

## 산화망간피복여재를 이용한 용존망간 제거

# Soluble Manganese Removal Using Manganese Oxide Coated Media (MOCM)

김진근<sup>1,\*</sup> · 정세채<sup>2</sup> · 고수현<sup>3</sup>

Jinkeun Kim<sup>1,\*</sup> · Sechae Jeong<sup>2</sup> · Suhyun Ko<sup>3</sup>

1 한국수자원공사 수자원교육원

2 한국수자원공사 자원관리팀

3 한국수자원공사 전북지역본부

(2006년 6월 27일 논문 접수; 2006년 9월 27일 최종 수정논문 채택)

### Abstract

Soluble manganese removal was analyzed as a function of filter media, filter depth, presence or absence of chlorination, and surface manganese oxide concentration in water treatment processes. Sand, manganese oxide coated sand (MOCS), sand+MOCS, and granular activated carbon(GAC) were used as filter media. Manganese removal, surface manganese oxide concentration, turbidity removal, and regeneration of MOCS in various filter media were investigated. Results indicated that soluble manganese removal in MOCS was rapid and efficient, and most of the removal happened at the top of the filter. When filter influent (residual chlorine 1.0mg/L) with an average manganese concentration of 0.204mg/L was fed through a filter column, the sand+MOCS and MOCS columns can remove 98.9% and 99.2% of manganese respectively on an annual basis. On the other hand, manganese removal in sand and the GAC column was minimal during the initial stage of filtration, but after 8 months of filter run they removed 99% and 35% of manganese, respectively. Sand turned into MOCS after a certain period of filtration, while GAC did not. In MOCS, the manganese adsorption rate on the filter media was inversely proportional to the filter depth, while the density of media was proportional to the filter depth.

**Key words:** manganese oxide coated sand (MOCS), manganese removal, black water, granular media filtration, adsorption

**주제어:** 산화망간피복사, 망간제거, 흑수, 입상여과, 흡착

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

## 1. 서 론

수돗물의 안전성을 평가할 수 있는 지표중의 하나인 탁도는 최근 정부의 수질기준 강화와 수도사업자의 지속적인 정수처리 공정관리 개선으로 특광역시와 광역상수도 정수장에서 생산되는 수돗물의 경우 대부분 일평균 0.1NTU 이하로 유지되고 있다. 그러나 이러한 지속적인 수돗물 안전성 향상에도 불구하고, 2005년 실시한 여론조사결과 국민의 57.8%는 수돗물이 식수로 부적합하다고 생각하고 있으며 부적합하다고 답한 응답자의 43.9%는 막연한 불안감을, 26.3%는 냄새를, 12.2%는 녹물을 부적합 사유라고 대답했다(환경부, 2005). 즉, 막연한 불안감과 함께 심미적 영향물질인 냄새, 탁도, 녹물 등이 수돗물 불신의 주요 원인으로 조사되었다. 일정규모 이상의 정수장에서 생산되는 수돗물에서 점토계통의 물질로 인한 탁도 발생은 많지 않을 것으로 생각되며 시민이 느끼는 탁도는 관부식 등에 의한 적수(녹물)와 정수처리 과정에서 충분히 제거되지 않은 망간에 의한 흑수가 큰 비중을 차지할 것으로 생각된다.

적수와 흑수의 주요 원인물질은 철과 망간이다. 철과 망간은 침식작용이나 용해작용에 의하여 상수원에 존재하는 경우가 대부분이다. 적수는 정수장에서 미처리된 용존성 철과 급배수관망의 부식 등에 의해서 발생할 수 있으나, 국내 상수원의 철농도 및 정수처리기술 등을 고려할 경우 대부분 급배수관망의 부식에 의해 발생하는 것으로 생각된다. 한편, 흑수의 발생은 급배수관망의 부식과는 무관하며 상수원에 존재하는 망간의 처리가 불충분할 경우에 일어날 수 있다.

망간은 지각의 약 0.1%를 구성하며(Williams 등, 1986) 환경조건에 따라 0, 2, 4, 6, 7의 다양한 산화수를 가질 수 있다. 정수장에서 미처리된 용존성의 2가 망간이 급배수계통에 유입될 경우 수돗물에 존재하는 유리잔류염소와 긴 체류시간동안 지속적으로 반응하여 불용성의 4가 망간으로 산화될 수 있으며, 이 경우 2가의 망간이온으로 존재할 때와 비교하여 색도가 약 300-400배 증가하게 되어 흑수가 발생할 수 있다(Sommerfeld, 1999; 日本水道協會, 2000). 일반적으로 상수원에 존재하는 망간의 농도는 건강상에 아

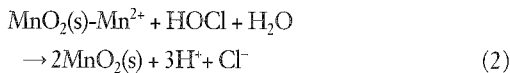
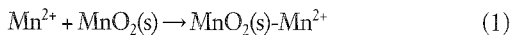
무런 문제가 없으나 수돗물에 존재할 경우 흑수문제를 발생시켜 수돗물에 대한 신뢰도를 저하시킬 수 있으므로 대부분의 국가에서는 망간을 심미적 영향물질로 분류하며 수질기준을 0.05mg/L 이하로 규정하고 있다. 한편, 국내의 망간 수질기준은 0.3mg/L 이하이나 대부분의 정수장에서 0.05mg/L 이하로 관리하고 있다(김진근 등, 2005).

상수원에 존재하는 망간은 대부분 2가의 용존성이거나 일부는 4가나 3가의 불용성으로 존재하기도 한다(Zaw 등, 1999; Hu 등 2004). 불용성 망간은 응집, 침전, 여과를 주요공정으로 하는 일반적인 정수처리 공정에서 효과적으로 제거할 수 있으나 용존성 망간은 일반적인 정수처리공정에서 제거율이 매우 낮다. 일반적인 정수처리 공정에서 용존성 망간 제거를 위하여 추가로 적용할 수 있는 공정은 망간접촉여과, 활성탄흡착, 생물학적 처리 등이 있으나 급속여과공정에서는 대부분 망간이온 흡착능력이 있는 산화망간피복여재(MOCM; manganese oxide coated media)의 표면에 용존망간을 흡착시켜 제거하는 망간접촉여과공정을 적용한다(Gouzinis 등, 1998; 水道技術研究セクター, 2000; Jusoh 등, 2005; 김진근 등, 2006). 이 경우 여재로는 주로 모래나 안트라사이트가 사용된다. 망간접촉여과에서 용존성 망간의 흡착반응속도는 매우 빠르며, 원수의 pH, 수온 및 산화제 투입 등에 의해 제거효율이 영향을 받는다. 원수의 pH가 높은 경우에는 처리효율이 증가되어 용존성 망간의 파괴 없이 장시간 운전이 가능하다. 따라서 원수의 pH가 낮아 접촉여과에서 충분한 망간제거효과가 없을 경우에는 원수 pH의 상승이 필요할 수 있다(Knocke 등 1988; Knocke 등, 1991).

망간접촉여과는 전처리 유무에 따라 침전지 전단에서 산화처리를 하는 경우와 침전지 후단에서 산화처리를 하는 경우로 나눌 수 있다. 첫 번째 경우는 침전지 전단계에서 용존상태로 존재하는  $Mn^{2+}$  이온을 염소 등의 산화제를 사용하여  $Mn^{4+}$  형태의 불용성 이산화망간( $MnO_2(s)$ )으로 만든 후 일부를 침전시키고 여기서 제거되지 않은 망간을 접촉여과 공정을 통해 제거하는 경우이다. 산화제로 염소를 사용할 경우 pH 8.5 이하에서는 산화되는 비율이 낮기 때문에 충분한 접촉시간이 확보되지 않을 경우 실용적인 방법이라고 보기는 어렵다(Knocke 등, 1991; Sommerfeld,

1999; Kawamura, 2000). 일반적으로 산화제에 의한 용존성 망간의 산화정도는 원수의 pH와 수온이 높을수록, 주입되는 염소의 농도가 높고 접촉시간이 길수록 높아진다(Knocke 등, 1988; Sommerfeld, 1999). 두 번째는 접촉여과만을 통해 망간이온을 흡착 제거하는 것이다. 두 번째 방법의 경우 여과지 전단에서 염소를 주입할 수 있으며, 이는 여과지 유입수내의 망간이온 산화보다는 MOCM에 부착된 망간이온의 산화를 위해서 주입하는 경우가 대부분이다(Knocke 등, 1991; Sommerfeld, 1999).

MOCM 외에도 망간사(manganese greensand), Pyrolusite, Birm™ 등이 용존망간 제거를 위한 접촉 여재로 사용될 수 있으며, 이들의 공통점은 모두 여재 표면이 용존망간 흡착능이 있는 산화망간으로 피복되어 있다는 것이다. 국내 정수장에서는 용존망간 제거를 위해 대부분 여과공정중에 생성된 산화망간피복사(MOCS; manganese oxide coated sand)를 사용하고 있으며(김진근 등, 2005), MOCS는 용존망간뿐만 아니라 비소 등의 중금속 제거에도 유용하게 사용될 수 있다(Bajpai 등, 1999). MOCM에 의한 용존성 망간의 제거는 아래와 같이 나타낼 수 있다(AWWA, 1999).



MOCM의 표면에 망간이온이 닿으면  $\text{MnO}_2(\text{s})$ 의 흡착작용에 의하여 망간이온은 MOCM의 표면에 고정됨으로써 수중에서 제거된다. MOCM에 의한 용존성 망간의 흡착정도는 여재표면에 피복된 산화망간의 정도에 비례하며, Morgan 등(1964)에 의하면 이산화망간 1mol 당 용존망간 0.5-0.7mol 정도를 제거할 수 있다고 하였으나 Knocke 등(1991)에 의하면 이러한 결과는 실제 정수장에서 제한적이라고 한다. 한편, 생성된  $\text{MnO}_2(\text{s}) - \text{Mn}^{2+}$ 는 불활성이며 용존성 망간의 흡착력을 상실하게 된다. 따라서, MOCM이 지속적으로 용존성 망간의 흡착능을 갖기 위해서는 흡착력을 상실한 MOCM을 주기적으로 식 (2)와 같이 재생시켜야 한다. 용존성 망간의 흡착능을 상실한 MOCM에 염소 등의 산화제를 주입하면, 불활성화된

MOCM이 다시 활성화되어 연속적으로 용존성 망간을 제거할 수 있게 된다. 국내 정수장에서 MOCM의 재생을 위하여 주로 사용하는 방법은 MOCM이 포설된 여과지 전단에 전염소나 중간염소의 형태로 지속적으로 염소를 주입하는 것이다. 요구되는 염소농도는 원수의 pH, 접촉시간, 수온 및 MOCM에 흡착된 망간의 양에 따라 달라진다. 적정 잔류염소농도가 유지되지 않을 경우 MOCM의 재생이 불충분하여 충분한 망간이온의 제거가 이루어지지 않을 수 있으며, 이에 따라 수도꼭지에서 흑수가 발생할 수 있다(Knocke 등, 1991; 김진근 등, 2006).

본 연구의 목적은 망간접촉여과공정에서 여재, 전처리특성, pH 변화 등에 따른 용존망간 제거특성을 관찰하는 것이다. 접촉여과를 위한 여재로 모래, 모래 + MOCS, MOCS, 입상활성탄(GAC; granular activated carbon)을 채운 4개의 여과칼럼을 설치하고 각각에서의 망간제거율, 산화망간 부착량, 탁도제거율, 비중분포 등을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 조사방법

모래, 모래 + MOCS(용적비로 50%씩 혼합), MOCS, GAC가 충전된 직경 20cm의 4개 여과칼럼으로 구성된 모형플랜트를 이용하여 실험을 하였으며, 모형플랜트의 개략도와 여재 사양은 Fig. 1 및 Table 1과 같다. 본 연구에서 사용된 MOCS는 부안호를 상수원으로 하는 A정수장의 여과지에서 채취하

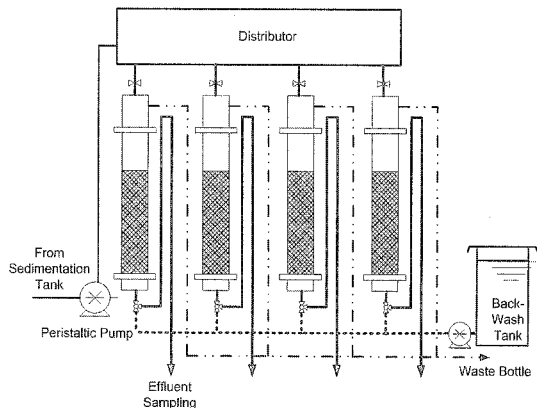


Fig. 1. Schematic of experimental filtration system(not to scale).

Table 1. Filter media specifications

Media	Sand	Sand+MOCS(1:1)	MOCS	GAC
Depth(cm)	95	81	70	87
Specific Gravity	2.49	2.47	2.25	1.16
Effective Size(mm)	0.95	0.81	0.7	0.55
Uniformity Coefficient	1.45	1.38	1.39	<1.9

였다. A정수장의 여재는 당초 모래였으나 약 5년간의 망간점착여과를 통해 모래 표면에 산화망간이 자연스럽게 코팅되어 망간사화 된 것으로 여재 g당 29.7mg의 망간 부착량을 보였다. 한편, GAC의 경우는 최근 일부 정수장에서 원수중의 유기물제거를 위해 기존 모래여과지를 GAC 여과지로 교체하는 경우가 있는데, 이 경우의 망간제거율을 고찰하기 위하여 설치하였으며, 공상체류시간은 10분으로 설계되었다.

여과칼럼의 유입수는 A정수장에서 응집후 침전처리된 침전지 유출수를 사용하였으며, 잔류염소는 1.0mg/L 전후였다. 여과칼럼당 유입량은 3.9m<sup>3</sup>/d, 여과속도는 A정수장과 동일하게 123m/d이었으며, 손실수두가 1m 될 때 역세척을 실시하였고 모형플랜트는 계절적 특성을 파악할 수 있도록 하기 위하여 약 1년간 운영하였다. 실험기간동안 여과칼럼 유입수의 평균 망간농도는 0.204mg/L이었다. 유입수 수질은 동절기에는 호소의 전도현상발생으로 망간농도가 높았으며, 하절기에는 망간농도는 낮아지는 경향을 보였다(김진근 등, 2006).

## 2.2. 분석방법

여재별 망간 부착량 시험은 칼럼별로 여과실험 전후에 여재를 채취하고 건조하여 망간과 기타 부착물을 용출시킨 후 용존망간으로 망간 부착량을 측정하였다. 먼저 여과칼럼에서 깊이별로 여재를 채취하고 여재에 부착된 탁질의 탈착을 위해 Jar-tester를 이용하여 150rpm으로 1분간 교반하여 탁질을 제거한 후 실온에서 건조하였다. 이후 여재 4g에 0.5% 질산 100mL 및 환원제인 hydroxylamine sulfate 250mg을 첨가하여 여재에 부착된 산화망간이 모두 용출될 때까지 약 2~3일 정치시켰다. 용출된 시료는 원자흡광광도계를 이용하여 먹는물공정시험법에 따라 망간의 농도를 측정한 후 망간부착량을 계산하였다. 한편, 여

과칼럼에서는 여재별로 pH, 탁도제거율, 여재 비중, 잔류염소 소모율, 유기물 및 소독부산물 전구물질 제거율 등을 조사분석 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. MOCS의 형태

MOCS의 표면은 매우 검었으며, 이는 여재표면이 불용성의 산화망간으로 코팅되었다는 것을 나타내고 있다. Fig. 2, 3은 산화망간으로 코팅되기 전의 모래와 산화망간피복사를 1,000배의 배율로 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 촬영한 이미지를 각각 나타내고 있다. 모래는 SEM 이미지 촬영전에 0.1N HCl을 이용하여 세척하였으며, 표면은 약간의 균열과 함께 전체적으로는 균일하고 평평한 모양을 나타내고 있다. 한편 MOCS의 이미지는 모래에 비해 표면이 매우 거칠며 여과과정중에 새롭게 형성된 산화망간으로 코팅되어 있는 것을 알 수 있다. MOCS에 피복된 망간의 양은 76mgMn/g 여재로 조사되었다. Hu 등(2004)이 MOCS를 SEM과 X-ray diffraction을 이용하여 분석한 결과, MOCS에 피복된 망간산화물은 대부분 MnO<sub>2</sub>,

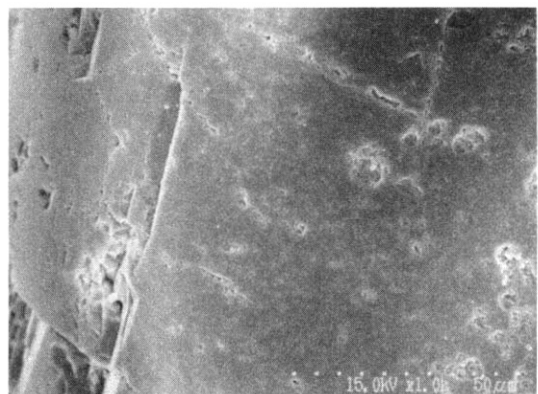


Fig. 2. SEM image of sand.

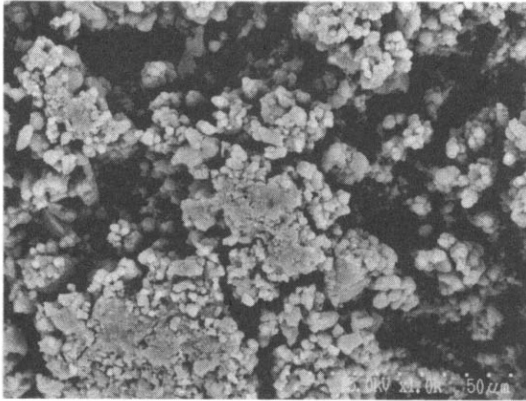


Fig. 3. SEM image of MOCS.

$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ 로 구성되어있음을 밝혀냈다.

### 3.2. 여재 깊이별 MOCS의 비중분포

Fig. 4는 A정수장의 MOCS 여과지 깊이별 여재 비중을 나타낸다. 당초 A정수장의 여재는 비중이 2.5-2.6인 모래를 사용하였으나, 5년간의 접촉여과공정을 통해 모래표면에 산화망간이 피복됨에 따라 MOCS화가 진행되어 여재의 비중은 점차로 감소하였다. 특히 표층(0-5cm)에서는 1.9의 작은 비중을 보이고 있으며, 심층부로 내려갈수록 일반 모래의 비중에 근접함을 알 수 있다. 이는 망간의 제거가 표층에서 집중적으로 발생하여 산화망간 부착량이 증가됨에 따라 여재의 비중이 모래에 비하여 감소되는 것으로 생각된다.

용존망간 제거를 위하여 MOCS를 이용한 접촉여과를 지속적으로 실시할 경우 MOCS는 점점 망간산화물로 피복되어 입경은 커지고 비중은 작아지게 된다. 여재의 비중이 작아질 경우 모래여재를 기준으로 설정한 역세척 속도로 역세척을 실시하면 여재의 팽창률이 과도하여 여재유실이 발생할 수 있으므로 이에 대한 대비가 필요하다. 모래칼럼에서와 같은 역세척 속도를 MOCS 칼럼에 적용하였을 경우 여재팽창률이 약 25% 증가하는 것으로 조사되었다. 따라서 모래여과지에서 MOCS 여과지로 전환될 경우 역세척시 적정 여재팽창률을 얻기 위해서는 당초 모래의 비중에 맞춰 설계된 역세척 속도보다 다소 낮게 운영할 필요가 있다(정세채 등, 2006).

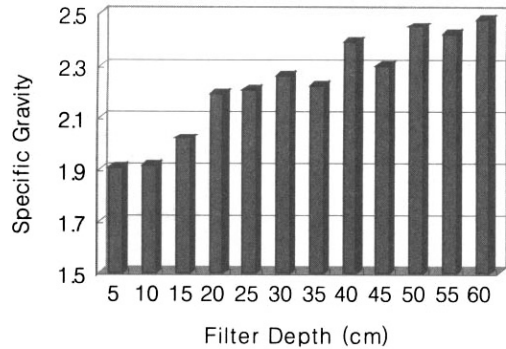


Fig. 4. Media density vs. filter depth in MOCS filter.

### 3.3. 여재별 망간 제거

여재별 망간제거 결과는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 연평균값으로 모래는 65.7%, 모래 + MOCS는 98.9%, MOCS는 99.2%, GAC는 16.5%의 망간 제거율을 보였다. 여과칼럼 전층을 MOCS로 한 경우와 모래 + MOCS로 한 경우에 있어 망간제거율은 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 현상은 망간 + MOCS 칼럼의 경우 여재간 비중차이에 의해 대부분 MOCS가 칼럼의 윗부분에 위치하게 되고 용존망간이 대부분 표층 15cm 이전에 제거되는 특성상(Knocke, 1991) MOCS 단독으로 칼럼을 설치했을 경우와 비교하여 큰 차이를 나타내지 않기 때문인 것으로 생각된다.

한편, Fig. 6은 1년간의 실험기간동안 모래와 GAC 칼럼의 유입수와 유출수의 망간농도를 나타내고 있다. 유입수의 망간농도는 호소의 전도현상으로 겨울철에 높고 여름철에 낮아지는 경향을 보이며, 이러한 경향은 A정수장의 유입수를 대상으로 5년간 분석한 자료와도 유사하다(김진근 등, 2006). 모래칼럼은 초

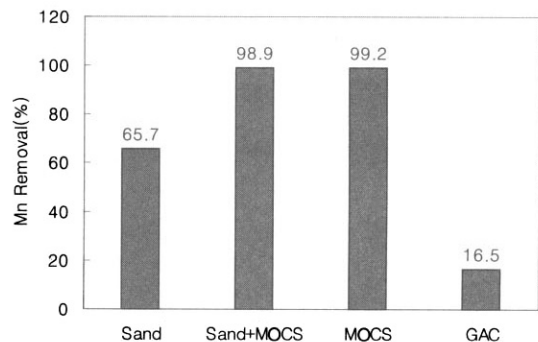


Fig. 5. Annual manganese removal in filter media.

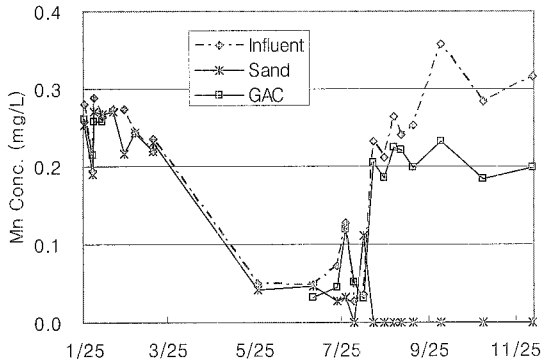


Fig. 6. Manganese removal in sand and GAC column.

기 6개월 동안 망간 제거율이 낮았으나 가동 후 약 7개월부터 제거율이 좋아지다가 8개월부터 99% 전후의 제거율을 보여 일정기간 운영 후에는 모래에 산화망간 피복이 생겨 접촉여과에 의한 망간제거가 효과적으로 이루어지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 모래 자체는 충분한 용존망간 제거능이 없으나 (Weng 등, 1986) 망간산화물이 조금씩 여재에 피복되면서 일정기간 후에는 MOCS로 전환되어 용존망간 제거율이 향상되는 것으로 생각된다. 한편, GAC는 가동 초기에는 망간제거율이 낮았으나, 8개월 후에 35% 정도의 제거율을 보였다. GAC의 경우 수온이 30°C 정도일 때 단위 g당 2.5mg의 망간 흡착력을 갖는다는 실험결과도 있으나 (Jusoh, 2005), 망간이온이 지속적으로 GAC 표면에 부착할 경우 입상활성탄의 세공을 막게 되어 GAC 포설의 본래 목적인 유기물 제거기능이 저하될 수 있다. 또한 GAC에 흡착된 망간물질의 산화를 위해 염소를 주입할 경우 염소가 GAC와 반응하여 염소소비량이 과다하게 높아지는 단점이 발생할 수도 있다.

염소가 주입되지 않은 상태로 접촉여과할 경우의 망간 제거율을 조사하기 위하여 염소가 주입되지 않은 침전지 유출수를 이용하여 22일간 여과실험을 실시하였으며, 실험기간 중 유입수의 평균망간농도는 0.265mg/L이었다. 망간제거율은 Fig. 7에 나타난 바와 같이 모래 + MOCS는 87%, MOCS는 95%로 나타나 여과칼럼 진단에서 염소를 주입하고 처리했을 경우와 비교하여 처리효율이 다소 저하되었다. 이러한 현상은 여과칼럼 진단에서 망간이온의 산화가 저하되어 여과칼럼 유입수중에 존재하는 망간 중 입자성망간의 농도가 줄어들어서 나타나는 현상과 여과과

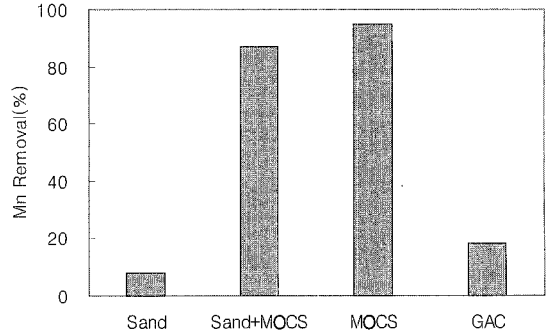


Fig. 7. Manganese removal without pre-filter chlorination.

정 중에 망간이온의 흡착으로 불활성화된 MOCS의 재생이 충분하지 않아서 발생하는 현상으로 생각된다. 여과칼럼 진단에서 염소를 투입할 경우 pH 8.5 이하에서는 용존성 망간의 산화가 미미한 것을 고려할 때 (Knocke, 1991; Jusoh, 2005), 본 실험에서 용존성 망간 제거율 저하는 MOCS의 재생이 충분하지 않아서 발생하는 현상으로 생각된다. 전체적으로 여과칼럼 유입수에 잔류염소를 1.0mg/L를 유지하여 여과한 실험에 비하여 망간 제거율은 약간 떨어졌으나 22일이 지나도 일정부분 흡착능이 유지됨을 볼 때 실제 정수처리공정에서 일정기간 동안 MOCS의 재생 없이도 80% 이상의 망간 제거율을 거둘 수 있을 것으로 생각되며, 이러한 결과는 다른 연구자의 결과와도 유사하다 (Knocke, 1991). 그러나 이러한 실험결과는 MOCS의 표면에 피복된 산화망간 피복의 흡착능에 전적으로 의존하여 나타나는 것이므로 일정기간 경과 후 산화망간의 흡착능이 소진되면 더 이상의 용존성 망간의 제거능은 기대할 수 없다. 한편, 본 여과칼럼을 운영함에 있어 약 3일 주기로 잔류염소농도 1.0mg/L의 정수를 이용하여 약 10분간 역세척을 실시하였으므로 역세척 과정에서 일부 재생이 이루어졌을 것으로 생각된다.

잔류염소가 없는 침전수를 이용하여 22일간 실험한 후 황산을 주입하여 침전수의 pH를 6.9에서 6.0 정도로 조정하고 추가로 2일 동안 여과하며 여과수의 망간농도를 분석한 결과는 Table 2와 같다. 2일 평균 모래 + MOCS에서는 34%, MOCS에서는 64%의 망간 제거율을 보여 미처리된 망간으로 인한 흡수발생 가능성이 있다고 판단되며, 2일이 경과하면서 MOCS칼럼에서도 망간제거효율이 급격히 떨어지는

**Table 2.** Manganese removal under pH changes and no pre-filter chlorination

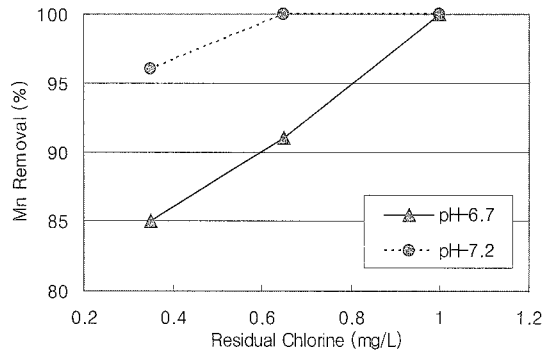
Media	pH 6.9		pH 6.0	
	Conc. (mg/L)	Removal (%)	Conc. (mg/L)	Removal (%)
Sand	0.244	7.9	0.225	1.1
Sand+MOCS	0.034	87.0	0.150	34.1
MOCS	0.013	95.0	0.082	64.0
GAC	0.217	18.1	0.220	3.5

현상을 보였다. 이러한 현상은 pH가 낮아질수록 MOCS의 표면에 흡착되었던 망간이 용출되어 전체적으로 망간제거율이 저하되는 것과 MOCS의 망간이온 흡착속도의 저하로 일어나는 현상으로 생각된다 (Knocke, 1988). 한편 pH 변화에 따른 실험은 22일간 잔류염소가 없는 침전수를 이용한 실험후에 이루어 졌으므로 이미 침전수를 이용한 실험에서 MOCS의 망간이온 흡착능이 어느 정도 소진된 상태이므로 pH 변화실험에서 빠르게 망간이온의 파과가 일어난 것으로 생각된다.

MOCS와 모래+MOCS의 망간제거율을 비교해보면(Fig. 5, Table 2 참조) 수온 및 pH가 적정하고 여과지 전단에서 염소를 주입할 경우에는 별다른 차이를 보이지 않지만 pH가 낮고 여과지 전단에서 염소 처리를 하지 않는 상황에서는 MOCS+모래의 경우 MOCS에 비해 처리효율이 낮아지는 것이 관찰되었다. 따라서 MOCS의 포설깊이가 얇거나 모래에서 MOCS로 전환되는 초기단계에 있는 정수장에서는 유입수의 수질특성에 따라 pH를 조정하거나 여과지 전단에서 염소 등의 산화제를 주입하는 것이 망간제거 효율 향상을 위해 매우 중요할 것으로 생각된다.

**3.4. MOCS의 재생특성**

MOCS에서 pH와 잔류염소 농도에 따른 MOCS의 재생과 망간제거율은 Fig. 8에 나타내었다. pH가 낮고 잔류염소 농도가 낮을 경우 망간제거율이 저하되어 여과수에서 망간이 일부 누출되는 것으로 조사되었다. 이는 Knocke 등(1991)의 연구결과와 같이 망간 접촉여과에서 용존성 망간의 흡착속도가 pH와 잔류염소농도의 저하에 따라 늦어지는 원인도 있으나 60cm 이상의 여재포설깊이를 고려할 경우 흡착능이 소진된 MOCS의 재생이 불충분하여 나타나는 현상으로 생각된다(김진근 등, 2005). 즉, MOCS에 부착



**Fig. 8.** Influence of pH and residual chlorine concentration on Mn removal in MOCS column.

된 망간이온을 산화제를 이용하여 전량 산화시켜야 MOCS가 재생되어 다시 망간이온을 흡착할 수 있는 기능을 가질 수 있지만, pH 및 산화제 주입농도가 낮고 접촉시간이 지나치게 짧을 경우에는 MOCS의 재생이 충분하게 이루어지지 않을 수 있기 때문이다. 따라서 MOCS여과지 운영시 집중호우나 응집제 과량 주입사고 등이 발생하여 유입수의 pH가 급격히 저하될 경우 망간누출사고가 발생할 수 있으므로 유입수의 pH 제어 및 적정 잔류염소 농도 유지에 많은 관심을 기울여야한다.

**3.5. 여재별 산화망간 부착량**

1년간 여과칼럼 운영 후 여재에 부착된 망간의 양은 Table 3에 나타내었다. MOCS와 모래+MOCS의 경우 여재 g당 평균 29.7mg, 16.0mg의 망간 피복이 이루어진 상태였으나, 모래와 GAC의 경우 여과초기에 산화망간 부착이 없었다. 한편, 여과칼럼 운영 초기에는 산화망간 피복정도에 따른 비중차이로 인하여 MOCS와 모래+MOCS 칼럼의 경우 여층 깊이가 깊어질수록 산화망간의 부착량이 적어야 하나, 여층의 일부는 이러한 경향과 다른 부분도 있는데 이는 운영

Table 3. Mn concentration vs. filter depth (mg Mn/g media)

depth(cm)		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Sand	Beginning	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	After 1yr.	11.2	10.1	4.2	3.5	3.0	2.6	2.2	2.3	2.5	2.3	2.0	2.0
Sand + MOCS	Beginning	80.2	47.5	13.6	20.3	4.5	1.8	9.2	4.7	1.3	6.1	2.5	0.6
	After 1yr.	193.0	180.2	105.8	61.0	13.3	8.6	4.2	2.3	1.6	1.4	1.0	0.9
MOCS	Beginning	104.2	77.5	57.3	37.9	28.8	12.6	14.7	4.7	5.6	3.0	8.0	2.7
	After 1yr.	208.7	172.1	106.9	62.8	32.9	24.6	11.3	10.5	9.5	8.9	10.0	6.3
GAC	Beginning	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	After 1yr.	0.4	0.6	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	1.2	1.2	0.6	0.4	0.7

초기 역세척과정에서 여재 비중에 의한 층분리가 완전하지 못해서 발생하는 현상으로 생각된다. 그러나 1년 운영후의 조사결과는 대부분 여층깊이에 따라 망간 부착량이 줄어드는 경향성을 나타내고 있다.

1년 운영 후 모래, MOCS, GAC에서의 망간 부착량은 Fig. 9에 나타내었다. 망간의 부착량이 증가한다는 것은 결국 여재에서 용존성 망간이 효과적으로 흡착되었다는 것을 의미한다. GAC의 경우 망간 부착량이 미미하게 나타났으나, 모래의 경우는 1년 경과 후에 표층부에서는 상업용 망간사 품질기준을 상회하는 정도로 피복이 이루어져 망간사화가 효과적으로 진행된 것으로 보인다. 한편 가동초기부터 MOCS를 충전하여 접촉여과를 실시했던 경우는 표층부(0-5cm)에서 104.2mg/g의 망간피복이 발생하였으나, 25cm 이상의 깊이에서는 부착증가량이 미미하였다. 이는 여재표층부에서 대부분 망간제거가 이루어짐을 의미하며, Knocke 등(1991)의 연구에서도 MOCS를 사용하여 용존성 망간을 제거할 경우 여층 표면으로부터 상부 15cm 사이에서 대부분의 용존성 망간이 제거되었다. 한편, 접촉여과과정에서 용존성 망간의 흡착제거정도는 수온에 영향을 받으며, 수온이 낮을수록 흡착효과가 저하된다. 수온이 20°C 내외일 경우 표층으로부터 15cm(6inch) 사이에서 대부분의 용존성 망간이 제거되나, 수온이 낮은 동절기에는 30cm(12inch) 정도까지 용존성 망간이 침투할 수 있다. 따라서 망간제거를 위한 여과지를 운영할 경우 동절기 수온이 낮은 지역에서는 안전율을 고려하여 접촉여과의 깊이를 60cm(24inch)까지 유지하는 것이 권장된다(Knocke, 1991).

MOCS + 모래의 경우에도 MOCS와 유사한 정도의 망간피복이 이루어지는 것으로 조사되어 기존 모래여

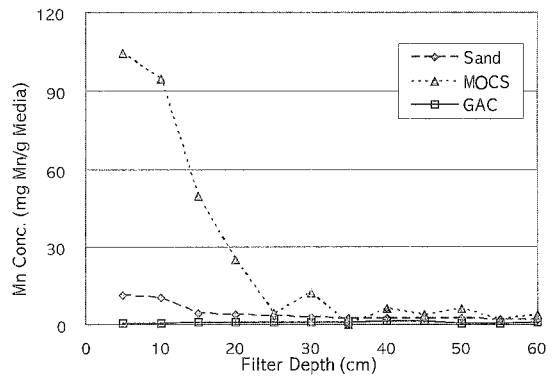


Fig. 9. Mn conc. vs. filter depth (after 1 yr. operation).

과지를 MOCS여과지로 교체할 경우 전층을 교체하지 않고 일정 깊이만 교체하여도 충분한 망간제거효과를 거둘 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 Table 2에 나타난 바와 같이 pH가 낮을 경우에는 접촉여과에서 용존망간의 제거율이 급격히 저하되므로 MOCS 포설깊이 30cm가 부족할 수 있다. 이 경우에는 여과지 진단에서 pH를 조정하거나 염소를 주입하여 용존성 망간의 제거율을 향상시키도록 하여야 한다.

모래의 경우 1년 운영 후 표층(0-5cm)에서 여재 1g 당 11.2mg의 망간이 부착되었으며 여층평균 4.0mg/g의 부착량을 나타내어 1년 운영후에는 일반적인 상업용 망간사 보다 높은 망간 피복을 나타내었다. 한편, 모래와 GAC의 1년 운영 후 망간 피복정도를 비교한 결과, 두 여재 모두 가동초기에는 망간 부착이 전혀 없었으나, 여과가 진행되면서 산화망간의 부착이 일어났다. GAC의 경우 전층 평균 0.8mg/g의 망간부착량을 보여 MOCS 기준에 미달하였으며, 모래가 GAC보다 망간사화 과정이 빠름을 알 수 있다.



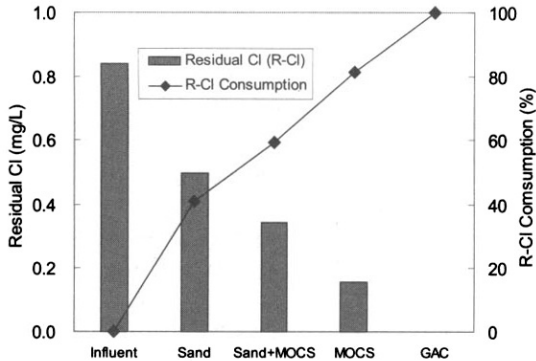


Fig. 10. Residual chlorine consumption after filtration for 10 days.

모래는 표층에서 산화망간 부착량이 높았으나 GAC의 경우는 중간층에서 높게 나타났다. 이는 여재밀도가 모래, MOCS, 활성탄 순으로 감소하므로 활성탄 칼럼 표층에서 망간의 피복이 형성되더라도 역세척 과정에서 비중차이에 의해 중간층으로 이동하여 발생하는 것으로 생각된다.

### 3.6. 칼럼별 염소소비량 및 탁도제거

Fig. 10은 여과칼럼을 10일 운영하고 난 후의 여과칼럼별 잔류염소 감소율을 나타낸다. 모래칼럼 40.8%, 모래 + MOCS칼럼 59.4%, MOCS칼럼 81.7%로 나타났으며 이는 MOCS화가 진행될수록 여층에 흡착된 용존성 망간의 산화를 위해 보다 많은 양의 산화제가 요구되는 것으로 해석된다. 여재에 부착된 망간물질( $MnO_2(s)-Mn^{2+}$ )의 충분한 산화가 이루어지지 않을 경우 MOCS는 망간흡착능력을 상실하게 되므로 MOCS가 지속적으로 망간흡착력을 유지하기 위해서는 MOCS의 재생이 필요하며 염소 등의 산화제를 통해 이루어질 수 있다. 산화에 필요한 적정 잔류염소농도는 유입수의 pH, 접촉시간 및 MOCS에 흡착된 망간량 등에 의해 영향을 받는다 (Knocke, 1991; 김진근, 2006). GAC의 경우 잔류염소가 불검출 되었는데 주요원인은 GAC에 부착된 피산화물질의 산화보다는 염소와 GAC의 반응에 의해 소모되어 나타나는 현상으로 생각된다.

한편, 여재별 탁도 제거율은 84.7~86.8%로 큰 차이를 나타내지 않았으며, 실제 운영 중인 A정수장 여과지와도 큰 차이가 없었다. 이는 기존 모래여과지가 접촉여과공정을 통해 MOCS로 전환되더라도 탁도제

거율에 있어서는 거의 변화가 없다는 것을 의미한다. 이러한 이유는 비록 여과사가 지속적인 용존망간 제거를 통해 MOCS로 전환되어도 여재의 표면전하 값에는 커다란 변화가 없기 때문인 것으로 생각된다. 즉 여과사와 MOCS의 등전점에 큰 변화가 발생하지 않아 여과공정에서 여과지 유입입자물질과 여과사 또는 MOCS 간의 물리화학적 작용은 유사할 것으로 생각된다(Morgan 등, 1964; Kim 등, 2006).

## 4. 결론

정수처리 공정 중 용존망간 제거를 위하여 국내 정수장에서 주로 사용하고 있는 망간집착여과의 여재별, 유입수질별 망간제거 특성을 분석하기 위하여 평균 망간농도가 0.204mg/L인 침전지 유출수를 대상으로 모래, 모래 + MOCS, MOCS, GAC를 각각 채운 4개의 여과칼럼을 설치하고 각각에서의 망간제거율, 망간 부착량, 탁도제거율, 잔류염소소비량 등을 약 1년간 관찰하였다. 본 연구를 통해 고찰한 주요내용은 다음과 같다.

1. 모래와 MOCS 표면을 대상으로 한 전자주사현미경(SEM) 조사결과 MOCS 표면에 산화망간의 코팅이 효과적으로 형성되었으며, 이를 통해 용존망간의 제거가 이루어짐을 확인할 수 있었다.
2. 약 5년 동안 망간집착여과공정을 통해 모래에서 전환된 MOCS의 여과지 깊이별 비중을 조사한 결과 1.91(표층)에서 2.48(심층)로 여재 깊이에 비례해 증가하였다. 따라서 여재가 모래에서 MOCS로 전환될 경우 적정 여재팽창률을 맞추기 위해 역세척 속도의 조절이 필요한 것으로 나타났다.
3. 침전지 유출수(잔류염소 1.0mg/L)를 사용하여 여과실험한 결과 1년 평균값 기준으로 MOCS는 99.2%, 모래 + MOCS는 98.9%의 망간제거율을 보였다. 모래 및 GAC의 경우 초기에는 망간제거율이 낮았으나 8개월 후부터 모래는 99% 내외의 망간제거율을 보였으며 GAC는 35%의 제거율을 보였다.
4. MOCS 및 모래 + MOCS를 충전한 칼럼을 대상으로 여재깊이별 망간부착량을 조사한 결과 표층으로부터 25cm까지 대부분의 부착이 이루어졌으며, 그 이하에서는 부착량이 미미하였다. 이는 용존성 망간

의 제거가 주로 표층에서 효과적으로 발생하기 때문인 것으로 생각된다.

5. 1년 운영 후 모래에서는 전층 평균 4.0mg/g(표층에서는 11.2mg/g)의 망간부착량을 보인 반면 GAC에서는 0.8mg/g의 망간부착량을 보여 모래가 GAC보다 MOCS화 진행과정이 빠름을 알 수 있었다. 또한 GAC의 경우 MOCS화가 진행되면 비중이 GAC보다 커지므로 망간이 피복된 GAC는 여층의 중간층으로 이동하는 것으로 조사되었다.

6. 모래와 MOCS를 대상으로 탁질제거율을 조사한 결과 별다른 차이가 없었는데 이는 모래에서 MOCS로 전환되었다고 표면전하값에 큰 변동이 없어 탁질제거를 위한 여과효율에는 커다란 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

1. 김진근, 정상기, 김종숙, 박세진 (2005) 상수처리에서 망간제거, *상하수도학회지*, 19(5), pp. 595-604.
2. 김진근, 정상기 (2006), 수도물에서 흑수발생 저감방안, *상하수도*, 13, pp. 116-121.
3. 정세채, 고수현, 김진근, 유정희 (2006), 망간산화된 모래여과지 운영에 대한 연구, *대한환경공학회지*, 26(10), pp. 1131-1136.
4. 환경부 홈페이지, <http://www.me.go.kr>. (2005).
5. AWWA (1999) *Water Quality and Treatment* 5th Ed. AWWA, Denver, pp. 12.24-12.25.
6. Bajpai, S. and Chaudhuri, M. (1999) Removal of Arsenic from Ground Water by Manganese Dioxide-Coated Sand, *J. Environmental Engineering*, 125(8), pp. 782-784.
7. Gouzinis, A., Kosmidis, N., Vayenas, D.V., and Lyberatos, G. (1998) Removal of Mn and Simultaneous Removal of NH<sub>3</sub>, Fe and Mn from Potable Water Using A Trickling Filter, *Wat. Res.* 32(8), pp. 2442-2450.
8. Hu, P.Y., Hsieh, Y.H., Chen, J.C., and Chang, C.Y. (2004) Characteristics of manganese-coated sand using SEM and EDAX analysis, *J. Colloid and Interface Sci.* 272, pp. 308-313.
9. Jusoh, A., Cheng, W.H., Low, W.M. Nora'aini, A., and Noor, M.J. (2005) Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon, *Desalination*, 182, pp. 347-353.
10. Kawamura, S. (2000) *Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities*, 2nd Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, pp. 523-527.
11. Kim, J.K. Nason, J.A. and Lawler, D.F. (2006) Zeta Potential Distributions in Particle Treatment, *J. of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 55(7-8), pp. 461-470.
12. Knocke, W.R., Occiano, S.C., and Hungate, R. (1991) Removal of Soluble Manganese by Oxide-coated Filter Media: Sorption Rate and Removal Mechanism Issues, *J. AWWA*, 83(8), pp. 64-69.
13. Knocke, W.R., Hamon, J.R., and Thompson, C.P. (1988) Soluble Manganese Removal on Oxide-Coated Filter Media, *J. AWWA*, 80(12), pp. 65-70.
14. Morgan, J.J. and Stumm W. 1964. Colloid-Chemical Properties of Manganese Dioxide, *J. Colloid Sci.* 19, pp. 347-359.
15. Sommerfeld, E.O. (1999) *Iron and Manganese Removal Handbook*, AWWA, pp. 13-92.
16. Weng, C., Hoven, D.L., and Schwartz, B.J. (1986) Ozonation: An Economic Choice for Water Treatment, *J. AWWA*, 78(11), pp. 83-89.
17. Williams, R.B. and Culp, G.L. (1986) *Handbook of Public Water System*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, pp. 633-644.
18. Zaw, M., and Chiswell, B. (1999) Iron and Manganese Dynamics in Lake Water, *Wat. Res.* 33(8), pp. 1900-1910.
19. 日本水道協會 (2000) *水道施設設計指針*, pp. 332-334.
20. 水道技術研究センター (2000) *浄水技術ガイドライン*, pp. 87-89.