

입자상 알루미늄 충전복극전해조에 의한 불소제거

하지영 · 박정훈 · 우성훈 · 박승조[†]

동아대학교 환경공학과

(2007년 3월 5일 접수, 2007년 6월 11일 채택)

Fluoride Removal by Granular Aluminium Bipolar Packed Bed Electrolytic Cell

Ji-Young Ha · Jung-Hoon Park · Sung-Hoon Woo · Seung-Cho Park[†]

Department of Environmental Engineering, Dong A university

ABSTRACT : The results of potentiostatic electrolysis of aqueous solution containing fluoride by bipolar packed bed electrolytic cell filled with granular aluminium were summarized. Removal efficiency of fluoride ion which it analyzed with ion chromatograph were 53, 73, 90% in applied voltage. Control the concentration of supporting electrolyte were 10, 30, 50, 70 mg/L and volume of packing material were 0, 25, 50, 75%, respectively, the quantity of electricity was 2.58 A · hr when the concentration of supporting electrolyte was 50 mg/L and the volume of packing material was 75%. As the results of electrolysis of fluoride aqueous solution containing fluoride 10, 30, 50, 70 mg/L for 3 hours at 10 V, the removal efficiency of fluoride were 93.3, 80, 68.6%. Then the quantity of electricity were 2.58, 3.89, 5.43 A · hr and the fluoride removal amounts per quantity of electricity were 4.0, 3.5, 2.0 mg/A · hr.

Key Words : Bipolar Packed Bed Electrolytic Cell, Fluoride Ion, Electrolytic Coagulation

요약 : 입자상 알루미늄 충전 복극전해조를 이용하여 불소함유 수용액을 정전위 전해한 결과를 아래에 요약하였다. 이온크로마토그래피로 전해 시료를 분석한 결과 인가전압 1, 5, 10 V에서 불소이온 제거율은 각각 53, 73, 90%이었다. 지지전해질 농도를 10, 30, 50, 70 mg/L로 조절하고 알루미늄 충전율을 0, 25, 50, 75%로 충전 후 전기량을 측정된 결과 지지전해질 농도가 50 mg/L일 때와 충전율이 75%일 때에 전기량이 2.58A · hr이었다. 불소농도를 30, 50, 70 mg/L로 하여 10 V에서 3시간 전해시킬 한 결과 불소제거율이 각각 93.3, 80.0, 68.6%이었고 전기량은 2.59, 3.89, 5.43 A · hr이었다. 또한 단위전기량 당 불소 제거량은 불소농도 30, 50, 70 mg/L에서 4.0, 3.5, 2.0 mg/A · hr이었다.

주제어 : 충전복극전해조, 불소이온, 전기응집

1. 서 론

불소의 전기화학적 환원에 대한 연구는 Cheng¹⁾ 및 Ming 등²⁾의 선행 연구가 있으며 근래에는 Shen,³⁾ Lounici,⁴⁾ Hu,⁵⁾ Barioui 등⁶⁾의 연구가 알려져 있으나 지금까지의 연구는 충전물을 충전하지 않은 비충전 전해반응조를 사용한 연구가 이루어졌다. Lounici 등은 10 mg/L의 불소를 활성알루미늄이나 철을 케를 통과시켜 전해하여 불소 흡착특성을 연구하였으며 고농도 불소를 대상으로 한 연구는 없었다.⁴⁾ Shen 등³⁾은 산업폐수 중에 존재하는 불소를 알루미늄 전극을 이용하여 전해 부상법으로 불소제거 연구를 하였다. 이 연구 역시 초기 불소농도를 15 mg/L에만 적용시켜 제거한 것을 내용으로 하고 있다. Yang 등⁷⁾은 동일한 크기의 알루미늄 전극 5개를 극간 4 mm로 양극과 음극을 배열하여 극판의 총 표면적이 1,340 cm²이 되는 반응기를 제작하여 알루미늄과 불소간의 흡착반응에 대한 연구를 하였다. 이 연구는 전해 반응

후 유출수 농도가 2 mg/L 이하로 감소되지 않았다. Amor⁸⁾는 양이온과 음이온 교환막을 사용한 전기투석 공법을 이용하여 염수 속의 여러 이온과 불소이온 제거를 연구하였다. 이와 같이 알루미늄 전극을 사용한 연구 보고가 있으나 입자상 알루미늄을 반응기에 충전하여 불소제거를 검토한 연구는 미미한 실정이다.

본 연구에서는 전술한 여러 가지의 문제점을 해소하기 위해 입자상 알루미늄을 충전한 복극전해조를 사용하여 수용액 중에 존재하는 불소를 제거하고자 한다. 충전복극전해조는 입상알루미늄을 충전하여 전극사이에 인가되는 전압에 의해 각 입자가 복극성 전극이 되어 음극반응과 양극반응이 일어나게 되어 그 결과 충전된 입자가 전극으로 작용하게 되고 충전물 전체에 미세한 단위 전해조를 형성하여 유효전극 면적이 크게 되어 반응물 간의 이동거리를 좁혀서 반응속도를 향상시킨다. 따라서 본 연구에서는 전해 반응조 내에 스테인레스 전극판 사이에 입자상 알루미늄을 충전한 복극전해조를 사용하여 복극전해조에서 전해반응 특성을 살펴보기 위해 인가전압, 지지전해질 농도 및 입자상 알루미늄 충전율이 불소제거에 미치는 영향을 검토하였다.

[†] Corresponding author
E-mail: sjpark@dau.ac.kr
Tel: 051-200-7676

Fax: 051-200-7683

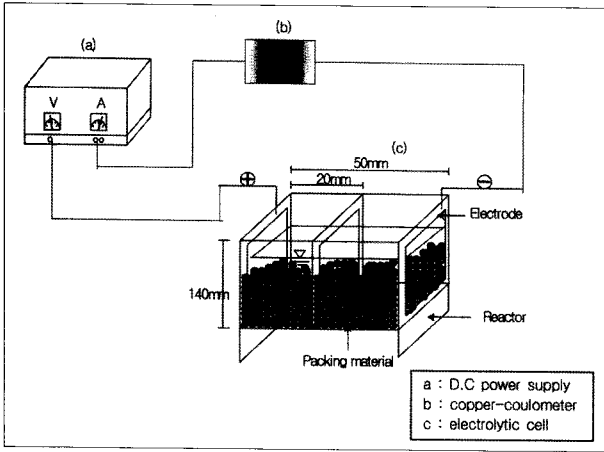


Fig. 1. Schematic diagram of batch experiment apparatus.

2. 실험

2.1. 장치

불소이온을 함유한 용액을 전기화학적으로 전해처리 할 목적으로 제작한 입자상 알루미늄 충전복극전해장치를 Fig. 1 과 같다.

Fig. 1에 제시한 입자상 알루미늄 충전복극전해조는 높이 100 mm, 길이 110 mm, 폭 65 mm이다. 반응조의 재질은 내약품성이 강한 아크릴 수지판을 이용하여 제작하였다. 전해 반응조의 전극간격은 20 mm이고 전극 간에는 입자상 알루미늄을 충전하였다. 직류전원 공급장치(D.C. power supply, sam-poong power source system Co., LTD, Korea)를 이용하여 전원을 공급하였고 전류와 전압을 측정하기 위해 전류계와 전압계를 사용하였으며 전해반응 과정에서 전기량을 측정하기 위해 구리전량계를 사용하였다.

2.2. 시료

불소 시료는 NaF(Junsei. Co. LTD, Japan) 1,000 mg/L 용액을 조제한 후 30, 50, 70 mg/L로 희석하여 사용하였다. 황산이온은 Na₂SO₄(Junsei.Co.LTD, Japan) 10 mg/L 조제하여 시료로 사용하였고 질산이온은 NaNO₃(Junsei. Co. LTD, Japan) 10 mg/L로 조제하여 사용하였다.

2.3. 방법

전해시 지지전해질 농도, 인가전압, 충전물의 충전율 등을 파악하여 전해에 미치는 영향을 검토하였다. 처리대상 시료에 관한 실험은 불소농도 변화, 방해이온 첨가에 따른 불소농도 제거에 미치는 영향을 파악하였다. 인가전압의 영향을 알아보고자 입자상 알루미늄 충전율 50%, 지지전해질 농도 50 mg/L, 불소농도 30 mg/L로 하여 300 mL 주입한 후 전압을 1, 5, 10, 15 V로 변화시켜 3 h 전해실험을 하였다. 전기량 측정을 위해 불소 30 mg/L, 전압 10 V의 조건에서 알루미늄 충전율을 0, 25, 50, 75%로 변화시켜 3 h 전해실험을 하였다. 불소농도에 따른 전기량 변화와 제거효율 변화를 살펴

보고자 전압 10 V, 입자상 알루미늄 충전율 75%, 지지전해질 농도 50 mg/L의 조건에서 불소농도를 30, 50, 70 mg/L 이 되도록 조제하여 실험하였다.

2.4. 분석

불소이온은 Ion chromatograph(DIONEX, Co. DX-100i, USA)를 사용하여 분석하였고 운반 가스는 질소가스를 사용하였고 컬럼은 Ion Pac AS14A-SC를 사용하였다. 입자상 알루미늄을 충전한 전해 반응조에 흐르는 전류는 전류계를 사용하여 측정하였고 전기량은 구리전량계를 사용하여 음극판 중량을 전해 시작 전에 측정하고 전해 후 음극판을 구리전량계로부터 꺼내어 증류수와 알코올로 세척한 후 데시케이터 속에서 건조하여 중량을 측정한 음극판 무게 변화량을 식 (1)을 사용하여 전기량을 산출하였다.⁹⁾

$$X = \frac{m}{31.785} \times \frac{96,500}{3,600} \quad (1)$$

여기서 X : 전기량(A · hr), m : 동 석출량(g)

3. 결과 및 고찰

3.1. pH의 영향

전해전압과 전해시간이 pH에 미치는 영향을 검토할 목적으로 입자상 알루미늄을 50% 충전한 충전복극전해조에 불소농도 30 mg/L, 지지전해질 NaCl 50 mg/L를 넣고 1, 5, 10, 15 V 전압에서 변화하는 pH를 측정하여 Fig. 2에 제시하였다.

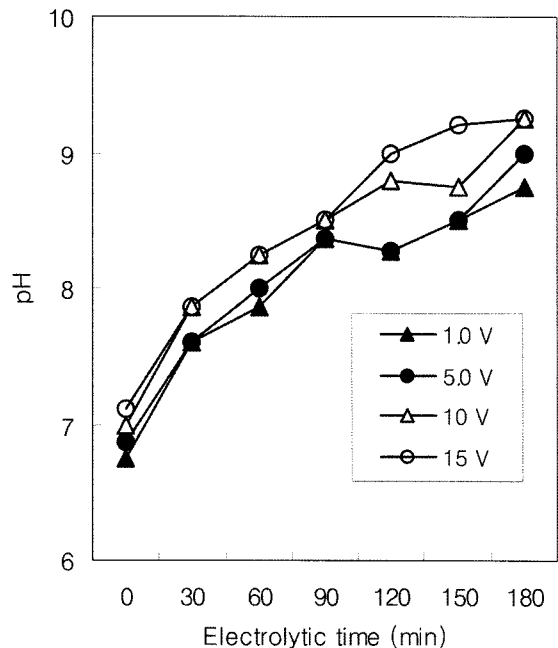
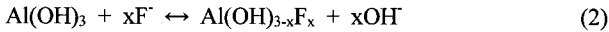


Fig. 2. The variation of pH with applied voltage in fluoride 30 mg/L, NaCl 50 mg/L, packing material volume 50%.

여러 전해전압에서 전해시간에 경과에 따른 pH 변화를 나타낸 Fig. 2를 보면 전해전압과 전해시간이 증가하면 pH값도 함께 증가하였다. 반응전에는 전해액의 pH가 중성 부근이었으나 전해 후에는 pH 8~9를 유지하면서 약알칼리성으로 전환되었다. 이것은 전해액 중에 존재하는 불소이온과 알루미늄 간에 전기 화학반응에 의하여 수산화물이 생성되어 pH가 증가한 것으로 생각된다. Cheng¹⁾ 등은 전해반응에서 알루미늄이 알루미늄 이온을 생성하고 이온은 Al(OH)₃로 전환되고 식 (2)와 같은 반응에 의하여 수중에 존재하는 불소이온을 흡착한다고 보고한 바 있다.



식 (2)를 검토하여 보면 Al(OH)₃과 F⁻이 반응하는 과정에서 Al(OH)_{3-x}F_x이 형성되고 OH⁻ 이온생성이 pH 증가에 영향을 미치는 것으로 생각된다. Al(OH)₃의 적정 생성 pH는 5~7이라고 Liu 등¹⁰⁾은 주장하였다. 그리고 pH가 증가하면 AlO₂⁻가 생성되어 불소제거에 효과가 없으며 pH 10 이상에서는 Al(OH)₃ 플록은 관찰할 수 없었다고 보고하였다.¹⁾ 입자상 알루미늄이 Al(OH)₃ 플록을 형성하는데 적합한 pH 7 부근인 것으로 생각된다.

3.2. 전해시간에 따른 불소 제거효율

전해 응집에서는 전해조에 생성된 알루미늄 이온량은 인가된 부하량에 비례하고 알루미늄 이온량은 불소 제거량과 관련을 가지고 있다. 알루미늄 충전 복극전해조에 의한 전해특성을 검토하기 위해 먼저 전해전압을 변화시켰다. 입자상 알루미늄을 50% 충전하고 지지전해질인 염화나트륨 50 mg/L, 불소 30 mg/L로 하여 300 mL 주입 후 1, 5, 10, 15 V로 전압을 변화시키면서 3 h 전해 후 전해시간과 불소제거율 간의 관계를 Fig. 3에 제시하였다.

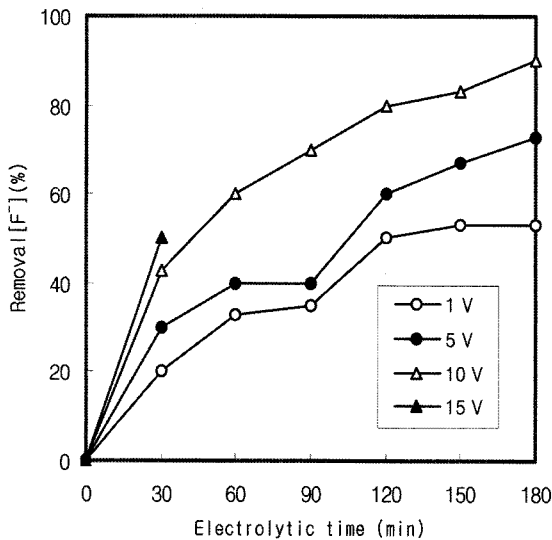


Fig. 3. The removal efficiency of fluoride with applied voltage in fluoride 30 mg/L, NaCl 50mg/L, packing material volume 50%.

Fig. 3을 보면 전해전압이 15 V인 경우 전해반응조에 전류가 과도하게 흐르게 되며 열이 발생하여 실험이 불가능하였다. 전압을 1, 5, 10 V로 조절하여 3시간 전해한 결과 불소 제거효율은 1, 5, 10 V에서 53, 73, 90%이었다. 이와 같은 현상은 활성탄을 충전한 충전전해복극조에서 전위변화에 따른 질소화합물의 제거효율을 살펴본 실험에서 전해조에 인가되는 전위의 크기가 상승됨에 따라 제거속도와 효율이 증가하는 것으로 생각된다. 전압이 증가하면 알루미늄 전극에서 알루미늄 이온이 많이 용출되어 불소와 반응하는 알루미늄 이온량이 증가하고 그 결과 불소와 알루미늄 결합물의 증가로 제거효율이 향상되는 것으로 알려져 있다.

3.3. 지지전해질 농도와 충전율이 전기량 변화에 미치는 영향

지지전해질 농도와 입자상 알루미늄 충전율에 따른 전해특성을 파악하기 위해 지지전해질 농도 변화에 따른 전기량 변화는 Fig. 4와 같다.

Fig. 4를 보면 충전율이 0, 25, 50%에서는 지지전해질 농도가 증가하더라도 전기량은 별 차이를 보이지 않았으나 충전율이 75%일 때 지지전해질 농도를 10, 30, 50, 70 mg/L로 증가시킬 경우 전기량은 0.02, 1.33, 2.58, 0.88 A·hr로 변하였다. 지지전해질 농도가 50 mg/L이고 충전율이 75%일 때의 전기량이 2.58 A·hr로 가장 높았다. 이것은 전해과정에서 알루미늄과 염소이온이 반응하여 AlCl₃와 같은 결합물을 생성하여 알루미늄 표면에 공식[pitting corrosion]을 일으키고 AlCl₃는 물과 결합하여 Al(OH)₃를 형성하고 Al(OH)₃는 불소와 결합하는 것으로 생각된다. 이상의 결과를 식 (3), (4)로 표현 할 수 있다.⁴⁾

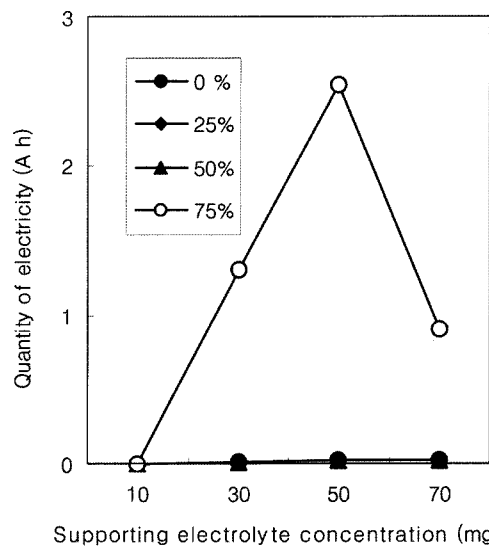
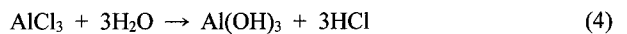


Fig. 4. The quantity of electricity with supporting electrolyte concentration and volume of packing material.

전해반응조에서는 식 (3)과 (4)와 같은 반응이 연속적으로 진행되어 불소제거가 진행되는 것으로 생각된다. 그리고 본 실험에서는 입자상 알루미늄 충전율 75%, NaCl 농도 50 mg/L 일 경우 전술한 식 (3)과 (4)의 반응이 원활하게 진행되는 것으로 생각된다.

3.4. 불소농도 변화에 따른 불소 제거효율과 전기량

처리대상 시료특성에 관한 실험을 위해 불소농도를 30, 50, 70 mg/L 이 되도록 조제하고 각각의 시료량은 300 mL 주입 한 후 전압은 10 V, 입자상 알루미늄을 75% 충전하고 지지전해질 농도를 50 mg/L로 하여 3 h 전해 실험을 하였다. 불소농도에 따른 불소 제거를 변화그래프와 전기량 변화, 불소제거율과 전기량간의 상관그래프를 각각 Fig. 5, 6, 7에 나타내었다.

Fig. 5에 제시된 바와 같이 복극전해조 운전에서 불소농도 30 mg/L에서 운전한 경우가 제거효율이 93.3%로 가장 우수하였으며 50 mg/L의 경우 80%, 70 mg/L의 경우는 68.6%가 제거되었다. 통전량 3.89 A · hr에서 불소농도 70 mg/L인 경우에는 소모된 전기량은 5.43A · hr이었다.

Fig. 6은 불소 농도가 30 mg/L의 경우 전기량은 계속하여 증가하다가 3시간 동안 전해한 후에는 통전량은 2.59 A · hr 이 되었고 50 mg/L일 때 통전량은 3.89 A · hr, 불소농도가 70 mg/L인 경우에는 통전량은 5.43 A · hr이었다.

Fig. 7은 전기량이 증가할수록 불소 제거효율이 증가하였다. 그리고 불소농도가 낮을수록 제거효율이 증가되었다. 불소농도가 낮을수록 제거율이 증가하였다. 입자상 알루미늄이 전해반응을 일으킬 때 전해반응조 내의 전기량이 높아진다 하더라도 수중의 불소와 반응할 수 있는 알루미늄의 용출량은 한정되어 있다. 그 결과 일정한 알루미늄과 반응하는 불소 이온도 한정되어 있으므로 불소농도가 낮은 것의 제거율이 더욱 좋은 것으로 생각된다. 알루미늄 충전율을 고정시킨 후

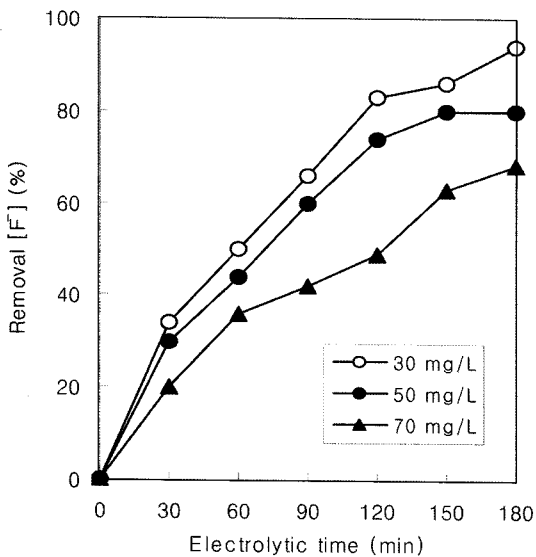


Fig. 5. The changes of removal efficiency of fluoride according to fluoride concentration.

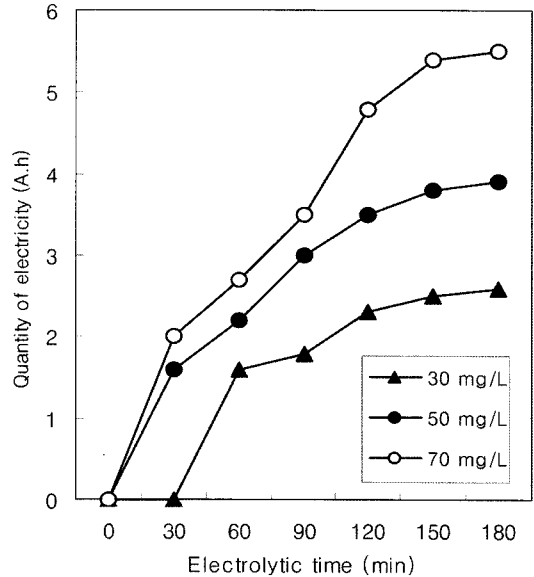


Fig. 6. The changes of quantity of electricity according to fluoride concentration.

불소농도에 따른 단위전기량 당 불소 제거량을 알아 본 결과 불소농도 30, 50, 70 mg/L을 제거하는데 소요된 전기량은 4.0, 3.5, 2.0 mg/A · hr이었다. 이것은 불소농도가 30 mg/L인 경우 단위 전기량당 불소 제거량이 4.0 mg/A · hr이고 불소농도가 50, 70 mg/L인 경우에는 각각 3.5, 2.0 A · hr이었다. 불소농도가 낮을수록 단위 전기량 당 제거량이 많아지는 것을 볼 수 있었다. 이로써 농도가 낮을수록 효율이 더욱 좋은 것으로 생각된다. 이 또한 전술한 바와 같이 입자상 알루미늄이 전해반응을 일으킬 때 수중의 불소와 반응할 수 있는 알루미늄의 용출량은 한정되어 있으므로 일정한 알루미늄과 반응하는 불소 또한 한정되어 불소농도가 낮은 경우에 단위 전기량 당 불소 제거량이 더욱 증가한다.

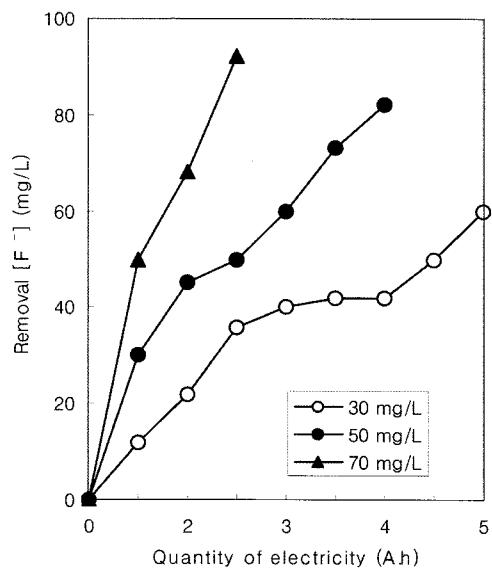


Fig. 7. The relationship between quantity of electricity and removal efficiency of fluoride with fluoride ion concentration.

4. 결론

본 연구에서는 전기화학적 방법을 이용하여 보다 효과적인 불소를 제거할 목적으로 입자상 알루미늄을 충전한 복극전해조를 사용하였다. 인가전압 변화와 지지전해질 농도와 입자상 알루미늄 충전율 변화로 복극전해조의 특성을 살펴보고 불소농도 변화와 방해이온 유입에 따른 불소농도 제거율에 대한 영향을 파악하여 처리 대상 시료특성에 관한 실험을 한 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다. 지지전해질 농도가 50 mg/L일 때와 충전율이 75%일 때에 전기량이 2.58 A · hr로 가장 높았다. 불소농도를 30 mg/L로 하여 3시간 전해실험 한 결과 불소 제거효율은 93.3%이었고 전기량은 2.59 A · hr이었고 단위전기량 당 불소 제거량은 4.0 mg/A · hr이었다.

사 사

이 논문은 2005학년도 동아대학교 학술연구비(공모과제)지원에 의해 연구되었음.

참고문헌

1. Cheng, L. S., "Electrochemical method to remove fluoride from drinking water," *Water Supply*, **3**, 177~186 (1985).
2. Ming, L., Sunrui, Y., Zhangjun, H., Bina, Y., Wel, L., Liu, P., and Keifichero, F., "Elimination of excess fluoride in potable water with conservation by electrolysis using aluminium anode," *Fluoride*, **20**(2), 54~63(1983).
3. Shen, F., Chen, X., Gao, P., and Chen, G., "Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater," *Chemical Engineering Science*, **58**, 987~993(2003).
4. Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Drouiche, M., Pauss, A., and Mameri, N., "Fluoride removal with electroactivated alumina," *Desalination*, **161**, 287~293(2004).
5. Hu, C. Y., Lo, S. L., and Kuan, W. H., "Effect of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation(EC) process using aluminium electrodes," *Water Res.*, **37**, 4513~4523(2003).
6. Mameri, N., Yeddou, A. R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., and Bariou, B., "Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electro-coagulation process using bipolar aluminium electrodes," *Water Res.*, **32**(5), 1604~1612(1998).
7. Yang, C. L. and Dluhy, R., "Electrochemical generation of aluminium sorbent for fluoride adsorption," *J. Hazard. Mater.*, **B94**, 239~252(2002).
8. Amor, Z., Bariou, B., Mameri, N., Taky, M., Nicolas, S., and Elmidaoui, A., "Fluoride removal from brackish water by electrodialysis," *Desalination*, **133**, 215~223 (2001).
9. Yun, C. J., Yu, H. C., Kim, J. S., Lee, B. S., Kawk, M. H., Park, S. C., "Electrolytic Treatment of Ammonium Nitrogen and Nitrate Nitrogen by Bipolar Packed Bed Electrolytic Cell," *KSEE*, **26**(7), 767~771(2005).
10. Liu, M., Sun, R. Y., Zhang, J. H., Bi, N. Y., Wei, I., Liu, P., and Kei, C. F., "Elimination of excess fluoride in potable water with conservation by electrolysis using aluminium anode," *Fluoride*, **20**(2), 54~63(1983).