

망간사에 의한 망간제거 특성 평가

유목련 · 양재규 · 김무늬* · 이승목*[†] · 이남희**

광운대학교 환경공학과 · *관동대학교 환경방재학과 · ** (주)선진환경

(2007년 2월 22일 접수, 2007년 5월 7일 채택)

Evaluation of the Removal Properties of Mn(II) by Manganese-Coated Sand

Mok-Ryun Yu · Jae-Kyu Yang · Mu-Nui Kim* · Seung-Mok Lee*[†] · Nam-Hee Lee**

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

*Department of Environment and Disaster Prevention, Kwandong University · **Sunjin Environment Co. Ltd.

ABSTRACT : Manganese-Coated Sand(MCS) prepared with three different methods were applied in the treatment of soluble Mn²⁺ in batch and column experiments. In the bench-scale MCS preparation, the coating efficiency of manganese on the surface of sand increased as the dosage of initial Mn(II) increased. The removed amount of the soluble Mn²⁺ by MCS increased as the solution pH increased, following a typical anionic-type adsorption. The removed amounts of the soluble Mn²⁺ through adsorption was quite similar over the entire pH range, without depending on the contents of Mn on the surface of sand as well as coating methods. When NaClO was used an oxidant, the removed amount of the soluble Mn²⁺ by MCS increased as the concentration of NaClO increased. This trend might be explained by the increased removal efficiency through coating of manganese oxides produced from oxidation of the soluble Mn²⁺ by NaClO on the surface of MCS. From the bench-scale column experiments, the breakthrough of Mn²⁺ occurred after 4,100 bed volume without presence of NaClO while 1.6-times delayed breakthrough of Mn²⁺ was observed in the presence of NaClO. This result also supports that the removal efficiency of the soluble Mn²⁺ could be enhanced by using NaClO.

Key Words : Manganese, Manganese-Coated Sand, Oxidation, Adsorption, Filtration

요약 : 본 연구에서는 세 가지 다른 방법으로 제조된 망간사에 의한 용존 Mn²⁺의 제거특성을 회분식 및 칼럼실험을 통하여 조사하였다. 실험실 규모에서 망간의 주입농도를 달리하여 망간사 제조시, 모래에 코팅된 망간 코팅량은 주입된 망간 농도에 비례하여 나타났다. 망간사에 의한 용존 망간의 제거는 용액의 pH 증가에 따라 증가하는 양이온형 흡착경향을 따랐다. 흡착을 통한 용존 망간의 제거는 망간사 코팅방법 및 코팅량에 거의 영향을 받지 않고 모든 pH 영역에서 유사하게 나타났다. NaClO를 산화제로써 주입하였을 때 망간사에 의한 용존 망간의 제거는 NaClO 농도에 비례하였다. 이러한 결과는 NaClO 주입농도 증가에 따라 용존 망간이 망간산화물로 산화되고 이때 생성되는 산화망간이 망간사 표면으로의 코팅이 증가되어 나타난 현상으로 여겨진다. 칼럼반응기를 이용한 용존 망간 제거 실험에서, NaClO를 주입하지 않은 경우에는 4,100 bed volume 이 후 망간의 파과가 이루어졌지만, NaClO를 주입하였을 경우에는 파과가 1.6배 지연되어 나타나서 산화제를 사용하는 것이 용존 망간의 제거율을 높이는 것임을 또한 확인할 수 있었다.

주제어 : 망간, 망간사, 흡착, 산화, 여과

1. 서 론

망간은 지각의 약 0.1%를 차지하는 천연 구성요소로 대개 불용성을 가지나 지하나 지표에서 여러 화학반응을 통해 수중으로 용해되거나 여러 산업 활동 및 소규모 정수처리장에서 오염이 발생한다. 휴·폐광산에서 광미나 폐석 등을 적절한 처리과정을 거치지 않고 방치함으로 자연에 노출시킴에 따라 이들에 함유된 황화광물의 산화에 의해 강한 산성배수가 발생하며 이로써 높은 농도의 Fe, Mn, Al 그리고 Zn 등의 중금속과 SO₄²⁻ 오염이 보고되고 있다.¹⁾ 망간이온은 생물학적으로 분해가 안되며 생물체에 축적되기 쉬우며, 이로써

망간 중독이 발생하게 되면 건망증과 신경 손상 환각을 일으킬 수 있는 것으로 알려져 있다.^{2,3)}

우리나라 소규모 정수장에서 생산되는 물 중 상당수에서 망간이 검출되고 있으며, 이로 인해 일반가정에서 적수 또는 흑수 등의 민원이 잦은 것이 현실이며, 현재 상수의 망간 농도기준을 0.3 mg/L로 규제하고 있다. 반면 정수 기준을 만족하고 질적으로 안정적인 먹는물 공급을 위하여 유럽 등 선진국에서는 정수의 망간 농도 기준을 0.05 mg/L 이하로 유지하고 있다.⁴⁾ 우리나라의 경우에도 지속적인 수질기준의 강화가 예상되어, 망간을 보다 효과적으로 제거할 수 있는 공정 개발이 요구된다.⁵⁾

원수에서 존재하는 용존성 망간은 일반적인 정수처리공정에서는 거의 제거되지 않으므로, 망간에 의한 장애가 발생할 우려가 있는 경우는 망간제거를 위한 별도의 처리공정이나 추가적인 처리가 필요하다. 용존성 망간의 제거방법으로는 폭

[†] Corresponding author
E-mail: leesm@kd.ac.kr
Tel: 033-649-7535

Fax: 033-642-7635

기, 염소, 이산화염소, 과망간산칼륨, 오존 등의 산화에 의한 방법, 망간사 및 기존여과에 의한 접촉여과법, 나트륨과 수소이온을 사용한 이온교환법 또는 미생물을 이용한 방법 등이 있으며, 이 밖에도 급속붕쇄제처리와 석회연화처리법이 있다.^{6,7)} 일반적으로 원수에 존재하는 망간은 정수처리공정에서 염소에 의한 산화나 여과지를 통해 대부분 제거된다. 이 때 일반 모래여과지는 산화망간의 형태로 존재하는 망간에 의해 망간사화가 진행되며 초기 모래 여과사가 가지는 특성과는 다른 망간사만의 독특한 특성을 가진다.⁸⁾

본 연구에서는 제조방법을 달리하여 제조한 실험실 규모의 망간사와 파일럿 규모로 제조한 망간사 그리고 정수처리장에서 용존망간 처리 후에 발생하는 망간사 등 크게 3가지 다른 종류의 망간사를 여과지에 적용하였을 때의 망간제거 효율을 비교하였고 효율적인 망간제거를 위한 최적처리조건을 도출하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험실 규모의 망간사(L-MCS) 제조

초기 망간 주입농도를 달리하여 코팅량이 다른 여러 망간사를 실험실적으로 제조하였다. 실험에 사용한 모래는 Fig. 1(a)의 주문진 여과사로서 모래입경은 0.8~1.2 mm 크기를 사용하였고, 모래표면의 불순물을 제거하기 위해 0.1 N HCl 용액으로 모래를 세척한 후 건조하여 망간 코팅용 지지체로 사용하였다.

망간사 제조시 망간 용액은 $Mn(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (Duksan Pure Chemical Co.)를 사용하였으며 초순수(Milli-Q water)를 사용하여 제조하였다. pH를 조절하지 않은 0.05~0.2 M의 망간 용액(평균 pH 6)을 각각 제조한 후 주문진사 100 g과 각 망간 용액 50 mL를 내열용기에 나누어 담아 잘 혼합한 후 전기로에서 150°C로 가열하면서 수분이 증발될 때까지 진행하였다. 수분이 증발된 슬러리에 초순수를 사용하여 코팅이 되지 않은 망간을 제거하고 남은 슬러리를 105 ± 5°C oven에서 24시간 건조하여 Fig. 1(b)와 같은 망간사를 제조하였다.

제조한 각 망간사들에 코팅된 망간 함량은 미국 EPA의 분석방법 3050B의 총 토양 중금속 농도 측정을 위한 산 분해 토양중금속 용출법을 사용하여 망간사로부터 망간을 용출하였으며, 모든 실험의 망간분석은 원자흡광광도계(Varian SpectrAA-300)를 이용하여 측정하였다. 제조조건 및 방법을 달리

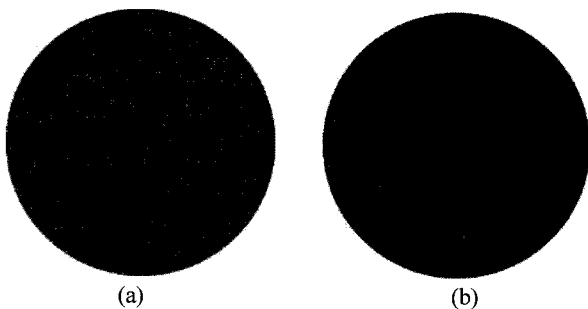


Fig. 1. (a) Raw sand and (b) Manganese coated sand.

하여 제조한 망간사들의 망간코팅함량을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 파일럿 규모의 망간사(P-MCS) 제조

망간사의 대량제조를 위하여 Fig. 2와 같은 파일럿 규모의 반응장치를 제작하였다. 원통형으로 된 반응부의 최대 용량은 1.5 ton이고 LPG 가스를 사용하여 가열하는 방식으로 되어있다. 반응장치는 가열과 함께 시계방향 및 반시계방향으로 회전이 용이하도록 하여 코팅시약과 담체인 모래의 혼합이 균질하게 이루어질 수 있도록 설계되었다. 파일럿 규모로 제조하기위해 원통형의 반응부에 0.6 ton의 모래와 망간농도는 L-MCS 제조 시 가장 낮은 농도와 동일하게 0.05 M 이 되도록 50% 망간용액($Mn(NO_3)_2$, Japan 공업용) 3.65 L를 넣고 LPG 가스를 이용한 가열방식을 통하여 원통형 하부를 가열하면서 모래와 망간염의 혼합이 잘 이루어질 수 있도록 일정 시간간격으로 원통형 반응부를 좌우로 회전시켰다. 1시간 이내에 반응부 내부의 온도를 초기 20°C에서 100°C까지 승온시켰으며, 그 이후 100°C에서 110°C, 즉 수분의 증발이 거의 완전히 이루어지도록 약 4시간 정도 추가가열시킨 후 종료하였다. 반응이 종료된 후 자연냉각에 의해 망간사 시료의 온도가 내려가게 한 후 원통형 반응부에 장치된 도어를 열고 시료를 채취하였다.

2.3. 정수처리장 망간사(N-MCS)

정수처리장 망간사는 국내 G정수장의 급속여과지에서 6개월 이상의 기간 동안 망간이 점차적으로 코팅된 것으로 입경크기는 12/14 mesh이며, 망간코팅량은 10,400 mg/kg으로 나타났다. 정수처리장 망간사는 초순수를 사용하여 수차례 세척 후 105°C에서 24시간 건조 후 실험에 사용하였다.

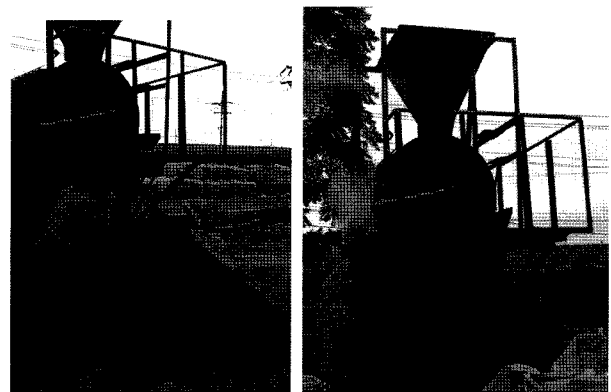


Fig. 2. A reactor system used in the preparation of pilot-scale manganese-coated sand.

Table 1. Contents of Mn on the surface of MCS prepared at different methods

	0.05 M L-MCS	0.1 M L-MCS	0.15 M L-MCS	0.2 M L-MCS	P-MCS	N-MCS
Mn content (mg/kg)	674.7	1,426	2,233	2,475	95	10,400

2.4. 실험방법

회분식 반응장치를 이용한 각 망간사에 의한 용존 망간제거 실험은 다음과 같이 수행하였다. 망간용액의 pH는 1 N NaOH와 1 N HNO₃를 사용하여 각각의 pH로 조절하였으며, pH는 HANNA사의 pH meter(pH213)를 사용하여 측정하였다. 모든 반응시료의 이온세기는 0.01 M NaNO₃로 고정하였고, 망간용액으로는 50% Mn(NO₃)₂를 사용하여 2 ppm으로 제조하였다. 망간사의 주입농도는 5 g/L였으며 망간용액과 각각의 망간사를 반응 용기에 넣은 후 이를 항온진탕기 넣고 25°C에서 24시간 반응시켰다. 반응한 시료를 여과한 후 최종 pH를 측정하고 제거되지 않은 용존 망간농도는 원자흡광광도계(Varian SpectraAA-300)를 이용하여 분석하였다.

산화제를 주입하는 조건에서 망간사의 코팅함량별 연속식 용존 망간 제거실험은 다음과 같이 수행하였다. 망간용액의 농도는 2 ppm, 산화제는 NaClO(Junsei Chemical Co. Ltd)를 사용하여 2 ppm으로 주입하였다. 유속은 1.08 m³/m² · hr, 방향은 상향류로 조정하고 직경 1 cm, 높이 12 cm의 칼럼내에 망간사와 주문진사를 1:3의 비율로 충전하고 망간 제거 실험을 실시하였다. NaClO가 용존망간을 산화시킨 후 생성되는 염소이온은 이온크로마토그래피(Metrohm Modular IC System)를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Mn(II) 화학종 분포 특성

지구화학종 모사프로그램인 MINEQL을 이용하여 Mn(II)이 2 ppm의 농도로 수용액 상에 존재할 경우 pH 변화에 따라 어떠한 화학종의 형태로 존재하는지 시뮬레이션을 실시한 결과 Fig. 3과 같이 나타났다. pH 8.5까지 거의 모든 Mn(II)는 자유 2가 망간이온(Mn²⁺)의 형태로 존재하지만 pH 11에서는 약 99% 이상이 Pyrocroit의 형태의 침전물로서 존재하는 것으로 나타났다. pH 8.5와 pH 11사이에는 가용성의 MnOH⁺ 형태가 일부 존재하는 것으로 나타났는데 pH 9.8에서는 13.7%로서 최대분율을 보였다. 이러한 실험결과를 토대로 용존망간 제거실험은 pH 6에서 pH 10.8 사이에서 수행하였다.

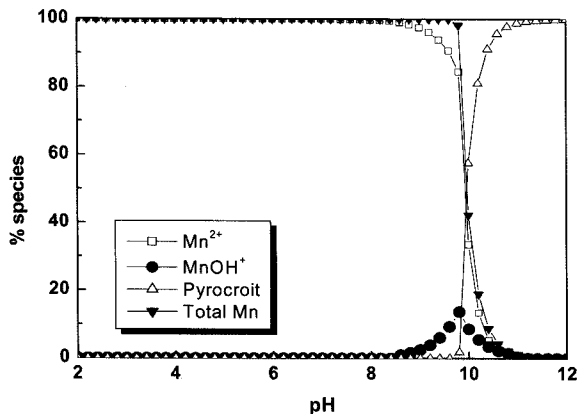


Fig. 3. Speciation of Mn(II) in aqueous medium as a function of solution pH[Mn(II) conc.: 2 mg/L].

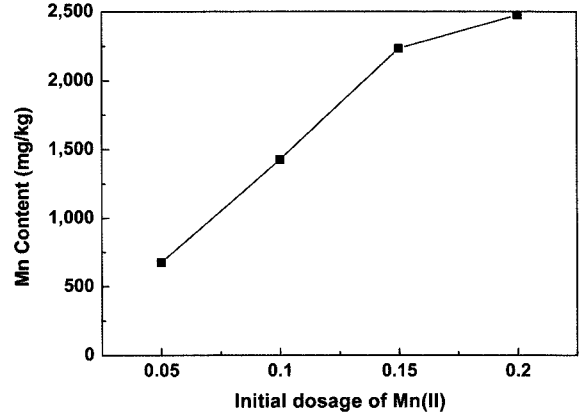


Fig. 4. Amount of Mn coated on the surface of sand for various dosages of Mn(II).

3.2. 망간사의 망간코팅함량

초기 망간주입량을 달리하여 제조한 각 망간사의 코팅된 망간함량을 미국 EPA의 분석방법 3050B방법을 사용하여 용출한 후 분석하여 계산하였다. 각 망간사의 망간 코팅량은 Table 1 및 Fig. 4와 같이 나타났다. 제조한 망간의 초기농도를 0.05~0.2 M까지 변화를 준 결과 망간염 초기 주입농도가 높을수록 많은 양의 망간이 코팅되는 것을 확인할 수 있었다. 0.05 M MCS(L-MCS)의 망간코팅함량은 674.7 mg/kg, 0.1 M MCS는 1,426 mg/kg, 0.15 M MCS는 2,233 mg/kg 그리고 0.2 M MCS의 경우는 2,475 mg/kg으로 가장 많은 양의 망간이 코팅되었다. 본 연구에서 얻어진 망간 코팅량의 초기 망간 주입농도 의존성은 정 등⁹⁾이 보고한 것과 유사한 경향을 나타내었다.

3.3. pH의 영향

Fig. 5는 망간농도 주입량을 달리하여 제조한 각 망간사들을 이용하여 pH 변화에 따른 용존망간의 제거경향을 나타낸 것이다. pH 6에서 7.5 사이에서 나타난 망간제거율은 코팅된 망간량과 의미 있는 관계성이 나타나지 않았으며, 0.05 M의 낮은 코팅 농도에서도 효과적인 제거능을 보였다. 이러한 실험결과를 낮은 농도의 망간을 사용하여 제조한 망간사에 의해서도 용존망간을 효과적으로 제거할 수 있는 것을 나타내는 것으로서 적은 비용으로 만족할 만한 처리효율을 달성할 수 있는 것을 제시한다. 용존 망간의 제거는 pH 6에서도 약 40% 정도가 되었지만 용액의 pH가 6에서 7.5로 증가함에 따라 망간사 표면에 의한 망간의 제거는 급격히 증가하였다. 즉 pH 변화에 따른 망간사에 대한 용존망간의 제거는 전형적인 양이온형 형태의 흡착경향을 따랐다. 이러한 흡착 경향은 pH 6에서 7.5사이에서 망간은 대부분 Mn²⁺이온의 형태로 존재하고 Koulouris 등¹⁰⁾이 보고한 산화망간의 pHzpc가 5.5인 것과 관계가 있는 것으로 판단된다. 즉 pH 6에서 7.5 사이에서 망간사 표면의 산화망간은 음하전을 띄게 되고 이로서 양이온 금속의 제거를 촉진하는 것으로 사료된다.

모든 망간사들은 중성에 가까운 pH에서 80%에 가까운 용존망간 제거율을 보였다. 이러한 제거효율에서 용존 망간의

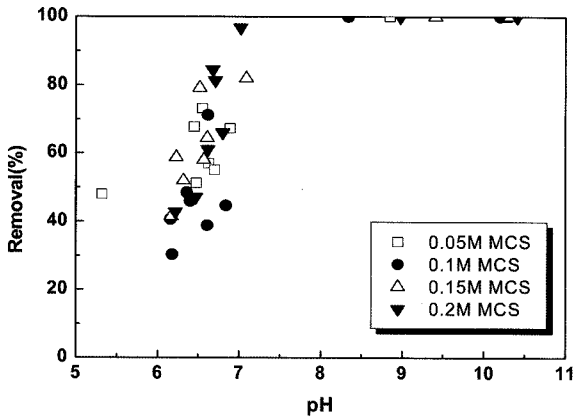


Fig. 5. Removal behaviour of Mn²⁺ on MCS samples as a function of pH [Initial conc. of Mn(II) : 2 mg/L; MCS dose : 5 g/L].

농도는 음용수 망간 허용농도(0.3 ppm) 보다 조금 상회하는 값에 해당하다. 하지만 pH가 증가하여 8.3 이상에서는 용존 망간이 망간사 표면과의 흡착반응과 함께 침전이 동시에 일어날 수 있기 때문에 거의 완전한 제거율을 나타내었다.

3.4. 인공 제조 및 정수처리장에서 확보한 망간사에 의한 망간 제거능 비교

제조규모를 달리하여 제조한 망간사 2종과 실제정수처리장에서 운영된 후 생성된 망간여과사 등 총 3종류의 망간사를 사용하여 용존망간 제거능을 비교하였다. 이때 사용된 망간사들은 파일렛 규모(0.05 M)로 만든 망간사(P-MCS), 실험실규모(0.05 M)로 제조된 망간사(L-MCS)와 실제 정수처리장에서 확보한 망간사(N-MCS)들이다. 이들 3종의 망간사에 함유된 망간함량 분석 결과는 Table 1에서와 같이 P-MCS는 95 mg/kg, L-MCS는 675 mg/kg, N-MCS는 10,400 mg/kg 이었다. 이들 3종류의 망간사를 이용하여 수용액상 망간 제거를 pH변화에 따라 실시한 결과 Fig. 6과 같이 나타났다. L-MCS의 망간제거효율은 N-MCS, P-MCS와 매우 대등하게 나타났다. 이 결과 코팅량이 100배 이상 증가함에도 망간

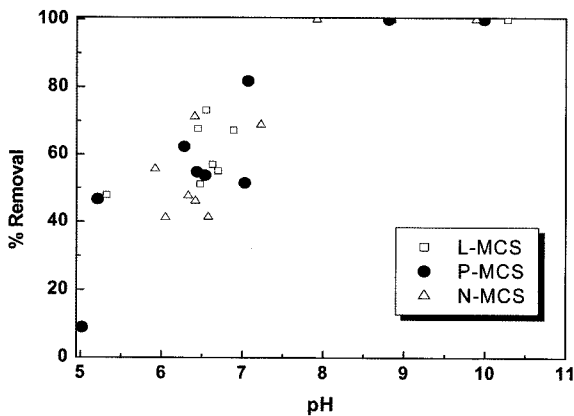


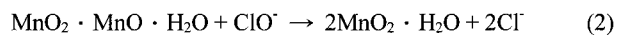
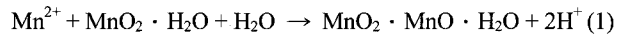
Fig. 6. Comparison of various MCS samples for the removal of Mn(II) from aqueous solutions [Initial conc. of Mn(II) : 2 mg/L; MCS dose : 5 g/L].

제거량의 변화가 나타나지 않아 여과재질 제조시 많은 양의 망간을 투입하지 않아도 효과적으로 용존 망간을 제거할 수 있을 것으로 여겨진다.

3.5. NaClO 주입량에 따른 망간 제거경향

산화제의 존재에 따른 망간제거경향을 알아보기 위해 L-MCS를 가지고 실험을 수행하였다. NaClO의 농도를 0~6 ppm으로 변화를 주어 주입하였고, pH 변화에 따른 제거경향을 Fig. 7에 나타내었다. pH 7 이하에서 NaClO의 양이 증가할수록 망간의 제거효율이 증가하였다. pH 6.5일 때 6 ppm을 주입하였을 경우 약 80%의 제거율을 나타낸 반면, 3 ppm과 0 ppm을 주입하였을 경우 각각 약 60%와 약 35%의 낮은 제거율을 보였다.

NaClO가 존재하는 경우 MCS 표면에 대한 용존망간의 제거기작은 아래 반응식과 같이 알려져 있다.¹¹⁾ 용존망간을 함유한 물에 염소를 필요한 만큼 가하고 수산화산화망간을 피복시킨 망간모래층에 원수를 통수하면 Mn²⁺는 MnO₂ · H₂O의 축매작용에 의해 염소와 반응하여 빠르게 산화되어 MnO₂ · H₂O가 되고, 기존 MnO₂ · H₂O 표면에 결합한다. 여기서 새롭게 생성된 MnO₂ · H₂O는 같은 형태의 축매작용을 갖고 다음의 Mn²⁺ 이온산화의 축매로서 작용한다.¹²⁾ 망간사의 표면에 망간이온이 닿으면 접촉산화작용에 의하여 망간이온은 망간사의 표면에 산화물이 되어 고정됨으로써 수중에서 제거되고, 망간사는 접촉산화력을 상실하게 된다. 접촉산화력을 상실한 망간사는 염소 등의 산화제를 이용하여 재생이 가능하며, 요구되는 염소농도는 원수의 pH, 수온 및 접촉시간 등에 따라 달라진다.⁷⁾



3.6. 망간제거 시 염소농도 변화

식 (2)에 표현된 산화환원반응에 의하면 ClO⁻의 환원에 의

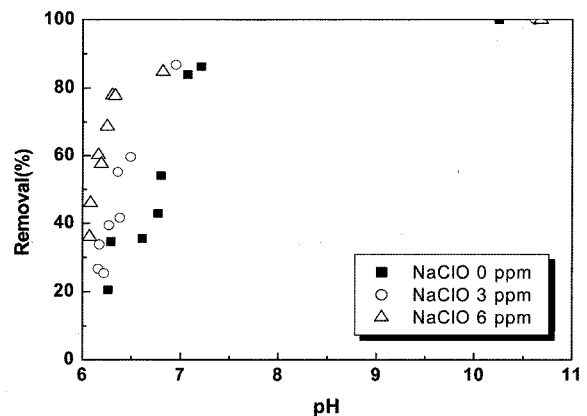


Fig. 7. Effect of NaClO dose in the removal of Mn(II) from aqueous solutions [Initial conc. of Mn(II) : 2 mg/L; MCS dose : 5 g/L].

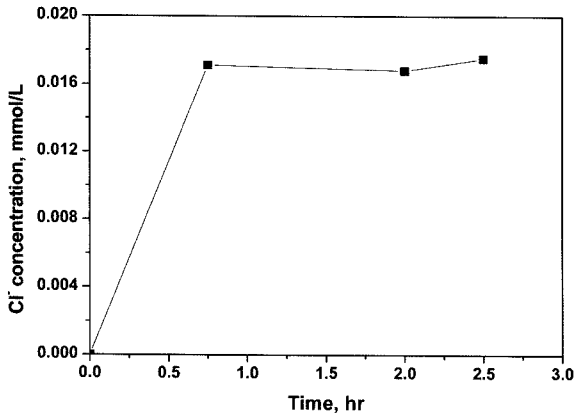


Fig. 8. Variation of Cl⁻ concentration as a function of time [Initial conc. of Mn(II) : 2 mg/L; NaClO dose : 4 mg/L; MCS dose 5 g/L].

해 유리 Cl⁻가 생성된다. 이것을 확인하기 위하여 이온크로마토그래피를 사용하여 측정된 결과 Fig. 8에서와 같이 초기반응 시간대에서 Cl⁻의 농도가 급격히 증가되어 나타났으며 가장 많이 증가하였을 때 0.017 mmol/L이었다. 산화제가 증가하면 일부망간은 Mn(II)에서 Mn(IV)로 산화가 되며 이때 MnO₂의 형태로서 망간사 표면에 부가적인 코팅이 이루어지는 것으로 여겨진다.

3.7. 칼럼제거 실험

연속 상태에서의 망간제거율을 평가하기위해 칼럼반응기를 이용하였다. 칼럼 내에 망간사와 주문진사를 1:3의 비율로 채운 후 유입수는 Mn(II) 2 ppm, pH는 7.5로 조절하고, 망간 함유 용액의 유입속도는 1.08 m³/m² · hr로 고정하였다. NaClO를 2 ppm으로 주입하였을 경우와 주입하는 않은 두 가지 경우의 결과를 Fig. 9와 같이 얻을 수 있었다. 두 가지 경우 모두에서 Mn(II) 파과를 뚜렷하게 확인할 수 있었으며 NaClO를 주입하지 않은 경우 4,100 bed volume 이 후 파과가 이루어 졌지만, NaClO를 주입하였을 경우에는 6,500 bed volume 이 후 파과가 이루어 졌다. 이 결과로 NaClO가 존재함으로써 MCS에 의한 Mn(II)의 제거율이 증가하며 보다 효과적인

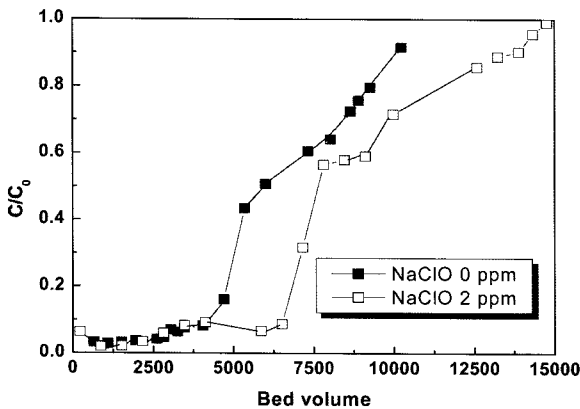


Fig. 9. Breakthrough curves of Mn(II) [Initial conc. of Mn(II) : 2 mg/L; MCS dose : 0.5 g flow rate : 1.08 m³/m² hr].

제거 방법임을 알 수 있었다. 과과곡선으로 NaClO의 주입 유무에 따른 용존망간의 제거율을 계산한 결과 각각 13.3 mg/g 및 16.7 mg/g이 되었다.

4. 결론

MCS를 이용한 망간제거특성에 관한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 실험실 규모에서 망간주입량을 달리하여 망간사를 제초하였을 때 코팅되는 망간량은 초기 망간주입 농도에 비해 하는 경향을 보였다.
- 2) 산화제가 없는 경우, 망간사에 의한 용존 망간(Mn²⁺) 제거는 pH가 주요변수로서 용액의 pH 증가에 따라 흡착 및 침전반응을 통해 이루어지는 것으로 여겨진다.
- 3) 흡착기작을 통한 용존 망간의 제거는 망간사의 종류 및 코팅된 산화망간의 함량에는 영향을 받지 않고 모든 pH 영역에서 유사하게 나타났다.
- 4) 회분식 및 칼럼반응기를 이용한 용존 망간 제거결과, 산화제인 NaClO를 주입하지 않았을 때 보다 NaClO를 주입하고 또한 주입농도를 증가시켰을 때 용존 망간의 제거율이 점차 증가하였다.
- 5) 망간사에 의한 용존 망간(Mn²⁺) 제거는 단순 흡착방법 보다는 산화제를 주입함으로써 보다 향상시킬 수 있는 것으로 여겨진다.

사 사

본 연구는 산업자원부 지역혁신 인력양성사업(과제번호: TG-05-03) 지원의 일부로 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Younger, P. L., Banwart, S. A., and Hedin, R. S., Mine water: Hydrology, Pollution, Remediation. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht(2002).
2. Martin, R. B., Metal Ions in Biological Systems. In: H. Sigel(ed.), Marcel Dekkar, New York(1985).
3. Williams, R. B., Culp, G. L., Handbook of Public Water Systems, Clup/Wesner, pp. 633 ~ 644(1986).
4. 환경부, 세계보건기구 먹는물 수질관리 지침, pp. 216 ~ 220(1998)
5. 정성욱, 이진필, 김학성, “정수공정에서 산화 및 여과에 의한 망간 제거,” 대한환경공학회지, 23(4), 661~669(2001).
6. 김진근, 정상기, 김종숙, 박세진, “상수처리에서 망간 제거,” 상하수도학회지, 19(5), 595~604(2005).
7. 한국수자원공사, 철·망간 제어 매뉴얼(2005).
8. Elmer O. Sommerfeld, Iron and Manganese Removal Handbook, AWWA, pp. 74~80(1999).

9. 정재현, 양재규, 송기훈, 장윤영, “MnO₂-코팅 모래흡착제 제조 및 As(III) 산화처리 적용,” 대한환경공학회지, **28**(1), 54~60(2006).
10. Koulouris, G., “Dynamic studies on sorption characteristics of ²²⁶Ra on manganese dioxide,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **193**(2), 269~279(1995).
11. 정세채, 고수현, 김진근, 유정희, “망간사화된 모래여과지 운영에 관한 연구,” 대한환경공학회지, **28**(5), 558~562(2006).
12. 김범수, 윤재경, 안효원, 김충환, “망간모래여과공정에서 망간제거에 미치는 영향인자,” 상하수도학회지, **20**(1), 86~93(2006).