



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](#)

2018年 8月

석사학위 논문

전기 분해를 통한 상수 원수의
망간 제거에 관한 실험 연구

조선대학교 대학원

토목공학과

서 호 영

전기 분해를 통한 상수 원수의
망간 제거에 관한 실험 연구

An Experimental Study on the Removal of Manganese
in the Raw Water by Electrolysis

2018년 8월 24일

조선대학교 대학원

토목공학과

서 호 영

전기 분해를 통한 상수 원수의
망간 제거에 관한 실험 연구

지도교수 김 성 홍

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2018년 4월

조선대학교 대학원

토목공학과

서 호 영

서호영의 공학석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 박상준 (인)

위원 조선대학교 교수 정명훈 (인)

위원 조선대학교 교수 김성홍 (인)

2018년 5월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT

제 1장 서 론	1
1.1 연구 목적	1
1.2 연구 동향	3
제 2장 이론적 고찰	4
2.1 망 간(Manganese)	4
2.1.1 망간의 특성	4
2.1.2 망간의 순환	8
2.1.3 망간의 수질 기준	9
2.1.4 망간의 제거 공정	11
2.2 망간 제거법의 종류	13
2.2.1 산화법에 의한 망간의 제거	13
2.2.2 접촉법에 의한 망간의 제거	16
2.2.3 생물학적인 방법에 의한 망간제거	17
2.3 전기분해	18
2.3.1 전기분해의 이론	18
2.3.2 전기화학적 반응특성	20

2.3.3 전기분해의 영향인자	21
2.3.4 기존의 처리방법과 전기처리방법의 비교	24
2.3.5 전기분해의 티타늄 전극의 특성	25
제 3장 실험 재료 및 방법	26
3.1 망간 전기분해 실험장치 및 방법	28
3.2 이산화망간 전극 제조	30
제 4장 결과 및 고찰	31
4.1 시료채수시간변화에 따른 전기분해 효율	31
4.2 전극 종류 변화에 따른 전기분해 효율	36
4.3 전압에 따른 망간 전기분해 효율 분석	39
4.4 촉매제 투입에 따른 망간 전기분해 효율 분석	45
4.4.1 기포발생기 사용으로 산소 주입	45
4.4.2 과산화수소수 투입	48
4.5 전기분해에 의한 망간 제거 한계에 대한 실험	50
제 5장 결 론	52
참 고 문 헌	54

표 목 차

표 2.1	Forms of manganese under neutral condition	5
표 2.2	망간의 물리적 · 화학적 특성(한국수자원공사 수도관리처) ..	6
표 2.3	Water limits for manganese	9
표 2.4	Stoichiometry for Mn(II) oxidation by chemical oxidant	12
표 2.5	이론적 망간 산화 반응(AWWARF, 2002)	13
표 2.6	Type of electrolytic treatment of wastewater(sommerfeld, 1999).	18
표 2.7	Comparisons of electrical treatment and existing treatment	24
표 3.1	망간 전기분해 실험 조건	26
표 3.2	망간 전기분해의 표준용액 희석배율과 주입량	27
표 4.1	접촉시간 변화에 따른 망간 전기분해 실험 조건	31
표 4.2	전극 종류의 변화에 따른 망간 전기분해 실험 조건	36
표 4.3	전압에 따른 망간 전기분해 실험 조건	39
표 4.4	기포발생기 사용에 따른 망간 전기분해 실험 조건	45
표 4.5	과산화수소를 주입한 망간 전기분해 실험 조건	48
표 4.6	티타늄 전극을 이용한 망간 전기분해 실험 조건	50

그 립 목 차

그림 2.1 Diagram for manganese as function of redox potential and pH in a water at 25℃ (Edzwald, 2011).	5
그림 2.2 망간 순환 형태(AWWA, 1997)	8
그림 2.3 Removal mechanism of soluble manganese using manganese sand	12
그림 2.4 Electrolysis	19
그림 3.1 Standard curve	27
그림 3.2 회분식 망간 전기분해 실험공정 개요도	28
그림 3.3 망간 전기분해 실험장치	29
그림 3.4 일반 티타늄 전극과 이산화망간을 코팅한 티타늄 전극 ·	30
그림 4.1 티타늄 전극을 사용한 3분 간격 전기분해 망간 농도 및 제거율	32
그림 4.2 티타늄 전극을 사용한 5분 간격 전기분해 망간 농도 및 제거율	33
그림 4.3 티타늄 전극을 사용한 10분 간격 전기분해 망간 농도 및 제거율	34
그림 4.4 채수시간변화에 따른 망간제거율(%) 비교	35
그림 4.5 티타늄 전극을 사용한 5분 간격 전기분해 망간 농도 및 제거율	37
그림 4.6 이산화망간 코팅 전극을 사용한 5분 간격 전기분해 망간 농도 및 제거율	37
그림 4.7 티타늄 전극과 이산화망간코팅 전극의 시간에 따른 제거율 비교	38
그림 4.8 사용전압 9V에서의 10분 간격 망간 농도 및 제거율	40

그림 4.9	사용전압 12V에서의 10분 간격 망간 농도 및 제거율	41
그림 4.10	사용전압 24V에서의 10분 간격 망간 농도 및 제거율	42
그림 4.11	사용전압 30V에서의 10분 간격 망간 농도 및 제거율	43
그림 4.12	각 전압별 망간 제거율 비교	44
그림 4.13	공기주입이 없는 상태의 망간 농도 및 제거율	46
그림 4.14	공기주입을 하는 상태의 망간 농도 및 제거율	46
그림 4.15	공기주입을 했을 경우와 아닐 경우의 망간 제거율 비교	47
그림 4.16	과산화수소수를 주입한 시간에 따른 망간 농도 및 제거율	49
그림 4.17	각각의 조건에서 시간에 따른 망간 제거율	51

ABSTRACT

An Experimental Study on the Removal of Manganese in the Raw Water by Electrolysis

Seo, Hoe Yeong

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

Department of Civil Engineering

Graduate School of Chosun University

Manganese constitutes about 0.1% of the earth's crust and when dissolved in water, it becomes manganese ion.

If the manganese ion is not sufficiently removed in the water treatment process, the black water phenomenon may occur in the tap water. Although the safety of tap water has been greatly improved due to the recent efforts of the water supplier and the strengthened the water quality standards, it is sometimes reported that black water comes out from the tap water.

In this study, we experimented the removal effect of manganese in electrolysis under various conditions of electrode type, contact time, operating voltage and oxidants usage. The following conclusions were obtained by the experiments. The manganese removal rate increased proportionally with the contact time increase. For the 10 minutes of contact time, the manganese removal rate of the titanium electrode and the manganese dioxide coated titanium electrode was 4.7% and 7.1%, respectively. The manganese removal rate also increased as the voltage increased from 9V to 24V while the rate slightly decreased at 30V.

Aeration did not improve electrolysis of manganese however, hydrogen peroxide rapidly improved the manganese oxidation. But the oxide was not attached to the electrode. In these experiment, the manganese dioxide coating was found to grow on the surface of the coated titanium electrode. This means dissolved manganese can be recovered as solid by using manganese dioxide coated electrode from water treatment process.

제 1 장 서 론

1.1 연구 목적

안전한 수돗물을 공급하기 위해 정부는 먹는물 수질기준을 65개의 항목으로(2015년 기준) 운영하고 있다. 그 중에 하나인 탁도는 수질기준 강화와 지속적인 정수처리 공정관리 개선으로 수돗물을 일평균 0.5NTU 이하의 탁도를 유지하고 있다. 최근 정부의 수질기준 강화 등의 노력으로 수돗물의 안전성이 크게 향상되었음에도 불구하고 2005년 환경부와 국정홍보처가 전국의 18세 이상 65세 이하 일반 성인 남녀 3,200명을 대상으로 실시한 여론조사결과 국민의 57.8%는 수돗물이 식수로 부적합하다고 생각하고 있으며, 부적합하다고 응답한 시민 중 43.9%가 막연한 불안감, 26.3%는 냄새, 12.2%는 녹물을 부적합한 사유라고 대답했다(환경부, 2005).

조사기관과 방법에 따라 다소 차이는 있지만 막연한 불안감과 함께 심미적 영향물질인 냄새, 탁도, 녹물 등이 수돗물 불신의 주요 원인으로 조사되었다. 이러한 조사결과는 최근 먹는물 관리에서 심미적 영향물질의 처리가 중요해지고 있음을 보여주고 있다. 먹는물 수질기준은 항목수의 증가와 함께 수질기준의 강화도 꾸준히 이루어져 왔으며 따라서 병원성 미생물학적 관점에서의 수돗물의 안전성은 많이 향상되었으나 심미적 영향물질인 녹물이나 흑수가 검출될 경우 수돗물 수질에 많은 불신을 야기할 수 있으므로 이에 대한 관심과 관리가 요구된다.

망간이 먹는물에서 0.1mg/L 이상일 경우 불쾌한 금속취를 일으키고, 0.02mg/L 이상 농도에서는 박테리아에 의한 이취미가 발생 가능하며, 수산화물, 산화망간이 급배수관에 피복되어 통수능을 감소시킨다. 망간으로 인한 흑수는 정수장에서 미처리된 망간이 급배수계통에 유입될 경우 수돗물에 존재하는 유리 잔류염소와 긴 체류시간동안 지속적으로 반응하여 망간산화물로 전환될 수 있으며, 이 때 망간이온으로 존재할 때와 비교하여 300~400배의 색도가 증가한다. 또한 생성된 망간산화물이 급배수관에 침전하거나 부착하게 되고, 유량, 유속, 수압 등에 의한 수류변동이 있을 경우 수도꼭지에서 유출됨으로써 흑수의 원인이 된다. 흑수는 급배수관망의 부식과는 무관하며 상원에 존재하는 망간의 처리가 불충분할 경우에 발생하므로 정수장에서 망간 제거율을 높인다면 흑수 발생을 근원적으로 방지할 수 있다.

원수에 존재하는 용존성 망간은 일반적인 정수처리공정에서는 거의 제거되지 않는

다. 망간에 의한 장애가 발생할 수 있다면 망간 제거를 위한 별도의 처리공정이나 추가 처리가 필요하다.

용존성 망간의 제거 방법으로는 크게 산화제에 의한 방법, 망간사에 의한 접촉여과법, 이온교환법 또는 미생물을 이용한 방법 등으로 구분할 수 있다.(Sommerfeld, 1999)

급속여과시스템을 사용하는 국내 대부분의 상수처리에서는 효율적인 망간제거를 위해 보통 두 가지 방법을 사용한다. 첫 번째 방법은 염소 등의 산화제를 이용하여 망간을 이산화망간으로 산화시킨 후 응집, 침전, 여과를 통해 일정부분을 제거하고 여기에서 제거되지 않은 망간이온을 망간사를 이용하여 제거하는 것이며, 두 번째 방법은 망간사만을 이용하여 접촉여과를 통해 용존성 망간을 제거하는 것이다. 용존성 망간은 일반적인 정수처리 조건에서는 전량 산화시키기가 어려워 산화 후 침전 여과만으로는 완전제거가 어렵다. 따라서 현재의 망간 제거 공정보다 더 효율적인 망간 제거 방법이 필요하다.

이에 따라, 본 연구에서는 상수 원수에서의 망간 처리와 망간 제거 공정을 위한 전극처리공정의 실효성 파악을 목표로 하였다. 전극처리공정으로 망간 제거의 실효성을 파악하기 위하여 티타늄 전극과 이산화망간이 코팅된 티타늄 전극 두 가지 종류의 전극을 사용하여 전압, 전기분해시간에 따른 망간의 농도 및 망간제거 효율을 비교하였다. 또한 여러 조건의 실험으로 전극처리공정의 최적인자 도출을 위한 기초자료를 마련해보고자 한다.

1.2 연구 동향

현재 망간처리 기술은 산화법, 접촉법, 생물학적 방법, 막여과, 연수화, 이온교환 등의 여러 기술이 운영되고 있다. 망간 제거법은 다양하나 각각은 장단점을 가지고 있기 때문에, 유입수의 망간 농도, 수질특성, 처리공정 등에 따라 적절한 방법을 선택해서 운영하여야 한다.

상수 원수의 망간 제거를 위한 전극처리공정은 연구가 되고 있으나, 체계적이고 기본적인 자료가 부족하고 조건이 광범위하여 경험적인 조건을 적용하고 있다. 본 연구에서는 상수 원수에서 전기분해를 이용한 망간제거의 최적인자 도출과 효율을 증가시키기 위하여 현재 연구 현황에 대한 자료를 조사하였다. 국내의 연구동향으로는 전기화학반응을 망간 제거에 적용한 사례는 극히 적었으며, 기존 정수처리공정에서 적용하기 쉬운 공정들의 연속적 연구사례이다. 또한 이상화망간이 코팅된 티타늄 전극을 사용한 사례가 없어 망간사 등의 코팅된 여재를 사용한 망간 제거를 한 사례를 조사하였다. 전기분해를 이용한 망간제거 관련 연구와 코팅된 여재를 사용한 접촉법에 의한 망간제거의 국내외의 연구동향은 다음과 같다.

(1) 망간의 제거효율을 분석, 전기화학, 광화학, 결합광전자법의 3가지 중금속 제거법을 비교. 용존성 망간을 전기산화를 통하여 망간 제거하는 연구 (Eman M. Kamel, 2012)

(2) 전기산화과정의 망간제거율을 확인하기 위한 Al(aluminium) 전극을 이용한 전기응집실험을 실시. 망간이 Al 전극의 음극(-) 표면에서 직접 환원되면서 제거, 전기응집 과정이 수용액으로부터 망간 이온을 제거하는 것이 가능한 공정임을 확인 (Ashraf Shafaei, 2010)

(3) SUS(Stainless Steel) 전극, Al 전극을 이용하여 폐수의 전기분해를 실시. BOD(biochemical oxygen demand)와 COD(chemical oxygen demand) 제거율을 측정하고 전기분해 후, BOD와 COD, TN(total nitrogen)이 제거됨을 발표 (이창엽, 2008)

(4) 취수원에서 발생한 정수 공정의 고도화와 망간 제거를 위한 막여과공정을 도입하여 정밀여과와 여재여과의 조합을 구상, 실효성을 파악 (권정원 등, 2014)

제 2장 이론적 고찰

2.1 망 간(Manganese)

2.1.1 망간의 특성

망간(Manganese)은 지표에 자연적으로 존재하며, 수중에서 용존형태와 불용성 형태로 존재한다. 인간, 동물의 신진대사 과정에 중요한 역할을 하는 물질이며, 필수 원소로서 지각의 약 0.1%를 구성하고, 구성 원소 중 11번째로 풍부하며, 퇴적층의 퇴적암, 변성암, 각섬석 등의 성분이다. 지표수에는 부유 또는 용해 상태로 존재하고 산소가 없는 지하수에는 용존 상태로 존재한다. 망간은 +0, +2, +3, +4, +6, +7가의 다양한 산화수를 가지고 있지만 자연에서는 +2가와 +4가 상태로 존재하고, 대부분 pH 7~8 사이인 자연수에서는 용존 형태인 +2가 망간(Mn^{2+})으로 가장 많이 존재하며, 일반적으로 자연수에서는 드물게 1mg/L 이하로 존재하고 거의 0.2mg/L 이하이다.

자연수 중에서도 특히 지하수, 저수지와 호소수의 하부인 심수층의 무산소 조건에서 망간의 농도가 높게 검출되고 이는 무산소 형태인 심수층에 있는 환원 박테리아에 의하여 불용성 형태인 $MnO_2(S)$ 가 Mn^{2+} 로 환원되기 때문이다. 대부분 하천수 및 호소수에서 주로 2가 형태인 Mn^{2+} 이온으로 하부에 존재한다. 망간은 계절에 따라 농도 차이가 난다. 여름이나 겨울철에는 표수층과 심수층의 온도 차이가 크므로 수심에 따라 층이 생기는 반면 가을에는 표수층과 심수층의 온도차이가 나지 않아 표수층의 온도가 낮아져 밀도가 커지면서 심수층의 물과 서로 혼합하게 된다. 이로 인하여 심수층에 존재했던 망간이 수계에 전체적으로 퍼지면서 가을철의 수중 망간 농도가 급격하게 높아진다. 이처럼 주변 환경에 따라 망간의 농도 분포는 다르게 나타나며, 특히 산화가 되면 고체인 망간산화물이 될 수 있다(Carlson et al., 1999, Morgan et al., 1964, Nealson et al., 1992, Van Benschoten et al., 1992).

우리나라의 정수처리 공정의 상수 원수는 대부분 하천수를 사용하고, 계절적으로 망간의 농도 분포가 다르게 나타나고 있다. 주변 환경에 따라 상수 원수의 망간 농도가 변화가 있기 때문에, 정수처리 공정에서의 망간 제거 공정이 중요하다.

표 2.1 Forms of manganese under neutral condition

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

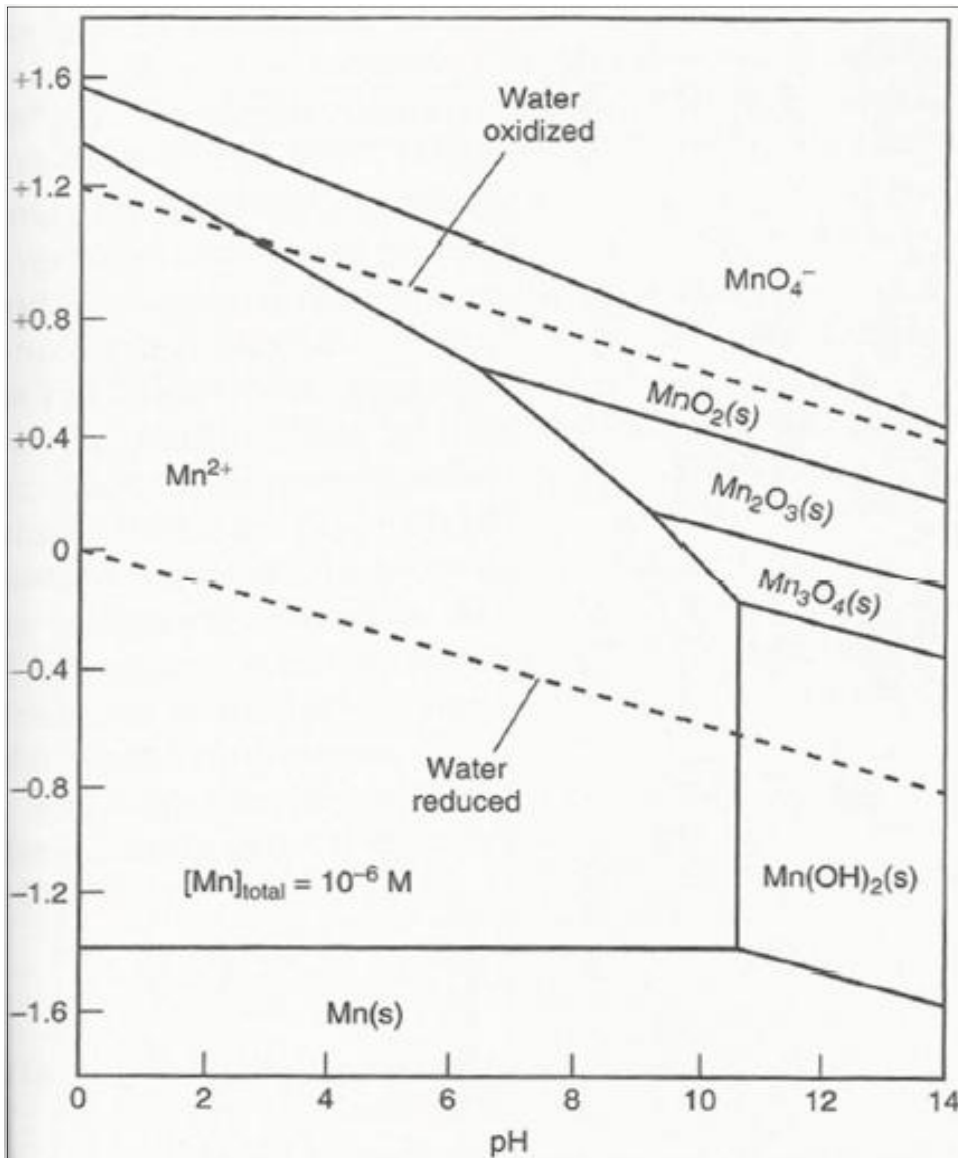


그림 2.1 Diagram for manganese as function of redox potential and pH in a water at 25°C (Edzwald, 2011).

(1) 망간의 물리적·화학적 특성

순수한 망간은 은백색의 금속으로 철보다 단단하다. 천연에서 산출되는 망간은 모두 안정한 동위원소인 망간-55(^{55}Mn)이다. 3~4개의 동소체가 존재하며 실온에서 입방구조가 가장 안정한 형태이다. 망간은 대체로 철과 화학적 성질이 비슷하여 망간금속의 표면이 공기 중에서 산화되기 쉽고, 수분이 있으면 녹슬기 쉽다. 철과 마찬가지로, 고온에서 공기나 산소의 존재 하에 연소되며, 저온에서는 서서히 그리고 가열하면 빨리 물을 분해한다. 묽은 무기산에 쉽게 용해되어 +2가의 염을 형성하고 수소를 발생시킨다. 망간 화합물 중에서 +2, +6, +7가의 산화수를 가질 때가 가장 안정하며 각각의 산화수를 갖는 화합물로는 아망간염, 망간산염과 과망간산염 등이 있다. 환경적으로 중요한 망간화합물은 +2가, +4가 및 +7가 망간이고, 자연수 중에서 철과 공존하며 그 중에 약 1/10정도가 망간이며, 화강암지대에 많이 존재한다. 분자량은 54.938이고 증기압은 $1 \times 10^{-5} \text{ mmHg} (955^\circ\text{C})$ 이다. 대부분 이산화망간(MnO_2), hausmanite (Mn_3O_4), and braunite $(\text{Mn,Si})_2\text{O}_3$ 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 2.2 망간의 물리적·화학적 특성(한국수자원공사 수도관리처)

구분 \ 분류	망 간	염화망간	사산화망간	이산화망간	과망간산칼륨
CAS no	7493-96-5	7773-01-5	1317-35-7	1313-13-9	7722-64-7
분자구조식	Mn	MnCl_2	Mn_3O_4	MnO_2	KMnO_4
녹는점(°C)	1,244	650	1,564	-	-
끓는점(°C)	1,962	1,190	-	-	-
밀도(g/cm^3)	7.2	2.97	4.86	5.03	2.70
용해도(g/L)	불용성	723	불용성	불용성	63.8

(2) 망간의 형태

망간의 형태는 크게 입자성, 용존성, 콜로이드성 3가지 형태로 존재한다.

(AWWARF, 2006)

- 총 망간(Total Mn, 실험 값) : 시료에 존재하는 총 망간
- 입자성(또는 고형) 망간(Particulate Mn, 계산 값) : 1 μ m membrane filter를 통해 걸러지며, 고형 MnO₂를 말한다.
- 용존 망간(Dissolved Mn, 실험 값) : 0.1 μ m membrane filter를 통과해서 나오는 망간
 - * 콜로이드성 망간과 Truly 망간이 혼합되어 존재
- 콜로이드성 망간(Colloidal Mn, 계산 값) : 0.1 μ m membrane filter를 통과하고 ultrafilter(30kDa)는 통과하지 못하는 망간
- Truly 용존 망간(Truly dissolved Mn, 측정 값) : ultrafilter(30kDa)는 통과해서 나오는 망간으로 Mn(II)로 추정

용존 산소(DO)농도는 총 망간 농도와 성상에 따른 망간비율과 직접적으로 관련이 있다(AWWARF, 2006년). 이용 가능한 용존산소(DO)가 많은 경우, 산화상태가 되어 MnO₂가 생성되고 수체 내에 침전이 되고, 혐기상태가 되면 Mn²⁺가 생성되어 수체 내에 배출이 된다. 용존산소(DO) 농도가 3mg/L이하가 되면 무산소 상태가 되어 용존성 망간 Mn²⁺이 검출되고 용존산소(DO) 농도가 2mg/L이하가 되면 총 망간 농도가 증가된다. 호기성 신진대사 활동으로 용존산소가 고갈되면, 망간이 저층에서 수체내로 용출된다. 수체의 표층에는 고형 망간인 Mn⁴⁺이 존재하는 반면, 중층과 저층에는 용존 망간인 Mn²⁺와 고형 망간인 Mn⁴⁺가 존재한다.

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

2.1.2 망간의 순환

수원에서의 망간 거동의 영향은 크게 미생물의 활성도와 용존 산소(DO)농도에 영향을 받는다. 미생물의 활동도에 영향을 받는 망간 거동 특성은 크게 두 종류의 박테리아에 의해 망간 거동이 일어나게 되는데, 첫 번째로는 환원성(또는 혐기성)박테리아는 호흡을 위해 산소(O₂)대신 고형 MnO₂를 이용하고 환경 중에 용존 Mn²⁺을 배출한다. 두 번째는 산화박테리아 (예: Metallogenium sp.)는 용존 Mn²⁺을 에너지원으로 활용하고 환경 중에 고형 MnO₂를 배출하게 된다. 고형 MnO₂는 수체 바닥에 침전하며, 이런 순서로 망간의 순환이 계속 순환하게 된다.

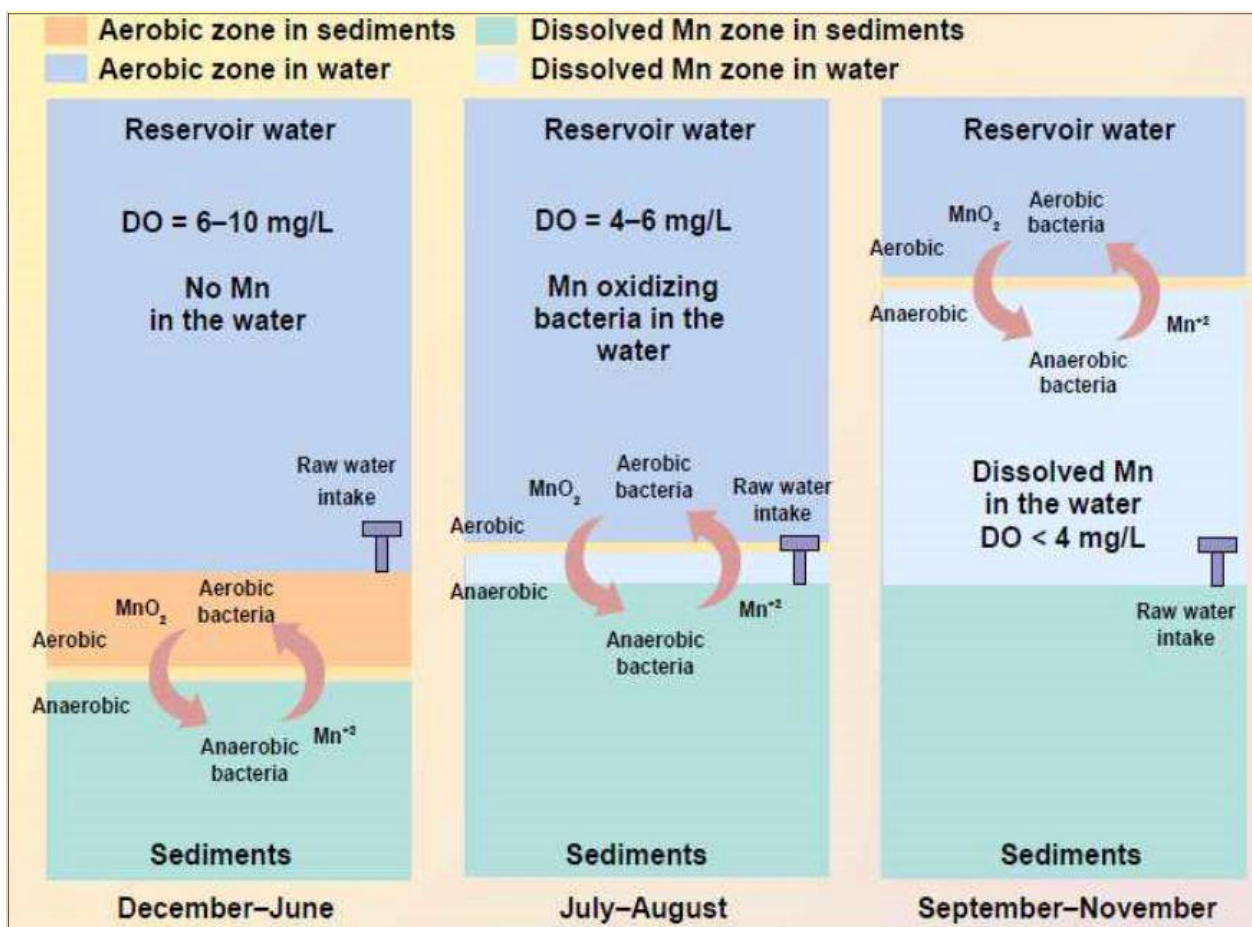


그림 2.2 망간 순환 형태(AWWA, 1997)

2.1.3 망간의 수질 기준

망간은 먹는 물에서 맛·냄새에 문제를 일으키며, 냄새 한계값은 4~30mg/L이고, 0.05mg/L에서도 색도문제를 일으킨다(AWWARF,2002년). 일반적으로 상수원에 존재하는 망간의 농도는 건강상에 아무런 문제가 없으나 수돗물에 존재할 경우 흑수문제를 발생시켜 수돗물에 대한 신뢰도를 저하시킬 수 있으므로 대부분의 국가에서는 망간을 심미적 영향물질로 분류하며 수질기준을 0.05mg/L 이하로 규정하고 있다. 각국의 망간에 대한 권고 기준은 표2.3 과 같으며, 경제성과 소비자 민원을 최소화하기 위한 망간 관리농도는 0.02mg/L로 조사되었다(AWWARF, 2006년). 망간 관련 수질문제를 없애기 위한 농도로 0.01mg/L이하를 제시하였으며, 현실적인 목표로 0.01mg/L과 0.02mg/L의 중간인 0.015mg/L을 제시하였다(AWWARF, 2006년). 과거에는 국내에서 먹는물 수질기준은 건강상의 관점에서 설정되었다. 과거 수돗물 망간 수질기준은 0.3mg/L이었는데 이는 세계보건기구에서 규정하는 건강학적 망간기준을 0.5mg/L이하로 규정하는 것으로 보아 인체에 유해성을 고려되어 완화된 기준이 적용된 것으로 생각된다.

우리나라의 경우 2011년부터 국내 수돗물의 망간 항목 수질기준이 선진국의 수준에 맞춰 0.05mg/L로 강화되었다. 식수용 수돗물의 경우는 0.05mg/L이고, 먹는 샘물, 먹는 해양심층수, 먹는 염지하수, 먹는물 공동시설의 경우에는 0.3mg/L로 관리하고 있다. 먹는물 수돗물의 수질기준은 0.05mg/L이하이나 여전히 색도가 유발될 수 있는 수준이며 이상적 단계 수준은 0.01mg/L이하 이다.

표 2.3 Water limits for manganese

국 가	수질기준	비 고
한 국	0.05 mg/L 이하	1) 수질기준 2) 수질관리목표 3) 건강적 측면 4) 심미적 측면 5) 긍정적 단계 6) 이상적 단계
미 국	0.05 mg/L 이하	
일 본	0.05 mg/L 이하 ¹⁾	
	0.01 mg/L 이하 ²⁾	
호 주	0.5 mg/L 이하	
캐나다	0.05 mg/L 이하	
유럽	0.05 mg/L 이하	
WHO	0.5 mg/L 이하 ³⁾	
	0.1 mg/L 이하 ⁴⁾	
AWWA	0.02 mg/L 이하 ⁵⁾	
	0.01 mg/L 이하 ⁶⁾	

(1) 망간이 건강에 미치는 영향

1973년 NRC(Food and Nutriyion Board of the National Research Council)에서는 일일 적정 섭취량을 2~5mg/day로 규정하였으며, 음식을 통한 일 평균 망간 소비량은 3~7mg로 조사하였고, 1977년에는 먹는물을 통한 위험하지 않은 정도의 섭취량은 3~7mg/day로 규정하였다. 인간이나 동물의 성장이나 건강에 망간이 필수적인 미네랄 성분이지만, 높은 농도의 망간 섭취는 독성을 가질 수 있다. WHO 연구 보고에 의하면, 단기간 음용 시에는 두통, 신경손상, 관절통을 일으키며, 장기간 음용 시에는 무기력증, 신체 근육이 약해지는 현상이 일어나는 등 위해성이 보고되기도 하였다(Loranger et al., 1995; WHO, 2008; Woolf et al., 2002). 망간이온은 생물학적으로 분해가 되지 않고 생물체에 축적되기 쉬우며, 이로써 망간 중독이 발생하게 되면 무기력, 떨림, 건망증 등 의식장애와 같은 신경 손상 환각을 일으킬 수 있는 것으로 알려져 있다.

(2) 망간의 심미적 영향

기존의 정수처리 공정에서 응집-침전-여과 과정에서는 망간은 거의 제거되지 않고, 정수에 포함되어 있으며, 마지막 소독 과정에서 산화제 및 소독제에 의하여 망간산화물로 변하게 된다. 이때, 원수의 망간 농도가 높을수록 생성되는 망간산화물의 양은 많아지며 망간산화물이 포함된 물은 탁도를 증가시키고, 흑수 혹은 적수로 변하게 된다. 정수처리 공정에서 충분히 제거되지 않은 망간산화물이 포함된 수돗물이 일반가정으로 공급하게 되면, 음식 및 옷감 등의 변색을 유발하고 배관의 막힘 현상을 야기할 수 있다.(Knocke et al., 1987; Raveendran et al., 2001). 최종 처리수의 망간이 수중에 0.1 mg/L 이상 존재하면 불쾌한 금속취를 일으키고, 0.02mg/L 이상의 저농도에서도 이취미를 발생시키는 등 심미적 요인 중 하나로 수돗물의 불신을 증대 시킬 수 있다. 정수처리 공정에서 충분히 제거되지 않은 망간은 맛과 색을 유발하는 심미적 영향물질로 수돗물의 신뢰도를 떨어뜨린다.

2.1.4 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. 일반적으로 용존망간의 제거방법으로는 산화제를 이용한 산화법, 망간모래를 이용한 접촉여과법, 완속여과, 철 박테리아를 이용한 생물처리법 등이 있다.

산화법에는 공기폭기, 염소, 과망간산칼륨, 오존 등과 같은 산화제가 이용된다. 망간접촉여과법의 경우에는 침전지 전단에서 산화처리를 하는 경우와 침전지 후단에서 산화처리를 하는 경우가 있는데, 전자의 경우 용존상태의 Mn^{2+} 이온을 산화제를 이용하여 Mn^{4+} 형태의 불용성 이산화망간($MnO_2(s)$)으로 침전시켜 제거하는 것을 목적으로 하고, 후자의 경우는 수중 망간이온의 산화보다는 산화망간피복여재(MOCM: Manganese oxide coated media)에 부착된 망간이온의 산화를 통한 MOCM의 재생을 목적으로 한다. 일반적으로 산화제에 의한 망간이온의 산화는 pH와 수온이 높을수록 주입 염소농도가 높고 접촉시간이 길수록 높아진다. 철은 폭기(aeration)나 염소와의 반응에 의해 용이하게 제거할 수 있으나, 망간의 경우에는 일반적인 수처리 공정의 pH영역에서는 용존산소와 염소와의 반응속도가 매우 느려서, 산화제만으로는 용존망간을 수체로부터 효과적으로 제거하기 어렵다. 따라서 응집, 침전, 여과를 주요 공정으로 하는 일반적인 정수처리공정에서 용존성 망간의 제거율은 매우 낮다.

망간접촉여과에서 망간모래에 의한 망간제거 메커니즘 모식도는 그림 2.3과 같다. 망간사의 표면에 수중에 존재하는 망간이온이 닿으면, 접촉산화작용에 의하여 망간이온은 $MnO_2 \cdot MnO \cdot H_2O$ 형태의 산화물로 전환되어 제거되고, 망간사는 접촉산화력을 상실하게 된다.

접촉산화력을 상실한 망간사는 염소 등과 같은 산화제로 재생이 가능하고, 이때 요구되는 산화제의 양은 pH, 수온, 접촉시간에 따라 달라진다. 이때, 망간사의 재생을 위해서는 여과지 유출수의 잔류염소농도를 0.5mg/L 이상으로 유지해야 한다.

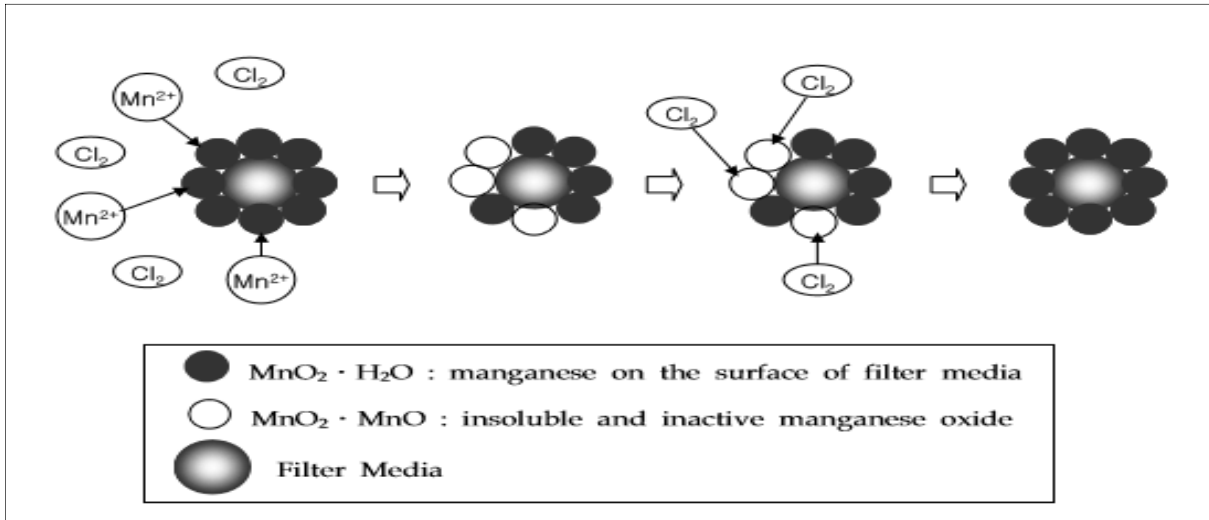
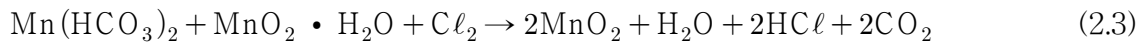


그림 2.3 Removal mechanism of soluble manganese using manganese sand

망간제거반응(흡착반응) :



재생반응(산화반응) :



재생반응시, 일부 용존 망간이온이 염소와 반응하여 망간사 표면의 이산화망간으로 전환된다.

표 2.4 Stoichiometry for Mn(II) oxidation by chemical oxidant

Oxidant	Reaction Eq.	Stoichiometric amount (mg/mg Mn)
Chlorine, as Cl ₂	$\text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}^+$	1.29
Chlorine dioxide, as ClO ₂	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{ClO}^- + 4\text{H}^+$	2.46
Oxygen, as O ₂	$\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+$	0.29
Permanganate, as KMnO ₄	$3\text{Mn}^{2+} + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 5\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{K}^+ + 4\text{H}^+$	1.92
Ozone, as O ₃	$\text{Mn}^{2+} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{O}_2 + 2\text{H}^+$	0.88

2.2 망간 제거법의 종류

2.2.1 산화법에 의한 망간의 제거

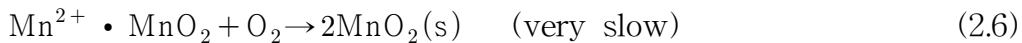
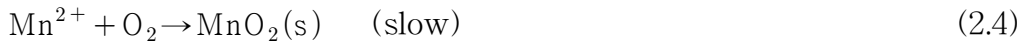
산화는 전자를 잃고 원소의 산화수를 증가시키는 반응으로, 산화상태가 변하게 되면 용존 망간이 고형 망간으로 변하게 되어, $MnO_2(s)$ 형태로 제거된다. 산화에 의한 이론적 망간 산화 반응은 표 2.4와 같으며, 산화-환원 전위, 수온, 알칼리도, 황, 철, 질산성 질소, 암모니아, 유기물 등의 농도에 따라 산화력이 바뀐다.

표 2.5 이론적 망간 산화 반응(AWWARF, 2002)

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

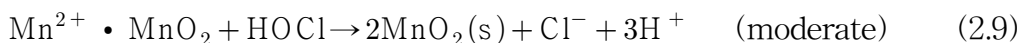
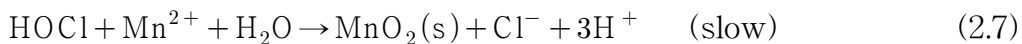
(1) 공기 폭기(Aeration)

공기 폭기는 철 제거에는 유용한 방법이지만, 망간제거의 경우에는, 반응이 느리고 pH 9.5 이상이 필요하기 때문에 유용한 방법이 아니다. 수중에서 망간 산화는 다음 세 단계로 반응이 일어나며, 이러한 반응은 자촉매(autocatalytic reaction) 반응으로, $MnO_2(s)$ 에 용존 망간(II)이 흡착하여 제거되며, 최종 단계는 pH의 영향을 받기 때문에, pH가 낮으면 환원상태가 되고, pH가 높으면 산화상태가 된다(AWWARF, 2002).



(2) 염소산화(Chlorination)

Knocke 등에 의하면, 망간농도를 1.0mg/L에서 0.7mg/L로 저감하기 위해서는, 화학양론적인 염소 주입량 보다 약 4배 이상 더 주입하고, pH 7에서 최소 3시간의 접촉시간이 필요하다. pH 9이상에서는 망간 산화효율이 높아서 접촉시간 1시간 이내에 망간 농도 0.05mg/L이하로 저감 가능하며, pH 8에서 온도가 25°C에서 14°C로 감소하면 접촉시간이 3~4배 증가하여도 망간 산화 효율이 저하되는 것으로 보고되고 있다. 염소에 의한 망간산화 과정은 공기 폭기에 의한 산화 과정과 유사하다.



(3) 과망간산칼륨(Potassium Permanganate) 산화

일반적인 과망간산칼륨 주입량은 0.5~2.0 ppm이며, 산화 범위가 넓어 산성, 중성, 염기성 조건에 모두 적용이 가능하다(AWWARF, 2006). 다만, 과망간산칼륨은 유기물, 무기물을 산화시킬 수는 있으나, 암모니아는 산화시키지 못한다는 단점이 있다. Knocke 등에 의하면, 과망간산칼륨은 적정 온도 및 pH 범위가 광범위하기 때문에 접촉시간이 중요 변수로 작용하고, 화학양론에 근거한 이론적 주입량의 105% 주입조건에서 온도 25°C, DOC 1.0mg/L이하일 경우 60초 이내의 접촉시간이 필요하다. 또한 pH 5.5에서 온도가 7°C로 감소하였을 경우, 망간 산화에 필요한 접촉시간은 60초 이

내이고, 2°C 일 경우에는 120초 이내이며, DOC 농도가 10 mg/L 이상일 경우, 망간 산화율이 감소하기 때문에, 온도 25°C, pH 7.0의 조건에서 접촉시간은 1~2분 정도가 필요하다. 과망간산칼륨은 적정량 주입되었을 경우, 망간 산화를 통한 제거가 가능하나, 과량 주입되었을 경우에는 색도(분홍색) 민원이 발생할 뿐 아니라, 상수관로 상에 고향 망간($MnO_2(s)$)을 발생시킬 우려가 있다(AWWARF, 2002).

(4) 오존(Ozonation)에 의한 산화

오존은 철과 망간 산화를 위해 사용되고 있지만, 오존 주입량이 적절치 않을 경우 망간이 +7가(MnO_4^-)로 산화되어 분홍색 물이 생산될 수 있으며, 염소처리에 비해 설치 및 운전비용이 고가라는 단점이 있다. Seby 등에 의하면, pH 2에서는 MnO_4^- 가 존재하며, pH 4~8 사이에는 $MnO_2(s)$ 로 존재한다고 한다. 또한 Kim 등에 의하면, Philadelphia Water Department(PWD)에서의 망간 제거 실험 결과, 오존만으로는 원수 중 망간 농도를 PWD의 관리목표인 0.015 mg/L로 낮추는 것은 어려우며, 저 수온(12°C 이하)일 경우에는 고농도의 오존(1.5 mg/L)을 주입해야 망간 제거 효율이 있는 반면, 수온이 18°C 이상이 되면 망간 제거가 어렵다고 보고하고 있다.

(5) 이산화염소(ClO_2)에 의한 산화

이산화염소에 의한 망간 산화 메커니즘 및 반응속도는 과망간산칼륨에 의한 산화와 유사하며, 10°C 이하의 수온은 망간 산화의 제한 요인으로 작용한다. Gregory 등에 의하면, 망간(II) 농도가 0.060~0.200 mg/L 인 원수를 산화시켜 처리수의 망간(II) 농도를 0.01 mg/L 이하로 유지하는 데 이산화염소가 가장 효과적인 산화제로 보고하고 있다. 그러나 「수처리제의 기준과 규격 및 표시기준(환경부 고시 제 2017-190호, 2017.10.23.)」에 의하면 이산화염소와 그 부산물의 총량이 1.0 mg/L로 제한하고 있고, 전산화제로 이산화염소를 사용할 경우 염소와 반응하여 냄새 민원을 유발하기 때문에 이산화염소 사용은 제한적이다.

(6) 과산화수소(Hydrogen Peroxide)에 의한 산화

Knocke 등에 의하면, pH 5.5~8.5 범위에서 망간(II)과 과산화수소 사이에 어떤 반응도 일어나지 않기 때문에, 과산화수소를 망간 산화제로 -사용하는 것은 적절하지 않다.

2.2.2 접촉법에 의한 망간의 제거

접촉법에 의한 망간 제거의 경우 촉매로서 수화이산화망간, 산화제로는 염소를 이용한다. Mn^{2+} 를 포함한 중성 원수에 염소를 필요량 첨가하여, 망간촉매인 수화이산화망간을 코팅시킨 여과사(망간모래)의 충전층에 통과시키면 Mn^{2+} 은 $MnO_2 \cdot nH_2O$ 의 표면에 신속하게 흡착제거 된다. 흡착된 Mn^{2+} 은 수중의 염소에 의해 흡착시보다 천천히 시간을 갖고 산화되고 $MnO_2 \cdot nH_2O$ 가 된다. 이 새롭게 만들어진 $MnO_2 \cdot nH_2O$ 는 역시 촉매능력을 갖고 다음 Mn^{2+} 의 염소산화를 촉매한다.

산화제로서 염소 대신에 용존산소를 이용해도 극히 낮은 여과속도라면 어느정도 망간제거가 영속적으로 이루어지는 것으로 보고되고 있다. 그러나 여과속도로서 실용적이지 않고 완전 제거도 어렵다.

일반 망간을 함유하는 원수에서는 그 10배 정도의 철도 공존하고 있는 것이 많지만 이 철은 망간모래의 표면을 덮어 망간제거 기능을 저하시킨다. 망간의 접촉제거 전에 철을 제거해 두면 망간모래 여과 지속시간이 5배나 연장된다는 보고도 있다. 또 산화제망간법과 동일하게 원수 속의 망간이 유기착체상태인 경우 등 망간모래에 의한 접촉제거능력이 저하되었을때의 대책으로 pH를 높이면 효과가 올라가지만 경제적이지 않다(한국수자원공사 2004).

2.2.3 생물학적인 방법에 의한 망간제거

망간도 생물학적인 철 제거와 유사한 공정으로 생물학적으로 제거된다. 그러나 망간 제거 미생물을 위한 환경조건이 철과 다르기 때문에 망간제거는 철 제거와는 분리되어야 한다. 망간의 산화는 철에 비하여 6배의 에너지가 필요한데, 이는 철을 산화하여 얻는 에너지를 얻기 위해서 망간은 6배를 더 산화시켜야 한다는 의미이다. 박테리아의 성장과 재생산을 위해서는 탄소 역시 필요한데, 더 많은 망간을 이용하려면, 탄산염이나 이산화탄소 보다는 더 많은 유기탄소가 필요하게 된다(Hallberg and Martinell 1976).

Siderocapsa, Leptothrix, Crenothrix, Siderocystis, Metallogenium 속의 박테리아가 망간 산화세균으로 알려져 있다. 박테리아는 일반적으로 enzyme작용에 의한 체내세포 산화반응, 대사과정, 세포막에서의 용존망간 흡착 중에 배출된 폴리머의 축매작용에 의한 체외세포 산화를 포함한 생물 축매공정을 통하여 망간을 제거한다. 생물학적 작용에 의해 생성된 흑색의 이산화망간 침전물은 물리화학적인 방법에 의해 생성된 것보다 밀도가 더 높고 쉽게 탈수처리 된다.

망간제거를 위한 생물학적 여과지는 호기성 조건을 유지해야하기 때문에 철 제거를 위한 것보다 공기포기를 더 많이 해주어야 한다. 생물학적 처리를 위한 전형적인 조건은 pH 7.5 이상, DO 5mg/L, 산화 환원 전위가 300~400mV 이상 유지하는 것으로 알려졌다. 신규 정수장의 초기 가동 시 망간세균 성장을 위하여 철 보다는 더 오랜 시간인 2~8주의 시간이 소요되는 단점이 있다. 따라서 생물학적인 방법을 이용한 망간제거는 철 제거만큼 실용화 되지 않았다.

2.3 전기분해

2.3.1 전기분해의 이론

전기분해의 원리는 영국의 과학자 Michael Faraday(1791~1867)에 의해 1833년 확립되었고, 전극을 사용한 전기화학적 개념의 수 처리 시스템은 1889년 영국에서 처음 도입하였으며, 미국에서는 철과 알루미늄 전극재료로 하여 폐수를 처리하는 공정이 연구와 더불어 수산화알루미늄 flocc 형성을 위해 알루미늄 전극을 사용한 전해응집을 대규모 음용수 정화시스템에 적용하였다. 일반적인 전기분해법의 종류를 표 2.6에 나타내었다.

표 2.6 Type of electrolytic treatment of wastewater(sommerfeld, 1999).

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

이러한 전기분해를 적용하여 무기성 또는 유기성 전해질이 포함된 물의 고급 정수처리나 폐수처리에 이용되며, 전해질에 전기에너지를 공급시킴으로써 발생하는 전기적 응집(Electro coagulation), 전기적 부상(Electro flotation), 전기적 산화(Electro oxidation), 표면흡착(Surface complexation), 정전기적 인력(Electrostatic attraction), 화학적 전환(Chemical modification), 화학적 침전(Chemical precipitation)등의 반응이 일어나고, 이러한 반응들의 반응속도를 증가시켜 각종 오염물질을 제거하는 방법으로

전해질 수용액에 직류전압(12~24V)을 가하면 직류전류가 흘러서, 양극과 음극에서 산소, 수소가스가 발생하며 이때의 전압이 분해전압이며, 이 전압에 도달하면 전해가 일어나고 전리이온화가 시작되면 다음과 같은 전기 화학 반응이 발생되어 음극에서는 전해환원작용이, 양극에서는 전해산화작용이 일어나 생성된 산화제, 환원제 및 금속수산화물 등이 물질과의 2차 반응으로 유도되어 처리한다.

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 감균용 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 직접적인 이온 발생을 포함하고 있으며, 양극에 알루미늄이나 철 등의 용해성 전극을 이용하여 연속적으로 양극에 금속 양이온을 공급함으로써 일어난다. 생성된 금속 양이온은 전기장의 힘과 농도 구배에 의해 대류, 확산되며, 콜로이드와 같은 입자들과 전기적으로 결합하여 중성화되어 응집, 침전된다.

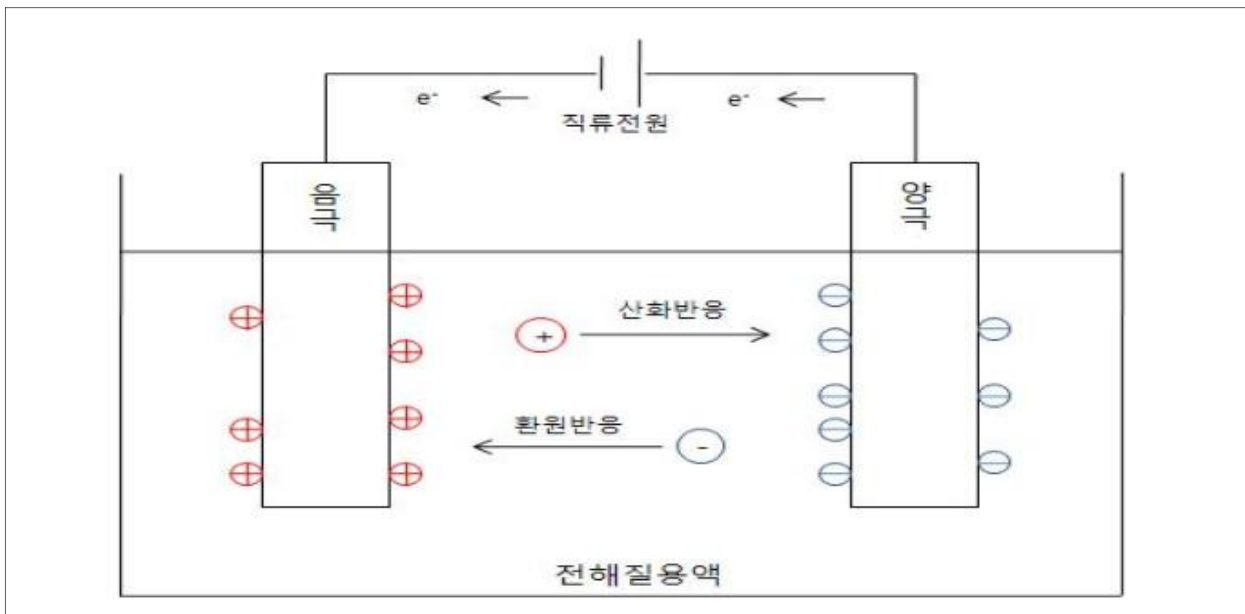


그림 2.4 Electrolysis

2.3.2 전기화학적 반응특성

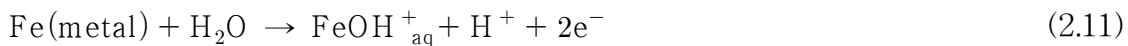
전기분해법에 의한 수처리는 화학약품의 소비가 화학적 침전법에 비하여 대단히 적고, 폐수의 처리가 효과적이기 위해서는 상온에서 처리되는 것이 좋으나, 온도가 너무 낮거나 높으면 효과도 나빠진다. 또한 폐수처리 시 조건과 반응온도 등의 조절은 전압, 전류에 따라 조정하기 쉽고 운전이 용이하다.

처리시간은 폐수의 종류와 내용, 폐수량의 변화에 따라 다르지만, 일반적으로 짧은 편이며 처리면적 또한 적게 든다. 처리방식도 회분식, 연속식 모두 다 사용가능하며, 폐수의 pH값은 중성이거나 약산성인 7이하로 하여 전해처리를 하는 것이 좋다.

일반적으로 전해 반응 시 일어나는 Mechanism은 Matifevic의 논문을 인용하여 금속의 활성 용해반응, 산화반응, 금속 착이온의 가수분해, 금속 착이온의 탈수 등으로 구분하여 단계별로 다음과 같은 반응이 일어난다고 설명하였다.

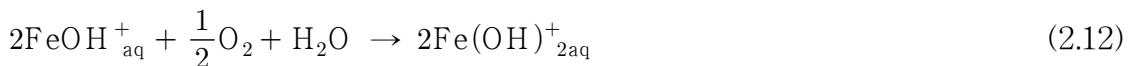
① 금속의 활성 용해반응

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



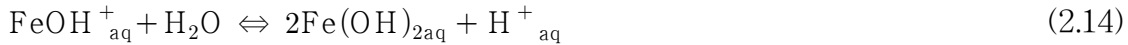
② 금속이온의 용액 내 산화반응

금속이온들이 용존산소와 같은 산화제에 의해 산성이 높은 수화금속이온으로 산화되는 반응으로서, 일반적으로 철의 산화도가 서로 다른 수화이온의 Fe²⁺, Fe³⁺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 평면에만 한정되어 다른 방법에 비해 처리반응이 일어나는 범위가 상대적으로 좁아 충분한 교반을 하여야 한다. 또 전극의 표면이 오염되어 전극의 반응성이 약해지거나 부식이 일어나기 쉽기 때문에 전해효율이 떨어지게 되고 용출된 금속이온의 잔류로 인해서 COD가 증가하거나 경우에 따라서는 전해질 농도, 전류, pH 등에 유의해야 한다.

2.3.3 전기분해의 영향인자

(1) 전해질 농도

전해질은 용액 속에서 이온으로 해리하여 전류를 걸어주면 이 이온이 전하를 운반하는 용액이다. 전기화학반응은 일반적으로 (+)극과 (-)사이에 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 의한 수 처리는 대부분 해수와 같은 전기전도도가 높아 전기저항이 낮은 폐수에 적용한 연구가 많으며, 하수와 같이 전해질이 부족한 폐수나 오수를 처리할 경우 염소(Cl₂)를 첨가하여 처리한다. Calvin P. C.는 전기저항을 감소시키고 전기전도도를 높게 유지하기 위해 Sb, F, Cl₂ 등을 넣어 전기분해 하였으며 전도도를 일으키는 물질로는 염화물외에 질산염, 황산염 등이

있다. Chiang 등은 질산염이나 황산염보다 염화물이 유기물 분해에 효과적인 것으로 보고하였다. 용액도 금속 전도체와 같이 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.

$$I = \frac{V}{R} \quad (2.16)$$

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

(2) 전류의 세기

전류의 세기(I)는 커질수록 전기분해반응이 강하게 일어난다. 전기분해산화제의 농도가 일정수준까지 높아지지만 그 이상 높은 전류일수록 전기적 효율이 떨어지는 것이기 때문에 효율적인 사용 전력량 평가에 있어서 고려되어야 할 인자이다.

(3) 전류 밀도

전류밀도는 전극의 단위 면적당 크기로 정의하며 단위는 A/cm^2 , A/dm^2 또는 mA/cm^2 등으로 표시한다. 전기분해에 있어서 석출하는 원소 또는 원자단의 양은 이것에 통한 전기량에 비례하고, 1g당량의 원소는 원자단을 석출하는데 원자나 원자단의 종류와 관계없이 항상 일정하다는 페러데이 법칙이 적용된다. 전류밀도는 극 간격이 좁을수록 저항이 낮아 전압이 낮게 유지되고 동일한 전압에서 전류밀도는 높게 할수록 처리효율이 증가하며 오염물 처리에 대한 에너지 소모가 적다.

(4) 전극판의 종류

전극은 용액으로 양전하의 전류가 들어가는 양성전극 또는 양극이라고 하며 전류가 나가는 극을 음성전극 또는 음극이라고 한다. 극판의 종류에 따라 (+)극과 (-)극이 나뉘는데 (+)극은 알루미늄(Al), 철(Fe), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 카드뮴(Cd)등이 사용되며, 이들 금속원자들은 용액 속에서 용해되어 금속 수산화물을 형성하여 오염물질을 흡착과 동시에 발생하는 H_2O_2 등의 기체와 함께 상승하면서 고액분리가 일어나 오염물질을 제거한다. 알루미늄(Al)이나 철(Fe)의 이온들은 응집반응을 하여 침전 또는 부상시킨다. 응집처리는 플록을 형성하여 슬러지가 많이 발생하여 고액분리가 잘되지

않고, 생물학적 처리에 있어 장애 요인이기도 하다. 철(Fe)과 알루미늄(Al)을 양극으로 사용하여 유기물질을 제거시킨 실험 결과 고분자 유기물질은 응집이 일어나며, 저분자 유기물질은 VOC나 CO₂로 전환된다고 보고되고 있다. 그리고 Lin 등은 인 제거는 효과적이거나 질소 제거는 낮은 제거 효율로 부적절한 것으로 보고 하였다. 또, 양극에 금(Pt), 은(Au), 티타늄(Ti), 이리듐(Ir) 및 DSA(Dimensionally Satable Anode, RuO₂/Ti), SPR(Sn/Pb/Ru)등의 전극은 사용하였을 때 거의 용해되지 않는 것으로 알려져 있다. 이들 불용성 전극을 통해 수중에 전기에너지를 가하면 용액 중에 존재하는 분자 또는 이온 등의 오염물질이 전극계면에서 직·간접으로 산화반응으로 처리된다. 이러한 과정을 전기응집과 구분하여 전기산화라 한다.

(5) 전극간격

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

(6) pH에 따른 영향

모든 수 처리마다 pH는 중요한 영향인자이다. 전기분해의 경우도 NaCl을 전해질로 이용한 전기화학적 산화반응에서는 Cl₂-HClO-ClO 평형에 pH는 중요한 역할을 한다. OH 라디칼의 생성측면에서도 pH가 중요하며, 염소이온(Cl⁻)이 안정을 유지하며 연속적으로 OH 라디칼을 생성하는 값을 유지해야 한다. 전기분해 연구에서 치환체(substituent)의 종류에 따라 적절한 산화반응이 pH에 따라 조절 되어야 한다.

(7) 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.

2.3.4 기존의 처리방법과 전기처리방법의 비교

전기응집은 전기분해에 의해 수용액으로부터 여러 가지 용존된 입자들과 부유물질을 효과적으로 제거할 수 있는 전기화학적 기술이다. 음용수뿐만 아니라 폐수 및 오수중의 인과 중금속, 불소 등을 제거 할 수 있다. 그리고 전기응집은 색도를 제거하는데 사용될 수 있다. 알루미늄염과 철염과 같은 약품의 첨가에 의한 응집보다 전기응집법의 주된 장점은 간단한 장치와 쉬운 운전, 그리도 짧은 반응시간, 약품 첨가 및 설비의 감소와 생물학적 처리에서 발생하는 슬러지 발생량을 감소시킬 수 있다. 무엇보다도 전기응집은 약품처리의 경우와 같이 용액 내의 음이온이 농축되지 않고 염의 함유량도 증가하지 않는다. 기존처리와 전기화학반응 처리의 차이를 표 2.7에 나타내었다.

표 2.7 Comparisons of electrical treatment and existing treatment

항 목	기존처리장의 처리방법	전기화학적 처리방법
설치면적	넓은 면적 소요	기존 면적의 1/10
운전비용	고가	기존 방법의 1/2
설치비용	고가	기존 방법의 1/2
기후변화	민감	없음
색도제거	어려움	가능
약품사용	많음	없음
시험운전	장시간 소요	간단
용존물질 제거	어려움	가능
추가 시설	처리방법에 따라 필요	필요

2.3.5 전기분해의 티타늄 전극의 특성

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°C 에서, 그리고 순수한 산소 기체에서는 610°C 에서 TiO_2 가 되고, 질소 기체에서는 800°C 에서 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 +2와 +1도 있다. 금속 자체의 큰 반응성에도 불구하고 Ti 덩어리는 백금(Pt)과 유사할 정도로 내부식성이 아주 큰데, 이는 치밀하고 단단하며 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 3장 실험 재료 및 방법

본 실험에서는 앞서 설명한 Ti 전극을 사용하여 실험을 진행하였다. 전기분해를 이용한 망간 제거 실험은 각각의 운전인자에 의한 처리특성과 망간 제거에 영향을 주는 요인에 대해 연구하였다. 전기 분해에 의한 망간 제거 실험 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	채수시간별 망간 농도 실험 - 0분, 3분, 6분, 9분, 12분, ... (3분 간격) - 0분, 5분, 10분, 15분, 20분, ... (5분 간격) - 10분, 20분, 30분, 40분, 50분, ... (10분 간격)
2	전극 종류 변화 - Ti 전극과 이산화망간을 코팅한 Ti 전극을 사용한 실험
3	전압이 실험에 미치는 영향 - 전압 변화 (9V, 12V, 24V, 30V) 실험
4	반응 촉매제 사용으로 실험에 미치는 영향 - 기포발생기 사용으로 산소의 주입 - 과산화수소수 (H ₂ O ₂) 투입
5	망간 농도 변화 - 1.0 mg Mn/L, 5.0 mgMn/L 사용
6	전극 개수 - 양극(+) 3개, 음극(-) 3개 사용

회분식 망간 전기분해 실험에 들어가기 앞서 표준용액 실험을 통하여 망간 농도를 구해보았다. KMnO₄ 0.575g을 물 1L에 녹여 200mgMn/L 인 농도의 Stock용액을 ① 1/10로 희석하고 ① 용액을 다시 ② 1/10로 희석하여 2mgMn/L 농도로 만든다. ② 용액을 이용하여 다음 표3.2 와 같은 표준용액을 제조하였다.농도에 따라 표준용액을 분취한 뒤, (NH₄)₂S₂O₈분말(ammonium persulfate)과 special agent 용액을 주입하고,

Hot Plate에서 가열하여 발색하였다. 1분간 가열하고 수돗물로 빨리 식히는 과정을 통하여 발색 시킨 용액을 튜브에 옮겨 총 20ml로 맞추고, 분광광도계를 사용하여 525nm 파장에서 흡광도를 측정하여 Standard Curve를 작성하여 농도 계산을 위한 함수식을 구하였다.

각각의 망간 전기분해 실험 조건에 따른 실험을 진행하고 채수한 시료를 발색처리한 후 흡광도측정기로 ABS값을 얻어 내고 Standard Curve로 구한 함수식을 통해 망간의 농도를 구하였다.

표 3.2 망간 전기분해의 표준용액 희석배율과 주입량

농도(mgMn/L)	희 석 배 율	100mL로 희석할 경우, ② 용액의 주입량 (mL)
0	-	-
0.2	0.1	2
0.4	0.2	4
0.6	0.3	6
0.8	0.4	8
1.0	0.5	10

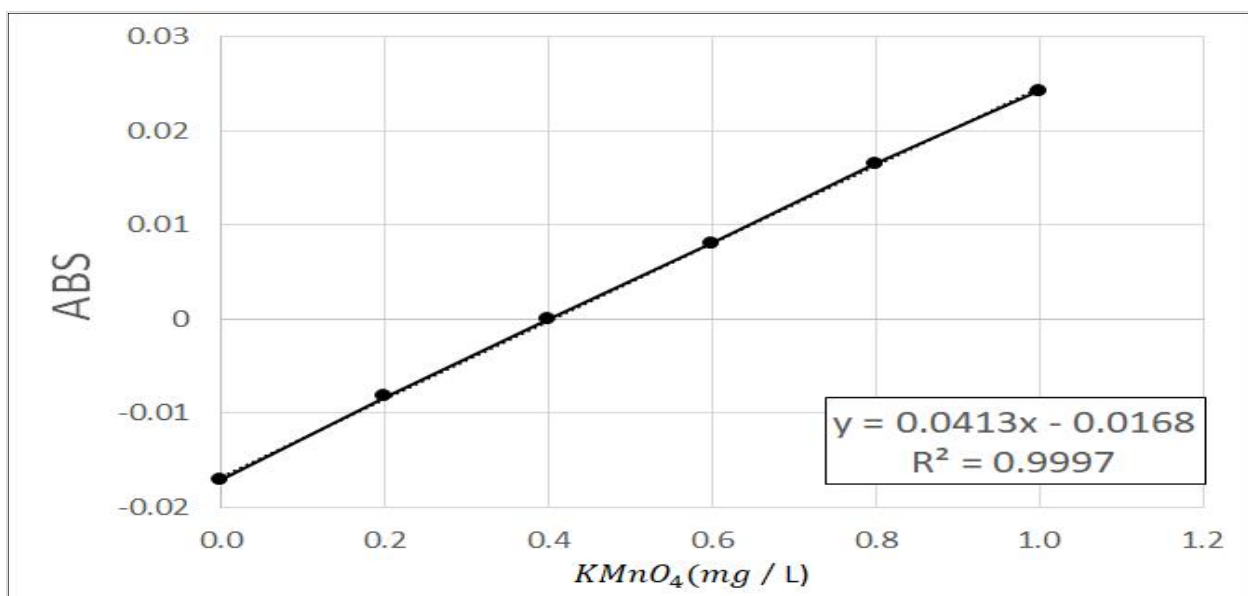


그림 3.1 Standard curve

3.1 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 티타늄 봉 전극을 사용하였고, 교반기를 이용하여 일정한 속도로 교반하였다. 인공시료는 KMnO_4 0.575g 을 물 1L에 녹인 Stock을 반응조 2L에 10mL, 50mL 씩 두 가지의 양으로 주입하여 망간농도를 각각 1mgMn/L, 5mgMn/L로 유지하였다.

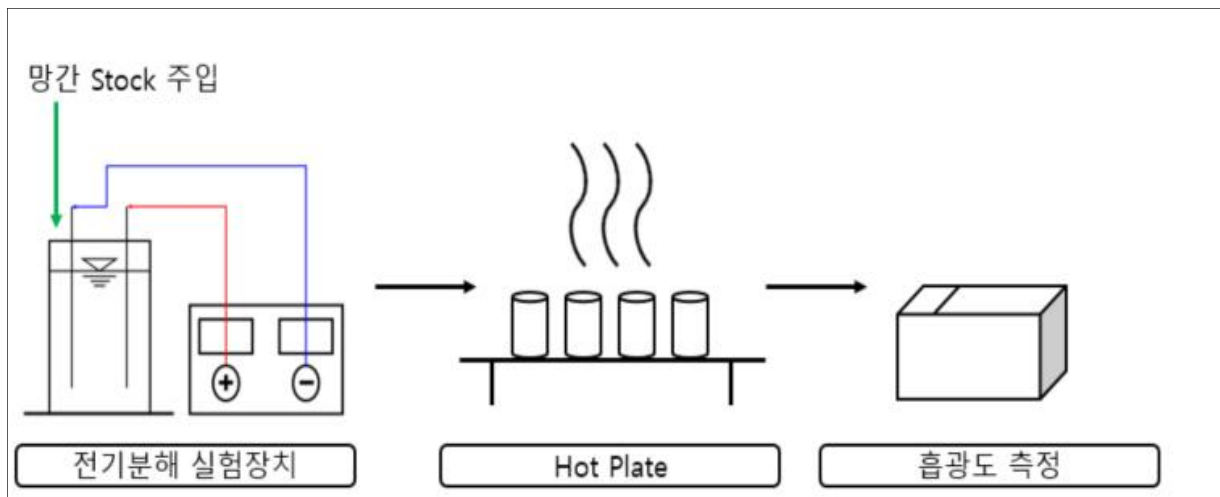


그림 3.2 회분식 망간 전기분해 실험공정 개요도

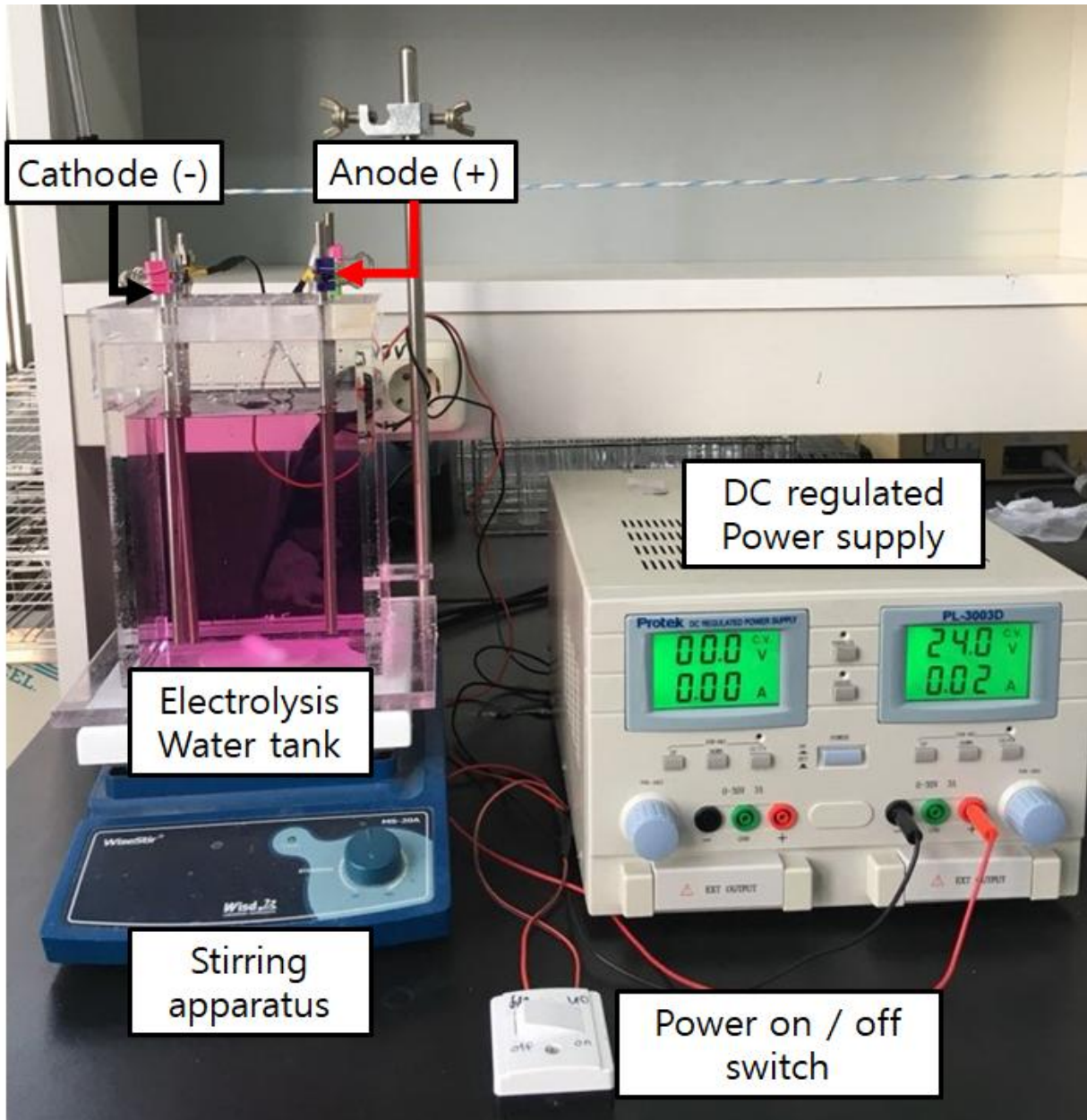
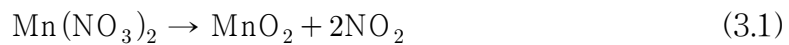


그림 3.3 망간 전기분해 실험장치

본 연구에서의 회분식 망간 전기분해 실험에서는 반응시간 조건을 3분, 5분, 10분 간격의 조건으로 하였고, 망간 제거율의 한계를 확인하기 위해 본 실험의 60분 이후에는 30분, 1시간의 간격을 두고 망간 제거율을 확인하였다. 전압은 각 전극별로 9V, 12V, 24V, 30V를 유지하였다. 시간에 맞춰 20mL씩 채취한 시료는 비이커에 옮겨 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 분말(ammonium persulfate)과 special agent 용액을 주입하고 Hot plate에서 1분간 끓여주었다. 끓인 시료를 수돗물로 빠르게 식힌 후, 튜브에 옮겨 총 20ml로 맞추고, 분광광도계 525nm에서 흡광도를 측정하였다.

3.2 이산화망간 전극 제조

본 실험에서 티타늄 전극과 이산화망간 전극 두 가지를 사용하였다. 실험에서 사용된 티타늄 전극을 직접 질산망간을 코팅하여 이산화망간 전극을 사용하여 실험을 진행하였다. 티타늄 전극을 코팅은 먼저 티타늄 막대를 샌딩한 후, 뜨거운 염산에 티타늄 막대 표면에 수소 기포가 발생할 때까지 담궈 놓는다. 막대 표면에 수소기포가 균질하게 발생하면 전극을 만들 준비가 된 것으로 막대를 꺼내 증류수로 씻어낸다. 그리고 질산망간을 증류수에 포화상태까지 녹여 포화용액을 만들어 용액을 준비해놓은 막대에 1층 입힌다. 이후 300℃ 이상의 핫플레이트 위에 티타늄 막대를 놓고, 전극을 눌러 질산망간이 분해되도록 한다.



전극을 물에 담그고, 약하게 붙어 있는 이산화망간 덩어리를 떼어내고 다시 포화용액을 입히는 과정부터 여러번 반복을 한다. 코팅에 가장 중요한 요소는 질산망간의 순도이다. 그림 3.4는 코팅 전과 후의 티타늄 막대의 비교 사진이다.



그림 3.4 일반 티타늄 전극과 이산화망간을 코팅한 티타늄 전극

제 4장 결과 및 고찰

4.1 접촉시간 변화에 따른 전기분해 효율

접촉시간 변화에 따른 망간 제거 현황을 알아보기 위하여 채수시간을 3분, 5분, 10분으로 변화시키고 티타늄 전극만을 사용하여 시간에 따른 망간 제거 농도 및 제거 효율을 아래 그림 4.1~4.4에 도식하였다. 각각의 시험 조건을 표 4.1에 나타내었다.

표 4.1 접촉시간 변화에 따른 망간 전기분해 실험 조건

Parameters	conditions
potential (voltage) [V]	9
Temperature [°C]	Room temperature
Reaction time (min)	(1) 0, 3, 6, 9, 12 (2) 0, 5, 10, 15, 20 (3) 10, 20, 30
electrode	티타늄
KMnO ₄ concentration (mgMn/L)	1.0

전기분해에 의한 망간 제거율은 시간에 비례하므로 접촉시간이 길어질수록 전기분해에 의한 망간 제거 반응이 길어 제거율이 높게 나타날 수 있다고 예상을 하였다. 즉, 시간이 길어질수록 전기분해에 의한 망간 제거하는 반응 시간이 늘어나 망간제거가 더 길게 이루어지기 때문으로 사료하였다.

접촉시간 변화의 따른 망간 제거 현황에 대한 실험 결과로 제거 효율은 채수시간에 비례하여 증가하는 경향이 있지만 미세한 망간농도이기 때문에 주변 환경의 영향을 받아 실험의 확실한 결과 값을 확인할 수는 없었다고 판단하였다.

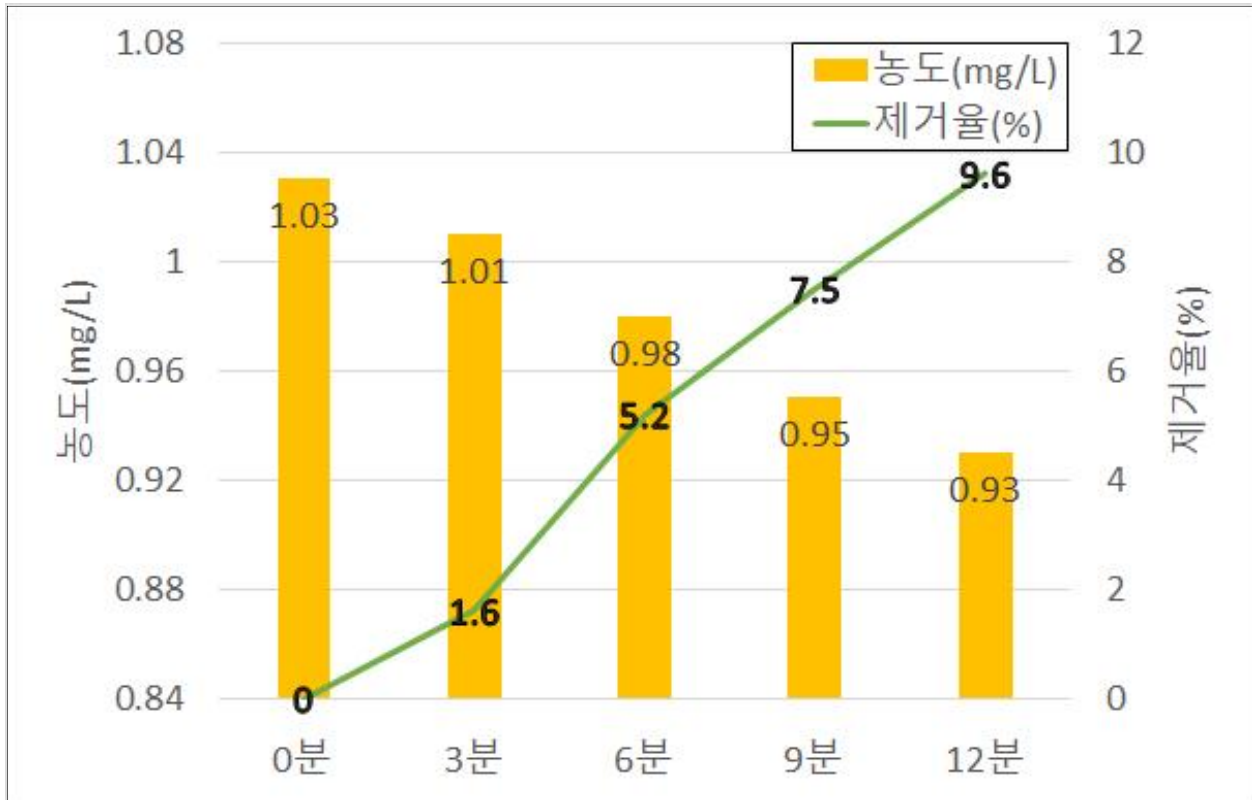


그림 4.1 티타늄 전극을 사용한 3분 간격 전기분해 망간 농도 및 제거율

전압 9V로 티타늄 전극 6개를 사용하여 망간 전기분해를 실시하여 3분 간격으로 시료 채수를 실시하였을 때는 실험 시작 농도인 1.03mgMn/L에서 시작하여 12분에는 0.93mgMn/L의 농도로 시간이 지남에 따라 망간의 농도가 낮아짐을 확인할 수 있었다. 하지만 제거율로 확인하였을 때, 효과적인 망간 제거율을 보이지 못했다. 채수시간이 3분으로 전기분해반응이 일어나는 시간이 부족하고, 미세한 망간의 농도이기 때문에 실험 환경에 따른 영향이 있었다고 판단하였다.

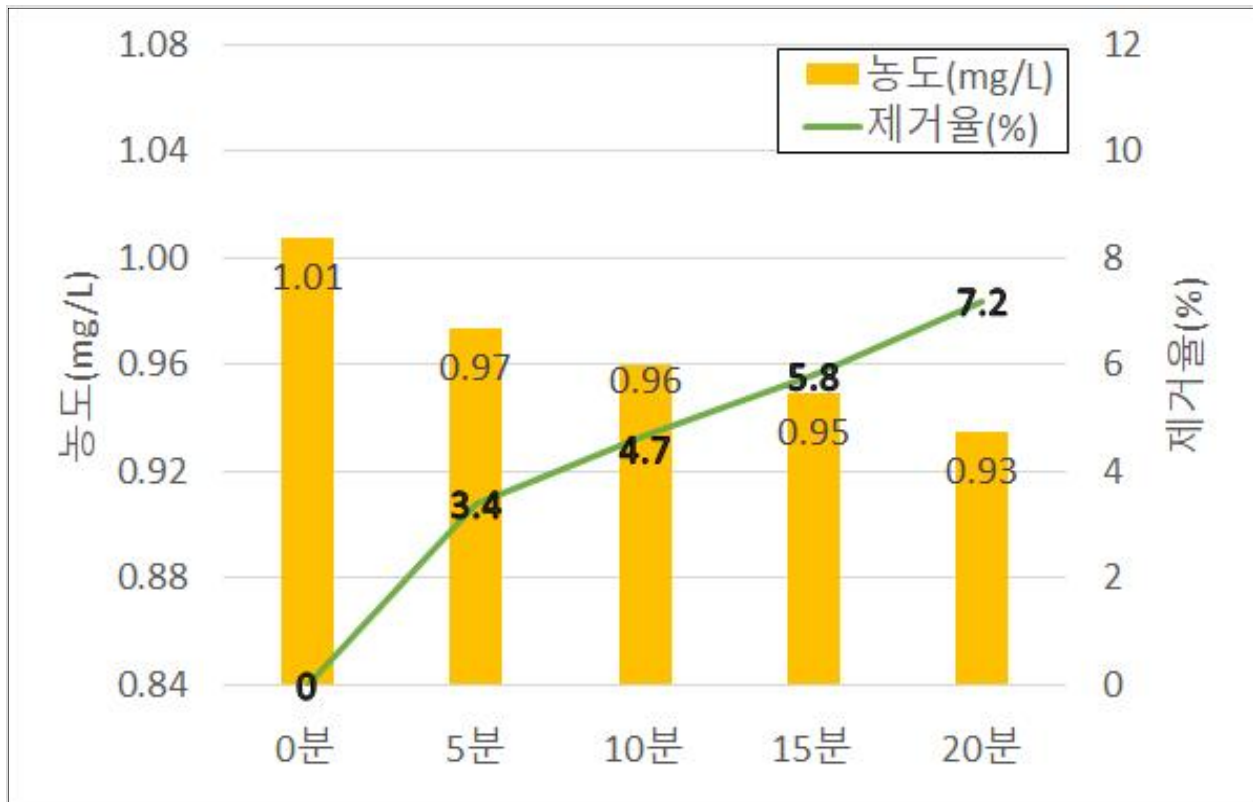


그림 4.2 티타늄 전극을 사용한 5분 간격 전기분해 망간 농도 및 제거율

전압 9V로 티타늄 전극 6개를 사용하여 망간 전기분해를 실시하여 5분 간격으로 시료 채수를 실시하였을 때는 실험 시작 농도인 1.01mgMn/L에서 시작하여 20분에는 0.93까지 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 3분 간격으로 시행한 실험과 같이 시간이 지남에 따라 농도가 낮아짐을 확인하였지만 채수시간을 5분으로 늘린 결과로는 3분 간격일 때보다 제거율이 더 낮게 나오는 것을 확인하였다. 마찬가지로 미세한 망간 농도이기 때문에 실험 환경에 영향을 받았다고 판단하였다.

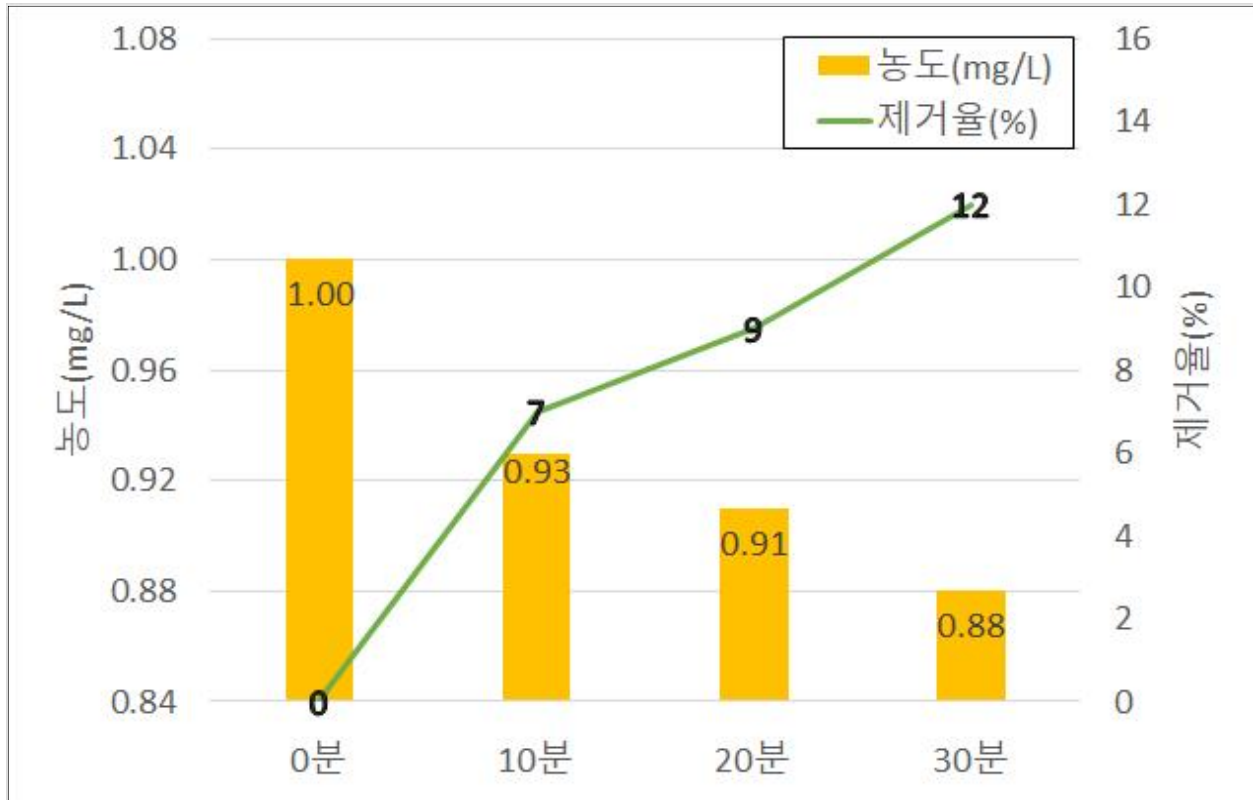


그림 4.3 티타늄 전극을 사용한 10분 간격 전기분해 망간 농도 및 제거율

전압 9V로 티타늄 전극 6개를 사용하여 망간 전기분해를 실시하여 10분 간격으로 시료 채수를 실시하였을 때는 0분에 1.00mgMn/L에서 시작하여 30분에는 0.88mgMn/L으로 망간의 농도가 감소하였다. 망간 제거 효율은 20분에 9%로 5분 간격으로 채수했을 경우에 비해 약 1.8%로 증가한 것을 확인할 수 있었다. 앞서 실험한 3분, 5분 간격에 비해 비교적 가장 높은 효율을 보였다. 이는 시간에 따른 망간의 제거 효과와 비례함을 알 수 있다. 비교적 짧은 3분, 5분 시간에 비해 10분 간격의 시료 채수에서 효과가 있음을 확인하고 다음 실험은 모두 10분 간격으로 채수를 진행하였다.

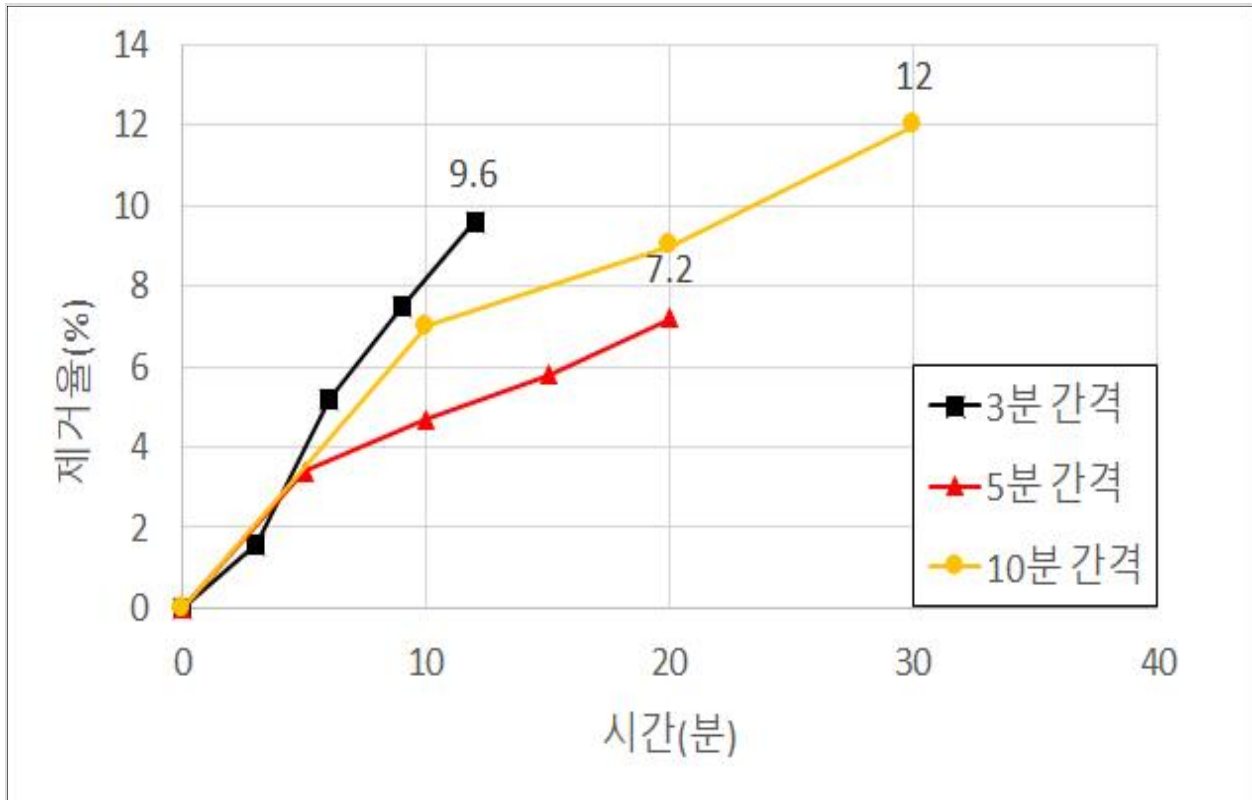


그림 4.4 채수시간변화에 따른 망간제거율(%) 비교

위 그림 4.4 에 표시된 실험은 앞에서 실행했던 접촉시간 별 망간 제거 효율을 나타냈다. 5분 간격으로 시료 채수를 한 것보다 3분과 10분 간격으로 채수를 한 실험이 더 효율성이 있는 걸로 나타났고, 그 중 3분 간격으로 시료 채수를 한 실험이 가장 효율이 높은 것으로 나타났다. 하지만 3번의 실험 모두 망간 농도가 1mg/L로 미세하여 실험 환경에 대해 농도에 따른 오차가 있을 것이라 판단되고, 시료 채수 시간이 3분과 5분은 전기분해의 시간이 부족한 것으로 판단되었다.

이 실험은 전기분해를 통한 망간 제거 실험의 채수시간 설정을 위한 기초 실험으로, 다음 실험에 대한 시료 채수시간을 10분으로 결정하고 전기분해를 통한 망간 제거 실험의 다른 실험 조건으로 실험을 진행하게 되었다.

4.2 전극 종류 변화에 따른 전기분해 효율

전극 종류 변화에 따른 망간 제거 현황을 알아보기 위하여 티타늄 전극과 이산화망간이 코팅된 티타늄 전극을 실험에 사용하고 이에 따른 망간 제거 농도 및 제거 효율을 그림 4.5~4.7에 도식하였다. 실험 조건을 표 4.2에 나타내었다.

표 4.2 전극 종류 변화에 따른 망간 전기분해 실험 조건

Parameters	conditions
potential (voltage) [V]	9
Temperature [°C]	Room temperature
Reaction time (min)	0, 5, 10, 15, 20
electrode	티타늄, 이산화망간 전극
KMnO ₄ concentration (mgMn/L)	1.0

전극종류 외의 다른 실험 조건은 동일하게 유지한 후 티타늄 전극과 이산화망간 코팅이 된 티타늄 전극을 통한 망간 제거를 확인하였다. 티타늄 전극에 비해 이산화망간 코팅이 된 티타늄 전극을 사용할 경우에 망간 제거 효율이 비교적 높다는 것을 확인할 수 있었다.

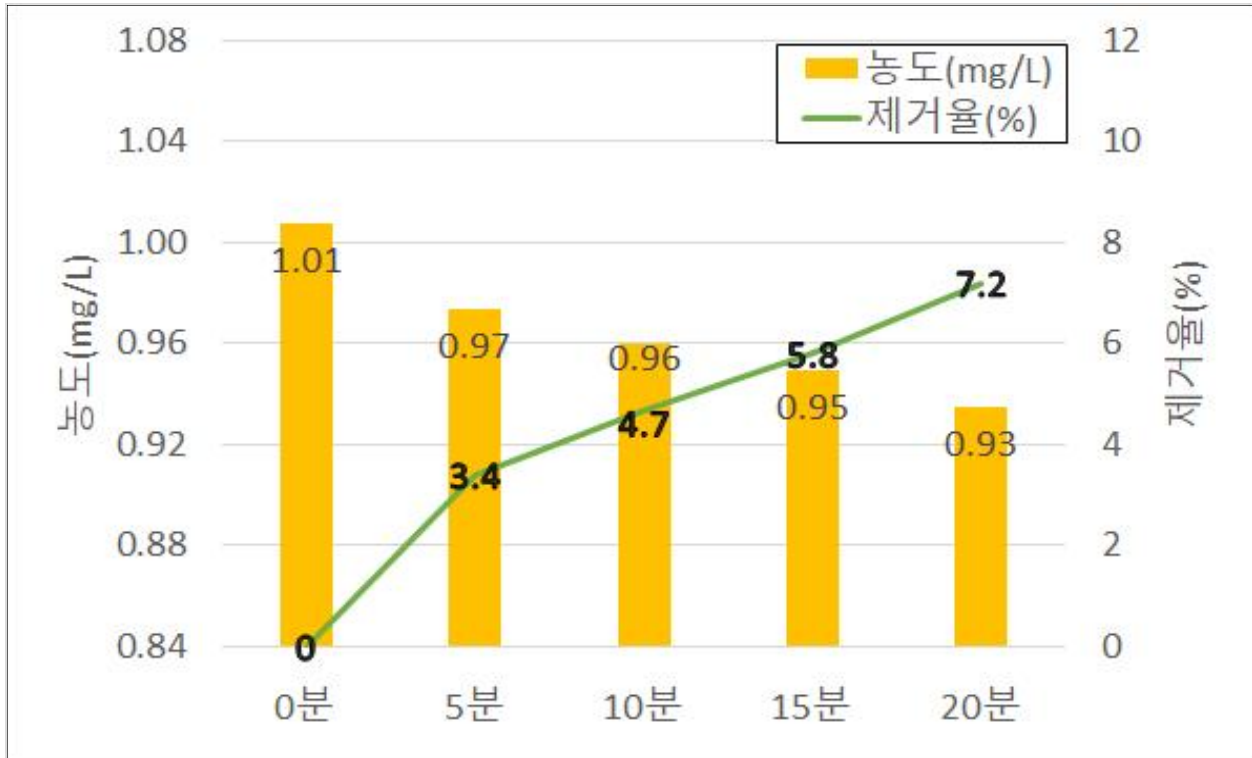


그림 4.5 티타늄 전극을 사용한 5분 간격 전기분해 망간 농도 및 제거율

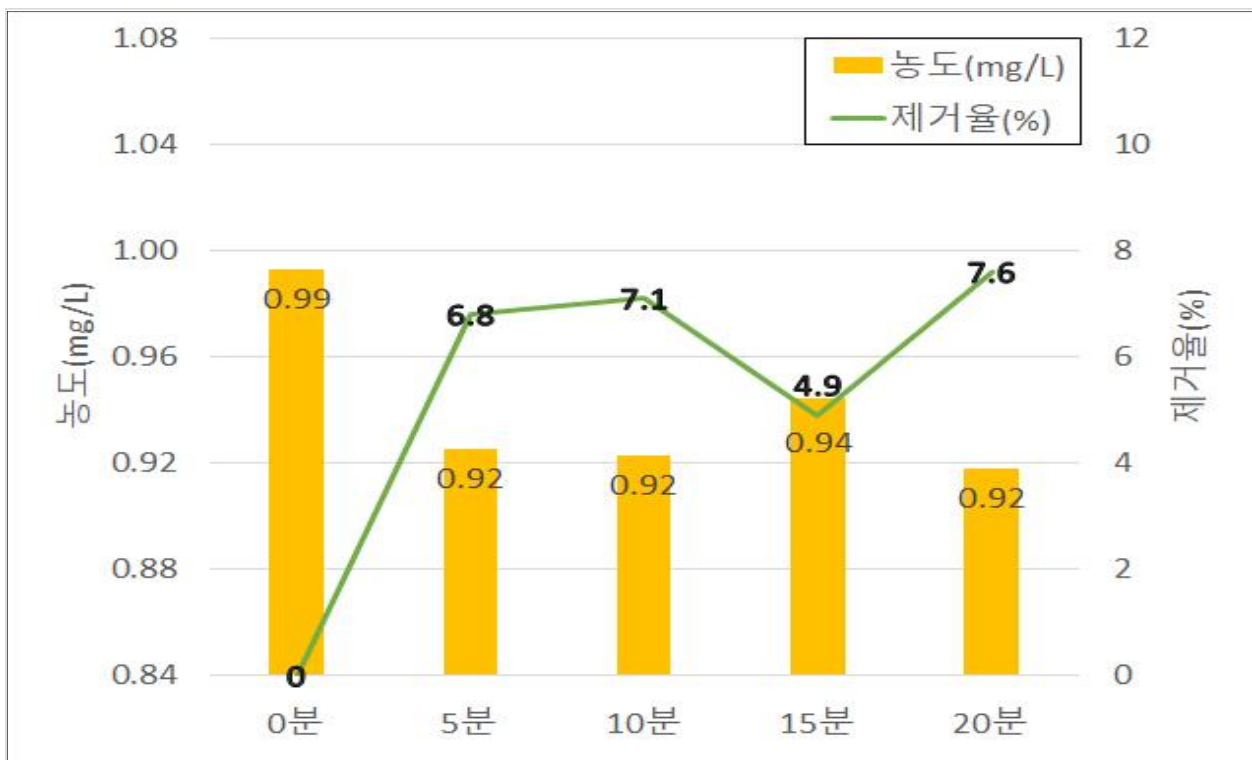


그림 4.6 이산화망간 코팅 전극을 사용한 5분 간격 전기분해 망간 농도 및 제거율

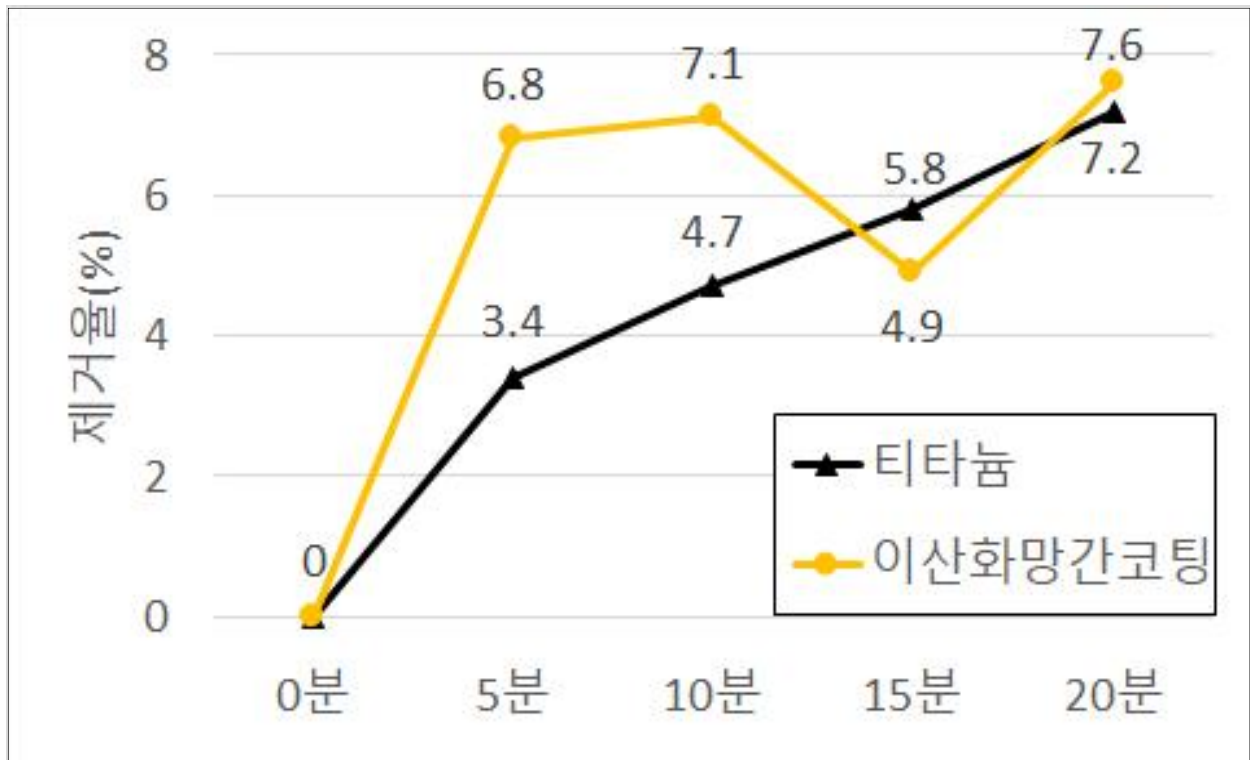


그림 4.7 티타늄 전극과 이산화망간코팅 전극의 시간에 따른 제거율 비교

티타늄 전극과 이산화망간이 코팅된 티타늄 전극 6개를 사용하여 망간 전기분해를 실시하였을 때의 각각의 망간 농도 및 제거율을 나타 내었다. 이산화망간이 코팅된 티타늄 전극을 사용한 실험에서 15분에서 망간의 농도가 다시 증가하였다가 20분에서 다시 농도가 감소하는 결과가 나타났다. 앞선 시간변화에 따른 실험과 마찬가지로 실험 환경에 따른 오차로 판단된다. 5분과 10분의 시료채취를 했을 때에는 티타늄 전극을 사용할 때보다 이산화망간코팅을 사용한 실험에서 제거율이 약 2배정도의 망간 제거율을 확인 할 수 있었고, 20분에서는 티타늄 전극은 7.2%, 이산화망간코팅 티타늄 전극은 7.6%로 15분에서의 오차의 영향을 받아 제거율은 눈에 띄는 차이점을 발견하지 못했다.

결과적으로 티타늄 전극에 비해 이산화망간 코팅한 티타늄 전극에서 더 높은 제거율을 확인할 수 있었다.

이 실험은 전기분해를 통한 망간 제거 실험의 전극 종류 설정을 위한 기초 실험으로, 다음 실험에 대한 전극을 이산화망간코팅이 된 티타늄 전극으로 결정하고 전기분해를 통한 망간 제거 실험의 다른 실험 조건으로 실험을 진행하게 되었다.

4.3 전압에 따른 망간 전기분해 효율 분석

전압에 따른 망간 전기분해에 의한 망간 제거 실험을 하기 위하여 앞서 실험한 시료 채수 시간은 10분, 가장 효율적인 제거율을 보였던 이산화망간이 코팅된 티타늄 전극으로 사용하여 9V, 12V, 24V, 30V로 조정하여 10분마다 시료를 채취하고 이에 따른 망간 제거 농도 및 제거 효율을 그림 4.8~4.12에 도식하였다. 각각의 실험 조건을 표 4.3에 나타내었다.

표 4.3 전압에 따른 망간 전기분해 실험 조건

Parameters	conditions
potential (voltage) [V]	9, 12, 24, 30
Temperature [°C]	Room temperature
Reaction time (min)	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60
electrode	이산화망간 전극
KMnO ₄ concentration (mgMn/L)	5.0

전압은 소비되는 전력량과 관련이 있으므로 실험에 있어서 중요한 인자이다. 앞선 실험 결과를 바탕으로 망간 농도가 미세하여 실험 환경에 영향을 받는다고 판단하여, 망간 농도 1.0mgMn/L에서 5.0mgMn/L로 증가시키고 전압을 바꿔가면서 전기분해실험을 실시하였다.

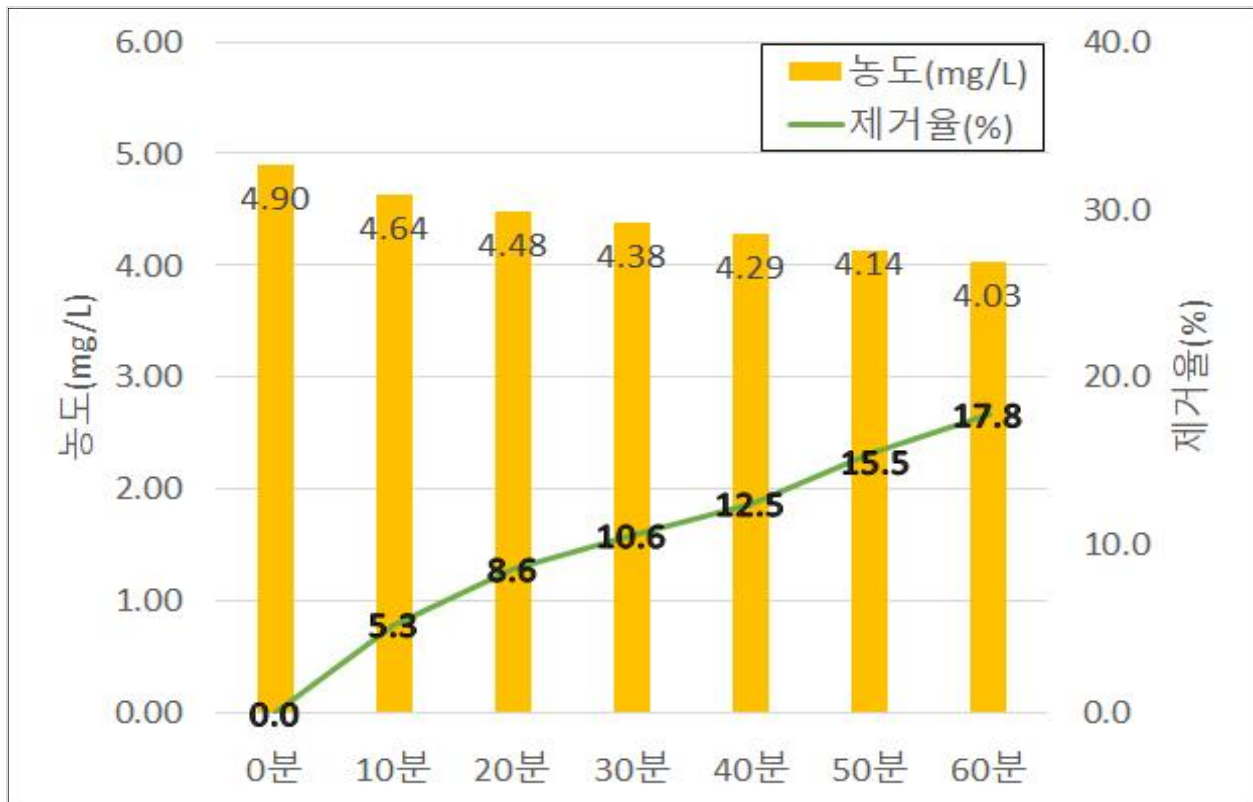


그림 4.8 사용전압 9V에서의 10분 간격 망간 농도 및 제거율

위 그림 4.8에 표시된 실험은 전압 9V를 사용하여 10분 간격으로 망간 농도와 제거율을 확인하는 실험을 하였다. 9V를 사용한 실험에서는 60분에서 망간 농도는 4.03mgMn/L, 제거율 17.8%의 실험결과를 확인할 수 있었다.

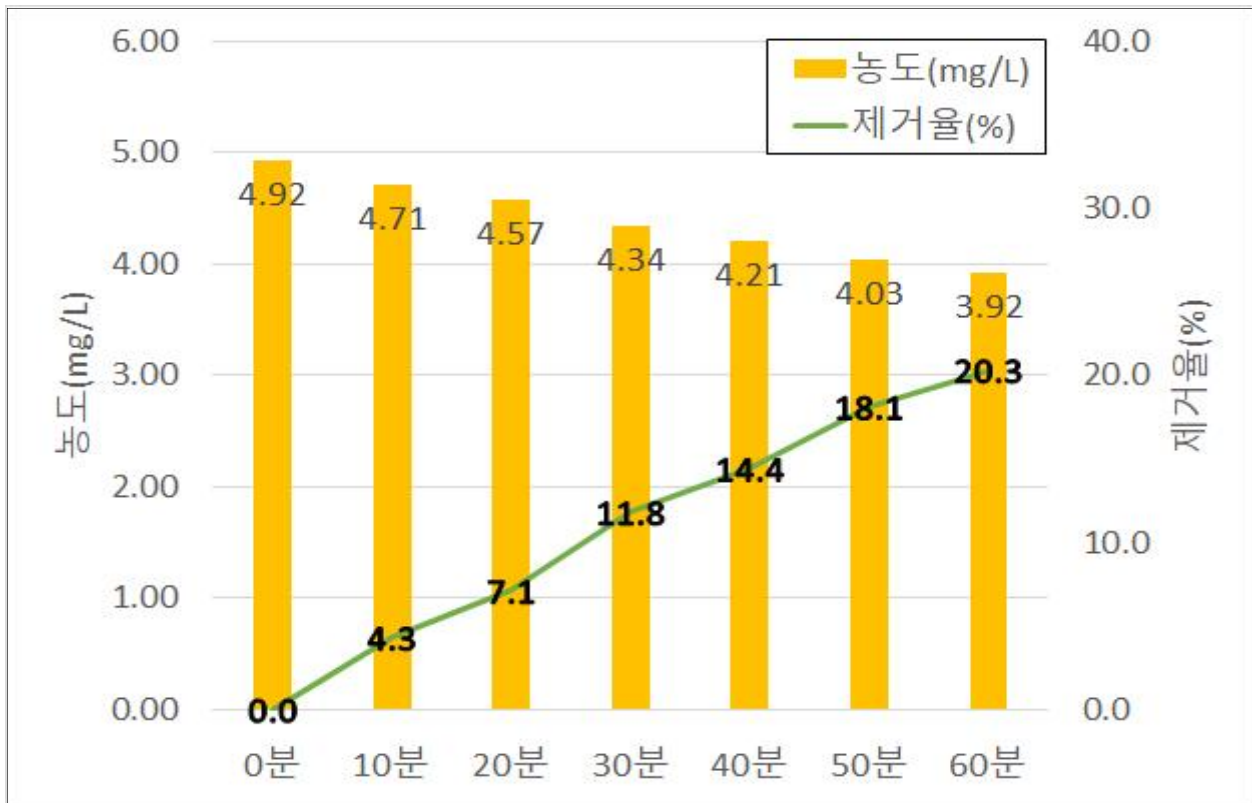


그림 4.9 사용전압 12V에서의 10분 간격 망간 농도 및 제거율

위 그림 4.9에 표시된 실험은 전압 12V를 사용하여 10분 간격으로 망간 농도와 제거율을 확인하는 실험을 하였다. 12V를 사용한 실험에서는 60분에서 망간 농도는 3.92mgMn/L, 제거율 20.3%의 실험결과를 확인할 수 있었다.

앞서 실험한 9V와 비교하였을 때, 10분~20분까지의 제거율은 낮게 나타났지만, 60분에서는 망간 농도는 0.11mgMn/L 감소하고 제거율은 약 2.5% 증가한 것을 확인할 수 있었다.

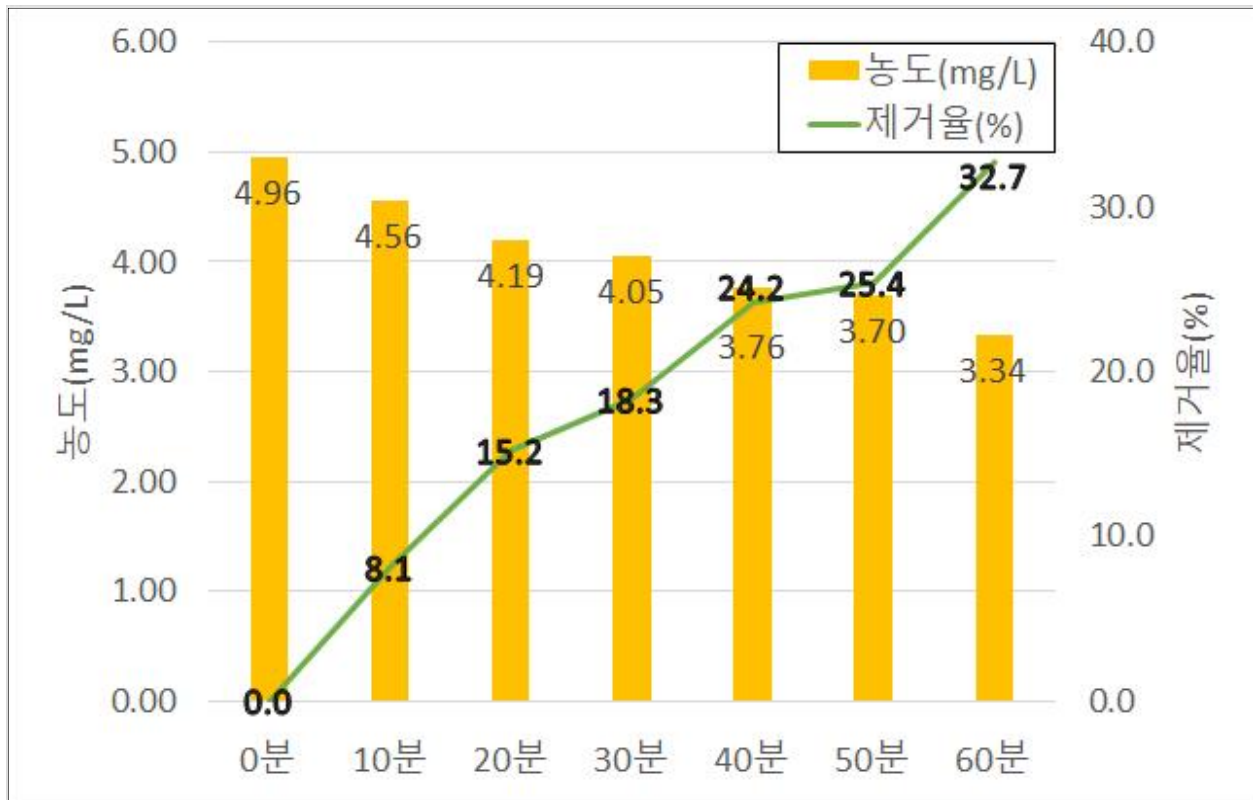


그림 4.10 사용전압 24V에서의 10분 간격 망간 농도 및 제거율

위 그림 4.10에 표시된 실험은 전압 24V를 사용하여 10분 간격으로 망간 농도와 제거율을 확인하는 실험을 하였다. 24V를 사용한 실험에서는 60분에서 망간 농도는 3.34mgMn/L, 제거율 32.7%의 실험결과를 확인할 수 있었다.

앞서 실험한 12V와 비교하였을 때, 모든 시간대에서 제거율이 더 높게 나타났고, 60분에 망간 농도는 0.58mgMn/L 감소하고 제거율은 약 12.4%가량 눈에 띄게 증가한 것을 확인할 수 있었다.

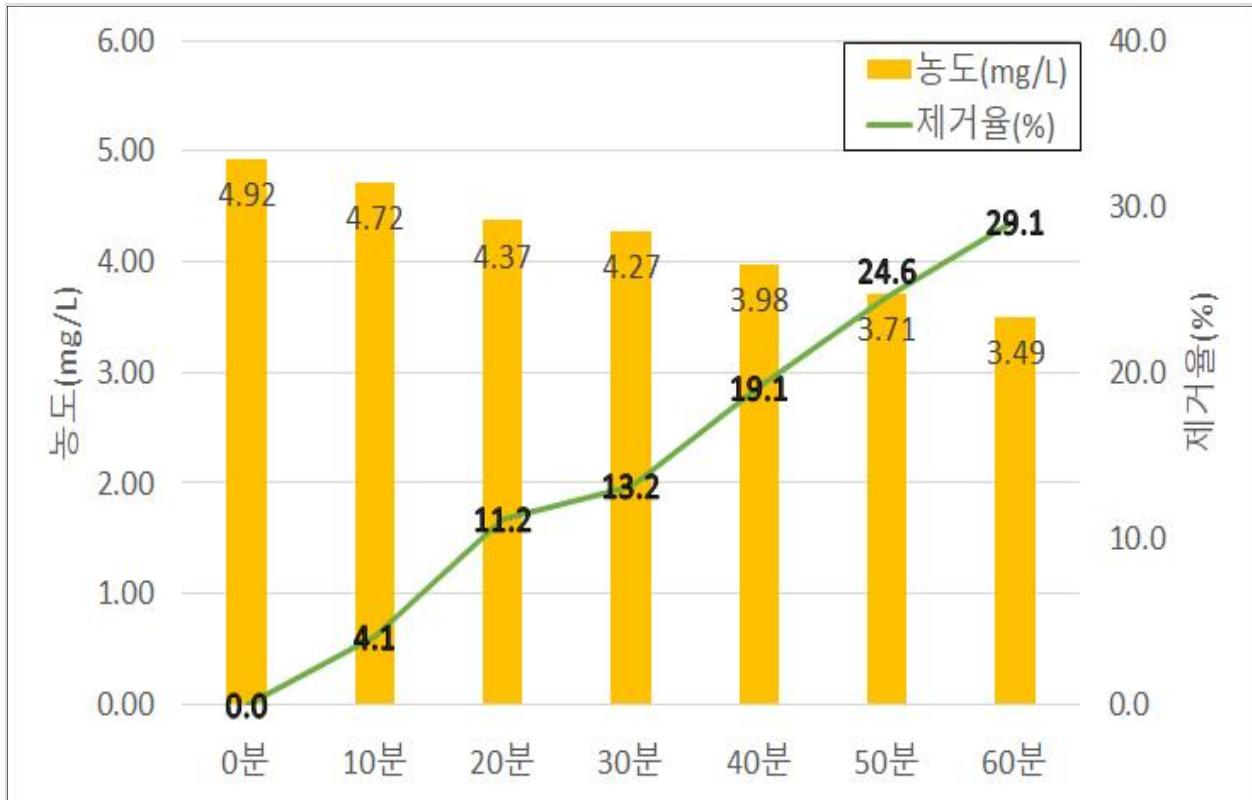


그림 4.11 사용전압 30V에서의 10분 간격 망간 농도 및 제거율

위 그림 4.11에 표시된 실험은 전압 30V를 사용하여 10분 간격으로 망간 농도와 제거율을 확인하는 실험을 하였다. 30V를 사용한 실험에서는 60분에서 망간 농도는 3.49mgMn/L, 제거율 29.1%의 실험결과를 확인할 수 있었다.

앞서 실험한 24V와 비교하였을 때, 모든 시간대에서 제거율이 낮게 나타났고, 60분에 망간 농도는 0.15mgMn/L 증가하고 제거율은 12V보다는 약 8.8% 증가하였지만 24V보다는 약 3.6% 정도 감소한 것을 확인할 수 있었다.

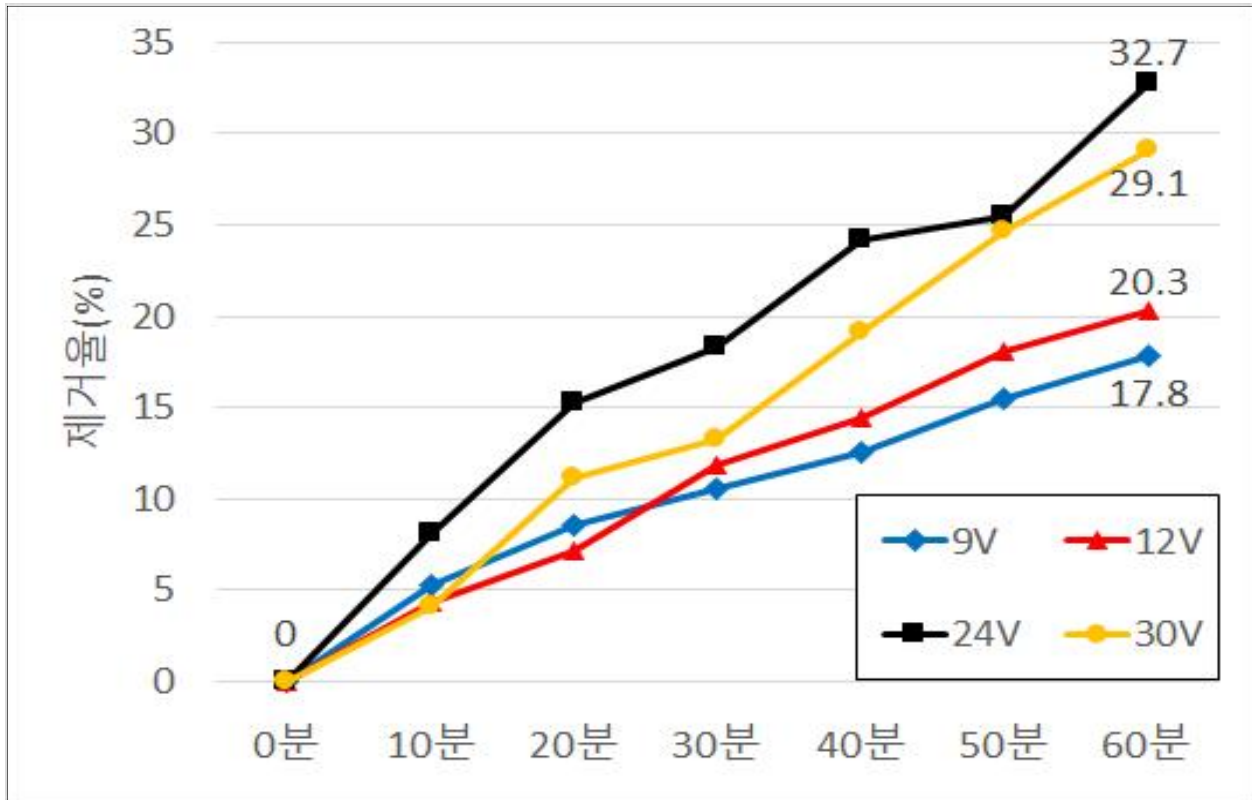


그림 4.12 각 전압별 망간 제거율 비교

그림 4.12는 이산화망간이 코팅된 티타늄 전극 6개를 사용하여 각각의 전압별 시간에 따른 제거율을 나타낸 실험이다. 전압 9V, 12V, 24V를 사용한 실험에서는 9V는 17.8%, 12V는 20.3%, 24V에서는 32.7%로 나타나 전압의 크기가 커지면 제거율도 함께 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 전압에 따라 제거율이 증가한다고 판단하여 본 실험에서 사용한 DC regulated power supply의 최고 전압인 30V로 상승시켜 실험을 실행하였다. 하지만 예상했던 결과와는 다르게 24V보다 더 낮은 29.1%의 제거율을 보여주었다. 그 결과 전압이 높을수록 제거율이 증가하는 것은 아닌 것으로 확인하고 본 실험의 최적의 전압인 24V로 다음 실험을 진행하였다.

4.4 촉매제 투입에 따른 망간 전기분해 효율 분석

4.4.1 공기 주입의 영향

앞서 시료 채수 시간, 전극, 전압에 따른 망간 제거 실험을 토대로 최적의 요인을 찾아 망간 제거 실험의 반응 시간을 줄여 효율성을 높이고자 촉매제를 사용하고, 이에 따른 망간 제거 농도 및 제거 효율을 그림 4.13~4.15에 도식하였다. 각각의 실험 조건을 표 4.4에 나타내었다.

표 4.4 공기 주입에 따른 망간 전기분해 실험 조건

Parameters	conditions
potential (voltage) [V]	24
Temperature [°C]	Room temperature
Reaction time (min)	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60
electrode	이산화망간 전극
KMnO ₄ concentration (mgMn/L)	5.0

전기 분해에 의해 망간 제거는 산소의 영향을 받는다고 생각하여 실험 수조 속에 기포발생기를 부착하고 실험을 진행하는 동안 공기를 연속적으로 주입하는 상태로 실험을 진행하였고, 본 실험의 최적의 실험 조건인 KMnO₄ 농도 5.0mgMn/L, 전압은 24V, 시료 채수 간격 10분으로 이산화망간 코팅이 된 티타늄 전극을 사용하여 실험을 진행하였다.

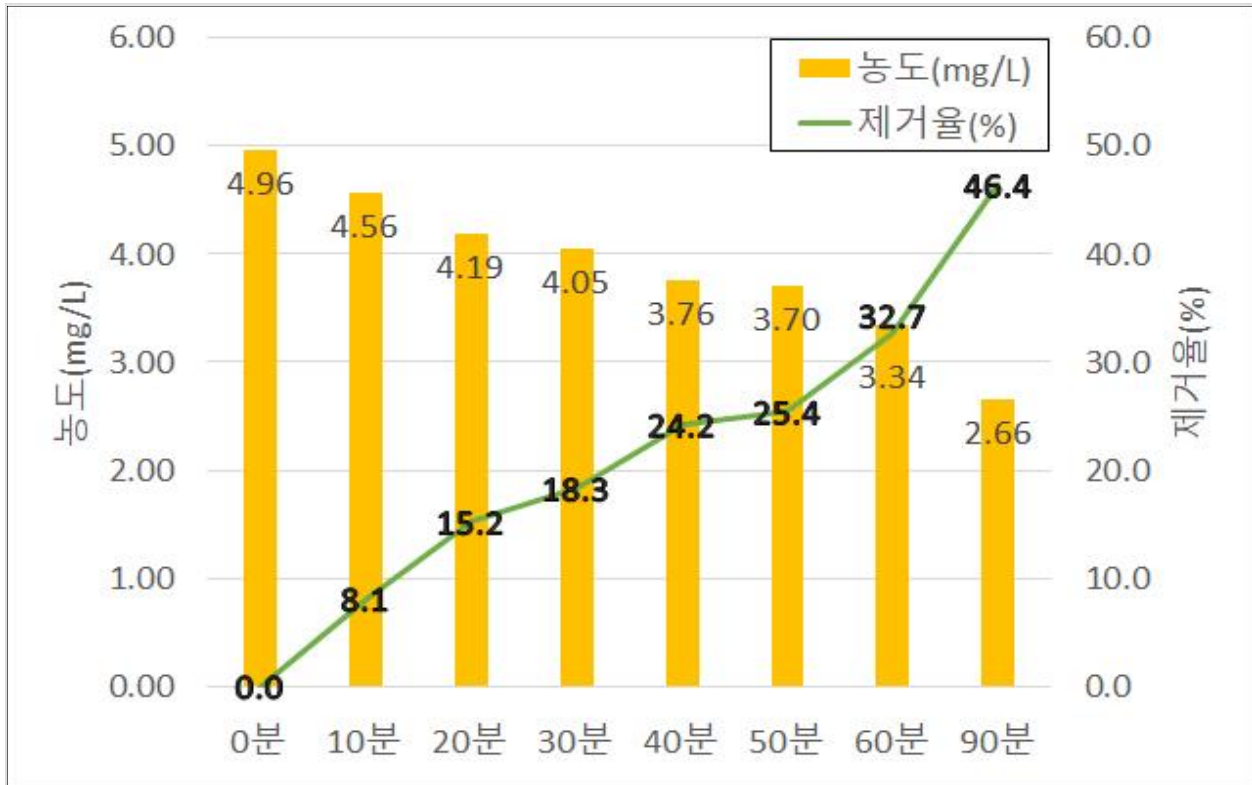


그림 4.13 공기주입이 없는 상태의 망간 농도 및 제거율

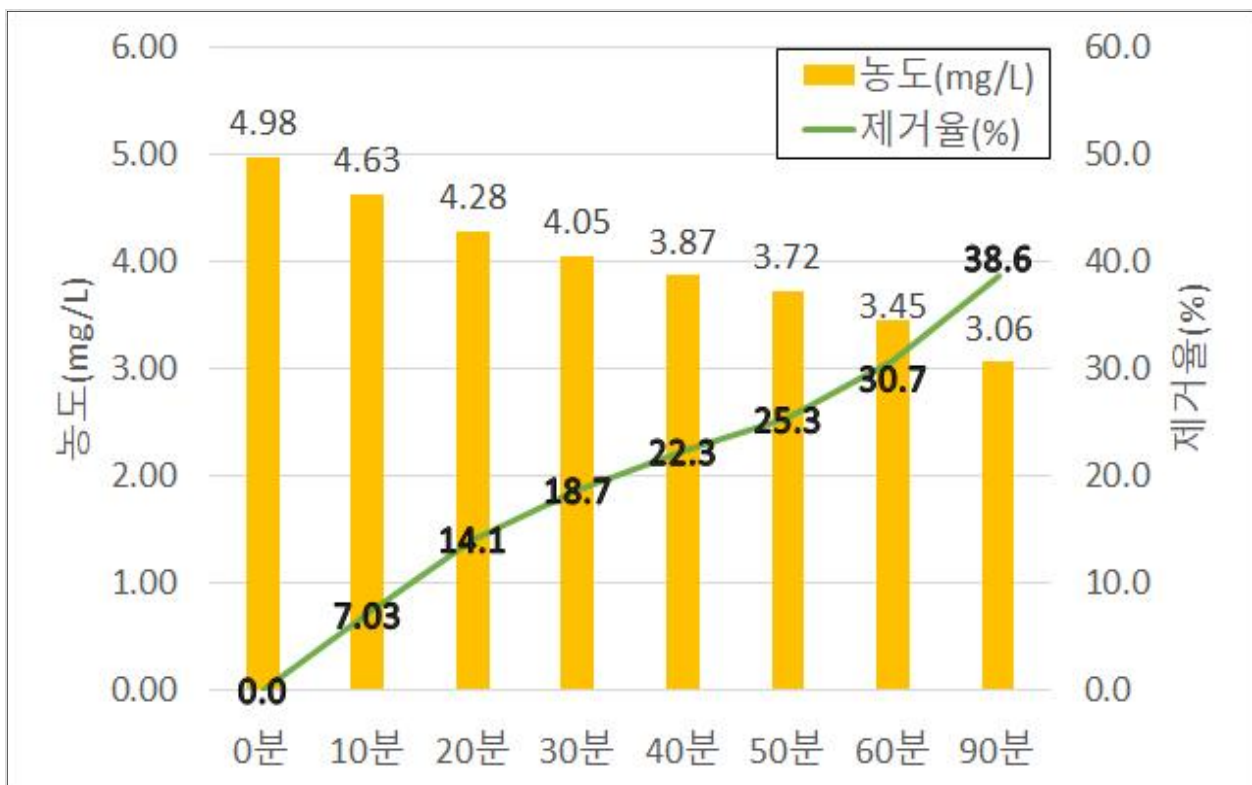


그림 4.14 공기주입을 하는 상태의 망간 농도 및 제거율

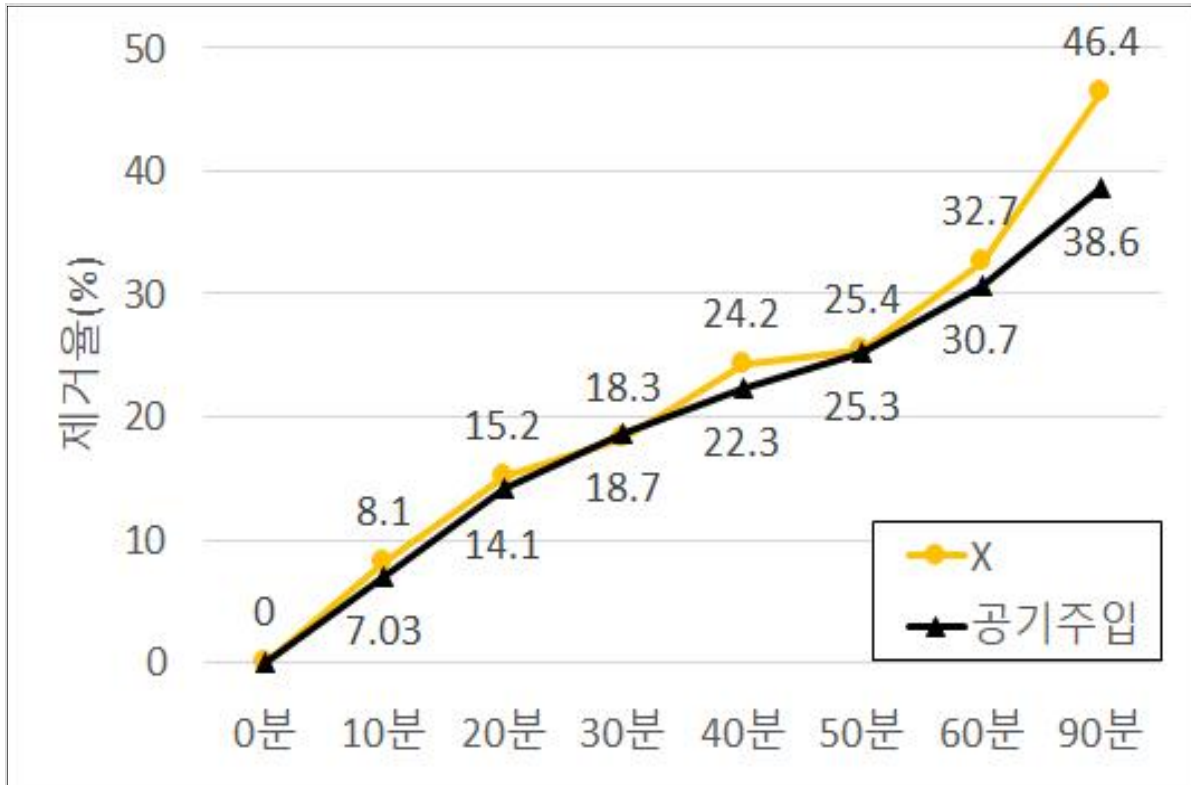


그림 4.15 공기주입을 했을 경우와 아닐 경우의 망간 제거율 비교

앞서 진행하였던 실험의 효율성을 높이고자 시간을 단축시키기 위해 실험 수조에 기포발생기를 부착하여 실험의 최적의 요인이라고 판단되는 조건하에 실험을 진행하였다. 기대했던 결과와는 다르게 그림 4.15와 같이 공기주입을 하였을 때의 90분 망간 제거율은 38.6%로 공기주입이 없는 경우의 90분 망간 제거율 46.4%보다 7.8% 적은 결과를 확인할 수 있었다. 망간 제거율은 근소한 차이지만 실험 초반부터 공기주입을 하였을 경우에서 낮게 나오는 것을 확인하게 되었다.

4.4.2 과산화수소수 (H₂O₂) 투입

앞서 진행하였던 기포발생기를 수조 안에 부착한 실험의 효율성이 나오지 않아 과산화수소를 사용하여 촉매제역할을 기대하여 실험을 진행하였다. 이에 따른 망간 제거 농도 및 제거 효율을 그림 4.16에 도식하였다. 각각의 실험 조건을 표 4.5에 나타내었다.

표 4.5 과산화수소를 주입한 망간 전기분해 실험 조건

Parameters	conditions
potential (voltage) [V]	24
Temperature [°C]	Room temperature
Reaction time (min)	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60
electrode	이산화망간 전극
KMnO ₄ concentration (mgMn/L)	5.0

실험의 앞서 망간의 비율과 동일한 비율로 과산화수소수를 주입하기 위하여 KMnO₄의 농도와 같은 농도로 과산화수소수를 희석을 실시하였다. 그 후, 이전의 실험과 동일한 최적의 조건인 KMnO₄ 농도 5.0mgMn/L, 전압은 24V, 시료 채수 간격 10분으로 이산화망간 코팅이 된 티타늄 전극을 사용하였고, 과산화수소수를 실험시작과 동시에 수조안에 KMnO₄과 동일한 양의 50ml를 주입하여 실험을 진행하였다. 이번 실험에서 사용한 과산화수소수는 시작과 동시에 반응을 하여 망간의 농도를 감소시켜 0분의 망간의 농도는 의미가 없다고 생각하여 KMnO₄의 주입량을 토대로 초기 망간의 농도를 계산하여 시간에 따른 망간의 농도 감소와 제거율을 확인하였다.



그림 4.16 과산화수소수를 주입한 시간에 따른 망간 농도 및 제거율

앞서 설명한 것처럼 초기 망간농도를 5.0mgMn/L로 계산하고 10분부터 60분까지의 망간 농도와 제거율을 확인하였다. 실험 중 과산화수소수를 넣자마자 수조안의 시료의 색이 연보라색에서 서서히 갈색으로 변하기 시작하였고 발색처리를 위하여 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 분말(ammonium persulfate)과 special agent 용액을 주입하고 1분 동안 Hot plate에서 가열을 시키는 중 침전물이 생기는 것을 확인하였다. 이에 따라 침전물이 흡광도 측정에서 영향을 받기에 SS필터를 통해 침전물을 걸러낸 후 흡광도를 측정하여 농도 값으로 환산하였다. 기포발생기를 사용한 공기주입과는 다르게 시작과 동시에 망간의 농도가 10분에 1.73mgMn/L까지 감소하고 제거율은 65.4%까지 눈에 띄게 증가하였다. 하지만 이후의 망간 농도와 제거율은 변화가 거의 없이 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로는 실험 시작과 동시에 높은 제거율을 얻을 수 있었으나 시간이 지남에 따른 결과로서는 충분하지 않다고 판단하였다.

4.5 전기분해에 의한 망간 제거 한계에 대한 실험

앞서 진행하였던 각각의 실험 조건에 따른 전기분해에 의한 망간 제거율을 확인하였다. 실험을 진행하며 최대 60분까지의 측정을 통하여 약 30%정도의 제거율까지만 측정을 하게 되어 이후 시간에 따른 제거율을 확인하고자 3가지의 조건(24V, 24V에 공기주입을 하였을 경우, 30V)에서의 60분 이후의 시간대별 망간 제거율 실험을 하였다. 이에 따른 망간 제거 농도 및 제거 효율을 그림4.17에 도식하였다. 각각의 실험 조건을 표 4.6 에 나타내었다.

표 4.6 티타늄 전극을 이용한 망간 전기분해 실험 조건

Parameters	conditions
potential (voltage) [V]	24, 30
Temperature [°C]	Room temperature
Reaction time (min)	60, 90, 120, 180, 360
electrode	이산화망간 전극
KMnO ₄ concentration (mgMn/L)	5.0

이전의 실험과 동일한 최적의 조건인 KMnO₄ 농도 5.0mgMn/L, 이산화망간 코팅이 된 티타늄 전극을 사용하였고, 24V에서는 60분, 90분을 측정하고 30V에서는 60분, 90분, 120분, 180분에서의 측정, 24V에 공기주입을 하였을 경우에는 60분, 90분, 120분, 180분, 360분에 망간 제거율을 측정하였다. 이번 실험에서는 전기분해를 통한 망간 제거의 한계점을 확인해보고자 실험을 진행하였고 다음과 같은 결과를 확인하게 되었다.

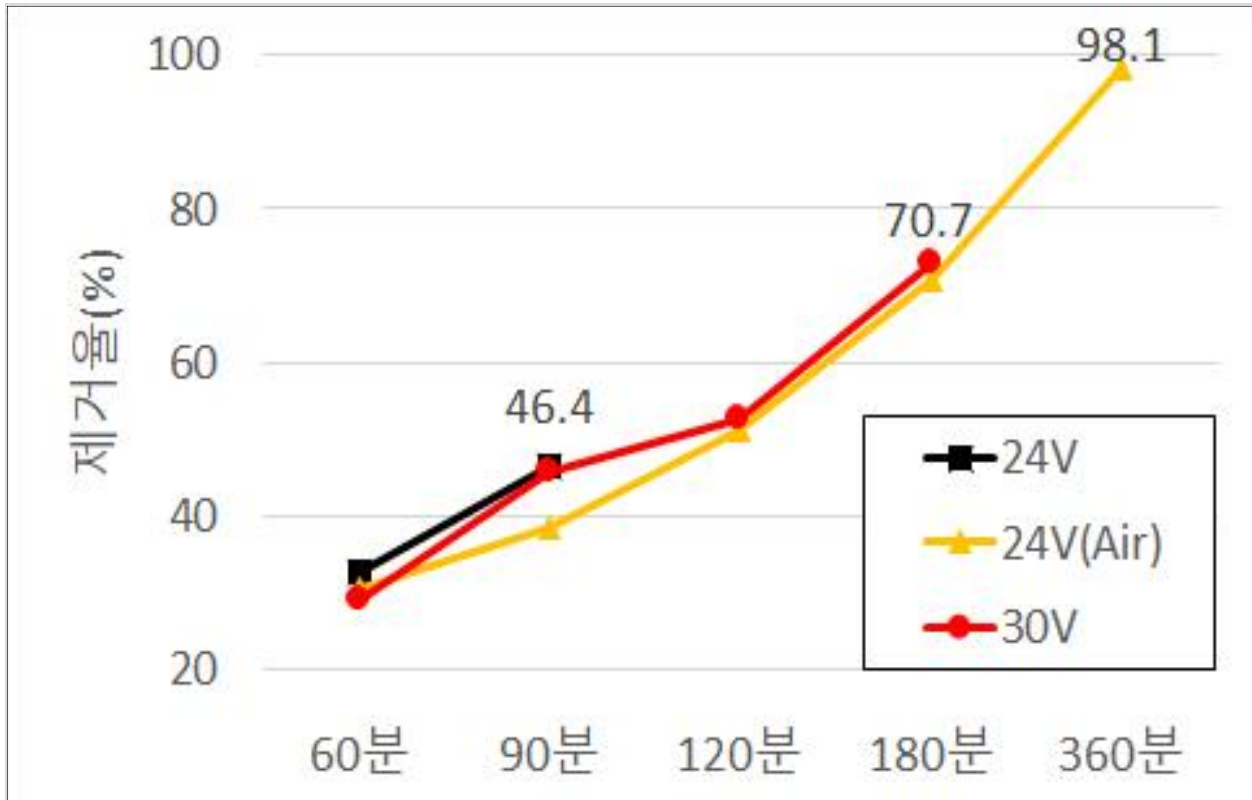


그림 4.17 각각의 조건에서 시간에 따른 망간 제거율

앞서 하였던 실험의 연장선으로 시간을 더 길게 측정한 결과 24V를 사용한 90분에서는 46.4%, 30V를 사용한 180분에서는 70.7% 24V에 공기주입을 하였을 경우의 360분에서는 98.1%의 제거율을 확인할 수 있었다.

앞선 실험에서 공기주입을 통한 제거율은 공기주입을 하지 않은 경우보다 제거율이 근소하게 낮게 결과가 나온 것을 생각하였을 때 공기주입을 하여 360분까지 측정한 98.1%의 결과 값과 비슷하거나 조금 더 높은 제거율을 기대할 수 있을 것이라 판단하였고, 특히 시간이 지남에 따라 망간의 농도가 확실히 감소하는 것을 확인할 수 있어 전기분해를 통한 망간제거가 된다는 확실한 결과를 얻어낼 수 있었다.

제 5장 결 론

본 연구에서는 회분식 전기분해 망간제거 장치를 이용하여 전극의 종류, 접촉시간, 전압, 촉매제 사용에 따른 각각 조건을 달리하여 전기분해에 의한 망간제거에 미치는 영향에 대해서 실험하고, 망간 농도의 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 티타늄 전극을 사용하여 접촉시간(시료 채수시간)을 달리하여 실시한 실험에서 대체로 접촉시간(시료 채수시간)에 비례하여 망간 제거율이 증가하는 경향을 보였지만, 5분 간격으로 시료 채수를 한 것보다 3분과 10분 간격으로 채수를 한 실험이 더 효율성이 있는 걸로 나타났고, 그 중 3분 간격으로 시료 채수를 한 실험이 가능 효율이 높은 것으로 나타났다. 하지만 3번의 실험 모두 망간 농도가 1mg/L로 미세하여 실험 환경에 대해 농도에 따른 오차가 있을 것이라 판단되고, 시료 채수 시간이 3분과 5분은 전기분해의 시간이 부족한 것으로 판단되었다.

2. 티타늄 전극과 이산화망간이 코팅된 티타늄 전극 6개를 사용하여 망간 전기분해를 실시하였을 때, 이산화망간이 코팅된 티타늄 전극이 일반 티타늄 전극에 비해 제거율이 높게 나타났다. 이산화망간이 코팅이 된 전극을 사용한 실험에서 15분에 제거율이 4.9%로 감소하였지만 이는 실험 환경에 따른 오차로 판단되고, 20분에는 다시 7.6%로 증가하였다. 결과적으로 티타늄 전극에 비해 이산화망간이 코팅된 티타늄 전극을 사용하여 전기분해를 했을 경우 더 높은 제거율을 가지는 것으로 확인하였다.

3. 본 실험에서 사용한 전압의 세기 9V, 12V, 24V, 30V에서 전압이 24V 일 때, 가장 효과적인 제거 효율을 보였다. 망간의 전기분해 효율은 전압의 세기에도 비례하는 경향이 있지만 제거율에 대한 효율성은 어느 정도의 한계를 가지는 것을 알 수 있다.

4. 전기분해를 통한 망간 제거법의 시간을 단축시켜 효율성을 올리하고자 촉매제를 사용한 실험에서 기포발생기를 통한 공기주입의 경우 근소한 차이로 공기주입 시 제거율이 더 낮게 나오는 것을 확인하였고, 과산화수소수를 촉매제로 사용한 경우에는 초기 제거율이 약 70%정도까지 급상승하는 결과가 나왔지만, 시간이 지남에 따라 제거율이

증가하지 않고 일정수준으로 유지만 되는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 초기에 빠른 농도 제거를 위한 경우에는 적합하나 장기적으로 확실한 제거를 위한 방법은 아닌 것으로 판단하였다.

5. 본 실험의 연장선으로 실시한 전기분해에 의한 망간 제거의 한계를 확인한 결과 전압 24V를 사용하여 최대 360분까지 장시간 실험을 진행하였을 때, 제거율이 약 98% 까지 망간이 제거됨을 알 수 있었다.

6. 본 실험에서 전기 분해 산화반응 후, 전극(-)에 산화물들이 부착되어 녹을 형성한다. 따라서 전기분해 후 전극에 부착된 산화물 제거할 수 있는 처리 공정이 별도로 필요하다.

본 연구 결과로부터 이산화망간이 코팅된 전극을 사용하여 전기분해를 함으로써 상수 원수에서 망간의 제거가 될 수 있다는 확실한 기초자료를 얻게 되었고, 또한 접촉 시간과 접촉면적을 증가시킬 경우 더 효율적인 망간 제거율을 기대할 수 있을 것이라는 결론을 지었다.

최근 먹는물 관리에서 심미적 영향물질의 처리가 중요해지고 있음에 따라 전기분해를 통해 현재 개발된 고도처리기술의 문제점을 보완하고 강화된 수질기준을 만족시키며, 특히 망간 처리가 미흡한 공정에 연계하여 망간 제거효율을 향상 시키고, 제거 공정 비용 감소와 처리시간 단축 등, 경제적 효율성이 있는 연구와 접목을 기대할 수 있다. 그러므로 강화된 수질 기준에 능동적으로 대처하고, 급변하는 환경에서 수질 환경을 보전 할 수 있는 발돋움의 역할을 할 것이라고 기대된다.

참 고 문 헌

- 1) 김범수·윤재경·안효원·김충환(2006), 망간모래여과공정에서 망간제거에 미치는 영향인자, 상하수도학회지
- 2) 김세환(2010), 강변여과수 처리를 위한 포기-모래여과공정에서 망간제거 기작에 관한 연구, 충남대학교 석사학위논문
- 3) 김종숙(2011), 자연발생적 망간산화물 코팅 여재 여과지 운영에 관한 연구, 충남대학교 석사학위논문
- 4) 김진근(2006), 상수처리에서 망간제거 효율 향상, 한국수자원공사 수자원교육원
- 5) 김진근·정세채·고수현(2006), 산화망간피복여재를 이용한 용존망간 제거, 상하수도학회지
- 6) 김진아(2010), 전기분해를 이용한 도시하수의 인 제거에 관한 연구, 단국대학교 석사학위논문
- 7) 곽효은(2016), 수중 망간 제거를 위한 복합산화 - 막여과공정 연구, 연세대학교 석사학위논문
- 8) 박민정(2009), 원통형 Fe 전극을 이용한 전기분해에 의한 인 제거 특성, 단국대학교 석사학위논문
- 9) 박현구(2005), 전기분해와 응집을 이용한 오수처리방안에 관한 연구, 광운대학교 석사학위논문
- 10) 서동주(2010), 철 전기 분해장치에 의한 하수 내 인 제거에 대한 연구, 전남대학교 석사학위논문

- 11) 이명재(2016), 지하수 내 철, 망간 지중 제거, 강원대학교 박사학위 논문
- 12) 윤미화·이승목(2008), 망간 침착 매체에 의한 망간제거 특성 평가, 대한환경공학회 2008 춘계학술연구발표회
- 13) 이용호(2007), 전기분해를 통한 수처리장치 설치 사례조사 연구, 한양대학교 석사학위논문
- 14) 임재림·이경혁·박종율·채선하·강석형·이병구(2008), 전오존 처리공정에서 망간제거특성 평가, 2008 공동 추계학술발표회 논문요약집
- 15) 이진희(2018), 배출수 망간 제거를 위한 처리공정 최적화 연구, 전북대학교 석사학위논문
- 16) 이창엽(2008), 전기분해를 이용한 유기물과 질소함유 폐수처리, 원광대학교 박사학위논문
- 17) 정성욱(2001), 정수공정에서 산화 및 여과에 의한 망간 제거, 충북대학교 학회논문
- 18) 정세채(2013), 상수원 및 정수시스템에서의 망간거동에 관한 연구, 전북대학교 석사학위논문
- 19) 한국수자원공사(2005), 철·망간 제어 매뉴얼, 한국수자원공사 수도관리처
- 20) 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

- 21) 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
- 22) Chengzhi hu, fangyuan liu, huachun lan, huijuan liu, jiuahui qu(2015), Preparation of a manganese dioxide, carbon fiber electrode for electrosorptive removal of copper ions from water, journal of colloid and interface science
- 23) Deepti Patil, Sanjay M.Chavan, John U. Kennedy Oubagaranadim (2016), A review of technologies for manganese removal from wastewaters, journal of environmental chemical engineering
- 24) Eman M. Kamel(2012), Simultaneous removal of iron and manganese from ground water by combined photo-electrochemical method, International Journal of Chemistry
- 25) EPA(2014), Environmental Technology Verification Report - Removal of arsenic, iron, manganese and ammonia in drinking water, environmental technology verification report
- 26) Hassimi Abu Hasan, Siti Rozaimah Sheikh Abdullah, Siti kartom Kamarudin, Noorhisham Tan Kofli (2013), Simultaneous $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and Mn^{2+} removal from drinking water using a biological aerated filter system-Effects of different aeration rates, separation and purification technology
- 27) 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

- 28) 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