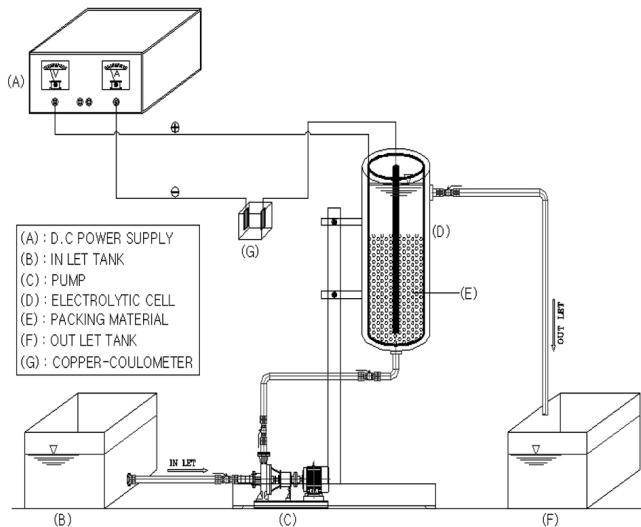


Figure 2. Schematic diagram of continuous electrolytic experiment apparatus.

었다. 양극은 외경 50 mm, 두께 1 mm, 높이 250 mm로 제작하였으며 음극은 외경 20 mm, 두께 1 mm, 높이 250 mm로 제작하였다. 시료의 원활한 흐름을 위하여 양극과 음극에 가로, 세로 각각 1 cm 간격으로 2.0 mm 구멍을 내었다. 시료는 펌프를 사용하여 정량적으로 주입하였으며 전류와 전압은 전류계와 전압계로 측정하였으며 전기량은 구리전량계를 사용하였다. 전극간에 충전한 입자상 알루미늄은 지름이 3 mm인 것을 사용하였으며 분석 결과 알루미늄의 구성성분은 Table 1 과 같다.

2.2. 시 료

시료는 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Junsei Chemical Co. LTD, Japan)를 증류수에 용해 시켜 100 mg/L 용액으로 조제한 후 5, 10, 15, 20 mg/L로 희석하여 사용하였다.

2.3. 방 법

입자상 알루미늄 충전율 50%, 지지전해질인 염화나트륨 50 mg/L, T-P 10 mg/L로 하여 300 mL 주입한 후 전압을 1, 3, 5, 6, 7 V로 변화시키면서 3 h 전해실험을 하였다. 시료의 pH에 따른 제거효율을 검토

Table 1. The Chemical Composition of Granular Aluminium

Item	Al	Fe	Mg	Zn	Ni	Ti	Ga	B
Chemical composition (wt%)	99.88	0.08	0.001	0.001	0.006	0.002	0.015	0.007

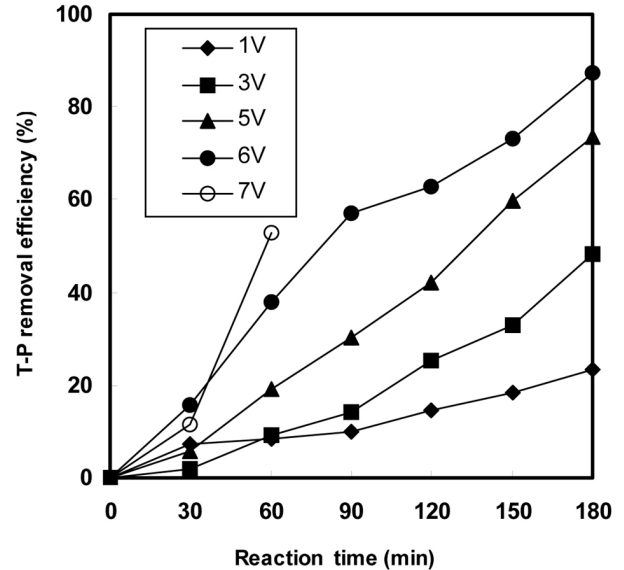


Figure 3. Relationship between total phosphate (T-P) removal efficiency and electrolytic reaction time.

하기 위해 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 0.1 N NaOH를 사용하여 시료의 pH를 3~9로 조절한 후 전해하였다. T-P 농도와 전기량이 전해반응에 미치는 영향을 알아보기 위해 T-P 농도를 5, 10, 15, 20 mg/L로 변화시키고 전기부하량을 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 F/m<sup>3</sup>으로 변화시키면서 전해하여 그에 따른 T-P 농도변화를 관찰하였다. T-P 농도를 10 mg/L가 되도록 조제한 시료를 전해조에 연속적으로 주입하여 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT)을 1, 2, 3 h으로 조절하여 실험하였다. 과과현상을 살펴보기 위해서 체류시간 3 h에서 주입속도를 4 mL/min으로 하여 144 h 운전하였다.

2.4. 분 석

전해 후 채취한 시료는 수중에 존재하는 콜로이드성 물질을 제거하기 위해 분석 전에 0.45 μm 여과지(Adventec MFS, Japan)를 사용하여 여과하였고 분석방법은 standard method를 참고하였다[4]. 그리고 알루미늄을 충전한 반응조에 흐르는 전류와 전기량을 측정하기 위해 전류계와 구리전량계를 사용하였고 전류는 전류계에 나타난 측정치를 읽었다. 전해조에 흐르는 전기량을 측정하기 위하여 구리전량계에 설치한 음극판 중량을 전해시작 전에 측정하고 일정시간 전해 후 음극판을 구리전량계로부터 꺼내어 증류수와 알코올로 세척한 후 건조하여 중량을 측정하였다. 이렇게 구해진 음극판의 중량 변화량을 식 (1)에 적용하여 전기량을 산출하였다[5].

$$X = \frac{m}{31.785} \times \frac{96500}{3600} \tag{1}$$

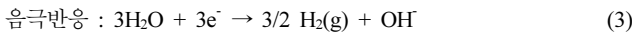
여기서 X : 전기량(A · h), m : 동 석출량(g)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 전압에 따른 총 인의 전해특성

입자상 알루미늄을 충전한 복극전해조를 이용하여 T-P 처리시 최적 전압을 결정하기 위해 T-P 농도를 10 mg/L, 지지전해질인 염화나트륨 농도를 50 mg/L로 하고 입자상 알루미늄을 50% 충전하여 전압을 1, 3, 5, 6, 7 V로 변화시켜가며 3 h 동안 전해 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3을 보면 전해시간에 따라 전압이 증가할수록 총 T-P 제거 효율이 증가하였다. 1 V에서 3 h 전해처리 후 T-P 제거효율은 24%로 매우 낮았지만 3 V에서는 48%, 5 V에서는 74%, 6 V에서는 88%로 제거효율이 증가하였다. 이와 같이 전압이 높을수록 처리효율이 증가하는 것은 높은 전압에서 용출되는 알루미늄 이온량이 낮은 전압에서 용출되는 알루미늄 이온량보다 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 7 V 전해전압에서는 60 min 경과 후 전해조에서 열이 다량 발생하여 실험이 불가능하였다. 복극전해조에 존재하는 입자상 알루미늄이 전극으로서 아래와 같은 전해반응을 일으키는 것으로 알려져 있다[6].



전해전압이 증가할수록 T-P 제거량이 증가하는 것은 일차적으로 식 (2)에 의하여 생성된 알루미늄 이온이 T-P와 반응하여 불용성 염을 형성하는 것으로 생각된다.

#### 3.2. 초기 pH 변화에 따른 전해특성

pH 변화가 T-P 제거에 미치는 영향을 알아보기 위해 전압을 6 V로 고정하고 T-P 농도를 10 mg/L, 알루미늄 충전율을 50%로 하여 pH를 3~9로 조절하면서 3 h 동안 전해실험 결과를 pH와 T-P 농도변화를 서로 관련시켜 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4를 검토해 보면 초기 pH 5 이상인 시료는 전해후 전술한 식 (3)에 의하여 pH 범위가 9~10 사이에 있었다. 이와 같은 현상은 전극반응에서  $\text{Al}^{3+}$  이온이  $\text{PO}_4^{3-}$ 와 결합하여 침전이 형성된 후  $\text{OH}^-$ 의 증가로 인하여 pH가 상승하는 것으로 생각된다[7]. 또한 pH에 따른 T-P 제거효율을 보면 pH에 따라 큰 변화를 보이고 있음을 알 수 있다. pH 3에서는 잔류 T-P 농도가 4.2 mg/L이지만 pH 증가에 따라 T-P 제거율이 증가하고 pH 5~6에서는 잔류 T-P 농도가 1.1~0.9 mg/L로 좋은 처리효율을 나타내었다. 그러나 pH가 7일 때에는 T-P 농도가 3.5 mg/L로 제거율이 낮아졌다가 pH 8인 알칼리성 영역에서 다시 제거율이 높아져서 pH 9에서는 잔류 T-P 농도가 2.5 mg/L이었다. 이러한 결과는 알루미늄이 pH에 따라 다양한 화학종을 생성하기 때문이다. pH가 감소하면 할수록  $\text{Al}^{3+}$  이온 농도가 증가하는 반면, pH가 증가하면  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 증가하게 된다. 그리고 전기응집 반응에 있어 pH가 아주 낮게 되면 응집효과가 감소하는데 이것은 입자표면에 알루미늄 화학종이 흡착하기보다는 이온으로 존재하는 것이 안정하기 때문이다. 반대로 pH가 증가하여도 응집효과가 저하되는데 이것은  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 와 같은 화학종의 생성으로 인하여 입자와의 반발력이 형성되기 때문인 것으로 생각된다[8].

#### 3.3. T-P 농도 변화와 전기부하량의 영향

T-P 농도를 5, 10, 15, 20 mg/L로 변화시키고 전기부하량은 0.05,

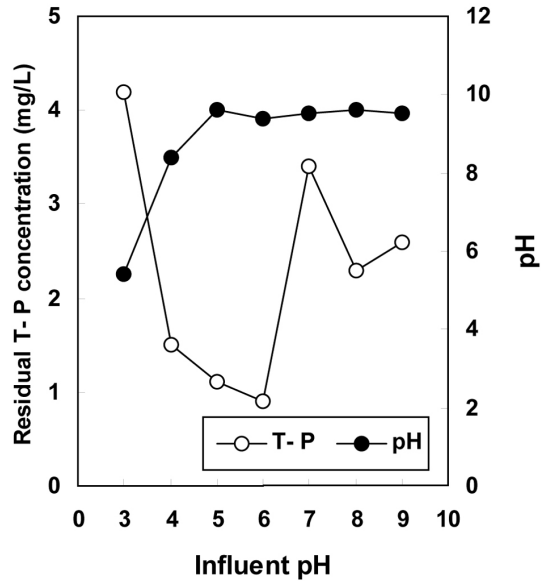


Figure 4. Relationship between influent pH and residual T-P concentration.

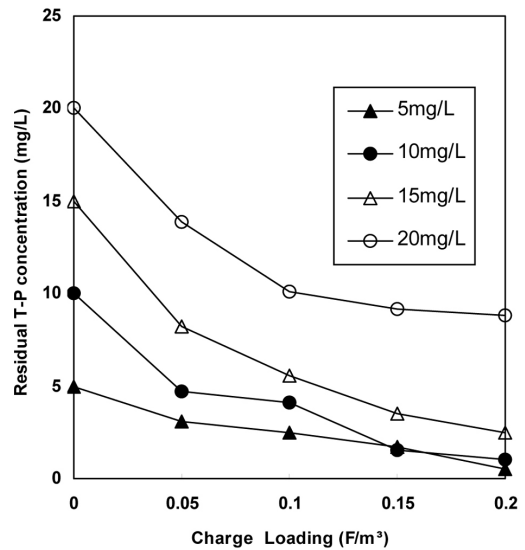


Figure 5. Relationship between residual total phosphate (T-P) concentration and charge loading.

0.10, 0.15, 0.20 F/m³으로 변화시키면서 전해하였다. 이 때 전압은 6 V, pH 5~6, 전해질 농도 50 mg/L, 입자상 알루미늄 충전율 50% 전해조건에서 실험한 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5를 보면 0.2 F/m³의 높은 전기량이 흐르더라도 20 mg/L의 T-P 농도에서는 잔류 T-P 농도가 9.8 mg/L로 제거효율이 낮았다. 반대로 5, 10 mg/L의 낮은 T-P 농도에서는 잔류 T-P 농도가 0.5, 1.0 mg/L로 처리가 잘 되었다. 그리고 초기 농도가 5, 10 mg/L일 경우 0.15 F/m³의 전기량에서도 잔류 T-P 농도가 1.7, 1.5 mg/L로 좋은 제거효율을 나타내었다. T-P가 저농도에서 제거효율이 증가하는 것은 양극으로부터 용출된 많은 알루미늄 이온과 인산이온이 결합할 수 있는 횟수가 많아지기 때문이라고 생각된다.

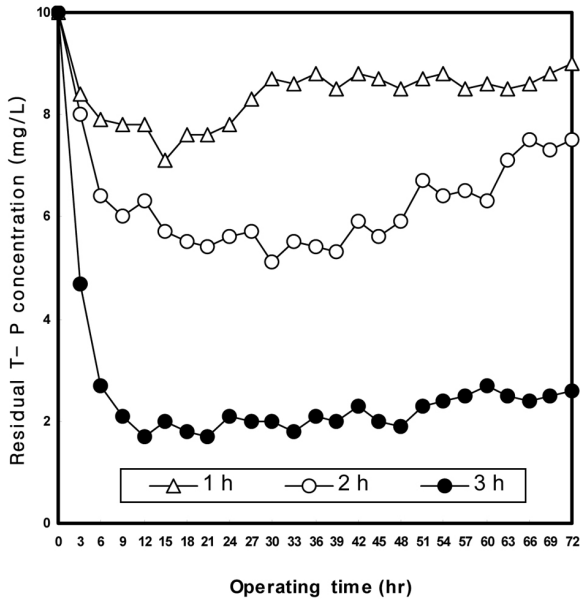


Figure 6. Relationship between residual total phosphate (T-P) concentration and hydraulic retention time (HRT).

3.4. 연속 전해

회분식 실험에서 반응조 전압 6 V, pH 5~6, 10 mg/L 이하의 T-P 농도, 0.15 F/m<sup>3</sup>의 전기부하량일 때 최적 전해조건임을 알 수 있었다. 그러므로 이러한 조건에서 연속식 전해 반응조를 구성한 후 수리학적 체류시간을 1, 2, 3 h으로 조절하며 72 h 운전한 결과를 Figure 6과 같다.

Figure 6을 보면 체류시간이 1 h이었을 경우 잔류 T-P 농도가 8 mg/L 이상으로 T-P 제거효율이 저조하였다. 체류시간을 2 h으로 조절하여 전해한 결과 잔류 T-P 농도가 평균 6 mg/L 정도로 체류시간 1 h일 때보다는 좋은 결과를 나타내었지만 제거효율은 50% 정도이고 전체적으로도 제거효율이 불안정 하였다. 그러나 체류시간을 3 h으로 하여 운전하였을 때 6 h 반응 후 잔류 T-P 농도는 2.0 mg/L를 유지하며 안정적이었다. 실험에서 최적 처리효율을 나타내었던 전해조건으로 하였을 때 파과곡선(breakthrough curve)을 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7을 보면 48 h 반응하였을 경우 T-P 잔류농도는 2.0~2.5 mg/L이었으나 72 h 경과 후 일정한 제거효율을 유지하였으며 96 h까지는 잔류 T-P 농도가 1.5~3 mg/L 정도로 비교적 일정한 제거 효율을 나타내었다. 그러나 120 h 지난 후부터 잔류 T-P 농도가 5 mg/L 이상으로 급격히 상승하여 파과현상을 나타내었다.

4. 결 론

인을 함유한 폐수를 처리하기 위하여 전해 반응조 내 스테인레스 전극판 사이에 입자상 알루미늄을 충전한 복극전해조를 사용하였다. 전압은 1, 3, 5, 6, 7 V로 하였으며 초기 pH를 3~9로 조절하고 T-P

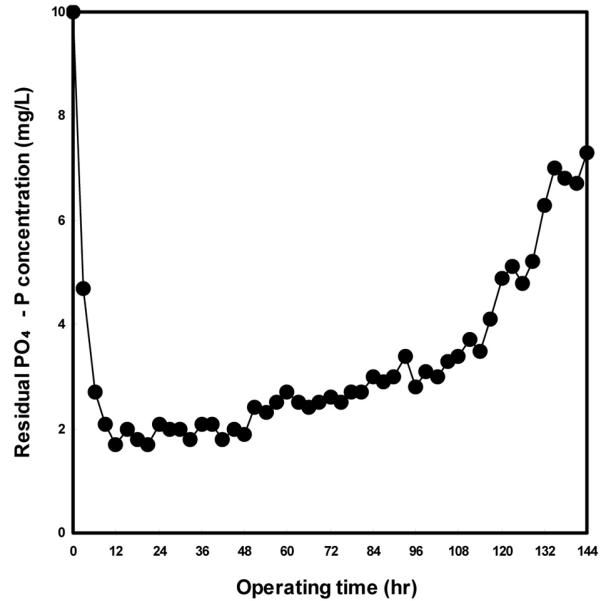


Figure 7. Relationship between residual total phosphate (T-P) concentration and operating time in continuous experiment.

농도를 5, 10, 15, 20 mg/L로 변화시키면서 전기부하량을 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 F/m<sup>3</sup>으로 변화시켜 전해 실험한 결과 6 V, pH 5~6, T-P 농도 10 mg/L, 0.15 F/m<sup>3</sup>의 전기부하량에서 처리효율은 88%이었다. 그리고 수리학적 체류시간을 3 h으로 고정하고 회분식 전해조건으로 연속처리한 결과 96 h까지는 1.5~3 mg/L로 안정한 제거효율을 나타내었으나 120 h 이후부터 파과현상을 나타내었다.

참 고 문 헌

- O. Grøterud and L. Smoczynski, *Water Res.* **20**, 667 (1986).
- N. Adhoum, L. Monser, N. Bellakhal, and J.-E. Belgaied, *J. of Hazardous, Materials*, **112**, 207 (2004).
- C. J. Yun, H. C. Yu, J. S. Kim, B. S. Lee, M. H. Kawk, and S. C. Park, *KSEE*, **26**, 767 (2005).
- APHA, AWWA, and WEF, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th ed. Washington D. C. (1995).
- B. S. Shin and J. W. Nam, *Electrochemistry*, Sae han publishing Company (1974).
- X. Chen, G. C. Chen, and P. L. Yue, *Sep. Purif. Technol.*, **19**, 65 (2000).
- Ş. İrdemez, N. Demircioğlu, Y. Ş. Yıldız, and Z. Bingül, *Separation and Purification Technology*, **52**, 218 (2006).
- J.-P. Boisvert, T. C. To, A. Berrak, and C. Jolicoeur, *Water Res.*, **3**, 1939 (1997).