

## 니켈 함유 폐수의 망간團塊 固定層 連續 吸着 處理†

白美花 · 申明淑 · \*金東秀 · 鄭善喜 · 朴庚鎬\*

梨花女子大學校 環境學科, \*韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

### Studies on the Treatment of Nickel Ion Containing Wastewater by Manganese Nodule Bed Column Adsorption†

Mi-Hwa Baek, Myung-Sook Shin, \*Dong-Su Kim, Sun-Hee Jung and Kyoung-Ho Park

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

\*Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

#### 요 약

망간단괴 제련 과정에서 니켈 이온의 회수량을 높임과 동시에 니켈 폐수를 제거하기 위한 기초 연구를 수행하기 위해 인공니켈 폐수와 실패수에 대해 흡착제로 망간단괴를 사용하여 고정층 연속 흡착 실험을 하였다. 인공니켈폐수에 대한 고정층 흡착 칼럼의 충전층 높이, 유입수의 유량, 그리고 유입되는 니켈폐수의 농도를 변화시키면서 흡착 특성의 변화양상을 검토하였다. 흡착실험의 결과를 Bohart-Adams 식에 적용하여 고정층 칼럼에서의 흡착량 및 흡착속도상수를 계산하여 비교하였다. 또한 고정 흡착층 파괴곡선으로부터 유입수의 유량과 흡착질의 초기농도의 변화에 따른 각 칼럼의 흡착량의 변화를 검토하였다. 직렬 연결 칼럼들에 대해 초기 칼럼에서 최종 칼럼으로 흡착이 진행됨에 따라 흡착량은 상승하는 것으로 파악되었다. 실패수를 고정층 칼럼에 유입하여 흡착 특성을 살펴 본 결과, 충전층 높이에 따른 흡착양상의 변화가 인공폐수와 달리 뚜렷하게 관찰되지 않았는데 이는 인공폐수에 비해 실패수 중의  $Ni^{2+}$ 의 농도가 현저히 높기 때문인 것으로 판단되었다. 실패수의 흡착율에 미치는 망간단괴 입자크기의 영향에 대한 검토에서는 흡착제 입자가 작아질수록 니켈 이온의 흡착율이 다소 상승하는 것으로 파악되었다.

주제어 : 망간단괴, 니켈 이온, 고정층 칼럼, 연속 흡착

#### Abstract

Continuous column adsorption experiments have been conducted for artificial and actual wastewater which containing  $Ni^{2+}$  by using manganese nodule as an adsorbent for the purpose of wastewater treatment along with an increased  $Ni^{2+}$  recovery in the refining of manganese nodule. The adsorption features of  $Ni^{2+}$  in artificial wastewater were examined by taking the height of fixed bed, influent flow rate, and the initial concentration of adsorbate as the influential parameters. The adsorption capacity of manganese nodule and the rate constant for  $Ni^{2+}$  adsorption were estimated employing Bohart-Adams equation. In addition, the variation of the adsorbed amount of adsorbate for each column according to the influent flow rate and the initial concentration of adsorbate was investigated based on the breakthrough curves for each column. For serially connected columns, the adsorbed amount of  $Ni^{2+}$  for each column was observed to increase gradually as the adsorption proceeded from the initial column to the final column. The variation of the breakthrough curve for actual wastewater with the height of fixed bed was not so significant as that for artificial wastewater, which was considered to be due to the high concentration of  $Ni^{2+}$  in actual wastewater. Regarding the effect of the particle size of manganese nodule on adsorption, the adsorbed amount of adsorbate was found to somewhat increase as the particle size became smaller.

Key words : Manganese Nodule, Nickel Ion, Fixed Bed Column, Continuous Adsorption

† 2005년 11월 30일 접수, 2006년 3월 31일 수리

\* E-mail: dongsu@ewha.ac.kr

## 1. 서 론

망간단괴에는 육상에서 비교적 소량으로 부존하는 니켈, 동, 코발트 등 40여종의 원소가 산화물 또는 수산화물의 형태로 풍부하게 포함되어 있어 미래의 자원으로 그 중요성을 크게 인정받고 있다. 그리고 또한 육상 광물 자원이 빈약하고 산업 발달로 인한 니켈, 코발트 등 전략 금속 광물의 수요가 매년 3% 이상씩 증가 추세에 있는 우리나라의 경우, 2010년경에는 이들 전략 금속 광물 수입액만 연간 20억불 이상이 될 것으로 예상됨으로써 국내 수요에 필요한 전략 금속의 안정적 공급을 위한 심해저 광물자원 개발로 1983년 심해저 망간 단괴 탐사를 시작하였다. 그 이후로 망간단괴 내 유가금속을 효과적으로 추출해 내기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다.<sup>1,4)</sup> 망간단괴에는 여러 가지 유가금속이 함유되어 있는데 망간단괴를 이들 원소가 이온상태로 존재하는 폐수에 대해 흡착제로 사용할 경우 망간단괴 내의 대상 원소 함량을 향상시켜 제련과정에서 금속의 회수율이 향상되므로 공정의 경제성을 높일 수 있을 것으로 생각할 수 있다. 또한 망간단괴의 물리화학적 특성상 흡착제로서의 활용가능성이 높으며, 특히 망간단괴 내에는 중금속 흡착능력이 뛰어난 Vernadite, Goethite, 그리고 Hematite 등이 포함되어 있어 중금속 흡착제로서의 사용 가능성이 높다.<sup>5,6)</sup>

최근 산업의 발달과 함께 중금속을 함유한 폐수의 발생량이 증가하고 있는 실정이다. 중금속 중 특히 니켈은 도금공장 폐수, 주조공정이나 기계가공공정 등에서 발생하는 폐수 중에 다량 존재하며, 이러한 중금속을 포함한 폐수가 적절히 처리되지 않고 자연계에 방출이 되면 먹이사슬을 통해 인간에게 심각한 문제를 야기하게 된다. 또한 니켈은 인체에서 금속에 의해 야기되는 알레르기성 접촉성 피부염의 가장 큰 원인이며, 다른 금속보다 과민반응을 잘 유발하는 것으로 알려져 있다.<sup>7)</sup> 따라서 폐수 내의 니켈과 같은 중금속은 방류전에 처리되어야 하는 바, 중금속이 포함된 폐수를 처리하는 방법에는 이온교환, 용매추출, 역삼투, 침전, 흡착 등이 이용되고 있다.<sup>8,9)</sup>

본 연구에서는 폐수 속에 있는 니켈이온을 처리함과 동시에 망간단괴 내 니켈 이온의 함량을 향상시켜 제련과정에서 니켈 이온을 효과적으로 회수할 수 있는 방안을 마련하고자 입상 망간단괴를 충전한 칼럼을 제작하여 고정층 연속 흡착법을 이용하여 인공폐수와 실험폐수 내 니켈의 흡착특성에 대한 기초 연구를 수행하였다. 칼

럼의 충전층의 높이, 유입수의 초기농도 및 유량, 그리고 흡착제의 크기에 따른 영향을 조사하였으며, 아울러 각 조건에서 칼럼별로 흡착량을 산정하여 비교검토하였다.

## 2. 실험방법

고정층 흡착 칼럼에서 망간단괴의 니켈폐수에 대한 흡착 특성을 살펴보기 위하여 흡착 칼럼을 제조하였다. 전체 흡착 칼럼은 총 3개의 칼럼을 직렬로 연결하였으며, 각각의 칼럼의 직경은 11 mm, 높이는 150 mm 이었다. 망간단괴를 채우기 전 칼럼 아랫부분에 유리솜을 1~2 cm 정도 넣고, 망간단괴를 충전할 때 Channeling 현상을 방지하기 위하여 칼럼 내부를 증류수로 먼저 채우고 망간단괴를 충전하였다.

망간단괴 충전층 높이는 충전 높이에 따른 망간단괴의 흡착 특성을 살펴보기 위하여 40 mm, 60 mm, 그리고 80 mm로 조정하여 실험하였다. 충전제로 사용된 망간단괴는 한국지질자원연구원에서 입수한 망간단괴를 분쇄하여 0.6~2 mm의 크기로 조절한 것을 사용하였다. 흡착질이 존재하는 폐수는 정량펌프를 이용하여 칼럼에 유입시켰으며, 이 때의 유량은 0.06667 mL/s 및 0.13333 mL/s로 조정하여 유량이 흡착에 미치는 영향을 살펴보았다. 그리고 유입수의  $Ni^{2+}$  농도에 따른 흡착 특성을 살펴보기 위하여 인공 니켈폐수의 농도를 100 ppm, 150 ppm, 그리고 200 ppm으로 조정하였으며, 도금공정에서 발생한 니켈함유 실험폐수의 농도는 10000 ppm으로 조정하여 실험하였다. 실험폐수에는  $Ni^{2+}$ 를 제외한 다른 금속이온들은 특별히 존재하지 않는 것으로 파악되었다.

모든 실험에서 흡착 후 남은  $Ni^{2+}$  농도를 각각의 칼럼별로 시료를 채취하여 조사하였으며, 이 때 필요에 따라 시료를 희석하여 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometer, PERKIN ELMER Co. LTD, ANALYST 100)로 분석하였다. 또한 망간단괴 시료의 광물학적 규명과 주 구성물질을 파악하기 위해 XRD(MAC Science Co. LTD., MO3XHF22) 분석을 수행하였다.

간단괴 충전층의 공극율을 조사하기 위하여 증류수로 충전된 100 mL 실린더에 망간단괴 100 mL를 넣어 전체 무게를 측정하고 이로부터 실린더의 무게를 빼었다. 그리고 이 무게에서 증류수에 젖은 상태로 있는 망간단괴를 건조시켜 측정된 무게를 빼어 백분율로 환산하여 입자크기에 따른 망간단괴의 공극률을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

망간단괴 입자크기에 따른 충전층의 공극율은 입자크기가 600~1000 μm와 1000~2000 μm일 때 각각 63.2%와 66.3%로, 입자크기가 클수록 공극율도 증가함을 보였다. 400 Mesh 이하로 미분쇄한 망간단괴 시료의 XRD를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 흡착제로 사용된 망간단괴는 망간 산화물인 Todorokite와 Birnessite, 그리고 실리콘 산화물인 Quartz 및 칼슘과 알루미늄의 산화물인 Anorthite로 구성되어 있음을 파악할 수 있었다. 또한, 1000~1400 μm 범위의 입자를 별도로 준비하여 이의 비표면적을 EGME 흡착법<sup>10)</sup>에 의해 측정한 결과 그 값이 약 233 m<sup>2</sup>/g 정도인 것으로 관찰되어 망간단괴가 흡착제로서 사용될 수 있는 가능성이 큰 것으로 사료되었다.

#### 3.1. 충전층 높이에 따른 인공폐수의 흡착특성

칼럼의 충전 높이에 따른 흡착 특성을 살펴보기 위해

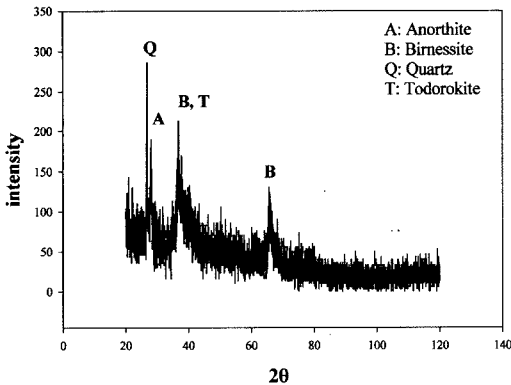


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of manganese nodule.

여 충전 높이를 40 mm, 60 mm, 그리고 80 mm로 변화시키고, 이 때 유입수의 유량은 0.06667 mL/s로 하여 실험을 수행하였다. 유입수의 Ni<sup>2+</sup> 농도(C<sub>0</sub>)는 100 ppm으로 일정하게 유지하고 시간에 따라 흡착 후 잔존하는 유출수의 Ni<sup>2+</sup> 농도(C)를 측정하였다. 각각의 칼럼별로 시간에 따른 C를 C<sub>0</sub>로 나누어 파괴곡선을 구하였으며 이를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과로부터 흡착 칼럼의 충전 높이가 감소할수록 유출수중의 Ni<sup>2+</sup> 농도가 더욱 빨리 유입수의 농도에 접근하게 됨을 알 수 있었는데, 이는 충전 높이가 낮을수록 흡착제의 양이 감소함으로써 인해 흡착질의 제거율이 낮아지기 때문인 것으로 사료되었다. 파괴곡선을 각각의 칼럼에 대해 비교할 때, 최초 칼럼에서 최종 칼럼으로 유입수가 점진적으로 이동하면서 흡착이 이루어지므로 임의의 시간에서의 유출수의 Ni<sup>2+</sup> 농도는 최초 칼럼에서 최종 칼럼으로 갈수록 낮아지는 것으로 나타났다. 또한 충전층의 높이에 따른 흡착율의 차이는 최초 칼럼에서보다 최종 칼럼에서 더 큰 차이를 보이는 것으로 파악되었다.

망간단괴 흡착층에 대한 Ni<sup>2+</sup>의 흡착거동을 해석하기 위해 Bohart-Adams 식을 이용하여 칼럼의 최대 흡착량(N<sub>0</sub>)과 흡착속도상수(K)를 추정하였다. 일반적으로 칼럼 흡착반응에 대한 Bohart-Adams 식은 다음의 식 (1)과 같이 표현된다.<sup>11)</sup>

$$t = \frac{N_0}{C_0 V} x - \frac{1}{C_0 K} \ln \left( \frac{C_0}{C_B} - 1 \right) \quad (1)$$

여기서,

t = Time to break point (h)

C<sub>0</sub> = Influent concentration (mg/L)

N<sub>0</sub> = Adsorptive capacity of the adsorbent (mg adsorbed per liter of solution)

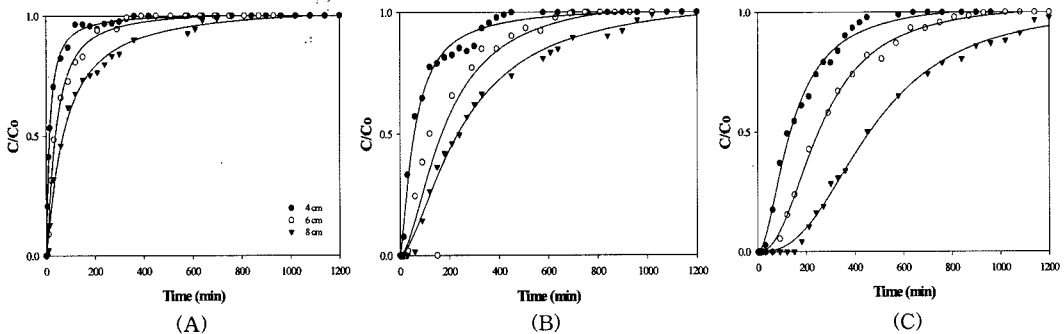


Fig. 2. Effect of bed height on the breakthrough curves for Ni<sup>2+</sup> ((A) column 1, (B) column 2, (C) column 3).

V = Linear flow rate (cm/h)  
 x = Bed depth of column (cm)  
 K = Adsorption rate constant (L/mg·h)  
 C<sub>B</sub> = Concentration at breakthrough (mg/L)

위의 Bohart-Adams 식에 대해 Hutchins에 의해 제안된 BDST(Bed Depth Service Time) 접근방법에 의거하여 식 (1)을 다음의 식 (2)로 변형하여 나타낼 수 있다.<sup>12)</sup>

$$t = ax - b \tag{2}$$

여기서,

$$a = \frac{N_0}{C_0 V} \tag{3}$$

$$b = \frac{1}{C_0 K} \ln \left( \frac{C_0}{C_B} - 1 \right) \tag{4}$$

실험의 결과를 위의 식에 적용하는 과정에서 파과점은 흡착층에서 유출수 농도(C)가 유입수 농도(C<sub>0</sub>)의 5%가 되는 시점으로 하였고, 흡착질이 흡착제에 더 이상 흡착하지 않고 포화에 도달하는 시간은 C가 C<sub>0</sub>의 90%가 되는 시점으로 간주하였다. 직렬로 연결된 세 개의 칼럼에 대한 연속흡착실험에서 Fig. 2에 보이는 바와 같이 칼럼 1에서는 유입수 중의 Ni<sup>2+</sup> 농도가 상대적으로 높아 흡착질이 망간단괴 표면에 확산되어 흡착되는 속도가 빠름으로 인해 파과점에 신속하게 도달하여 각 충전높이에 따른 파과점의 변화양상을 구분하기 힘들었으며, 칼럼 2와 칼럼 3에서 흡착제의 충전높이가 40, 60, 그리고 80 mm로 변화함에 따른 파과점은 각각

10, 30, 그리고 60 min와 30, 90, 그리고 180 min인 것으로 조사되었다. 각 칼럼별로 흡착층의 충전높이에 따른 파과시간은 Fig. 3과 같이 선형화된 경향을 보이는 바, 식 (3)과 식 (4)에 의거하여 흡착층이 5% 포화되었을 때의 흡착질의 최대 흡착량(N<sub>0</sub>)과 흡착반응의 속도상수(K)를 도출하였다. 그 결과 N<sub>0</sub>와 K가 칼럼 2에서는 각각 95.9 g/L 및 5.27 × 10<sup>-4</sup> L/mg·h이었고 칼럼 3에서는 각각 287.0 g/L와 1.76 × 10<sup>-4</sup> L/mg·h인 것으로 파악되었다. 즉, 칼럼 3에서의 흡착질의 흡착량은 칼럼 2에서보다 더 높은 것으로 산정되었으며 이와는 반대로 흡착속도상수는 칼럼 2에서 더 큰 값을 가지는 것으로 나타났다. 일반적으로 여러 개의 칼럼이 직렬로 연결되어 있는 연속흡착공정에서는 유입수의 농도가 칼럼이 진행될수록 감소하게 된다. 그러므로, 본 실험에서 칼럼 3에서는 칼럼 2에 비해 니켈이온이 망간단괴 표면에 흡착되는 속도는 상대적으로 느린 반면, 흡착제에 흡착되는 흡착질의 양은 칼럼 3에서 더 증가하게 되는 것으로 판단되었다. 흡착질의 농도가 고정된 상태에서 칼럼이 진행될수록 Bohart-Adams 식으로부터 산정된 바와 같이 흡착질의 흡착량이 증가하는 이유는 상대적으로 초기 칼럼에 비해서 흡착질의 농도가 감소된 상태에서 계속 흡착이 진행될 경우 흡착질의 경쟁적 흡착이 상대적으로 감소된 상황에서 흡착제와 흡착질의 충분한 접촉이 이루어져 흡착제 표면에 이론적으로 흡착될 수 있는 흡착질의 양이 증가하기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

### 3.2. 유입수 유량의 영향

Fig. 4는 유입수의 Ni<sup>2+</sup> 농도를 100 ppm, 그리고 망간단괴 충전층의 높이를 60 mm로 일정하게 유지한 상태에서 유입수의 유량을 0.06667 mL/s와 0.13333 mL/s로 변화시켜 얻어진 파과곡선을 나타낸 것이다. 이로부터 흡착질이 더 이상 흡착제에 흡착하지 않고 포화에 도달하는 시간은 유량이 0.06667 mL/s와 0.13333 mL/s 일 때 칼럼 1에서는 각각 390 min 및 225 min, 칼럼 2에서는 700 min와 300 min, 그리고 칼럼 3에서는 925 min와 420 min로 각 칼럼에서 유입수의 유량이 증가함에 따라 망간단괴가 Ni<sup>2+</sup>에 의해 더 빨리 포화됨을 알 수 있었다. 이는 유량이 클수록 동일한 시간동안 더 많은 Ni<sup>2+</sup>가 흡착제 표면에 확산됨으로 인해 흡착반응이 평형에 도달하는 시간이 빨라지게 되는 것으로 해석할 수 있다. 고정층 흡착과정에서 흡착질의 흡착량을 이론적으로 표현하는 식은 다음과 같으며,<sup>13)</sup> 식 (5)를 이용

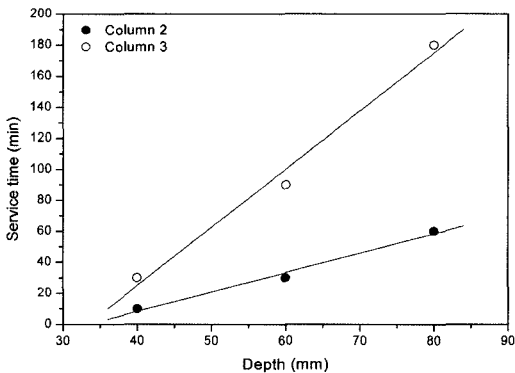


Fig. 3. Plots of bed depth vs service time for column 2 and 3.

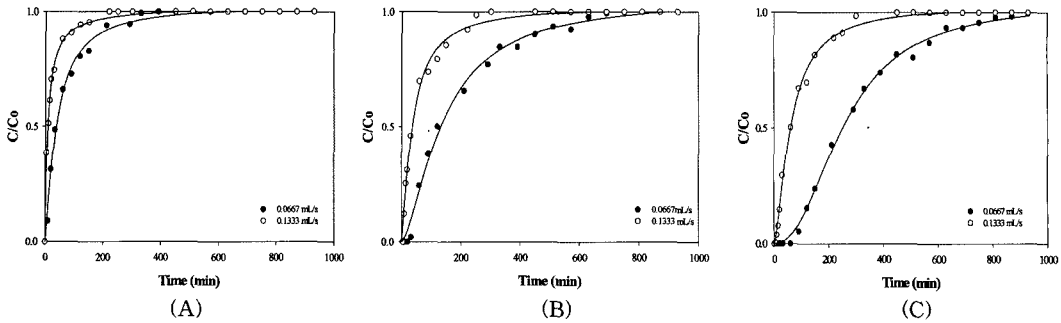


Fig. 4. Effect of volumetric flow rate on the breakthrough curves for Ni<sup>2+</sup> ((A) column 1, (B) column 2, (C) column 3).

하여 칼럼 2와 칼럼 3에 대해 각 유량에 따른 흡착량을 도출하였다(Table 1).

$$q = \frac{1}{W} C_0 Q \left( t_r - \frac{1}{C_0} \int_0^{t_r} C_i dt \right) \quad (5)$$

여기서, q는 평형 흡착량(mg/g), W는 흡착제 충전량(g), C<sub>0</sub>와 C<sub>i</sub>는 각각 유입수의 초기농도와 임의시간에서의 농도(ppm), Q는 유입수의 유량(L/min), 그리고 t<sub>r</sub>는 흡착질이 더 이상 흡착하지 않고 포화에 도달하는 시간(min)을 의미한다. Table 1에 나타낸 바와 같이 유량이 증가할수록 흡착제의 단위 무게당 흡착된 흡착질의 양이 감소함을 보였으며, 또한 칼럼 2에 비해 칼럼 3에서 니켈이온의 흡착량이 더 증가하는 것으로 나타났다.

3.3. 흡착질 초기농도 영향

유입수의 Ni<sup>2+</sup> 농도에 따른 흡착 특성의 변화양상을 검토하기 위하여 Ni<sup>2+</sup>의 초기농도를 100 ppm, 150 ppm, 그리고 200 ppm 으로 변화시키고, 이 때의 유량은 0.06667 mL/s, 그리고 충전층의 높이는 60 mm로 일정하게 유지한 상태에서 흡착 후 유출수에 잔존하는 Ni<sup>2+</sup> 농도의 변화를 관찰하였다. Fig. 5에서 보는 것과 같이 유입수의 초기농도가 증가할수록 망간단괴가 Ni<sup>2+</sup>에 의해 포화되는 시간이 더 단축됨을 알 수 있었다.

그리고 흡착이 칼럼에 따라 진행될수록 유출수의 농도가 유입수의 농도와 같아지는 시간 간격이 더 늘어나는 것으로 파악되었다. 결과적으로 유입수의 농도가 증가할수록 흡착층이 포화에 도달하는 시간의 단축되는 것으로 관찰되었는데, 이는 유입수의 농도가 높을수록 흡착 가능한 흡착질의 양이 증가하고 이의 결과로 흡착제 표면으로의 흡착질의 흡착속도가 상승하게 되어 흡착반응이 평형에 도달하는 시간이 단축됨으로 인한 현상으로 사료된다. 식 (5)를 이용하여 칼럼 2와 칼럼 3에 대해 각 흡착질의 농도에서의 흡착제 단위 무게당 흡착질의 흡착량을 산정하여 본 결과(Table 1), 각 칼럼에서 유입수의 초기농도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 Ni<sup>2+</sup>의 초기농도가 높아짐에 따라 흡착제 표면에 대한 흡착질의 Diffusion Flux가 증가함에 따른 것으로 사료된다. 흡착질의 흡착량을 칼럼별로 비교해 보면 칼럼 2에 비해 칼럼 3에서 흡착량이 더 증가함을 알 수 있었는데, 이는 칼럼 3이 칼럼 2에 비해 유입수의 농도가 낮기 때문에 망간단괴 표면에 흡착되는 Ni<sup>2+</sup>의 양이 증가함으로 인한 결과로 고려되어질 수 있다.

3.4. 실패수의 망간단괴 고정층 흡착

실패수를 고정층 칼럼에 유입하여 흡착시킬 경우, 칼럼의 충전 높이에 따른 흡착 특성의 변화를 검토하고자

Table 1. Changes of the adsorbed amount of Ni<sup>2+</sup> according to the flow rate and initial concentration of adsorbate

q (mg/g)			q (mg/g)		
Flow rate (mL/s)	Column 2	Column 3	C <sub>0</sub> (ppm)	Column 2	Column 3
0.06667	10.9	11.8	100	10.8	11.3
0.13333	7.78	10.7	150	12.2	12.5
			200	12.8	13.0

충전층의 높이를 40 mm, 60 mm, 그리고 80 mm로 조정하여 흡착실험을 수행하였다. 이 때의 유량은 0.06667 mL/s이었으며, 망간단괴의 입자 크기를 모두 1000~2000  $\mu\text{m}$ 로 일정하게 유지시킨 상태에서 흡착 후 유출수에 잔존하는  $\text{Ni}^{2+}$  농도를 각각의 칼럼별로 시간에 따라 관찰하였다(Fig. 6). 실패수의 경우, 충전층 높이에 따른 흡착양상의 변화가 뚜렷이 나타나는 인공폐

수는 달리 충전층 높이가 변화함에도 불구하고 각 칼럼에 대한 흡착질의 흡착양상의 차이가 두드러지게 나타나지 않았다. 이러한 결과는 인공폐수에 비해 실패수 중의  $\text{Ni}^{2+}$ 의 농도가 현저히 높기 때문에 상대적으로 빠른 시간 내에 모든 칼럼에 대해 흡착반응이 평형에 도달하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 7은 망간단괴 입자크기를 600~1000  $\mu\text{m}$ 와 1000

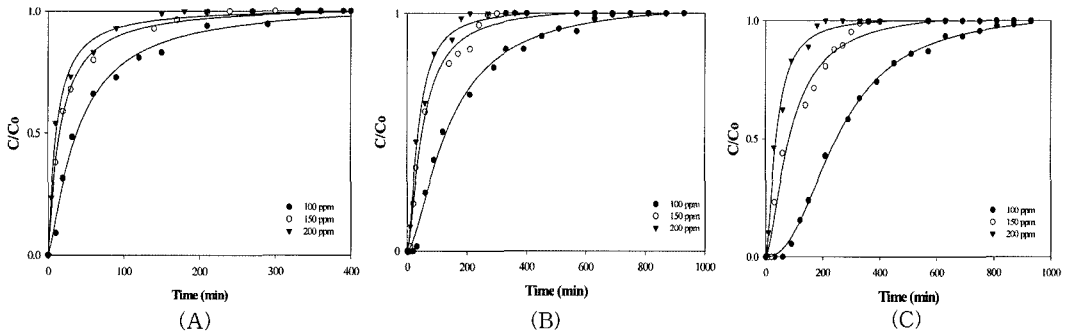


Fig. 5. Effect of the initial concentration of adsorbate on breakthrough curves for  $\text{Ni}^{2+}$  ((A) column 1, (B) column 2, (C) column 3).

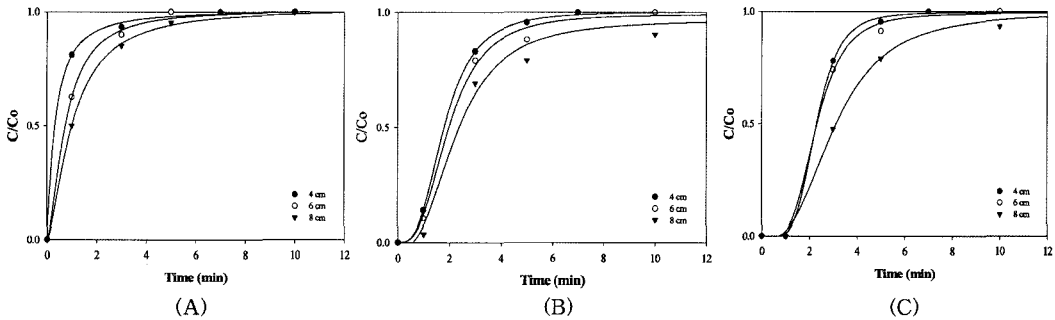


Fig. 6. Effect of bed height on the breakthrough curves of  $\text{Ni}^{2+}$  for actual wastewater ((A) column 1, (B) column 2, (C) column 3).

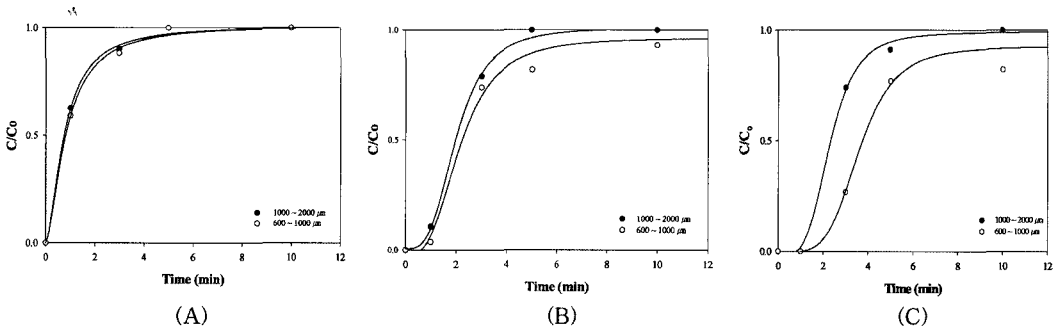


Fig. 7. Effect of particle size of manganese nodule on breakthrough curves of  $\text{Ni}^{2+}$  for actual wastewater ((A) column 1, (B) column 2, (C) column 3).

~2000  $\mu\text{m}$ 로 구분하여 형성된 흡착층에 대한 칼럼의 파괴곡선을 나타낸 것으로, 칼럼 1에서는 흡착제 입자 크기의 변화에도 불구하고 흡착질의 흡착양상이 유사하게 나타나는데 반해 칼럼 2와 칼럼 3에서는 그 변화가 상대적으로 뚜렷해지는 것으로 관찰되었다. 일반적으로 흡착제의 입자의 크기가 작을수록 동일한 양의 흡착제에 대해 그 흡착효율이 증가하는 것으로 간주할 수 있는 바, 이러한 이유로 인해 각 칼럼에서 흡착제의 크기가 작아질 경우 흡착층이 파괴에 도달하기까지 소요되는 시간이 증대되는 것으로 생각할 수 있다. 그런데, 흡착질의 초기 농도가 상승할 경우 이러한 흡착제의 비표면적의 변화 효과가 감소할 것으로 예상할 수 있는 바, Fig. 7에서 칼럼 1의 경우 흡착질의 흡착효율이 망간단괴 입자 크기의 변화에 크게 영향을 받지 않음에 비해 칼럼 3에 대해서는 유입수의 농도가 상대적으로 낮기 때문에 흡착질의 흡착양상은 흡착제 입자의 크기에 따라 크게 변화함을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

망간단괴를 흡착제로 사용하여 고정층 연속 흡착 칼럼에서의 인공니켈폐수와 실폐수에 대한 흡착실험을 통해 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 인공니켈폐수의 경우, 흡착칼럼의 충전 높이가 감소할수록 흡착질이 흡착제에 포화되는 시간이 단축되었다. Bohart-Adams 식을 이용하여 각 칼럼에 대해 흡착질의 최대 흡착량과 흡착속도상수를 추정하였으며 그 결과, 흡착질의 최대 흡착량은 최종 칼럼으로 흡착이 진행될수록, 그리고 흡착반응의 속도상수는 최초 칼럼으로 갈수록 더 증가하는 것으로 파악되었다.

2. 유입수의 유량이 클수록 망간단괴 표면이  $\text{Ni}^{2+}$ 에 의해 포화되는 시간이 감소하는 것으로 관찰되었고, 흡착제의 단위 무게 당 흡착된 흡착질의 양이 저하되는 것으로 나타났다.

3. 흡착질의 초기농도가 증가함에 따라  $\text{Ni}^{2+}$ 의 흡착량이 증가하였으며 직렬연결 칼럼들에 대해 초기 칼럼에서 최종 칼럼으로 흡착이 진행됨에 따라 흡착량은 상승하는 것으로 파악되었다.

4. 실폐수의 경우, 칼럼의 충전높이에 따른 흡착양상은 인공폐수와 달리 충전층 높이가 변화함에도 불구하고 각 칼럼에서의 차이가 두드러지게 나타나지 않았다.

5. 각 칼럼별로 비교해 볼 때 망간단괴 입자크기에 대한 흡착양상이 최초 칼럼에서는 유사하게 나타나는데

반해 최종 칼럼으로 갈수록 그 변화가 상대적으로 뚜렷해지는 것으로 관찰되었다.

## 사 사

본 연구는 한국지질자원연구원과 환경기술개발사업의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Kumari, A. and Natarajan, K. A., 2002: *Cathodic reductive dissolution and surface adsorption behavior of ocean manganese nodules*, Hydrometallurgy, **64**(3), pp 247-255.
2. Parida, K. M. and Mohanty, S., 1998: *Studies on indian ocean manganese nodules. VIII. Adsorption of aqueous phosphate on ferromanganese nodules*, Journal of Colloid and Interface Science, **199**(1), pp 22-27.
3. Parida, K. M., Gorai B. and Das, N. N., 1997: *Studies on indian ocean manganese nodules*, Journal of Colloid and Interface Science, **187**(2), pp 375-380.
4. Parida, K., Satapathy, P. K. and Das, N. 1996: *Studies on indian ocean manganese nodules: IV. Adsorption of some bivalent heavy metal ions onto ferromanganese nodules*, Journal of Colloid and Interface Science, **181**(2), pp 456-462.
5. Parida, K. M., Mallick, S. Mohapatra, B. K. and Misra, V. N., 2004: *Studies on manganese-nodule leached residues: I. Physicochemical characterization and its adsorption behavior toward  $\text{Ni}^{2+}$  in aqueous system*, J. Colloid and Interface Science, **277**(1), pp 48-54.
6. 박경호, 노범식, 손정수, 이재장, 1998: 망간단괴를 이용한 니켈 이온의 흡착 거동, 대한금속학회 지, **36**(2), pp 279-283.
7. Zoroddu, M. A., Peana, M. Kowalik-Jankowska, T., Hozlowski, H. and Costa, M., 2004: *Nickel(II) Binding to Cap43 Protein Fragments*, Journal of Inorganic Biochemistry, **98**, pp 931-939.
8. Gupta, S. S. and Bhattacharyya, K. G. 2005: *Adsorption of Ni(II) on clays*, Journal of Colloid and Interface Science, in press.
9. Chen, J. P. and Wang, X., 2000: *Removing copper, zinc, and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns*, Separation and Purification Technology, **19**(3), pp 157-167.
10. Sparks, D. L., 1995: *Environmental Soil Chemistry*, pp 42-43, Academic Press, Inc., California.
11. Goel, J. et al., 2005: *Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and*

column studies, J. Hazardous Materials B, **125**, pp 211-220.

12. Kurdu, S. and Gupta, A. K., 2005: *Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement(IOCC)*, J. Colloid and Interface Science, **290**, pp 52-60.
13. 임진관 등, 2005: 고정층 활성탄 흡착반응기에서 기상 톨루엔의 흡착특성, 한국환경과학회지, **14**, pp 61-69.



白 美 花

• 이화여자대학교 환경학과 박사과정 재학중

申 明 淑

• 이화여자대학교 환경학과 학사  
• 이화여자대학교 환경학과 대학원 석사과정

金 東 秀

• 현재 이화여자대학교 환경공학과 교수  
• 본 학회지 제8권 5호 참조

鄭 善 喜

• 현재 이화여자대학교 과학기술대학원 환경학과 재학  
• 본 학회지 제14권 6호 참조

朴 庚 鎬

• 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원  
• 본 학회지 제10권 3호 참조

학회지 광고게재 안내

격월로 연간 6회 발간되는 한국자원리사이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기관에서는 많은 관심을 가지고 협조하여 주시기 바랍니다. 광고게재 비용은 아래와 같으며, 기타 자세한 내용 및 광고게재에 관해서는 학회로 문의하시기 바랍니다.

	칼라인쇄 (1회)	흑백인쇄 (1회)	1년 6회 게재 기준			
			칼라 인쇄		흑백 인쇄	
			일 반	특별회원사	일 반	특별회원사
앞표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 바깥쪽	60 만원	40 만원	200 만원	150 만원	150 만원	120 만원
학회지 안(내지)	30 만원	20 만원	100 만원	80 만원	80 만원	50 만원

※Film을 주시는것을 기준으로 책정된 금액입니다.