

## 상수처리에서 망간 제거

# Manganese Removal in Water Treatment Processes

김진근<sup>1,\*</sup> · 정상기<sup>2</sup> · 김종숙<sup>3</sup> · 박세진<sup>4</sup>

Kim Jinkeun<sup>1,\*</sup> · Jeong Sanggi<sup>2</sup> · Kim Jeongsook<sup>3</sup> · Park Sejin<sup>4</sup>

- 1 한국수자원공사 수자원교육원
- 2 한국수자원공사 수도관리처
- 3 한국수자원공사 충남중부권관리단
- 4 한국수자원공사 성남권관리단

(2005년 7월 4일 논문 접수; 2005년 10월 7일 최종 수정논문 채택)

### Abstract

To determine the characteristics of manganese removal in Korea, 31 multi-regional water treatment plants (WTPs) were examined. The concentration of manganese in raw water was higher than the standards for drinking water at 2 WTPs. Manganese should be properly removed during water treatment processes to reduce the occurrence of black water in the distribution system because  $Mn^{+2}$  can cause black deposits when it is oxidized. Manganese can effectively removed by oxidation, followed by sedimentation and filtration as well as absorption by greensand. Manganese absorption by greensand was the major mechanism for the removal of manganese, and it is effectively removed using this process. Regeneration of greensand using an oxidation agent was necessary for continuous and adequate removal of manganese.

**Key words:** manganese removal, greensand, black water, oxidation

**주제어:** 망간제거, 망간사, 흑수, 산화

## 1. 서론

### 1.1. 망간관리의 중요성

2005년 환경부와 국정홍보처가 전국의 18세 이상 65세 이하 일반 성인 남녀 3,200명을 대상으로 실시한 '수돗물 불신해소 관련 전국민 여론조사' 결과 우리 국민의 57.8%는 수돗물이 식수로 부적합하다고

생각하고 있으며, 응답자의 43.9%가 막연한 불안감, 26.3%는 냄새를, 12.2%는 녹물을 부적합 사유라고 대답했다(환경부, 2005). 조사기관과 방법에 따라 다소 차이는 있지만 막연한 불안감과 함께 심미적 영향 물질인 냄새, 탁도, 녹물 등이 수돗물 불신의 주요 원인으로 조사되었다.

1990년대부터 수돗물 수질기준은 지속적으로 확충되고 강화되어 1990년 29개 항목에서 2003년 55개

\*Corresponding author Tel: +82-42-860-0239, FAX : +82-42-860-0248, E-mail: kjinkeun@kowaco.or.kr (Kim, J.K.)

항목으로 증가되어 현재에 이르고 있다. 먹는물 수질 기준 항목수의 양적인 증가뿐만 아니라 수돗물의 수질을 실질적으로 향상시키기 위하여 먹는물 수질기준도 강화되었는데 대표적인 것은 탁도이다. 탁도 기준은 1999년까지는 2도 이하였으나, 1NTU 이하('99. 7. 1), 0.5NTU 이하('01. 7. 1), 0.3NTU 이하('04. 7. 1, 100,000m<sup>3</sup>/일 이상 정수장에 한정됨)로 지속적으로 강화되었으며 특광역시와 광역상수도 정수장에서 생산되는 수돗물의 경우 일평균 탁도가 대부분 0.1NTU 이하로 유지되고 있다. 따라서, 일정규모 이상의 정수장에서는 점도계통의 탁도 유발물질로 인한 탁도 발생은 많지 않을 것으로 생각된다. 그러나 시민이 체감하는 탁도는 정수처리 과정에서 충분히 제거되지 않은 망간에 의한 흑수 및 관부식 등에 의한 적수(녹물)가 큰 비중을 차지할 것으로 생각된다. 즉 관내에 침전 또는 부착된 부식 생성물과 흑색 혹은 흑갈색의 망간산화물 미립자가 수류변동 등의 원인으로 수도꼭지를 통해 공급될 경우 많은 시민들은 탁도가 상승하거나 녹물이 발생하는 것으로 느낄 수 있기 때문이다.

정수장에서 미처리된 망간이 급배수계통에 유입될 경우 수돗물에 존재하는 유리잔류염소와 긴 체류시간 동안 지속적으로 반응하여 망간산화물로 전환될 수 있으며, 이 경우 망간이온으로 존재할 때와 비교하여 약 300~400배의 색도가 증가한다(日本水道協會, 2000). 또한 생성된 망간산화물이 급배수관에 침전하거나 부착하게 되고, 유량, 유속, 수압 등에 의한 수류변동이 있을 경우 수도꼭지에서 유출됨으로써 흑수의 원인이 된다. 녹물은 정수장에서 미처리된 용존성 철과 급배수관망의 부식 등에 의해서 발생할 수 있으나, 흑수는 급배수관망의 부식과는 무관하며 상수원에 존재하는 망간의 처리가 불충분할 경우에 발생하

**Table 1.** 망간의 존재형태에 따른 발색형태

망간의 존재형태	발색형태
Mn <sup>0</sup>	망간금속
Mn <sup>+2</sup>	연한핑크색(pale pink)
Mn <sup>+3</sup>	붉은보라색(red-violet)
Mn <sup>+4</sup>	흑갈색(brown-black)
Mn <sup>+6</sup>	흑녹색(dark-green)
Mn <sup>+7</sup>	진자색(intense purple)

므로 정수장에서 망간 제거율을 높인다면 흑수발생을 근원적으로 방지할 수 있다(丹保 등, 1999).

본 논문의 목적은 망간제거의 이론적 배경, 망간 관련 국내의 수질기준현황, 국내 정수장에서 적용 가능한 망간제거기술 및 이러한 제거기술을 적용한 정수장에서의 망간 검출농도 등을 고찰함으로써 상수처리에서 망간 제거효율을 향상시키는 것이다.

### 1.2. 망간의 국내외 수질기준

망간은 지각의 약 0.1%를 구성하는 금속으로 대개 철과 함께 검출된다. 망간은 필수미량원소이며, 영양학적으로 하루에 필요한 양은 체중 1kg당 30~50μg으로 추정된다(Williams 등, 1986; WHO, 1993). 망간은 환경조건에 따라 0, 2, 3, 4, 6, 7의 다양한 산화수를 가질 수 있으며, 일반적으로 수중에 존재하는 대부분의 망간은 Mn<sup>2+</sup>의 형태이다. 망간의 존재 형태 중 Mn<sup>2+</sup>와 Mn<sup>4+</sup>의 망간이 환경학적으로 중요하며 망간의 존재형태에 따른 색도현상은 **Table 1**과 같다(Sommerfeld, 1999).

**Table 2**는 망간의 국내외 수질기준을 나타내고 있다. 망간의 수질기준은 크게 건강상의 관점에서 설정된 기준과 심미적 측면에서 설정된 기준이 있다. 많은 국가에서 처음에는 망간에 대한 수질기준을 건강학적 관점에서 설정하였으나, 망간이 건강에 미치는

**Table 2.** 망간의 국내외 수질기준

(단위: mg/L)

한국	미국	일본	WHO
0.3 이하	0.05 이하 <sup>1)</sup>	0.05 이하 <sup>2)</sup>	0.5 이하 <sup>4)</sup> 0.1 이하 <sup>5)</sup>

주 1) 제2종 음용수수질기준(Secondary Drinking Water Standards)임

2) 성상에 관한 법적 수질기준임

3) 쾌적수질항목 목표치임

4) 건강학적 측면에서의 수질기준임

5) 심미적인 측면에서의 수질기준임

**Table 3.** 망간의 산화반응식 및 산화제 요구량

산화제	반응식	산화제 요구량(mg/mg Mn <sup>2+</sup> )
산소	$2\text{MnSO}_4 + 2\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 2\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2$	0.29
염소	$\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2$	1.29
이산화염소	$\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{NaHCO}_3 + 2\text{ClO}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{NaClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	2.46
과망간산칼륨	$3\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow 5\text{MnO}_2 + 2\text{KHCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2$	1.92

영향이 매우 적은 것으로 알려진 후에는 대부분 심미적인 항목으로 취급하고 수질기준을 보다 강화하여 왔다. 세계보건기구(WHO)의 경우 건강학적 측면에서의 망간 기준은 0.5mg/L 이하로 규정하고 있으나 심미적 측면에서는 0.1mg/L 이하를 수질기준으로 권장하고 있다(WHO, 1993; Kawamura, 2000). 일본의 경우 망간과 관련한 법적 수질기준은 0.05mg/L 이하이다. 한편, 법적 수질기준과는 별도로 양질의 수돗물 생산을 목적으로 설정한 망간을 포함한 쾌적수질 항목이 있으며, 망간의 쾌적수질 목표치는 0.01mg/L 이하이다(日本水道協會, 2000).

현재 국내 먹는물 수질기준은 미생물에 관한 기준, 건강상 유해영향 무기물질에 관한 기준, 건강상 유해영향 유기물질에 관한 기준, 심미적 영향물질에 관한 기준, 소독제 및 소독부산물에 관한 기준 등 5개 그룹으로 분류되어 있다. 이중 망간은 심미적 영향물질로 분류되며, 수질기준은 0.3mg/L 이하이다. 그러나 이러한 소분류는 상대적으로 최근에 이루어졌으며 2000년 이전에는 소그룹으로 분류하지 않고 대부분 건강상 유해물질의 차원에서 기준을 설정했다. 현재 망간에 관한 국내 수질기준은 예전에 건강상 기준의 관점에서 0.3mg/L 이하로 설정된 것으로 추정되며, WHO가 망간에 대해 건강에 관한 기준보다 5배 강화된 값을 심미적 기준으로 설정한 것처럼 국내의 수질기준도 심미적 영향물질로 분류된 망간에 대해 현재의 0.3mg/L 이하 보다 훨씬 강화하여 선진국 수준인 0.05mg/L 이하나 이보다 더 낮은 기준으로 변경하는 것을 신중하게 검토하여야 할 것으로 생각된다. 일반적으로 먹는물에서 망간의 농도가 0.05mg/L 이하이면 흑수로 인한 민원발생 가능성이 낮은 것으로 알려져 있다(丹保 등, 1999).

1.3. 망간 제거 메커니즘

원수에 존재하는 용존성 망간은 일반적인 정수처

리공정에서는 거의 제거되지 않으므로, 망간에 의한 장애가 발생할 우려가 있는 경우는 망간제거를 위한 별도의 처리공정이나 추가적인 처리가 필요하다. 용존성 망간의 제거 방법으로는 크게 산화에 의한 방법, 망간사에 의한 접촉여과법, 이온교환법 또는 미생물을 이용한 방법 등으로 구분할 수 있다.

망간은 일반적인 정수처리 조건에서는 전량 산화시키기가 어려워 산화후 침전만으로는 완전제거가 어렵다. 따라서 급속여과시스템을 사용하는 국내 정수장에서는 효율적인 망간제거를 위해 대부분 망간사여과공정을 운영하며, 전처리 유무에 따라 침전지 전단에서 산화처리를 하는 경우와 침전지 후단에서 산화처리를 하는 경우로 나눌 수 있다. 첫 번째 경우는 침전지 전단계에서 염소 등의 산화제를 주입하여 망간이온을 불용성의 이산화망간으로 산화시킨 후 일부를 침전시키고 여기서 제거되지 않은 망간을 망간사여과를 통해 제거하는 경우이며, 두 번째는 망간사만을 이용한 접촉여과를 통해 망간을 제거하는 것이다. 두 번째 방법의 경우 여과지 전단에서 염소를 주입하게 되며, 이는 여과지 유입수내의 망간이온 산화보다는 망간사의 재생을 위하여 주입하는 경우가 대부분이다.

망간의 산화는 용존상태로 존재하는 Mn<sup>2+</sup> 이온을 산화제를 사용하여 Mn<sup>4+</sup> 형태의 불용성 이산화망간(MnO<sub>2</sub>)으로 만드는 공정으로 산소, 염소, 과망간산칼륨, 이산화염소, 오존 등의 산화제에 의하여 이루어진다. 외국에서는 주로 염소와 과망간산칼륨을 망간의 산화를 위하여 사용하나 국내에서는 과망간산칼륨이 수처리제로 지정되어 있지 않아 대부분 염소를 사용한다. 국내 대부분의 정수장에서는 전염소 또는 중염소 투입시설이 갖추어져 있어 별도의 추가 시설 없이 염소를 이용한 망간 산화가 가능하다. 한편, 망간 산화에 사용되는 주요 산화제의 반응식 및 산화제 요구량은 Table 3과 같다(AWWA, 1998; AWWA,

1999).

망간사를 이용한 여과는 원수나 침전수를 망간이온 흡착능력이 있는 망간사의 여층을 통해 급속여과하여 원수 중의 망간이온을 망간사의 표면에 흡착하여 제거하는 방법이다. 일반적으로 사용되는 망간사에는 Manganese greensand, Anthrasand, Pyrolusite, Brim™ 등이 있다. Manganese greensand는 Glauconite(해록석)에 인위적으로 이산화망간을 피복시켜 만드는 것으로, 피복정도는 4mg MnO<sub>2</sub>/1,000mg greensand(0.4% of total weight)이며 유효경은 0.3~0.35mm, 균등계수는 1.6 이하이고 비중은 2.4 정도이다(Sommerfeld, 1999). Anthrasand는 현장에서 만들어진 망간사로서 안트라사이트나 모래를 일정 시간동안 Mn<sup>2+</sup>이온에 담가둔 후 염소나 이산화염소를 고농도로 주입하여 이산화망간의 피막을 생성시키거나 전처리공정에서 산화된 이산화망간을 여재에 피복시켜 생성시킨다. 이산화망간의 피막이 생기는 기간은 현장조건에 따라 수주에서 수년이 걸릴 수 있다. 국내 정수장에서는 대부분 정수처리 과정에서 만들어진 망간사(Anthrasand)를 이용하여 접촉여과를 실시하고 있다.

망간사에 의한 망간이온의 제거는 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다(水道技術研究センター, 2000). 망간사의 표면에 망간이온이 닿으면 접촉산화작용에 의하여 망간이온은 망간사의 표면에 산화물이 되어 고정됨으로써 수중에서 제거되고, 생성된 MnO<sub>2</sub>·MnO·H<sub>2</sub>O는 불활성이며 접촉산화력을 상실하게 된다. 따라서, 망간사가 지속적으로 망간이온의 흡착능을 갖기 위해서는 주기적으로 망간사를 재생(regeneration)하여야 한다. 접촉산화력을 상실한 망간사에 염소 등의 산화제를 주입하면, 불활성화된 망간사가 다시 활성화 되어 연속적으로 용존성 망간을 제거할 수 있게 된다. 국내 정수장에서 망간사의 재생을 위하여 주로 사용하는 방법은 망간사 여과지 전단에 전염소나 중간염소의 형태로 지속적으로 염소를 주입하는 것이다. 망간사 재생을 위해서는 보통 0.5mg/L 이상의 여과지 유출수 잔류염소를 유지하여야 하며 요구되는 잔류염소 농도는 원수의 pH 및 수온에 따라 달라진다.

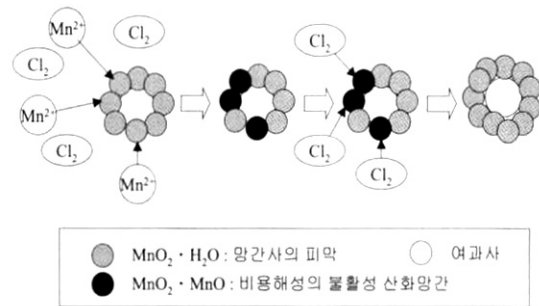
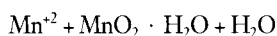
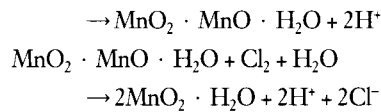


Fig. 1. 망간접촉여과의 모식도(水道技術研究センター, 2000).



## 2. 실험방법

### 2.1. 조사방법

국내 정수장에서 발생하는 망간의 농도 특성을 조사하기 위해 전국에 산재한 일정규모 이상의 31개 광역상수도 정수장(한강수계 10개소, 금강·섬진강수계 11개소, 낙동강수계 10개소)을 대상으로 분석을 실시하였다. 주요 분석항목은 원수 및 정수에서의 망간 검출농도, 정수처리 공정중 망간의 제거 특성, 망간접촉여과 공정의 운영최적화 등이다.

### 2.2. 분석방법

망간은 다양한 분석기기를 이용하여 분석이 가능하며 상수처리에서 일반적으로 많이 사용되는 기기는 자외선/가시광선 분광광도계(UV-Visible Spectrophotometer), 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectrophotometry), 유도결합플라즈마 방출분광계(Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy), 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) 등이 있다. 본 실험에서는 AA(SpectraAA-22, Varian), ICP(Optima 3000XL, PerkinElmer), ICP-MS(ELAN 9000, PerkinElmer)를 이용하였다. 대부분의 경우에는 ICP를 이용하였으며, 저농도의 경우 감도가 좋은 ICP-MS를 이용하였고 고농도의 경우에는 AA를 이용하기도 하였다.

수질측정의 경우 분석자료의 신뢰성을 높이기 위

**Table 4.** 조사대상 31개 정수장 원수의 망간농도 현황(조사기간: 2004. 1~2004. 12)

수계	정수장명	수원	원수중 망간농도(mg/L)		
			최대	최소	평균
한강	A	호소	0.000	0.000	0.000
	B	하천	0.160	0.000	0.041
	C	호소	0.150	0.000	0.039
	D	호소	0.000	0.000	0.000
	E	하천	0.000	0.000	0.000
	F	호소	0.200	0.000	0.015
	G	호소	0.000	0.000	0.000
	H	호소	0.130	0.020	0.036
	I	호소	0.000	0.000	0.000
	J	호소	0.460	0.000	0.028
금강·섬진강	K	호소	0.060	0.000	0.033
	L	호소	0.530	0.007	0.169
	M	호소	0.071	0.000	0.007
	N	하천	0.280	0.000	0.092
	O	호소	0.110	0.000	0.011
	P	호소	0.009	0.000	0.004
	Q	호소	0.204	0.000	0.051
	R	호소	0.000	0.000	0.000
	S	호소	0.000	0.000	0.000
	T	하천	0.000	0.000	0.000
U	호소	0.060	0.000	0.005	
낙동강	V	하천	0.118	0.000	0.019
	W	하천	0.094	0.000	0.02
	X	호소	0.092	0.040	0.064
	Y	호소	0.031	0.000	0.013
	Z	호소	0.033	0.000	0.013
	AA	호소	0.110	0.000	0.018
	AB	호소	0.120	0.000	0.015
	AC	호소	0.000	0.000	0.000
	AD	호소	0.000	0.000	0.000
	AE	호소	0.000	0.000	0.000

하여 정부로부터 공인 받은 4개의 먹는물검사기관에서 시료를 취합하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 원수 및 정수장에서의 망간농도 현황

Table 4는 조사 대상 31개 정수장 원수의 2004년 망간농도 분포를 나타내고 있다. 측정주기는 주 1회이다. 망간은 집수구역내의 지질학적 특성 등에 따라 매우 다른 농도분포를 나타낼 수 있다. 조사대상 기간중 최대농도는 금강·섬진강 수계의 부안호에서 취수하는 L정수장에서 2004년 2월에 0.53mg/L의 농도

로 발생하였다.

Fig. 2는 2004년도에 측정된 정수장별 원수의 망간농도 분포를 나타내고 있으며 그래프 상단의 점은 최대발생농도, 중간과 하단의 점은 각각 평균값과 최소값을 나타내고 있다. 조사 대상 31개 정수장중 11개 정수장은 원수에서 정량한계 미만으로 검출되었으며 20개 정수장에서는 일정농도 이상으로 검출되었다. 원수의 망간농도가 먹는물 수질기준이상으로 검출된 곳은 호소수를 상수원으로 하는 J와 L정수장 2개소이다. 최대농도가 0.2mg/L 이상인 5개 정수장중 N정수장만이 금강중류에서 취수하며, 다른 4개소는 모두 호소에서 취수하는 것으로 조사되었다. Fig. 2에 표시

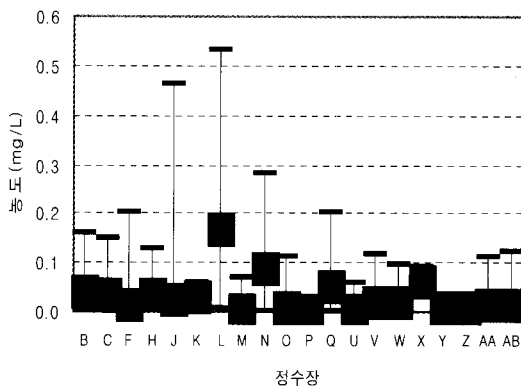


Fig. 2. 정수장별 원수의 망간농도 분포(최대, 평균, 최소)(조사 기간: 2004. 1~2004. 12).

주) 원수에서 정량한계 미만으로 검출된 정수장은 표시되지 않았음.

된 20개 정수장중 N, V, W정수장을 제외한 17개 정수장은 호소수를 취수원으로 하고 있다. 원수의 망간농도 분포현황을 조사한 결과 하천수보다는 호소수를 상수원으로 하는 경우 망간농도가 상대적으로 높았으며, 이는 호소수의 수온변화에 의한 전도현상 발생시 호소저층에서 용출된 망간이온이 호소상층부로 이동하면서 발생하는 현상으로 생각된다.

일반적으로 하천수의 경우는 망간이 산화되어 불용성인 경우가 많으나 호소수의 경우는 용존성 망간이 상대적으로 높다. 한편, 철의 경우는 산소와 접촉하면 쉽게 산화되기 때문에 호소저층에서 용출이 되더라도 전도현상 발생시 호소 표층부로 이동하면서 수중의 용존산소 혹은 대기와 접촉하여 쉽게 불용성의 산화철 형태가 되어 다시 침전되나, 일반적으로 망간이온은 공기와 접촉하더라도 쉽게 산화되지 않아 호소 저층에서 일단 용출된 상태에서 전도현상이 발생하면 호소 상층까지 용존이온의 형태로 이동하게 된다.

Fig. 3은 부안호에서 취수하는 L정수장 원수를 대상으로 주 1회 주기로 실시한 5년간(2000. 1~2004. 12)의 수질변화를 나타내고 있다. 원수의 망간농도는 동절기(11~12월)에 매우 높고 하절기(6~8월)에는 낮은 일정한 경향성을 나타내었다. 이는 L정수장 원수의 망간 농도가 호소수 수질변화에 직접적으로 영향을 받으며 특히 호소수의 전도현상 발생과 매우 밀접한 관계를 갖는 것으로 추측된다. 조사 대상 정수

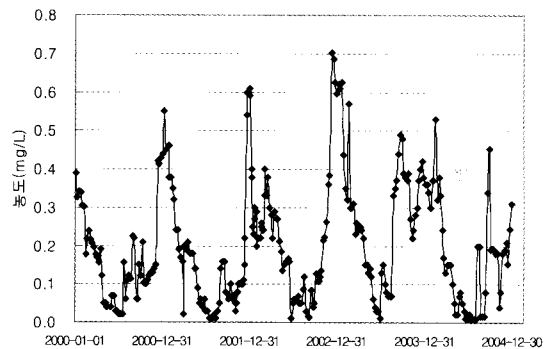


Fig. 3. L정수장 원수의 망간농도 분포(부안호에서 취수).

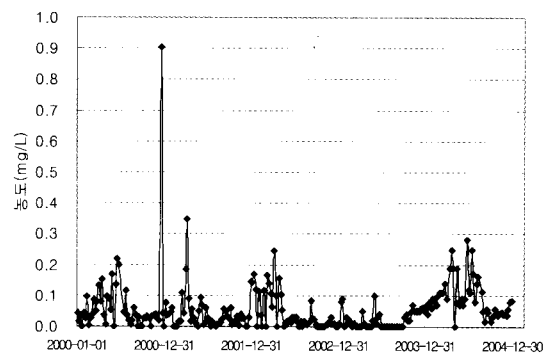


Fig. 4. N정수장 원수의 망간농도 분포(금강중류에서 취수).

장중 호소수를 취수원으로 하는 경우는 Fig. 3과 유사한 경향을 갖는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 금강 중류의 표류수를 취수하는 N정수장 원수의 망간농도 변화를 나타내고 있다. 이 경우 원수의 망간농도는 전반적으로 2~7월에 상대적으로 높게 나타났으나, 하천수를 취수하는 경우에는 수량 및 수질변화 등 많은 요소에 영향을 받으므로 계절적인 경향성은 약한 것으로 생각된다.

한편, Fig. 5는 31개 조사대상 정수장의 정수를 대상으로 주 1회 망간농도를 조사한 결과이다. 조사대상 정수장에서 모두 국내 수질기준인 0.3mg/L 이하로 생산하였으나, 외국의 강화된 수질기준을 적용할 경우 일부 정수장에서 기준을 초과한 것으로 조사되었다. 연평균농도를 기준으로 할 경우 2개소를 제외한 29개 정수장에서 Table 2에 제시된 기준중 가장 강한 기준인 일본의 심미적 수질기준 0.01mg/L 이하로 처리한 것으로 조사되었다. 그러나 연최대농도를 기준으로 할 경우 11개소에서 0.01mg/L를 초과하였으며, 미국의 0.05mg/L 이하를 기준으로 할 경우에

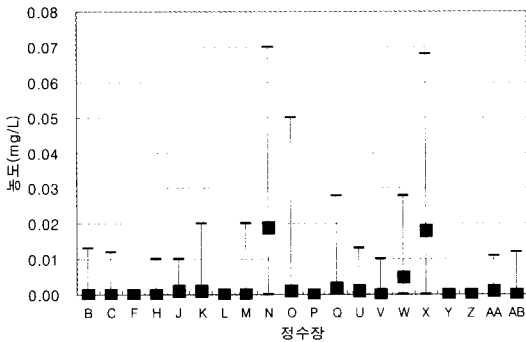


Fig. 5. 정수장별 정수의 망간농도 분포(최대, 평균, 최소) (조사 기간 : 2004. 1~2004. 12)

주) 원수에서 정량한계 미만으로 검출된 정수장은 표시되지 않았음.

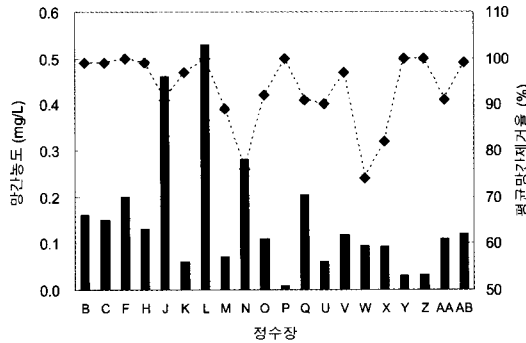


Fig. 6. 정수장별 원수의 최대 농도 및 망간제거율.

도 2개 정수장에서는 기준을 초과한 것으로 나타나서 정수처리 공정중 망간농도를 저감시키기 위한 지속적인 노력이 요구된다.

조사대상 정수장의 망간제거율은 Fig. 6에 나타내었으며, 평균 93%로 조사되었다. 이중 망간제거율이 80% 미만인 정수장은 N과 W 2개소이며 두 정수장 모두 모래여과지의 일부를 유기물제거를 위해 입상활성탄여과지로 교체하여 여과과정중 망간이온의 흡착력이 저하된 것에 기인하는 것으로 생각된다. 망간사여과지를 이용한 망간제거의 경우 망간제거율이 대부분 95% 이상인 것으로 조사되어 망간제거를 위하여 매우 유용한 방법인 것으로 생각된다.

X정수장의 경우 평균 망간제거율이 82%로 저조한 것으로 나타났으며, 이를 개선하기 위하여 2005년도에 원수 및 정수에 실시간 망간 모니터링 시스템을 구축하였으며, 망간사를 이용한 망간제거 기법 적용

을 통해 현재는 매우 안정적으로 망간을 처리하고 있다. L정수장의 경우는 Fig. 2에서 가장 높은 원수의 망간농도를 나타냈음에도 불구하고 매우 낮은 농도의 잔류망간이 남아 있는 것으로 조사되어 정수처리 공정을 통하여 매우 효과적으로 망간이 제거되는 것을 알 수 있다. 한편, N정수장의 경우는 L정수장과 비교하여 원수의 망간농도가 낮음에도 불구하고 잔류망간농도가 L정수장보다 높았는데, 이는 여과지 종류 및 사용 방법, 원수수질에 따른 망간의 존재형태 등과 밀접한 상관관계가 있을 것으로 생각된다. N정수장은 활성탄여과지와 모래여과지를 병행하여 사용하고 있어 동절기에 망간 제거 기능이 거의 없는 활성탄 여과지 사용으로, 경우에 따라 일시적으로 망간농도가 높게 나타날 수 있다. 또한, 일반적으로 원수의 TOC 농도가 높을 경우에는 망간이온이 다른 유기물과 착물을 형성하여 망간의 제거율이 낮은 것으로 알려져 있으며(Sommerfeld, 1999), 금강 중류에서 취수하는 N정수장의 경우 다른 상수원에 비해 원수수질이 저하된 것도 하나의 원인으로 생각된다. 한편, Fig. 2와 Fig. 5의 비교를 통해서도 알 수 있듯이 원수의 망간농도와 정수처리후 잔류 망간농도간의 상관관계는 매우 낮은 것으로 조사되었다.

### 3.2. 망간사를 이용한 접촉여과공정의 운영특성

조사대상 정수장중 원수의 망간농도가 높아 일반적인 정수처리 공정으로 망간이온 제거가 어려운 경우는 대부분 망간사를 이용한 접촉산화법을 통해 망간이온을 제어하고 있는 것으로 조사되었으며, Fig. 5를 통해 나타난 바와 같이 대부분의 정수장에서 안정적으로 망간을 처리하는 것으로 나타났다. 대부분의 정수장에는 전염소 혹은 중염소 투입을 통해 용존성 망간을 산화시킨 후 침전공정을 통하여 제거하고, 침전공정에서 제거되지 않은 망간을 망간사여과공정을 이용하여 제거하는 방식을 채택하고 있다.

Fig. 7은 조사대상 정수장 중 원수 망간농도가 가장 높은 L정수장에서 운영중인 망간사 여과지 2지를 대상으로 여층깊이별 이산화망간 부착량을 조사한 것으로, 망간사 부착량은 표층에 집중되어 있으며 아래로 내려갈수록 줄어드는 것으로 조사되었다. 시판되는 망간사의 이산화망간 피복정도가 여재 1g 당 4mg MnO<sub>2</sub>임을 고려할 때 여재표층의 이산화망간 피복정

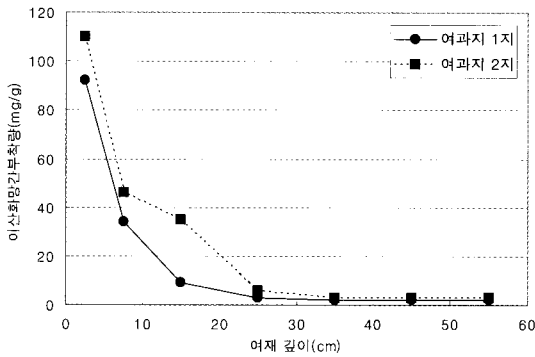


Fig. 7. 여과지 깊이별 이산화망간 부착량 현황.

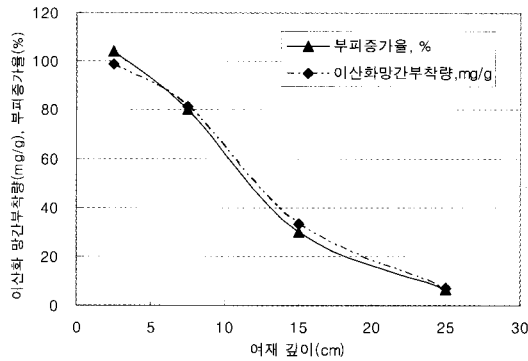


Fig. 8. 여과지 깊이별 이산화망간 부착량과 부피 증가율 비교.

도는 시판되는 망간사의 약 25배에 해당하는 것으로 조사되었으며, 이는 망간사의 표층에서 망간이온이 매우 효과적으로 제거되는 것을 의미한다. 일부 정수장의 경우 망간부착량 실험결과 여과지 하부의 자갈층이나 하부집수장치도 검은색으로 피복된 것으로 조사되었는데 이는 표층에 형성된 망간사를 통해 제거가 불충분한 망간이온이 여과지 하부까지 도달한 것으로 생각되며, 여층에서 망간이온이 충분히 제거되지 못했다는 것을 의미한다. 이 경우 망간이온의 여과지 누출가능성이 매우 높다.

한편, Fig. 8은 여재깊이별 이산화망간 부착량과 여재의 부피증가율을 나타낸다. 부피증가율은 운영중인 망간사의 부피(a)에서 이산화망간의 피복을 제거한 후의 여재 부피(b)를 뺀 후 이를 다시 b로 나눈 값이다. 즉  $(a - b)/b \times 100$ 으로 계산하였다. 여재표층의 경우는 부피 증가율이 100% 이상으로 조사되어 당초 포설한 여재의 직경보다 상당히 증가한 것으로 나타

났으며, 또한 망간사의 입경이 커짐에 따라 실질적으로는 여층의 깊이가 증가하는 현상이 나타났다. 망간사의 부피증가정도는 망간부착량 증가에 비례하였으며, Fig. 8에서 부피증가율의 기울기가 여재깊이에 따라 망간부착량과 비교하여 다소 줄어드는 것은 망간이 피복되기 전의 여재입경이 여재깊이에 따라 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

망간사의 망간 제거능은 망간사 표면의 이산화망간에 의존한다. 따라서 이산화망간의 망간흡착능이 소진되면 망간사는 더 이상 망간을 흡착할 수가 없으며, 이 경우 재생을 통해 망간사의 흡착능력을 복원하여야 한다. 외국의 경우는 과망간산칼륨을 사용하기도 하나, 국내의 경우 대부분 염소를 이용하여 재생을 실시하며 재생이 충분하지 않을 경우는 망간사가 망간이온을 충분히 흡착할 수 없어 망간이 적정하게 제거되지 못하고 여과지에서 누출될 수 있다. Fig. 9는 pH와 잔류염소 농도에 따른 재생현황을 나타내고 있다. 망간사가 적정하게 재생이 될 경우에는 망간사에서 망간 제거율이 100% 수준에 도달하여야 하나 pH가 낮고 잔류염소농도가 낮을 경우 망간이 누출되는 것으로 조사되었다. 즉, 망간사에 부착된 망간을 산화제를 이용하여 전량 이산화망간으로 산화시켜야 망간사가 재생되어 다시 망간이온을 흡착할 수 있는 기능을 가질 수 있지만, pH가 낮고 산화제 주입농도가 낮을 경우에는 망간사의 재생이 충분하게 이루어지지 않을 수 있기 때문이다. 따라서 망간사를 재생하기 위해서는 정수장별로 원수수질특성에 맞는 재생방법을 확립하여야 하며 실험대상이었던 L정수장의 경우는 원수의 pH가 7일 때는 잔류염소 농도를 0.8mg/L 이상 유지하여야만 망간사의 충분한 재생이 이루어져 망간이온이 적정하게 제거되는 것으로 조사되었다.

망간사는 효율적인 재생이 이루어질 경우 망간 흡착능을 계속 유지할 수 있으므로 반영구적으로 사용할 수 있다. 그러나 적정한 역세척이 이루어지지 않을 경우에는 망간사의 직경이 너무 커져 여층의 탁질 제거능력이 감소할 수도 있으며, 망간사와 용존성 망간과의 실질적인 접촉시간이 줄어들어 용존성 망간의 처리효율이 저하될 수도 있다(水道技術研究センター, 2000). 망간사는 망간이온의 제거기능도 갖지만 탁질 제거도 주요한 기능이므로 효율적인 역세척을 통해



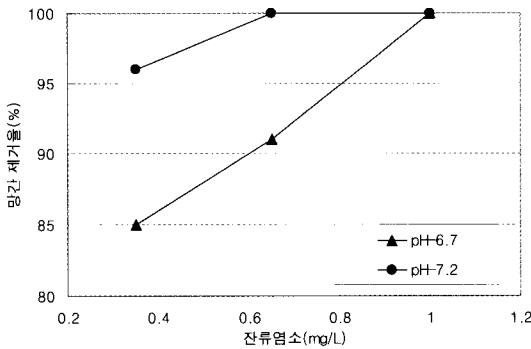


Fig. 9. pH와 여과지 잔류염소 농도에 따른 망간제거율.

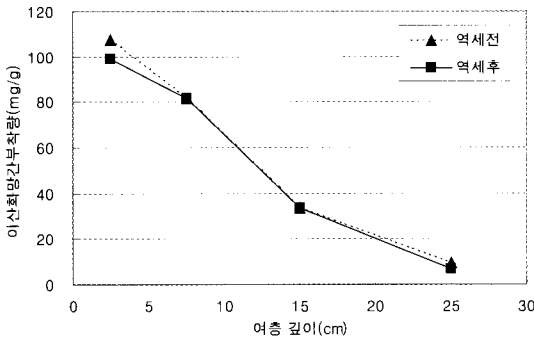


Fig. 10. L정수장 여과지 역세척 전후 망간부착량 변화.

적정한 여재의 유효경을 유지하여 충분한 탁질제거능력을 확보하도록 하여야 한다. 따라서 과잉으로 부착된 이산화망간은 역세척을 통하여 제거하여 망간사의 구경을 적절하게 유지하여야 한다. 이산화망간은 탁질과는 달리 화학적으로 망간사와 결합하므로 망간사에 과잉으로 부착된 이산화망간을 역세척을 통해 제거하기 위해서는 탁질제거를 위한 역세척의 경우보다 더 큰 전단력이 필요하다. Fig. 10은 역세척 전후의 이산화망간 부착정도를 조사한 결과이다. 분석결과 역세척을 통해 이산화망간이 충분히 제거되지 않는 것으로 조사되었으며, 여과지의 주요 기능이 망간이온 제거일 경우에는 망간사에 과잉으로 부착된 이산화망간을 효율적으로 제거하기 위하여 공기역세척공정을 도입하는 것이 필요하다. 미국수도협회(AWWA)에서도 망간사를 적용하는 경우에는 역세척 효율을 높이기 위하여 물단독 역세척보다는 공기+물역세척을 권장하고 있다(Sommerfeld, 1999). 그

러나 31개 조사대상 정수장중 B, J, W 등 4개소를 제외한 27개 정수장은 모두 물역세척을 실시하고 있다.

#### 4. 결 론

전국의 31개 광역상수도 정수장을 대상으로 원수와 정수의 망간 발생현황, 망간사 운영현황 등을 분석하였으며 주요사항은 아래와 같다.

1. 원수의 망간농도 조사결과 먹는물 수질기준인 0.3mg/L 이상인 곳은 31개소중 2곳으로 조사되었다. 2004년을 조사대상기간으로 할 경우 최대 농도는 부안호에서 취수하는 L정수장의 0.53mg/L로 조사되었으며 조사대상정수장의 년평균농도는 모두 0.2mg/L 이하로 나타났다. 한편, 호소수를 취수하는 경우는 호소의 전도현상에 영향을 받아 원수의 망간 농도가 계절별로 일정한 경향성을 나타내었으나, 하천수의 경우는 계절적인 경향성이 상대적으로 낮았다.

2. 정수의 경우 모든 정수장에서 먹는물 수질기준인 0.3mg/L보다 낮은 농도로 검출되었다. 그러나 선진국의 심미적 기준(0.05mg/L 이하 혹은 0.01mg/L 이하)을 적용할 경우 많은 정수장에서 망간의 제거율을 더 높여야 하는 것으로 조사되었다. 최대 농도가 0.05mg/L를 초과하는 정수장도 8개소로 조사되어 흡수 발생을 최소화하기 위해서는 보다 철저한 망간관리가 필요하다.

3. L정수장을 대상으로 여재 깊이별 이산화망간 부착량을 조사한 결과 여과지 표층에서 가장 많은 부착이 이루어 졌으며 여과 지속과 더불어 여과지 하층에도 이산화망간의 부착량이 증가하는 것으로 조사되었다.

4. 망간사 재생을 위해서 조사대상 정수장은 모두 염소를 산화제로 이용하고 있었으며, 필요한 염소주입량은 여과수의 pH에 많은 영향을 받는 것으로 조사되었다. L정수장의 경우, 여과수의 pH가 7.0일 때는 여과지 잔류염소가 0.8mg/L 이상이어야만 망간사를 완전하게 재생할 수 있었으며, 재생이 불완전할 경우는 망간이 처리수로 누출되었다.

5. 조사대상 정수장중 27개 정수장은 물역세척을 실시하고 있었으며, L정수장을 대상으로 역세척 전후의 이산화망간 부착량을 분석한 결과, 이산화망간

의 충분한 탈착이 이루어 지지 않아 일부 정수장에서  
는 공기역세척 등을 이용하여 망간사에 과잉으로 부  
착된 이산화망간 제거가 필요한 것으로 조사되었다.

#### 참고문헌

환경부 (2005) <http://www.me.go.kr>.

AWWA (1998) *Water Treatment Plant Design*, 3rd Ed., AWWA,  
Denver, pp. 228-230.

AWWA (1999) *Water Quality and Treatment* 5th Ed., AWWA,  
Denver, pp. 12.24-12.25.

Kawamura, S. (2000) *Integrated Design and Operation of Water  
Treatment Facilities*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New

York, pp. 523-527.

Sommerfeld, E.O. (1999) *Iron and Manganese Removal Handbook*,  
AWWA, Denver. pp. 13-92.

WHO(한무영역) (1993) *Guidelines for Drinking Water Quality*,  
2nd, Ed., pp. 64-65, 147.

Williams, R.B. and Culp, G.L. (1986) *Handbook of Public Water  
System*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, pp.  
633-644.

丹保憲仁, 小笠原統一 (유명진, 조용모 공역), 1995, 상수처  
리, 동화기술, pp. 110-114, 343-345.

日本水道協會 (2000) *水道施設設計指針*, pp. 332-334.

水道技術研究センター(2000), *浄水技術ガイドライン*, pp.  
87-89.