

2 단 망간모래여과에 의한 고농도 망간 처리

Removal of High Concentration Manganese in 2-stage Manganese Sand Filtration

김충환 · 윤종섭 · 임재림* · 김성수

Chung H. Kim · Jong S. Yun · Jae L. Lim* · Seong S. Kim

한국수자원공사 수자원연구원 상하수도연구소

(2007년 8월 1일 논문 접수; 2007년 8월 13일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Small scale D-water treatment plant(WTP) where has slow sand filtration was using raw water containing high concentration of manganese (> 2mg/L). The raw water was pre-chlorinated for oxidation of manganese and resulted in difficulty for filtration. Thus, sometimes manganese concentration and turbidity were over the water quality standard. Two stage rapid manganese sand filtration pilot plant which can treat 200m³/d was operated to solve manganese problem in D-WTP. The removal rate of manganese and turbidity were about 38% and 84%, respectively without pH control of raw water. However, when pH of raw water was controlled to average 7.9 with NaOH solution, the removal rate of manganese and turbidity increased to 95.0% and 95.5%, respectively and the water quality of filtrate satisfied the water quality standard. Manganese content in sand was over 0.3mg/g which is Japan Water Association Guideline. The content in upper filter was 5~10 times more than that of middle and lower during an early operation but the content in middle and lower filter was increased more and more with increase of operation time. This result means that the oxidized manganese was adsorbed well in sand. Rapid manganese sand filter was backwashed periodically. The water quality of backwash wastewater was improved by sedimentation. Thus, turbidity and manganese concentration decreased from 29.4NTU to 3.09NTU and from 1.7mg/L to 0.26mg/L, respectively for one day. In Jar test of backwash wastewater with PAC(Poly-aluminum chloride), optimum dosage was 30mg/L. Because the turbidity of filtrate was high as 0.76NTU for early 5 minute after backwash, filter-to-waste should be used after backwash to prevent poor quality water.

Key words: 2-stage manganese sand filtration, manganese adsorption capacity, manganese sand

주제어: 2단 망간모래여과, 망간부착량, 망간모래

1. 서론

지하수(복류수)를 원수로 사용하는 소규모 정수장에서 운전시간의 경과와 더불어 수량의 감소 및 주변 지역의 농지화에 의해 망간이 검출되어 흑수문제를 유발하는 사례가 빈발하고 있는 실정이다. 망간은 염소와 반응하여 흑수를 유발하는 물질로 알려져 있어 국내의 먹는물 수질기준은 0.3mg/L 이하이고, 미국 AWWA는 0.01mg/L 이하로 유지하도록 제시하고 있으며, 일본의 경우 감시항목으로 0.01mg/L 이하로 규정하고 있다(Williams 등, 1986; 김 1999). 한국수자원공사는 자체 수질기준을 0.01mg/L로 설정하여 관리하고 있다. 특히, 소규모 정수장에서는 고농도의 망간이 정수공정으로 유입되면 전염소처리를 실시하여 완속모래여과지에서 망간을 처리하고 있으나 산화망간이 여과지 상부에 침착되어 여과저항 및 착색을 유발하여 정수장애를 일으키고 있는 실정이다(정 등, 2001).

망간의 제거방법은 산화법, 접촉산화법, 생물처리법으로 나눌 수 있다(Mouchet 1992). 즉, 산화법은 산화제(오존, 염소 등)를 사용해 용존망간을 석출시켜 응집침전·급속여과 등으로 고액분리하는 방법이다. pH가 중성일 때 공기폭기 및 염소에 의한 망간의 산화는 매우 느리지만, pH가 9.6 이상일 때 공기폭기와 안트라사이트 여과지로 망간을 완전히 제거할 수 있다(淺田日出夫, 1958). 접촉산화법은 이산화망간으로 코팅된 망간모래와 산화제(염소)를 이용해 망간모래 표면에서 빠른 산화가 일어나도록 하는 방법으로

서 pH 6.0 이상에서 효과적이며(Knocke 등, 1988) 산화제를 주입하지 않았을 경우 흡착에 의해서만 제거되는 것으로 알려졌다(Knocke 등, 1991). 생물처리법은 허니컴튜브나 회전원판을 이용한 방법으로서 제거율이 32~93%로 완전제거가 어렵고, 특히 동절기에는 그 효과가 떨어지는 것으로 알려졌다(神保吉次, 1999).

따라서 본 연구는 완속여과공정을 사용하고 있는 정수장에서 망간문제를 해결하기 위한 방안으로 급속 망간모래여과공정 도입에 대한 적용성 평가를 위하여 수행되었다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 망간모래여과장치 및 운전

본 실험에 사용한 2단 망간모래여과 플랜트의 처리용량은 200m³/일로서, 직렬 2단으로 연결되었다(Fig. 1). 여과조의 재질은 SUS 304 재질로서 1단 여과조의 여과면적은 1.77m²(내경 1.5m), 망간모래 충전높이는 90cm, 모래 지지층은 30cm로 설계하였으며, 2단 여과조의 여과면적은 0.785m²(내경 1m), 망간모래 충전높이는 70cm로 설계하였다. 여재로 사용된 망간모래는 일본원료주식회사 제품으로서 1단과 2단에 충전된 여재의 유효효경은 각각 1.0mm와 0.6mm 이었다.

본 모형플랜트는 경북지역의 D정수장 원수를 이용하여 2006년 2월부터 12월 까지 약 1년간 정수장 운영과 연계하여 하루 5시간 정도 간헐운전 되었다. 운전기간 중 1단과 2단 망간모래여과조의 실제 여과속

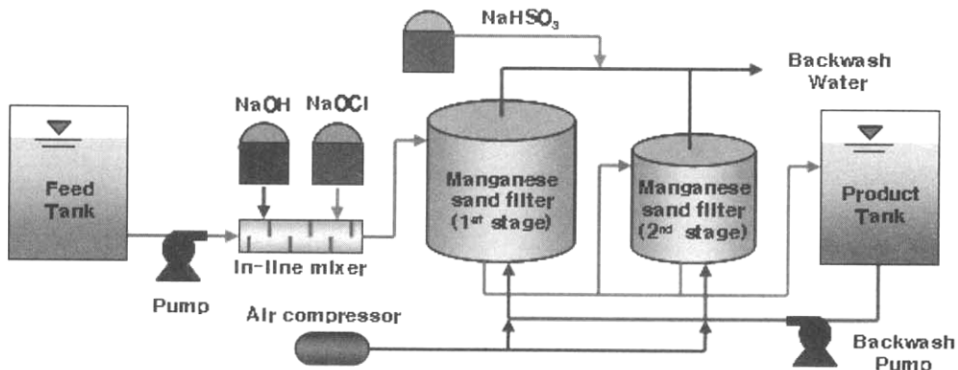


Fig. 1. Schematic diagram of 2-stage manganese sand filtration system.

도는 각각 105m/d와 236m/d으로 운전되었으며, 이때 망간모래여과층을 기준으로한 공탑체류시간(EBCT, Empty Bed Contact Time)은 각각 12.3분과 4.3분이었다. 역세방식은 공기로 5분간 역세 후 1분간 공기를 누기 시킨 후 다시 10분간 물 역세를 실시하였다. 이때 공기와 물의 유량은 각각 0.8m³/m² · 분과 0.6m³/m² · 분이었다. 망간제거를 위해 원수에 산화제로 염소(NaOCl)를 주입하였으며, 주입염소농도는 망간모래 유출수에 잔류염소농도가 0.5~1.0mg/L로 유지되도록 조절하였다.

2월부터 3월까지의 운전조건 설정 및 플랜트의 안정화 때문에 pH 조절 없이 원수를 망간모래여과플랜트에 그대로 유입시켰고, 4월부터 12월에는 NaOH 용액을 이용하여 pH를 7.5~8.9로 조정하였다.

망간모래여과 플랜트의 역세후 발생하는 역세수의 처리방법을 제시하기 위하여 1L 메스실린더(유효높이 34cm)를 이용한 침전실험과 Jar test를 실시하였다. Jar test는 PAC(Poly aluminum chloride)를 0~40 mg/L 주입하여 200rpm에서 10초간 급속교반 후 플록형성을 위해 20분(70rpm-7분 30초, 40rpm-7분 30초, 25rpm-5분) 동안 완속교반 시킨 후 20분간 침전시켰다.

2.2. 분석방법

물속의 망간농도는 분광광도계(DR 2000, HACH사)를 이용하여 분석하였다. pH와 탁도는 각각 pH meter(420A, 오리온사)와 탁도계(2100N, HACH사)를 이용하여 측정하였다.

여재에 부착된 망간부착량은 일본수도용 망간사 실험방법(JWWA A103-1988)을 사용하여 분석하였다. 즉, 건조시킨 망간모래 2g을 100mL 비이커에 취하고, 미리 37~40°C로 가온한 염산(1+1) 10mL를 가하고 항온수조 중에 1시간 정치한 다음에 여지로 여과한 후 여지상의 시료를 증류수로 수회 세척하고 여액과 세정액을 500mL가 되도록 하였다. 이 시료수의 정량(망간으로서 0.002-0.1mg을 포함한 양, "b" mL)을 취하여 원자흡광광도계(279.5nm)를 이용하여 망간량("a" mg)을 분석하였다. 망간모래 1g당의 망간의 부착량은 다음식을 이용하여 계산하였다.

$$Mn (mg/g) = a \times 500/b \times 1/2$$

D 정수장 완속여과모래와 여과지 벽면 스케일 성분은 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectrometry)를 이용하여 분석하였으며, 분석기관에 의뢰하여 조사하였다.

3. 실험결과

3.1. D정수장의 완속여과지 현황

D정수장의 시설용량은 1,000m³/일로서 주로 복류수를 원수로 사용하며, 망간은 착수정에 염소를 주입하여 완속여과지를 망간모래화시켜 제거하고 있다. 일반적으로 망간을 제거하기 위해서는 급속여과공정이 도입되나 본 시설과 같이 완속여과공정에 적용될 경우 산화된 망간이 퇴적되어 운전이 어려움이 예상된다(Sommerfeld, 1999).

따라서, D정수장의 완속모래여과지를 조사한 결과 평균 2mg/L 이상의 고농도 망간함유 복류수의 전염소 처리로 인하여 산화된 망간이 심하게 퇴적되어 있음을 육안으로 관찰할 수 있었다. 아울러 완속여과지의 벽면 스케일과 여과모래를 EDX로 분석한 결과 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 스케일의 경우 대부분 망간과 철 성분으로서 각각 42.7%와 37.4%를 차지하였다. 아울러 여과모래의 경우 64.8%가 Si였으며, 망간이 19.5%를 차지하였다. 따라서, 이러한 망간 퇴적문제 때문에 D정수장의 경우 2지의 완속여과지를 교대로 운전하여 1지의 여과지 표면에 산화망간이 축적되면 다른 1지를 사용하고 축적된 산화망간을 삭취하여(1~2cm의 표면 모래를 걷어내는 것) 처리하였다.

운전하고 있는 완속모래여과지의 모래를 깊이별로

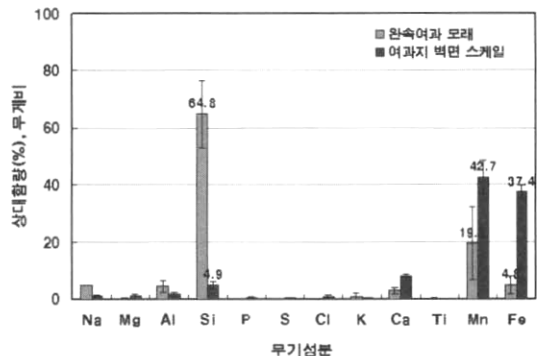


Fig. 2. Elementary composition of scale and sand in slow sand filter.

채취하여 망간농도를 측정한 결과 0~0.5cm 깊이의 여과지 표층 슬러리에서의 Mn 농도는 1.75mg/g 이었고, 0.5~5cm 깊이의 표층모래에는 0.29mg/g이, 5~10cm 깊이의 모래에는 0.04mg/g이 부착되어있었다. 결과적으로 완속여과지 공정에서 망간은 완속여과 여재인 모래 표면으로의 침착이 주요한 제거 메커니즘으로 판단되며, 여과모래 표층에 형성된 이산화망간에 의해 산화망간 슬러리 형태로 축적되어 여층상부의 여과저항 증가로 인한 여과 지속시간 감소 등 완속여과지의 운영에 장애를 유발할 수 있다. 또한 이러한 망간을 처리하기 위한 전염소 사용은 완속여과지의 기본적인 처리기작인 생물학적 활성도에 영향을 미치게 됨을 알 수 있다.

3.2. 망간제거를 위한 pH의 영향

망간은 산화환원전위가 높아 산화제를 이용할 경우 알칼리 영역에서 처리효율이 높다고 알려졌다(和田洋六, 1996). 따라서 본 연구에서는 NaOH를 이용하여 pH를 조정하였을 때의 망간제거특성을 평가하였다.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 망간모래여과플랜트 유입원수의 pH를 조정하지 않았을 때 원수 및 2단 여과수의 pH는 평균 6.90(원수 pH: 6.76~7.10, 2단 여과수 pH: 6.81~7.16)이었으며 이때 유입원수와 2단 여과수의 망간 평균농도는 각각 2.99mg/L(0.14~4.20)와 1.86mg/L(0.10~3.20)로 제거율이 약 37.8%에 불과하였다. 그러나 pH 조정 후 원수와 여과수의 pH가 각각 평균 7.88(6.90~8.89)과 7.66(7.24~8.19)으로 향상 되었으며, 유입원수와 여과수의 망간 평균농도

는 각각 1.60mg/L(0.14~3.80)과 0.08mg/L(0.01~0.70)로 망간 제거율이 95.0%로 향상되었다.

탁도제거 측면에서도 pH 조정 전의 망간모래여과 플랜트 유입원수와 2단 여과수의 평균 탁도는 각각 3.54NTU(0.82~9.78)와 0.57NTU(0.24~1.27)로서 83.9%의 제거율을 나타내었으나 pH 조정 후에는 원수와 여과수의 평균 탁도가 각각 4.62NTU에서 0.23NTU로 감소하여 95.5%의 제거율을 나타내었다. 즉, pH의 조정으로 망간뿐만 아니라 탁도 제거효율도 향상되었음을 알 수 있었다(Fig. 4). 결과적으로, pH 조정 전의 탁도와 망간은 먹는물 수질기준 0.5NTU 이하와 0.3mg/L 이하를 초과하였으나 pH를 조정함으로써 망간과 탁도 모두 현재의 수질기준은 만족하였으며, 본 연구의 망간 목표처리수질인 0.05 mg/L(입법예고 기준, 2011년 1월 1일부터 시행)도 대부분 만족하는 것으로 나타났다.

따라서 망간을 수질기준이하로 제거하기 위해서는 pH를 조정하는 것이 효과적이라는 것을 알 수 있으며 이는 염소주입과 원수의 pH 조절이 망간제거를 위하여 가장 중요한 인자(김 등, 2006)라는 연구결과와 고농도 망간을 함유하는 강변여과수에 대한 망간모래여과 실험에서 염소 존재 하에서 pH가 높을수록 처리효율이 높다는 연구결과와 일치하였다(Knocke 등, 1988; 1991),

2단 모래여과조에서 망간의 평균 제거효율은 pH 조정 전의 경우 1단 모래여과수에 비해 약 7.5% 증가하였으며, pH 조정 후의 경우 약 3.7% 증가하였다. 탁도의 경우 pH 조정 전·후에 각각 약 3%와 2% 증가하여 망간에 비해 평균 제거효율 증가가 미미함을

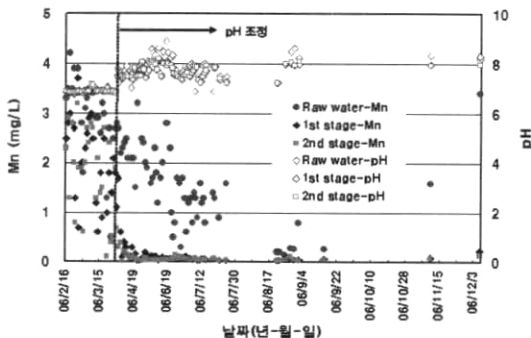


Fig. 3. Removal of manganese with pH variation in 2-stage manganese sand filtration.

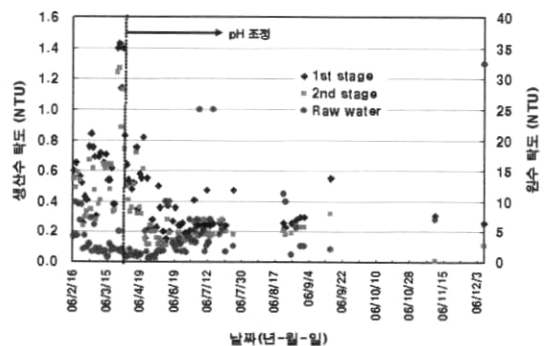


Fig. 4. Removal of turbidity with pH variation in 2-stage manganese sand filtration.

알 수 있었다. 그러나 고농도 망간과 고탁도가 유입되는 경우 1단 망간모래여과조만으로는 수질기준을 만족시킬 수 없으므로 2단 모래여과조는 안전한 물을 안정적으로 공급하기 위하여 필요한 것으로 사료된다.

3.3. 망간모래여과조의 망간부착량

망간모래여과조 1단과 2단의 상, 중, 하층에서 모래를 채취하여 망간부착량을 조사하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 망간모래여과조 1, 2단 상층의 평균 망간부착량은 각각 2.26mg/g, 1.56mg/g으로 1단 망간모래에 더 많은 양의 망간이 부착되었다. 아울러 상층의 망간부착량이 중층이나 하층에 비해 높게 나타났으나 시간이 경과할수록 중층과 하층에서 증가하여 약 10개월 후에는 2단 여과조의 경우 상층과 중층에서의 망간부착량이 거의 비슷함을 알 수 있었다. 그

러나 상층과는 달리 중층과 하층의 경우 1단과 2단의 차이가 거의 없었다. 즉, 망간부착량은 1단 망간모래 중층의 경우 0.10mg/g에서 1.06mg/g으로 10배 이상 증가하였고, 2단은 0.18mg/g에서 1.11mg/g으로 약 6배 증가하였다. 역시 하층의 경우 1단에서 망간부착량은 0.06mg/g에서 0.59mg/g으로 약 10배 증가하였고, 2단은 0.13mg/g에서 0.74mg/g으로 약 6배 증가하였다. 따라서 1단과 2단 망간모래여과조의 망간부착량은 일본수도협회 기준인 0.3mg/g 보다 높은 값으로 부착상태가 양호한 것으로 나타났다.

강변여과수를 원수로 하여 망간모래여과공정을 적용한 실험에서도 망간모래여과조의 상층에서 망간의 농도가 가장 높았다. 이와 같이 상층부의 망간부착량이 다른 부분에 비해 많은 것은 망간 함유 원수가 하향류로 유입되기 때문에 먼저 접촉되어 상층부에서 제거되며, 부착된 망간의 접촉산화 기작에 의해 유입되는 망간의 제거효율이 상승되어 지속적으로 여재 상층부에 망간의 부착량이 증가되는 것으로 판단되어진다. 망간모래에 부착된 망간은 역세시 완전박리가 되지 않고 시간이 경과함에 따라 여재표면에 부착되어 여재가 비대해진다. 따라서 일본의 경우 망간모래 재생 또는 교환시점을 망간모래 부착량이 20mg/g 이상일 때로 정하고 있으나, 여과수에서 망간이 누출되지 않으면 사용가능하다고 볼 수 있다(한국수자원공사, 2004). 실제적으로 망간모래에서 망간제거는 망간모래에 부착된 망간의 양보다는 표면적이 망간의 제거속도를 지배하는 만큼 망간부착량 측정과 함께 생산수의 망간유출 여부를 모니터링하여 망간모래의 재생 및 교환시점을 결정하는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

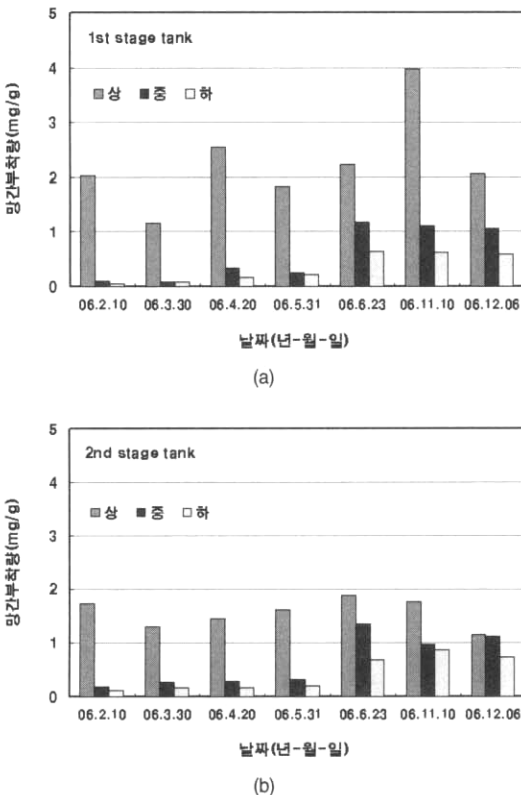


Fig. 5.2 Amount of adsorbed manganese in manganese sand in 2-stage manganese sand filtration a) 1st stage tank b) 2nd stage tank.

3.4. 망간모래 여과플랜트 역세수 처리

망간모래여과플랜트 역세 후 배출되는 역세수의 처리특성을 평가하기 위하여 침전실험을 실시한 결과 Table 1에 나타난 바와 같이, 초기 세정수는 탁도 및 색도, 철, 망간의 농도가 높은 특징을 가지나 24시간 침강 후 탁도 3.09NTU, 철 0.1mg/L, 망간 0.26mg/L, SS 0.8mg/L의 양호한 수질을 나타내었다. 물의 색깔도 검은색에서 투명한 맑은 색으로 변하였으며 메스실린더 바닥에도 탁도 성분의 침전경계층이 분명하게 나타났다. 비록 메스실린더를 이용한 기초

Table 1. The water quality in Sedimentation test of backwash water

Time	Turbidity(NTU)	Fe(mg/L)	Mn(mg/L)	SS(mg/L)
0 hr	29.4	2.8	2.9	27.8
3 hr	12.6	0.76	1.1	6.8
6 hr	10.2	0.39	0.892	3.4
24 hr	3.09	0.1	0.262	0.8

실험이었지만 실험결과 기존의 모래여과수의 배출수 처리와 동일한 방법으로 역세수를 처리하여도 무난할 것으로 판단된다. 아울러 Jar test 결과 응집제로 PAC를 이용시 망간모래여과플랜트의 역세수를 처리하기 위한 응집제 최적주입량은 30mg/L이었다.

역세 후 여과 재개시 탁도 변화를 조사한 결과 여과 재개 2분 후의 탁도는 0.76NTU로 나타났고, 5분 후부터는 0.17NTU 이하로 일정하게 나타났다. 이러한 역세 후 초기 탁질누출 현상을 방지하기 위해 일반적으로 역세 배출수의 탁도가 5~10NTU 범위에서 역세척을 종료하는 것이 권장되어 진다. 따라서, 이러한 역세 종료시점 결정과 최적의 초기 시동방수(filter to waste, 여과 초기 수질 안정화 시기까지 처리수를 버리는 것) 시간 결정 등의 연구를 통해 처리수의 수질을 안정화시키는 것이 바람직한 것으로 나타났다.

4. 결 론

고농도 망간이 유입되는 소규모 정수장에서 망간 처리를 위하여 2단 급속여과 망간모래여과플랜트(Q = 200m³/d)을 운전한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 고농도 망간이 유입되는 소규모 정수장의 경우 완속모래여과지 표층부에 망간이 산화망간 슬러리 형태로 축적되어 여과를 방해할 수 있다.

2) 급속 망간모래여과공정에서 망간제거를 위해 가장 중요한 인자는 pH로서 현재 국내 먹는물 수질 기준(0.3mg/L 이하)뿐만 아니라 입법예고된 수질 기준(0.05mg/L)을 만족시키기 위해서는 염소 존재 하에서 pH를 7.8 이상으로 유지되도록 조정하는 것이 바람직하다.

3) 전체적으로 망간모래여과조의 상층이 중층이나 하층에 비해 망간부착량이 많으나 시간이 경과함에 따라 그 차이가 더 작아지며 망간모래여과조 전체에

일정량의 망간이 부착된다. 본 연구에 이용된 망간모래 부착된 망간량은 일본 수도협회 기준인 0.3mg/g 보다 높아 부착상태는 양호한 것으로 나타났다.

4) 망간모래여과조의 역세 배출수는 침강능이 우수하여 일반 모래여과 역세 배출수처리와 동일한 방법으로 처리가 가능하다. 아울러 역세 후 망간모래여과조의 재개시 약 5분간 시동방수 시키는 것이 필요하다.

5) 따라서 D 정수장의 경우 2단 망간모래여과조의 1단과 2단의 여과속도를 각각 105 ± 5m/d와 235 ± 5m/d로 설계하여 원수의 pH를 7.8 이상으로 조정하여 운전할 경우 망간을 효과적으로 제거하면서 탁도 기준을 만족시킬 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 김범수, 윤재경, 안효원, 김충환 (2006) 망간모래여과공정에서 망간제거에 미치는 영향인자, *상하수도학회지*, **20**(1), pp. 86-93.
2. 김준환, (1999) 먹는물수질기준, *환경자료집*, 국립환경연구원.
3. 정성욱, 이진필, 김학성 (2001) 정수공정에서 산화 및 여과에 의한 망간제거, *대한환경공학회지*, **23**(4), pp. 661-669.
4. 한국수자원공사 (2004) 강변여과수 정수처리공정의 개발(2차년도), 수자원 연구원 보고서, pp. 238~244, 성문인쇄사, 대전.
5. Knocke, W.R., Hamon, J.R. and Thompson, C.P. (1988) Soluble Manganese removal on oxide-coated filter Media, *AWWA*, **80**(12), pp. 65-70.
6. 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, *AWWA*, **83**(6), pp. 64-69.
7. Mouchet, P. (1992) From conventional to biological removal of iron and manganese in rance, *AWWA*, **84**(4), pp. 158-167.
8. Sommerfeld, E.O. (1999) Iron and manganese removal handbook, pp. 61-84, AWWA, Denver.
9. Williams R.B., Culp G.L. (1986) Handbook of public water system, pp. 633-644, John Wiley & Sons, New York.
10. 神保吉次 (1999) 限外ろ過膜鐵・マンガン含有水の淨水處理に關する研究, pp. 10-17, 日本東北大學 博士學位論文.
11. 淺田日出夫 (1958) 汚染源水のマンガン處理に關する研究, *水道水質雜誌*, **293**, pp. 26-29.
12. 和田洋六 (1996), *造水の技術*, pp. 145-157, 地人書館.