

전기분해와 공침법을 이용한 해수중의 납 제거

Removal of Lead from Sea Water using Electrolysis and Coprecipitation Method

진홍성 · 이재호*, †
 Hong-Sung Jin · Jae-Ho Lee*, †

전남대학교 응용수학과 · *홍익대학교 신소재공학과
 Department of Applied Mathematics, Chonnam National University
 *Department of Materials Science and Engineering, Hongik University

(2009년 02월 12일 접수, 2010년 01월 15일 채택)

ABSTRACT : The feasibility of lead removal by electrolytic coprecipitation was investigated. Electrolysis bath was divided into anode and cathode chamber with anion exchange resin filled membrane. Sea water was electrolyzed and pH of the electrolyte in cathode chamber was increased. Consequently it induced the formation of Mg(OH)₂ and CaCO₃. The colloidal type precipitates, which have high surface area, adsorbed lead ions in sea water and coprecipitated. Sea water electrolyses were conducted at different current density. Concentrations of Mg, Ca and Pb in the solution were measured with titration and ASV method. Morphology and crystallography were analyzed with SEM, EDS and XRD. As pH and current density increased, most of lead ions in the sea water were successfully removed.

Key words : *Electrolysis, Anion exchange resin, Hydroxide, Carbonate, Coprecipitate*

요약 : 전기분해와 공침법을 이용한 해수 중의 납 제거 가능성에 대하여 실험하였다. 전기분해조는 음이온교환수지를 채운 격막으로 분리되었다. 전기분해가 진행됨에 따라 음극실의 pH는 상승하여 콜로이드 형태의 Mg(OH)₂와 CaCO₃이 생성되었다. 넓은 표면적을 가지는 콜로이드 입자는 납 이온을 흡착하여 침전되었다. 전류밀도를 변화시키면서 바닷물의 전기분해하였으며 바닷물에 남아있는 Mg, Ca, Pb의 양을 적정법과 ASV 방법을 이용하여 측정하였다. 전류밀도와 pH가 증가함에 따라 바닷물 중의 납은 대부분 효과적으로 제거되었다.

주제어 : 전기분해, 음이온교환수지, 수산화물, 탄산염, 공침

1. 서론

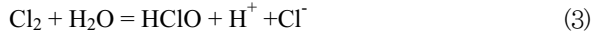
중금속 오염 문제는 생태계를 위협하며 우리 곁에 바짝 다가와 있다. 소리 없이 다가오는 중금속오염의 무서움은 고농도로 가시화된 것들보다 저농도로 전 지구상에 퍼져 생태계 순환에 누적됨으로써 그 처리가 거의 불가능한데 있다. 납(Pb)을 예로 들면 납은 산업화에 없어서는 안 되는 물질 중 하나로 공장에서 가정까지 생활의 모든 곳에서 쓰이고 있다. 이렇게 산업적으로 널리 쓰이는 납은 매시간 공기나 물 토양 어느 곳에서나 생태계에 들어와 전 지구적으로 심각한 오염을 일으키고 있으며 유럽에서는 납을 포함한 중금속을 많이 함유한 물질에 대한 규제(RoHS, Restriction of Hazardous Substance)를 적극적으로 실시하고 있다.¹⁾ 특히 최근 해양 오염이 심화되면서 플랑크톤이나 조류에 흡수된 납은 어류에

축적되고 다시 인간에 축적되어 암과 같은 치명적인 병들을 유발하고 있다.^{2,3)} 해양중의 납을 제거하는 방법으로 화학물질을 이용하면 비교적 쉽게 이러한 문제를 해결 할 수 있을 것이다.⁴⁾ 그러나 해수중의 납 농도는 수 ppb 단위로 매우 낮고 범위가 넓어 화학물질의 사용은 또 다른 환경문제를 일으킬 것 임이 자명하다. 본 연구에서는 화학물질을 사용하지 않고 해수를 전기분해 함으로써 해수중의 납을 제거하는 방법을 알아봄으로써 향후 다른 중금속의 처리 방법까지도 제안해 보고자 한다.

해수를 전기분해하면 양극과 음극에서는 다음과 같은 반응이 일어난다.⁵⁾



† Corresponding author : E-mail : jhlee@hongik.ac.kr Tel : 02-320-1483 Fax : 02-333-0127



음극 반응 (cathode) :



이 때 음이온 교환막이나 양이온 교환막을 이용하면 이온들의 교환이 한 방향으로 일어나 이온농도가 변하게 된다. 이온 교환막으로 분리된 경우 한 쪽은 pH가 올라가고 다른 쪽은 pH가 내려가게 된다. 해수의 성분을 보면 많은 양의 Na, Mg, Ca 이온 등이 있는데 이중 가장 많은 양을 차지하는 Na 이온은 수용액 중에서 수산화이온(OH⁻)과 반응하지 않으나 Mg와 Ca 이온은 pH 변화에 따라 용액 중에서 수산화이온(OH⁻)과 반응이 일어난다. Table 1은 해수 중에 이온으로 존재하는 물질의 농도를 표시하였다. Mg는 pH 10 이상에서 이온으로 안정하지 않아 침전하기 시작하며 Ca은 pH 13 이상에서 이온으로 안정하지 않아 침전한다.⁶⁾ 탄산염은 pH가 10.3 이상이면 CO₃²⁻이 HCO₃⁻보다 안정하여 Ca 이온과 결합하여 탄산칼슘(CaCO₃)침전물을 만든다. Mg와 Ca의 용해도 곱상수(K_{sp})는 다음과 같다.⁷⁾



K_{sp} 값으로부터 Mg(OH)₂와 CaCO₃가 MgCO₃나 Ca(OH)₂보다 먼저 침전함을 알 수 있다. Fig. 1은 이온막을

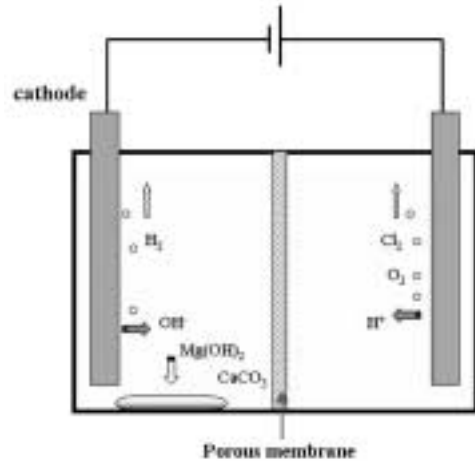


Fig. 1. Schematic diagram of electrolysis cell with ion exchange membrane

사용하여 해수를 전기분해하는 모식도이며 양극실에서는 염소가 발생하고 pH가 내려가며 음극실에서는 수소가 발생하고 pH가 올라감에 따라 침전물이 생김을 보여준다. 전기화학을 이용한 수처리에서 응결(coagulation) 방법으로 알루미늄(Al)이나 철(Fe)의 수산화물이 오염물질과 공침함이 알려져 있다.^{8,9)} 마찬가지로 탄산칼슘과 마그네슘 수산화물이 납과 응결 후 공침하였다. 본 연구에서는 해수중의 납을 마그네슘과 칼슘과 함께 응결시켜 해수중에서 제거하는 연구를 실시하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

실험의 정확도를 높이기 위하여 ASTM (American Society for Testing and Materials) 표준에 따르는 순수 인공 해수를 준비하였다.¹⁰⁾ Table 2는 해수의 화학성분을 나타내며 미량원소들은 제외하였다. 여기에 희석된 NaOH를

Table 1. Elements of sea water[10]

Compound	Concentration(ppm)
Cl	19,000
Na	10,500
Mg	1,325
S	900
Ca	410
K	385
Br	67
B	4.4
Sr	8
Si	2.5

Table 2. Chemical compositions of synthetic sea water[10]

Compound	Concentration(g/L)
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695
NaHCO ₃	0.201
KBr	0.101
H ₃ BO ₃	0.027
SrCl ₃	0.025
NaF	0.003

첨가하여 pH를 8.1로 맞추었다. 또한 해수 중 납의 거동을 정확히 파악하고자 인공해수에 1000 ppm 농도의 Pb 용액 10 mL를 첨가하여 1 L로 만들어서 Pb 10 ppm의 농도를 가지는 용액을 제조하여 사용하였다.

2.2. 실험

전해조는 음이온 교환막(anion exchange membrane)을 갖는 형태로 준비하였다. 음이온 교환막은 가는 PP(polypropylene) 망을 아크릴판 사이에 붙이고 그 사이에 음이온 교환수지(anion exchange resin)를 넣어 만들었다. 이를 5%의 NaOH 용액에 적시고 인공해수에 3시간가량 담가 초기화 하였다. 전극으로는 티타늄 격자망에 백금 도금을 한 백금 전극을 사용하였고 전원은 직류전원(Agilent E3612A), 해수의 순환은 연동펌프(Reglo-Analogue MS) 그리고 pH 미터(Ecomet P25)를 이용하여 상온에서 실험을 실행하였다. 전류는 100, 200, 그리고 400 mA 의 3가지 경우로 하였다. 백금전극의 겉보기 면적은 40 cm²로 하여 전류밀도가 2.5, 5, 10 mA/cm²가 되었다. 전해조의 음극실과 양극실의 크기는 188 cm³로 하였고 연동펌프에 의한 해수의 순환은 4.6 cm³/min로 고정하였다. Fig. 2는 전해조와 실험에 사용된 전극과 양이온 교환막을 보여준다.

2.3. 분석

Mg와 Ca의 농도 변화는 EDTA를 사용한 적정법(titration)으로 측정하였다. 적정에 앞서 EBT(Eriochrome Black T)

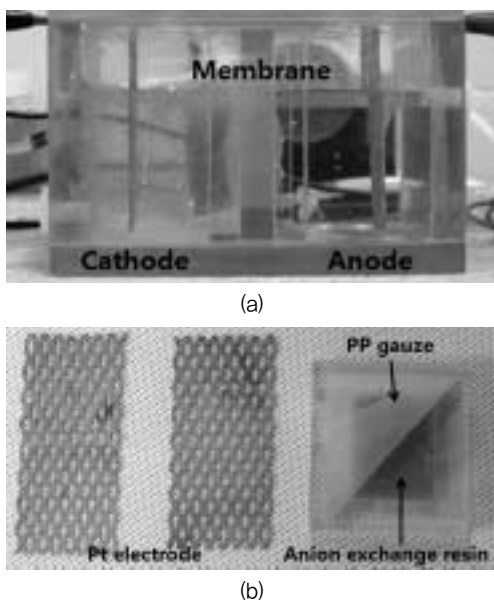


Fig. 2. Electrolysis cell (a) assembled (b) electrode and membrane.

지시약이 첨가되어 초기에 빨간색이 나타나게 하였다. 또한 완충용액으로 NaOH와 NH₄Cl를 이용 pH가 10 이상으로 유지되게 하여 EDTA가 Mg와 Ca와 반응하기 적당한 상황을 만들게 하였다. Pb의 농도는 ASV (anodic stripping voltammetry) 방법으로 측정하였다.^{11~13} 측정에 앞서 50 μm의 Hg(II)과 0.01 M의 티오시아염(thiocyanate)을 함유한 표준용액을 만들었다. 다음으로 0.1 M의 암모늄 아세이트(CH₃COONH₄)와 0.1 M의 염산을 섞어 pH가 2가 되는 완충용액을 만들었다. 두 용액이 준비된 후 10 mL의 완충용액과 1 mL의 Hg 표준용액 그리고 0.2 mL의 전해액이 ASV용기에 투입되었다. ASV방법은 -1.5 V에서 2분간 환원이 진행되었으며 GCE(glassy carbon electrode)의 전위가 -1 V에서 0.6 V까지 올라감에 따라 Pb의 산화신호가 기록되었다. GCE에 남아있는 Hg는 0.6 V에서 2분간 전해박리(electrostripping)하여 제거하였다. 침전물의 형태 분석은 침전물을 완전 건조 시킨 후 FESEM(Hitachi S4300)을 이용하여 관찰하였으며 침전물 성분 분석은 SEM에 장착된 EDS를 이용하였다. 침전물의 결정분석은 XRD(Rigaku D/Max3A)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH의 영향

음이온 교환수지에 의해 양이온의 교환이 불가능해진 음극실과 양극실 모두에서 pH의 변화를 보였으나 pH변화 속도는 달라 양극실에서의 변화가 음극실에서 변화보다 훨씬 빨랐다. 이러한 현상은 두 전극실에서의 이온 소모차이에 있다. 양극실에서는 수소이온이 발생하며 이 수소이온을 소모하는 반응은 발생하지 않으므로 pH의 급격한 저하를 보여줌에 반해 음극실에서 발생하는 수산화이온은 용액중의 Mg 이온과 반응하여 Mg(OH)₂를 만드는 과정에서 계속 소모된다. 초기 pH의 변화가 급격히 일어나는 구간은 아직 수산화물 생성에 필요한 pH에 도달하지 않은 상태이며 이후 수산화물 생성 pH에 도달하면 pH가 평탄한 구간을 보이며 이후 Mg가 점차 고갈됨에 따라 pH가 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 100, 200, 400 mA 모든 경우에서 나타났으며 같은 시간대에서는 전류가 높을수록 pH의 변화가 빨리 나타났다. Fig. 3과 4는 전류에 따른 pH의 변화를 보여준다.

3.2. 침전물분석

음극 양극에서의 색깔 변화가 관측되었다. 양극실에서는

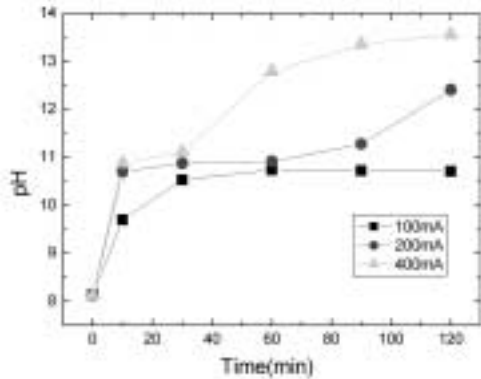


Fig. 3. Change of pH with time in cathode chamber

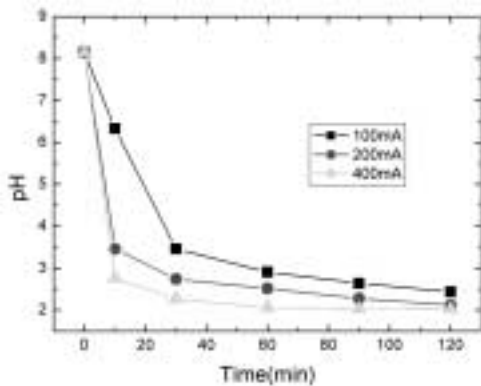
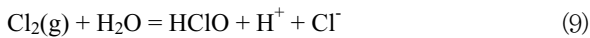


Fig. 4. Change of pH with time in anode chamber

노란 빛을 띠는 액체가 만들어지고 시간이 지남에 따라 노란 빛이 더해 갔다. 이는 양극에서 발생된 염소가스가 용액 중에 녹아 아래와 같은 반응을 통하여 HClO를 만들기 때문이며 자극성 냄새를 동반하였다.⁵⁾ 음극실의 액체는 하얀 빛을 띠다가 점차 뿌연 빛을 띠었다.



전류가 커질수록 이러한 현상은 빨리 진행되었다. 뿌연 빛은 침전물이 콜로이드 상태로 생성되는 것으로 침전물로는 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)와 탄산칼슘(CaCO₃)이었다. 반응이 진행 중일 때는 매우 탁한 빛을 띠었으며 시간이 지남에 따라 침전이 되기 시작하였다. 침전물의 입자가 매우 작아 마이크로 단위의 일반 거름종이로 분리할 수가 없으므로 원심분리기를 이용하여 분리 후 젤 형태의 침전물은 오븐에서 건조시킨 후 EDS 분석을 하였다. Fig. 5는 전류에 따른 입자의 형태를 보여준다. 침전물의 크기는 50에서 500 nm이었으며 침전물의 크기도 전류에 따라 변하여 전류값이 클수록 침전물의 크

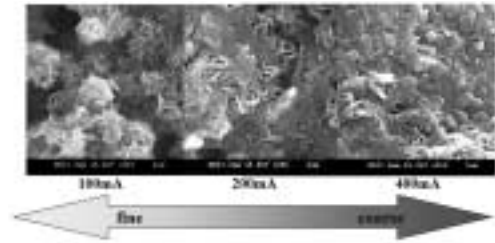


Fig. 5. Morphology of precipitates with current density

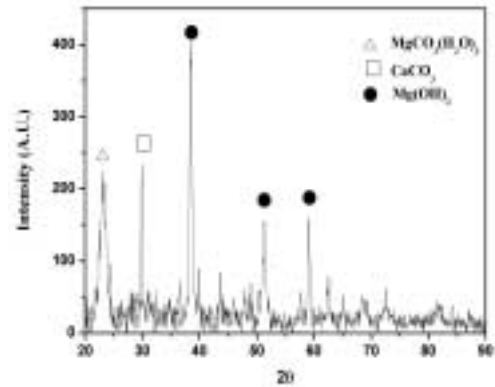


Fig. 6. XRD patterns of precipitate

기도 커졌다. 침전물의 모양은 100 mA에서는 침상 형태로 바늘모양이 우세하나 400 mA에서는 뾰족한 모양이 없어지고 뭉툭한 모양이 주를 이루었다. 이는 전류가 클수록 침전물이 많아져 침전속도가 빨라지기 때문으로 사료된다. 침전물의 성분은 EDS로 분석하였다. 주 분석 성분은 Mg와 Ca였으며 Table 2는 전류에 따른 두 생성물의 비를 보여준다. 전류가 커질수록 Ca의 비가 늘어나는 것을 알 수 있다. 이는 전류가 커질수록 pH가 빨리 높아져 Ca의 비가 커지기 때문이다. pH가 13이 되기 전에는 Ca(OH)₂가 안정하나 pH가 더 올라가면 Ca(OH)₂가 불안정하여 Ca의 비가 높아지는 것이다.⁶⁾

CaCO₃의 존재는 침전물의 XRD 분석으로도 입증되었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 Mg(OH)₂와 CaCO₃가 대표적 침전물이었으며 이는 Table 3의 Ca/Mg 비가 타당함을 보여준다.

3.3. 전해액의 분석

전해액의 분석은 Ca와 Mg의 경우는 적정법(titration)으

Table 3. Chemical compositions of precipitates

Current	100 mA	200 mA	400 mA
Mg	87.4	79.7	78.5
Ca	12.6	20.3	21.5

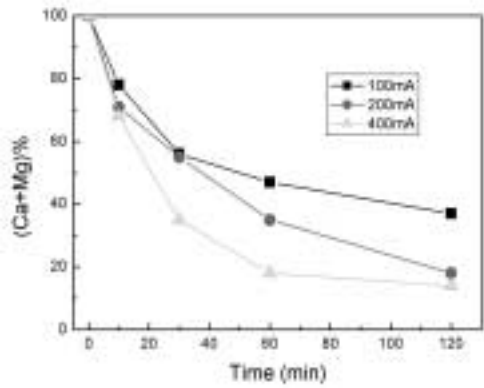


Fig. 7. Relative concentration of Ca+Mg in the cathodic chamber

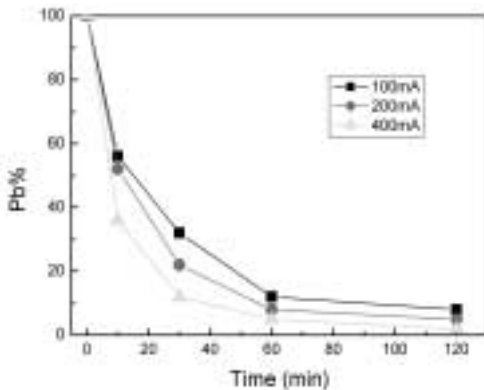


Fig. 8. Change of relative Pb concentration in the cathodic chamber

로 Pb의 경우는 ASV 방법으로 분석되었다. Fig. 7은 적정법에 따른 전해액의 분석 결과로 Table 3과 비슷한 양상을 보여 전류가 커짐에 따라 잔류하는 Ca와 Mg의 양이 줄어들었다. 이는 용액중의 대부분의 Mg와 Ca가 침전하였음을 보여주고 있다. Fig. 8은 전해액에 남아있는 Pb의 양이 시간에 따라 급격히 줄어드는 결과를 보여준다. Pb의 양이 용액 중에 적었으나 표면적이 넓은 $Mg(OH)_2$ 와 $CaCO_3$ 와 함께 공침하여 용액 중에 농도가 급격하게 줄어들 수 있다. 전류 값이 클수록 전해액 중의 Pb의 감소율이 빨랐으며 전해 후 10분 정도 후에는 약 50%, 60분 후에는 90% 이상의 감소율을 보여주었다.

4. 결론

- 음이온 교환막을 이용한 해수의 전기분해시 양극실에서는 H^+ 의 증가로 pH 값이 계속 하강하였으며 음극실에서는 OH^- 의 증가로 pH값이 상승하였다. 음극실의 pH 변화율은 양극실 보다 작게 나타났는데 이는 Mg이 OH^- 를

만나 $Mg(OH)_2$ 를 만들기 때문이었다. Mg이 소모되고 나면 pH가 올라가는데, Mg의 소모 시간은 전류의 세기에 따라 차이를 보여 100 mA에서는 120분이 지나도 pH의 변화가 완만하였고 200 mA에서는 90분이 지난 후 pH가 급격히 변화하였다 이는 90분후 Mg가 대부분 소모되었음을 보여준다. 400 mA에서는 30분후에 pH가 급격히 변하여 pH13에 도달하였다. 따라서 전류 값에 비례하여 Mg의 소모율이 높아지고 pH의 변화도 빨라짐을 알 수 있다.

- 전해 초기에 콜로이드 형태로 만들어진 $Mg(OH)_2$ 는 전해액에 부유하다 시간이 지남에 따라 침전하였다. 콜로이드 형태의 수산화물은 전해조 안의 납 성분을 포획하여 납 농도를 빠른 속도로 감소시켰다. pH 10.5정도에서도 해수중의 납 오염을 충분히 제거할 수 있었다. 이로부터 해수의 전해와 침전물의 공침을 이용하여 별도의 화학 첨가물을 투여하고 효과적으로 제거할 수 있었다.
- 침전물은 주로 $Mg(OH)_2$ 와 $CaCO_3$ 그리고 약간의 $MgCO_3$ 성분이었으며 pH 9.5에서 $Mg(OH)_2$ 가 생성되고 뒤이어 높은 pH에서 $CaCO_3$ 가 생성되었다. 침전물의 크기는 전류값이 클수록 크게 나타났으며 모양은 날카로운 모양에서 무딘 모양으로 변화하였다.

KSEE

참고문헌

- Yu, J., Welford, R. and Hills, P., "Industry responses to EU WEEE and ROHS directives: perspectives from China," *Corp. Soc. Responsib. Environ. Mgmt.*, **13**, 286~299(2006).
- Muse, J. O., Carducci, C. N., Stripeikis, J. D., Tudino, M. B. and Fernandez, F. M., "A link between lead and cadmium kinetic sequestration in seawater and accumulation by the green alga *Ulva lactuca*," *Environ. Pollut.*, **141**, 126~130(2006).
- Agusa, T., Kunito, T., Sudaryanto, A., Monirith, I., Kantareklap, S., Iwata, H., Ismail, A., Sanguansin, J., Muchtar, M., Tana, T. and Tanabe, S., "Exposure assessment for trace elements from consumption of marine fish in Southeast Asia," *Environ. Pollut.*, **145**, 766~777(2007).
- Nunez-Lopez, R., Meas, Y., Gama, S., Borges, R. and Olguin, E., "Leaching of lead by ammonium salts and EDTA from *Salvinia minima* biomass produced during aquatic phytoremediation," *J. Hazard. Mater.*, **154**, 62~632(2008).
- Pletcher, D. and Walsh, F., *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed.,

- Blackie academic & professional, London, pp. 256~269(1990).
6. Pourbaix, M., Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution, Pergamon press, pp. 139~154(1966).
 7. Dean, J., Lange's Handbook of Chemistry 13th ed., McGraw Hill, 5~8 (1985).
 8. Jiang, J. Q., Graham, N., Andre, C., Kelsall, G. H., and Brandon, N., "Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment," *Water Res.*, **36**, 4064~4078(2002).
 9. Mollah, M., Morkovsky, P., Gomes, J., Kesmez, M., Parga, J. and Cocke, D., "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation," *J. Hazard. Mater.*, **B114**, 199-210 (2004).
 10. ASTM D1141-90, Annual book of ASTM Standards, **11. 02**, ASTM(1993).
 11. Winefordner, J. D., Modern Techniques in Electroanalysis, John Wiley & Sons, 153~158(1996).
 12. Fischer, E. and van den Berg, C., "Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate," *Anal. Chim. Acta*, **385**, 273~280(1999).
 13. Nascimento, P., Bohere, D., Carvalho, L., Caon, C., Pilau, E., Vendrame, Z. and Stefanello, R., "Determination of cadmium, lead and thallium in highly saline hemodialysis solutions by potentiometric stripping analysis(PSA)," *Talanta*, **65**, 954~959 (2005).