

固定 吸着層에서 망간團塊의 SO₂ 가스 吸着 特性에 관한 研究[†]

白美花 · *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

Investigations on the Adsorption Characteristics of SO₂ Gas on Fixed Bed Manganese Nodule Column[†]

Mi-Hwa Baek, *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

망간단괴를 흡착제로 활용하고자 망간단괴에 대한 이황산가스의 흡착실험을 수행하였다. EGME 흡착법에 의해 측정된 망간단괴의 비표면적은 약 221.5 m²/g 정도의 수치를 보였으며, 망간단괴의 화학조성을 살펴본 결과 58% 이상을 Mn이 차지함을 알 수 있었고 이황산가스 흡착 후 S의 함량은 15.4% 로 증가함을 알 수 있었다. 이황산가스로 흡착된 망간단괴를 증류수 및 메탄올로 세척하여 EPMA를 분석한 결과 S의 함량이 각각 14.7% 및 13.1% 로 약간 감소하는 것으로 조사되었다. 망간단괴의 X선 회절 스펙트럼을 통해 망간단괴는 망간 산화물인 Todorokite 와 Birnessite 그리고 실리콘 산화물인 Quartz 및 칼슘 알루미늄 산화물인 Anorthite 로 판명 되는 약한 peak 만이 나타나는 것으로 파악되었다. 이황산가스로 흡착시킨 후 망간단괴의 X선 회절 스펙트럼은 약간의 변화를 나타냈으며 MnSO₄ 로 판명되는 약한 피크를 확인할 수 있었다. 타흡착제로 사용한 석회석에 대한 이황산가스의 흡착반응은 CaSO₄의 생성을 야기하지 않는 것으로 판단되었다. 흡착제의 입자 크기가 증가할수록 파괴시간은 감소하고 망간단괴에 대한 이황산가스의 흡착량 또한 감소하는 것으로 관찰되었다. 이황산가스의 유량이 증가할수록 흡착량은 감소함을 보였고, 타흡착제로 사용한 석회석은 망간단괴에 비해 단위 g당 흡착되는 양이 작았으며 석회석과의 혼합은 망간단괴에 대한 이황산가스의 흡착량 향상에 영향을 미치지 않는 것으로 조사되었다. 반응온도가 증가할수록 같은 반응시간동안 망간단괴에 흡착된 이황산가스의 양은 감소하는 것으로 조사되었다.

주제어 : 망간단괴, 이황산가스, 고정 흡착층

Abstract

The feasibility for the employment of manganese nodule as an adsorbent for SO₂ gas has been investigated. The specific surface area of manganese nodule particle, which used in the experiments, was ca. 221.5 m²/g and the content of sulfur in manganese nodule was observed to significantly increase after SO₂ was adsorbed on it. The EPMA for the distilled water-washed and methanol-washed manganese nodule particle after SO₂ adsorption showed that its sulfur content was slightly decreased to 14.7% and 13.1%, respectively, from 15.4% before washing. The XRD analysis of manganese nodule showed that todorokite and birnessite, which are manganese oxides, and quartz and anorthite were the major mineralogical components and weak MnSO₄ peaks were detected after SO₂ was adsorbed on manganese nodule. For a comparative investigation, limestone was also tested as an adsorbent for SO₂, however, no peaks for CaSO₄ were found by XRD analysis after the adsorption of SO₂. As the size of adsorbent increased, the time for breakthrough was decreased and the adsorbed amount of SO₂ was also diminished. The SO₂ adsorption was hindered when its flow rate became high and the adsorption capacity of manganese nodule was observed to be superior to that of limestone. In addition, the mixture of manganese nodule and limestone did not show an increase in the adsorption of SO₂. Finally, as the temperature was raised, the adsorbed amount of adsorbate on manganese nodule was found to be decreased.

Key words : manganese nodule, SO₂ gas, fixed bed column adsorption

[†] 2006년 1월 31일 접수, 2006년 4월 19일 수리

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

1. 서 론

망간단괴는 육지에 부존되어 있는 광물자원이 고갈되어감에 따라 현 시점에서 차세대 유망 광물 자원으로서 크게 주목을 받고 있다. 더욱이 세계 경기의 회복과 중국 산업의 고도성장으로 인해 원자재에 대한 수요가 늘어나 구리, 니켈, 아연, 망간 등 비철금속 자재의 가격이 지속적으로 상승하고 있다. 국제적인 원자재 대란 재연의 조짐과 원자재 확보 여부가 국가 경쟁력의 척도가 되는 상황에서 각국의 대응사례를 주목하는 한편 원자재 비축 및 안정적 공급을 위한 효율적 대책을 지속적으로 세워나가야 하는 상황이다. 망간단괴는 물리화학적 특성상 흡착제로서의 활용가능성이 높아 기체상 오염물의 흡착처리에 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 생각할 수 있다. 즉, 망간단괴는 기공율이 0.5~0.6 정도이며 이러한 특성으로 인하여 망간단괴는 내부의 공극까지 포함한 체적당 비중인 겉보기 비중이 1.5 g/cm^3 정도로 매우 낮은 값을 보이며 비교적 넓은 표면적을 가지고 있다.^{1,2)} 또한, 망간단괴 내에는 중금속 흡착능력이 뛰어난 $\delta\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-FeOOH}$, 그리고 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 등이 포함되어 있어 망간단괴를 흡착제로 이용하기 위한 연구는 국내외적으로 수행된 바는 있으나 양적으로는 상당히 미흡한 실정이다.³⁻⁶⁾ 더욱이 기존의 망간단괴 흡착 관련 연구는 주로 수용액 중의 이온을 흡착질로 하여 검토된 연구들이 대부분이고 기체상 물질의 흡착과 관련된 연구는 거의 이루어진 바가 없는 것으로 파악되고 있다.

아황산가스는 자극성 냄새가 나는 무색 기체로서 정유 공정, 광물제련, 그리고 코크스 생산 및 소각 과정에서 발생하며 인체의 점막을 침해하는 독성이 있어 대표적인 환경오염을 야기하는 기체물질로 간주되고 있다.^{7,9)} 이러한 아황산가스는 공업적으로는 황산 및 아황산나트륨의 제조시 원료물질로 사용되고 있으며, 석유정제, 표백제, 식품가공, 농약제조, 부유선별, 그리고 각종 용매의 제조에 중요하게 활용되고 있다. 이와 같이 아황산가스는 공업적으로 중요한 원료, 혹은 중간물질로 활용되고 있기는 하지만, 화석 연료의 연소에 의해 매년 대기 중으로 방출되는 양이 증가하고 있는 추세이다. 진한 농도의 아황산가스를 흡입하게 되면 콧물, 담, 기침 등이 나오고 호흡곤란을 초래할 수 있으며 심한 경우 기관지염, 폐수종, 그리고 폐렴 등에 걸리는 경우도 있다. 또한, 식물의 엽공 등에 침투하여 황색화, 혹은 백색화 현상을 일으켜 농작물을 심하게 훼손하기도 한다.¹⁰⁾ 이러한 아황

산가스는 대기 중에서 여러 형태의 반응을 거쳐 스모그 원인 물질이 되기도 하며 그 과정에서 다른 형태의 유독성 물질로 전환되기도 한다. 따라서 망간단괴를 흡착제로 활용하여 아황산가스를 처리하고자 하는 방안은 환경과 건강에 대한 관심이 그 어느 때보다 높은 사회적 분위기에서 그 필요성이 제고될 수 있는 연구라고 할 수 있다. 이러한 점들을 고려할 때 앞서 언급한 바와 같이 흡착제로서의 활용 가능성이 크고 차후 광물자원의 확보 차원에서 점차 그 채굴량이 향상될 것으로 예상되는 망간단괴를 흡착제로 하여 아황산가스를 흡착 처리하고자 하는 방안은 현실적으로 상당한 의미가 있는 공정이라고 간주될 수 있으며 차후 채굴 과정의 개발 및 장비의 발달로 망간단괴 채굴에 대한 경제성이 확보될 경우, 아황산가스의 흡착처리에 대한 망간단괴의 흡착제로서의 활용은 경제적으로도 경쟁력이 있는 공정으로 제시될 가능성이 있을 것으로 사료된다.

이에 본 연구에서는 망간단괴를 흡착제로 활용하고자 하는데 대한 기존의 연구 결과들을 바탕으로 하여 기체상 오염물 가운데 환경 및 인체에 미치는 영향이 큰 아황산가스의 망간단괴에 대한 흡착성을 검토하여 망간단괴의 흡착제로서의 활용성을 향상시키고 동시에 아황산가스의 효과적 흡착처리에 대한 기초 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 기체상의 아황산가스가 주어진 반응조건에서 망간단괴 입자로 구성된 고정층을 통과하는 과정에서의 흡착을 주된 반응형식으로 설정하고 이 과정에서 망간단괴 입자의 크기, 아황산가스의 유량, 타흡착제 및 반응온도의 영향 등 여러 변수들에 대한 영향을 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 흡착제의 준비

본 연구에서 사용한 흡착제는 태평양 클라리온-클리퍼톤 지역의 심해저(수심 4,500~5,000 m)에서 채취한 망간단괴로 이를 0.125~1.4 mm로 분쇄하여 사용하였다. 입자 크기에 대한 영향을 살펴보기 위하여 흡착제를 미국표준체로 체거름하여 0.25~0.6 mm, 0.6~1 mm 그리고 1~1.4 mm의 입도별로 준비하였다. 흡착 가스는 98% 순도의 아황산가스를 희석하지 않고 그대로 사용하였으며 유량계를 이용하여 유량을 조절하여 안정을 취한 후 일정한 유량으로 흡착 칼럼에 유입시켰다. 타흡착제의 영향을 알아보기 위하여 사용한 석회석은 광진산업(주)에서 입수하여 사용하였으며 이의 화학적 조성 및 입도

Table 1. Chemical composition and size range of limestone used in the experiments

Composition	CaO(%)	SiO ₂	MgO(%)	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	size range(mm)
Values	52.2	-	1.02	-	-	20-50

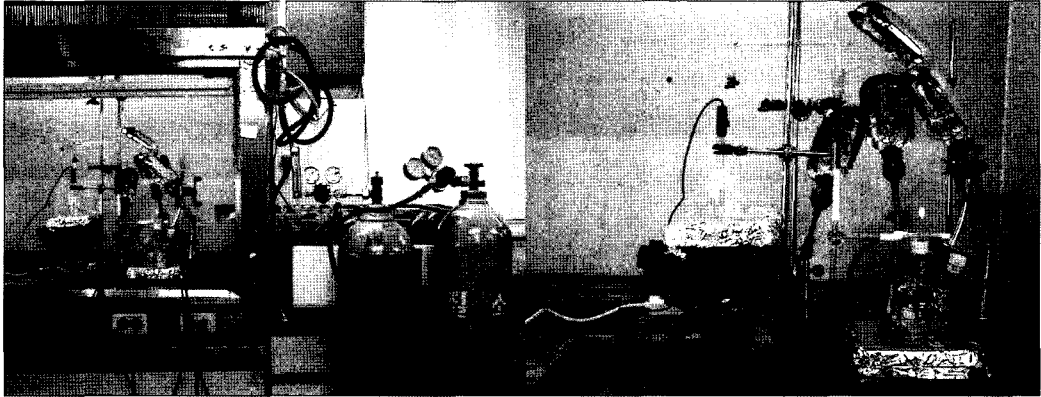


Fig. 1. Experimental apparatus of fixed bed column adsorption.

는 Table 1과 같다.

2.2. 비표면적

일반적으로 흡착제의 흡착능은 그 표면에 크게 영향을 받으므로 흡착제의 비표면적을 Ethylene Glycol Monoethyl Ether(CH₂OHCH₂OC₄H₉, 99% Pure, Junsei Chemical Co.)를 이용하여 측정하였다. 아황산가스로 흡착시키기 전후의 시료를 약 0.5 g 정도 준비하고 또한 아황산가스로 흡착시킨 시료 0.5 g을 30 ml 증류수에서 1시간 30분 교반 후 여과하여 건조한 다음, 이를 P₂O₅를 흡습제로 한 진공데시케이터 내에서 4시간 이상 진공펌프로 공기를 뽑아내어 건조시켰다. 이렇게 처리된 시료의 무게를 측정하고 이 시료에 Ethylene Glycol Monoethyl Ether를 첨가하여 충분히 적시게 한 후 P₂O₅를 CaCl₂로 대체한 진공데시케이터 내에서 계속 진공 건조시키며 시간에 따른 그 무게 변화를 측정하였다. 흡착제와 Ethylene Glycol Monoethyl Ether 혼합물의 무게 변화가 더 이상 관찰되지 않을 때까지 진공시킨 후 다음 식(1)에 의거해 흡착제의 비표면적을 산정하였다.¹¹⁾

$$A = (W_g / W_s) \times 3496.5035 \quad (1)$$

여기서, A는 흡착제의 비표면적(m²/g), 그리고 W_g와 W_s는 각각 흡착제의 표면에 잔류하는 Ethylene Glycol Monoethyl Ether의 무게(g)와 P₂O₅로 건조된 시료의 무게(g)를 의미한다.

2.3. 흡착실험

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같으며 흡착 칼럼은 직경 1.2cm, 높이 20cm 인 원통형 pyrex 유리 관으로 제작하였으며, 칼럼 하단에 유리솜을 1~2cm 정도 넣고 다양한 크기의 망간단괴를 충전시키고 아황산가스를 반응기의 하부로 일정한 유량으로 유입시켰다. 아황산가스의 유량은 50~150 ml/min 으로 조정하여 유량이 흡착에 미치는 영향을 살펴보았다. 모든 실험에서 흡착 칼럼 유출부의 아황산가스 농도는 시간에 따른 pH 변화를 통해 분석하였다. pH 측정을 위해 비커에 3차 증류수 50 ml를 넣고 반응시간에 따른 증류수의 pH 변화를 측정하였다. 또한 흡착칼럼을 통해 배출되는 아황산가스가 증류수에 용해되어 생성되는 SO₄²⁻의 농도를 Ion Chromatography(Waters)를 이용하여 분석하였다. 아황산가스의 흡습성으로 인해 흡착 칼럼과 연결관에 수분이 발생하여 이를 제거하기 위해 질소 가스를 흘려보내 연결관의 수분을 건조시킨 후 그 다음 실험을 진행하였다. 흡착반응 시 흡착 칼럼 안에서 열이 발생하므로 전구를 이용하여 칼럼 밖의 온도를 높여 주었다. 이 때 반응기의 온도는 30°C 이었으며 온도에 따른 영향을 알아보기 위한 실험에서는 전구의 개수를 늘려가며 온도를 조절하여 실험을 수행하였다.

망간단괴에 대한 아황산가스의 흡착 현상이 물리적 또는 화학적인지 살펴보기 위하여 흡착 전후 망간단괴 표면의 변화를 알아보려고 125~250 μm의 망간단괴를 흡착칼럼에 넣고 아황산가스 유량을 100 ml/min 으로

하여 17분간 흡착을 시켰다. 아황산가스가 흡착된 망간단괴 중 일부를 취하여 200 ml 3차 증류수로 그리고 나머지 일부는 메탄올에 넣고 2시간 교반한 후 여과하여 건조기에서 건조한 다음 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, JEOL, JXA-8900R)와 XRD(X-Ray diffraction, Philips X'Pert)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 망간단괴 특성 조사

어느 물질이 흡착제로 활용되기 위해서는 이의 여러 물리화학적 성질이 흡착제로서의 특징을 가져야하는데, 이러한 성질들 중 중요한 것 가운데 하나가 비표면적이 라고 할 수 있다. 일반적으로 비표면적이 클수록 흡착제의 흡착능은 커지게 된다. 1~1.4 mm 와 2~4mm 범위의 입자를 준비하여 이의 비표면적을 EGME 흡착법

에 의해 측정하였다. 그 결과 Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에서 흡착제로서 검토한 망간단괴의 비표면적은 약 221.5 m²/g 정도의 수치로 상당히 높으며 흡착제로서의 활용 가능성을 보여주는 것으로 생각된다. 또한 흡착제의 입자 크기가 증가할수록 비표면적이 감소하는 것으로 관찰되었으며 아황산가스로 흡착시키기 전에 비해 아황산가스로 흡착된 망간단괴의 비표면적은 감소하는 것으로 조사되었다. 이는 망간단괴에 아황산가스가 흡착되어 EGME가 흡착될 수 있는 site가 감소하였기 때문이라 생각된다. 또한 아황산가스로 흡착된 망간단괴를 증류수로 세척하여 건조한 후 비표면적을 측정한 결과 아황산가스로 흡착되기 전과 비슷한 수치를 가지는 것으로 나타났는데 이것은 망간단괴에 흡착된 SO₂가 증류수에 용해되었기 때문이라고 사료된다.

Table 3은 망간단괴의 화학조성을 알아보기 위하여 EPMA를 분석한 결과로, 망간단괴는 Mn이 약 58%

Table 2. Conditional specific surface areas of manganese nodule according to its size range

Size range(mm)	Specific surface area(m ² /g)		
	Before adsorption	After adsorption	Washed with distilled water after adsorption
1~1.4	233.1		
2~4	209.8	137.1	205.7

Table 3. Conditional chemical compositions of manganese nodule

Before adsorption		After adsorption		Washed with distilled water after adsorption		Washed with methanol after adsorption	
Element	wt. %	Element	wt. %	Element	wt. %	Element	wt. %
Mn	57.8	Mn	68.6	Mn	65.1	Mn	36.4
S	0.72	S	15.4	S	14.7	S	13.1
Si	5.57	Si	2.63	Si	2.65	Si	12.9
Ca	5.79	Ca	3.92	Ca	3.74	Ca	2.42
Mg	3.33	Mg	4.03	Mg	3.94	Mg	3.56
Al	2.93	Al	2.74	Al	2.55	Al	4.30
Na	1.97	Na	1.30	Na	1.25	Na	7.96
Fe	15.7	K	1.45	K	1.38	K	1.47
Cl	2.47			Ni	4.68	Ni	1.72
Zr	1.77					Cl	0.76
Ti	1.35					Ti	0.51
						Fe	12.6
						Cu	1.75
						Co	0.54
Total	100		100		100		100

를 차지하고 그 외의 중금속으로는 Fe이 15%, Al이 2.9% 정도 함유되어 있었다. 이번 연구에서 흡착질로 사용할 대상인 S는 0.72%로 소량 함유되어 있었으며 아황산가스로 흡착시키기 전 0.72%에서 흡착시킨 후 15%로 증가함을 알 수 있었다. 아황산가스로 흡착시킨 망간단괴를 증류수와 메탄올로 세척하여 건조한 시료를 EPMA를 측정한 결과, S의 함량은 각각 14.7% 및 13.1%로 아황산가스를 흡착시킨 후에 비해 작은 값을 나타내었는데 이는 증류수 및 메탄올에 의해 일부의 SO₂가 용해되었기 때문이라 사료된다.

망간단괴 시료의 광물학적 규명과 주구성물질의 종류를 알아보기 위하여 XRD를 사용하여 분석하였다. Fig. 2(a)에서 보이는 바와 같이 일반적인 육상광물과는 달리 눈에 띄는 peak를 나타내지 않았으며 망간 산화물인 Todorokite와 Birnessite 그리고 실리콘 산화물인 Quartz 및 칼슘 알루미늄 산화물인 Anorthite로 판명되는 약한 peak 만이 나타나는 것으로 파악되었다. 망간단괴를 구성하는 유가 금속에는 여러 가지가 있으나 이 중 MnO₂가 가장 많이 차지하며 망간단괴에 아황산가스가 흡착되면 MnO₂가 MnSO₄의 형태를 띠는지 알아보기 위해 아황산가스로 흡착시킨 망간단괴와 이 망간단괴를 증류수로 세척하여 건조한 시료를 X-선 회절 스펙트럼을 측정하였다. Abou-El-Sherbini의 연구결과에 의하면 반응온도 300-400°C에서 β-MnO₂는 황과 반응하여 β-MnSO₄를 생성하고 β-MnSO₄의 X-선 회절 스펙트럼이 2θ=32와 2θ=43에서 나타나는 것을 알 수 있다.¹²⁾ 또한 MnSO₄에 대한 X-선 회절 스펙트럼은 2θ=33에서 주 피크가 나타나는 것으로 보고되어 있다.^{13,14)} 본 연구에서 망간단괴에 아황산가스를 흡착시킨 시료를 XRD를 이용하여 분석한 결과 Fig. 2(b)에서 보이는 바와 같이 2θ=33에서 관찰된 약한 피크가 MnSO₄의 peak라고 판명되었다. 그리고 망간단괴를 아황산가스로 흡착시키기 전의 시료와 아황산가스로 흡착된 망간단괴를 증류수로 세척하여 얻은 시료의 X-선 회절 스펙트럼이 비슷한 양상을 보였다(Fig. 2(c)). 본 연구에서 타흡착제의 영향을 알아보기 위하여 사용한 석회석은 다공성을 가지고 있어 SO₂와 O₂에 노출되면 흡착제 입자의 내부와 외부 표면에 생성물인 CaSO₄를 만든다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 타흡착제로 사용한 석회석이 아황산가스의 흡착으로 인해 CaSO₄를 생성하는지 관찰하기 위하여 125-250 μm 크기의 석회석을 흡착 칼럼에 충전시키고 아황산가스의 유량을 100 ml/min으로 하여 10분간 흡착반응을 시킨 후 XRD (X-Ray diffraction,

Bruker D-8)를 이용하여 분석하였다. 그 결과 CaCO₃에 대한 XRD의 스펙트럼은 2θ=29.6에서 주 피크가 나타나고 2θ=23.2, 39.6, 43.4, 47.6, 48.6, 57.6, 65.8등에서 잔 피크가 나타나는 것으로 관찰되었다(Fig.

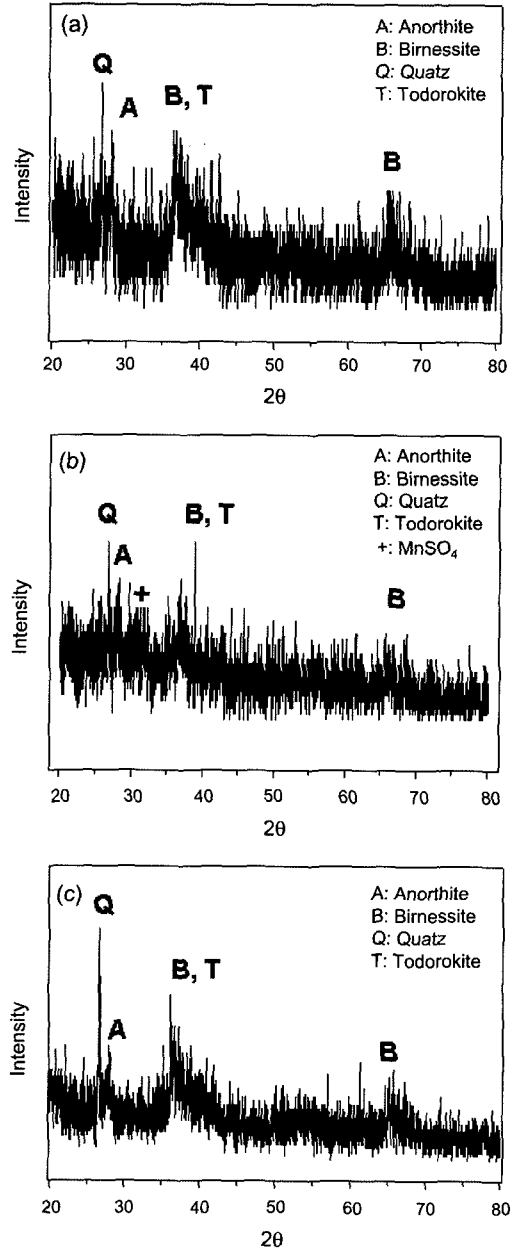


Fig. 2. XRD analyses of manganese nodule; (a) before adsorption, (b) washed with distilled water after adsorption.

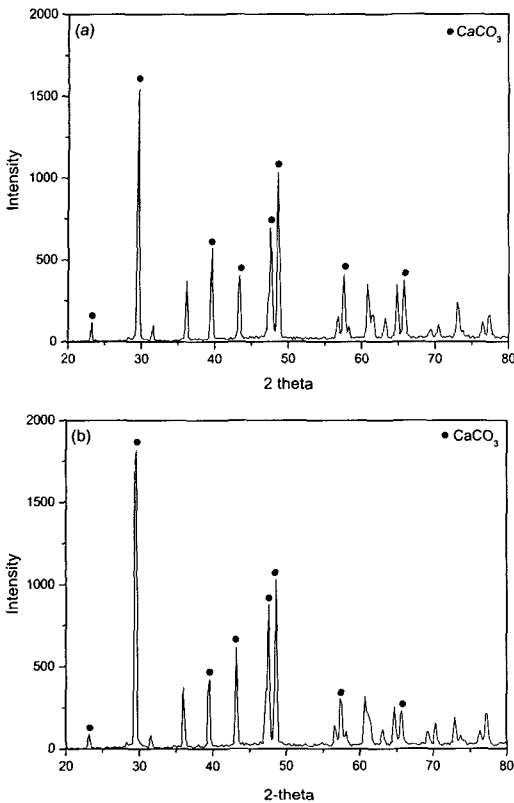
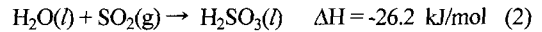


Fig. 3. XRD analyses of limestone; (a) before adsorption, (b) after adsorption.

3(a)). 아황산가스로 흡착시키기 전과 후의 석회석의 X-선 회절 스펙트럼은 Fig. 3에서 보이는 바와 같이 일치하는 것으로 나타났다. 즉, 본 연구조건에서 석회석에 대한 아황산가스의 흡착은 CaSO_4 의 생성을 야기시키지 않는다는 것을 알 수 있었다. 강도에 의하면 반응온도 900°C 에서 SO_2 와 황화반응된 석회석의 XRD 스펙트럼을 반응시간에 따라 분석한 결과 반응시간이 증가할수록 CaSO_4 의 주 피크가 증가하고 CaO 의 주 피크가 감소함을 관찰하였으며 이는 반응시간이 증가할수록 석회석 내의 CaO 가 아황산가스와 반응하여 CaSO_4 를 생성하기 때문이라고 하였다.^{15,16)} 아황산가스가 MnO_2 또는 CaO 와 반응하여 생성되는 MnSO_4 그리고 CaSO_4 는 모두 반응온도가 높을 때 생성되는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 비교적 낮은 온도에서 흡착반응을 수행하였기에 MnSO_4 또는 CaSO_4 의 생성이 이루어지지 않거나 그 정도가 미흡할 것이라 사료된다.

흡착실험 과정에서 흡착 칼럼 내의 망간단괴에 아황산가스가 흡착되는 과정을 육안으로 확인할 수 있었다.

즉, 망간단괴에 아황산가스가 흡착되어짐에 따라 망간단괴의 색이 연해지는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 흡착반응 중 반응기에서 열이 발생함을 관찰하였는데, 이는 다음 식과 같이 아황산가스의 수화반응이 발열반응을 통해 일어나는 결과로 인한 현상이라 판단되었다:



흡착반응기를 통해 배출되는 아황산가스는 연결관을 통해 증류수에 들어가면 위의 식(2)와 같은 반응이 일어난다. 또한 흡착 칼럼을 통해 배출되는 아황산가스가 용해된 용액의 온도가 흡착반응 전에 비해 약간 감소함을 보였는데 이는 흡착반응 중 일어나는 아황산가스의 수화반응이 발열반응이라는 것을 다시 한번 입증해 줄 수 있다. 아황산가스는 물에 용해되어 황산이 생성되기도 한다($\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$). 따라서 흡착 칼럼을 통해 배출되는 아황산가스가 증류수에 용해되어 생성되는 SO_4^{2-} 의 농도를 이온 크로마토그래피를 이용하여 분석한 결과 증류수의 pH가 4.5와 4.02일 경우 SO_4^{2-} 의 농도는 각각 3 ppm과 7 ppm으로 조사되었다. 즉, 이것은 흡착반응이 진행됨에 따라 흡착 칼럼을 통해 배출되는 아황산가스의 농도가 증가하여 증류수에 용해되는 아황산가스의 양이 증가하기 때문이다.

3.2. 흡착제 입자 크기의 영향

망간단괴 입자 크기에 따른 영향을 알아보기와, 아황산가스 유량을 50 ml/min로 일정하게 유지시킨 상태에서 망간단괴를 0.25~0.6 mm, 0.6~1 mm, 그리고 1~1.4 mm로 다양하게 변화시키면서 흡착실험을 수행하였다. Fig. 4에 보이는 바와 같이 흡착제의 입자 크기가 증가할수록 아황산가스가 반응기를 통해 배출되는 속도가 증가하여 용액의 pH가 빠른 시간 내에 급격히 감소함이 관찰되었다. 망간단괴 입자 크기가 0.25~0.6 mm 일 때의 결과 그래프를 살펴보면 흡착칼럼에 아황산가스를 유입시킨 후 300초까지 pH 변화가 거의 없었는데, 이는 망간단괴에 아황산가스가 흡착되고 있는 과정이기 때문이라 사료되었다. 흡착반응 시작 300초 이후에는 pH 변화가 급격히 일어나는 것으로 관찰되었는데 이러한 결과는 망간단괴에 대한 아황산가스의 흡착이 완료되어 유입된 아황산가스가 흡착 칼럼을 통해 나오게 되어 반응시간이 증가함에 따라 용액의 pH가 감소하였다고 판단되었다. 용액의 초기 pH에서 시간에 따른 변화량을 빼어 Fig. 5와 같은 파과곡선을 구하였으며, 이로부터 흡착층에서 5% 일 때의 파과시간과 각 입자 크기

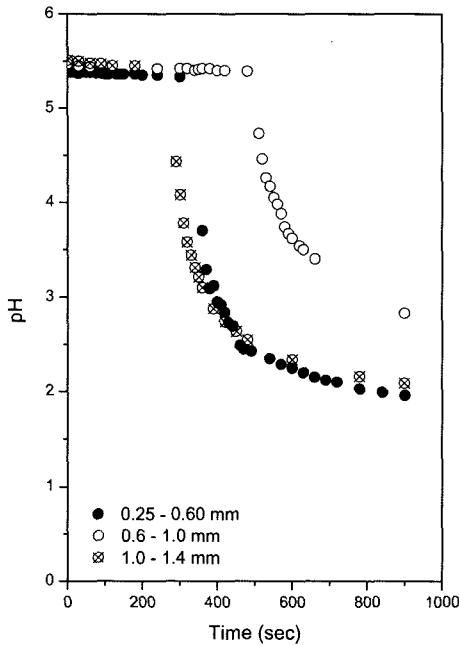


Fig. 4. Variations of solution pH with time for different sizes of manganese nodule particles.

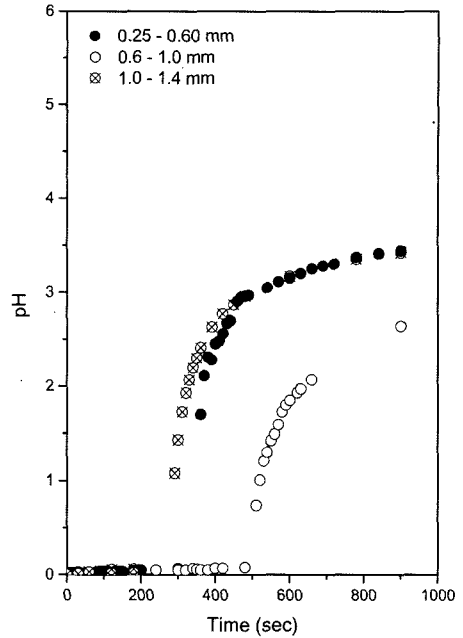


Fig. 5. Variations of SO₂ adsorption with time for different sizes of manganese nodule particles.

Table 4. Breakthrough times and adsorbed amounts of SO₂ according to the size ranges of adsorbent

Particle size		Breakthrough time(s)	q(g/g)
Mesh	mm		
30~60	0.25~0.60	300	0.152
18~30	0.6~1.0	480	0.218
14~18	1.0~1.4	180	0.138

에 따른 흡착량을 도출하여 Table 4에 나타내었다.

고정층 흡착과정에서 고정층 파괴곡선으로부터 흡착질의 흡착량을 이론적으로 표현하는 식은 다음 식(3)과 같이 표현된다.¹⁷⁾

$$q = \frac{C_0 Q t_T}{w} - \frac{Q}{W} \int_0^{t_T} C_i dt \quad (3)$$

여기서,

q : 평형 흡착량 (mg/g)

W : 흡착제 충전량 (g)

C₀ : 흡착층 입구에서의 농도 (ppmv)

C_i : 임의 시간에서의 흡착층 출구에서의 농도 (ppmv)

Q : 흡착칼럼에 유입되는 가스의 유량 (L/min)

t_T : 흡착질이 더 이상 흡착하지 않고 포화에 도달하는 시간 (min)

각 조건에서 단위 g당 흡착된 양은 식(3)에 의하여 도출할 수 있으며 C₀는 유입된 이황산가스의 농도를 의미하는데 본 연구에서 사용한 이황산가스는 980000 ppmv 로 이를 질량으로 환산하면 2.814 g/L 가 된다. 일반적으로 흡착제의 입자 크기가 감소할수록 단위 g당 표면적 즉 흡착제의 비표면적이 증가하기 때문에 흡착질을 흡착할 수 있는 면적이 증가하여 흡착질의 흡착량과 파괴시간은 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구결과에서는 Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 망간단괴에 대한 이황산가스의 흡착량은 흡착제의 크기가 0.6~1 mm 일 경우 흡착능이 가장 좋은 것으로 나타났다. 이는 흡착제의 크기가 너무 작으면 기공도 아주 작아 오히려 흡착량이 감소하여 이와 같은 중간 범위에서 흡착효율이 가장 좋은 것으로 사료되었다.

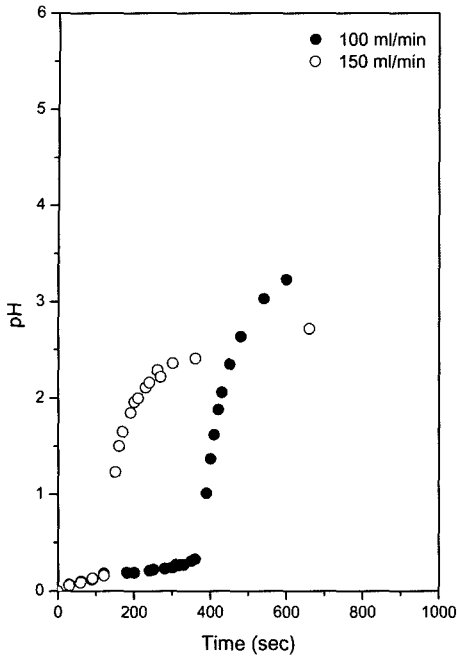


Fig. 6. Variations of solution pH with time for different flow rates of SO₂.

Table 5. Adsorbed amounts of SO₂ for its different flow rates

Gas flow rate (ml/min)	Breakthrough time (s)	q(g/g)
100	130	0.314
150	90	0.240

3.3. 아황산가스 유량에 의한 효과

아황산가스의 유량의 영향을 살펴보기 위하여 망간단괴의 입자 크기를 0.25~0.6 mm로 일정하게 하고, 유량을 100 ml/min와 150 ml/min으로 조정하여 실험을 수행하였다. Fig. 6과 Table 5에 나타난 바와 같이 유량이 증가할수록 파과시간과 흡착량이 감소함을 보였다. 즉 150 ml/min 일 경우 파과시간이 빨랐으며 이는 유량이 증가할수록 단위시간에 더 많은 양의 가스가 흡착층내로 유입되기 때문에 유량이 증가함에 따라 파과시간이 감소하는 것이다. 그러나 흡착량을 살펴보면 유량이 100 ml/min 인 경우 0.327 g/g으로 높게 나타났으며 유량의 증가에 따른 망간단괴에 대한 아황산가스의 흡착량은 감소하는 것으로 나타났다.

3.4. 타흡착제에 대한 효과

다른 흡착제에 대한 아황산가스의 흡착 특성을 비교

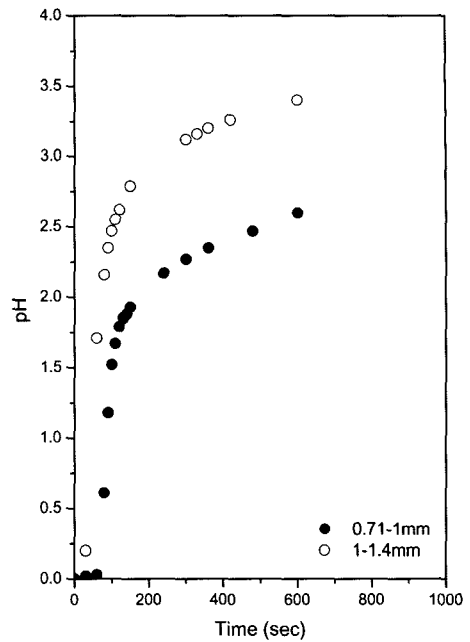


Fig. 7. Variations of SO₂ adsorption with time for different sizes of quick lime particles.

검토하고자 석회석을 0.71~1 mm와 1~1.4 mm로 나누어 유량을 50 ml/min으로 고정하여 실험을 하였다. Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 석회석의 입자 크기가 클수록 파과점이 뚜렷하지 않으며 수 초 안에 평형 흡착에 도달하는 것으로 관찰되었으며, 흡착량은 0.71~1 mm와 1~1.4 mm 각각 0.0370 g/g 및 0.0266 g/g으로 석회석의 입자 크기가 증가함에 따라 흡착량이 감소하는 것으로 조사되었다.

망간단괴와 석회석을 다양한 방법으로 혼합하여 흡착 특성을 살펴보았다. 1~1.4 mm의 석회석과 망간단괴를 이용하여 10cm 흡착 칼럼의 아랫부분 5cm에 석회석을 넣고 그 윗부분 5cm에는 망간단괴를 넣어 유량을 50 ml/min로 하여 흡착실험을 하였다. 이와 반대로 칼럼의 아랫부분에 망간단괴를 넣고 윗부분에 석회석을 넣어 실험을 수행하였다. 또한 망간단괴와 석회석을 교대로 4층 또는 8층으로 층진한 후 각각의 흡착량을 구하였다. Table 6에서 알 수 있는 바와 같이 망간단괴는 석회석보다 흡착량이 월등함으로 관찰되었고 흡착제로 석회석을 혼합했을 때보다 망간단괴를 단독으로 사용했을 때 흡착량이 증가하는 것으로 조사되었다. 따라서 석회석의 첨가로 인한 흡착효율의 개선에 대한 효과는 그 다지 크지 않은 것으로 나타났다.

Table 6. Variations of the adsorbed amount of SO₂ for different mixing ratios of manganese nodule and quick lime

Adsorbent	Limestone	Manganese nodule	Manganese nodule : Limestone ratio				
			1:1 (L:M)	1:1 (M:L)	2:2 (M:L)	4:4 (M:L)	mixing
q(g/g)	0.0266	0.126	0.0664	0.108	0.0156	0.0351	0.100

3.5. 반응온도의 영향

반응온도에 따른 망간단괴에 대한 아황산가스의 흡착 특성을 고찰하기 위해 흡착제의 입자 크기를 0.25~0.6 mm로 하고 유량을 50 ml/min로 고정시킨 후 온도는 30°C와 60°C로 변화시켜가며 실험을 수행하였다. 흡착 반응의 온도는 전구를 이용하여 조절하였는데 흡착 칼럼 주위에 전구를 켜 놓고 약 1시간 방치 후 온도가 60°C로 일정하게 유지되는 것을 확인 후 흡착실험을 수행하였다. 온도가 60°C로 고정된 상태에서 약 2시간 후에 망간단괴에 대한 아황산가스의 흡착이 완결됨을 육안으로 확인할 수 있었으며 이 시간동안 흡착된 양은 0.932 g/g 이었다. 아황산가스를 흘려보낸 시간이 15분으로 동일할 때 30°C와 60°C에서의 흡착량은 각각 0.155 g/g 과 0.146 g/g으로 온도가 증가할수록 흡착량이 감소함으로 조사되었는데, 이는 온도가 높아지면 아황산가스의 mobility가 증가하기 때문이라 사료되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 망간단괴를 흡착제로 이용하여 아황산가스의 흡착실험을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. EGME 흡착법에 의해 망간단괴의 비표면적을 측정한 결과 약 221.5 m²/g 정도의 수치를 보였으며 이는 흡착제로서의 활용 가능성을 보여주는 것으로 판단되었다. 또한 흡착제의 입자 크기가 증가할수록 비표면적이 감소하는 것으로 나타났으며, 아황산가스로 흡착시키기 전에 비해 흡착시켰을 경우 비표면적이 감소하는 것으로 나타났다. 그리고 흡착된 망간단괴를 증류수로 세척한 후 건조하여 측정하였을 경우 비표면적이 아황산가스로 흡착시키기 전과 비슷한 수치를 가지는 것으로 조사되었다.

2. 망간단괴의 화학조성을 살펴보기 위하여 EPMA 분석을 하였으며 그 결과 Mn이 58%로 가장 많이 차지하고 있었고 그 외에도 Fe, Al 등 여러 가지 중금속이 포함되어 있었다. 아황산가스로 흡착시킨 후 S의 함

량은 15.4%로 증가하였으며 아황산가스로 흡착된 망간단괴를 증류수 또는 메탄올로 세척한 후 S의 함량은 각각 14.7% 및 13.1%로 다소 감소하는 것으로 관찰되었다.

3. 망간단괴 X-선 회절 스펙트럼을 통해 망간 산화물인 Todorokite와 Birmessite 그리고 실리콘 산화물인 Quartz 및 칼슘 알루미늄 산화물인 Anorthite 로 판명되는 약한 peak만이 나타나는 것으로 파악되었다. 아황산가스로 흡착시킨 후 망간단괴의 X-선 회절 스펙트럼은 약간의 변화를 나타냈으며 MnSO₄로 판명되는 약한 피크를 확인할 수 있었다. 그러나 본 실험조건에서는 반응온도가 비교적 낮기 때문에 MnSO₄의 생성이 미흡하게 일어날 것이라고 판단되었다.

4. 흡착제의 입자 크기에 따른 영향을 조사한 결과, 입자의 크기가 증가할수록 파괴시간은 감소하나 같은 시간동안 망간단괴에 대한 아황산가스의 흡착량은 본 연구조건에서 흡착제의 크기가 0.6~1 mm 일 때 가장 좋은 것으로 관찰되었다. 또한 아황산가스의 유량이 증가할수록 흡착량은 감소하는 것으로 나타났다.

5. 타흡착제의 영향을 살펴보고자 석회석을 이용하여 아황산가스의 흡착량을 조사하였다. 그 결과 망간단괴에 비해 석회석에 대한 단위 g당 흡착되는 아황산가스의 양이 작았으며 석회석의 혼합은 망간단괴에 대한 아황산가스의 흡착량 향상에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 조사되었다.

6. 반응온도가 증가할수록 같은 반응시간동안 망간단괴에 흡착된 아황산가스의 양은 작았으며 온도가 높을수록 흡착되는 속도가 느리며 총 반응시간동안 망간단괴에 흡착된 아황산가스의 양은 온도가 증가함에 따라 증가함을 보였다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원과 환경기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Han, K. N. and Fuerstenau, D. W. 1976: Kinetics of the extraction of metal from deep-sea manganese nodules Part . The pore diffusion controlling case. Metallurgical Transaction 7B, pp. 679-685.
- Paruda, K. M., Sahoo, A. K. and Das, N. N. 1997: Studies on indian ocean manganese nodules: physicochemical characterization and catalytic activity of strontium-lanthanum oxide mixed manganese nodules, *Journal of Colloid and Interface Science* 187, pp. 453-458.
- Kanungo, S. B. 1994: Adsorption of cations on hydrous oxides of iron. *Journal of Colloid and Interface Science*, 162, pp. 103-109.
- Paruda, K. M., Sahoo, A. K. and Das, N. N. 1996: Studies on indian ocean manganese nodules: . Adsorption of some bivalent heavy metal ions onto ferromanganese nodules, *Journal of Colloid and Interface Science*, 181, pp. 456-462.
- Sahoo, R. N., Das, S. C., Reddy, B. R., Rath, P. C. and Das, R. P. 2001: Adsorption of copper on manganese nodule residue obtained from $\text{NH}_3\text{-SO}_2$ leaching, *Hydrometallurgy*, 62, pp. 185-192.
- 박경호, 노법식, 손정수, 이재장, 1998: 망간단괴를 이용한 니켈 이온의 흡착거동, *대한금속학회지*, 36, pp. 279-283.
- Zhao, X., Liu, P., Hrbek, J., Rodriguez, J. A. and Perez, M., 2005: The chemisorption of SO_2 on the Cu/Au(111) surface: Interplay between ensemble and electronic effects. *Surface Science*, 592, pp. 25-36.
- Zhu, J. L., Wang, Y. H., Zhang, J. C. and Ma, R. Y. 2005: Experimental investigation of adsorption of NO and SO_2 on modified activated carbon sorbent from flue gases. *Energy Conversion and Management*, 46, pp. 2173-2184.
- Yunus, M., Singh, N. and Iqbal, M., 1996: Global status of air pollution, plant response to air pollution. West Sussex, pp. 1-34.
- 주영득, 이상덕, 김홍률, 2002: 아황산가스가 왕벚나무와 쥐뚫나무 유묘의 수피산도, 엽중산도 및 엽내 수용성 황 함량에 미치는 영향, *한국농림기상학회지*, 4, pp. 219-223.
- Sparks, D. L., 1995: "Environmental Soil Chemistry", pp. 42, Academic Press, San Diego.
- Abou-El-Sherbini, Kh. S. 2002: Simultaneous extraction of manganese from low grade manganese dioxide ore and beneficiation of sulphur slag, *Separation and Purification Technology*, 27, pp. 67-75.
- Will, G., Frazer, B. C., Cox, D. E. 1965: Crystal structure of MnSO_4 , *Acta Cryst.* 19(5), pp. 854-857.
- Ganesh Kumar, V., Aurbuch, D. and Gedanken, A. 2003: A comparison between hot-hydrolysis and sonochemistry of various Mn(II) salts, *Ultrasonics Sonochemistry*, 10(1), pp. 17-23.
- 강순국, 김영재, 1995: 석회석- SO_2 반응에 대한 XRD 해석, *대한환경공학회지*, 17(8), pp. 799-810.
- Markgraf, S. A. and Reeder, R. J. 1985: High-temperature structure refinements of calcite and magnesite, *American Mineralogist*, 70(5-6), pp. 590-600.
- 임진관 등, 2005: 고정층 활성탄 흡착반응기에서 기상 틀루엔의 흡착특성, *한국환경과학회지*, 14, pp. 61-69.



白美花

• 이화여자대학교 환경학과 박사과정 재학중

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