

## 固定形 Bed와 컬럼을 이용한 망간 團塊에 의한 廢水 중의 구리이온 除去<sup>†</sup>

†朴庚鎬\* · 南哲祐\* · 姜南姬\*\*\*

\*韓國地質資源研究院 鑛物資源研究本部, \*\*聯合大學院大學校(UST) 資源循環工學專攻

### Removal of copper ion from the waste water by Manganese Nodules using fixed bed and column<sup>†</sup>

†Kyung Ho Park\*, Chul Woo Nam\* and Nam-Hee Kang\*\*\*

\*Mineral Resource Research Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM),  
Daejeon 305-350, Korea

\*\*Resources Recycling, University of Science and Technology (UST), Daejeon 305-350, Korea

#### 요 약

망간단괴는 높은 비표면적과 주 구성성분이  $\delta\text{-MnO}_2$  이기 때문에 폐수 중의 중금속 흡착제로서 적합하다. 본 연구에서는 구리 함유 폐수를 이용하여 고정형 컬럼과 bed형 흡착장치를 사용하여 현장에서 망간단괴의 중금속 흡착제로서 사용 가능성에 대하여 검토하였다. 1kg의 망간단괴(입자크기 1-3cm)를 사용하여 구리이온을 0.97 g/L 함유한 폐수를 3시간 처리한 결과 고정형 컬럼과 고정형 bed에서 각각 4.0 g과 2.3 g의 구리가 흡착, 제거되었다.

**주제어** : 망간단괴, 흡착제, 폐수, 구리제거

#### Abstract

The typical properties of manganese nodules are its high porosity and high specific surface area and manganese in nodules is existed as  $\delta\text{-MnO}_2$ . These properties suggest that manganese nodules can be used as an adsorbent for heavy metal ions. This study investigated the practical applicability for the removal of copper ions in the waste water by manganese nodules as an adsorbent using fixed column and fix bed systems. Manganese nodules of 1kg (size 1-3 cm) can absorb 4.0 g Cu in fixed column system and 2.3 g Cu in fixed bed system from waste water for 3 hours respectively.

**Key words** : manganese nodules, adsorbent, waste water, copper removal

#### 1. 서 론

최근 급속한 산업의 발달로 더불어 산업폐수의 양이 급격히 증가하고 있으며 이들 대부분이 유해한 중금속들을 함유하고 있어 이에 적절한 처리가 요구되고 있다.<sup>1)</sup> 폐수 중의 중금속을 제거하는 방법으로는 수산화물, 황화물 또는 탄산염 등으로 침전시키는 화학침전법<sup>2)</sup>이 주로 이용되어 왔으며 최근에는 흡착법<sup>3)</sup>, 역삼투압법<sup>4)</sup>, 전

기화학법<sup>5-6)</sup> 그리고 생물학적 방법<sup>7)</sup> 등이 활용되고 있다. 그러나 기존의 대부분의 방법들은 공정이 복잡할 뿐만 아니라 처리비가 많이 들며 특히 분리, 회수된 중금속의 처리에 어려움이 많다.

심해져 망간단괴의 물리화학적 특성을 살펴보면, 비중이 2.1-3.5이고 갈색에서 흑색을 띠며 0.5-0.6의 기공율과 100-200 m<sup>2</sup>/g의 높은 비표면적을 갖는다. 망간단괴의 공극의 평균공극 직경은 80-150 Å으로 그 형태는 편원, 햄버거형, 편장, 타원형, 구형 등으로 매우 다양하다. 망간단괴는 중금속 흡착능력이 우수한  $\delta\text{-MnO}_2$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  등이 주성분을 이루고 있으므로<sup>8)</sup> 흡

<sup>†</sup> 2011년 7월 25일 접수, 2011년 9월 5일 1차수정

2011년 9월 23일 수리

\*E-mail: khpark@kigam.re.kr

착제로서의 그 효과가 뛰어난 것으로 알려져 있다. 본 연구실에서는 이미 망간단괴를 이용하여 폐수 중에 함유된중금속 (구리, 니켈 그리고 코발트)의 흡착에 관한 회분식 실험을 수행한 바가 있으며<sup>9-11)</sup> 니켈의 경우는 소규모의 컬럼실험도 수행한 바 있다.<sup>12)</sup> 따라서 망간단괴를 폐수 중의 중금속 흡착제로 사용할 경우 처리경비를 줄일 수 있을 뿐만 아니라 흡착된 중금속들은 망간단괴 제련공정에서 용이하게 회수 할 수 있는 이점이 있다. 이에 본 연구에서는 망간단괴를 이용한 폐수 (구리 함유)처리 가능성을 알아보기 위하여 고정층 컬럼과 고정형 bed를 이용하여 실증화 실험을 수행하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

본 연구에서는 태평양 클라리온-클리퍼톤 지역의 우리나라 광구에서 채취한 망간단괴 시료를 분쇄한 후 직경 10 mm에서 30 mm 사이의 것을 흡착실험에 사용하였다 (Fig. 1). 사용한 폐수는 구리도금공정에서 배출된 폐수로서 원액의 구리농도는 18.4 g/L이고 pH는 0.31이었으며 다른 금속이온은 포함되어 있지 않았다. 본 실험에서는 이 폐수를 0.97 g/L Cu로 희석하여 가성소다를 첨가하여 흡착이 용이한 pH 3.4로 조절한 후 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

흡착실험장치는 고정층 컬럼과 고정형 Bed를 사용하였다. 컬럼은 아크릴 재질로 된 원통형으로 내부직경은 9.7 cm 높이는 95.5 cm 이었다 (Fig. 2). 하단에는



Fig. 1. Sample of manganese nodules used for adsorption tests.

stainless steel 망을 설치하여 망간단괴가 컬럼 아래로 배출되는 것을 방지하였다. 망간단괴 3 kg을 컬럼 내부에 넣었으며 이는 컬럼층의 높이로는 50 cm 이었다. 폐수는 정량펌프를 이용하여 컬럼 하단에서 상부로 주입하였으며 유속은 80 cc/분으로 고정하였다. 한편 컬럼을 통과한 폐수는 일정시간단위로 채취하여 구리의 농도와 pH를 측정하였다. 한편 고정형 Bed는 가로 30 cm, 세로 50 cm 그리고 높이 30cm의 직육면체 아크릴 용기를 사용하였으며 바닥에 망간단괴 3 kg을 덮고 정량펌프를 이용하여 컬럼 하단에서 유속 80 cc/분으로 bed의 한쪽에서 폐수를 흡입하고 반대편에서는 폐수를 주입하여 순환 시켰다 (Fig. 3). 이 때 사용한 폐수의 양은

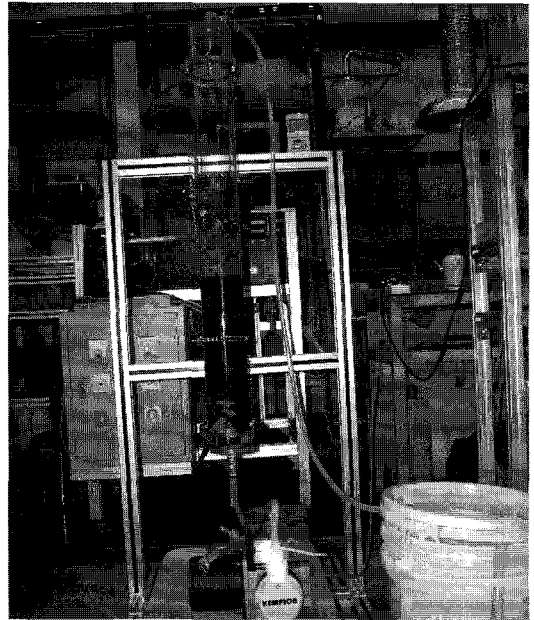


Fig. 2. Adsorption test equipment of waste water with a fixed column.

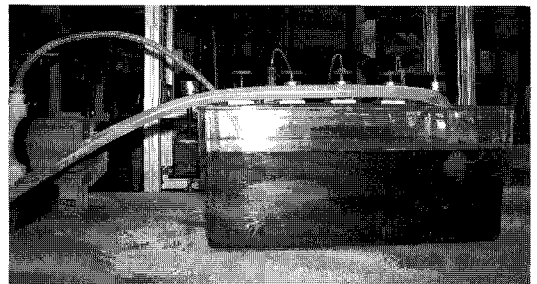


Fig. 3. Adsorption test equipment of waste water with a fixed bed.

10 liter이었으며 폐수의 온도는 15°C이었다.

용액 중의 구리 이온의 농도는 각 실험조건에 따른 흡착 반응 후에 여과한 용액을 AAS(Atomic absorption spectrometer, AAnalyst 400, PerkinElmer Inc.)를 사용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 고정층 컬럼 흡착실험

망간단괴로 충전된 고정층 컬럼을 사용하여 시간변화에 따른 컬럼층을 통과한 용액의 구리농도와 pH를 조사하였다. 폐수의 유속을 80 cc/분으로 망간단괴 컬럼층으로 통과시킬 경우 망간단괴로 채워진 컬럼 (높이 50 cm) 까지 폐수가 도달하는데는 약 20분이 소요되었으며 이 시각을 기준시간 0으로 하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 컬럼층을 통과한 초기 폐수의 농도는 0.61 g/L으로 원래 폐수 (0.97 g/L)에 비하여 0.36 g/L의 구리가 망간단괴에 의하여 흡착되었다. 한편 시간이 경과함에 따라

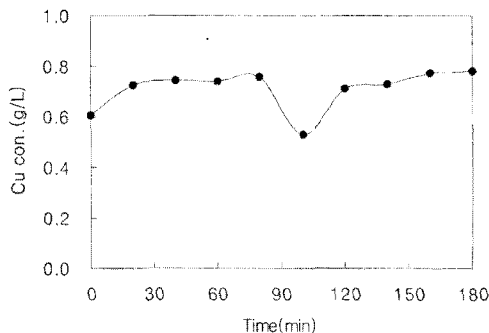


Fig. 4. Effect of adsorption time on pH of waste water, fixed column.

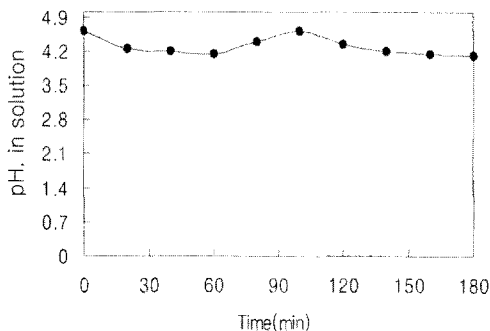


Fig. 5. Effect of adsorption time on Cu concentration in waste water, fixed column.

컬럼층을 통과한 폐수 중의 구리농도가 약간씩 증가하고 있는데 이는 망간단괴 층으로 구리가 흡착됨에 따라 망간단괴의 구리의 흡착능력이 약간씩 감소함을 알 수 있다. 100분 경과 후 여과된 폐수 중의 구리농도가 0.53 g/L로 급격히 낮아졌는데 이는 90분 경과 후 흡착 실험을 중단하고 그 다음날 다시 실험을 행하여 (약 15시간 정치 후) 그동안 구리가 망간단괴에 흡착이 되었기 때문이다. 이러한 현상은 망간단괴 분말을 이용한 교반실험 결과 교반시간이 구리의 흡착율에 큰 영향을 미치는 결과와 동일한 것이다.<sup>10)</sup> 한편 이 이후 다시 용액중의 농도는 계속하여 증가하는 경향을 보이고 있으나 그 증가의 정도가 크지는 않았다. 180분 동안 고정식 컬럼층을 사용하여 구리를 흡착한 경우 여과액 중의 구리농도를 평균 0.73 g/L로 할 경우 약 4.4 g의 구리가 흡착되었음을 알 수 있다. 구리의 흡착율을 높이기 위하여는 흡착 표면적을 증가시켜야 하며 이를 위하여 크기가 작은 망간단괴를 사용하고 또 망간단괴와 폐수 간의 접촉시간을 길게 하기 위하여 유량을 낮추어야 한다. 그러나 크기가 너무 작은 망간단괴를 사용하면 폐수의 원활한 흐름을 방해하기 때문에 적당한 크기를 선정하여야만 한다. 한편 여과된 폐액의 pH는 원래 폐액의 pH인 3.26에 비하여 4.2-4.6정도로 상승하였다 (Fig. 5). 한편 흡착 컬럼을 통과한 폐액은 구리이온의 고유 색깔인 푸른색이 상당히 소실된 것을 확인할 수 있었다.

#### 3.2. 고정층 Bed 흡착실험

망간단괴로 충전된 고정층 bed를 사용하여 시간변화에 따른 bed층을 통과한 용액의 구리농도와 pH를 조사하였다. 본 실험의 경우에는 망간단괴를 폐수 중에 넣은 후 약 1시간동안 정치한 후에 circulation 시켰다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 1시간 동안 정치시킨 후 폐수 중의 구리의 농도는 0.97 g/L에서 0.83 g/L로 감소하였다. 한편 폐수를 순환함에 따라 시간이 경과할수록 폐수 중의 구리농도가 감소함을 알 수 있다. 즉 약 3시간 경과 후에는 폐수 중의 구리농도는 0.74 g/L로 감소하였으며 4시간, 6시간, 11시간 그리고 18시간 후에는 각각 0.69 g/L, 0.63 g/L, 0.41 g/L 그리고 0.28 g/L까지 감소하였으며 이를 망간단괴에 흡착된 구리의 양으로 환산하면 사용한 폐수의 양이 10 L이므로 각각 2.3 g, 2.8 g, 3.4 g, 5.6 g 그리고 6.9 g 해당한다. 흡착시간 3시간을 기준으로 하였을 경우 흡착된 구리의 양은 고정식 bed의 경우가 2.3 g으로 컬럼형의 4.0 g에 비하여 낮으며 이

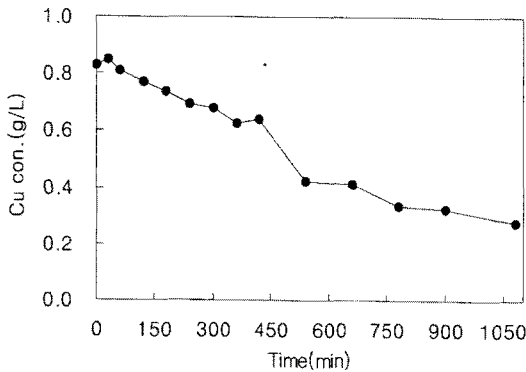


Fig. 6. Effect of adsorption time on Cu concentration in waste water, fixed bed.

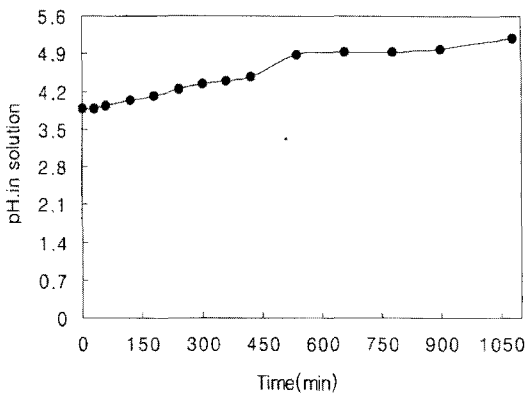


Fig. 7. Effect of adsorption time on pH in waste water, fixed bed.

는 폐수가 망간단괴와 균질하게 접촉할 가능성이 낮기 때문이다. 한편 Fig. 7에서 보는 바와 같이 폐수의 pH는 흡착시간이 증가함에 따라 계속 증가하는 경향을 보이고 있다. 즉 폐수의 pH는 3.4이고 1시간 정치 후 pH는 3.9로 약간 증가하였고 18시간 후에는 5.2까지 증가하였다.

#### 4. 결 론

망간단괴를 중금속흡착제로서 현장에서의 사용 가능성을 구리 폐수를 이용하여 고정형 컬럼형과 bed형 흡착장치를 이용하여 검토하였다. 실험 결과 망간단괴는 폐수 중의 중금속 흡착제로서 충분히 사용할 수 있으며

고정형 컬럼이 고정형 bed형보다 단위시간 당 구리의 흡착능력이 우수하였다. 즉 입자의 크기가 1-3 cm인 망간단괴 1kg을 사용하여 구리함유 (Cu 농도 : 0.97 g/L) 폐수를 3시간 처리 시 고정형 컬럼은 4.0 g 구리를 고정형 bed는 2.3 g의 구리를 흡착하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 국토해양부의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

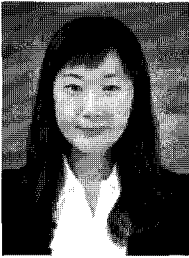
1. 정병길 외, 2006: 폐굴껍질과 천연제올라이트를 이용한 도금폐수처리에 관한 연구, 한국물환경학회, 대한상하수도학회 공동춘계학술발표회 논문집, pp1336-1343, 한국방송통신대학교 인천지역대학, 인천.
2. 이종철, 이영만, 강의중, 2008 : 이연백법 및 공침공정을 이용한 복합 중금속시안화물 폐수의 현장처리, 대한환경공학회지 30(5), pp524-533.
3. 조남영, 김백영, 최태규, 2002: 도금폐수의 섬유활성탄 흡착처리에 관한 연구, 환경관리학회 8(3), pp231-237.
4. 김경수, 김석환, 정일현, 2001: 전기투석장치에 의한 Ni 도금 폐수의 처리특성, 한국환경분석학회 4(4), pp241-249.
5. 김재용, 2002 : 도금폐수의 중금속처리를 위한 전해반응, 충북대학교 산업과학기술연구소 논문집 16(1), pp171-183.
6. 이무강, 김영철, 신현무, 1999: 전해산화공정에 의한 도금-피혁 혼합 폐수의 처리, 대한환경공학회지, 21(11), pp2091-2100.
7. 송영채, 나승진, 백병천, 2000: 황산염환원균을 이용한 도금폐수의 혐기성 처리에 관한 연구, 한국폐기물학회지, 17(6), pp758-765.
8. 노범식, 1998 : 심해저망간단괴에 의한 구리, 니켈, 코발트 이온의 흡착 특성, 공학박사학위논문, 강원대학교, p13.
9. Kyung-Ho Park et.al. ,1997: Study on the Adsorption of Cu(II) Ion on manganese Nodules, 한국자원공학회지, 34(1), pp11-17.
10. 박경호 외, 1998: 망간단괴를 이용한 니켈이온의 흡착거동, 대한금속학회지, 36(2), pp279-293.
11. 백미화 외, 2006: 심해저 망간단괴를 흡착제로 한 니켈 함유 폐수처리에 대한 기초연구, 한국물환경학회지, 22(1), pp116-121.
12. 백미화 외, 2006: 니켈함유 폐수의 망간단괴 고정층 연속 흡착처리, 자원리싸이클링학회지 15(3), pp66-73.

**朴 庚 鎬**

- 현재 한국지질자원연구원 영년직 연구원
- 당 학회 제10권 3호 참조

**南 哲 祐**

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 당 학회 제13권 2호 참조



**姜 南 姬**

- 2008년 한밭대학교 신소재공학부 학사
- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학과 통합과정

**學會誌 投稿 安內**

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解説	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review
技 術 報 告	實際의인 試驗, 調查의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外의 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 階霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.