

티타늄 전극과 전기분해를 이용한 상수 원수의 망간 제거

최 영 균*, 서 호 영**, 김 성 흥†

*충남대학교, 환경공학과

**순천시청, 주암면 건설팀

†조선대학교, 토목공학과

Removal of Manganese in the Raw Water by Electrolysis with Titanium Electrode

Young-Gyun Choi*, Hoe-Yeong Seo*, Sung-Hong Kim†

*Department of Environmental Engineering, Chungnam Chungnam National University, Daejeon, Korea

**Construction Team, Juam-Myun, Suncheon City Hall, Suncheon, Korea

†Department of Civil Engineering, Chosun University, Gwangju, Korea

(Received : Jan. 24, 2020, Revised : Feb. 07, 2020, Accepted : Mar. 30, 2020)

Abstract : Manganese causes the black water of tap water. In this study, we investigated the effect of electrolysis for the removal of manganese under various conditions of electrode type, contact time, operating voltage, and catalyst use. The following results were obtained. The manganese removal rate is proportional to the contact time. The difference of manganese removal rate between the titanium electrode and the manganese dioxide coated electrode was not significant. The manganese removal rate was increased as the voltage increase up to 24V. However, it was slightly decreased at 30V. Manganese removal was not increased by electrolysis combined with aeration but the rate was rapidly increased by electrolysis combined with hydrogen peroxide.

Keyword : Manganese removal, Electrolysis, Titanium electrode, Manganese dioxide coated titanium electrode

1. 서 론

망간이 먹는물에서 0.1 mg/L 이상일 경우 불쾌한 금속취를 일으키고, 0.02 mg/L 이상 농도에서는 박테리아에 의한 이취미가 발생 가능하며, 수산화물, 산화망간이 급배수관에 피복되어 통수능을 감소시킨다 [1]. 망간으로 인한 흑수는 정수장에서 미처리된 망간이 급배수계에 유입될 경우 수도물에 존재하는 유리 잔류염소와 긴 체류시간동안 지속적으로 반응하여 망간산화물로 전환될 수 있으며, 이 때 망간이온으로 존재할 때와 비교하여 300~400배의 색도가 증가한다. 생성된 망간산화물이 급배수관에 침전하거나 부착하게

되고, 유량, 유속, 수압 등에 의한 수류변동이 있을 경우 수도꼭지에서 유출됨으로써 흑수의 원인이 된다. 흑수는 급배수관망의 부식과는 무관하며 상수 원수에 존재하는 망간의 처리가 불충분할 경우에 발생하므로 정수장에서 망간 제거율을 높인다면 흑수 발생을 근원적으로 방지할 수 있다.

용존성 망간의 제거 방법으로는 크게 산화제에 의한 방법, 망간사에 의한 접촉여과법, 이온교환법 또는 미생물을 이용한 방법 등으로 구분할 수 있다 [2].

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 [3, 4]. 하지만 우리나라 대부분의 정수장에 유입하는 상수 원수의 망간 농도가 년 중 일정한 것은 아니며, 12월, 1월의 저수온기에 일시적으로 높아지는 경향이 많다 [5]. 따

† Corresponding Author

성명 : 김 성 흥

소속 : 조선대학교 토목공학과

주소 : 광주 동구 필문대로 309 조선대학교

전화 : 062-230-7079

E-mail : gochamp@chosun.ac.kr

라서 계절적, 간헐적으로 망간 유입시에만 망간제거가 필요하기 때문에 망간 유입과 동시에 즉시 처리할 수 있는 방법이 필요하다.

망간은 먹는 물에서 맛·냄새에 문제를 일으킨다. 냄새 한계값은 4 - 30 mg/L이고, 0.05 mg/L에서도 색도 문제를 일으킨다 [4]. 각국의 망간에 대한 권고 기준은 Table 1과 같이 0.05 내지 0.1 mg/L 정도인데 AWWA는 망간 관련 민원을 없애기 위해서는 0.01 mg/L 이하일 것을 제안하고 있다 [4, 5].

우리나라의 경우 망간 기준은 0.3 mg/L 이었다가 2011년부터 강화되었다. 식수용 수돗물의 경우는 0.05 mg/L이고, 먹는 샘물, 먹는 해양심층수, 먹는 염지하수, 먹는물 공동시설의 경우에는 0.3 mg/L이다 [6].

Table 1. Water limits for manganese

Organization or country	Mn limit (mg/L)
South Korea	0.05
Japan	0.05
South Africa	0.1
US	0.05
Australia	0.1
Canada	0.05
EU	max 0.05 (guidance 0.02)
WHO	0.1
AWWA	0.015

용존성 망간은 산화하면 MnO_2 형태로 변하는데 $MnO_2(s)$ 는 용해도가 낮아 고형으로 제거된다. 산화제의 종류에 따라 필요한 산화제의 양도 달라지는데 이론적인 망간 산화반응식과 필요한 산화제의 양이 Table 2에 표시되어 있다 [4].

산화 반응을 이용한 망간 제거 방법은 공기포기법(aeration), 염소 산화법(chlorination), 과망간산칼륨 산화법, 과산화 수소 또는 이산화염소 주입법 등이 있다. 공기포기법은 그다지 효과가 없다고 알려져 있으며, 염소 산화법은 효과가 있으나 중성 pH 영역에서 수 시간의 접촉시간이 필요하여 비효율적이다. 과망간산칼륨 산화법은 소량의 과망간산칼륨 주입으로 넓은 pH 범위에서 효과적이고 반응속도 또한 빨라서 수십초 정도에서 산화 반응이 가능하다. 오존 산화법도 사용

가능한데 과오존 주입시 망간이 오히려 $+7가(MnO_4^-)$ 로 산화되어 분홍색 물이 생산될 수 있다 [6].

본 연구에서는 필요시 상수 원수에서 망간 제거를 즉시 실행할 수 있는 방법으로서 전기분해를 통한 망간제거의 가능성을 확인하고자 하였으며, 실험을 통해 보다 효과적인 방법을 제시하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험장치

실험을 위해 아크릴을 사용하여 사각형의 회분식 반응조를 제작하였다. 반응조 용량은 2L이며, 반응조 뚜껑에 수직방향으로 전극을 꼽아서 설치할 수 있는 구멍이 있는 구조로서, 양극과 음극 각각 6개씩 최대 12개의 전극을 꼽을 수 있다. 반응조는 자석식 교반기 위에 설치하여 마그네틱 바로 충분히 회전 혼합되도록 하였다. 전극은 직류변환기에 부착되며, 직류변환기는 직류전압 0-30V에 전류 0-3A까지 조절 가능하다.

실험 장치와 직류공급장치는 Figure 1과 같다.

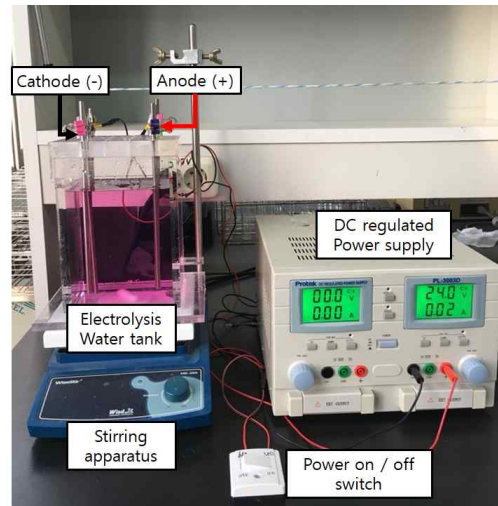


Figure 1. Reactor and DC supply for the electrolysis experiments.

Table 2. Theoretical reaction stoichiometry for manganese (II)

Oxidant	Reaction	Stoichiometric ratio, mg oxidant : mg Mn metal
$O_2(aq.)$	$Mn^{2+} + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow MnO_2(s) + 2H^+$	0.29 : 1
$HOCl$	$Mn^{2+} + HOCl + H_2O \rightarrow MnO_2(s) + Cl^- + 3H^+$	1.30 : 1
MnO_4	$3Mn^{2+} + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2(s) + 2K^+ + 2H^+$	1.92 : 1
$O_3(aq.)$	$Mn^{2+} + O_3 + H_2O \rightarrow MnO_2(s) + O_2 + 2H^+$	0.88 : 1
ClO_2	$Mn^{2+} + 2ClO_2 + 2H_2O \rightarrow MnO_2(s) + 2ClO_2^- + 4H^+$	2.45 : 1

전극은 5 mm 지름의 봉형이며, 티타늄 전극봉 및 티타늄 전극봉에 망간을 코팅한 전극(이하 망간 코팅 전극봉)으로서 망간 코팅 전극봉은 실험실에서 티타늄 봉에 망간을 열처리하여 코팅 처리하였다. 구체적으로는 먼저 티타늄봉을 샌딩한 후, 뜨거운 염산 용액에 봉 표면에 수소기포가 발생할 때까지 담궈서 이물질 제거한 후 수소기포가 균등하게 발생하면 꺼내어 증류수로 씻었다. 그 다음 300 °C의 핫플레이트 위에 전극을 놓고, 질산망간을 포화상태까지 녹인 질산망간용액을 조금씩 부어서 물은 증발시키고 남은 질산망간이 산화되면서 동시에 티타늄봉 표면에 부착되도록 하였다. 이 과정을 티타늄 표면이 완전히 덮힐 때까지 반복하였다. 사용한 티타늄 전극봉 및 망간코팅 전극봉을 Figure 2에 표시하였다.



Figure 2 Manganese coated titanium electrode and normal titanium electrode.

Table 3. Experiment conditions

Experiment condition	
1	Electrode type - 9V fixed - Initial Mn concentration : 1 mg/L - Electrode : Ti, Mn coated Ti - Reaction time : 5 - 20 (5' interval)
	Voltage - 9, 12, 24, 30V - Initial Mn concentration : 5 mg/L - Electrode : Mn coated Ti - Reaction time : 10 - 60 (10' interval)
3	High voltage and long electrolysis time - 24, 30V - Initial Mn concentration : 5 mg/L - Electrode : Mn coated Ti - Reaction time : 1, 1.5, 2, 3, 5hr
4	Additive effect - 24V fixed - effect : aeration, H ₂ O ₂ 5mg/L - Initial Mn concentration : 5 mg/L - Electrode : Mn coated Ti - Reaction time : 10 - 60 (10' interval)

2.2 실험 조건 및 방법

실험 조건은 크게 4 가지로 나눌 수 있는데, 전기분해 시간의 영향, 티타늄 전극과 망간코팅 전극의 비교, 전압 변화, 촉매제 주입 영향에 따른 망간 제거 효율 변화이다. 여기에 추가로 고전압, 긴 분해시간에서의 망간 제거 거동을 측정하였다. 실험 조건과 운전 방법을 정리하여 Table 3에 표시하였다.

망간 농도 측정은 Standard Methods의 Persulfate method를 따랐다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 전극의 영향

초기 망간 농도를 1mg/L로 조제한 후, 직류 전압을 9V, 전극을 양극과 음극 각각 3개씩 총 6개의 전극을 병렬 연결하여 실험을 실시하였는데, Ti 전극과 망간 코팅 Ti 전극을 사용했을 때의 실험 결과를 Figure 3에 나타내었다. Ti 전극은 시간이 지나면서 지속적으로 제거율이 증가하는 반면 망간 코팅 Ti 전극은 전기분해 초기에 약 7%까지 급격히 증가한 이후 크게 증가하지는 않았다. 1mg/L의 낮은 초기 망간 농도와 최대 20분의 짧은 분해 시간으로 인해서 망간 제거율은 그다지 높게 나타나지는 않았으며, 약 20분 경과 후 망간 제거율은 두 경우 모두에서 7%를 약간 상회하는 정도였다. 따라서 망간 코팅 Ti 전극은 전기분해 초기에 빠른 망간 제거에 효과적임을 알 수 있다.

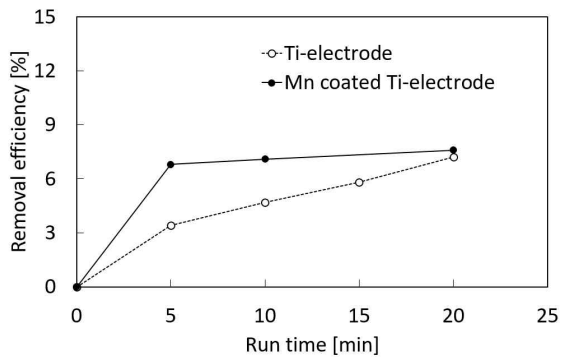


Figure 3 Effect of electrode(Ti vs. Mn coated Ti).

3.2 전압의 영향

망간 농도를 5mg/L를 시작으로 9V, 12V, 24V, 30V의 각각 다른 전압으로 회분식 전기분해 실험을 실시하였다. 사용한 전극은 망간 코팅 Ti 전극이었으며, 실험 결과를 Figure 4에 표시하였다. 모든 전압에서 시간이 지날수록 망간 제거율은 꾸준히 증가하였고, 24V까지는 전압이 높을수록 증가율도 더 높게 나타났다. 60분 경과 후 9V 전압에서는 약 18% 제거율을 보인 반면 12V에서는 20%, 24V에서는 33%까지

높아졌다. 다만, 전압이 30V로 높였을 경우에는 24V 경우보다 오히려 약간 낮아져서 29%로 나타났다. 다양한 전압과 온도, 농도 조건의 실험이 더 필요하겠으나 일차적으로 본 실험에서는 24V 일 때 가장 좋은 제거율을 보였다.

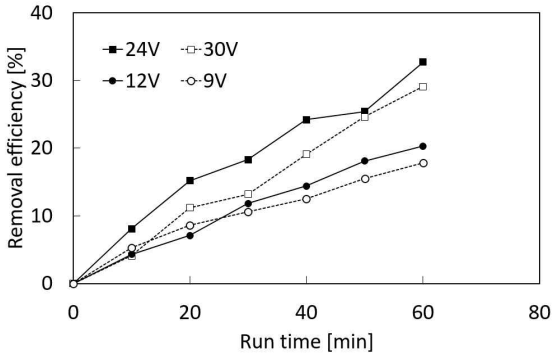


Figure 4 Effect of voltage.

전압이 높고 전기분해 시간이 길수록 더 높은 제거율을 보였으므로 24V와 30V 전압에서 3시간 이상의 전기분해 시간동안 제거율 변화를 측정하였다. 24V인 경우에는 포기도 병행하였다. 초기 망간 농도는 5mg/L였고, 전극은 망간 코팅 Ti 전극을 사용하였다. 실험 결과를 Figure 5에 표시하였다.

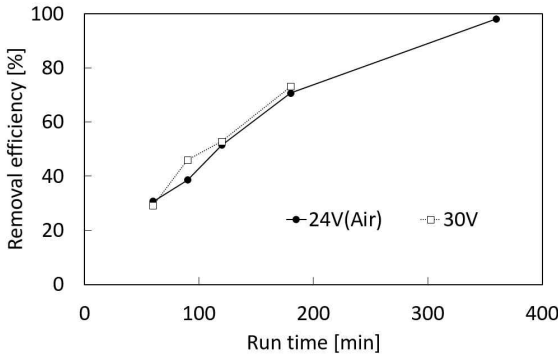


Figure 5 Long time experiments.

24V와 30V 모두에서 시간이 지날수록 망간 제거율은 꾸준히 증가하였고, 3시간 경과 후, 망간 제거율은 24V로 전기분해한 경우 71%, 30V로 전기분해한 경우는 73%까지 증가하였다. 까지 증가하였다. 또한, 6시간의 긴 전기분해 후 망간 제거율은 24V에서 98%까지 증가하여 망간 농도는 0.1mg/L로 낮아졌다. 추후 전기분해 시간을 줄이기 위한 최적화 실험이 필요하겠지만, 24V의 전압에서 망간 코팅 Ti 전극을 사용하면 0.1mg/L 이하의 농도까지도 제거가 가능함을 확인할 수 있었다.

3.3 촉진제의 영향

전기분해에 의한 망간 제거 실험에서 제거율 향상을 위해 촉진제로서 포기를 실시한 경우와, 과산화수소수 5mg/L를 주입한 경우에 대해 실험을 실시하였다. 포기를 한 것은 망간 제거가 산화반응이므로 산소를 충분히 공급하여 산화반응을 촉진하고자 함이었다. 실험 결과를 Figure 6에 표시하였다. 기대와 달리 60분까지는 포기한 경우나 포기하지않은 경우 큰 차이가 없었다. 이는 사용 원수가 상온의 초순수이고, 반응조 상부가 열린 상태에서 자석식 교반기로 연속 교반하여 물 속에 산소가 충분하였기 때문으로 생각된다.

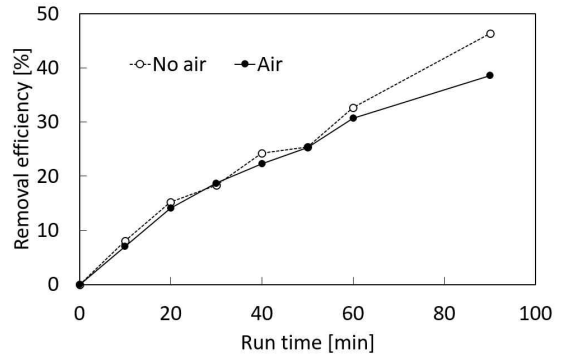


Figure 6 Effect of aeration.

망간 산화를 촉진하기 위해 과산화수소수를 5mg/L 주입한 경우의 실험 결과를 Figure 7에 표시하였다. 과산화수소수를 주입한 경우에는 주입과 거의 동시에 망간 제거율이 65% 이상으로 급격히 증가하였고, 이후 점진적으로 증가하는 양상을 보였다. 이에 반해서 촉진제를 주입하지않은 경우는 시간에 따라 점진적인 증가를 보여 60분 분해시간에서 최대 33%의 제거율을 보였다. 따라서 과산화수소수 주입은 망간의 제거 속도를 빠르게 할 뿐만 아니라 제거율도 높이는 효과가 있다. 산화제 주입은 가장 보편적인 망간 제거 방법으로서 과산화수소수 주입만으로도 망간 산화는 충분히 가능하다. 별도로 과산화수소수만 주입한 실험을 실시하지않아서 비교는 어려우나, 과산화수소수 주입과 전기분해가 서로 보완적으로 작용한 결과로 생각된다.

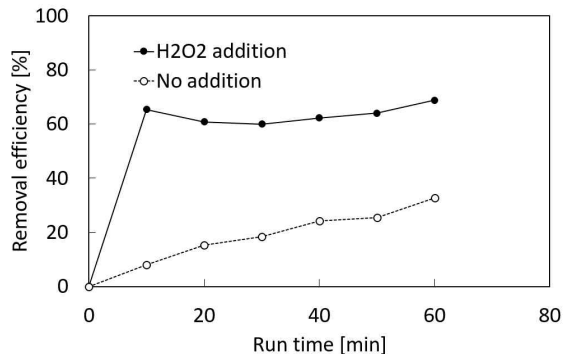


Figure 7 Effect of hydrogen peroxide addition.

4. 결 론

망간 코팅 Ti 전극을 사용하여 상수 원수의 망간 제거 실험을 실시하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti 전극을 사용하는 경우보다 망간 코팅 Ti 전극을 사용한 경우가 초기 망간제거율이 더 높게 나타나 효과적이었다.

2. 9V에서 최대 30V까지 전압을 다르게 한 실험에서 망간 제거율은 24V에서 가장 높게 나타났으며, 60분 전기분해에서 망간 제거율은 33%까지 증가할 수 있었다. 30V에서는 망간 제거율이 오히려 약간 낮아진 결과를 보여 대조적이었다. 최대 6시간까지 실험을 계속해 본 결과 망간 제거율은 최대 98%까지 증가하고, 잔류 망간 농도는 0.1mg/L 이하로 낮아졌다.

3. 촉진제의 영향으로 포기와 과산화수소수 주입을 실험한 결과, 포기는 망간 제거에 큰 도움을 주지는 않았다. 그러나 과산화수소수는 주입 초기부터 급격한 망간 산화를 유도하여 빠른 망간 제거속도를 얻을 수 있었다. 망간 제거율도 높아서 과산화수소수 주입시 60분 분해에서 65% 이상 제거가 가능하였다.

감 사

본 연구는 2017년 조선대학교 교내 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Seo H. Y. An Experimental Study on the Removal of Manganese in the Raw Water by Electrolysis, Master thesis of Graduate school of Chosun Univ. 1-2, (2018)
2. Kim, C. H., Kim H. C., Kim H. S., Kim B. S. and An H. W., J. KSWQ, 20(5), 409-414 (2004).
3. Kim J. K., Jeong S. C. and Ko S. H., KSWW, 20(6), 813-822 (2006).
4. Kohl P. M. and Medlar S. J., Occurrence of Manganese in Drinking Water and Manganese Control, AWWARF, EPA, 11-12 (2006).
5. Patil D. S., Chavan S. M., Kennedy Oubagaranadin J. U., J. Env. Chem. Eng., 4, 468-487 (2016).
6. K-water Water and Wastewater Institute, Technical Report for the Optimal Manganese Removal Technology, K-water, 4 (2012).