



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2017年 8月

석사학위 논문

상수 원수에서 전기분해를 이용한
망간 제거에 관한 실험 연구

조선대학교 대학원

토목공학과

송 건

상수 원수에서 전기분해를 이용한
망간 제거에 관한 실험 연구

An experimental study on the removal of manganese
in water using Electrolysis

2017년 8월 25일

조선대학교 대학원

토목공학과

송 건

상수 원수에서 전기분해를 이용한
망간 제거에 관한 실험 연구

지도교수 김 성 홍

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2017년 4월

조선대학교 대학원

토목공학과

송 건

송 건의 공학석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 김 운 중 (인)

위 원 조선대학교 교수 박 정 응 (인)

위 원 조선대학교 교수 김 성 홍 (인)

2017년 5월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT

제 1 장 서 론	1
1.1 연구 목적	1
1.2 연구 동향	3
제 2 장 이론적 고찰	4
2.1 망 간 (Manganese)	4
2.1.1 망간의 특성	4
2.1.2 망간의 순환	7
2.1.3 망간의 용출	9
2.1.4 망간의 수질 기준	10
2.1.5 망간의 제거 공정	12
2.2 망간 제거법의 종류	13
2.2.1 산화법에 의한 망간의 제거	13
2.2.2 접촉법에 의한 망간의 제거	15
2.2.3 생물학적인 방법에 의한 망간 제거	16
2.3 전기분해	18
2.3.1 전기분해의 이론	18
2.3.2 전기분해의 산화와 환원	22

2.3.3 전기분해의 영향 인자	23
2.3.4 전기분해 반응	26
2.3.5 전기분해 전극의 특성	27
제 3 장 실험 재료 및 방법	29
3.1 회분식 망간 전기분해 실험장치 및 방법	32
3.2 연속식 망간 전기분해 실험장치 및 방법	34
제 4 장 결과 및 고찰	36
4.1 회분식 망간 전기분해 효율 분석	36
4.1.1 SUS 전극의 전기분해 효율	36
4.1.2 Ti 전극의 전기분해 효율	40
4.2 연속식 망간 전기분해 효율 분석	46
4.2.1 SUS 전극의 전기분해 효율	46
4.2.2 Ti 전극의 전기분해 효율	47
제 5 장 결 론	50
참 고 문 헌	52
감사의 글	56

표 목 차

표 2.1	Forms of manganese under neutral condition	5
표 2.2	Manganese compounds common valence states (Bailar, 1978)	6
표 2.3	Water limits for manganese	11
표 2.4	Theoretical reaction stoichimetry for manganese 1 (sommerfeld, 1999)	13
표 2.5	Theoretical reaction stoichimetry for manganese 2 (sommerfeld, 1999)	19
표 3.1	망간 전기분해 실험 조건	29
표 3.2	망간 전기분해의 표준용액 희석배율과 주입량	30
표 4.1	SUS 전극을 이용한 회분식 망간 전기분해 실험 조건	36
표 4.2	Ti 전극을 이용한 회분식 망간 전기분해 실험 조건	41
표 4.3	SUS 전극을 이용한 연속식 망간 전기분해 실험 조건	46
표 4.4	Ti 전극을 이용한 연속식 망간 전기분해 실험 조건	48

그림 목 차

그림 2.1 Diagram for manganese as function of redox potential and pH in a water at 25°C (Edzwald, 2011).	5
그림 2.2 Manganese cycle occurring in a sediment-water system (De Schamphelaire, 2007)	8
그림 2.3 Removal mechanism of soluble manganese using manganese sand	10
그림 2.4 Electrolysis	26
그림 3.1 standard curve	31
그림 3.2 회분식 망간 전기분해 실험공정 개요도	32
그림 3.3 회분식 망간 전기분해 실험장치	33
그림 3.4 연속식 망간 전기분해 실험공정 개요도	34
그림 3.5 연속식 망간 전기분해 실험장치	35
그림 4.1 SUS 전극 2개 전기분해 망간 농도	37
그림 4.2 SUS 전극 4개 전기분해 망간 농도	38
그림 4.3 SUS 전극 6개 전기분해 망간 농도	39
그림 4.4 SUS 전극 개수별 전기분해 망간 농도 (5분 간격)	40
그림 4.5 TI 전극 2개 전기분해 망간 농도	42
그림 4.6 TI 전극 4개 전기분해 망간 농도	43
그림 4.7 TI 전극 6개 전기분해 망간 농도	44
그림 4.8 TI 전극 개수별 전기분해 망간 농도 (5분 간격)	45

그림 4.9 연속식 전기분해 장치, SUS 전극 6개 전기분해 망간 농도	47
그림 4.10 연속식 전기분해 장치, Ti 전극 6개 전기분해 망간 농도	49

ABSTRACT

An experimental study on the removal of manganese in water using Electic Oxidation

Song, Geon

Advisor : Prof. Kim, Sung Hong, Ph.D

Department of Civil Engineering

Graduate School of Chosun University

Manganese is a natural component of the crust, derived from a water source. If it is not sufficiently treated in the water treatment process, it may cause the black water phenomenon of the tap water.

In particular, the level of manganese emission in the lake can be varied from year to year depending on climatic and hydrological conditions.

In Korea, high concentration manganese may be introduced into a water purification plant when conduction phenomenon of lake water generally occurs. Water quality standards in Korea have been steadily strengthened along with the increase of the number of items. Currently, 55 items including turbidity are being managed. Recently, the treatment of aesthetic substances has become increasingly important in water management.

In this study, the effects of various types of electrodes, number of electrodes, contact time, and voltage on the removal of manganese were studied by using batch and continuous electrolysis equipment. The following conclusions were obtained through the analysis of manganese concentration.

The difference in manganese removal rates between the SUS and Ti

electrodes was almost the same in the batch type manganese electrolysis equipment. The removal efficiencies were 11.3% (2), 16.2% (4), and 25.5% (6) depending on the number of SUS electrodes at 0 to 15 minutes of electrolysis contact time. The removal efficiency of manganese from the Ti electrode was 9.3% (2), 18.1% (4), and 25% (6). In the continuous experiment, the manganese removal efficiency was 30.9% for the SUS electrode and 34.1% for the Ti electrode for a contact time of 60 minutes.

As a result, the manganese removal rate also increased when the contact time increased.

The efficiency of electrolysis tended to increase proportionally with the number of electrodes, but there was a little difference in efficiency between 2 and 4 electrodes. The number of electrodes of 6 showed higher removal rate than that of 2 and 4. It confirms that the number of electrodes is also proportional to the manganese removal rate.

In addition, the most effective removal efficiency was shown when the voltage was 9V higher than 3V and 6V.

Therefore, it demonstrates that the electrolysis efficiency of manganese increases proportionally to the voltage.

제 1 장 서 론

1.1 연구 목적

수돗물의 안전성을 평가할 수 있는 지표중의 하나인 탁도는 최근 정부의 수질기준 강화와 수도사업자의 지속적인 정수처리 공정관리 개선으로 특광역시 정수장에서 생산되어지는 수돗물은 대부분 일평균 0.1NTU 이하로 유지되고 있다. 이에 따라 일정 규모 이상의 정수장에서는 탁도 유발물질로 인한 탁도 발생은 많지 않을 것으로 생각된다. 그러나 이러한 지속적인 수돗물 안전성 향상에도 불구하고 2005년 환경부와 국정홍보처가 전국의 18세 이상 65세 이하 일반 성인 남녀 3200명을 대상으로 실시한 여론조사결과 국민의 57.8%는 수돗물이 식수로 부적합하다고 생각하고 있으며 부적합하다고 응답자의 43.9%는 막연한 불안감을, 26.3%는 냄새를, 12.2%는 녹물을 부적합 사유라고 대답했다(환경부,2005). 조사기관과 방법에 따라 다소 차이는 있지만 막연한 불안감과 함께 심미적인 영향물질인 탁도, 냄새나 녹물 등이 수돗물 불신의 주요 원인으로 조사되었다. 시민이 느끼는 탁도는 정수처리 과정 중 완전히 제거되지 않은 망간에 의한 흑수에 의한 적수가 큰 비중을 차지할 것으로 판단된다. 즉 관내에 침전된 부식 생성물과 흑색의 망간산화물이 수류 변동 등의 원인으로 수도를 통해 공급될 경우 많은 시민들은 탁도 상승과 녹물이 발생하는 것으로 느낄 수 있기 때문이다. 일반적으로 망간은 산화되기 어려운 금속으로 중성단계에서 공기 산화속도가 느리며, 염소산화에서도 촉매물질이 없을 경우 산화속도가 매우 느리다.

망간은 지각의 약 0.1%를 구성하며, 지각에 고루 분포하고 있으며 (Williams등, 1986), 수돗물 중에 미량으로 존재하여도 급배수 과정 중 유리 잔류염소에 의해 산화되어 이산화망간으로 전환될 수 있으며, 이 경우는 망간이온으로 존재할 때와 비교하여 약 300~400배의 색도가 증가한다. 정수장에서 미처리된 망간이 급배수관에 유입되면 수돗물에 함유된 유리잔류염소와 체류시간 동안 반응하여 망간산화물로 전환되어 급배수관에 침전, 부착된다. 게다가 유량, 유속, 수압 등에 의한 수류 변동이 있을 경우 관내의 흑색 망간산화물이 수도꼭지에서 유출됨으로써 흑수의 원인이 된다. 원수에 존재하는 용존성 망간은 정수처리공정에서는 거의 제거되지 않는다. 망간에 의한 장애가 발생할 수 있다면 망간 제거를 위한 별도의 처리공정이나 추가 처리가 필요하다. 우리나라의 정수처리 공정의 원수는 대부분 하천수를 사용하고 있으며, 계절적으로 망간의

농도 분포는 다르게 나타날 수 있다(김진근 et al., 2005). 원수 내의 망간의 농도가 높아지게 되면, 기존의 정수처리 공정에서 망간이 모두 제거되지 않을 수 있다. 일반적으로 호소수, 하천수, 지하수 등의 망간의 농도는 건강에 문제가 되지 않는다. 하지만, 정수처리 공정에서 모두 제거하지 못한 망간은 급배수공정에서의 유리잔류염소에 의하여 망간산화물로 산화되어, 흑수로 변하고 가정으로 제공되는 수돗물에 냄새와 불쾌한 맛을 일으키는 등의 문제를 일으킨다. 주변 환경에 따라 원수의 망간 농도가 변화하기 때문에, 정수 처리 공정에서의 적절한 망간 제거 처리 공정이 중요하다.

따라서, 본 연구에서는 상수 원수에서 발생한 망간의 처리와 망간 제거 공정의 고도화를 위한 전극처리공정 도입, 이 두 가지를 만족하기 위한 공정개발을 목표로 하였다. 이를 위하여, 다양한 전극과 전기분해시간의 조합을 구상하였으며, 그 실효성을 파악하기 위하여 인공시료를 제조하여 각 조건에 맞는 공정의 처리효율을 확인하였다. 또한 여러 가지 조건의 실험으로 전극처리공정의 최적인자 도출을 위한 기초자료를 마련코자 한다.

1.2 연구 동향

현재 망간의 수 처리 과정에서는 염소 산화나 공기 폭기를 통한 산화법, 접촉법, 생물학적 방법, 연수화, 이온교환, 막여과 등 망간 제거법은 다양하나 가장 보편적이고 급속여과 정수처리 공정에서 적용하기 쉬운 방법인 망간사 접촉 산화흡착법을 적용하고 있다. 상수 원수에 대한 전기분해 장치가 연구되고는 있으나, 처리조건에 대하여 광범위하고 체계적인 연구가 부족하여 경험적인 조건을 그대로 적용하고 있는 실정이다. 따라서 경제적이고 효율적이며 망간제거 반응조건을 제시할 수 있는 고도화된 연구가 지속적으로 진행되어야 할 것이다. 본 연구에서는 전기분해를 통한 상수 원수에 함유된 망간의 제거 효율을 높이기 위하여 현재 연구 현황과 망간제거 공정에 대하여 자료를 조사하였다. 전기분해공정을 이용한 연구의 국외의 연구동향은 다음과 같다.

Eman M. Kamel (2012)는 전기화학, 광화학, 결합광전자법의 3가지 중금속 제거법을 비교, 철과 망간의 제거효율을 분석하고 용존성 망간을 전기산화를 통하여 불용성 형태로 제거하는 연구를 하였다.

Ashraf Shafaei 등 (2010)는 전기산화과정에서 망간제거율을 파악하기 위하여 알루미늄 전극을 이용한 전기응집실험을 실시하였다. 망간이온이 알루미늄 수산화물과 침전되어 음극 표면에서 직접 환원되면서 제거되었고, 결과적으로 전기응집과정이 수용액으로부터 망간 이온을 제거하는 것이 가능한 공정임을 보여주었다.

Deepti S. Patil 등 (2016)는 막 여과공정, 생물학적 방법, 산화법 등 망간 제거 공정에 흔히 쓰이는 방법들을 서로 비교하고 각 망간제거 법들의 특징을 연구하였다.

국내의 연구동향으로는 전기화학반응을 망간 제거에 적용한 사례는 극히 적었으며, 기존 정수처리공정에서 적용하기 쉬운 공정들의 연속적 연구사례들은 다음과 같았다.

이창엽 (2008)은 SUS 전극과 AI 전극을 사용하여 폐수의 전기분해를 실시하였다. 수질기준에 따른 BOD와 COD 제거율을 측정하고 전기분해 후, BOD와 COD, TN이 제거된다고 발표하였다.

김범수 (2006)는 고농도의 망간을 함유하는 원수를 대상으로 망간모래여과공정 적용시의 영향인자들에 대하여, 처리시간 경과에 따라 망간모래에의 망간부착량이 증가하는 것으로 발표했다.

권정원 등 (2014)은 취수원에서 발생한 망간의 처리와 정수처리 공정의 고도화를 위한 막여과공정을 도입하여 다양한 여재여과와 정밀여과의 조합을 구상하였으며 그 실효성을 파악하는 연구를 진행하였다.

제 2 장 이론적 고찰

2.1 망 간(Manganese)

2.1.1 망간의 특성

망간(Manganese)은 인간, 신진대사 과정에 중요한 역할을 하는 물질이며, 동물의 필수 원소로서 지각 구성 원소 중 11번째로 풍부하고, 퇴적층의 퇴적암, 변성암, 각섬석 등의 성분이다. 지표수에는 부유 또는 용해 상태로 존재하고 산소가 없는 지하수에는 용존 상태로 존재한다. 망간은 +1, +2, +3, +4, +6, +7 의 산화상태를 가지고 있지만 자연환경에서는 +2와 +4 상태로 존재하며, 담수에서는 지표수보다는 저수지, 지하수와 호소수의 하부인 심수층의 산소가 없는 조건에서 망간의 농도가 높게 검출된다. 이는 무산소 형태인 심수층에 있는 환원 박테리아가 불용성 형태인 $MnO_2(s)$ 가 Mn^{2+} 로 환원되기 때문이다. 망간은 호소수 및 하천수에서 주로 +2가 형태인 Mn^{2+} 이온으로 하부에 존재하나, 가을철에는 전도현상으로 인하여 수층의 망간의 농도가 급격하게 높아진다. 여름철이나 겨울철에는 심수층과 표수층의 온도의 차이가 크게 나타나기 때문에 수심에 따라 층이 생기는데, 이를 성층현상이라고 한다.

반면에 심수층과 표수층의 온도차이가 나지 않은 경우, 표수층의 온도가 낮아지고 밀도가 커지면서 심수층의 물과 섞이게 되는데, 이를 전도현상이라고 한다. 가을철에 전도현상으로 인하여, 심수층에 존재하는 망간이 수중에 전체적으로 퍼지면서 망간 농도가 급격하게 높아지고 산소가 부족한 상태의 수중에서도 망간의 농도가 높게 측정된다. 이와 같이, 주변 환경에 따라서 망간의 농도는 다르게 나타나며, 산화가 되면 고체인 망간산화물이 될 수 있다(Carlson et al., 1999; Morgan et al., 1964; Neilson et al., 1992; Van Benschoten et al., 1992).

표 2.1 Forms of Manganese under neutral condition

Item	Ox ↔ Red		Ox ↔ Red
	+2 (1)	+4 (2)	+7 (3)
Typical form	Mn(HCO ₃) ₂ or MnSO ₄	MnO ₂ · nH ₂ O	KMnO ₄

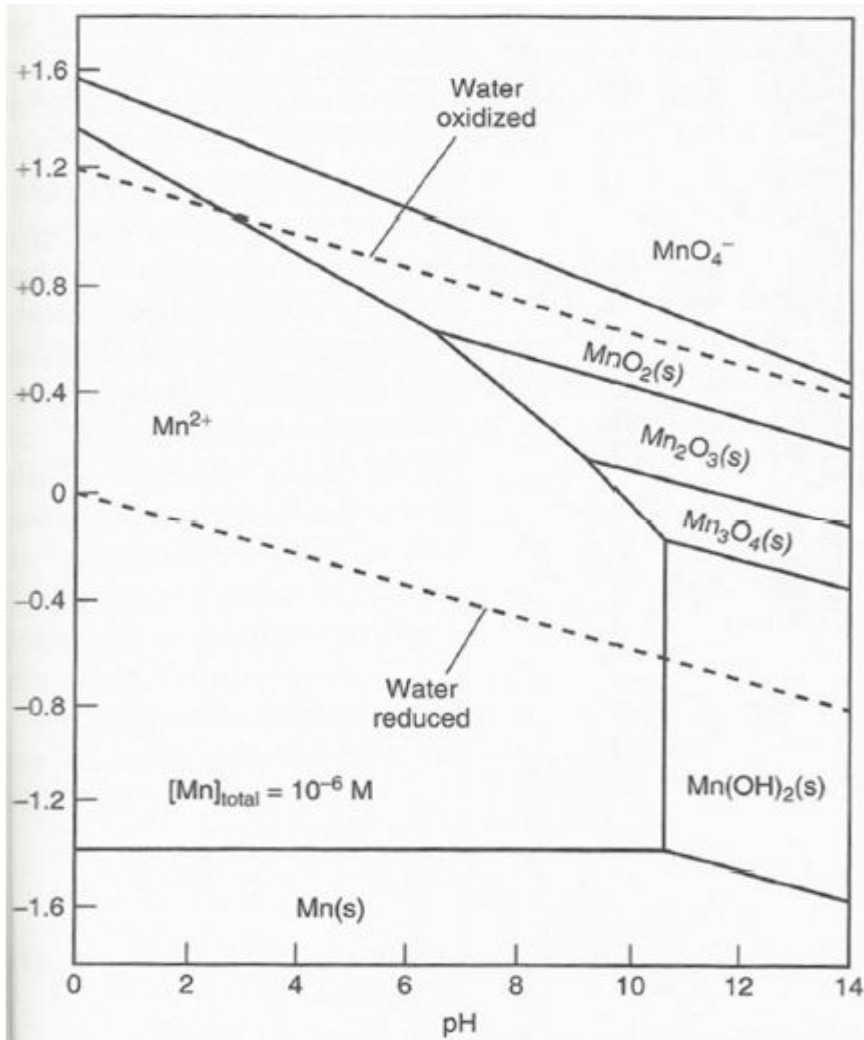


그림 2.1 Diagram for manganese as function of redox potential and pH in a water at 25°C (Edzwald, 2011).

(1) 망간의 화학적 특성

망간은 대부분 이산화망간(MnO_2), hausmanite (Mn_3O_4), and braunite ($Mn, Si)_2O_3$ 와 같은 불용성 산화물과 수산화물 형태로 토양에 존재한다(Morgan1967, Moore, 1977, Sawyer and McCarty 1978). 혐기성 조건에서는 불용성인 화합물이 +4가의 상태에서 +2가의 용해성 산화상태로 환원된다. (Sawyer and McCarty 1978, Stone1987). 이와 같은 자연에서의 환원은 토양의 유기물이 분해되면서 산소를 소모하여 일어나게 되며, 이산화탄소를 방출하는 환원 조건을 만들게 된다. 물이 유기물을 분해하며 흐를 때 용존이산화탄소는 탄산을 생성한다. 그 결과로 pH는 낮아지고 환원 조건이 증가하여 입자성 망간이 용해성 망간으로 축진된다(Gehm and Bregmen1976). 표 2.2는 망간화합물의 형태를 설명하고 있다. 수중에 존재하는 이산화망간 형태는 검은색이나 짙은 갈색을 띠게 된다.

표 2.2 Manganese compounds common valence states (Bailar, 1978)

Valence state	Chemical formula	Physical form and description
1	Mn(s)	Manganese metal, silvery metal with slight pink apperance
2	Mn(OH) ₂	Manganese(II) hydroxide, flesh colored
2	MnS	Manganese(II) sulfate, salmon colored
2	MnSO ₄	Manganese(II) sulfate, reddish
2	MnCl ₂	Manganese(II) chloride, pink
	MnCl ₂ ·4H ₂ O	Manganese(II) chloride, tetrahydrate, rose colorde
4	MnO ₂ (S)	Manganese in solid pyrolusite, dark brown or black
6	K ₂ MnO ₄	potassium managanate(VI), dark bottle-green
7	KMnO ₄	potassium managanate(VI), intens

(2) 망간의 성상

망간의 성상은 입자성, 용존성, 콜로이드성 3가지로 구분된다. (AWWARF, 2006)

- 총 망간 : 시료에 존재하는 총 망간
- 입자성 망간(particulate Mn) : 0.1 μ m membrane filter를 통과한 고형 MnO₂
- 용존 망간(dissolved Mn) : 0.1 μ m membrane filter를 통과한 망간
- 콜로이드성 망간(colloidal Mn) : 0.1 μ m membrane filter를 통과하되 ultrafilter(30kDa)를 통과하지 못하는 망간
- truly 용존 망간(truly dissolved Mn) : ultrafilter(30kDa)를 통과해서 나오는 망간으로 Mn(II)로 추정 (배준, 2016)

2.1.2 망간의 순환

상수원에서 망간 거동은 미생물의 용존산소 농도와 활성도에 영향을 받으며 순환한다. 망간산화박테리아는 호기성 환경에서 용존성 망간(Mn²⁺)을 입자성 망간(MnO₂)으로 배출하고 망간환원박테리아는 무산소조건의 환경에서 입자성 망간(MnO₂)을 용존성 망간(Mn²⁺)으로 배출한다. 입자성 망간(MnO₂)은 바닥에 침전하여 퇴적물에 포함되고 퇴적물과 수체의 경계에 무산소 조건이 형성되면 Mn²⁺형태로 용출되는 과정으로 순환된다.

용존산소 농도는 총 망간 농도와 성상에 직접적으로 관련이 있다.(AWWARF, 2006년). 용존산소(DO) 농도가 3mg/L이하가 되면 무산소 상태가 되어 용존성 망간Mn²⁺이 검출되고 용존산소(DO) 농도가 2mg/L이하가 되면 총 망간 농도가 증가된다. 호기성 신진대사 활동으로 용존산소가 고갈되면, 망간이 저니층에서 수체내로 용출된다. 수체의 표층에는 고형 망간인 Mn(IV)이 존재하는 반면, 중층과 저층에는 용존 망간인 Mn

(II)와 고형 망간인 Mn(IV)가 존재한다.

단, 성층현상 발생 시에는 깊이에 따라 용존산소와 망간농도가 유사하게 분포한다.

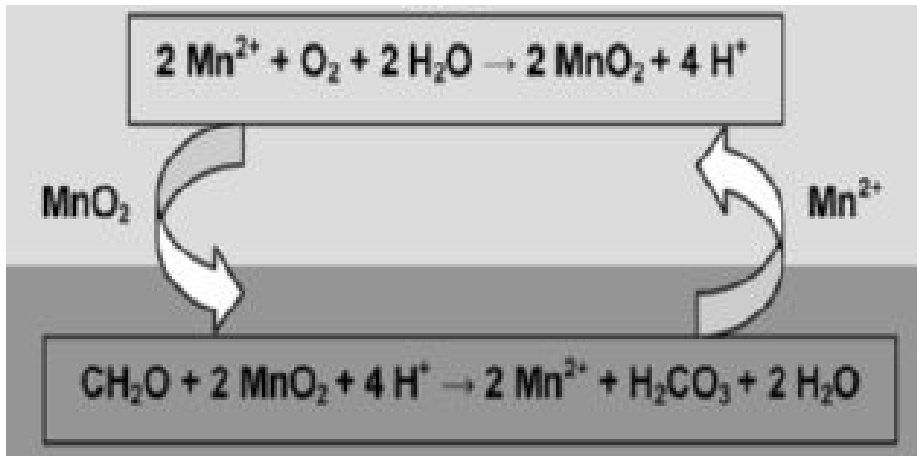


그림 2.2 Manganese cycle occurring in a sediment-water system (De Schampelaire, 2007)

2.1.3 망간의 용출

하천이나 호소로 유입된 부유물질이나 오염물질은 수질, 대기, 퇴적물로 전이되는데 저질토 내 오염물질의 축적과 재용출은 수환경에서 중요하다. 용출특성인자로는 용존 산소, pH, 산화환원전위(Redox Potential, ORP), 수온, 용해물질의 농도, 퇴적물 내 중금속 농도, 홍수 시 교란작용, 수층의 깊이, 퇴적물의 양과 미생물의 활동 등이 있다. 산화환원전위는 저 질토와 결합된 금속의 용출에 가장 영향을 미치는 요소로 값이 작을수록 용해도가 증가하여 용출이 가속화되는데 망간산화물의 경우, 200mV 이하에서 Mn^{4+} 이 용해성이 강한 Mn^{2+} 으로 환원되어 용출된다.

▶ 질토내 속 총량 비교

$Mn(323mg/kg) > Zn(247) > Cu(221) > Pb(165) > Cd(1.03)$

▶ 호기성 조건에서 용출량 비교

$Mn(74mg/kg) > Zn(64) > Cu(47) > Pb(21) > Cd(0.3)$

▶ 기성 조건에서 용출량 비교

$Mn(137mg/kg) > Zn(44) > Cu(37) > Pb(16) > Cd(1.0)$

▶ 기성 조건/호기성 조건 용출분율 비교

$Cd(3.4배) > Mn(1.8배) > Cu(0.8배), Pb(0.8배) > Zn(0.7배)$ (정제길, 2009)

호기성 조건보다 혐기성 조건에서 용출 분율이 높은 이유는 혐기성 조건하에서 중금속의 용해도가 높기 때문이다. 특히, 망간(Mn)과 카드뮴(Cd)은 혐기성 조건하에서 이온화 경향이 강하고 입자에 흡착된 중금속이 쉽게 교환 가능한 형태로 존재하는 반면, 구리(Cu), 납(Pb), 아연(Zn)은 주로 유기물과 흡착된 형태로 존재한다.

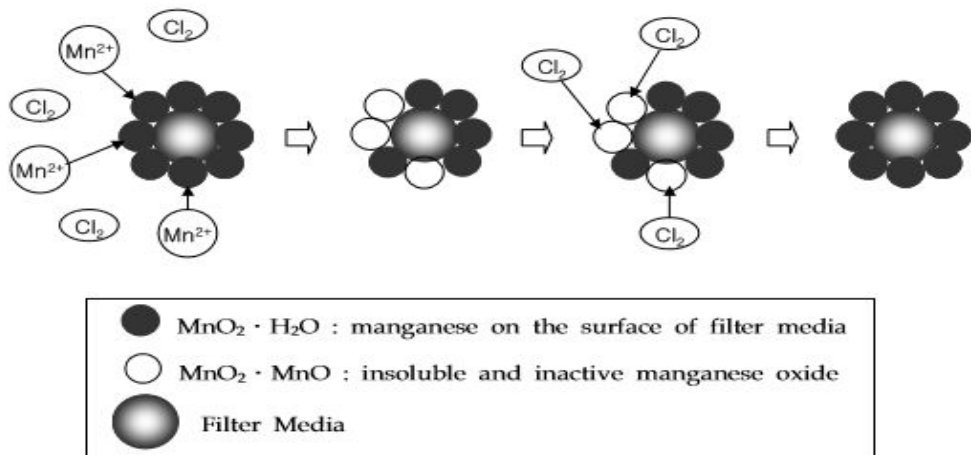


그림 2.3 Removal mechanism of soluble manganese using manganese sand

2.1.4 망간의 수질 기준

망간은 먹는 물에서 심미적 이취미에 문제를 일으키며, 냄새의 한계값은 4 ~ 30mg/L이고, 0.05mg/L에서도 색도문제를 일으킨다 (AWWARF, 2002년). 1962년 U.S. Public Health Service(USPHS)는 심미적으로 불쾌감을 주지 않는 망간 농도에 대한 가이드 라인을 0.05mg/L로 설정하였으며, 1977, USEPA의 Safe Drinking Water Act(SDWA)에서는 망간을 Secondary Maximum Contaminant로 지정하였으며, 농도는 0.05mg/L로 규정하였다. 망간에 대한 각 나라의 권고 기준은 표2.3 과 같으며, 민원을 최소화하기 위한 망간 관리농도는 0.02mg/L로 조사되었다(AWWARF, 2006년). 망간 수질문제를 없애기 위한 농도로 0.01mg/L이하를 제시하였으며, 현실적인 목표로 0.01과 0.02mg/L의 중간인 0.015mg/L을 제시하였다(AWWARF, 2006년). 과거에는 국내 수돗물 수질기준은 건강상의 관점에서 설정되었다. 과거 수돗물 망간 수질기준은 0.3mg/L이었는데 이는 세계보건기구에서 규정하는 건강학적 망간기준을 0.5mg/L이하를 규정하는 것으로 보아 인체에 유해성을 고려되어 완화된 기준이 적용된 것으로 생각된다.

그러나 망간은 심미적 원인 물질로서 0.1mg/L이하에서도 흑수를 유발 할 수 있다. 그래서 2011년부터 국내 수돗물의 망간 항목 수질기준이 선진국의 수준에 맞춰 0.05mg/L로 강화되었다. 먹는 물 수질기준은 0.05mg/L이하이나 그래도 색도가 유발될 수 있는 수준이고, 이상적 수질 기준은 0.01mg/L이하 이다.

표 2.3 Water limits for manganese

KOREA	USEPA	JAPAN	CANADA	EU	WHO	AWWA
0.05	0.05	0.05 ¹⁾ 0.01 ²⁾	0.05	0.05	0.5 ¹⁾ 0.1 ²⁾	0.02 ¹⁾ 0.01 ²⁾
수돗물		1)수질기준 2)수질관리목표			1)건강적 측면 2)심미적 측면	1)긍정적 단계 2)이상적단계

(1) 망간이 건강에 미치는 영향

망간은 인체 위해성 보다는 심미적 문제를 일으키기 때문에 먹는 물 수질기준에서도 “심미적 영향물질”로 구분하여 관리하고 있다. 1973년에 NRC(Foodand Nutrition Board ofthe NationalResearch Council)에서는 일일 적정 섭취량을 2~5mg/day로 규정 하였고, 음식을 통한 일 평균 망간 소비량은 3~7mg로 조사하였다. 1977년에 NRC에 서는 먹는 물을 통한 유해하지 않은 정도의 섭취량을 3~7mg/day로 규정하였다. 동물이 나 인간의 성장에 망간이 필수적인 미네랄 성분이지만 높은 농도의 망간 섭취는 독성 을 가질 수 있다. 예로, 일본에서는 약 14mg/L의 망간이 포함된 우물물을 음용할 경우 망간 독성이 있는 것으로 보고되었다. 쥐를 이용한 LD50 실험에서, $MnCl_2$ 의 LD50은 410~475mg Mn/kg인 반면, $KMnO_4$ 의 경우는 379~750mg Mn/kg이고, MnO_2 는 2,197mg Mn/kg로 조사하였다.

(2) 망간의 심미적 영향

망간과 관련된 소비자 민원의 대부분은 수도꼭지에서 적수가 나온다거나 세탁물에 얼룩이 생긴다는 것 외에, 가정용 연수기의 성능이 떨어진다가나 물에서 금속성 맛이 난다는 것 과 같은 것이 있다. 망간이 상수도관으로 유입되었을 경우, 상수관 내에 검은색 슬라임을 형성하고, 주기적으로 슬라임 층이 탈리되어 수도꼭지에서 검출되거나 수도관의 관경을 작게 해 유속이 빨라져서 고탁도 유발의 원인이 되기도 한다. Biofilm 에는 Arthrobacter, Hyphomicrobium, Pseudomonas, Sphaerotilus discophorus 등과 같은 미생물이 분포하며, 이러한 미생물이나 박테리아는 망간 농도 0.01~0.05mg/L에 서 발견된다. (AWWARF, 2006년; AWWARF, 2002년).

2.1.5 망간의 제거 공정

용존성 망간은 일반적인 정수처리공정에서 제거율이 매우 낮다. 망간을 제거하기 위해서는 용존 Mn^{2+} 을 산화 후 생성된 망간산화물을 제거하는 것이 일반적이다. 망간은 철과 망간을 제거하기 위한 방법으로 다양한 처리방법이 있다. 산화제를 이용하여 생성된 침전물을 침전 혹은 여과를 통한 제거 방법, 안정화 공정, 이온교환법, 연화법 및 석회 처리법 등이 있다.

폭기는 용존 산소를 이용하여 망간산화물로 산화시키는 방법이다. 그러나, 산화 속도가 느리고, 자연수 pH에서 산화가 거의 일어나지 않는다. pH 9.5 이상일 때 용존 Mn^{2+} 이 산화된다. 산화속도가 매우 느리기 때문에 산화제가 필요한데, 알칼리 상태에서 과망간산칼륨을 이용하여 망간을 제어하거나 전통적으로 염소를 단독으로 사용한다. 망간을 제거하기 위한 보편적인 공정은 응집, 전처리, 여과, 침전을 포함한다. 여과재는 표면에 망간산화물이 코팅되고, 망간 이온이 코팅된 여과재에 흡착된다. 이때, 여과재에 산화물을 코팅하기 위하여, 전염소처리 및 산화 공정이 필요하다. 주로 silica sand, natural greensand, anthracite 등의 재료가 사용된다. 염소는 소독부산물 생성될 가능성이 높으며, 과망간산칼륨은 0.05mg/L 이상 일 때 분홍빛을 나타내기 때문에 산화제의 주입량 조절에 주의를 기울여야 한다.

고도처리인 오존을 이용한 망간 산화 공정은 다른 산화 공정에 비하여 비용이 많고, 배오존 전 처리 시설이 추가적으로 필요하다. 또, 이온교환으로 지하수 내의 망간 이온을 제거하는 방법이 이용되고 있는데 주로 강산성 양이온 교환 수지(Strong Acid Cation-Exchange Resin)을 사용하여 분리한다.

안정화 공정은 산화와 반대되는 공정으로 일반적으로 sglassy phosphate, odium ametaphosphate, polyphosphate, polysilicate 등의 화학제품을 사용한다. 화학제품을 사용하여 물 속에서의 철 이온이나 망간 이온을 안정된 상태로 바꾸게 한다. 그러나, 이러한 화학제들이 금속 배관의 용해를 촉진시킬 수 있는 단점이 있다.

석회 연화법은 pH가 9.8 이상에서 망간과 철을 제거하는데 효과적이다(곽효은, 2016). 그러나 일반적인 다른 공정에 비하여 비용이 매우 높고 슬러지의 불순물들이 많이 생성되기 때문에 높은 망간 제거가 불가능하다(Crittenden et al., 2012;Edzwald, 2011).

2.2 망간 제거법의 종류

2.2.1 산화법에 의한 망간의 제거

산화는 전자를 잃고 원소의 산화수를 증가시키는 반응으로, 산화상태가 변하게 되면 용존 망간이 고형 망간으로 변하게 되어, $MnO_2(s)$ 형태로 제거된다. 산화에 의한 이론적 망간 산화 반응은 표 2.4와 같으며, 산화-환원 전위, 수온, 알칼리도, 황, 철, 질산성 질소, 암모니아, 유기물 등의 농도에 따라 산화력이 바뀐다.

표 2.4 Theoretical reaction stoichiometry for manganese 1 (sommerfeld, 1999)

산화제	반응식	이론비 (산화제/제거물질)
$O_2(aq)$	$Mn^{2+} + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow MnO_2(s) + 2H^+$	0.29mg : 1mg Mn
$HOCL$	$Mn^{2+} + HOCL + H_2O \rightarrow MnO_2(s) + CL^+ + 3H^+$	1.30mg : 1mg Mn
$KMnO_4$	$3Mn^{2+} + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2(s) + 2K^+ + 4H^+$	1.92mg : 1mg Mn
$O_3(aq)$	$Mn^{2+} + O_3 + H_2O \rightarrow MnO_2(s) + O_2 + 2H^+$	0.88mg : 1mg Mn
ClO_2	$Mn^{2+} + 2ClO_2 + 2H_2O \rightarrow MnO_2(s) + 2ClO_2^- + 4H^+$	2.45mg : 1mg Mn

산화제를 이용해서 용존망간을 산화석출시켜 생성된 수화이산화망간 $MnO_2 \cdot nH_2O$ 의 콜로이드를 침전, 응집, 급속사여과 등으로 고액분리해서 제거한다. 실제로는 ClO_2 에 의한 망간산화는 과망간산칼륨에 의한 산화와 비슷하며, 10°C 이하의 수온은 망간산화의 제한 요인으로 작용한다.

Gregory 등(2001)에 의하면, Mn(II)농도가 0.060~0.200mg/L인 원수를 산화시켜 처리수의 Mn(II)농도를 0.01mg/L이하로 유지하는 데에 이산화염소가 가장 효과적인 산화

제이라고 보고되었다.

Stage 1 D/DBP Rule (USEPA 1998)에 의하면, 클로라이트 농도를 1.0mg/L로 제한하고 있고, 목표 농도를 0.8 mg/L로 관리하고 있기 때문에, 망간 제어를 위한 이론적 주입량보다 더 적은 양을 사용하여야 하므로 이산화염소 사용에는 제한이 따른다(AWWARF, 2002년). 이론양의 1.7 ~ 1.8배 혹은 2 ~ 3배의 주입량을 필요로 하기 때문에 ClO_2 주입률이 US EPA의 추정값인 <이산화염소의 잔류량 0.5mg/L 이하>를 넘는 일이 많다.

오존(O_3)은 철과 망간 산화를 위해 사용되고 있지만, 오존 주입량이 적절하지 않을 경우 망간이 $+7$ 가(MnO_4^-)로 산화되어 분홍색 물이 생산될 수 있으며, 염소처리에 비해 설치 및 운전비용이 경제적이지 못하다는 단점이 있다. Seby 등(1995년)에 의하면, pH 2에서는 MnO_4^- 가 존재하며, pH 4~8 사이에서는 $MnO_2(s)$ 로 존재한다. Kim 등(2002년)에 의하면, Philadelphia WaterDepartment(PWD)에서의 망간 제거 실험 결과, 오존만으로는 원수 중 망간 농도를 PWD의 관리 목표인 0.015mg/L로 낮추는 것은 어려운 것으로 조사되었다. 지아디아 불활성화 3-log 달성을 위한 오존 주입량으로는 망간을 제거하기가 어려우며, 저수온(12°C 이하)일 경우에는 고농도의 오존(1.5mg/L)을 주입해야 망간 제거 효율이 있고 수온이 18°C 이상이 되면 망간 제거가 어렵다. TOC가 증가하면 망간 제거 효율이 저하되며, 망간 제거를 위해서는 여과지 효율을 증대시켜야 하는데 오존 보다는 염소 산화처리가 더 효과적이다. 오존은 여과지에 주입되는 염소의 대체 산화제로서는 효율이 낮다.

산화제는 일반적으로 경제성이나 안정성·취급 용이성 등으로부터 $KMnO_4$ 를 이용하고 있다. 보통 과망간산칼륨 주입량은 0.5~2.0ppm이며, 산화 범위가 넓어 산성, 중성, 염기성 조건에 모두 적용 가능하다(AWWARF, 2006년). 단, 과망간산칼륨은 무기물, 유기물을 산화시킬 수는 있으나, 암모니아는 산화시키지 못한다. Knocke 등(1990)에 의하면, 과망간산칼륨은 적정 온도 및 pH 범위가 광범위하기 때문에 접촉시간이 중요 변수로 작용한다. 과망간산칼륨에 의한 산화는, 화학양론에 근거한 이론적 주입량의 105% 주입조건에서 온도 25°C, DOC 1.0mg/L 이하일 경우 60초 이내의 접촉시간이 필요하며, pH 5.5에서 온도가 7°C로 감소하였을 경우, 망간 산화에 필요한 접촉 시간은 60초 이내이고, 2°C일 경우에는 120초 이내이다. DOC 농도가 10mg/L 이상일 경우, 망간 산화율이 감소하기 때문에, 온도 25°C, pH 7.0의 조건에서 접촉시간은 1~2분 정도 필요하다.

과망간산칼륨은 적정량 주입되었을 경우, 망간 산화를 통한 제거가 가능하나, 과량 주입되었을 경우에는 색도(분홍색)민원 발생 뿐 아니라, 상수관로 상에 고형 망간, $MnO_2(s)$ 이 발생한다(AWWARF, 2002). Carlson 등(1994)에 의하면, TOC 농도가 낮은 연수의 경우, 콜로이드성 $MnO_2(s)$ 의 불안정화가 Ca^{2+} 에 의해 영향을 받기 때문에 과망간산칼륨 주입량이 적절하지 않으면 망간이 여과지를 통과 할 수 있다.

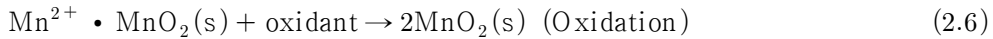
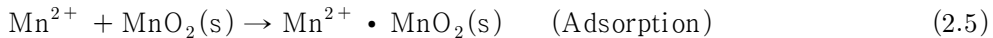
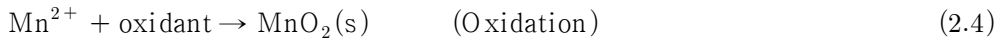
공기폭기는 철 제거에 좋은 방법이지만, 망간 제거의 경우에는 반응이 느리고 pH 9.5이상이 필요하기 때문에 실용적인 방법이 아니다. 수중에서 망간 산화는 다음 세단 계로 반응이 일어나며, 이러한 반응은 자촉매(autocatalyticreaction) 반응 이라한다. $MnO_2(s)$ 에 용존 망간(II)이 흡착하여 제거되며, 최종 단계는 pH의 영향을 받기 때문에, pH가 높으면 산화상태가 되고 pH가 낮으면 환원상태가 된다.



과산화수소에 의한 산화는 Knocke 등 (1987)에 의하면, pH 5.5 ~ 8.5 범위에서는 망간(II)과 과산화수소 사이에서 반응이 일어나지 않았다.

2.2.2 접촉법에 의한 망간의 제거

용존 망간은 산화망간으로 코팅된 여재에 흡착 제거되며, 염소 산화를 통해 이 과정이 반복되고, 이러한 현상을 Knocke는 “Induced greensand effect” 또는 “Induced oxide-coated media effect (IOCME)”라고 명명하였다. 용존 망간(II)의 흡착은, 산화망간으로 코팅된 여재에 흡착할 수 있는 공간이 많을수록, 잔류염소가 존재할수록, pH가 높을수록 증가된다. 흡착에 의한 반감기는 5분 이내이고, 망간(II)의 흡착은 $MnO_2(s)$ 의 반감기 60분 이상인 산화 속도 보다 빠르다(AWWARF, 2006년). 아래 식은 수중에서 용존 망간을 제거하는 산화, 흡착 과정을 나타낸 것으로, Morgan 등(1964년)에 의하면 $MnO_2(s)$ 에 대한 용존 망간의 흡착은 pH의 영향을 받는다.



pH 7에서 $\text{MnO}_2(\text{s})$ 의 흡착능력은 약 0.3mole Mn^{2+} /mole $\text{MnO}_2(\text{s})$ 이며, pH 7이하에서는 흡착능력이 감소하고, pH 7.5 이상에서는 흡착능력이 급격하게 증가하기 때문에, pH 7.5 이상에서 흡착능력 증가는 흡착된 망간의 자촉매 산화 (autocatalyticoxidation)반응에 의한 것이다. 산화망간 코팅 여재를 운영하기 위해서는 염소의 연속 주입을 통해 여재를 재생시켜야 하며, 여과지 전에 염소를 투입하는 것은 기본적인 촉매 산화 방법으로, 소독부산물 등을 고려하여 염소 주입량을 조절하여야 한다(AWWARF, 2006). Philadelphia Baxter 정수장에서 실시한 과일릿 테스트 결과에 의하면, pH 6.5정도에서는 염소 주입량을 0.5mg/L로, pH 7이상에서는 염소 주입량을 0.5mg/L 이하로 운영할 수 있으며, 10℃ 이하의 수온으로 떨어지면, 염소 주입량을 1.0 mg/L 이상으로 주입하여야 한다.

2.2.3 생물학적인 방법에 의한 망간제거

Siderocapas, Leptothrix, Crenothrix, Siderocystis, Metallogenium 속의 박테리아가 망간 산화세균으로 알려져 있다. 박테리아는 일반적으로 enzyme작용에 의한 체내세포 산화반응, 대사과정, 세포막에서의 용존망간 흡착중에 배출된 폴리머의 촉매작용에 의한 체외세포 산화를 포함한 생물 촉매공정을 통하여 망간을 제거한다. 생물학적 작용에 의해 생성된 흑색의 이산화망간 침전물은 물리화학적인 방법에 의해 생성된 것 보다 밀도가 더 높고 쉽게 탈수처리 된다.

망간제거를 위한 생물학적 여과지는 호기 조건을 유지해야 하기 때문에 철 제거보다 공기 포기를 더 많이 해주어야 한다. 생물학적 처리를 위한 일반적 조건은 DO 5mg/L, pH 7.5 이상, 산화 환원 전위가 300~400mV 이상 유지하는 것으로 알려졌다. 신규 정수장의 초기 가동 시 망간세균 성장을 위하여 2~8주의 시간이 소요되는 단점이 있다. 따라서 생물학적 방법을 이용한 망간제거는 철 제거공정보다 실용화 되지 않았다.

망간과 철을 동시에 제거하기 위해서는 두가지 공정이 필요하다. 즉, 첫 번째 철 제거를 위한 공기포기와 여과, 두 번째 포기와 여과는 망간 제거를 위한 것이다. 이때 효율적 제거를 위하여 lime, caution soda, soda ash 등을 이용, pH를 7.5이상으로 유지시킨다.

2.3 전기분해

2.3.1 전기분해의 이론

전기분해의 원리는 영국의 과학자 마이클 패러데이(Michael Faraday, 1791~1867)에 의해 1833년 확립되었다(박현구, 2006). 패러데이 법칙은 전해질 용액을 전기분해시, 전극에서 석출되는 물질의 질량은 그 전극을 통과한 전기량과 물질의 몰수에 비례하고, 그 물질의 원자량에 반비례한다. 그리고 1g당량의 물질을 같은 전기량에 의해 석출시키는데 필요한 전기량은 물질 종류에 상관없이 일정 값을 지닌다. 1g당량의 물질을 석출시키는데 필요 전기량을 패러데이상수, 1C, 석출되는 물질의 양을 그 물질의 전기화학적 당량이라고 한다.

오수처리는 전해질이 용해되어 있는 오수에 음극과 양극판을 설치하여 전류를 흐르게 하여 음극(Cathode)의 환원 반응과 양극(Anode)의 산화반응에 의하여 오수 중의 오염물질을 제거하는 기술로 전기산화반응(electro oxidation)과 전해응집반응(electro coagulation)등이 오·폐수 이론 중에 가장 핵심적인 반응이다. 전기산화반응은 양극에서 오염물과 반응하는 직접산화법, 오염물을 중간 생성물에 의하여 산화하는 간접산화법이 있고 음극이된 물질은 생성된 기포들에 부착하거나, 침전되기도 한다. 전해응집반응은 용해된 금속이 가수분해하여 현탁 용존 및 콜로이드성 물질로 수산화물을 형성하게 되고 제타전위(zeta potential)가 낮기 때문에 응집, 현탁, 침강특성이 우수하여 효과적이다.

(1) 전기화학(Electrochemistry)의 기초개념

전기화학은 화학적 현상과 전기적 현상 사이의 관계를 다루는 학문 분야이다. 전해질 용액에 대한 현상과 이 전해질 용액속의 전극에서 발생하는 현상에 대한 연구 및 부식(Corrosion)에 대한 이해를 위해서는 전기화학에 대한 지식이 필요하다. 전기분해는 전기화학 분해법으로 오래전부터 공업 분야에서 이용되어 왔으며, 이러한 전기분해의 기술을 발전시켜 무기성 또는 유기성 전해질이 포함된 물의 정수처리나 오폐수처리에 이용된다. 또한 전해질에 전기에너지를 공급시킴으로써 물리·화학적인 산화와 환원 분해, 중화, 석출, 살균, 응집등의 반응이 일어나고, 이러한 반응들의 반응속도를 증가시켜 오염물질을 제거하는 방법이다. 전해질 수용액에 직류전압(12 ~ 24V)을 가하면

직류전류가 흘러, (+)극과 (-)극에서 O_2, H_2 기체가 발생하게되는데 이때의 전압이 분해전압이며, 이 전압에 도달하면 전해가 일어나고 전리이온화가 시작되면 전기 화학 반응이 발생되어 (-)극에서는 전해환원작용이 (+)극에서는 전해산화작용이 일어나 생성된 환원제, 산화제 및 금속 수산화물 등이 물질과의 2차 반응으로 유도, 처리한다. 전도체인 금속에서 전류는 전가에 의해 흐르지만 전해질에서는 양이온과 음이온에 의해 전류가 운반된다. 전해질과 전극으로 이루어진 셀에 외부에서 전류를 공급해 주면 양이온은 음극을 향해, 음이온은 양극을 향해 이동하면서 전류가 흐르게 된다. 또한 전하 운반체가 전자에서 이온으로 바뀌는 과정에서 전극 주위의 수용액에서는 화학변화가 일어나게 된다.

전극을 사용한 전기 화학적 개념 수 처리 시스템은 1889년 영국에서 처음 도입하였고, 미국에서는 알루미늄과 철을 재료로 하여 폐수를 처리하는 공정이 연구 되었으며, 수산화알루미늄 floc 형성을 위해 알루미늄 전극을 사용한 전해응집을 대규모 음용수 정화시스템에 적용하였다. 일반적인 전기분해법의 종류를 표2.5에 나타내었다.

표 2.5 Theoretical reaction stoichimetry for manganese 2 (sommerfeld, 1999)

kinds	Types	Application
Direct electrolysis	Anodic oxidation Cathodic reduction	Oxidation decomposition of organics, cyanide ion Electrodialysis of metal ion
Indirect electrolysis		Application of ClO_3 Application of H_2O_2
Electro flotation	Water electrolysis	Application of micro air bubble A part of direct eletrolysis
Electrolytic aggregation	Physicochemical treatment	Application of soluble electrode(Fe, Al, Zn)
Electro-dialysis	Ion treatment	Desalting Concentration of metal ion

전기분해에 의하여 오염물질이 제거되는 기본의 이론근거는 정확하게 확립되어 있지 않지만 주로 다음의 반응 즉, 전기적 응집, 전기적 부상, 전기적 산화, 표면흡착, 정전기적 인력, 화학전 전환 등에 의해서 일어난다고 보고 있다.

이 기술은 전기적 전력 소비량을 최소화하고 유출수의 처리 속도를 최대화하기 위해 최적화 되어 왔다. 이러한 접근은 기초적인 물리 및 화학 메커니즘으로서의 식견을 제공하나 향상된 시스템의 디자인, 공정의 모델링 또는 공정 제어와 기초적인 물리화학적 원리로부터의 최적화는 제공하지 않는다. 전해처리법은 농후 시안 폐수의 전해 산화처리, 제지 공장 폐수의 유기성 오탁 물과 색도의 처리, 크롬산 폐수의 전해 산화처리, 하수의 탈인 처리, 식염수 또는 해수를 이용한 감균 용 차아염소산나트륨 발생 장치 등에 사용되고 있다.

전해응집반응은 전해 과정 중 양극에서 생성되어 용해된 금속이온들이 가수 분해 되어 금속 수산화물을 만들고, 생성된 금속수산화물은 화학적으로 만들어진 금속 수산화물 보다 활성이 강하고 제타전위가 낮기 때문에 흡착, 응집, 침강 등의 특성이 우수하며 폐수처리에 효과적이다. 또한 전기분해에 의한 직접적 이온 발생을 포함하고 있으며, 양극에 철이나 알루미늄 등의 용해성 전극을 이용하여 양극에 금속 양이온을 공급함으로써 일어난다. 생성된 금속 양이온은 전기장의 농도와 힘 구배에 의해 대류, 확산되며, 콜로이드와 같은 입자들과 전기적 결합하여 중성화되어 응집, 침전된다.

(2) 전기화학적 반응특성

전해법에 의한 수 처리에서는, 처리에 사용되는 화학약품의 사용이 화학적 침전법에 비하여 적고, 폐수 처리가 효과적 진행되려면 액온이 상온인 상태에서 행해지는 것이 좋으나 액온이 너무 낮거나 높으면 전해효과도 나빠진다. 또한 폐수처리 시의 조건과 반응 온도 등의 조절은 전류, 전압에 따라 조정하기 쉽고 운전이 용이하다.

처리시간은 폐수의 종류와 폐수량, 농도의 변화에 따라 다르지만, 일반적으로 짧은 편이며, 처리방식도 연속식과 회분식 중 어느 것을 사용해도 지속적으로 처리 가능하다. 폐수의 pH는 산성 이거나 약산성으로 하는 것이 좋다. 사용하는 전원은 폐수의 처리 목적과 성질에 따라 다르고, 교류나 직류 전원을 적당하게 구분하여 사용하는 것이 좋다.

① 금속의 활성 용해반응

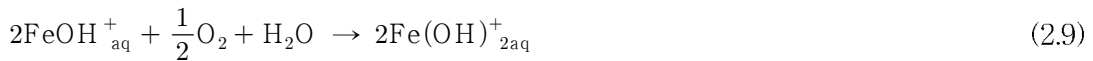
금속이온을 중심으로 인접 배위자로서 동일한 Fe이온이 둘러싸이게 되며 금속 격자가 형성되어 Fe이온이 H₂O 및 OH⁻와 배위하여 수화이온이 되는 반응이다.





② 금속이온의 용액내 산화반응

금속이온들이 용존산소와 같은 산화제에 의해 산성이 높은 수화금속이온으로 산화되는 반응으로서, 일반적으로 철의 산화도가 서로 다른 수화이온의 $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 가 공존하는 경우에 나타난다.



③ 금속 착이온의 가수분해 반응

Fe 이온 배위에서 양성자가 방출되는 반응으로 반응평형은 pH에 의존한다.



또한 음극에도 Fe 판을 이용하면, 일정시간 주기로 음극과 양극을 변환할 때에도 극판의 오염을 방지할 수 있다. 이것은 처리효율에 큰 영향을 주게 된다.

전기분해에 의한 방법은 폐수의 처리반응이 전극과 용액의 접촉면에서 이루어지게 되며, 계면의 2차적 표면에 한정되어 다른 방법에 비해 처리반응이 일어나는 범위가 상대적으로 좁아 충분한 교반을 하여야 한다. 또 전극이 오염되어 반응성이 약해지거나 부식 발생이 쉽기 때문에 전해효율이 떨어지게 되고 용출된 금속이온의 잔류로 인해서 COD가 증가하거나 경우에 따라서는 전해질 농도, pH, 전류 등에 유의해야 한다.

2.3.2 전기분해의 산화와 환원

어떤 물질이 전자를 잃느냐 얻느냐에 따라 산화(oxidation) 와 환원(reduction)으로 구분하여 전자의 이동 방향을 나타내게 된다. 산화와 환원반응은 물질 등 간에 전자를 주고 받으면서 동시에 쌍(couple)으로 일어나며, 이러한 반응은 혼자 일어나지 않는다. 그래서 산화와 환원이 일어나는 반응을 산화/ 환원반응(redox reaction) 이라 합하여 부르기도 한다.

산화/ 환원반응은 전자의 이동 반응이므로 물질이 전자를 잃는 것을 산화, 전자를 얻은 것을 환원이라 한다. 전자의 주고받음으로 수소 또는 산소의 주고받음을 충분히 설명할 수 있고 이들은 전자이동반응에 포함되는 반응이기 때문이다. 어떤 물질이 산화되면 그 물질은 반드시 다른 물질에게 전자를 주어, 다른 물질을 환원시켰기 때문에 산화된 물질은 환원시킬 수 있는 능력이 있어서 환원제라 표현할 수 있다. 마찬가지로 전자를 잘 받아들이는 즉, 환원이 잘 되는 물질은 상대방을 잘 산화시키기 때문에 산화제라 표현한다. 전해질의 용융상태 또는 수용액에 전류를 통하여 화학 변화를 일으키는 것을 전해라고도 한다. 화학반응에서는 일어날 수 없는 것을 전기에너지로 가함으로써 화학에너지로 바꾸어 자유에너지가 증가하여 반응이 가능하도록 하는 것이다. 즉 수소와 산소에서 물을 생성하는 반응 $2H + O \rightarrow 2HO$ 는 그 자유에너지 변화 G의 값이 음(陰)이므로 자발적으로 일어날 수 있으나, 그 역반응인 물의 분해로 수소와 산소가 생성되는 반응 $2HO \rightarrow 2H + O$ 는 G의 값이 양(陽) 이므로 자발적으로 일어날 수 없다. 이때 외부에서 전기에너지를 가하면 반응이 자발적으로 일어난다.

물의 전기분해 때에 보통 NaOH 15% 수용액이나 KOH 30% 수용액이 사용된다. 이 경우 극의 반응은,



로 전체의 반응은 $HO \rightarrow H + 1/2O$ 이다.

(+)극에서는 전자를 잃는 산화반응, (-)극에서는 전자를 얻는 환원반응이 일어나며 OH이온이 (-)극에서 (+)극으로 이동하면서 전류를 전달한다. 전기분해 때의 전기량과 석출하는 물질량의 사이에는 패러데이의 전기분해법칙이 성립한다. 즉 1화학당량의 물

질량을 석출하는 데 필요한 전기량은 물질의 종류에 관계없이 항상 일정하며(96487C), 이 전기량을 패러데이 상수라고 하고 F로 표시한다. 전기분해는 반응에 필요한 자유에너지를 전기에너지로 공급하는 것이므로 비 자발적인 반응을 진행시키기 위해 최소전압 E_r 는 이론분해전압이라 하며 $ZFE_r = G$ 로 결정된다. 물의 전기분해의 경우 E_r 는 상온에서 1.23V 이다. 실제의 전기분해에서는 E_r 보다 큰 압을 필요가 있다. ZF는 전기분해에 양쪽 극에서 받아들이는 전기량이며 물의 전기분해의 경우 $Z=4$ 이다. 공업적인 전기분해조 가운데 일반적인 것은 석면 격막으로 전기분해조를 2칸으로 칸막이 하고 양쪽에 극을 넣어 한쪽은 니켈(Ni)을 사용하여 (+)극으로, 다른 쪽은 니켈도금을 한 철을 (-)극으로 하여 전기분해 한다. 전기분해조와 전극이 모두 철판이라면 2가지를 겹하게 하여 전극검용의 상자 2개를 만들고, 그 사이에 고무와 같은 절연체와 석면 격막을 끼우고 죄어서 전기분해조를 만들기도 한다.

2.3.3 전기분해의 영향인자

(1) 전해질 농도

전해질은 용액 속에서 이온으로 해리하여 전류를 걸어주면 이 이온이 전하를 운반하는 용액이다. 전기화학반응은 일반적으로 (+)극과 (-)사이에서 전기적 저항을 감소시키기 위해 이온전도도가 높은 용액에서 이루어진다. 용액을 통해 전류를 흐르게 하는 전해질은 전류를 전달하는데 이온으로써 운반되는 것으로 금속과 같은 전도체와 다르다. 전해질은 전기분해에 있어서 도체 역할을 하고 전해질 용액의 (+)극과 (-)극의 전극을 설치하여 전류를 흐르게 할 때 전해질의 종류에 의한 영향도 있지만 전해질 농도가 낮아 전기전도도가 낮은 경우 과도한 조전압에 의한 열손실이 증가하여 전류의 효율이 떨어지고, 처리 효율도 떨어진다. 그러므로 전기분해에 처리는 대부분 해수와 같은 전기전도도가 높아 전기저항이 낮은 폐수에 적용한 연구가 많고, 전해질이 부족한 오수나 폐수를 처리할 경우 염소(Cl_2)를 첨가하여 처리한다. Calvin P. C.는 전기저항을 감소시키고 전기전도도를 높게 유지하기 위해 Sb, F, Cl_2 등을 넣어 전기분해 하였으며 전도도를 일으키는 물질로는 염화물외에 질산염, 황산염 등이 있다. Chiang 등은 질산염이나 황산염보다 염화물이 유기물 분해에 효과적인 것으로 보고하였다. 금속 전도체와 같이 용액도 도체에 주는 전압과 통과하는 전류의 세기에 관계하고 있는 옴 법칙에 따른다. 옴(Ω)의 법칙은 전류의 세기(I)는 전압(V)에 비례하고 전기저항(R)에 반비례한다.

$$I = \frac{V}{R} \quad (2.15)$$

전류의 세기(I)에 실용단위는 암페어(Ampere)이고, 전압(V)의 단위는 볼트(Volt), 저항(R)의 단위는 옴(Ohm)이다. 즉 1Ω의 저항에 대한 1암페어의 전류가 흐르게 하는데 필요한 전압으로 정의된다.

(2) 전류의 세기

전류의 세기(I)는 전기분해반응과 비례하여 반응한다. 전기분해산화제의 농도가 일정 수준까지 높아지지만 그 이상 높은 전류일수록 전기적 효율이 감소하기 때문에 효율적인 사용 전력량 평가에 있어서 고려되어야 할 인자이다.

(3) 전류 밀도

전류밀도는 전극의 단위 면적당 크기로 정의하며 단위는 A/cm², A/dm² 또는 mA/cm² 등으로 표시한다. 전기분해에 있어서 석출하는 원소 또는 원자단의 양은 이것에 통한 전기량에 비례하고, 1g당량의 원소는 원자단을 석출하는데 원자나 원자단의 종류와 관계없이 항상 일정하다는 패러데이 법칙이 적용된다. 전류밀도는 극 간격이 좁을수록 저항이 낮아 전압이 낮게 유지되고 동일한 전압 전류밀도는 높게 할수록 처리효율이 높아지며 오염물 처리에 대한 에너지 사용이 적다.

(4) 반응시간(Reaction Time)

전기분해의 반응시간은 전기분해조를 통과하여 생성되는 산화제의 농도와 밀접한 관계가 있다. 반응시간이 증가할수록 통과 전류량이 증가하며 생성되는 전기분해 산화제의 농도가 더 높아지게 된다. 따라서 전기분해반응에서 반응시간은 중요한 인자로 작용한다.

(5) 전극판의 종류

전극은 용액으로 양전하의 전류가 들어가는 양성전극 또는 양극이라고 하며 전류가 나가는 극을 음성전극 또는 음극이라고 한다. 극판의 종류에 따라 (+)극과 (-)극이 나뉘지는데 (+)극은 알루미늄(Al), 철(Fe), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 카드뮴(Cd)등이 사용되며, 이들 금속원자들은 용액 속에서 용해되어 금속 수산화물을 형성하여 오염물

질을 흡착과 동시에 발생하는 H_2O_2 등의 기체와 상승하면서 고액분리가 일어나 오염 물질을 제거한다. 알루미늄(Al)이나 철(Fe)의 이온들은 응집반응을 하여 부상 또는 침전시킨다. 응집처리는 플록을 형성, 슬러지가 많이 발생하며 고액분리가 잘되지 않고, 생물학적 처리에 있어 장애 요인이기도 하다. 알루미늄(Al)과 철(Fe)을 양극으로 사용하여 유기물질을 제거시킨 실험 결과 고분자 유기물질은 응집이 일어나며, 저분자 유기물질은 CO_2 나 VOC로 전환된다고 보고되고 있다. 그리고 Lin등은 인 제거는 효과적이나 질소 제거는 낮은 제거 효율로 부적절한 것으로 보고 하였다. 또, 양극에 금(Pt), 티타늄(Ti), 은(Au), 이리듐(Ir) 및 DSA(Dimensionally Satable Anode, RuO_2/Ti), SPR(Sn/Pb/Ru)등의 전극은 사용하였을 때 거의 용해되지 않는 것으로 알려져 있다. 이들 불용성 전극을 통하여 수중에 전기를 가하면 용액 중에 존재하는 분자 또는 이온 등의 전극계면에서 오염물질이 직·간접으로 산화반응으로 처리된다. 이러한 과정을 전기산화라 한다.

(6) 전극간격

전기분해는 반응조 크기, 전극판의 수 등을 고려하여 적절히 간격을 유지하여야 한다. 전극간격이 넓으면 높은 전압이 요구되고, 좁을수록 많은 전기량으로 전해처리에 좋다. 전극간격을 크게 하면 전극사이의 전력이 적어 유기물 및 무기물의 산화는 적게 나타나 높은 전압이 요구되고, 전력손실도 증가한다. 따라서 전극간격을 좁게 유지하여 적정처리가 낮은 전압으로 가능하도록 해야 한다. 전극간격이 좁을수록 처리효율은 증가하고 낮은 전압이 적용되며 그 결과 에너지 소모가 적다. 또한 전극간격이 좁을수록 오염물의 제거율이 높아지는 것은 $HOCl$ 또는 OCl_2 의 생성속도가 커지기 때문이다.

(7) pH에 따른 영향

모든 수 처리마다 pH는 중요한 영향인자이다. 전기분해의 경우도 $NaCl$ 을 전해질로 이용한 전기화학적 산화반응에서는 $Cl_2-HClO-ClO$ 평형에 pH는 중요한 역할을 한다. OH 라디칼의 생성측면에서 pH가 중요하고, 염소이온(Cl^-)이 안정하며 연속적으로 OH 라디칼을 생성하는 값을 유지해야 한다. 전기분해 연구에서 치환체(substituent)의 종류에 따라 산화반응이 pH에 따라 적절히 조절 되어야 한다.

2.3.4 전기분해의 반응

전해질 용액 속에 두 전극을 담그고 직류 전원에 연결시키면 용액 속에 있는 이온들은 반전하를 띤 전극으로 끌려간다. 즉 양이온은 (-)극으로 이동하며, 음이온은 (+)극으로 이동한다. 결과적으로 전류가 용액을 통하여 (-)극으로부터 (+)극으로 흐르게 되는데, 이러한 전기 전도를 전해질 전도라고 한다. 한편 양극에서는 끌려온 음이온이 전극에 의해 전자를 잃고 산화되거나, 또는 전극 물질이 전극에 전자를 남겨놓고 양이온으로 산화된다. 그리고 음극에서는 양이온이 전극으로부터 전자를 받아서 환원되거나, 또는 전극 주위의 다른 물질이 전자를 받아서 환원된다. 전기화학에서는 산화가 일어나는 전극을 항상 (+)극이라고 하며, 환원이 일어나는 전극을 (-)극이라고 한다. 용액 속에서 전해질 전도가 일어나는 동안의 (+)극에 석출되는 전자들은 도선을 통해서 (-)극으로 전달된다. 전극에서는 전자 이동이나 산화-환원 반응은 항상 전기적으로 중성이 유지되도록 일어나야 한다. 그리고 양극에서 석출되는 전자의 수와 음극에서 떨어져나가는 전자의 수는 같아야 한다. 전기적 중성은 용액 속에서도 유지되어야 하며, 따라서 용액의 어느 한곳에서 음이온이 빠져나가면 양이온이 동시에 빠져나가거나 다른 음이온이 이곳으로 들어와야 한다. 이러한 과정에서 일어나는 산화-환원 반응이 바로 전기분해 반응이다.

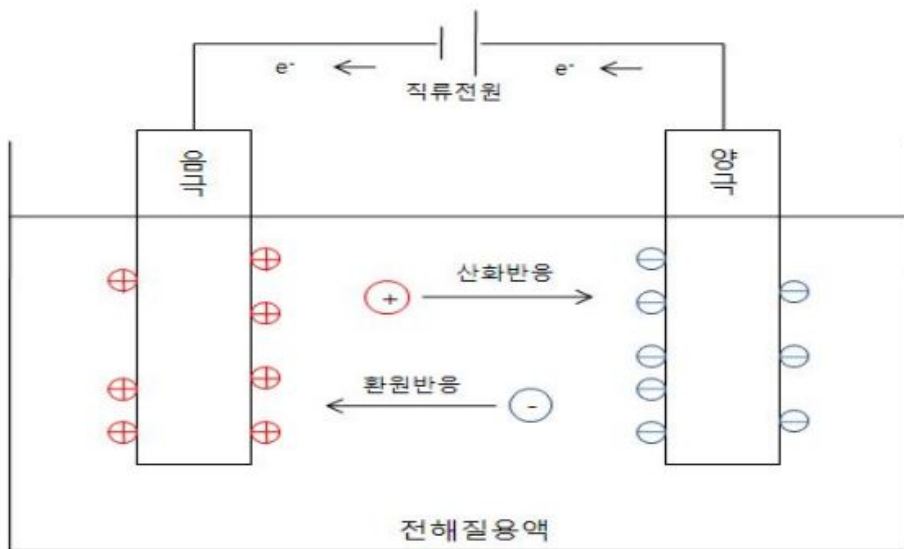


그림 2.4 Electrolysis

2.3.5 전기분해 전극의 특성

탄소(Carbon)는 산이나 알칼리 등의 화학약품에는 대단히 안정하다. 탄소는 산소, 수소 또는 질소 등과 안정적으로 공유결합을 형성할 수 있으며 단일결합, 이중결합, 삼중결합이 가능하고 고리형과 사슬형의 구조도 형성할 수 있다. 이러한 탄소원자의 특성은 다양한 공유결합배열을 가능하기 때문에 수백만종의 물질이 만들어질 수 있는 기본이 될 수 있다. 따라서 생체분자의 기본요소로 아주 적합하다. 그리고 대기 중에서는 이산화탄소(CO₂)나 메탄가스(CH₄)와 같은 기체 상태로 존재하고 암석권에서는 탄산염과 물 속에서는 탄산이온의 형태로 존재한다. 탄소(C)는 석유과 석탄의 주성분이며 인위적으로 카본블랙과 활성탄을 만들어 사용하고 있다. 활성탄은 식품공업에서 흡착제, 탈색으로 사용되며 카본 블랙은 인쇄기의 잉크를 비롯하여 타이어와 같은 고무에 사용된다.

구리(Cu)는 적색 광택을 가진 금속으로 연성 (가늘고 길게 늘어나는 성질), 전성(얇게 펴지는 성질)이 뛰어나 비교적 가공하기가 쉽고 적당한 강도도 가지고 있다. 열 및 전기전도율은 은 금속 중에서 두 번째로 커서 열선이나 전선의 주재료로 쓰인다. 그 자체로도 널리 이용되지만 아연(Zn)을 첨가한 황동, 주석(Sn)을 첨가한 청동, 주석(Sn)과 알루미늄(Al)을 첨가한 알루미늄 청동 등 합금으로도 많이 쓰인다. 특히 구리선은 전선에 많이 쓰이고 구리판은 구리의 우수한 열전도성과 내식성을 이용하여 일반용기와 냄비를 만드는 데도 사용되며, 청동은 동전을 만들 때 사용된다. 신동품은 전해구리와 기타 합금용 금속·구리합금 등을 알맞게 배합 용해한 다음 소정의 성분으로 조정하여 주입한 동괴를 원료로 하여 판·봉·관·선 등으로 가공한다. 그리고 동판은 열전도성과 내식성을 활용하여 특수한 냄비를 비롯하여 일반 집기를 만드는 데도 사용되며, 동화로는 주석 2~10%를 섞은 청동이 사용된다. SUS는 열, 산소, 물, 화학약품 등의 환경에서 부식에 대한 저항성을 갖도록 만든 철(Fe)과 크롬(Cr) 및 다른 원소들의 합금강으로 최소한 10.5%이상의 크롬을 함유한 것이다.

SUS(Steel use stainless)의 조건은 산화크롬(Cr₂O₃) 피막이 형성되어 산소 등의 침입을 차단하여야 하고, 스테인리스 스틸이 비 활동성을 가져야 한다. (부동태, passivity), 일부 공구강의 경우 크롬을 12%정도 가지나 활동성이 있어 STS보다 공구강으로 취급된다. SUS는 전혀 녹슬지 않는다 라는 표현 보다는 보통 철강에 비해 그다지 녹슬지 않는다는 표현이 적절하다. 특히 산화력이 없는 것에 대해서는, 크롬을 첨가한 산화피막에 의한 방호효과가 없으므로, 염산 등에는 그다지 내식성이 없다. 또 스

테인리스스틸의 일종인 오스테나이트강은 염소이온이 있는 환경 하에서는 응력 부식이 일어나는 결점이 있다.

티타늄(Ti)은 지각에 아홉 번째로 많이 함유된 원소이고, 금속 중에서는 네 번째로 많으며 화성암이나 화성암으로 이루어진 모래에 많다. 가장 흔하고 가장 널리 사용되는 티타늄 광물은 티타늄 원자가 산소 원자와 철 원자에 결합되어 만들어진 일멘나이트(산화티타늄(IV) 철(II) 산화물, FeTiO_3)이다. 티타늄은 반응성이 강한 금속이어서 공기 중의 산소와 반응하여 산화티타늄의 얇은 막을 형성한다. 표면을 둘러싸고 있는 이 산화막으로 인해 티타늄은 더 이상 산소와 반응하지 않고 내식성이 강해진다. 티타늄은 내식성과 강도 그리고 연성을 가지고 있어 인공 힙 조인트, 인공 심장, 심장박동 조절기와 같은 의학적 용도로 사용하기에 이상적이다. 티타늄은 열역학적으로는 아주 반응성이 큰 금속이지만 물이나 공기와 아주 느리게 반응하는데, 이는 산화물 부동화 보호 피막을 만들기 때문이다.

그러나 고온으로 가열하면 산소, 질소, 수소를 포함한 거의 대부분의 비금속 원소들과 반응한다. 공기 중에서는 1200°C에서, 그리고 순수한 산소 기체에서는 610°C에서 TiO_2 가 되고, 질소 기체에서는 800°C에서 질화티타늄이 된다. 잘게 부서진 티타늄(Ti) 조각들은 자연 발화될 수 있기 때문에 금속 티타늄(Ti)을 가공할 때 부스러기들이 생기지 않도록 주의해야 한다. 화합물에서 티타늄(Ti)의 산화상태는 +4가 대부분이나, +3의 상태도 흔히 있고 +2과 +1도 있다. 금속 자체의 반응성에도 불구하고 Ti 덩어리는 내부식성이 큰데, 이는 단단하고 치밀하여 금속에 강하게 부착되는 산화물 피막이 만들어지기 때문이다. 실온에서는 묽은 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 염소(Cl_2) 기체, 대부분의 알칼리 수용액, 유기산 등과 반응하지 않으며, 바닷물에서도 부식되지 않는다. 높은 온도에서는 할로젠이나 진한산과 반응하지만 알칼리 수용액과는 반응하지 않는다.

제 3 장 실험 재료 및 방법

본 실험에서는 앞에서 설명한 SUS와, Ti전극을 사용하여 실험을 진행하였다. 전기분해에 의한 망간 제거 실험은 운전인자에 따른 처리특성과 망간 제거에 미치는 인자에 대해 연구하였다. 전기 분해 전후의 원수와 처리수의 망간 농도 평가를 위한 각 항목별 실험은 표 3.1과 같은 조건으로 실험하였다.

표 3.1 망간 전기분해 실험 조건

번호	실험 내용
1	전극 개수 변화 실험 - 전극 개수를 2개, 4개, 6개로 변화시키면서 실험
2	전극 종류 변화 - SUS와 Ti 로 전기 분해 실험
3	전압이 실험에 미치는 영향 - 전압 변화 (3V, 6V, 9V) 실험
4	전기분해조 구조 변화 실험 - 회분식, 연속식 전기 분해조로 망간 농도 결과 실험
5	채수시간별 망간 농도 실험 (1) 회분식 망간 전기분해 실험 - 0분, 30초, 1분, 1분 30초, 2분(30초 간격 채취) 실험 - 0분, 5분, 10분, 15분 (5분 간격 채취) 실험 (2) 연속식 망간 전기분해 실험 - 0분, 10분, 20분, 30분, 40분, 50분, 60분 (10분 간격 채취)실험
6	망간 농도는 1mgMn/L 로 고정

회분식·연속식 망간 전기분해 실험에 들어가기 앞서 표준용액 실험을 통하여 망간 농도를 구해보았다. $MnSO_4 \cdot H_2O$ 3.073g을 물 1L에 녹여 1,000mgMn/L 인 농도의 Stock용액을 ① 1/10로 희석하고 ① 용액을 다시 ② 1/10로 희석하여 10mgMn/L 농도로 만든다. ② 용액을 이용하여 다음 표3.2 와 같은 표준용액을 제조하였다.

표 3.2 망간 전기분해의 표준용액 희석배율과 주입량

농도	희 석 배 율	100mL로 희석할 경우, 주입량 (mL)
0	-	-
0.2	50.0	2
0.4	25.0	4
0.6	16.666	6
0.8	12.5	8
1.0	10.0	10
1.2	8.333	12

농도에 따라 표준용액을 분취한 뒤, 발색을 보조용액 ammonium persulfate 용액과 special agent 용액을 주입하고, Hot Plate에서 가열하여 발색하였다. 너무 오래 끓이면 남은 persulfate가 분해되고, permanganate 색이 약해 질 수 있기 때문에 1분간 가열하고 수돗물로 빨리 식히는 과정을 진행하였다. 발색 시킨 용액을 분광광도계를 사용하여 525nm 파장에서 흡광도를 측정하여 Standard Curve를 작성하였다.

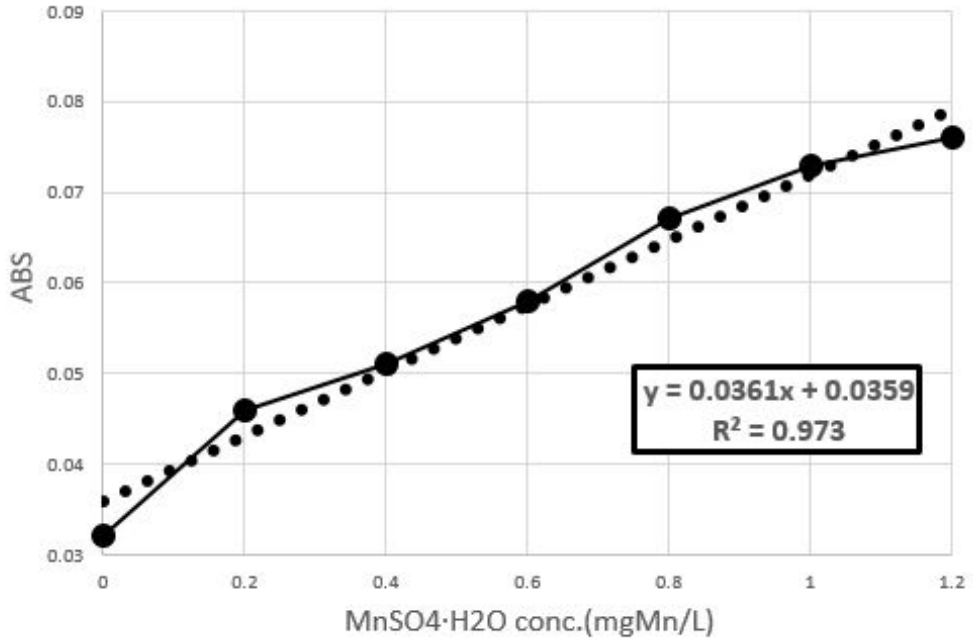


그림 3.1 standard curve

3.1 회분식 망간 전기분해 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 장치는 그림3.3과 같고, 개요도는 그림 3.2과 같다. 실험에 사용된 DC regulated power supply는 출력전압 0 ~ 30V, 전력 전류 0 ~ 3A까지 조절 가능하며 DC regulated power supply를 사용하여, 일정한 전압을 유지하였다. 전기분해조는 아크릴 소재로 직사각형으로 제작하여, 용량은 2L가 되도록 가로(15cm) × 세로(12cm) × 높이(19.5cm) 인 체적에 전극 사이 거리는 가로 2.4cm, 세로 1.8cm로 12개의 구멍을 뚫어 한번에 12개의 전극을 연결할 수 있도록 제작하였다. 전극은 스테인리스 스틸 봉(이하는 SUS로 한다.), 티타늄 봉(이하는 Ti로 한다.) 전극을 사용하였고, 교반기를 이용하여 일정한 속도로 교반하였다. 인공시료는 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 3.073g을 물 1L에 녹인 Stock을 반응조 2L에 2mL 주입하여 망간농도 1mgMn/L를 유지하였다.

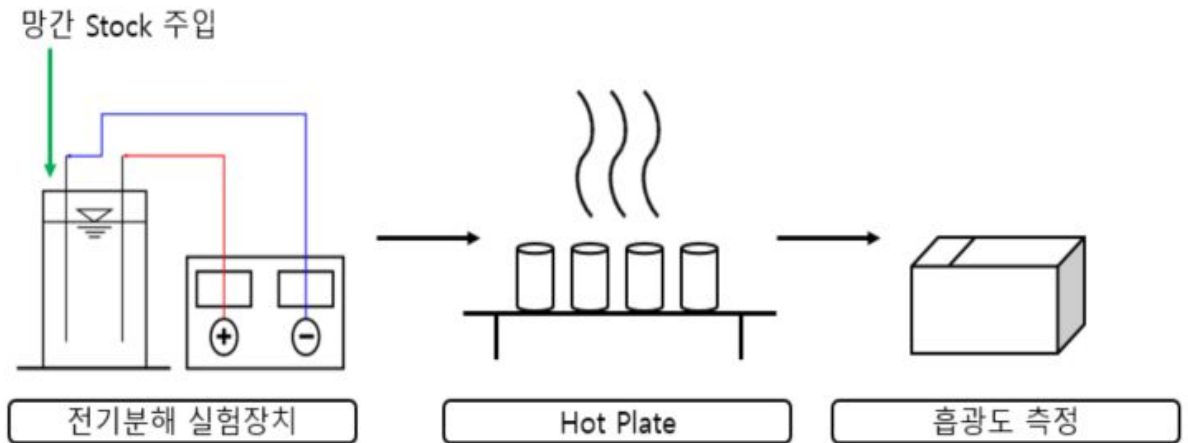


그림 3.2 회분식 망간 전기분해 실험공정 개요도

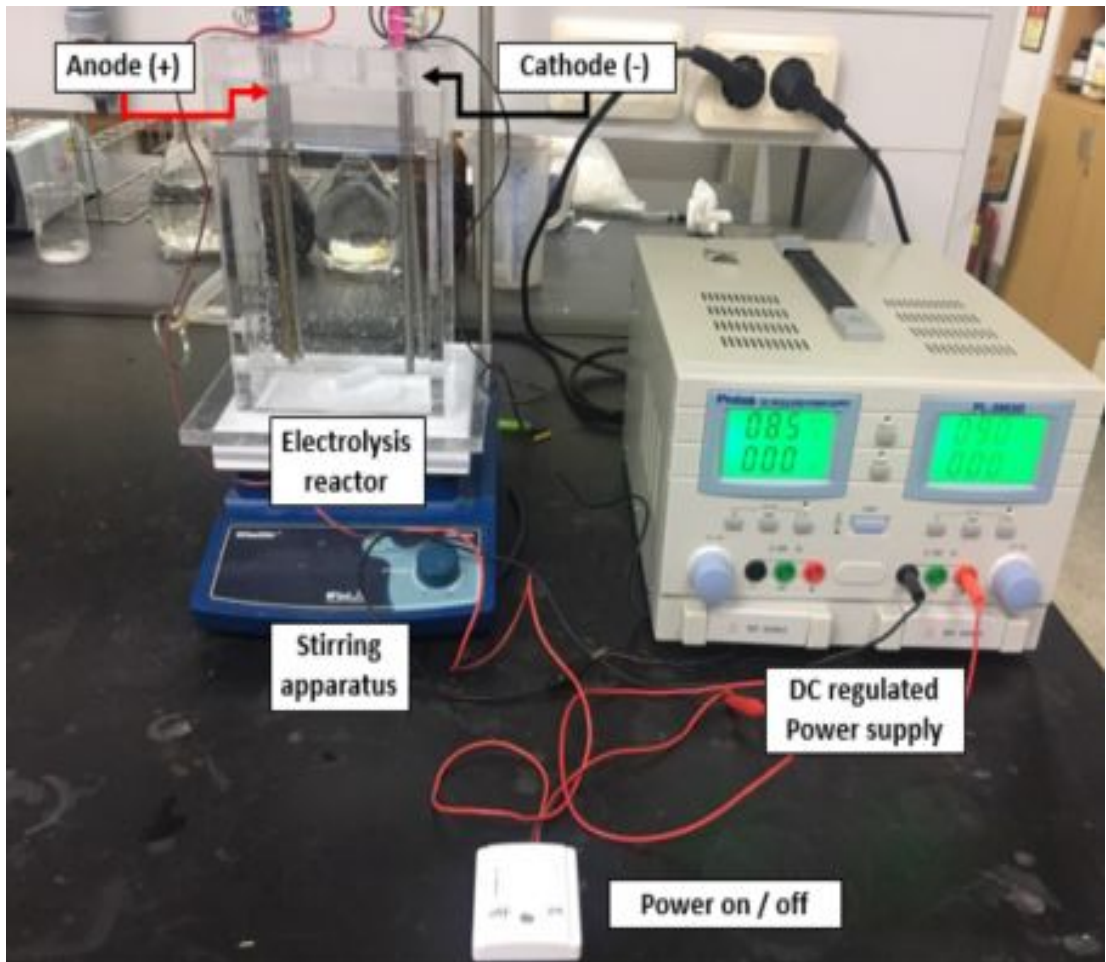


그림 3.3 회분식 망간 전기분해 실험장치

회분식 망간 전기분해 실험에서는 반응시간 조건을 0분에서 2분 (30초 간격 채수)으로 하는 실험과 0분에서 15분 (5분 간격)을 조건으로 하였고, 전압은 각 전극별로 3V, 6V, 9V를 유지하였다. 시간에 맞춰 10mL씩 채취한 시료는 비이커에 옮겨 발색 보조제를 주입하고 Hot plate에서 1분간 끓여주었다. 끓인 시료를 수돗물로 빠르게 식힌 후, 튜브에 옮겨 담아 분광광도계 525nm에서 흡광도를 측정하였다.

3.2 연속식 망간 전기분해 실험장치 및 방법

연속식 망간 전기분해 장치는 회분식 망간 전기분해 장치에 정량펌프를 설치함으로써, 60분 동안 전기분해조에 망간 농도 1mgMn/L 시료를 통과 시키며, 10분마다 시료를 채취하였다. 이때 전압은 전기분해 효율이 효과적이었던 9V로 설정하고 전극은 회분식과 마찬가지로 SUS와 Ti를 사용하였으며 6개의 동일한 전극으로 실험을 실시하였다. 다음 그림3.5은 연속식 망간 전기분해 실험장치 개요도이며, 그림 3.6은 연속식 망간 전기분해 실험장치의 사진이다.

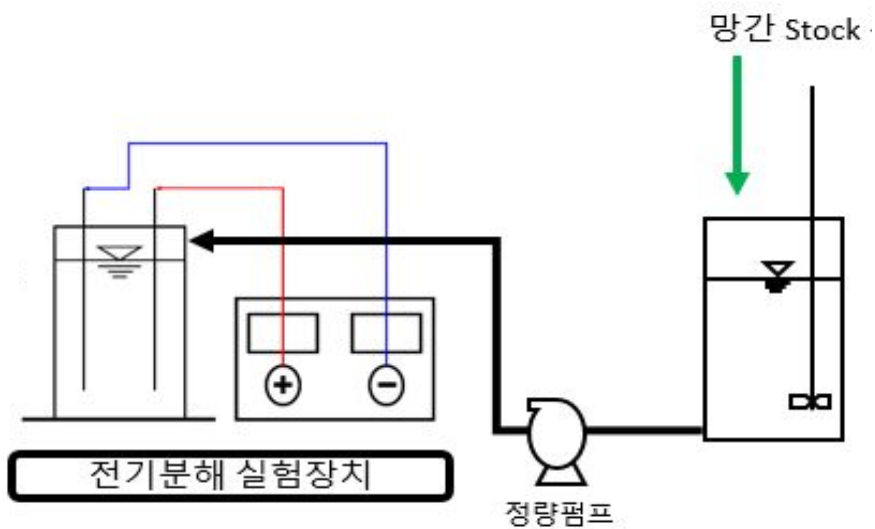


그림 3.4 연속식 망간 전기분해 실험공정 개요도

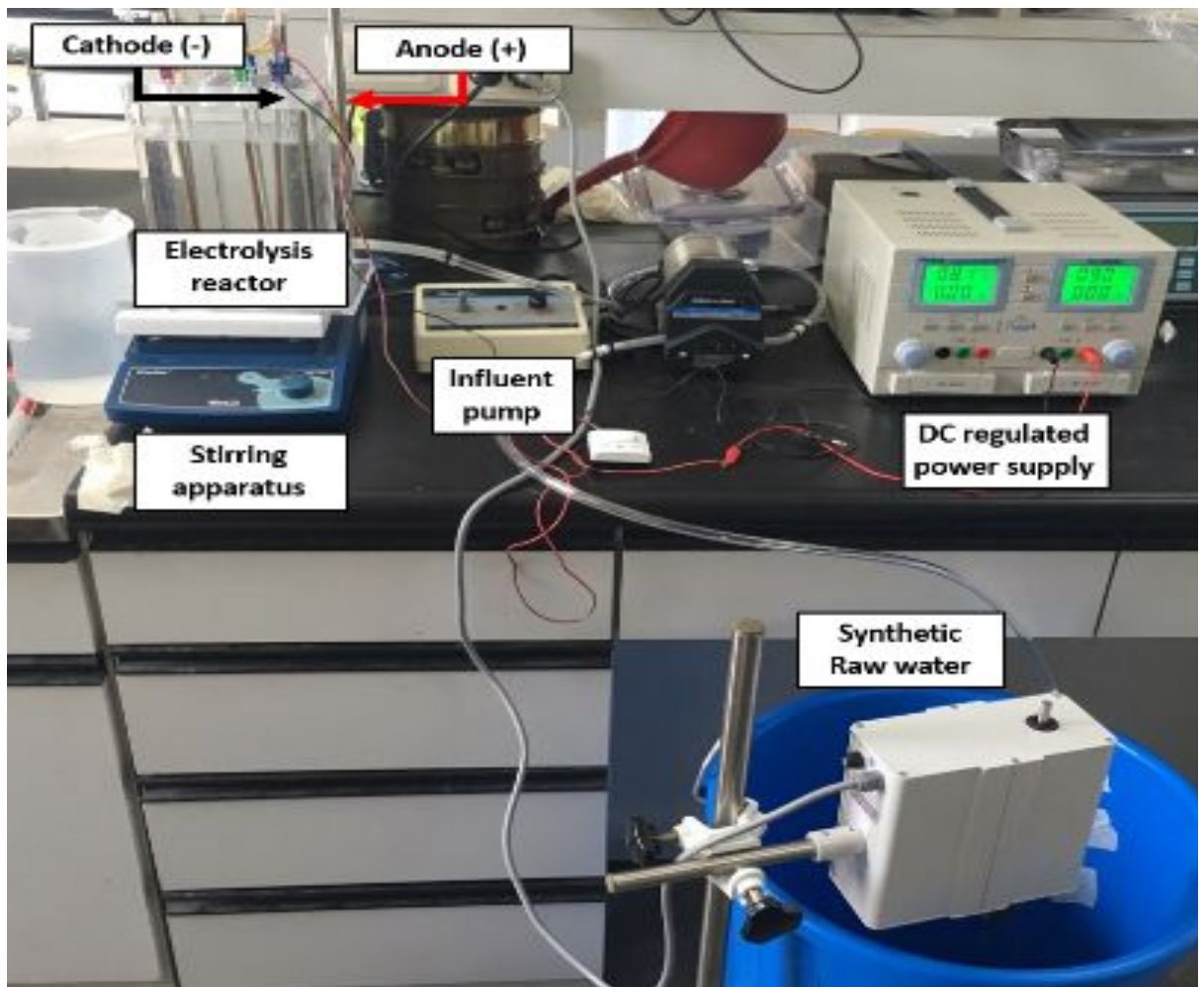


그림 3.5 연속식 망간 전기분해 실험장치

이 연속식 망간 전기분해 실험은 새로운 전기분해조를 따로 제작하지 않고 회분식 전기분해조에 유출구와 정량펌프만 추가한 형태로서 펌프의 유량은 200mL / min 과 같다. 전기분해 반응조의 체적이 2L 이므로 200mL / min 의 유량은 수리학적 체류시간 10 min에 해당한다. 또한 영향인자 제거를 위하여 가능한 전기분해조의 개방구를 막아보았다.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 회분식 망간 전기분해 효율 분석

4.1.1 SUS 전극의 전기분해 효율

전압과 전극 개수 변화에 따른 망간 제거 현황을 알아보기 위하여 외부 전압을 3V, 6V, 9V 로 변화시키고 전극 개수를 2개, 4개, 6개로 변화시키면서 시간에 따른 망간 제거 농도 및 제거 효율을 아래 그림 4.1 ~ 4.3에 도식하였다. 각각의 시험 조건을 표 4.1에 나타내었다.

표 4.1 SUS 전극을 이용한 회분식 망간 전기분해 실험 조건

Parameters	conditions
potential (voltage) [V]	3, 6, 9
Temperature [°C]	Room temperature
Reaction time (min)	(1) 0, 0.5, 1, 1.5, 2 (2) 0, 5, 10, 15
electrode	SUS

전극반응은 전압에 비례하므로 가해진 전압이 높을수록 전기분해 반응이 잘 일어나고 처리효율 또한 좋아진다. 즉, 전압이 높을수록 전기분해에 필요한 전기에너지가 충분히 공급되어 망간제거가 원활하게 이루어지기 때문으로 사료된다.

전압의 변화와 전극 개수별 망간 제거 현황에 대한 실험 결과로 제거 효율은 전압이 높아질수록 증가함을 알 수 있었다.

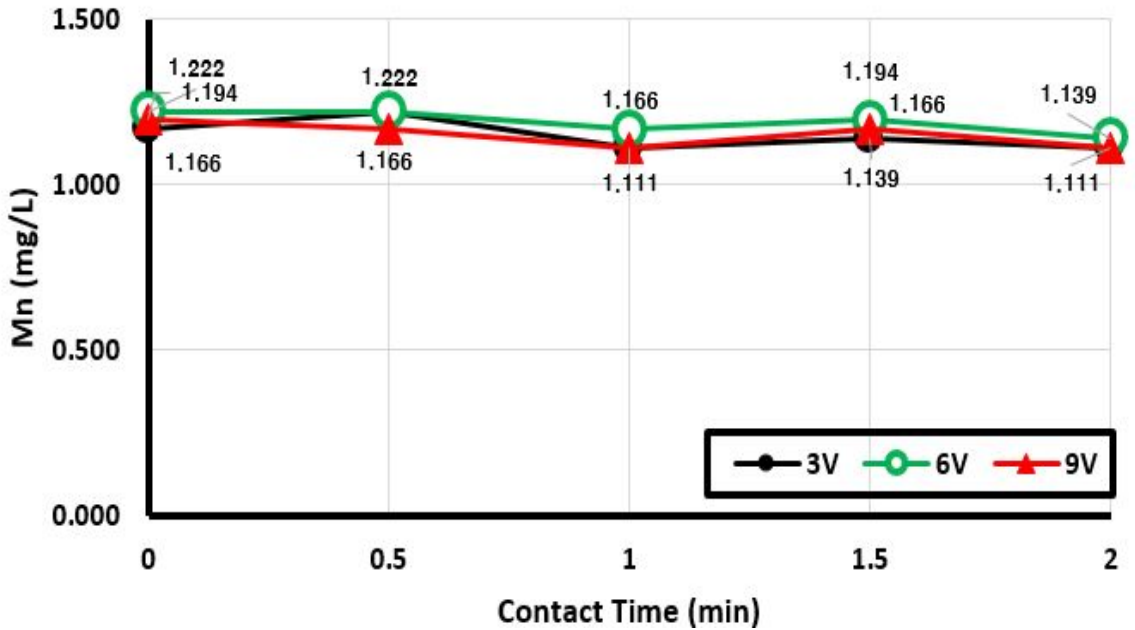


그림 4.1 SUS 전극 2개 전기분해 망간 농도

SUS 전극 2개를 사용하여 망간 전기분해를 실시하였을 때는 효과적인 망간 제거율을 보이지 못했다. 전압을 3V 주었을 때, 망간 제거 효율은 4.8%, 6V는 6.8%, 9V에서는 7%의 효율을 보였다. 전압의 증가에 비례하여 망간 제거 효율은 증가하였으나, 용량에 비해 적은 전극으로 실험환경에 따른 외부 영향인자의 간섭에 영향을 받음으로 사료된다.

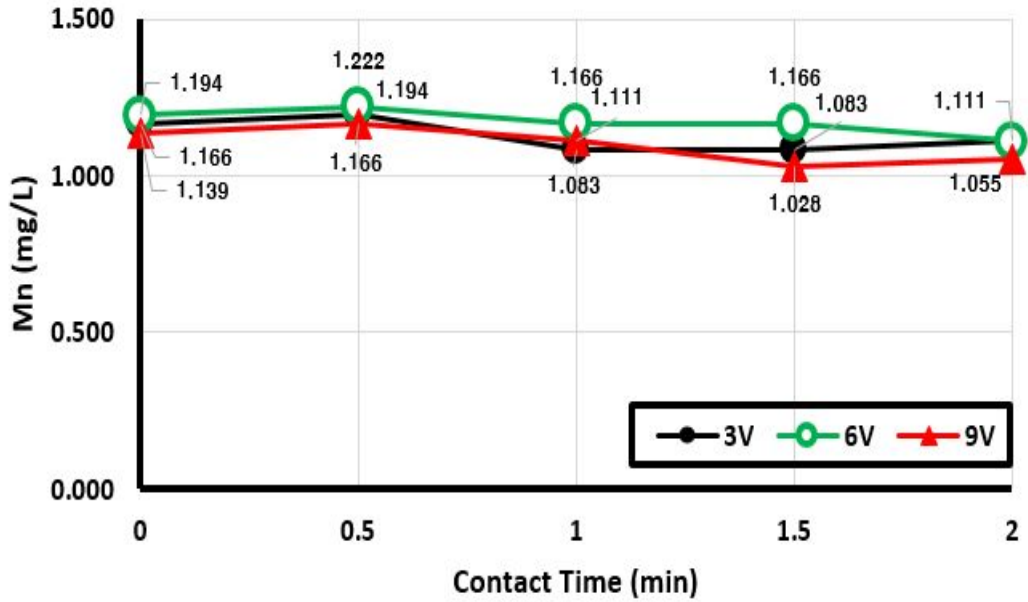


그림 4.2 SUS 전극 4개 전기분해 망간 농도

SUS 전극 4개를 사용하였을 때는 전압을 3V 주었을 때, 망간 제거 효율은 4.8%, 6V는 7%, 9V에서는 7.3%의 효율을 보였다. 2개의 전극과의 제거효율은 비교적 차이가 나지 않는 것으로 보인다.

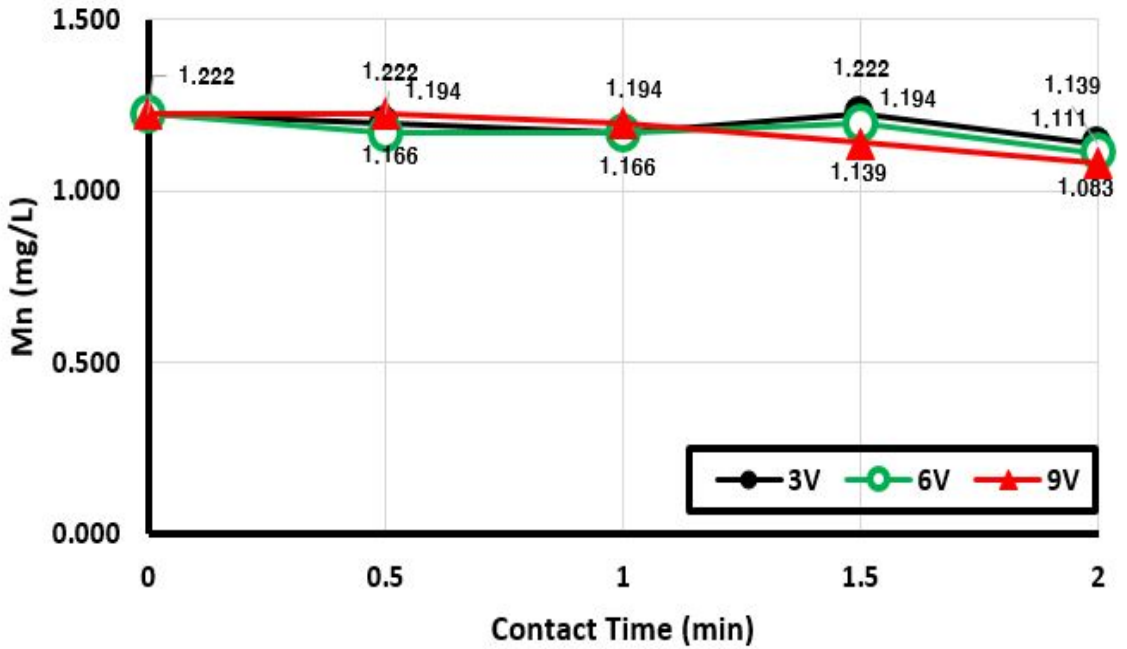


그림 4.3 SUS 전극 6개 전기분해 망간 농도

6개의 SUS 전극에서는 전압을 3V 주었을 때, 망간 제거 효율은 6.8%, 6V는 9.1%, 9V에서는 11.3%의 효율을 보였다. 앞에서 실험한 2개, 4개의 전극보다 비교적 높은 제거 효율을 보여주었으며, 이는 전극의 개수와 전압의 세기는 망간의 제거 효과와 비례함을 알 수 있다. 일정 구간에서 망간 농도가 증가하는 현상은 망간 제거 실험장치의 소형화로 인한 실험오차로 판단하였다.

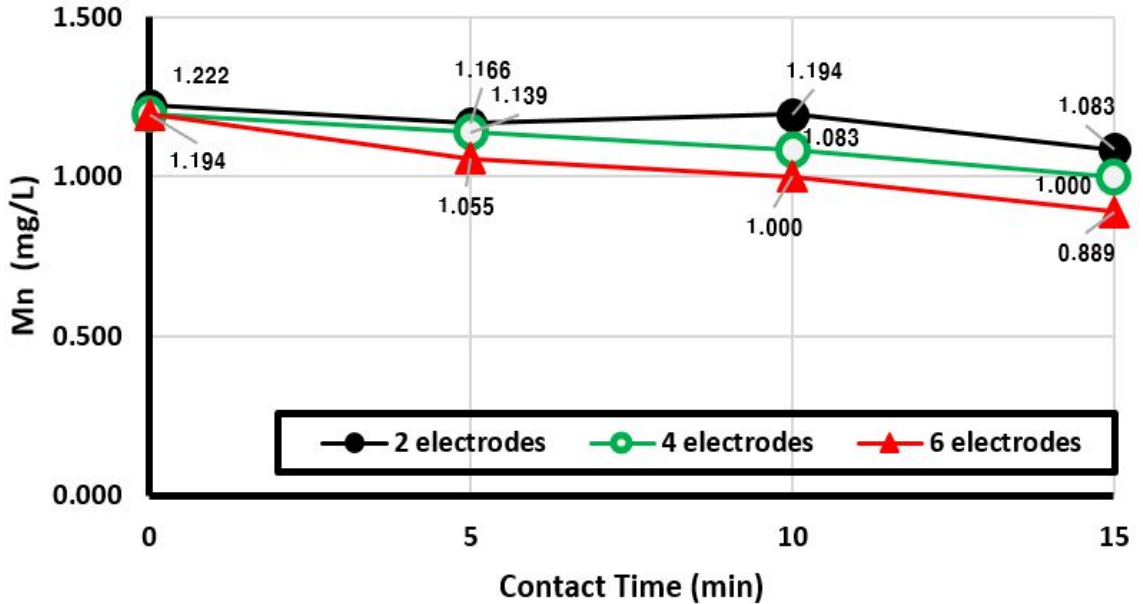


그림 4.4 SUS 전극 개수별 전기분해 망간 농도 (5분 간격)

위 그림 4.4 에 표시된 실험은 앞에서 실행했던 실험에서 망간 제거 효율이 가장 좋았던 9V 의 전압으로 전기분해 접촉시간과 채취시간을 각 15분과 5분 간격으로 연장하여 전기 분해를 실시해보았다.

제거 효율은 전극 개수 2개에서 11.3%, 4개 16.2%, 6개 25.5%로 0 ~ 2분 시간 동안 30초마다 채취하여 전기분해를 하였을 때보다, 분해시간을 15분으로 연장하고, 채취시간도 5분 간격으로 연장하였을 때, 망간 농도 제거 효율이 더 높을 뿐만 아니라 안정됨을 알 수 있었다. 즉, 망간수의 전기분해 접촉시간이 길어질수록 망간 제거율이 상승하는 것으로 조사 되었다.

4.1.2 Ti 전극의 전기분해 효율

Ti 전극 역시 SUS 전극과 같은 조건인 외부 전압을 3V, 6V, 9V 로 변화시키고 전극 개수를 2개, 4개, 6개로 변화시키면서 시간에 따른 망간 제거 농도 및 제거 효율을 그림 0.0 ~ 0.0에 도식하였다. 실험 조건을 표 4.2에 나타내었다.

표 4.2 Ti 전극을 이용한 회분식 망간 전기분해 실험 조건

Parameters	conditions
potential (voltage) [V]	3, 6, 9
Temperature [°C]	Room temperature
Reaction time (min)	(1) 0, 0.5, 1, 1.5, 2 (2) 0, 5, 10, 15
electrode	Ti

SUS 전극과 마찬가지로 Ti 전극도 전압의 변화와 전극 개수별 망간 제거 현황에 대한 실험 결과로 제거 효율은 전압이 높아질수록 증가함을 알 수 있었다. Ti 전극의 전기분해 실험도 마찬가지로 전압의 세기와 전극 개수에 비례하여 망간 제거 효율이 좋다는 것으로 사료된다.

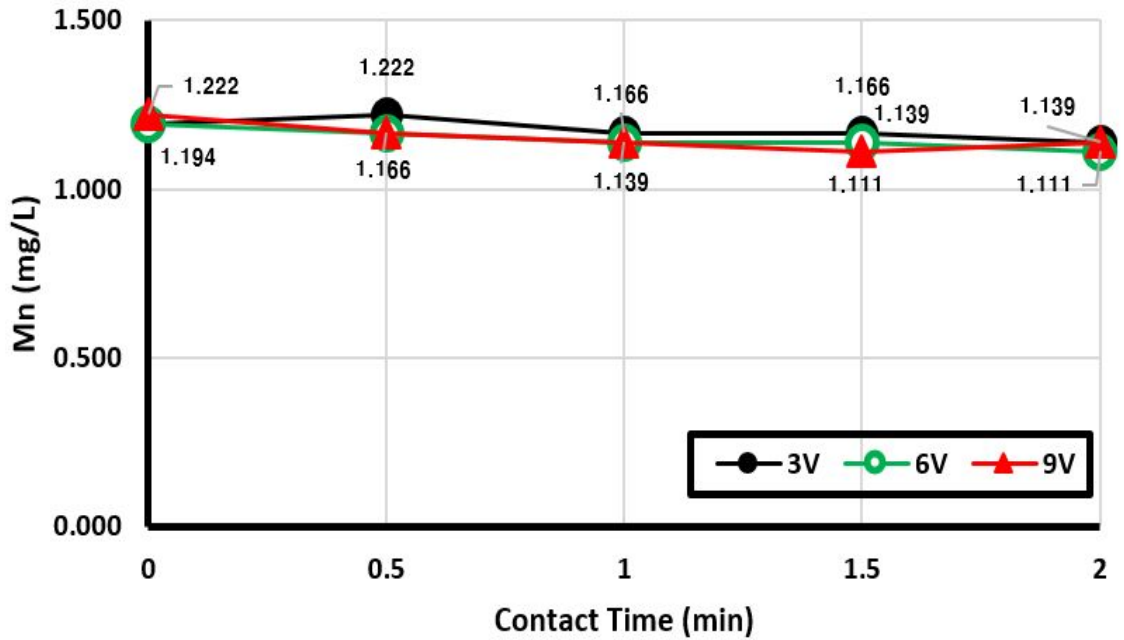


그림 4.5 Ti 전극 2개 전기분해 망간 농도

Ti 전극 2개를 사용하여 망간 전기분해를 실시하였을 때, SUS 전극과 마찬가지로 효과적인 망간 제거율을 보이지 못했다. 전압을 3V 주었을 때, 망간 제거 효율은 4.6%, 6V는 7%, 9V에서는 6.8%의 효율을 보였다. 6V의 전압에서 보다 9V의 전압에서 더 낮은 효율을 보여주었으며, 이 역시 외부 영향인자에 의하여 생긴 오차로 판단된다.

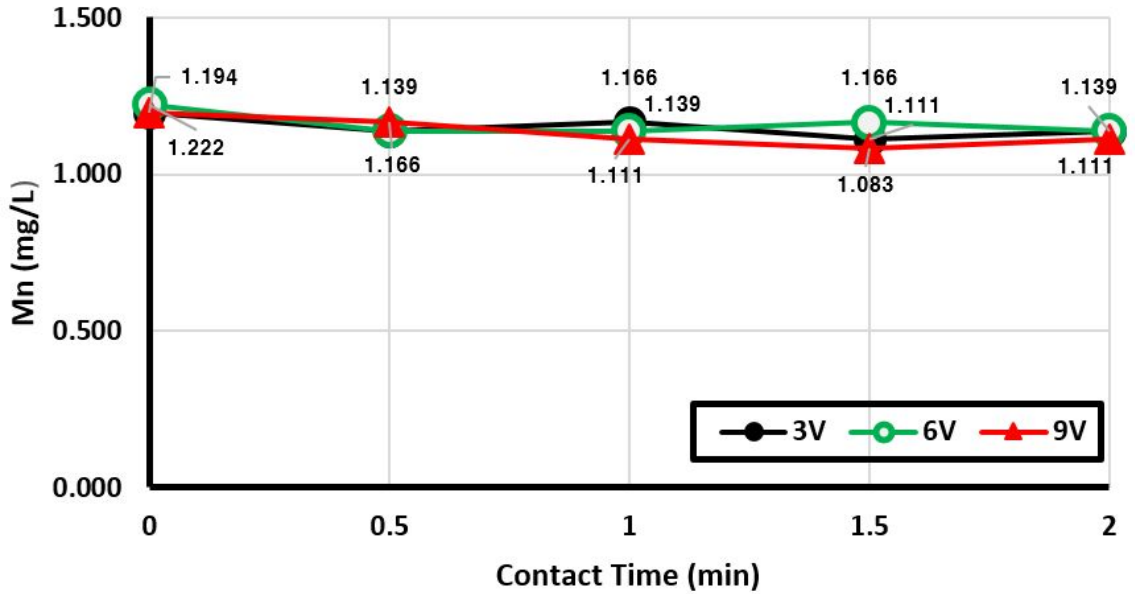


그림 4.6 Ti 전극 4개 전기분해 망간 농도

Ti 전극 4개를 사용하였을 때는 전압을 3V 주었을 때, 망간 제거 효율은 4.6%, 6V는 6.8%, 9V에서는 7%의 효율을 보였다. 2개의 전극과의 제거효율은 다르지 않는 것으로 보여진다.

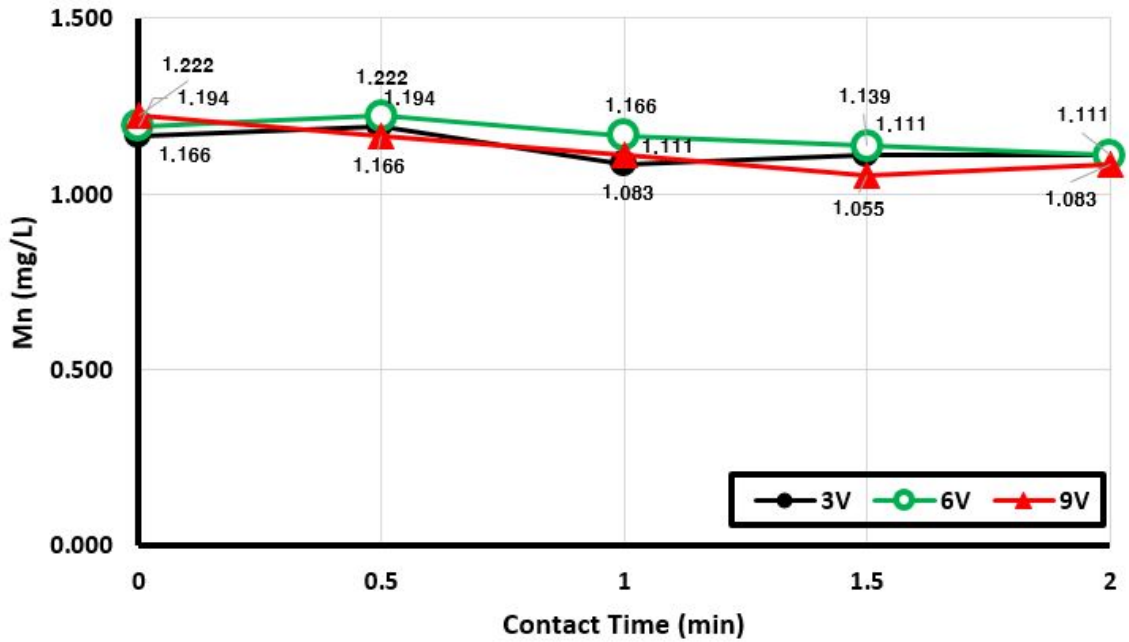


그림 4.7 Ti 전극 6개 전기분해 망간 농도

6개의 SUS 전극에서는 전압을 3V 주었을 때, 망간 제거 효율은 4.8%, 6V는 7%, 9V에서는 11.3%의 효율을 보였다. SUS 전극 제거율과 같이 앞에서 실험한 2개, 4개의 전극보다 비교적 높은 제거 효율을 보여주었으며, SUS 전극과 Ti 전극은 제거 효율은 거의 흡사 하였고, 비교해보았을 때, 눈에 띄는 차이점을 발견하지 못했다.

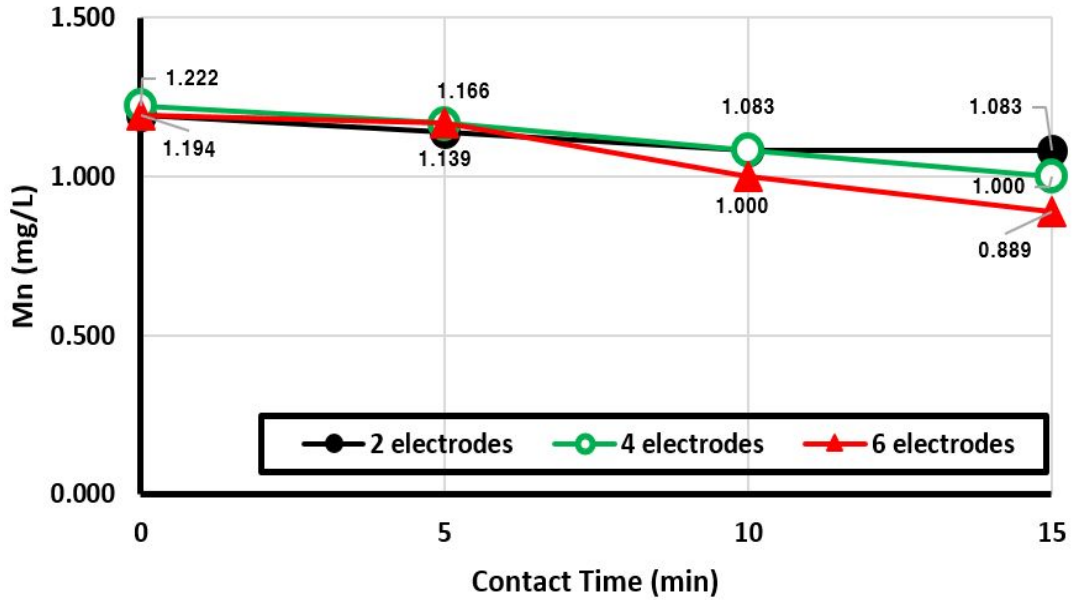


그림 4.8 Ti 전극 개수별 전기분해 망간 농도 (5분 간격)

Ti 전극도 마찬가지로 망간 제거 효율이 가장 좋았던 9V 의 전압에서 전기분해 접촉시간과 채취시간을 각 15분과 5분 간격으로 연장하여 전기 분해를 실시하였다. 제거 효율은 전극 개수 2개에서 9.3%, 4개 18.1%, 6개 25.5%로 Ti 전극 역시 망간수의 전기 분해 접촉시간이 길어질수록 망간 제거율이 상승하는 것으로 판단되었고, SUS 전극의 망간 제거율과 거의 흡사 함을 알 수 있으며, 결과적으로 두 전극 간 망간 제거 효율은 큰 차이점을 보이지 않는 다는 것을 알 수 있었다.

4.2 연속식 망간 전기분해 효율 분석

4.2.1 SUS 전극의 전기분해 효율

연속식 망간 전기분해에 대한 망간 제거 실험을 하기 위하여 외부전압은 회분식 전기분해 장치에서 가장 효율적인 제거율을 보였던 9V로 고정시키고, 운전시간을 60분으로 하여 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60분까지 10분마다 채취를 하였다. 각각의 실험 조건을 표 4.3 에 나타내었다.

표 4.3 SUS 전극을 이용한 연속식 망간 전기분해 실험 조건

Parameters	conditions
potential (voltage) [V]	9
Temperature [°C]	Room temperature
Reaction time (min)	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60
electrode	SUS

반응시간은 소비되는 전력량과 관련이 있으므로 실험에 있어서 중요한 인자이다. 앞선 실험 결과를 바탕으로 망간 농도 1.0mgMn/L 로 고정하고 전압은 9V로 고정하여 전기분해실험을 실시하였다. 전기분해를 하지 않은 초기 망간 농도 1.166 mgMn/L 에서 접촉시간 30분 구간에서는 망간농도 0.806 mgMn/L로 나타났고, 망간제거 효율은 31% 로 앞서 진행했던 접촉시간 조건 0분 ~ 2분, 0분 ~ 5분보다 망간 제거 효율이 효과적임을 알 수 있다. 연속식 운전에서 시간이 지날수록 망간 제거율이 높아지는 것은 전극 주변에 산화망간 층이 형성되며, 계속되는 망간 산화반응의 촉매 역할을 했기 때문으로, 향후 망간제거에 효과적인 전극 개발의 가능성을 보여주고 있다.

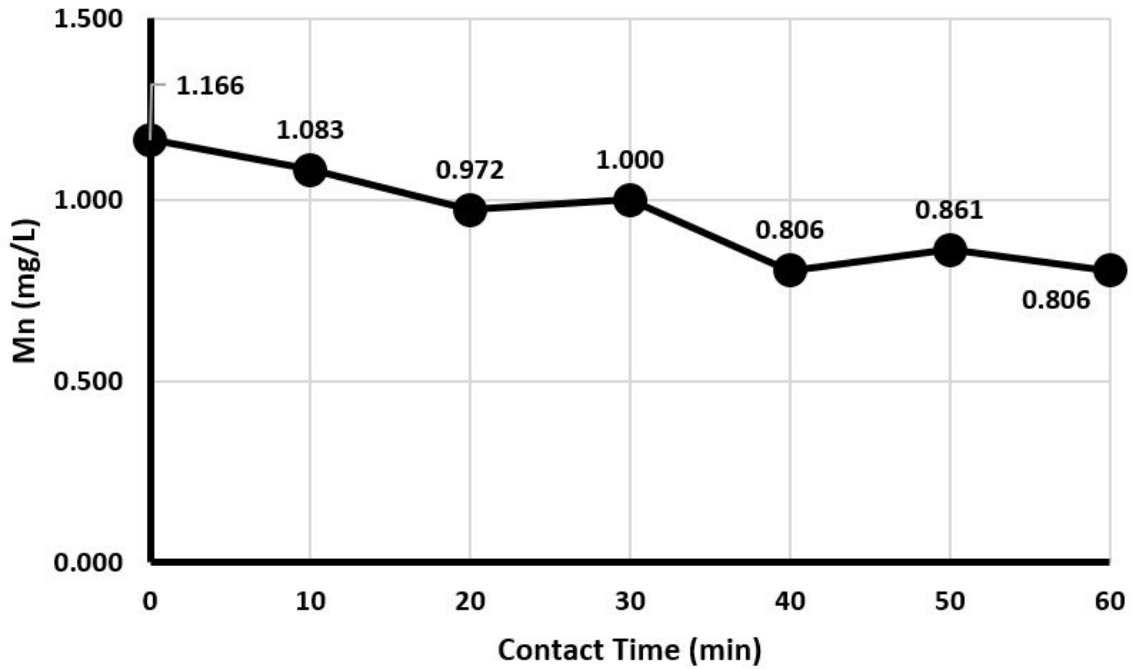


그림 4.9 연속식 전기분해 장치, SUS 전극 6개 전기분해 망간 농도

4.2.2 Ti 전극의 전기분해 효율

SUS 전극과 같은 조건 실험으로 전압 역시 9V로 고정시키고, 운전시간을 60분으로 하여 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60분까지 10분마다 채취를 하였다.

각각의 실험 조건을 표 4.4에 나타내었다.

표 4.4 Ti 전극을 이용한 연속식 망간 전기분해 실험 조건

Parameters	conditions
potential (voltage) [V]	9
Temperature [°C]	Room temperature
Reaction time (min)	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60
electrode	SUS

앞서 진행하였던 SUS 전극 연속식 전기분해실험 결과와 마찬가지로 접촉시간이 길수록 망간 농도는 점차 감소하는 경향을 보였지만 접촉시간 30분 구간에서는 망간 농도가 0.806 mgMn/L에서 0.972 mgMn/L로 다시 올라가는 오차가 생겼다. 이는 실험장치의 소형화로 인한 실험오차로 사료된다. 실험으로 얻은 결과는 아래 그래프와 같다.

전기분해를 하지 않은 초기 망간 농도 1.139 mgMn/L 에서 접촉시간 30분 구간에서는 망간농도 0.751 mgMn/L로 나타났고, 망간제거 효율은 34% 였으며, 연속식 SUS 전극 전기분해 효율보다 약 3% 정도 높다는 것을 알 수 있다. 하지만, 실험오차를 생각했을 때, SUS 전극과 Ti 전극의 전기분해 효율은 거의 같은 것으로 보인다.

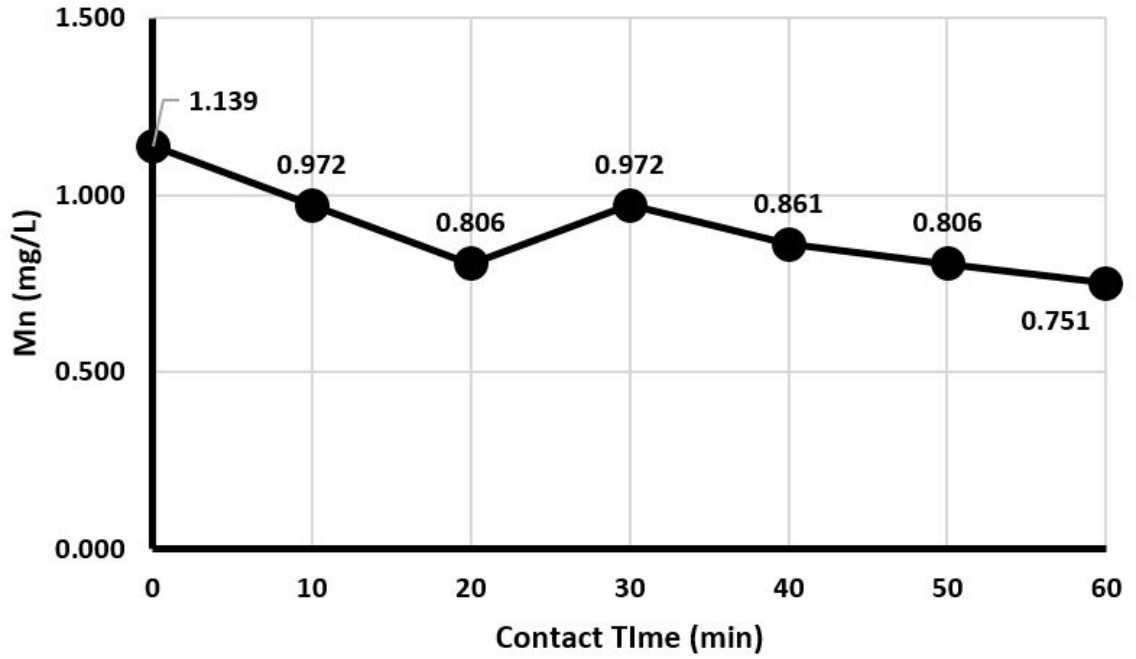


그림 4.10 연속식 전기분해 장치, Ti 전극 6개 전기분해 망간 농도

제 5 장 결 론

본 연구에서는 회분식, 연속식 전기분해 망간제거 장치를 이용하여 전극의 종류와 개수, 접촉시간, 전압에 따른 각각 조건을 달리하여 망간제거에 미치는 영향에 대해서 실험하고, 망간 농도의 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SUS 전극과 Ti 전극 종류의 차이로 인한 망간 제거율의 차이점은 회분식 망간 전기분해 장치에서는 거의 흡사하였으며, 전기분해 접촉시간 0분 ~ 15분에서는 SUS 전극 개수에 따른 제거효율 11.3% (2개), 16.2%(4개), 25.5%(6개)의 제거 효율을 보였으며, Ti 전극은 9.3% (2개), 18.1%(4개), 25%(6개)로 나타났다. 연속식 제거 장치에서는 접촉시간 60분 동안 SUS 전극 30.9%, Ti 전극 34.1% 제거 효율을 보였으며, 결과적으로 접촉시간이 증가하면 망간 제거율도 상승하는 것으로 나타났다.
2. 전기분해의 효율은 전극의 개수에서도 비례하여 증가하는 경향을 보였으나, 전극 개수 2개와 4개의 효율 차이는 거의 없는 것으로 알 수 있었다. 6개에서의 제거율은 2개, 4개의 제거율과 비교했을 때, 높은 제거율을 보였고, 이는 전극의 개수 역시 망간 제거율과 비례하는 것으로 판단된다.
3. 본 실험에서 사용한 전압의 세기 3V, 6V, 9V에서 전압이 9V 일 때, 가장 효과적인 제거 효율을 보였다. 따라서 망간의 전기분해 효율은 전압의 세기에도 비례해 상승하는 것으로 알 수 있다.
4. 회분식 망간 전기분해법과 연속식 망간 전기분해법에서 제거되는 망간 농도는 같은 조건의 시간, 전압에서 거의 비슷한 제거율을 보였으나 연속식 전기분해법이 회분식 전기분해법과 비교했을 때 실험오차가 적고 농도 그래프의 안정성을 띄는 경향을 보였다.
5. 본 공법의 전기분해 산화반응 후, SUS, Ti 전극에 산화물들이 부착되어 녹을 형성 하였다. 따라서 전기분해 후 전극에 부착되는 산화물 제거 처리가 필요할

것으로 사료된다.

본 연구 결과로부터 SUS, TI 전극을 사용하여 전기분해를 함으로써 현재 개발된 고도처리기술의 문제점을 보완하고 강화된 수질기준을 만족시키며, 특히 망간 처리가 잘 되지 않는 공정에 연계하여 망간 제거효율을 향상 시키고, 제거 공정 비용 감소와 처리시간 단축 등에 따른 경제적 효율성이 있는 연구와의 접목을 기대할 수 있으므로, 망간 기준에 능동적으로 대처하여 급변하는 지구 환경 속에서 수돗물의 수질 환경을 보전 할 수 있는 발돋움의 역할을 할 것이라고 기대된다.

참 고 문 헌

- 1) 강남희(2016), 균질 및 비균질 산화를 통한 +2가 망간 이온의 제거, 부산대학교 석사학위논문
- 2) 곽효은(2016), 수중 망간 제거를 위한 복합산화 - 막여과공정 연구, 연세대학교 석사학위논문
- 3) 김진아(2010), 전기분해를 이용한 도시하수의 인 제거에 관한 연구, 단국대학교 석사학위논문
- 4) 김범수·윤재경·안효원·김충환(2006), 망간모래여과공정에서 망간제거에 미치는 영향인자, 상하수도학회지, P-4
- 5) 김세환(2010), 강변여과수 처리를 위한 포기-모래여과공정에서 망간제거 기작에 관한 연구, 충남대학교 석사학위논문
- 6) 김진근(2006), 상수처리에서 망간제거 효율 향상, 한국수자원공사 수자원교육원
- 7) 김진근·정세채·고수현(2006), 산화망간피복여재를 이용한 용존망간 제거, 상하수도학회지, p813 - 822
- 8) 박현구(2005), 전기분해와 응집을 이용한 오수처리방안에 관한 연구, 광운대학교 석사학위논문
- 9) 배 준(2016), 주암댐 상수원에서 망간분포 시공간적 변화에 관한 연구, 전남대학교 석사학위논문
- 10) 백인호·김철진·장성우 (2015), 과망간산칼륨을 이용한 망간 제거특성, 한국물환경학회·대한상하수도학회 공동춘계학술발표회 논문집, F-13

- 11) 신동혁(2011), 전기분해를 이용한 산화제의 생성 및 적용, 인제대학교 석사학위 논문
- 12) 신지혜(2010), 고도정수처리공정에서 직접여과법에 의한 망간 제거와 탁도 저감 연구, 부경대학교 석사학위논문
- 13) 이명재(2016), 지하수 내 철, 망간 지중 제거, 강원대학교 박사학위 논문
- 14) 이정훈, 김진근(2015), 수원별 망간 발생 특성 및 정수공정에서의 제거, 대한상하수도학회·한국물환경학회 2015 공동학술발표회, P-28
- 15) 이창엽(2008), 전기분해를 이용한 유기물과 질소함유 폐수처리, 원광대학교 박사학위논문
- 16) 임재림 ·이경혁·박종울·채선하·강석형·이병구 (2008), 전오존 처리공정에서 망간 제거특성 평가, 2008 공동 추계학술발표회 논문요약집, P-189
- 17) 임재우, 장운영, 양재규(2010), 철과 망간이 동시에 코팅된 다기능성 모래를 이용한 용존 Mn(II)제거, 대한환경공학회지, p193-200
- 18) 정성욱(2001), 정수공정에서 산화 및 여과에 의한 망간 제거, 충북대학교 학회논문
- 19) 정제길(2009), 원수 중 망간제거공정에 관한 연구, 한밭대학교 석사학위논문
- 20) Ayten Ates, Gökçen Akgül (2016), Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water, powder technology, p285 - 291
- 21) A. Funes, J.de Vicente, L.Cruz-Pizarro, I.de Vicente (2014),The influence of pH on manganese removal by magnetic microparticles in solution, water

research, p110 - 122

- 22) Carminna Ottone, Marco Armandi, Simelys hernandez, Samir Bensaid, Marco Fontana, Candido Fabrizio Pirri, Guido Saracco, Edoardo Garrone, Barbara Bonelli (2015), Effect of surface area on the rate of photocatalytic water oxidation as promoted by different manganese oxides, chemical engineering journal, p 36 - 45
- 23) Chengzhi hu, fangyuan liu, huachun lan, huijuan liu, jiuhui qu(2015), Preparation of a manganese dioxide, carbon fiber electrode for electrosorptive removal of copper ions from water, journal of colloid and interface science
- 24) Deepti Patil, Sanjay M.Chavan, John U. Kennedy Oubagaranadim (2016), A review of technologies for manganese removal from wastewaters, journal of environmental chemical engineering, p468 - 487
- 25) EPA(2014), Environmental Technology Verification Report - Removal of arsenic, iron, manganese and ammonia in drinking water, environmental technology verification report
- 26) Eman M. Kamel(2012), Simultaneous removal of iron and manganese from ground water by combined photo-electrochemical method, International Journal of Chemistry, ISSN 2306-6415
- 27) Hassimi Abu Hasan, Siti Rozaimah Sheikh Abdullah, Siti kartom Kamarudin, Noorhisham Tan Kofli (2013), Simultaneous NH_4^+-N and Mn^{2+} removal from drinking water using a biological aerated filter system-Effects of different aeration rates, separation and purification technology, p547 - 556
- 28) Mei Han, Zhi-wei Zhao, Wei Gao, Fu-yi Cui(2013), Study on the factors

affecting simultaneous removal of ammonia and manganese by pilot-scale biological aerated filter (BAF) for drinking water pre-treatment, bioresource technology, p 17-24

- 29) Victoria W. Hoyland, William R. Knocke, Joseph O. Falkinham III, Amy Pruden, Gargi Singh (2014), Effect of drinking water treatment process parameters on biological removal of manganese from surface water, water research, p31 - 39