철과 망간이 동시에 코팅된 다기능성 모래를 이용한 용존 Mn(II) 제거

Removal of Soluble Mn(II) using Multifunctional Sand Coated with both Fe- and Mn-oxides

임재우 · 장윤영 · 양재규*, †
Jae-Woo Lim · Yoon-Young Chang · Jae-Kyu Yang*, †

광운대학교 환경공학과 · *광운대학교 교양학부
Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University
**Division of General Education, Kwangwoon University*

(2009년 09월 01일 접수, 2010년 02월 01일 채택)

ABSTRACT : This study evaluated treatability of soluble Mn(II) using multifunctional sand media simultaneously coated with iron and manganese. In the preparation of IMCS(Iron and Manganese Coated Sand), 0.05 M Mn(II) solution and Fe(III) solution was mixed with sand at pH 7. The mineral type of IMCS was identified as the mixture of γ-MnO_2, goethite and magnetite(Fe_3O_4). The contents of Mn and Fe coated onto sand were 826 and 1676 mg/kg, respectively. The pH_{pzc} of IMCS was measured as 6.40. The removal of soluble Mn(II) using IMCS and oxidants such as NaOCl and $KMnO_4$ was investigated with variation of the solution pH, reaction time and Mn(II) concentration in a batch test. The removal of Mn(II) on IMCS was 34% at pH 7.4 and the removals of Mn(II) on IMCS in the presence of NaOCl(13.6 mg/L) at pH 7 and $KMnO_4$(4.8 mg/L) at pH 7.6 were 96% and 89%, respectively. The removal of Mn(II) using IMCS and oxidants followed a typical cationic type, showing a gradual increase of removal as the solution pH increased. The removal of Mn(II) was rapid in the first 6 hrs and then a constant removal was observed. The maximum removed amount of Mn(II) on IMCS-alone and IMCS in the presence of oxidants such as NaOCl(13.6 mg/L) and $KMnO_4$(4.8 mg/L) were 833.3, 1428.6 and 1666.7 mg/kg, respectively. Mn(II) removal onto the IMCS in the presence of oxidants was well described by second-order reaction and Langmuir isotherm expression.

Key words : *Manganese, NaOCl, $KMnO_4$, Adsorption, Oxidation, Fe and Mn oxides*

요약 : 복합 오염물질 처리를 위해 제조한 다기능성 흡착제인 철과 망간이 동시에 코팅된 모래(Iron and Manganese Coated Sand, IMCS)를 이용하여 용존 Mn(II) 처리 특성을 평가하였다. 실험에 사용된 IMCS는 0.05 M의 Mn(II)과 Fe(III) 용액을 pH 7에서 혼합하여 담체로 쓰인 모래에 코팅하여 제조하였다. IMCS는 γ-MnO_2 형태의 Mn 산화물과 goethite 및 magnetite(Fe_3O_4) 형태의 철산화물이 동시에 존재하는 것으로 나타났다. Mn과 Fe의 함유량은 각각 826 및 1676 mg/kg으로 분석되었으며 pH_{pzc}는 6.40으로 측정되었다. IMCS와 산화제로서 NaOCl과 $KMnO_4$를 이용하여 Mn(II)의 제거에 관한 회분식 실험을 pH, 시간, 주입 농도를 변수로 하여 수행하였다. IMCS를 이용하여 Mn(II)을 처리하였을 때, pH 7.4에서 약 34%의 제거율을 나타내었고, 산화제인 NaOCl(13.6 mg/L)을 주입 후 IMCS와 반응시킨 결과 pH 7.0에서 96%의 제거율을 나타냈고, $KMnO_4$(4.8 mg/L)을 이용한 경우 pH 7.6에서 89%의 제거율을 나타내었다. IMCS와 산화제를 이용하여 Mn(II)을 제거할 경우, 용액의 pH가 증가함에 따라 제거율이 증가하는 양이온 형태의 제거 경향을 따랐으며, 반응 시간 6시간이 경과 후 거의 일정한 상태에 도달하는 것으로 나타났다. IMCS만을 이용하여 Mn(II)을 제거한 경우 833.3 mg/kg의 최대제거량을 나타냈고, 산화제로 NaOCl(13.6 mg/L), $KMnO_4$(4.8 mg/L)를 주입 후 IMCS와 반응시킨 경우 최대제거량은 각각 1428.6 및 1666.7 mg/kg으로 나타났다. IMCS에 의한 Mn(II)의 제거는 2차 반응속도식 및 Langmuir 식으로 잘 표현되었다.

주제어 : 망간, NaOCl, $KMnO_4$, 흡착, 산화, 철 및 망간 산화물

1. 서 론

망간은 인간, 동물의 필수원소이며 신진대사 과정에 중요한 역할을 하는 물질로서 퇴적층의 변성암, 퇴적암, 흑운모, 각섬석 등의 성분이며 지표수에는 용해 또는 부유 상태로 존재하고 산소가 없는 지하수에는 용존 상태로 존재한다. 망간은 +1, +2, +3, +4, +6, +7의 산화 상태를 가지고 있지만 일반적인 자연환경에서는 +2와 +4로 존재하며, 담수에서는 지표수보다는 지하수에 많이 포함되어있다.[1] 지하수에서 존재하는 용존 망간은 일반적인 pH 조건에서 산화환경이 우세한

† Corresponding author : E-mail : jkyang@kw.ac.kr Tel : 02-940-5769 Fax : 02-917-5769

대수층보다는 환원 환경이 우세한 하상 충적층내에서 2가 망간 이온 형태로 용해되어 1 mg/L 이상으로 농도로 존재할 수 있다.[2] 또한 산성 조건이나 용존 산소가 부족한 경우에는 미생물 작용에 의해 용존 상태로 환원되어 2가 망간 이온 상태로 존재할 수 있으며, 음용수에 좋지 못한 침전물을 생성하고 불쾌한 냄새를 유발하기도 한다.[3~5] 또한 토양에 존재하고 있는 망간은 대체 수자원으로 각광 받고 있는 강변여과수에 녹아들어 문제가 되기도 한다.[6]

용존 2가 망간 이온을 제거하는 대표적인 방법은 산화제를 이용하여 불용성 망간 산화물의 형태로 전환시킨 후, 이를 침전 또는 여과하여 수체로부터 제거하는 산화법과 산화제를 이용하여 산화 시킨 망간 용액을 일반 모래층이나 이산화망간을 피복시킨 모래층에 통과시켜 제거하는 접촉 산화법이 있다.[7~9] 산화법에는 공기 폭기에 의한 산화와 오존,[3] 염소,[10] 과망간산칼륨[10] 등의 산화제를 이용하여 용존 망간을 수화이산화망간($MnO_2 \cdot H_2O$)의 콜로이드 상태로 응집, 침전시켜 제거하는 방법이 있다.[11] 식 (1)과 (2)는 산화제로 차아염소산나트륨(NaOCl)과 과망간산칼륨($KMnO_4$)을 이용한 반응식이다.

$$Mn^{2+} + NaOCl + H_2O \rightarrow MnO_2(s) + Na^+ + Cl^- + 2H^+ \quad (1)$$

$$3Mn^{2+} + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2(s) + 2K^+ + 4H^+ \quad (2)$$

접촉산화법은 Mn(II)을 함유한 물에 염소 등의 산화제를 첨가한 후 일반 모래를 이용한 여과방법으로 제거하는 방법과 산화망간이 코팅된 모래를 이용하여 추가적인 산화제의 주입 없이 용존 망간을 망간코팅사에 흡착 및 부가적인 코팅에 의해 제거하는 방법이다. 산화망간이 코팅된 모래를 이용한 용존 망간의 제거는 식 (3)의 반응을 따른다.[12]

$$Mn^{2+} + MnO_2 \cdot H_2O + H_2O \rightarrow MnO_2 \cdot MnO \cdot H_2O + 2H^+$$
$$(Mn^{2+} + MnO_2(s) \rightarrow Mn^{2+} \cdot MnO_2(s)) \quad (3)$$

이러한 화학적인 처리방법 이외에도 Leptothrix, Crenothrix, Hyphomicrobium, Siderocapsa, Metallogeniun 등의 미생물을 이용하여 Mn(II)을 산화시켜 제거하는 생물학적 방법 등이 있다.[8]

철 및 망간 코팅사는 중금속 처리를 위한 흡착제로서 많은 연구가 진행되어졌다. 망간산화물과 망간산화물이 코팅 및 첨착된 매질을 이용하여 As(III)를 처리하는 연구와 용존 Mn(II)를 제거 시키는 연구가 활발하게 진행되었고,[13~17] 철 산화물이 코팅된 모래와 철 산화물을 이용하여 As(V), Cu(II), Pb(II) 등의 중금속을 제거하기 위한 연구도 활발하게 진행되고 있다.[18~21] 이러한 연구를 바탕으로 최근에는 제조공정의 효율성과 복합적인 오염물질 처리를 위해 철과 망간산화물이 동시에 코팅된 모래와 철과 망간이 동시에 존재하는 산화물을 이용하여 오염물질을 처리하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

본 연구는 복합 오염물질 처리를 위해 제조한 철과 망간 산화물이 동시에 코팅된 모래(Iron and Manganese Coated Sand, IMCS)를 이용하여 용존 망간 제거에 대한 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

IMCS의 제조는 시약급 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Kanto chemicals Co., INC.)와 $Mn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Junsei chemical Co.)를 사용하여 Fe:Mn 비율(mole ratio)을 5:5로 하여 총합을 0.1 M로 조절하여 초순수 (Milli-Q)를 사용하여 제조한 Mn-Fe 혼합용액을 6 N NaOH용액으로 pH 7로 조절한 후 주문진사에 코팅시켜 준비하였다. 산화제로는 NaOCl (Junsei chemical Co.)와 $KMnO_4$ (Kanto chemicals Co., INC.)를 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 물성분석

IMCS의 특성을 파악하기 위해 먼저 XRD(X-ray Diffractometer, XRD, D/MAX Uitima III, Rigaku) 분석을 통해 광물 형태(mineral type)를 조사하였다. IMCS의 X-ray 회절분광 분석은 60 kV 와 80 mA에서 CuKα radiation(λ=1.5406 Å)를 이용하여 수행하였다. IMCS 표면의 물리 · 화학적 특성을 조사하기 위해 산 · 염기 적정 실험을 통해 pH 영전하점(pH of point of zero charge, pH_{pzc}) 값을 구하였고, 비표면적분석기(Surface Area & Porosimetry Analysis, ASAP 2010, Micromeritics(U. S. A.))를 이용하여 비표면적 분석을 수행하였다. 총 금속 분석을 위한 토양의 산 분해법(EPA Method 3050B)을 이용하여 IMCS에 코팅된 Fe과 Mn의 함량을 조사하였다.

2.2.2. Mn 제거 실험

IMCS를 이용하여 Mn(II) 제거 특성을 알아보기 위해 회분식 실험으로 pH 변화 및 시간, Mn(II) 주입 농도변화에

따른 제거실험을 수행하였다. pH 변화에 따른 제거실험을 위해 polypropylene conical tube(Falcon Co.)에 5 mg/L의 Mn(II)용액에 이온세기를 0.01 M $NaNO_3$로 하여, pH를 3~11사이로 조정하고 IMCS를 5 g/L로 주입하여 제거 경향을 알아보았다. 회전 교반기에서 흡착평형이 이루어지는 약 24시간동안 반응시키고 여과막(membrane filter, (Advantec, Cellulose Acetate(0.45 ㎛)))를 이용하여 여과한 후 용액 중 잔류 농도를 유도결합플라즈마-광학분광분석기(ICP-OES, Perkin-Elmer, Optima 2000 DV)를 사용하여 측정하였다. 반응속도 실험에서는 Mn(II) 농도를 5 mg/L로 하고 이온세기 0.01 M $NaNO_3$, pH 7로 고정하고 0~24시간 사이의 제거 경향을 조사하였다. Mn(II) 주입 농도변화에 따른 흡착실험은 Mn(II) 농도를 1~300 mg/L 까지 변화를 주고 이온세기 농도를 이온세기 0.01 M $NaNO_3$, pH 7로 고정하고 약 24시간 반응시켰다. IMCS 주입량에 따른 Mn(II)의 제거량을 알아보기 위해 Mn(II) 농도를 5 mg/L로 하고 이온세기 0.01 M $NaNO_3$, pH 7로 고정하고 IMCS의 주입량을 1~20 g/L로 변화시켜 제거 경향을 조사하였다.

산화제로서 NaOCl와 $KMnO_4$를 각각 주입한 후 IMCS와 반응시켜 Mn(II)의 제거 경향을 조사하였다. pH 변화에 따른 실험에서 NaOCl과 $KMnO_4$를 이론적 소비량의 1/2, 1, 2배씩 각각 주입하여 산화제의 최적 주입량(NaOCl-이론적 소비량의 2배, 13.6 mg/L, $KMnO_4$-이론적 소비량의 1/2배, 4.8 mg/L)을 산정하여 시간 변화, 농도 변화, IMCS의 주입량을 변화시켜 NaOCl과 $KMnO_4$에 의한 Mn(II)의 산화와 IMCS와의 제거 반응을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 물리 · 화학적 특성

IMCS의 중금속 함량을 알아보기 위해 EPA Method 3050B를 수행한 결과, Mn과 Fe의 함유량이 각각 826, 1676 mg/kg으로 나타났다.

X선 회절장치를 이용하여 $Cu_{k\alpha}$ radiation(λ = 1.5406 Å), 40 kV, 40 mA, Scan Range = 20~80 θ의 분석조건에서 IMCS의 결정 구조를 분석한 결과 **Fig. 1**과 같이 얻어졌다. XRD 분석 결과 IMCS에는 망간산화물인 γ-MnO_2, 철산화물인 Fe_3O_4(magnetite), 석영 성분인 SiO_2(quartz)가 혼재되어 있는 것으로 나타났다.

BET를 이용하여 IMCS의 표면적을 분석한 결과, 코팅하지

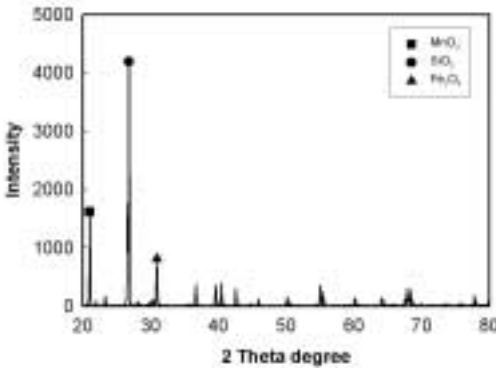

Fig. 1. XRD pattern of IMCS.

않은 주문진사와 IMCS의 비표면적은 각각 0.3604 m^2/g과 0.869 m^2/g으로 나타났고, Mn과 Fe의 코팅에 의해 비표면적이 약 2.4배 정도 커진 것으로 나타났다. 이는 IMCS 표면에 Mn과 Fe 산화물이 코팅되어 담체 표면의 거칠기가 증가하고 이로 인한 외부 표면적이 늘어난 것에 의한 것으로 판단된다.

산-염기 적정실험을 통해 도출된 IMCS의 표면이온화 상수 pK_{a1}와 pK_{a2}를 이용하여 pH_{pzc} 값을 구하였다. pH_{pzc}는 입자표면의 순전하가 0인 지점의 pH로서 식(4)과 같이 계산되어지는데, pH_{pzc} 값이 증가하게 되면 양성자의 해리(protonation)반응이 우세하여 동일 pH에서 금속산화물의 표면은 양전하를 띠게 된다.

$$pH_{pzc} = 0.5\,[pK_{a1} + pK_{a2}] \quad (4)$$

여기서, pK_{a1}, pK_{a2} 각각 표면이온화상수(surface acidity equilibrium constant)를 나타낸다. pK_{a1}과 pK_{a2}의 값은 각각 3.51, 9.30으로 나타났고, 식(4)를 통해 pH_{pzc}는 6.40로 나타났다. 이는 pH가 6.4 이상인 조건에서는 IMCS의 표면이 음전하를 띄게 되어 정전기적 인력이 발생할 수 있다는 것을 제시한다. Lee *et al.* 과 Hui *et al.*은 망간 코팅사와 kaolinite 표면이 음전하를 나타내어 정전기적인 인력이 발생할 수 있다고 보고하였다.[16,22] 이러한 정전기적 인력에 의해 pH가 pH_{pzc} 이상일 경우 망간산화물 표면에서의 Mn(II)의 흡착이 증가할 것이라고 판단된다. IMCS의 물리화학적 특성은 **Table 1**에 요약하여 나타내었다.

Table 1. Physicochemical characteristics of IMCS

Mn content (mg/kg)	826
Fe content (mg/kg)	1676
Specific surface area (m^2/g)	0.869
pH_{pzc}	6.40

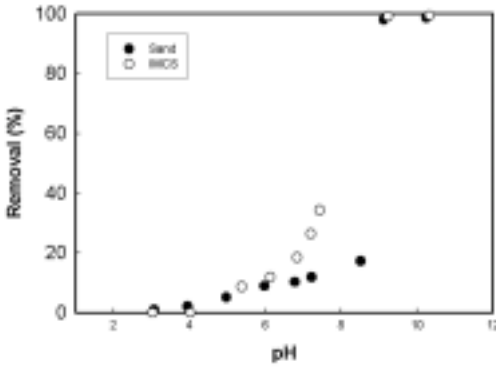

Fig. 2. Adsorption of Mn(II) onto IMCS and sand as a function of pH.

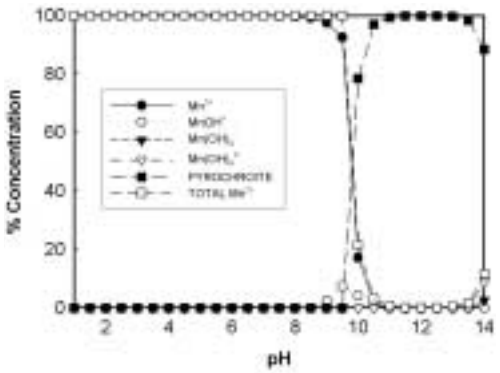

Fig. 3. Speciation of 5 mg/L Mn(II) obtained by MINEQL+ software as a function of solution pH.

3.2. pH 변화에 따른 제거율

담체로 사용된 모래와 IMCS을 이용하여 5 mg/L Mn(II)의 제거율을 Fig. 2에 나타내었다. 담체로 사용된 모래에도 Fe 성분이 존재하여 pH 8.5에서 약 17%의 제거율을 나타내었다. pH가 9보다 큰 조건에서는 담체로 사용된 모래에 의한 제거가 아닌 Mn(II)의 침전에 의한 제거라고 판단되는데 이는 MINEQL+을 이용하여 pH에 따라 존재하는 Mn(II)의 화학종 분포도를 모사한 Fig. 3으로 설명할 수 있다. Fig. 3은 용존 Mn(II) 5 mg/L가 pH 변화에 의해 어떠한 이온 형태로 존재하는지를 모사한 결과인데, pH 9.5까지는 대부분 용존 상태의 Mn^{2+} 이온 형태로 존재하며 미량의 $MnOH^{+}$ 이온 형태가 pH 8.5에서 약 13% 정도 존재하는 것으로 나타났다. 이 결과는 용존 상태로 존재하는 Mn(II)은 pH 9.5까지 양이온 형태로 존재한다는 것을 보여주고, pH가 9.5 이상이 되면 파이로크로아이트(pyrochroite, $Mn(OH)_2$) 형태의 침전물로 존재하여 용존 상태의 Mn(II) 이온이 제거되는 것으로 나타났으며, 이것은 Mn(II)이 강한 알칼리조건에서는 침전에 의해 제거될 수 있다는 것을 제시해준다.

IMCS는 pH가 낮은 조건에서는 일반 모래에 비해 Mn(II)에 대한 제거율이 다소 낮았는데 이는 IMCS에 의한 Mn(II)의 접촉 산화 작용에 의한 제거와 함께 IMCS에 코팅된 망간산화물이 강한 산성조건에서 용출되기 때문에 전체 Mn의 제거율이 다소 낮은 것으로 판단된다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 IMCS에 의한 용존 망간 제거실험결과 pH 7.8에서는 약 35%의 제거율을 나타내었는데, 이는 일반 모래에 비해 약 2배 정도 제거량이 증가된 것이다. 이는 식 (3)의 반응에 따라 IMCS에 코팅된 망간산화물(MnO_2)이 용존 상태의 Mn(II) 제거의 촉매 역할을 하기 때문이라 판단된다. 망간산화물 표면에 Mn(II) 이온이 닿으면 접촉 산화작용에 의해 망간산화물 표면에 Mn(II) 이온이 산화물이 되어 고정되므로 수중에서 빠르게 제거되고, 망간산화물은 접촉 산화력을 상실하게 된다. 또한 IMCS의 pH_{pzc}가 6.40이므로 pH가 7.0 이상인 지점에서는 IMCS의 표면은 음전하를 띄게 되어 표면에 코팅된 MnO_2에 의해 양이온인 Mn(II) 이온이 정전기적 인력에 의해 제거 반응이 촉진된 것으로 판단된다. 이는 2가지 다른 종류의 망간 코팅사를 이용하여 용존 망간을 제거한 Lee *et al.*에 의해 보고되었던 Mn(II) 제거 반응과 유사한 결과를 보여준다.[16] pH에 변화에 따른 모래와 IMCS의 Mn(II) 제거율은 pH가 증가함에 따라 제거율이 증가하는 양이온 형태(Cationic-type)의 제거 경향을 따르는 것으로 나타났다.

식 (3)을 반응식을 살펴보면 양이온 형태의 Mn(II) 이온이 망간산화물에 결합하면 H^{+}이온이 발생하는 것을 볼 수 있다. 망간산화물에 의해 양이온형태의 이온이 흡착에 의해 제거되면 식 (5)~(10)의 반응에 따라 용액의 pH가 낮아지게 된다.[22]

$$\equiv MnOH + X^{2+} \Leftrightarrow \equiv MnO^{-}X^{2+} + H^{+} \quad (5)$$

$$\equiv MnO^{-} + X^{2+} \Leftrightarrow \equiv MnO^{-}X^{2+} \quad (6)$$

$$\equiv 2(MnOH) + X^{2+} \Leftrightarrow \equiv (MnO^{-})_2X^{2+} + 2H^{+} \quad (7)$$

$$\equiv 2(MnO^{-}) + X^{2+} \Leftrightarrow \equiv (MnO^{-})_2X^{2+} \quad (8)$$

$$\equiv MnOH + X^{2+} + H_2O \Leftrightarrow \equiv MnOXOH + 2H^{+} \quad (9)$$

$$\equiv MnOH + 2Y^{2+} + H_2O \Leftrightarrow \equiv MnOY_2OH^{2+} + 2H^{+} \quad (10)$$

Fig. 4는 Mn(II) 이온을 사전에 산화시키기 위한 산화제로서 NaOCl을 이용하여 IMCS와 반응시킨 후 Mn(II)의 제거율을 나타내었다. 5 mg/L의 Mn(II)을 산화시키는데 필요한 NaOCl의 이론적 소비량은 6.8 mg/L이며, 이론적 소비량의 1/2, 1, 2배의 NaOCl을 주입하여 산화제와 IMCS가 Mn(II)을 제거하는 특성을 조사하였다. NaOCl을 이론적 소비량의 1/2배인 3.4 mg/L를 주입했을 경우 pH 약 7에서 40%로 제거량을 나타냈고, 이론적 소비량만큼 주입했을 경우 동일 pH

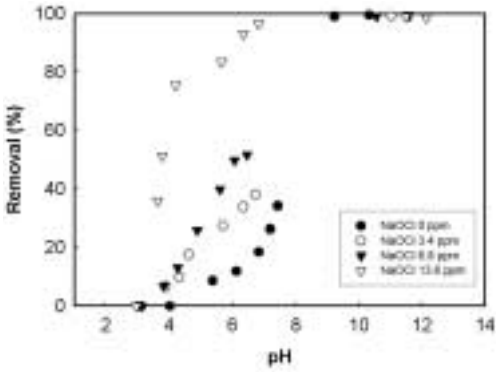

Fig. 4. Removal of Mn(II) onto IMCS obtained at four different NaOCl concentration as a function of pH.

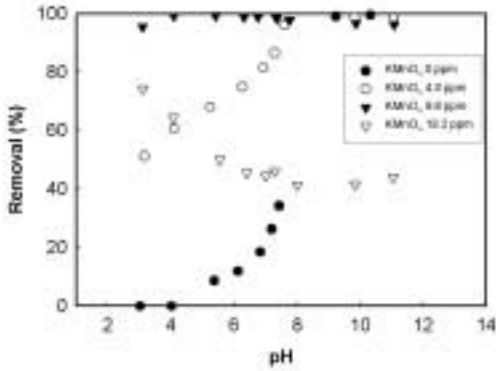

Fig. 5. Removal of Mn onto IMCS obtained at four different $KMnO_4$ concentration as a function of pH.

에서 52%로 증가된 제거량을 나타내었으며, 이론적 소비량의 2배인 13.6 mg/L를 주입한 경우에는 약 96%의 제거량을 보였다. NaOCl의 주입량이 증가함에 따라 용존 Mn(II)의 제거율이 증가하는 것으로 나타났으며, NaOCl을 주입했을 경우도 양이온 형태의 제거 경향을 따르는 것으로 나타났다. NaOCl을 주입함으로서 hypochlorite acid(HOCl)가 Mn(II) 이온의 산화를 촉진시키므로, Mn(II)의 산화로 생성된 MnO_2이 IMCS 표면에 부가적으로 코팅되어 Mn(II) 이온의 제거가 되는 것으로 판단된다.

산화제로 $KMnO_4$을 이용하여 나타낸 Mn(II) 제거율은 **Fig. 5**와 같다. 5 mg/L의 Mn(II)을 산화시키는데 필요한 $KMnO_4$의 이론적 소비량은 9.6 mg/L이며, 이론적 소비량의 1/2, 1, 2배의 $KMnO_4$을 주입하여 산화제와 IMCS가 Mn(II)을 제거하는 특성을 조사하였다. $KMnO_4$의 경우 넓은 pH 범위에서 Mn(II)을 MnO_2로 5분 이내 산화시키는데, Van Benschoten *et al.*이 보고한 내용에 보면 약 알칼리성인 pH 7.5~8.0 영역에서 망간 산화에 최적이라고 알려져 있다.[10] 또한 강한 산화력에 의해 이론적으로 소비량 보다 적은 양으로도 효과적으로 Mn(II)을 산화시킬 수 있고, 과량 주입 시 과망간산이온(MnO_4^-)이 누출되어 여과수가 핑크색으로 착색될 우려가 있다고 보고되었다. 이론적 소비량의 1/2인 4.8 mg/L의 $KMnO_4$을 산화제로 주입한 경우 pH 7.8에서 약 89%의 Mn(II) 제거가 이루어졌고, 이는 NaOCl과 같이 pH가 증가함에 따라 제거율이 증가하는 양이온형 제거경향을 따르고 있다. $KMnO_4$ 9.6 mg/L를 주입한 경우 pH 3~11의 범위에서 96% 이상의 제거율을 나타내었다. $KMnO_4$ 19.2 mg/L를 주입한 경우 전체 망간 제거율은 pH 3에서 약 77%의 제거율을 보이며, pH가 증가함에 따라 전체 망간 제거율이 감소하였다. 이는 과량의 $KMnO_4$ 주입에 따른 음이온형의 잔류 과망간산이온이 여과수에 남아 있어 이러한 결과를 나타낸 것으로 판단된다. 산화제로서 $KMnO_4$을 이용하여 용존 Mn(II) 처리 시 $KMnO_4$ 주입량에 따라 용존 Mn(II)의 잔류 농도가 변할 수 있다. 이론적 주입량 이하로 주입하거나 이론적 주입량 보다 조금 넘게 주입하였을 경우는 Mn(II) 제거에 적합하였지만, 과량의 $KMnO_4$ 주입 시 잔류 망간의 농도가 증가하였다고 Raveendran et al.도 보고하였다.[23] 용존 망간이 산화에 의해서 제거되는데 있어서 $KMnO_4$가 NaOCl 보다 효과적인 것은 산성영역에서 $KMnO_4$의 산화환원전위(1.68 V)가 NaOCl의 산화환원전위(1.48 V)보다 큰 것에 기인한 것으로 판단된다.

3.3. 반응 시간에 따른 제거율

Fig. 6은 초기 pH 7조건에서 시간 변화에 따른 5 mg/L Mn(II)의 제거 특성을 나타냈다. 산화제를 주입하지 않은 IMCS와 산화제로서 NaOCl와 $KMnO_4$을 이용하여 산화시킨 후 IMCS에 의한 제거 반응을 진행하였다. 산화제를 주입하지 않고 IMCS만을 이용한 흡착 반응에서는 반응 6시간 이후에 약 33%의 제거율을 보이며 흡착 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 산화제로서 NaOCl을 이용하였을 때, HOCl에 의

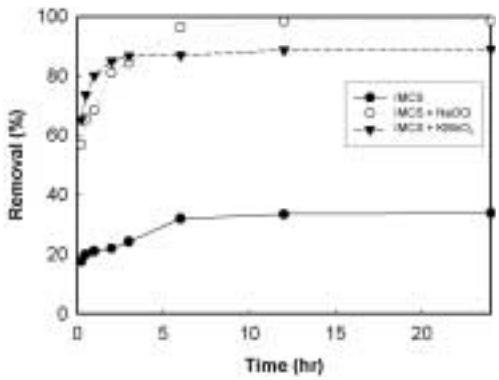

Fig. 6. Removal of 5 mg/L Mn(II) onto IMCS at pH 7 as a function of time.

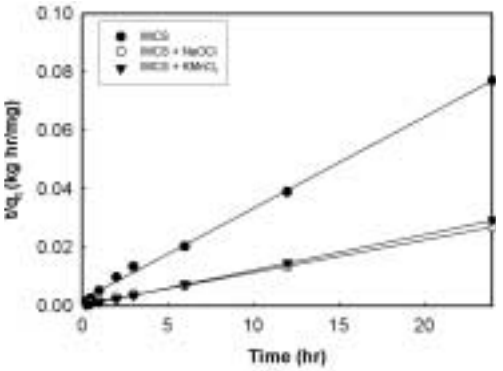

Fig. 7. The pseudo-second order plots for the removal of Mn(II) by IMCS.

한 Mn(II)의 빠른 산화 반응에 의해 초기 반응 시간에 급격한 Mn(II)의 제거가 일어났다. 반응 초기 1시간에 약 80%의 Mn(II)이 제거되었으며, 6시간이 경과한 후에는 약 96%의 Mn(II)이 제거되었고, 6시간 이후 평형에 도달하였다. $KMnO_4$을 산화제로 이용한 경우 초기 반응 시간에는 NaOCl보다 더 많은 양의 Mn(II)을 제거하였지만, 반응이 평형에 도달하는 3시간이 경과한 후에는 NaOCl보다 제거율이 다소 감소하여 89%의 제거율을 나타냈다.

반응 시간에 따른 결과를 통해 산화제를 이용하지 않은 경우 Mn(II) 제거가 평형에 도달하는 시간이 약 6시간이라는 것을 알 수 있었고, NaOCl을 산화제로 이용한 경우도 산화제를 이용하지 않았을 때와 같이 6시간이 경과한 후 제거량이 일정한 상태에 도달하였다. $KMnO_4$을 산화제로 이용한 경우는 3시간이 경과한 후에 제거량이 일정한 상태에 도달하였다.

시간 변화에 따른 IMCS에 대한 Mn(II)의 제거를 식 (11)의 2차 반응 속도식에 적용하여 **Fig. 7**에 각각 도시하였다.

$$\frac{dq_t}{dt} = R(q_e - q_t)^2 \tag{11}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{R\,q^2_e} + \frac{t}{q_e} \rightarrow \frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} \tag{12}$$

q_e, q_t는 각각 흡착평형일 때 흡착제의 단위질량당 흡착된 양(mg/kg)과 시간별 흡착제의 단위질량당 흡착된 양(mg/kg)을 나타내며, k는 2차 반응 속도 상수를 나타낸다. 식 (11)의 2차 반응 속도식을 t/q_t와 t에 관한 직선의 식으로 표현하면 식 (12)와 같다. 2차 반응 속도식의 $k \cdot q_e^2$는 초기 제거율 h로 나타낼 수 있다. t/q_t와 t에 대한 직선식을 이용하여 초기 제거율 h와 2차 반응 속도 상수 k를 구하였다. 2차 반응 속도 상수는 산화제를 이용하지 않은 경우 4.92×10^{-3} kg/mg · hr, NaOCl을 산화제로 주입한 경우 3.18×10^{-3} kg/mg · hr, $KMnO_4$을 주입한 경우 7.46×10^{-3} kg/mg · hr로 나타났다. 그리고 초기 제거율 h값은 $KMnO_4$을 산화제로 주입한 경우 가장 높은 값인 5000 mg/kg · hr으로 나타났고, IMCS만을 이용한 경우 가장 낮은 476 mg/kg · hr으로 나타났다. 이는 반응 시간에 따른 제거율을 도시한 결과에서 $KMnO_4$을 주입한 경우 가장 빠른 시간에 평형에 도달했던 결과와 일치하므로 산화제로서 $KMnO_4$을 이용할 때 반응 시간이 가장 빠르다는 것을 알 수 있었다.

3.4. 주입 농도변화에 따른 제거율

Mn(II)의 주입 농도를 1~200 mg/L로 변화를 주고 흡착제의 투여량 5 g/L, pH 7, 이온세기를 0.01 M $NaNO_3$로 고정하여 등온흡착 실험을 실시하였다. 등온흡착 실험결과를 평가하기 위해 Langmuir 등온흡착식을 이용하였다. Langmuir 등온흡착식은 식 (13)과 같이 표현된다.

$$q = \frac{abC_e}{1 + aC_e} \tag{13}$$

q는 흡착제 단위 질량당 흡착된 양(mg/kg), C_e는 흡착 평형 후의 농도(mg/L), a는 흡착 강도와 관련된 상수이고, b는 최대흡착량(mg/kg)을 나타낸다. 식 (13)을 C_e/q와 C_e에 대한 직선식으로 표현하면 식(14)와 같다.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{b}\,C_e \tag{14}$$

Fig. 8에 C_e/q와 C_e에 대한 직선 관계를 도시하여 나타내었다. 각 직선의 기울기와 절편으로부터 상수 b와 a값을 각각 구하였다. IMCS의 이용하여 Mn(II)에 대한 최대흡착량을 구한 결과 833.3 mg/kg의 값을 나타냈고, NaOCl을 산화제로

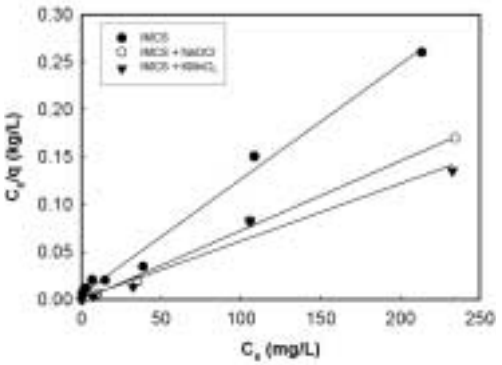

Fig. 8. Plot of Ce/q vs. Ce for the removal of Mn(II) by IMCS.

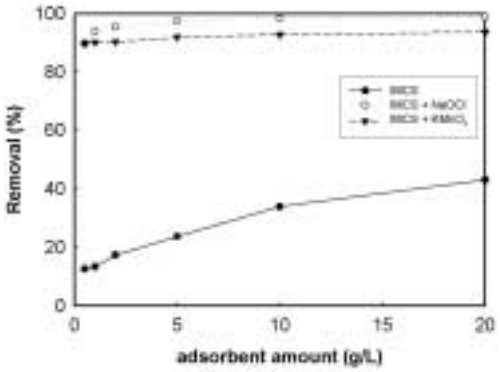

Fig. 9. Removal of 5 mg/L Mn(II) onto IMCS at various adsorbent amounts.

사용한 경우 1428.6 mg/kg으로 나타났으며, $KMnO_4$을 이용한 경우 가장 높은 값인 1666.7 mg/kg의 최대제거량을 나타냈다. $KMnO_4$이 NaOCl이나 염소보다 Mn(II)에 대한 산화력이 높다고 Raveendram et al.이 이미 보고한 바 있다.[23] 이 결과를 통해 최대 제거량과 흡착제 투입량을 비교해 보았을 때 $KMnO_4$이 NaOCl 보다 Mn(II)에 대해 더 강한 산화력을 가지고 있는 것으로 판단된다.

3.5. 주입량에 따른 제거율

IMCS 주입량변화에 따른 Mn(II)의 제거율을 Fig. 9에 나타내었다. 산화제를 주입하지 않고, IMCS를 이용하여 제거반응을 진행하였을 때 IMCS의 주입량이 증가함에 따라 Mn(II)의 제거량이 증가하는 것으로 나타났으며, 20 g/L의 IMCS의 넣었을 때 약 43% 정도의 제거율을 보여주었다. 반면에 산화제인 NaOCl과 $KMnO_4$을 주입하여 반응을 진행하였을 때 Mn(II)의 제거율이 IMCS 투입량에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. IMCS의 양을 증가시킴에 따라 Mn(II) 제거를 위한 반응점이 증가하기 때문에 더 많은 양의 Mn(II) 이온이 IMCS 표면에 의해 제거되는 것으로 판단되며, NaOCl과 $KMnO_4$의 경우 Mn^{2+}을 MnO_2으로 산화시키는 강한 산화력으로 인해 산화된 MnO_2이 IMCS 표면에 부가적으로 코팅되므로 IMCS의 주입량에 큰 영향을 받지 않은 것으로 판단된다.

4. 결 론

다기능성 모래 매질인 IMCS를 이용하여 용존 Mn(II) 처리한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) IMCS만을 이용하여 Mn(II)을 처리한 경우 약 34%의 제거율을 나타내었지만, 산화제로인 NaOCl(13.6 mg/L)과 $KMnO_4$(4.8 mg/L)을 주입하였을 때에는 각각 96% 및 89%의 높은 제거율을 나타내었다.
2) IMCS와 산화제를 이용하여 Mn(II)을 제거할 경우, 용액의 pH가 증가함에 따라 과량의 $KMnO_4$ 주입한 경우를 제외하고는 산화반응 및 침전반응이 복합적으로 작용하여 제거율이 증가하였으며, 반응 시간이 6시간 경과 후 거의 일정한 제거능을 보였다. 산화제로 NaOCl과 $KMnO_4$을 이용한 경우 최대 제거량이 각각 1428.6 및 1666.7 mg/kg으로 나타났으며, Mn(II)에 대한 산화제의 산화력은 $KMnO_4$이 더 큰 것으로 나타났다.
3) 5 mg/L의 Mn(II)을 처리할 경우 pH 7 이상에서 산화제를 이용하여 사전 산화 단계를 거치는 것이 효율적이라 판단되며, 산화제인 NaOCl의 주입량은 이론적인 소비량(1.36) 이상을 주입하고, $KMnO_4$은 이론적인 소비량(1.92) 이하로 주입하였을 경우 더 효과적인 것으로 나타났으며, 산화제와 IMCS를 함께 이용한 경우는 IMCS의 투입량에 큰 영향을 받지 않았지만, IMCS만을 이용한 경우는 IMCS의 투입량이 증가함에 따라 제거율도 증가하는 것으로 나타났다.

KSEE

사 사

이 논문은 서울시 R&BD 연구(NT 080607) 과제와 2009년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원사업에 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Sommerfeld, E. O., "Iron and manganese removal Handbook", *J. AWWA*, 3~5(1999).
2. Hem, J. D., "Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water", USGS Water-Supply Paper, 2254(1985).
3. 오정진, 이송희, Fe, "Mn 제거를 위한 정수처리기법", 수도, **24**(2), 68~76(1997).
4. Edward J. B. and Patricia B. C., "Biological processes in drinking water treatment", *J. AWWA*, **80**(9), 82~93(1988).
5. Robinson, R. B., Dart, F. J., Pisarczyk, K., Singer, P. C. and Sung, W., "Committee report : Research needs for the treatment

of iron and manganese", *J. AWWA*, **89**(9), 119~122(1987).

6. Williams, R. B. and Culp, G. L., "Handbook of public water systems", Culp/Wesner, 633~644(1986).
7. Mouchet, P., "From Conventional to Biological Removal of Iron and Manganese in France", *J. AWWA*, **84**(4), 158~167(1992).
8. Ioannis A. K. and Anastasios I. Z., "Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization", *Water Res.*, **38**, 1922~1932 (2004).
9. Knocke, W. R., Van Benschoten, J. E., Keanny, M. J., Soborski, A. W. and Reckhow, D. A., "Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide", *J. AWWA*, **83**(7), 80~87(1991).
10. Van Benschoten, J. E. and Lin, W., "Kinetic Modeling of Manganese(II) Oxidation by Chlorine Dioxide and Potassium Permanganate", *Environ. Sci. Technol.*, **26**(7), 1327~1333 (1992).
11. 김충환, 김학철, 김한승, 김범수, 안효원, "망간모래여과를 이용한 강변여과수의 망간제거", 한국물환경학회지, **20**(5), 409~414(2004).
12. Knocke, W. R., Occiano, S. C. and Hungate, R., "Removal of soluble manganese by oxide-coated filter media: sorption rate and removal mechanism issues", *J. AWWA*, **83**(6), 64~69 (1991).
13. Driehaus, W. and Seith, R., Jekel M., "Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment", *Water Res.*, **29**(1), 297~305(1995).
14. Chang, Y. Y., Song, K. H. and Yang, J. K., "Removal of As(III) in a column reactor packed with iron-coated sand and manganese-coated sand", *J. Hazard Mater.*, **150**(3), 565~572 (2008).
15. 유목련, 홍순철, 양재규, 장윤영, "망간첨착 활성탄의 다기능성을 이용한 3가 비소 및 페놀 제거", 한국지하수토양환경학회지, **13**(3), 52~58(2008).
16. Lee, S. M., Tiwari, D., Choi, K. M., Yang, J. K., Chang, Y. Y. and Lee, H. D., "Removal of Mn(II) from Aqueous Solutions Using Manganese-Coated Sand Samples", *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 1823~1828(2009).
17. 유목련, 양재규, 김무늬, 이승목, 이남희, "망간사에 의한 망간제거 특성 평가," 대한환경공학회지, **29**(5), 571~576(2007).
18. Zhang, W., Singh, P., Paling, E. and Delides, S., "Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores, Minerals Engineering", **17**, 517~524(2004).
19. 양재규, 유목련, 이승목, "중금속 제거용 흡착제로서의 철광사의 적용," 대한환경공학회지, **27**(11), 1180~1185(2005).
20. Boujelben, N., Bouzid, J. and Elouear, Z., "Adsorption of nickel and copper ontonatural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems", *J. Hazard Mater.*, **163**(1), 376~382(2009).
21. Mohapatra, M., Rout, K., Mohapatra, B. K. and Anand, S., "Sorption behavior of Pb(II) and Cd(II) on iron ore slime and characterization of metal ion loaded sorbent", *J. Hazard Mater.*, **166**(2/3), 1506~1513(2009).
22. Hui, K. S., Chao, C. Y. H. and Kot, S. C., "Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal flyash", *J. Hazard Mater.*, **127**, 89~101(2005).
23. Raveendran, R., Ashworth, B. and Chatelier, B., "Manganese removal in drinking water systems" 64th Annual Water Industry Engineers and Operators Conference, 92~100(2001).