



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0105310
(43) 공개일자 2012년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C02F 3/10 (2006.01) *B01J 20/02* (2006.01)

C02F 1/64 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0023048

(22) 출원일자 2011년03월15일

심사청구일자 2011년03월15일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

김지형

경기도 남양주시 와부읍 덕소로 180, 두산위브아파트 117동 1901호

최명찬

경기도 수원시 영통구 영통로290번길 25, 신나무실아파트 주공 5단지 510동 1201호 (영통동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한양특허법인

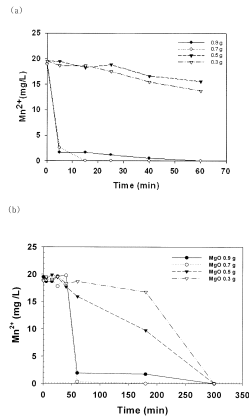
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 폐굴껍질을 담지한 담체를 이용하는 망간을 함유한 폐수의 수 처리 방법

(57) 요약

본 발명은 폐수 중 망간 제거를 위한 수 처리 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 소성한 폐굴껍질을 담지한 담체를 이용하는 망간을 함유한 수 처리 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

이세반

서울특별시 마포구 월드컵로8길 17-6 (서교동)

나승민

서울특별시 도봉구 도봉2동 극동아파트 102-506

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100600135-00

부처명 지식경제부

연구사업명 광해방지기술개발사업

연구과제명 망간오염수 Passive 처리기술 개발(용역명:망간오염수 처리를 위한 담체개발용역)

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2010.05.01 ~ 2010.12.30

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 폐굴껍질을 소성 및 분쇄하는 폐굴껍질 가공 단계;
- b) 상기 가공한 폐굴껍질을 담체 베이스에 담지하여 망간 처리용 담체를 제조하는 단계; 및
- c) 상기 망간 처리용 담체를 망간을 함유하고 있는 폐수에 투입하여 수 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 폐굴껍질을 담지한 담체를 이용하는 망간을 함유한 폐수의 수 처리 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 가공한 폐굴껍질은 폐굴껍질을 850℃ 내지 950℃에서 30 내지 60분 동안 가열하여 소성한 것을 특징으로 하는 폐굴껍질을 담지한 담체를 이용하는 망간을 함유한 폐수의 수 처리 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 가공한 폐굴껍질의 입자크기는 0.01 mm 내지 0.3 mm인 것을 특징으로 하는 폐굴껍질을 담지한 담체를 이용하는 망간을 함유한 폐수의 수 처리 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 망간 처리용 담체의 공극 크기는 0.3 μm 내지 0.5 μm 인 것을 특징으로 하는 폐굴껍질을 담지한 담체를 이용하는 망간을 함유한 폐수의 수 처리 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 망간 처리용 담체는 담체 총중량에 대하여 가공한 폐굴껍질 1 내지 10 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐굴껍질을 담지한 담체를 이용하는 망간을 함유한 폐수의 수 처리 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 망간을 함유하고 있는 폐수 1L 당 가공한 폐굴껍질 0.3g 내지 1g을 담지한 담체를 이용하여 수 처리하는 것을 특징으로 하는 폐굴껍질을 담지한 담체를 이용하는 망간을 함유한 폐수의 수 처리 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 가공한 폐굴껍질을 포함한 담체에 의하여 폐수의 pH는 6 내지 12인 것을 특징으로 하는 폐굴껍질을 담지한 담체를 이용하는 망간을 함유한 폐수의 수 처리 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폐수 중의 망간을 제거할 수 있는 수 처리 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 소성한 폐굴껍질을 담지한 담체를 이용하는 망간을 함유한 폐수의 수 처리 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로, 강이나 호수 그리고 바다에 각종 생활하수나 공장폐수가 유입되면서 심각한 수질 오염을 일으키기 때문에 자연 정화능력을 유지시키기 위해서는 방류하기 전에 어느 정도까지는 오염물질을 제거한 후 방류하거나, 이미 방류된 경우에도 오염물질을 적절히 제거함으로써 자연 생태환경을 유지할 수 있다.

[0003] 현재 오염물질을 제거하기 위한 수 처리 방법에는 다양한 종류가 개발되어 있으며, 경제적인 측면과 효율적 측면에 흡착제를 이용한 개발이 활발히 이루어지고 있다. 이러한 흡착제는 일반적으로 분말상으로 이용함으로써 물의 표면에서만 수 처리 작용을 수행하게 되고, 수중 일정 깊이에 존재하는 오염물질은 제거할 수 없게 된다. 따라서 근원적으로 물의 표면뿐만 아니라 수중에 존재하는 오염물질을 제대로 처리할 수 없다는 문제점

이 있다. 또한, 흡착제로서 굴껍질은 비표면적과 공극이 커서 흡착력이 우수한 장점을 가지므로, 종래에도 사용되었으나, 종래에는 굴껍질을 분말 형태 그 자체를 사용하였고, 이는 미분이 날리는 등 관리가 용이하지 못하며, 공정 중 분말의 손실량이 크며, 특정 형태 없이 바닥에 침전된 형태로 사용되어 하천과 같이 넓은 공간에 사용하기에 효율적이지 못한 문제가 있었다.

[0004] 중금속을 처리하는 방법에서 각 금속은 서로 다른 최적의 조건 하에서 용해도의 차이가 있기 때문에 폐수 중 각 금속을 간단히 처리하기에는 조건이 다르기 때문에 어려움이 있었다. 폐굴껍질을 이용하여 중금속을 제거하는 기존의 방법들은 흡착을 통하여 중금속(납, 아연, 카드뮴, 니켈 등)을 안정화하는데 그쳤고, 망간에 대한 안정화 효율은 낮았다.

[0005] 또한, 기존 처리시설의 망간(Mn^{2+}) 처리 효율은 계절별 pH 변화와 Mn 부하량 변화에 따라 지속적으로 나타내지 못하였다. 또한, 망간은 넓은 pH 범위에서 높은 가용성 때문에 제거에 어려움이 있었다.

[0006] 망간은 건전지 안료, 금속 코팅 및 플라스틱 제조 및 광산 배수와 같은 많은 무역 활동에서 유출된다. 이 금속의 독성은 신장, 폐 및 장에 손상으로 주고, 화합물은 발암물질로 알려져 있다(Gasselin et al., 1984; USEPA, 2004).

[0007] 현재 pilot 규모로 망간제거를 위하여 대부분 NaOH를 이용하여 pH를 높여 $Mn(OH)_2$ 형태로 침전처리 또는 산화제를 사용하여 $[(MnCa)Mn_4O_9 \cdot 20H_2O]$ 혹은 $(CaMn)Mn_4O_9 \cdot 2H_2O$ 형태로 산화처리 하는 방법을 사용하나 처리효율이 낮거나, 경제적이지 못하였다(Morgan, 2005). 비 생물학적 방법으로는 망간산화물로 코팅된 모래 또는 석회석, 마그네슘산화물을 이용하여 망간을 침전하는 방법을 사용하였으나, 이는 마그네슘산화물을 우드칩에 물리적으로 고정된 방식으로, 처리과정에서 마그네슘산화물이 탈착되어 망간제거효율이 떨어지는 문제점이 남아있다(Tobis et al., 2008).

[0008] 당 기술 분야에서는 망간을 효율적이고 경제적인 방법으로 처리할 수 있는 기술의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 폐굴껍질을 소성하여 생석회(CaO) 성분의 함량을 높인 가공한 폐굴껍질을 담지하는 담체를 이용하여 폐수 중의 망간을 보다 효율적으로 제거하기 위한 수 처리 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 망간을 함유한 폐수의 수 처리 방법으로서,

[0011] a) 폐굴껍질을 소성 및 분쇄하는 폐굴껍질 가공 단계;

[0012] b) 상기 가공한 폐굴껍질을 담체 베이스에 담지하여 망간 처리용 담체를 제조하는 단계; 및

[0013] c) 상기 망간 처리용 담체를 망간을 함유하고 있는 폐수에 투입하여 수 처리하는 단계를 포함하는 폐굴껍질을 포함한 담체를 이용한 망간을 함유한 수 처리 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 폐굴껍질을 포함한 담체를 이용하는 망간을 함유한 폐수의 수 처리 방법은 폐기물인 폐굴껍질을 재활용하여 사용함으로써, 폐기물 처리 비용 및 수 처리를 위한 원료 비용을 줄일 수 있으며, 친환경적이고, 제조 공정도 비교적 간단하며, 폐수에 존재하는 망간의 제거에 뛰어난 처리 효율을 가지는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일실시예로서, (a)담체 베이스(에어스톤)를 나타내며, (b)는 소성한 폐굴껍질을 포함한 담체(에어스톤)의 사진이다.

도 2는 본 발명의 폐굴껍질의 소성 전(NOS), 후(COS)에 대한 XRD로 분석한 성분분석 결과이다.

도 3의 (a)는 본 발명의 일실시예에 따른 소성한 폐굴껍질의 함량에 따른 망간 제거 효과에 대한 결과이며,

(b)는 비교예로서, 산화마그네슘의 함량에 따른 망간 제거 효과에 대한 결과이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 소성한 폐굴껍질을 0.7g 함유한 망간 제거용 담체 및 산화마그네슘 0.7g 함유한 담체의 망간 제거 효과 및 pH 변화에 대한 결과를 나타낸 것이다.

도 5의 (a)는 실시 제조예 1 내지 4의 소성한 폐굴껍질(WOS)의 주입량에 대한 시간에 따른 pH 변화의 결과를 나타낸 것이며, (b)는 비교 제조예 1 내지 4의 산화마그네슘(MgO)의 주입량에 대한 시간에 따른 pH 변화의 결과를 나타낸 것이다.

도 6는 본 발명의 일실시예에 따른 망간 제거용 담체의 처리 후, 침전물의 XRD 분석 결과이다.

도 7는 본 발명의 일실시예에 따른 망간 제거용 담체의 처리 후, 침전된 슬러지의 SEM 및 EDS 분석 결과이다.

도 8는 본 발명의 일실시예에 따른 망간 제거용 담체의 처리 후, 담체에 부착된 슬러지의 SEM / EDS 분석 결과이다.

도 9은 본 발명의 일실시예에 따른 망간 제거용 담체를 이용한 수 처리 공정의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0017] 본 발명은 가공한 폐굴껍질을 담지한 담체를 이용하는 망간을 함유한 폐수의 수 처리 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 망간을 함유한 폐수의 수 처리 방법으로서,

[0018] a) 폐굴껍질을 소성 및 분쇄하는 폐굴껍질 가공 단계;

[0019] b) 상기 가공한 폐굴껍질을 담체 베이스에 담지하여 망간 처리용 담체를 제조하는 단계; 및

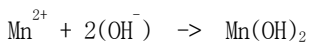
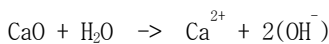
[0020] c) 상기 망간 처리용 담체를 망간을 함유하고 있는 폐수에 투입하여 수 처리하는 단계를 포함하는 폐굴껍질을 포함한 담체를 이용하는 망간을 함유한 폐수의 수 처리 방법에 관한 것이다.

[0021] 상기 a) 단계 이전에 폐굴껍질을 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0022] 이때, 상기 b) 단계는 가공한 폐굴껍질을 담체 베이스에 담지한 후, 주입구를 마개로 밀봉하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0023] 또한, 상기 a) 단계에서 소성 공정은 폐굴껍질을 700℃ 내지 1100℃, 바람직하게는 850℃ 내지 950℃에서, 10 내지 120 분 바람직하게는 30 내지 60 분 동안 가열하는 것이 바람직하다. 소성온도가 높을수록 소성시간이 경과할수록 칼슘함량이 증가하는데, 상기 조건 범위는 공정 효율면에서 최적이다.

[0024] 폐굴껍질의 주성분은 약 95% 탄산칼슘(CaCO_3)으로 이루어져 있으며, 기타 미량이 MgO , SiO_2 , Al_2O_3 등으로 이루어져 있다. 폐굴껍질은 소성 공정에 의해 이산화탄소가 증발하면서 주성분은 생석회(CaO)로 92%이상 함유되어 있다. 폐굴껍질은 상기 공정에 의해 보다 다공성으로 개질되어지며, 비표면적이 상당히 크고, 알칼리성을 나타내며, 또한 많은 수의 전하가 분포하게 된다.



[0027] 상기 가공한 폐굴껍질의 입자크기는 0.001mm 내지 0.5mm이며, 바람직하게는 0.01mm 내지 0.3 mm이며, 보다 바람직하게는 0.105mm이다.

[0028] 폐굴껍질의 입자 크기는 상기 범위에서 Ca^{2+} 의 용출 농도가 우수하였으며, 상기 범위 이하에서는 담체 베이스의 공극이 폐색될 수 있다. 또한, 용출시험결과 폐굴껍질의 입자크기가 0.105mm 일 때, Ca^{2+} 용출농도가 가장 높았고, pH 상승이 빨랐다.

[0029] 상기 담체 베이스는 통상적으로 당 업계에서 사용되는 것이면 어느 것이나 사용가능하나, 보다 바람직하게는 상기 망간 처리용 담체의 공극 크기는 0.1 μm 내지 0.8 μm 이며, 보다 바람직하게는 0.3 μm 내지 0.5 μm 인 것

을 이용 가능하다.

- [0030] 여기서, 상기 망간 처리용 담체의 담체 베이스는 이산화규소(SiO_2)로 이루어진 다공성 물질, 에어스톤 또는 우드칩을 이용하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 에어스톤을 이용할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니며, 상업용을 판매되는 제품을 이용하거나 제조하여 이용할 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 망간 처리용 담체의 모양은 구형, 원기둥, 다면체 중 어느 하나의 것일 수 있으나, 이에 한정하지 않으며 원하는 모양으로 성형 가능하다.
- [0032] 상기 망간 처리용 담체는 담체 총중량에 대하여 가공한 폐굴껍질 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 7 내지 9 중량%를 포함하는 폐굴껍질을 담지한 담체를 이용한 망간을 함유한 수 처리 방법이다. 본 발명의 수 처리 방법에서, 상기 망간 처리용 담체는 하나 또는 다수 개를 처리조에 투입하여 사용 할 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명은 상기 망간을 함유하고 있는 폐수 1L 당 가공한 폐굴껍질 0.3g 내지 1g, 바람직하게는 0.6 내지 0.9g, 가장 바람직하게는 0.6 내지 0.7g을 포함한 담체를 이용하는 수 처리하는 방법에 관한 것이다.
- [0034] 본 발명의 망간 제거용 담체를 이용하는 망간을 함유한 수 처리 공정의 모식도를 도 9에 나타내었다.
- [0035] 상기 망간 처리용 담체의 크기는 지름이 20 mm 내지 40 mm 인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 지름이 25 mm이나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 담체의 크기는 패시브 시스템(passive system)을 위해 설치하기에 용이하고, 수리학적 특성상 투수계수를 높이기 위해 바람직하다.
- [0036] 또한, 상기 가공한 폐굴껍질을 포함한 담체에 의해 폐수의 pH는 6 내지 12인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 pH 6.1 내지 11.5, 가장 바람직하게는 6.2 내지 11이다. 상기 범위에서 망간 제거 효율이 우수하다.
- [0037] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0038] 실시 제조예 1 내지 4: 폐굴껍질을 포함하는 담체 제조

[0039] 폐굴껍질을 가공하기 위하여, 폐굴껍질은 세척한 후, 900℃에서 1시간 동안 소성하여 처리하였다. 소성 전, 후의 폐굴껍질의 성분분석 결과를 도 2에 나타내었다. 그리고 폐굴껍질을 분쇄(에이펙셀, 나노3D밀, KOREA)후, 표준체 (140번 체, Endecotts 모델, 영국)로 걸러 0.105mm의 입자크기를 갖는 가공한 폐굴껍(WOS, Waste Oyster Shells)을 담체 베이스(에어스톤(airstone);콩돌(크기 2.5 cm), 아마존사, 중국)에 각각 0.3g, 0.5g, 0.7g, 0.9g을 담지 후, 고무마개로 밀봉하여 실시 제조예 1 내지 4의 망간 제거용 담체를 제조하였다.

표 1

[0040] (단위: g)

	실시 제조예 1	실시 제조예 2	실시 제조예 3	실시 제조예 4
가공한 폐굴껍질 함유량(g)	0.3	0.5	0.7	0.9

[0041] 비교 제조예 1 내지 4 : 산화마그네슘을 포함하는 담체 제조

[0042] 산화마그네슘(Sigma Aldrich사, 미국)을 담체 베이스(에어스톤(airstone);콩돌(크기 2.5 cm), 아마존사, 중국)에 각각 0.3g, 0.5g, 0.7g, 0.9g을 담지 후, 고무마개로 밀봉하여 비교 제조예 1 내지 4의 담체를 제조하였다.

표 2

[0043] (단위: g)

	비교 제조예 1	비교 제조예 2	비교 제조예 3	비교 제조예 4
산화마그네슘(MgO) 함유량(g)	0.3	0.5	0.7	0.9

[0044] 실시예 1 : 가공된 폐굴껍질의 함량에 따른 망간 제거 효과

[0045] 2L의 반응조에 20mg/L 망간을 포함한 용액 1L를 준비한 후, 반응조에 실시 제조예 1 내지 4 및 비교 제조예 1 내지 4의 담체를 각각 투입하여 25℃, pH 6.5에서 24시간 동안 반응하여 수용액 상의 망간 제거 효과를 측정하였다.

[0046] 반응 후, 5분, 10분, 25분, 40분, 60분, 3시간, 10시간, 24시간 및 48시간에 샘플링을 시행하였으며, 0.45 μm 막 필터(MCE, membrane filter, Advantec MFS Inc.)를 사용하여 즉시 여과시켰다. 이때, 망간 분석은 ICP-OES (Perkin Elmer Optima 200 DV, USA)를 사용하여 분석하였다. 표 3 및 도 3은 실시 제조예 1 내지 4 및 비교 제조예 1 내지 4의 반응 시간에 따른 폐수 내의 망간 농도의 변화를 나타낸 것이다.

[0047] 그 결과, 도 3 및 표 3에 나타난 것과 같이 망간 제거용 담체를 투입 후, 반응시간 15분 만에 망간의 초기 농도 20 mg/L에서 실시 제조예 3(가공한 폐굴껍질(WOS)의 주입량 0.7g) 및 실시 제조예 4(가공한 폐굴껍질의 주입량 0.9g)의 경우, 망간의 농도는 각각 0 mg/L 과 1.69 mg/L로 감소하였으며, 실시 제조예 1(가공한 폐굴껍질의 주입량 0.3g) 및 실시 제조예 2(가공한 폐굴껍질의 주입량 0.5g)의 경우는 각각 18.31 mg/L 및 18.64 mg/L로 감소하였다. 반응시간 60분에서 실시 제조예 4는 0 mg/L로 감소하였고, 실시 제조예 1 및 실시 제조예 2는 각각 0.7 mg/L 및 15.6 mg/L 이었으나, 비교 제조예 3 및 4의 망간 농도는 0.32mg/L 및 1.92mg/L이었고, 비교예 1 및 2의 망간 농도는 18.6 mg/L 및 15.9 mg/L로 나타났다. 비교 제조예 1 내지 4의 경우, 반응 시간이 300분 지난 후에 망간이 모두 제거되었다.

[0048] 따라서, 산화마그네슘을 포함하는 담체인 비교 제조예에 비하여 폐굴껍질을 포함한 담체인 실시 제조예가 망간의 제거 효율이 보다 우수한 것으로 나타났다. 또한, 망간을 제거하기 위한 폐굴껍질의 최적 주입량은 0.7g 가공한 폐굴껍질/10 g 담체 베이스인 것으로 나타났다. 초기 Mn^{2+} 농도가 20 mg/L 일 때, 망간의 제거 부하량은 28.6 mg Mn^{2+} /g WOS 이었다.

표 3

[0049] (단위: mg/L)

반응시간(분)	0 분	15 분	60 분
실시 제조예 1 (WOS :0.3g)	20	18.31	0.7
실시 제조예 2 (WOS :0.5g)		18.64	15.6
실시 제조예 3 (WOS :0.7g)		0	0
실시 제조예 4 (WOS :0.9g)		1.69	0
비교 제조예 1 (MgO :0.3g)	20	19.09	18.67
비교 제조예 2 (MgO :0.5g)		19.87	15.91
비교 제조예 3 (MgO :0.7g)		18.96	0.32
비교 제조예 4 (MgO :0.9g)		18.68	1.92

[0050] 실시예 2 : 망간 제거 효과 및 pH의 변화

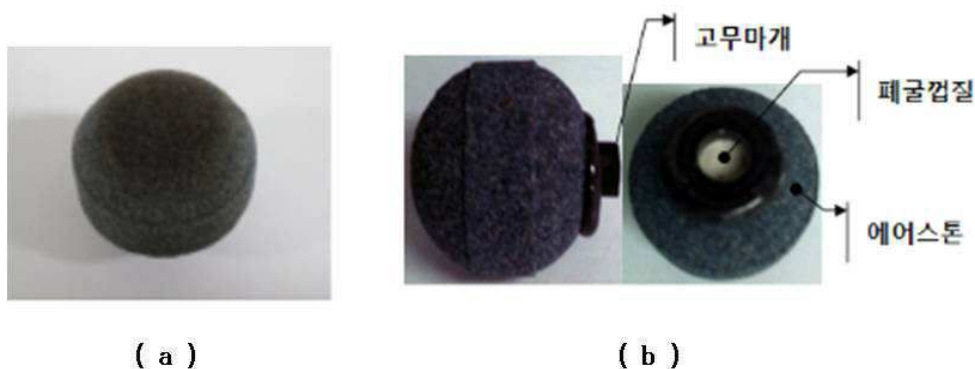
[0051] 가장 우수한 효과를 나타낸 실시 제조예 3 및 비교 제조 3에 따른 망간 제거 효율 및 폐수의 pH변화를 비교 연구한 결과를 도 4에 나타내었다. 그 결과, 실시 제조예 3은 반응시간 15분 후에 가공한 폐굴껍질(WOS)의 pH는 6.29 에서 11.2로 증가하였으며, 망간의 농도는 20 mg/L에서 0 mg/L로 감소하는 효과가 나타났으며, 비교 제조예 3은 반응시간 15분 후에 pH는 6.29에서 6.38로 올랐으며, 망간의 농도는 20mg/L에서 18.9mg/L로 소폭 감소한 것으로 나타났다. 도 4에서 나타난 것과 같이 가공한 폐굴껍질 및 산화마그네슘을 동량 주입하였을 때, 망간을 100% 제거하기 위한 반응 시간을 살펴본 결과를 살펴보면, 가공한 폐굴껍질을 포함한 실시 제조예 3의 최적 반응 시간은 15분이고, 산화마그네슘을 포함한 비교 제조예 3의 최적 반응 시간은 60분으로, 본 발

명의 폐굴껍질을 포함하는 담체의 경우 4배 이상의 빠른 망간 처리효율을 나타냈다.

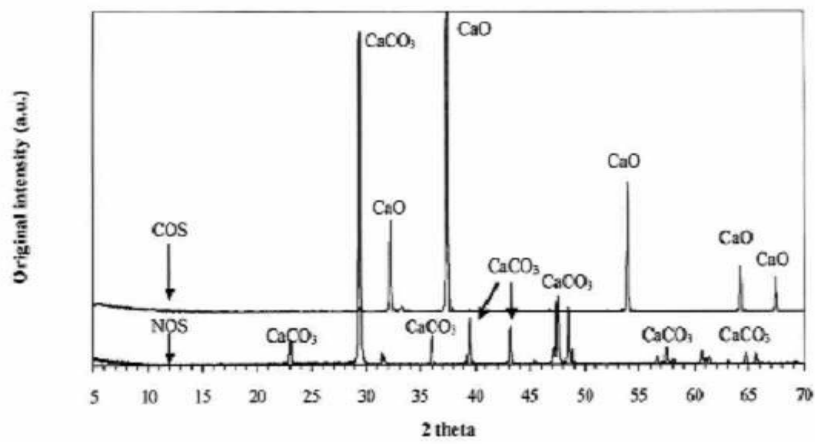
- [0052] Mn^{2+} 의 초기 농도가 20 mg/L, 가공한 폐굴껍질의 주입량이 0.7 g WOS/L Mn 용액 일 때 15 분 후, 초기 pH 6.9 에서 11.2로 증가하였고, 망간 농도는 0 mg/L로 100% 제거 되었다. 이는 소성한 폐굴껍질의 주성분인 생석회 (CaO) 중 Ca^{2+} 용출로 인하여 pH가 증가하여 Mn^{2+} 이 $Mn(OH)_2$, 또는 Mn_3O_4 형태로 침전되어 제거되었을 것으로 판단된다.
- [0053] 실시 제조예 1, 2 및 4와 비교 제조예 1, 2 및 4의 경우도 상기와 같은 방법으로 폐수의 pH 변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0054] 도 5의 (a)는 소성 가공한 폐굴껍질을 포함하는 실시 제조예 1 내지 4의 가공한 폐굴껍질(WOS)의 주입량에 대한 시간에 따른 pH 변화의 결과를 나타낸 것이며, (b)는 비교 제조예 1 내지 4의 산화마그네슘(MgO)의 주입량에 대한 시간에 따른 pH 변화의 결과를 나타낸 것이다.
- [0055] 가공한 폐굴껍질을 포함하는 실시 제조예 1 내지 실시 제조예 4는 각각 동일한 양의 산화마그네슘을 포함하는 비교 제조예 1 내지 비교 제조예 4에 비하여 단시간 안에 pH가 증가하는 것으로 나타났으며, 이에 따른 우수한 망간 처리 효율이 나타났다.
- [0056] 실시예 3 : 침전 슬러지 및 담체 표면에 부착된 슬러지 분석
- [0057] 망간 처리용 담체를 이용하여 망간제거 메커니즘을 규명하기 위하여 침전된 슬러지를 자연 상태에서 건조하여 XRD[PANalytical X' Pert Pro diffract meter (fitted with an X' Celerator) with a Cu K α radiation source at a scan speed of 2.5° min⁻¹] 및 SEM (JSM5800LV, JEOL, Japan)/EDS(Link AN 10/55S) 분석을 실행하였다. 담체의 공극률은 BET (ASAP2010 Analyzer BET 2020)으로 분석하였다.
- [0058] 본 발명의 망간 제거용 담체를 이용하여 망간을 제거 후 침전된 슬러지의 XRD 분석결과를 도6에 나타냈다. 분석결과를 살펴보면 $Ca_5(SiO_4)2CO_3$, Al_2O_3 , $CaCO_3$ 피크가 검출되었고, 망간의 경우 Birnessite $Mg_{0.29}Mn_{1.42}Mn_{0.58}24(H_2O)_{1.7}$ 피크가 검출되어 제거 메커니즘은 공침인 것으로 연구되었다. 또한, 도 8은 본 발명의 망간 제거용 담체 표면에 부착된 슬러지를 SEM/EDS 분석결과 Mn, O, Mg, C, Si, Ca, Al 물질이 검출되었으며, 침전된 슬러지의 SEM/EDS 분석결과(도 7), 본 발명의 망간 제거용 담체 표면에 부착된 슬러지의 성분과 같은 물질들로 검출되었다. 따라서 본 발명의 망간 제거용 담체의 망간 제거 메커니즘은 공침이다.
- [0059] pH 증가에 따른 $Mn(OH)_2$ 결정체는 발견되지 않아 무정형 상태로 침전되었을 것으로 판단된다.

도면

도면1

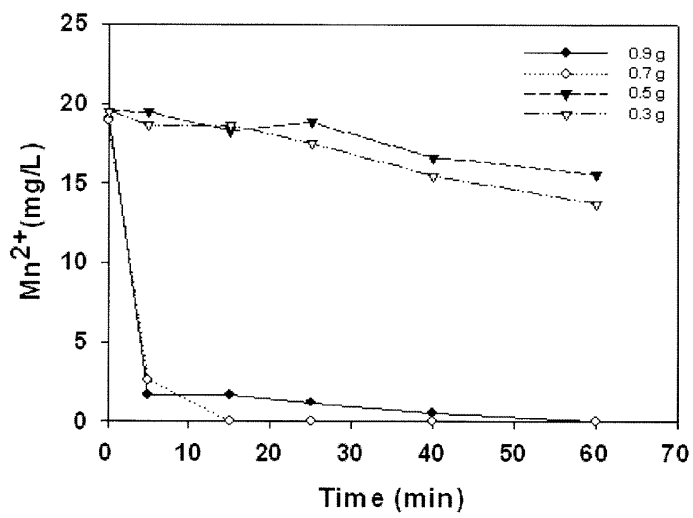


도면2

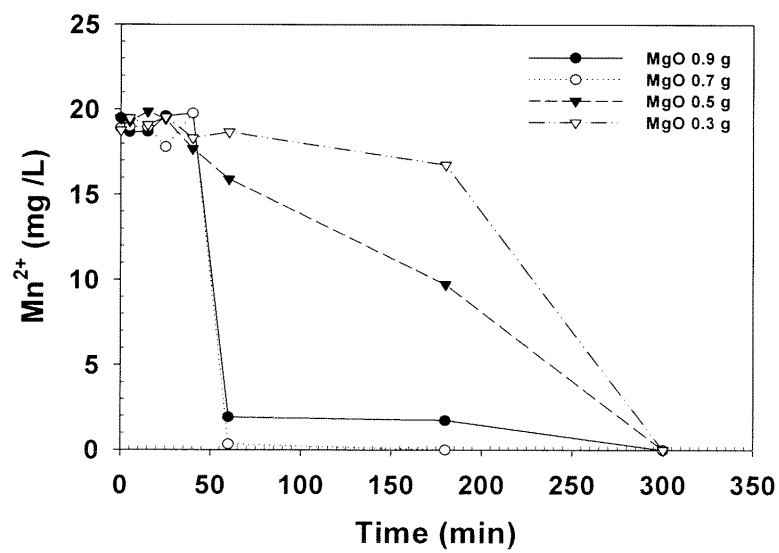


도면3

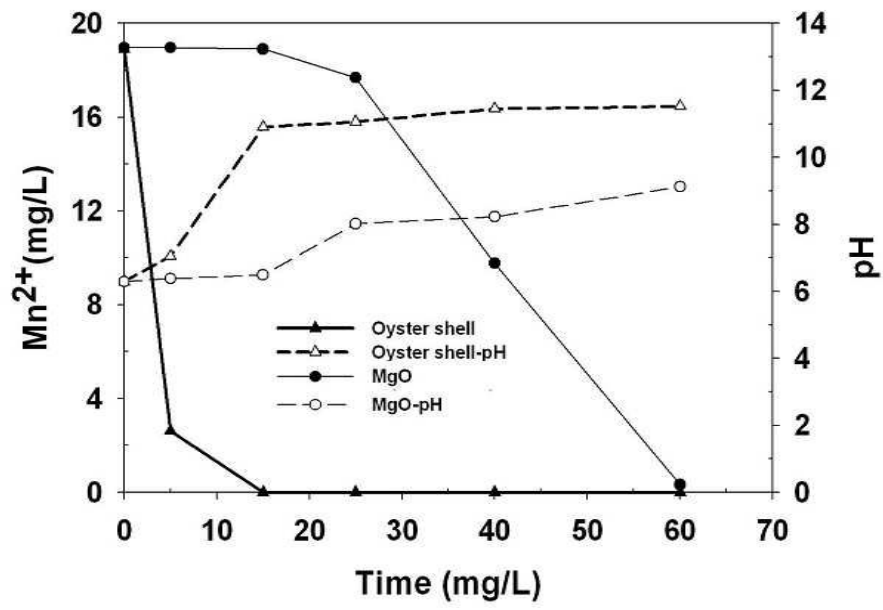
(a)



(b)

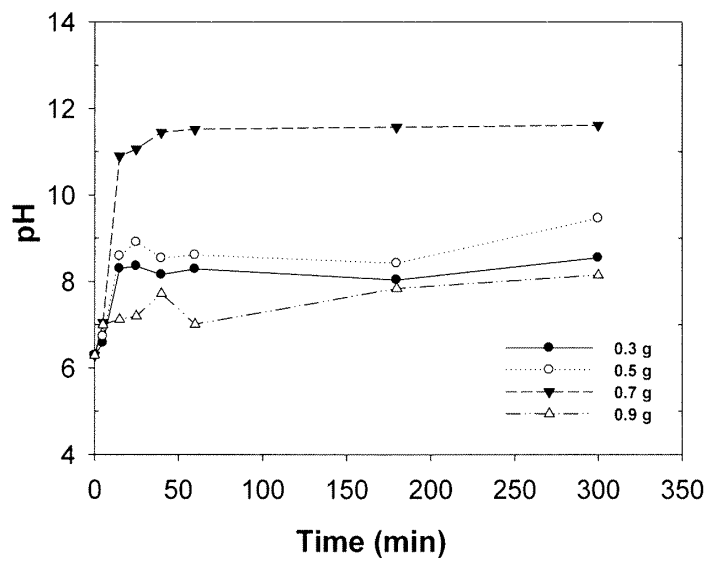


도면4

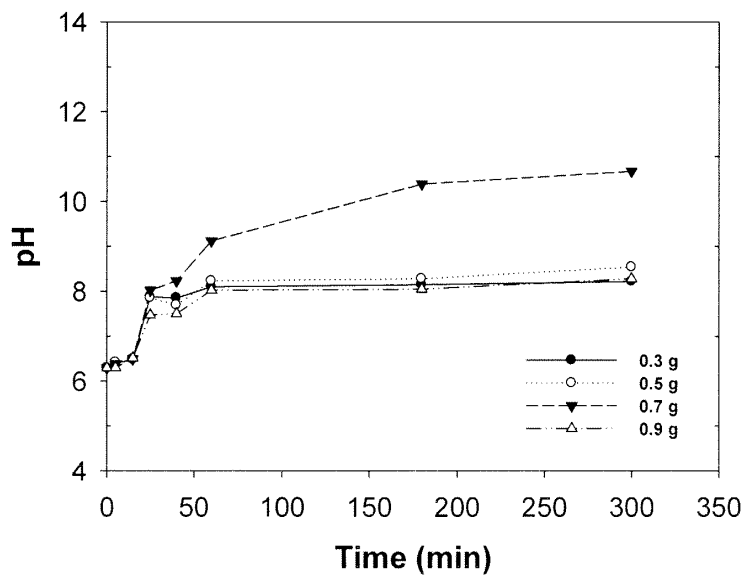


도면5

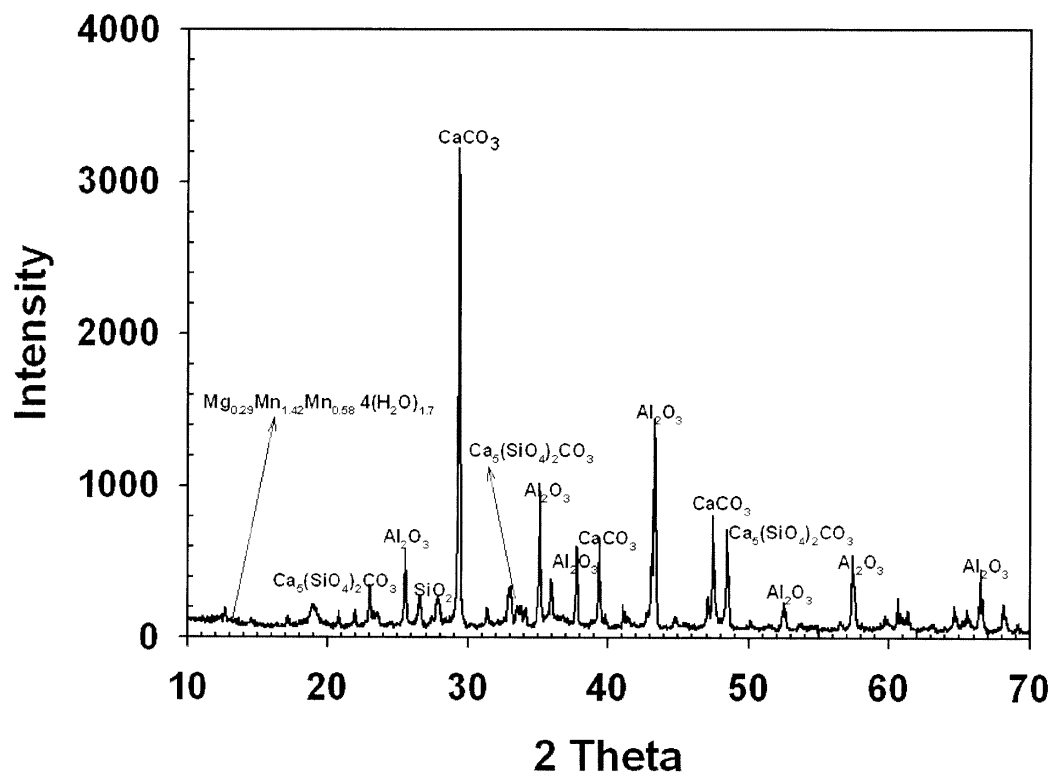
(a)



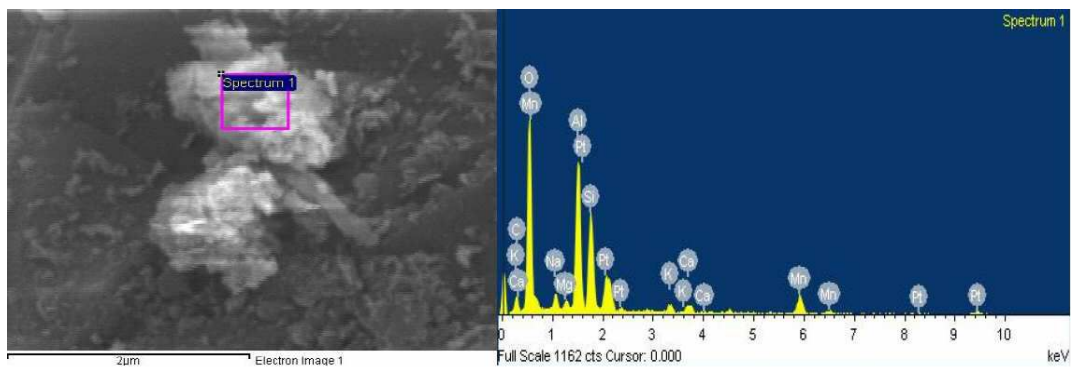
(b)



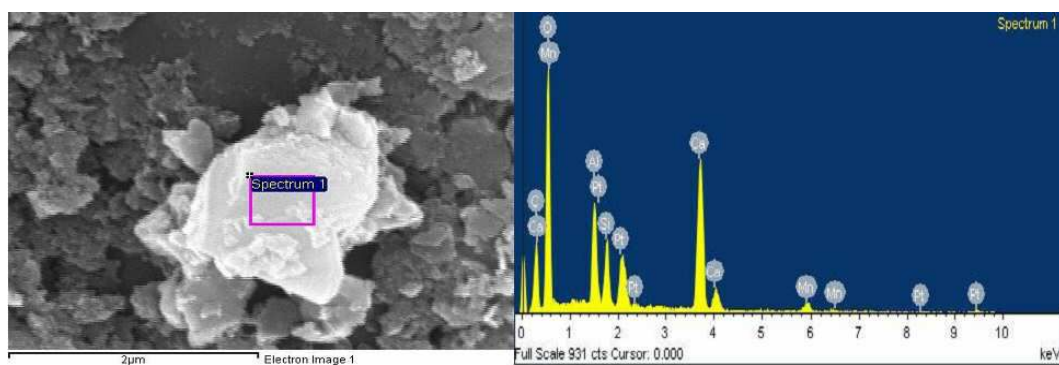
도면6



도면7



도면8



도면9

