

오존을 이용한 지하수의 철·망간 및 유기물 제거특성

선창욱·우달식·남상호

건국대학교 환경공학과

Removal Characteristics of Iron, Manganese and Organics in
Ground Water Using Ozonation

Chang-Ouk Sun · Dal-Sik Woo · Sang-Ho Nam

Department of Environmental Engineering, Kon-Kuk University

Abstract

Iron and manganese problems in ground water affect far more water systems than almost any other water quality concern. The purpose of this study is to find the optimum condition of ozonation for the removal of dissolved iron, manganese and other organics in the polluted ground water. We proposed 4mg/l, 8mg/l as optimum ozone dose for the removal of Fe^{2+} , Mn^{2+} , respectively. The removal efficiencies of COD_{Mn} and COD_{Cr} in ozone dose of 2mg/l - 6mg/l were about 40 - 50%. The removal efficiency of NH_3-N was about 30 - 40% at pH8.5. In conclusion, it needs further systematic study and research concerned to treatability of Fe^{2+} , Mn^{2+} and biodegradability of organic compounds using Ozonation followed by biological filtration process in ground water treatment train.

I. 서론

지하수는 지금까지 흙속에 서식하는 각종 미생물 등에 의한 자정작용에 의해 오염으로부터 보호된다고 믿어 왔다. 각종 산업체로부터 발생되는 유해성 유기화합물질의 부적절한 취급 및 매립 등에 의하여 지하수 오염은 더욱 확산되고 있다.

서울의 지하수는 5% 정도만 마실 수 있다는 서울시의 보고와 같이 지하수 오염은 상당히 심각해져 있고, 하수관망의 노후 및 시설의 미비, 폐수의 부적절한 처리 등으로 인하여 장래 지하수 오염은 더욱 심화될 것으로 예상된다.^{1,2)}

지하수중 철과 망간은 산성조건이나 용존산소가 부족한 경우에 미생물작용에 의해 용존상태로 환원되어 주로

2가 상태로 존재하며, 음용수에 좋지 못한 침전물을 생성하고 적갈색으로 변색되어 세탁물에 반점을 일으키며 불쾌한 냄새를 내기도 한다.^{3,4,5)}

철·망간의 제거방법은 화학적으로 금속을 산화시키고 침전물을 여과시키는 것이다. 철과 망간을 산화시키면 용존성의 Fe^{2+} (Ferrous iron)와 Mn^{2+} (Manganous manganese)가 침전성의 Fe^{3+} (Ferric iron)과 Mn^{4+} (Tetravalent manganese)로 전환될 수 있다. 철은 중성에서 산화제 또는 단순 폭기에 의해 쉽게 산화될 수 있는 반면, 망간은 이에 비해 산화정도가 훨씬 느리다. 망간을 산화시키기 위해서는 철보다 약 2배 많은 산화제가 소요된다. 철·망간의 제거에 이용되어 왔던 산화제는 단순 폭기, 염소, 이산화염소, $KMnO_4$, Peroxide, 오존 등이 있다.^{6,7)} 철만 존재할 때는

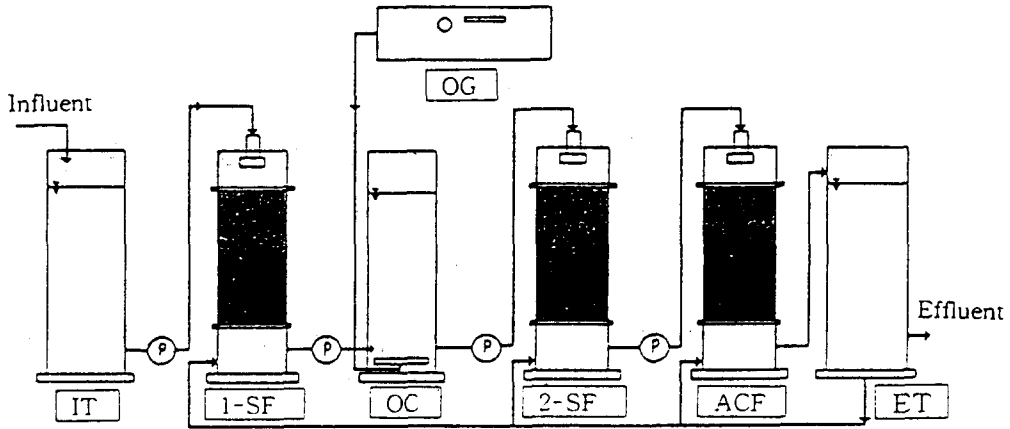


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus

단순 폭기, 철과 망간이 공존할 때는 KMnO_4 를 많이 이용하여 왔다. 수중에 유기물이 존재하면 철·망간의 효과적인 산화가 방해받을 수 있으며, 산화를 위한 금속과의 경쟁반응 때문에 산화속도가 상당히 감소한다. 금속은 산화제의 효용성을 상당히 제한할 수 있는 유기물과 결합될 수 있다.⁶⁾ 철과 망간은 단순 폭기에 의해 산화 제거할 수 있지만, 휴믹물질과 결합된 상태의 경우는 산화력이 강한 산화제가 아니면 처리할 수 없다.

오존은 가장 강력한 산화제중의 하나로 지난 60여년간 유럽의 많은 정수장에서 이용되어 왔으며, 미국에서는 최근 산화와 소독의 목적으로 점차 그 이용이 늘어가고 있는 추세이다. 오존처리는 병원성 미생물의 살균, 맛·냄새의 제거, 여과성능의 촉진, 염소요구량의 감소, 총유기탄소(TOC)의 제거, 응집-침전의 효율개선 등과 같은 장점을 가지고 있다.⁸⁾

본 연구는 실험실규모의 오존처리장치를 이용하여 오존의 주입량과 접촉시간을 변화시켜 오염된 지하수중의 용존성 철, 망간 및 유기물질을 효과적으로 제거하기 위한 최적의 오존주입조건을 도출하고자 연구를 수행하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치의 흐름도는 Fig. 1과 같다. 실험장치의 구성은 유입수조(Influent Tank : IT), 1차 모래여과조(1-Sand Filter : 1-SF), 오존발생기(Ozone Generator : OG), 오존접촉조(Ozone Contactor : OC), 2차 모래여과조(2-Sand Filter : 2-SF) 활성탄여과조(Activated Carbon Filter : ACF), 처리수조(Effluent Tank : ET)로 이루어져 있다.

유입수조와 처리수조는 0.5cm 두께의 원통형 아크릴을 이용하여 내경 25cm, 높이 70cm, 유효용량 30L로 제작하였으며, 모래여과조, 오존접촉조, 활성탄여과조는 내경 18cm, 높이 70cm, 유효용량 12L로 제작하였다. 모래여과조는 부유물질과 탁도성분을 제거하기 위해 오존접촉조 전·후에 각각 설치하였으며, 여재는 균등계수 1.4, 유효경 0.6mm의 정수장 모래로 하부에서부터 50cm까지 충전하였다.

오존접촉조는 하부에 원형산기관을 설치하여 미세한 기포상태가 유지되어 효율적인 반응이 이루어지도록 하였다. 활성탄 여과조에 사용된 활성탄은 협성사제품으로 비표면적 $1100\sim 1200(\text{m}^2/\text{g})$, 요오드 흡착력 $1000\sim 1100(\text{mg}/\text{g})$, $8\times 12\text{Mesh}$ 의 입자크기를 가졌다.

오존발생기는 대한 오존엔지니어링 제품으로 Air compressor로 공기를 주입하여 무성 방전시켜 $2\text{g}/\text{hr}$ 의

Table 2. Quality of ground water

Items	Range	Mean
pH	6.8 - 6.9	6.8
Turbidity(NTU)	29 - 38	33
COD _{Mn} (mg/ℓ)	4.8 - 6.2	5.6
COD _{Cr} (mg/ℓ)	28 - 45	37
NH ₃ -N(mg/ℓ)	4.2 - 5.4	5.2
NO ₃ -N(mg/ℓ)	0.7 - 1.4	1.2
Fe ²⁺ (mg/ℓ)	8.7 - 9.5	9.1
Mn ²⁺ (mg/ℓ)	19.5 - 22.5	21.0

오존을 발생시킬 수 있으며, 공기량은 3L/min, 1차전압은 110V, 2차전압은 8500V이며, 직경 3.1cm, 길이 100cm인 방전관을 갖추고 있다.

2. 실험방법 및 분석방법

오존처리에 의한 오염물질의 제거특성을 파악하고 최적 오존주입농도와 접촉시간을 도출하기 위해 유입수와 오존접촉조의 유출수를 채취 분석하였다. 오존주입농도는 0, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12mg/ℓ, 접촉시간은 5, 10, 15분으로 하였다. 오존처리와 활성탄처리를 비교 검토하기 위해 오존처리수는 1, 2차 모래여과조와 활성탄 여과조를 통과시켰으며 여과속도는 120 - 160m/d로 유지하였다.

최적의 오존주입농도와 접촉시간의 조건하에서 활성탄 여과조의 유출수를 분석하여 오존처리와 활성탄여과를 비교 검토하였으며, 본 연구에서 이용된 원수를 직접처리하는 K사의 실제공정 사례도 고찰하였다.

기체상태의 오존주입량은 오존을 2% KI 수용액에 통과시켜 적정법으로 측정하였고, 액체상태의 잔류오존량은 Indigo trisulfonate를 사용한 인디고 탈색법으로 측정하

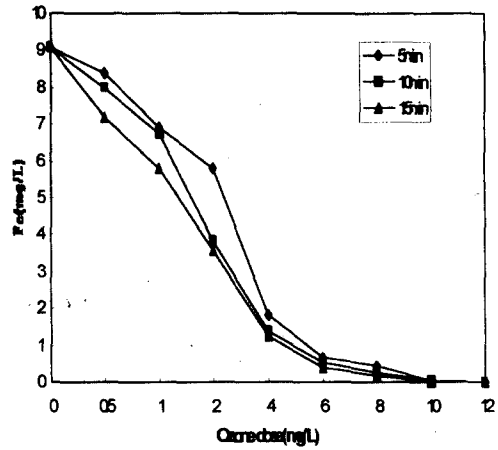


Fig. 2. Fe²⁺ variation with ozone dose and contact time

였다. 이외의 수질분석은 Table 1과 같이 미국의 표준수질조사방법⁹⁾과 수질오염공정시험법¹⁰⁾에 의해 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 지하수의 수질특성

본 실험에 사용된 지하수는 노원구 중랑천 월계교 인근에서 채수하였다. 대상원수는 지하수 개발을 위한 심정 개발시 부주의로 인해 표층수 유입방지관이 파손되어 Table 2와 같이 매우 오염된 상태이다. 철과 망간은 평균 9.1mg/ℓ, 21.0mg/ℓ로 먹는 물 수질기준 0.3mg/ℓ와 비교하여 각각 약 30배, 70배 정도 높은 수준이었으며, 기타 수질항목도 상당히 오염된 수질특성을 보여 먹는 물로서는 부적합한 것으로 나타났다.

2. 오존처리 특성

2.1 철·망간 제거

Table 1. Analytical methods for water quality

Items	Analytical methods
pH	Digital pH meter(Corning pH meter 120)
Turbidity	Nephelometric method (Monitec Co. Nephelometer model 21)
COD _{Mn}	KMnO ₄ method
COD _{Cr}	Open reflux method
NH ₃ -N	Indophenol method
NO ₃ -N	Cadmium reduction method
Fe ²⁺	Atomic Absorption spectrometric method(Varian Co. model 300)
Mn ²⁺	Atomic Absorption spectrometric method(Varian Co. model 300)

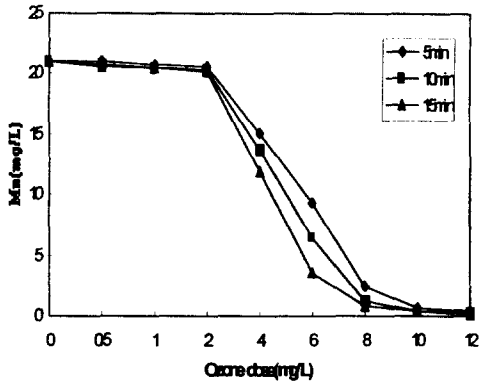
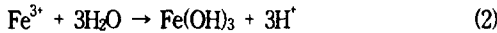
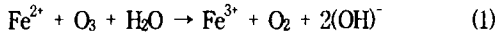


Fig. 3. Mn^{2+} variation with ozone dose and contact time

수중의 Fe^{2+} 은 오존과 쉽게 반응하여 다음 식과 같이 Colloid상태인 $Fe(OH)_3$ 으로 산화된다.¹¹⁾



여기서 철 1mg/l에 대한 이론적인 오존 소요량은 0.43mg/l가 된다. 본 연구에서 사용된 지하수의 철농도가 9.1mg/l이므로 이론적 오존 요구량은 3.9mg/l이다. Fig. 2는 오존주입농도와 접촉시간에 따른 Fe^{2+} 의 변화를 나타낸 것이다. 오존주입농도 4mg/l일 때 철의 제거율은 80%이상 급격히 증가하였으나, 그 이상 주입해도 제거율에는 별로 차이가 없었다. 접촉시간을 5분씩 증가시켰으나 제거율에는 그다지 큰 변화가 없었다. 따라서 철

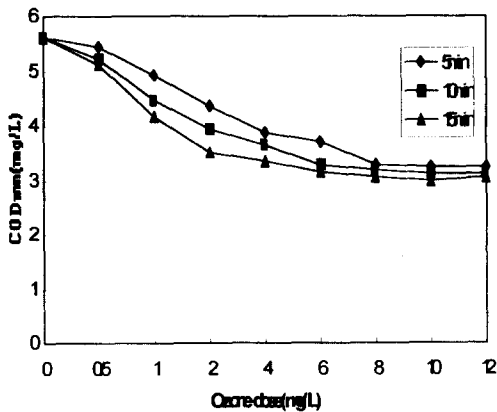
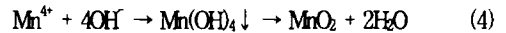
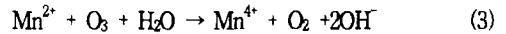


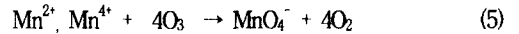
Fig. 4. COD_{Mn} variation with ozone dose and contact time

의 제거는 접촉시간을 증가시키는 것보다 오존주입농도를 높이는 것이 효과적이라 생각되며, 최적 오존주입농도와 접촉시간은 각각 4mg/l, 5분이었다.

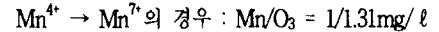
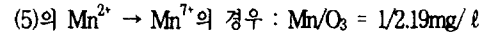
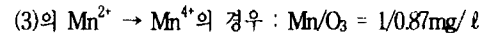
오존을 이용하여 Mn^{2+} 를 Mn^{4+} 이온으로 산화시켜 불용성인 $Mn(OH)_4$ 를 생성시켜 제거하는 반응은 다음과 같다.¹¹⁾



여기서 과잉오존 주입시 아래와 같은 반응이 진행된다.



각 경우의 오존 소비량을 비교해 보면 다음과 같다.



정수장에서 오존이 주입되면 우선적으로 맛, 냄새, 색도 등의 제거와 살균 효과가 있으며, 그 결과로써 철, 망간도 함께 처리되는 것이 일반적이라 할 수 있으나 과잉의 오존을 주입하면 과망간산 이온(MnO_4^-)이 생성되어 물의 색은 분홍색 또는 흑갈색을 띄는 경우도 있기 때문에 적절한 오존주입이 요구된다.¹²⁾

Fig. 3은 오존주입농도와 시간에 따른 Mn^{2+} 의 변화를 나타낸 것이다. 망간의 초기 제거효과는 철과 다른 경향

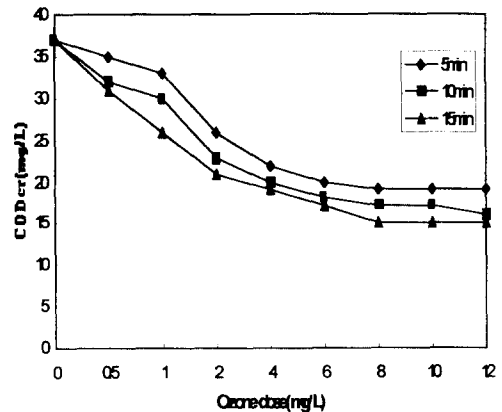


Fig. 5. COD_C variation with ozone dose and contact time

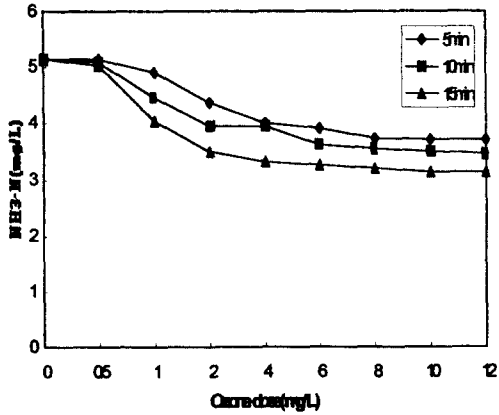


Fig. 6. NH_3-N variation with ozone dose and contact time

을 보였다. 오존주입농도 $2mg/l$ 까지는 거의 제거가 이루어지지 않았다. 이는 철·망간이 동시에 존재할 때 $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ 의 산화전위차(Oxidation Potential)가 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ 의 산화전위차보다 높기 때문에 철이 우선적으로 산화반응한 후 망간의 산화반응이 일어났기 때문이다.

오존을 $2mg/l$ 이상 주입했을 때는 제거율이 급격히 증가하였으며, 주입농도 $8mg/l$ 이후부터는 제거율에 큰 차이를 보이지 않았다. 철과는 달리 망간 제거를 위해 오존 주입량도 2배 이상 소요되었다. 접촉시간에 대한 영향은 철의 경우와 마찬가지로 매우 적었다.

2.2 유기물 제거

Fig. 4, 5는 오존주입농도와 접촉시간에 따른 COD_{Mn} , COD_{Cr} 의 변화를 나타낸 것이다. COD_{Mn} , COD_{Cr} 의 제거율은 오존주입농도 $6mg/l$ 까지는 서서히 증가하였으나, 그

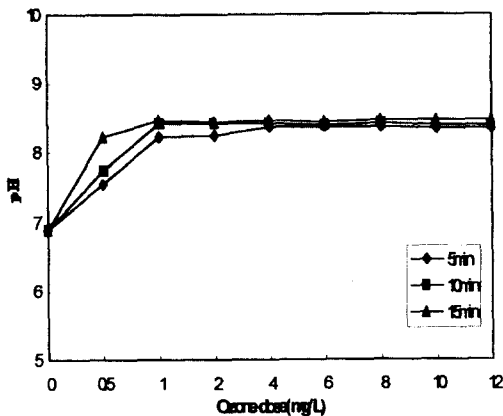


Fig. 7. pH variation with ozone dose and contact time

이후에는 거의 제거가 이루어지지 않았으며 최종적으로 COD_{Mn} , COD_{Cr} 은 각각 약 40%, 50% 제거되었다. 오존 접촉시간은 COD_{Mn} , COD_{Cr} 의 제거율에 그다지 큰 영향을 주지 못하였다. 즉, 오존처리에 의한 COD_{Mn} , COD_{Cr} 제거는 접촉시간보다 오존주입농도에 영향을 더 받았다.

이상의 결과로부터 오존에 의한 유기물제거는 철·망간의 제거와 달리 일부만이 제거되었으므로 우 등^{13,14)}의 연구와 같이 주처리 공정보다는 고분자 유기물질을 저분자물질로 전환시켜 후속의 생물처리공정과 결합시키는 전처리공정으로서의 역할을 담당하는 것이 바람직하다고 생각된다.

2.3 암모니아성 질소 제거

Fig. 6은 오존주입농도와 접촉시간에 따른 암모니아성 질소의 변화를 나타낸 것이다. 오존주입농도 $2mg/l$ 까지는 암모니아성 질소의 제거율이 좋으나, 이후 제거율은 거의 일정하여 약 30 - 40%의 제거율을 보였다. 그 동안 암모니아성 질소는 오존에 의한 제거효과가 거의 없는 것으로 알려져 왔으나, 오존에 대한 연구가 진척되면서 NH_3-N 도 pH8.5이상일 때 오존의 직접산화처리가 가능하다는 사실이 확인되었다.¹⁵⁾

지하수에 함유된 용존성 철·망간은 pH에 영향을 별로 받지 않으나, 암모니아성 질소 제거에는 pH가 알칼리영역에서 오존접촉반응이 활발하게 일어나 분자상 암모니아가 오존과 직접반응이 촉진되어 처리효율이 증가한다.¹⁵⁾ 본 연구에서 암모니아성 질소의 제거효과는 Fig. 7과 같이 오존주입에 의한 pH상승에 따른 결과라 생각된다. 즉 지하원수의 pH는 6.8이며 오존과 접촉반응 직후 8.5정도로 급격히 상승하여 오존과 직접반응이 가능함으로써 제거가 이루어진 것으로 판단된다.

3. 오존처리와 활성탄여과의 비교

최적 오존처리조건하에서 오존처리와 활성탄처리에 의한 오염물질의 제거율은 Fig. 8과 같다.

오존주입농도 $4mg/l$, 접촉시간 5분에서 철의 제거율은 80%이었으며, 이후 활성탄 여과에서 먹는 물 수질기준 $0.3mg/l$ 이하로 97%의 제거율을 나타내었다. 이는 활성탄표면에 철박테리아인 고착성의 Gallionella, 사상성의 Leptothrix, 작은 크기의 Siderocapsa 등이 부착하여 Fe^{2+} 를 Fe^{3+} 로 산화시켜 금속의 침전물을 생성시켜 제거한 것으로 생각된다.

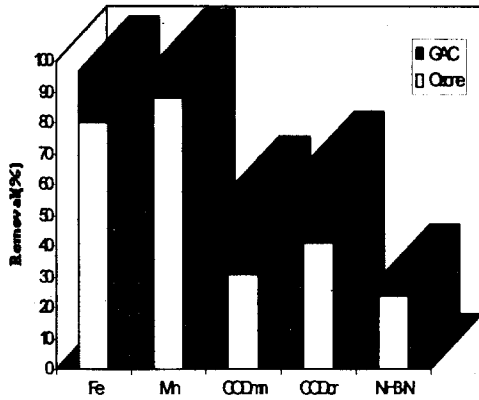


Fig. 8 Removal(%) of contaminants with ozonation and GAC

오존주입농도 8mg/l, 접촉시간 5분에서 망간의 제거율은 88% 이었으나 먹는 물 수질기준을 만족하지 못하였다. 이후 활성탄 여과에서 먹는 물 수질기준을 만족하였다. 망간의 제거도 Sphaerotilus, Leptothrix, Pseudomonas, Citrobacter, Metallogenium 등의 미생물이 관여할 수 있다.¹⁶⁾ 그러나 생물학적 망간의 제거는 일반적으로 생물학적 철제거와 동시에 일어나지 않는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 따라서 본 연구에서는 활성탄 흡착 등에 의해 망간제거가 약간 이루어진 것으로 판단된다. 오존처리수와 활성탄여과수의 COD_{Mn}, COD_{Cr}제거율의 차이는 약 25%정도, 암모니아성 질소의 제거율은 약 5%정도 차이가 났다. 이러한 현상은 미생물에 의한 유기물 분해 및 활성탄 흡착과 질산화 미생물의 증식에 의한 질산화의 결과라 사료된다.

Table 3. Influent and effluent quality of K water treatment plant

Items	Influent	Effluent
pH	6.8	7.5
Turbidity(NTU)	33	1.0
COD _{Mn} (mg/l)	5.6	2.8
NH ₃ -N(mg/l)	5.2	0.38
NO ₃ -N(mg/l)	1.2	1.8
Fe ²⁺ (mg/l)	9.1	0.05
Mn ²⁺ (mg/l)	21.0	0.22

4. 사례 연구

본 연구에서 이용된 원수를 직접 처리하는 K사의 실제 지하수 처리공정은 유량조정조, 오존접촉조, 응집·침전조, 모래여과조, 활성탄흡착조, 양이온교환수지로 이루어졌다. 오존발생기의 용량은 300g/hr, 접촉시간은 20 - 30분이었으며, 35 - 40mg/l의 황산알루미늄을 주입하여 처리된 수질은 Table 3과 같다.

실제 공정에서의 유출수는 매우 양호한 처리효율을 보이고 있으나, 오존주입량이 너무 높고, 접촉시간이 길며, 양이온 교환수지공정이 추가로 더 들어가서 매우 비경제적으로 운전되고 있다.

따라서 본 연구에서 수행된 실험실 규모의 오존처리와 활성탄 처리공정은 오염된 지하수중의 철·망간 및 유기물을 먹는 물 수질기준 이내로 제거가 가능하므로 실제 공정에서의 적용이 가능하리라 판단된다.

IV. 결론

오염된 지하수중 용존성 철·망간 및 유기물을 효율적으로 제거하기 위하여 오존주입농도와 접촉시간에 따른 오염물질의 제거특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 오존처리에 의한 지하수중의 철과 망간 제거는 오존 접촉시간보다는 오존 주입농도에 보다 더 영향을 받았다. 최적 오존주입농도는 철 4mg/l, 망간 8mg/l 이었으며, 최적 오존접촉시간은 철, 망간 모두 5분이었다.
2. 오존처리에 의한 COD_{Mn}, COD_{Cr}제거는 오존주입농도 2-6mg/l에서 각각 약 40%, 50%정도로 일부만이 제거되었다. 오존처리는 고분자 유기물질을 저분자물질로 전환시켜 후속의 생물학적 처리와 결합시키는 전처리공정으로 이용하는 것이 바람직하다.
3. 오존에 의한 암모니아성 질소의 제거율이 약 30 - 40% 되었던 것은 pH가 6.8에서 8.5정도로 상승했기 때문이다.
4. 활성탄 여과조에서는 미생물의 증식으로 인해 오존처리로 제거되지 않은 철, 망간, 유기물, 암모니아성 질소의 제거가 이루어졌다.

결론적으로 오염된 지하수에 용존되어 있는 철, 망간은 오존처리로 인해 만족할 만한 수준까지 제거가 가능

하였으나, 유기물제거는 일정 수준까지만 제거되어 그 이상의 효과는 기대할 수 없었다. 따라서 유기물제거를 위해서는 오존처리에 이어 후속의 생물학적 처리공정을 선택하는 것이 바람직하며, 이에 대한 체계적인 연구가 요구된다.

참 고 문 헌

1. 농어촌진흥공사 : 지하수개발과 농어촌 용수, 1994.
2. 안호기 : 서울 지하수 5%만 마실 물, 경향신문, 3. 7. 1997.
3. 오정진, 이송희 : Fe, Mn제거를 위한 정수처리기법, 수도, 24(2), 68-76, 1997.
4. Edward J. Bouwer, Patricia B. Crowe : Biological processes in drinking water treatment, J. AWWA, 80(9), 82-93, 1988.
5. R. Bruce Robinson. et al : Committee report : Research needs for the treatment of iron and manganese, J. AWWA, 79(9), 119-122, 1987.
6. Alan L. Larson : Biological water treatment provides economical solution in Washington, AWWA Conference Proceedings, Anaheim, California, 1995.
7. William R. Knocke, Robert C. Hoehn, and Rober L. Sinsabaugh : Using alternative oxidants to remove dissolved manganese from waters laden with organics, J. AWWA, 79(3), 75-79, 1987.
8. Glaze, W. H., and H. S. Weinberg : Identification and occurrence of ozonation by-products in drinking water, AWWA Conference Proceedings, Denver, CO., 1994.
9. APHA-AWWA-WPCF. : Standard methods for the examination of water and waste-water, 18th ed., Washington. D. C., 1992.
10. 환경처 : 수질오염·폐기물 공정시험방법, 동화기술, 1993.
11. 김상철, 이철희, 박영규 : 하천복류수에 함유된 철과 망간의 오존산화, 수도, 11(2), 1-10, 1984.
12. 남상호 : 전오존처리에 의한 상수원수의 생물학적 처리효율제고에 관한 연구, 수도, 24(4), 79-87, 1997.
13. 우달식, 남상호 : 생물처리를 이용한 상수원수의 전처리공정에 관한 비교연구, 한국환경위생학회지, 22(4), 69-76, 1996.
14. 우달식, 곽필재, 남상호 : 생물활성탄 유동상법에서 충전량과 전오존처리가 생물처리효율에 미치는 영향, 대한위생학회지, 12(1), 69-75, 1997.
15. Bruno Langlais, David A. Reckhow, Deborah R. Brink : Ozone in water treatment application and engineering. 2nd ed., AWWA Research Foundation and Lewis Publishers, INC., Colorado, 1991.
16. Bruce E. Rittmann, Vernon L. Snoeyink : Achieving Biologically Stable Drinking Water, J. AWWA, 76(10), 106-114, 1984.