

물의 전기분해를 이용한 납-흡착 활성탄으로부터 납의 제거

김 부 응[†] · 성 경 식 · 최 연 석*

부산대학교 응용화학공학부, *한국기계연구원 열유체환경연구부
(1999년 7월 12일 접수, 1999년 9월 8일 채택)

Removal of Lead from Lead-loaded Activated Carbon Using Water Electrolysis

Bu Ung Kim[†], Kyoung Sik Sung, and Yeon Seok Choi*

Division of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Department of Thermal Fluid & Environment, Korea Inst. of Machinery and Materials, Taejeon 305-343, Korea

(Received July 12, 1999; accepted September 8, 1999)

요약: 염산 수용액을 전해액으로 하여 물의 전기분해가 일어나는 조건에서 양극에 충전된 납-흡착 활성탄으로부터 납의 제거 실험결과, 흐름 조건으로서 양극부와 음극부의 유량이 동일한 경우 전체 유량 10 mL/min이 적당하며 전류 증가는 양극에서의 pH를 감소시키고 양극에서의 pH 감소가 납의 제거율 증가를 가져옴을 알 수 있었다. 물의 전기분해를 이용하는 본 방법은 산세척법에 비하여약품 사용량을 줄이면서 납-흡착 활성탄으로부터 납을 효과적으로 제거할 수 있는 방법임을 알 수 있었다.

Abstract: Under the condition of water electrolysis in aqueous hydrochloric acid as the electrolyte, the lead removal from the lead-loaded activated carbon packed on the anode was investigated. The adequate flow condition is a total flow rate of 10 mL/min in the same flow rate ratio to both electrodes. The increase of current decreases pH values at the anode and the decrease of pH leads to the lead removal. This work shows that the water electrolysis is an efficient method for the lead removal from the lead-loaded activated carbon with a reduction in quantity of the chemical used in comparison with the acid rinse.

Keywords: lead removal, water electrolysis, activated carbon, lead, hydrochloric acid

1. 서 론

활성탄은 상수의 고도처리나 증금속을 포함하는 폐수 처리에 널리 활용되고 있어서 폐활성탄의 발생량이 크게 증가하고 있다. 폐활성탄은 2차 오염방지, 자원 절약, 탄소 자원의 고도이용, 유용한 흡착질의 회수 및 생산성 향상의 관점에서 재사용이 일반화되고 있다.

통상적인 가열 재생법은 입상 활성탄에는 응용이 가능하나 분말 활성탄에는 불가능한 점, 과도한 연소 손실, 입자의 기계적 파손, 마모에 의한 미분화, 재생기체에 의한 2차 오염 및 많은 투자를 필요로 하는 문제점이 있다. 비교적 최근에 보고된 활성탄 재생에는 용출액을 이용하는 방법[1]과 전기삼투를 응용하는 방법[2]이 있다. 용출액 이용 방법에서는 용출액으로 염산과 질산 같은 산의 수용액을 사용하므로 약품 사용량이 많은 문제점이 있으며 전기삼투 응용법에서는 적은 양의 전해질로 처리가 가능하나 처리에 많은 시간이 소요되는 문제점이 있다.

전기화학적 방법은 저온 조작이 가능한 점, 전자가 산화제나 환원제로 작용하기 때문에 약품 사용이 줄게 되어 환경친화적인 점, 장치가 단순하고 조작이 간편하여 비용을 줄일 수 있는 점 및 전압이나 전류의 조절로 제어가 용이한 이점이 있다. 물의 전기분해가 일어나는 조건에서 양극에서는 H⁺이 생성되고 산소가 발생하며 또한 금속의 용해가 용이하게 된다. 이들 조건은 활성탄에 흡착된

여러 흡착질의 탈착에 유리하게 작용할 것으로 기대된다.

활성탄은 폐수나 음용수 속의 증금속 제거에 활용되며 특히 납의 제거와 관련된 연구도 드물지 않다. 납을 포함한 증금속 제거에 관한 연구에는 Netzer와 Hughes[3], Corapcioglu 등[4]의 연구가 있으며 Kuennen 등[5]은 음용수 속의 납의 흡착 제거에 관하여 연구하였다. Reed 등[6]은 입상 활성탄에 의한 납의 흡착과 아올리산 세척에 의한 납의 제거에 관하여 연구하였으며 Reed[7]은 납-흡착 활성탄으로부터 납의 제거 기구에 관하여 보고한 바 있다.

본 연구에서는 납을 흡착시킨 활성탄 충전층을 양극으로 하는 전기화학 반응기에서 물의 전기분해를 일으켜 양극에서의 높은 H⁺이온의 농도와 산화성 분위기가 납-흡착 활성탄으로부터 납의 제거에 미치는 영향에 관하여 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

American Norit사에서 갈탄을 산세척하여 제조한 Darco 활성탄을 사용하였다. 활성탄의 물성은 표면적 650 m²/g, 세공용적 0.92 cm³/g, 밀도 1.41 g/cm³, 공극율 0.57 및 입도 4~12 mesh이었다. Pb(NO₃)₂, NaOH, NaOH, NaCl, HCl 및 HNO₃는 모두 특급 시약이었다.

2.2. 실험 장치

전기화학 반응기는 김과 김[2]이 전기삼투 실험에 사용한 장치를

[†] 주 저자 (e-mail: bukim@hyowon.pusan.ac.kr)

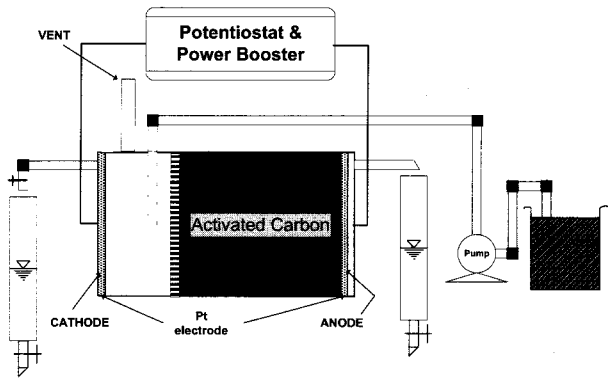


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

변형시켜 제작하였다. 개략적인 장치도는 Figure 1과 같다. 내경 50 mm 아크릴 관으로 양극 부분과 음극 부분을 따로 만들어서 플렌지로 연결시켰다. 양극 부분은 깊이 20 mm로서 체적 약 39 cm³이며 다수의 구멍을 뚫은 두께 2 mm의 아크릴 관을 삽입시켜 시료를 양극에 밀착시킬 수 있도록 하였다. 음극 부분의 유출관에 밸브를 설치하여 양극과 음극 쪽 흐름량을 조절할 수 있도록 하였으며 음극 전극 상단에는 벤트용 관을 설치하여 생성 가스가 쉽게 배출되도록 하였다. 전해질 용액은 유량조절이 가능한 튜브연동 펌프(Watson Marlow S-313)를 사용하여 공급하였다. 양극과 음극 전극으로 직경 45 mm의 백금망 전극을 사용하였다.

납의 분석에는 Varian사의 원자흡광 분광광도계(model Spectra AA-30)를 사용하였으며, 두 전극 사이의 전위차 측정에는 digital multimeter(Goldstar model DM-334)를, pH 측정에는 Orion사의 pH/ISE(model 720A)와 semi-micro pH 전극을 사용하였다. 전원 장치로 최대전류 1A, 제어전압 ±10 V, 최대 출력전압 32 V인 EG & G사의 potentiostat/galvanostat(model 363)와 최대출력 10A인 EG & G사의 power booster(model 365)를 사용하였다. 시간 경과에 따른 전위차 측정에는 자료수집 장치(Advantech multilab card PCL-812 PG)를 이용하였다.

2.3. 실험 방법

납-흡착 활성탄 시료는 Pb(NO₃)₂를 활성탄에 흡착시켜 조제하였다. 20 °C에서 흡착 등온선을 만들고 이를 기초로 하여 일정량의 납-흡착 활성탄을 만들었다.

납-흡착 활성탄 시료를 먼저 전해질 용액에 담구어 페이스트로 만든 후에 빈 공간이 생기지 않도록 양극 부분에 채웠다. 시료가 전극에 밀착되도록 한 후에 전해질 용액을 일정 유량으로 반응기에 보내면서 양극과 음극 쪽으로 일정 유량으로 나뉘어 흐르게 하였다. 여기에 일정한 전류를 공급하면서 시간 경과에 따른 전위차, 유출액의 pH 및 유출액의 납 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용출액 선택

용출액으로 NaCl, NaOH 및 HCl 수용액의 이용 가능성을 조사하였다. 흡착 등온선을 근거로 하여 약 10 mg Pb/g carbon의 납-흡착 활성탄을 양극 전극에 밀착되도록 양극부에 충전시키고 0.01 M 수용액을 10 mL/min의 유량으로 공급하면서 시간 경과에 따른 Pb의 농도 측정으로부터 제거율을 조사하였다. 제거율은 흡착 납 양에 대한 제거된 Pb 양의 백분율로 나타낸 것이다. Figure 1에서 음극부의 밸브를 잠그고 전원 공급 없이 용출액이 양극부 쪽으로

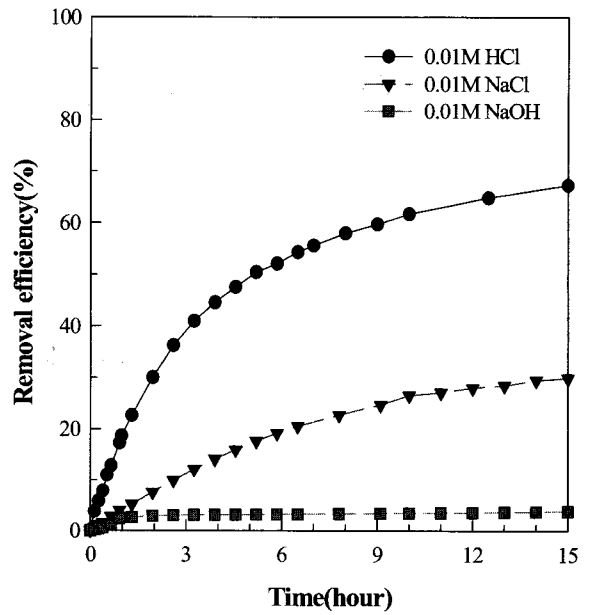


Figure 2. Removal efficiency for different purge solutions.

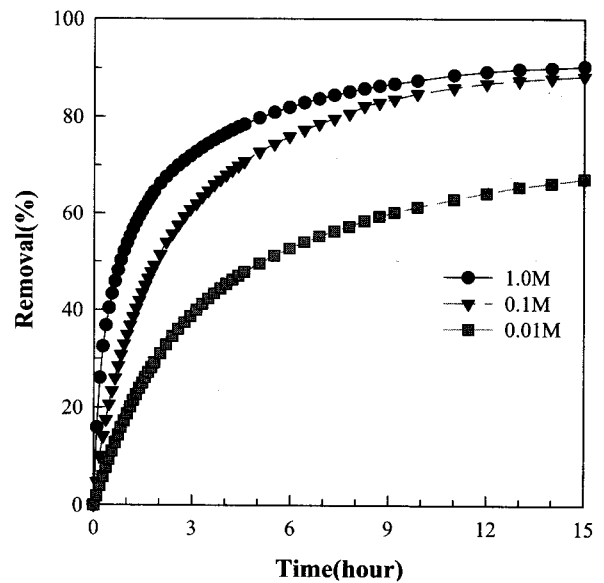


Figure 3. Removal efficiency for hydrochloric acid rinse.

만 흐르게 하였다.

Figure 2는 NaOH 수용액의 경우에는 제거율이 5% 미만이며 15 시간 이후에는 NaCl 수용액에서 약 30%, 그리고 HCl 수용액에서는 약 70%의 제거율을 보여준다. HCl 수용액의 경우에 납 제거율이 높은 것은 H⁺ 이온 때문이라고 판단된다. 이 결과는 여러 종류의 상업용 활성탄에 대한 납 흡착 연구에서 납 흡착은 pH에 민감하며 pH 6 이하에서는 흡착량이 현저하게 감소한다고 보고한 Corapcioglu와 Huang[4]의 결과와 잘 일치한다.

HCl 수용액의 농도 변화에 따른 제거율을 알아보기 위하여 0.1 M과 1.0 M에 대한 제거율도 함께 Figure 3에 나타내었다. 농도 증가가 제거율 상승을 나타내지만 높은 농도에서는 제거율의 변화가 크지 않았으며, 15시간 이후의 제거율은 0.1 M에서 88%, 1.0 M에서 90%의 제거율을 나타내었다.

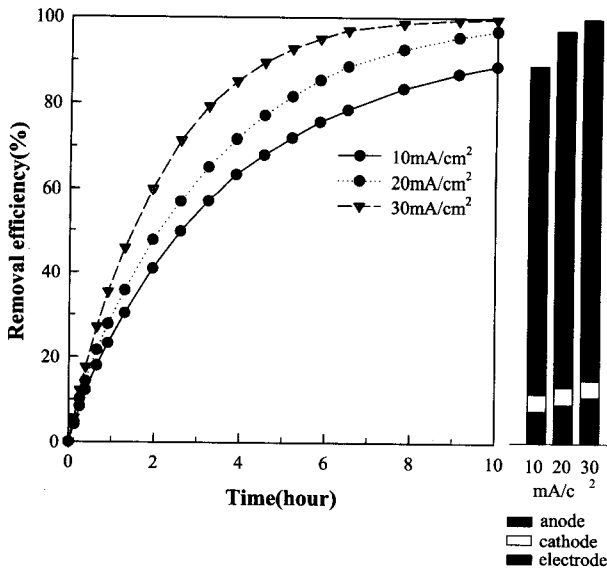


Figure 4. Removal efficiency at different current densities (0.01 M HCl).

3.2. 물 전기분해의 영향

10 mg Pb/g carbon 시료에 0.01 M HCl 수용액 전해질을 10 mL/min 유량으로 공급하면서 일정 전류 10, 20, 및 30 mA/cm²에서 납 제거율을 조사하였다. 유량 10 mL/min을 음극부 쪽의 밸브를 조절하여 양극부와 음극부 쪽으로 각각 5 mL/min씩 흐르게 하여 발생 가스의 제거를 용이하게 하고 아울러 물질전달이 촉진되도록 하였다.

시간에 따른 제거율을 나타낸 Figure 4에서 70%의 제거율에 소요되는 시간은 10 mA/cm²에서는 5시간, 20 mA/cm²에서는 약 4시간, 그리고 30 mA/cm²에서는 2.5시간이었다. 10시간에서의 제거율은 모두 90%이상이었으며, 30 mA/cm²에서는 완전히 제거되었다. 30 mA/cm²는 본 실험 조건에서 얻을 수 있는 최대 전류밀도이었다. 제거율 계산에 음극부 유출액 속의 납과 음전극에 전착된 납도 포함시켰다. 음극에 전착된 납은 2.0 M HNO₃ 수용액으로 세척하여 분석하였다. 양극부 이외의 납 제거율은 15% 미만이었다.

전류밀도 변화에 따른 전위구배는 Figure 5와 같다. 초기에는 전압의 상승을 보였으나 약 1시간 이후에는 10 mA/cm²에서는 6 V/cm, 20 mA/cm²에서는 약 9 V/cm, 30 mA/cm²에서는 13 V/cm의 안정된 전위구배를 나타내었다. 초기의 전압구배 상승은 양극에서의 전해질 흡착에 따른 전해질의 농도 감소나 전극에서의 과전압에 기인하는 것으로 보인다. 물의 전해에 필요한 평형 전위차가 1.23 V인 것을 고려하면 10 mA/cm² 이상의 전류밀도에서는 물의 전해가 수반되는 것으로 판단된다.

3.3. 전류의 영향

납의 제거에 소요되는 시간을 단축시키기 위하여 전류밀도를 증가시켰다. 0.1 M HCl 수용액 전해질, 양극부와 음극부 전해질 유량이 각각 5 mL/min일 때의 시간 변화에 따른 제거율 변화를 Figure 6에 나타내었다.

납의 완전 탈리에 40 mA/cm²에서는 7시간, 80 mA/cm²에서는 3시간, 그리고 160 mA/cm²에서는 2시간이 소요되었다. Figure 3에서 1.0 M HCl 수용액으로 15시간 세척한 경우의 제거율 90%는 0.1 M HCl 수용액, 160 mA/cm² 조건에서는 1시간 처리 효율에 해당한다. 전류밀도 160 mA/cm²는 조절 가능한 최대전류이었다. 따라서 물의 전기분해를 이용한 본 납제거법은 약품 사용량과 처리

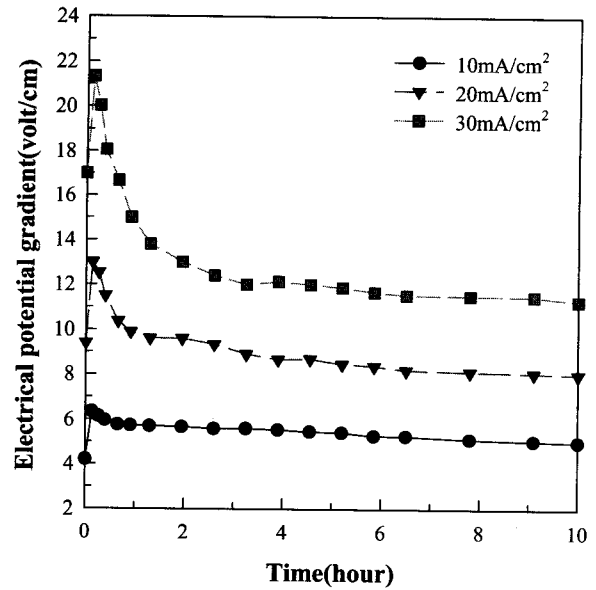


Figure 5. Electrical potential gradient at different current densities (0.01 M HCl).

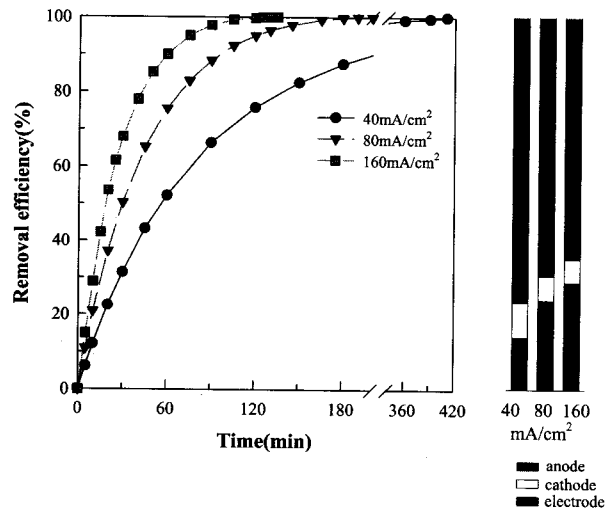


Figure 6. Removal efficiency vs. time at different current densities (0.1 M HCl).

시간을 현저히 줄일 수 있는 효과적인 방법의 하나라고 판단된다.

3.4. 유량의 영향

전해질 용액의 유량을 10 mL/min으로 하고 이 유량을 양극부와 음극부에 다르게 배분할 때의 제거율을 조사하여 Figure 7에 나타내었다.

결과는 양극부나 음극부의 한 쪽으로만 흐름을 줄 때보다 5 mL/min씩 동일하게 배분할 때의 제거율이 높음을 보여준다. 이것은 양극부나 음극부의 일방으로만 흐름이 주어지면 물의 전해로 양극에서 생성된 O₂와 H⁺가 음극에서 생성된 H₂와 OH⁻이 서로 반응하여 pH를 높여서 제거효율을 떨어뜨리는 것으로 이해된다.

전해질 용액의 전체 유량의 변화가 납 제거율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 0.1 M HCl 수용액, 전류밀도 160 mA/cm² 조건에서 전체 유량을 5, 10, 20 mL/min로 변화시키면서 양극부와 음극부의 유량을 동일하게 할 때의 결과는 Figure 8과 같다.

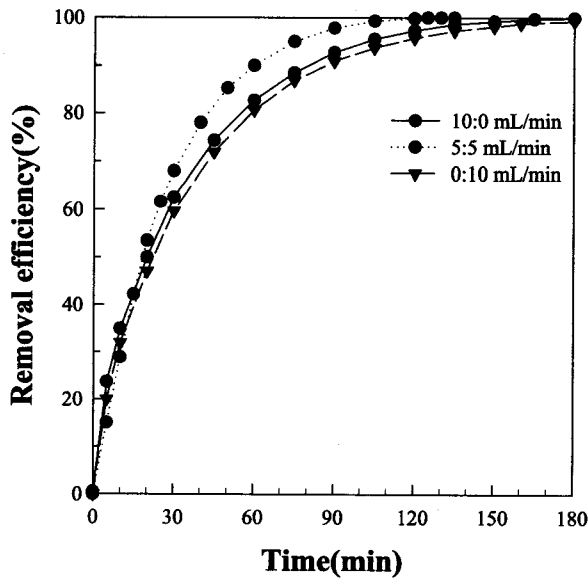


Figure 7. Removal efficiency in various flow ratios (0.1 M HCl, 160 mA/cm², anode flow rate: cathode flow rate).

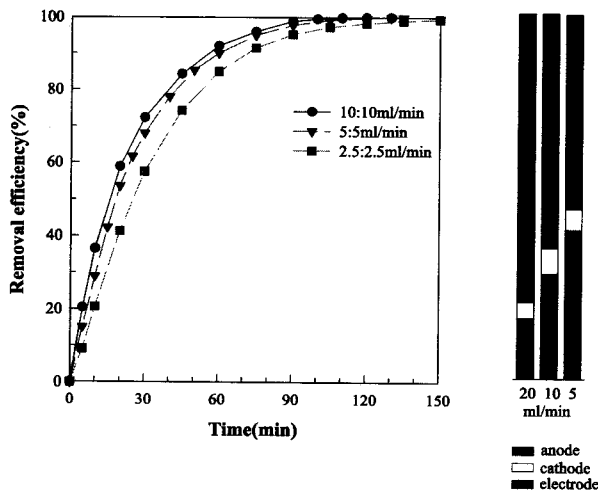


Figure 8. Removal efficiency vs. time at different total flow rates (0.1 M HCl, 160 mA/cm²).

결과는 전체 유량 10 mL/min 이상에서는 제거율에 큰 차이가 없으며 전체 유량이 적은 경우에는 양극부 이외의 부분에서 제거 되는 양이 50%까지 증가함을 보여준다. 이 결과는 전체 유량 10 mL/min 이상에서는 물질전달 효과에 큰 변화가 없으며 또한 전체 유량이 증가하면 납의 전착이 방해받음으로서 나타나는 현상이라고 이해된다. 유량 증가에 따른 전해질 소요량의 증가를 고려하면 본 실험 조건에서는 전체 유량 10 mL/min이 적당한 것으로 판단 된다.

3.5. pH의 영향

0.1 M HCl 수용액, 양극부와 음극부의 흐름량 각각 5 mL/min 일 때의 양극부와 음극부의 유출액의 pH 변화를 측정하여 Figure 9의 결과를 얻었다.

양극 pH는 약 90분 이후에는 거의 일정한 값을 보이며 40 mA/cm²에서는 0.93, 80 mA/cm²에서는 0.82, 그리고 160 mA/cm²

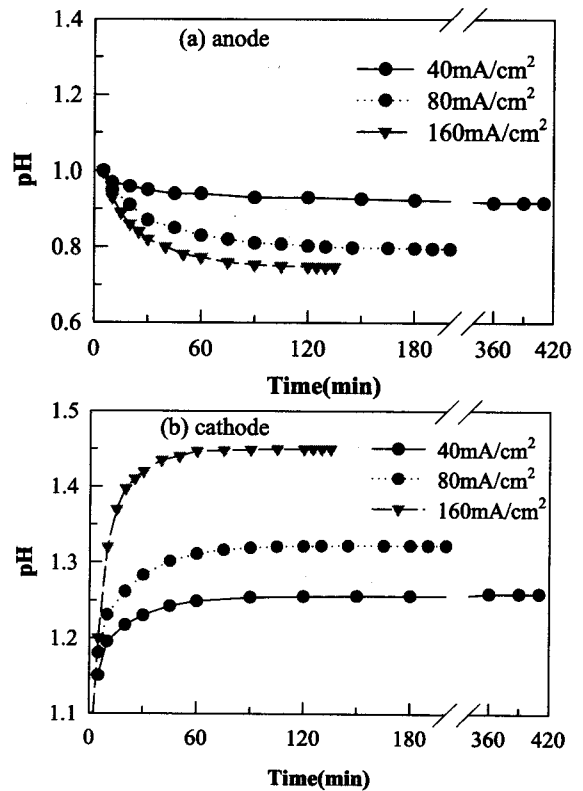


Figure 9. pH changes vs. time at different current densities (0.1 M HCl, 5:5 mL/min).

에서는 0.78의 값을 보였다. 음극 pH는 약 60분 이후에 일정한 값을 나타내었으며 40 mA/cm²에서 1.26, 80 mA/cm²에서 1.33, 그리고 160 mA/cm²에서는 1.45의 값을 나타내었다. 양극에서의 pH 감소와 음극에서의 pH 증가는 물의 전기분해에 의한 것으로 이해된다.

납-흡착 활성탄에 대한 강산-강염기 세척이 납 제거능에 영향을 미치지 않은 점에서 Reed[7]는 활성탄 속에서 납은 표면이나 세공 안에 침전의 형태로 존재하다가 제거된다고 하였다. 따라서 전류 증가에 따른 납의 제거율 상승은 pH 변화와 유관하며 수산화물이나 산화물 형태로 침적된 납은 H⁺ 이온과 작용하여 OH⁻ 이온이나 O²⁻ 이온을 H₂O로 변화키면서 용해되는 것으로 이해된다. 높은 전류에서는 양극에서의 pH가 낮고 음극 pH와의 차이가 큰 경우에 해당된다.

4. 결 론

물의 전기분해를 이용한 납-흡착 활성탄으로부터 납 제거에서 얻은 결과는 다음과 같다.

- 1) 전해액으로서 HCl 수용액은 NaCl 수용액이나 NaCl 수용액보다 우수한 성능을 보여준다.
- 2) 흐름 조건은 전체 유량 10 mL/min, 양극부와 음극부 흐름량 비 1:1이 적당하다.
- 3) 전류의 증가는 양극에서의 pH를 감소시키며 pH 감소는 제거율의 증가를 가져온다.
- 4) 1.0 M HCl 수용액으로 15시간 세척한 효과는 160 mA/cm² 전류밀도에서 0.1 M HCl 수용액으로 1시간 처리한 효과와 같았으며 0.1 M HCl 수용액과 160 mA/cm² 전류밀도 조건에서는 100% 제거에 2시간이 소요되었다.

감 사

본 연구는 부산대학교 생산기술 연구소의 일반과제로서 수행된 것임.

참 고 문 헌

1. B. E. Reed and S. Arunachalam, *J. Environ. Eng.*, **212**, 653 (1995).
2. B. U. Kim and W. H. Kim, *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 223 (1998).
3. A. Netzer and D. E. Hughes, *J. Am. Water Works Assoc.*, **64**, 386 (1972).
4. M. O. Corapcioglu and C. P. Huang, *Wat. Res.*, **21**, 1031 (1989).
5. R. W. Kuennen, R. M. Taylor, K. V. Dyke, and K. Groenevelt, *J. Am. Water Works Assoc.*, **84**, 91 (1992).
6. B. E. Reed and S. Arunachalam, *J. Environ. Eng., Div. ASCE*, **120**, 416 (1994).
7. B. E. Reed, *Sep. Sci. & Techn.*, **31**, 101 (1995).