

강변여과수 처리를 위한 포기-모래여과공정에서 망간제거 기작에 관한 연구

The study of manganese removal mechanism in aeration-sand filtration process for treating bank filtered water

최승철¹ · 김세환¹ · 양해진¹ · 임재림^{1*} · 왕창근² · 정관수²

Seung Chul Choi¹ · Se Hwan Kim¹ · Hae Jin Yang¹ · Jae Lim Lim^{1*} · Chang Keun Wang² · Kwan Sue Jung²

1 한국수자원공사, 2 충남대학교

(2010년 1월13일 접수 ; 2010년 4월12일 1차수정 ; 2010년 6월10일 2차수정 ; 2010년 6월12일 채택)

Abstract

It is well known that manganese is hard to oxidize under neutral pH condition in the atmosphere while iron can be easily oxidized to insoluble iron oxide. The purpose of this study is to identify removal mechanism of manganese in the D water treatment plant where is treating bank filtered water in aeration and rapid sand filtration. Average concentration of iron and manganese in bank filtered water were 5.9 mg/L and 3.6 mg/L in 2008, respectively. However, their concentration in rapid sand filtrate were only 0.11 mg/L and 0.03 mg/L, respectively. Most of the sand was coated with black colored manganese oxide except surface layer. According to EDX analysis of sand which was collected in different depth of sand filter, the content of iron in the upper part sand was relatively higher than that in the lower part. while manganese content increased with a depth. The presence of iron and manganese oxidizing bacteria have been identified in sand of rapid sand filtration. It is supposed that these bacteria contributed some to remove iron and manganese in rapid sand filter. In conclusion, manganese has been simultaneously removed by physicochemical reaction and biological reaction. However, it is considered that the former reaction is dominant than the latter. That is, Mn(II) ion is rapidly adsorbed on γ -FeOOH which is intermediate iron oxidant and then adsorbed Mn(II) ion is oxidized to insoluble manganese oxide. In addition, manganese oxidation is accelerated by autocatalytic reaction of manganese oxide. The iron and manganese oxides deposited on the surface of the sand and then are aged with coating sand surface.

Key words : Bank filtered water, iron, manganese, aeration, sand filtration

주제어 : 강변여과수, 철, 망간, 포기, 모래여과

1. 서론

일반적으로 강변여과수 수질은 대수층의 토양이나 지질과 밀접한 관계가 있어 토양종류에 따라 각종 광물질이 소량

함유되어 있으며 토양 내 유기물의 분해로 발생하는 CO₂가 높고, 실리카 성분이 하천수에 비해 높은 편이다. 반면에 강변여과수는 하천수에서 크게 문제가 되는 부영양화는 발생하지 않으나 환원상태의 철, 망간 등 2가 금속과 황화물이

* Corresponding author Tel:+82-42-870-7523, Fax:+82-42-870-7549, E-mail: jllim@kwater.or.kr(Lim, J.L.)

증가하며, 오염된 지역의 경우 질산성질소의 농도가 높은 경우가 있다. 특히, 철과 망간의 농도는 하천수에 비해 수~수십 배 높은 것으로 알려져 있다. 한편 국내의 먹는물 수질 기준에서는 망간을 0.3mg/l 로 규제하고 있으나 2011년에는 0.05mg/l 이하로 강화되고, 철은 0.3mg/l 이하로 기준을 정하고 있기 때문에 강변여과수에 대한 적절한 수처리가 요구된다.

일반적으로 정수처리에서 철과 망간은 산화법과 생물학적인 방법으로 제거되는 것으로 알려졌다(Sommerfeld, 1999). 즉, 산화법에 의한 철의 제거는 Fe^{2+} 를 산화제(공기, 오존, 염소, 과망간산칼륨)로 산화시켜 응집에 의해 석출입자를 플록화해서 응집침전이나 모래여과에 의해 분리하는 방법이다. 아울러 모래여과공정에서 조류나 철 산화세균 등의 생물에 의해 제거하는 방법이 있으며, 유럽의 많은 정수장에서 도입되어 성공적으로 운영되고 있다. 그러나 망간은 철보다 산화되기 어려운 금속이어서 중성 pH 조건에서 공기에 의한 산화속도가 매우 느리고 염소산화에도 촉매물질이 없는 한 산화속도는 느린 것으로 알려져 있다. 따라서 중성 pH 조건하에서 망간을 처리하기 위해서는 산소보다 산화력이 우수한 오존과 과망간산칼륨을 산화제로 사용해야 한다. 망간은 망간모래 접촉법에 의해서도 제거될 수 있다. 즉, Mn^{2+} 를 포함한 pH 중성 원수에 염소를 필요량 첨가시켜 망간촉매인 수화이산화망간을 코팅시킨 여과사(망간모래)의 충전층을 통과시키면 Mn^{2+} 은 $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 표면에 빠르게 흡착제거 된다. 흡착된 Mn^{2+} 은 수중의 염소에 의한 흡착 시보다 천천히 산화되어 $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 가 되며, 이렇게 생성된 $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 역시 촉매능력을 갖고 다음 Mn^{2+} 의 염소산화를 촉진하는 것으로 알려졌다. 따라서 표준정수처리 공정을 가지 정수장에서 망간이 유입될 경우에는 전염소 또는 중염소 처리를 하여 급속모래여과지의 모래를 망간으로 코팅시켜 처리하고 있다. 망간도 생물학적으로 제거될 수 있으나 망간 제거 미생물을 위한 환경조건이 철과 달라 망간 제거는 철 제거와는 분리되어야 하기 때문에 철과 망간을 동시에 제거하기 위해서는 1단 포기-모래여과공정에서 철을 제거한 다음 망간을 제거하는 2단 공정 도입이 제안되고 있다(Mouchet, 1992; Pacini, 2005).

그러나 현재 강변여과수를 처리하기 위하여 널리 적용되고 있는 공정 중의 하나가 1단 공기포기-모래여과공정이다. 앞서 언급된바와 같이 중성 pH 조건에서 철은 공기포기과정에서 물리화학적으로 제거가 가능하고, 아울러 생물학적인 방법으로도 처리가 가능함을 알 수 있다. 그러나 망간의 경우 제거되기 어려운 것으로 알려졌음에도 불구하고 실제 강변여과수를 처리하는 정수장에서 중성 pH 조건임에도 불구하고 모래여과공정에서 망간이 효과적으로 제거되는 것으

로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 공기포기-급속모래여과 공정으로 강변여과수의 철과 망간을 처리하고 있는 D정수장을 대상으로 철과 망간의 제거기작을 검토하여 향후 강변여과수 처리공정 선정 시 활용코자 하였다.

2. 실험방법

강변여과수를 처리하는 D정수장은 공기포기-급속여과-입상활성탄-소독공정으로 구성되었으며, 2006년 9월부터 가동되고 있다. 공기포기는 분사낙하방식으로 포기탑 내에 설치된 노즐을 이용하여 강변여과수를 분사함으로써 공기와의 접촉면적을 최대화시키는 방법이다. 급속여과지의 여재는 유효경이 1.35mm (1~2mm)인 모래로서 층고가 2m이며, 설계여과속도는 120 m/일 이나 실제로는 처리량에 따라 $50\sim 70\text{ m/일}$ 로 운전되었다.

처리공정별 철과 망간의 제거특성은 정수장에서 제공한 2008년 분석자료를 활용하였으며, 2009년 3월에 공정별로 채취한 시료의 철과 망간농도는 분광광도계(DR 2500, HACH사)를 이용하여 분석하였다. 여과지 깊이별로 채취한 여과사에 부착된 철과 망간부착량은 실온에서 테시케이티 안에서 수~10일간 건조시킨 여과사 0.5g의 무게를 쟀 후 1N염산과 1% 옥살산을 함유한 용매 50 mL에 넣어 여과사에 부착되어 있는 물질들을 용출시킨 후 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 분석하였다. 아울러 깊이별 여과사의 SEM(Scanning Electron Microscope)과 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectrometry) 분석을 분석기관에 의뢰하여 조사하였다.

D정수장 철, 망간 제거와 관련된 생물학적 특성을 파악하기 위하여 2009년 3, 5, 8월에 급속모래여과지 역세 전에 여과지 깊이별(0-5, 5-15, 15-30, 30-50, 50-100, 100-150cm)로 채취한 여과사와 공정별로 채수한 시료(강변여과수, 포기수, 모래여과수, 활성탄수)에서 망간과 철 산화세균을 분석하였다(김범수, 2006, Zakharaova, 2007). 공정별로 채수된 시료는 멸균된 PBS 용액을 사용하여 10배 희석법에 따라 1000배까지 단계별로 희석하여 희석시료를 준비하였다. 층별 여재는 각 여재를 충분히 혼합하고 약 10g을 분취하여 PBS 20 mL에 현탁 후 강하게 흔들어서(1시간, 850 oscillation/min). 이후 상등액을 10배 희석법에 따라 10,000배까지 단계별로 희석하여 희석시료를 준비하였다.

철산화세균 시험은 시료 원액 및 단계별 희석시료 각 100 μl 씩을 Table 1의 성분대로 조제하여 균한 평판 2매 이상에 넣고 도말하여 배지에 완전히 흡수시킨 후 25°C에서 5일~4주간 배양하여 노란색~오렌지색 혹은 황토색의 집락을 계

Table 1. 철과 망간 산화세균 배양을 위한 배지조성

원수	철 세균 배지		망간 산화세균 배지	
배지조성	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5 g	Pancreatic Digest of Casein	15.0 g
	NaNO ₃	0.5 g		
	K ₂ HPO ₄	0.5 g		
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.5 g		
	Citric acid	10 g		
	Sucrose	2 g		
	Tryptone	1 g		
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	5.9 g		
	Agar	15 g		
		NaCl	5.0 g	
		MnSO ₄ ·H ₂ O	1.0 g	
		Agar	15.0 g	

수하였다. 망간산화세균 시험은 시료 원액 및 단계별 희석시료 각 100 μ l씩을 Table 1의 성분대로 조제하여 균한 평판 2매 이상에 넣고 도말하여 배지에 완전히 흡수시킨 후 25 $^{\circ}$ C에서 4~5일간 배양하였다. 배양된 집락을 Leuco crystal violet 발색법으로 확인하여 푸른색으로 발색되는 집락을 계수하였다. 아울러 저온일반세균 시험은 시료 원액 및 단계별 희석시료 각 1 mL씩을 평판 2매 이상에 넣고 미리 멸균하여 45 \pm 0.5 $^{\circ}$ C로 유지시킨 R2A 배지(Difco, 218263)를 각각 시료 및 희석시료가 들어 있는 평판에 무균적으로 넣고 잘 혼합하여 균한 후 21 $^{\circ}$ C에서 72시간 배양하였다

3. 포기-급속모래여과 공정에서 철과 망간 제거 이론

앞서 서론에서도 언급되었듯이 망간은 철보다 산화되기 어려운 금속이어서 중성 pH 조건에서 공기에 의한 산화속도가 매우 느린 것으로 알려졌다. 따라서 공기포기-급속모래여과 공정으로 구성된 강변여과수 처리장에서 망간의 제거는 모래여과지에서 생물학적으로 제거되는 것으로 인식되어 왔으나 이 또한 중성 pH 조건에서는 쉽게 일어나기 어려운 반응이다. 즉, 현재까지 포기-급속모래여과 공정에서 망간의 제거 메커니즘이 정확하게 알려지지 않았다. 따라서 본 장에서는 선행연구결과들을 토대로 포기-급속모래여과 공정에서의 철과 망간의 제거기작을 살펴보았다.

3.1 물리·화학적 제거 메커니즘

철의 산화는 산소가 있는 조건에서 물속에서 반응하는 homogeneous한 반응과 이 반응에서 생성된 불용성 산화물과 반응하는 catalytic heterogeneous한 반응에 의해 일어나는 것으로 알려졌다. 즉, Takai 등(1973)은 α -FeOOH(goethite)와 γ -FeOOH(lepidoocrocite)에 의해 철이 촉매산화되어 제거되며 후자 반응이 철 산화에 더

효과적이라는 것을 실험에 의해 밝혀냈다. 철이 산소 조건 하에서 빠르게 산화될 때 γ -FeOOH가 생성된다는 것은 Misawa 등(1974)이 보고하였으며, Sung 등(1980)이 실험을 통하여 재검증하였다. Sung 등은 γ -FeOOH은 α -FeOOH보다 불안정한 물질이지만 자연상태에서 짧은 기간 동안 흡착과 촉매작용에 주로 관여하는 것으로 보고하였다.

Sung 등(1981)에 의하면 산소가 있는 조건하에서 Mn(II)이 γ -FeOOH에 pH의 함수로서 1차 반응으로 흡착되는 것을 보고하였다. 즉, Mn(II)의 흡착은 pH 7 이상에서 일어날 수 있으며 흡착속도는 pH가 8에서 9.5까지 증가할 때 선형적으로 증가하며, 이때 Mn(II)의 흡착반응속도는 γ -FeOOH 농도에 따라 증가하고, Mn(II)의 흡착은 Langmuir 등온흡착식을 따르는 것으로 보고하였다. Davis(1989) 등도 Mn(II)의 흡착이 pH 7 이상에서 pH 증가에 따라 급속산화물에 흡착된 Mn(II)양이 증가함을 실험을 통해 확인하였다. 특히, α -FeOOH 보다는 γ -FeOOH에 더 잘 흡착되는 것으로 나타났고, pH가 높은 영역에서는 실리카에도 흡착이 일어나는 것을 밝혔다.

Fig. 1은 철산화물이 존재할 때 Mn(II)의 산화반응을 결과를 보여주고 있는 것으로서 초기에 산소가 없는 조건하에서 Mn(II)의 흡착이 매우 빠르게 일어난 후 일정한 값은 나타낸 시점에 산소를 주입한 결과 여과수에서 Mn 농도가 1차 반응에 의해 점차 감소되는 것을 알 수 있으며, 산화반응속도가 철산화물이 없을 때보다 훨씬 더 큰 것을 알 수 있다 (Davies, 1989).

Davis(1989) 등은 철 산화물 표면에서 산화가 쉽게 일어나는 이유가 분명하게 밝혀지지 않았지만 표면에서의 가능한 산화 메커니즘을 제시하였다. 즉, 표면에서의 가속화된 산화는 부분적으로 Mn(II)이 Mn(III)으로 전환되는 에너지 때문인 것으로 수용액에서 반반응(half reaction) $Mn^{2+} = Mn^{3+} + e^{-}$ 은 다소 일어나기 어려운 반응

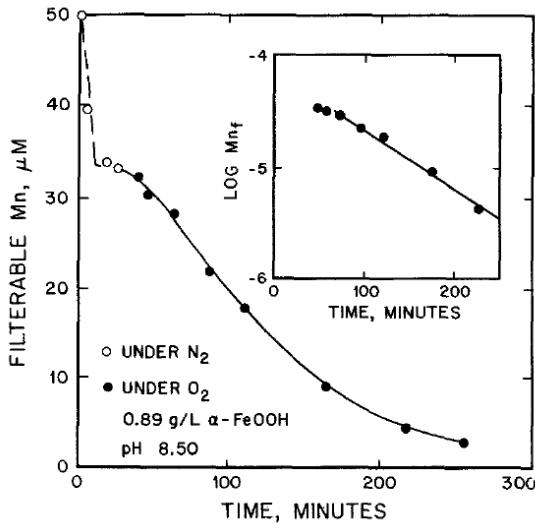
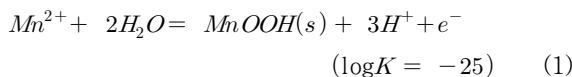


Fig. 1 철산화 현탁물질 존재 시 망간의 전형적인 반응(25°C) (Davies 등, 1989)

($\log K = -25$, or $E_H^0 = -1.5 V$)이기 때문에 pH가 낮은 수용액에서 이 반응은 매우 느리게 일어나는 반면에 pH가 높은 경우에는 $MnOH^+ = MnOH^{2+} + e^-$ ($E_H^0 \sim -0.9 V$)의 반응이 진행되기 때문에 pH가 낮은 경우보다는 반응속도가 빠르다고 하였다. 반면에 비균질계에서의 반응은 식 (1)로 나타낼 수 있으며,



산소가 물로 환원되는 반응과 짝을 이룰 때 중성에서 염기성 산화조건 하에서 쉽게 일어나기 때문에 pH 8.5에서 산소가 존재할 경우 Mn^{2+} 가 $MnOOH(s)$ 로 쉽게 산화될 수 있다고 보고하였다. 또한 Mn(II)가 고형물에 부착되어 있을 때 활성화 에너지가 낮아져 산화반응이 빨리 일어날 수 있으며, 또 다른 원인은 철산화물 표면의 Fe(III)에 의해 Mn(II)이 Mn(III)로 산화될 가능성이라고 보고하였다.

결론적으로 Mn(II)의 제거기작을 정리해보면 pH 7 이상의 조건에서는 산소에 의한 철의 산화과정 중에서 생성되는 것으로 알려진 γ -FeOOH에 Mn(II)이 매우 빠르게 흡착되며, 흡착된 Mn(II)은 물 속에서 산화하는 것보다 훨씬 빠른 속도로 γ -FeOOH의 표면에서 산화되어 망간산화물 (MnO_2 or $MnOOH$)을 생성한다. 생성된 망간산화물 또한 Mn(II)를 빠르게 흡착(Morgan, 1967)할 수 있으며, 흡착된 Mn(II)은 용액에서보다 더 빠르게 산소에 의해 산화되

어 망간산화물을 형성한다. 생성된 망간산화물과 철산화물은 여재에 침적되고 aging되어 여재를 철과 망간산화물로 코팅하게 되며, 이 반응은 자촉매(auto catalysis) 반응으로서 계속적으로 여과지에서 진행될 수 있다.

3.2 생물학적 제거 메커니즘

1800년대에는 모든 철 산화세균이 절대 독립영양세균(obligate autotrophs), 즉 에너지원으로 환원된 철과 망간을 이용하고 탄소원으로 이산화탄소를 이용하는 세균으로 알려졌다. 그러나 나중에 *Gallionella sp.*, *Thiobacillus ferro-oxidans*만이 절대적인 독립영양세균이고 *Leptothrix ochracea*, *L. discophora*, *Crenothrix polyspora*와 같은 종들은 통성 독립영양세균(facultative autotrophs), *Shaerotilus natans*, *Siderocapsa sp.*들은 절대적 종속영양세균(obligate heterotrophs)인 것으로 알려졌다. 미생물에 의한 철 산화는 pH 7이하의 조건에서도 매우 빠르게 일어나므로 산화와 여과가 하나의 반응기에서 이루어질 수 있다.

용존 철의 생물학적 산화 메커니즘은 1) 주로 *Gallionella sp.*와 같은 독립영양세균에 의한 enzyme 작용에 의한 intercellular oxidation 또는 2) 철 세균의 대사과정 중에 배출된 폴리머의 촉매작용에 의한 extracellular oxidation이다. Mouchet(1992)에 의하면 1)과 2)의 경우 모두 다소 수화된 철 산화 침전물, 주로 γ -FeOOH와 때때로 α -FeOOH가 생성되며, 이들 산화물은 $Fe_2O_3 \cdot 0.5H_2O$ (ferrihydrite)와 $Fe(OH)_3$ 와 같은 비결정질의 침전물보다 더 조밀하여 물리화학적 반응에 의해 생성된 슬러지보다 침강성이 좋고 쉽게 농축되어 탈수처리가 용이한 것으로 알려졌다.

망간의 생물학적 산화는 철보다 복잡하고 느리게 진행되는 것으로 알려져 있다(Mouchet, 1992; Katsoyiannis, 2004; Pacini, 2005). 이는 망간 산화세균의 활동영역이 철 산화세균보다 더 높은 pH 조건에서 더 높은 산화환원 전위를 요구하기 때문이다. 망간 산화세균들에는 *Gallionella* 속과 같이 철만을 산화하는 세균을 제외한 대부분의 철 산화세균이 포함된다. *Leptothrix*, *Crenothrix*, *Hyphomicrobium*, *Siderocapsa*, *Siderocystis*, *Metallogenium* 속들이 철과 망간을 독립적으로 산화시킬 수 있는 것으로 알려졌다. 철과 마찬가지로 *Pseudomonas manganoxidans* 등과 같이 망간만을 산화하는 종들도 있다.

대부분의 경우 철과는 다른 생물촉매반응에 의해 망간 산화세균 중 일부에 의해 망간이 간접적으로 산화될 수 있다. 즉, 세균성장 시 기인된 pH 증가 때문인 것으로 세균 근처가 국지적으로 높은 염기성을 띠게 되어 망간이 화학적으로 산

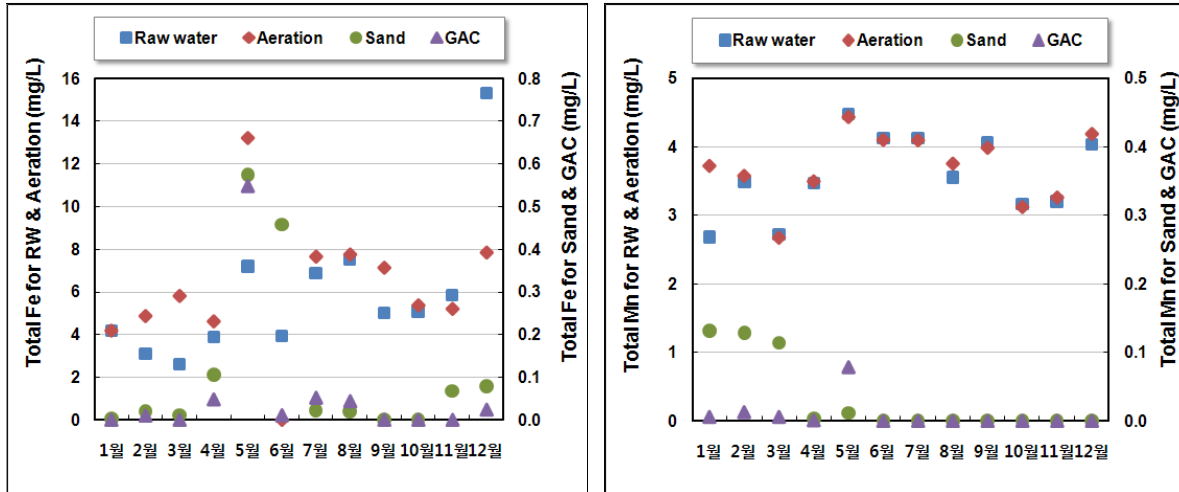


Fig. 2 2008년 D정수장 강변여과수 처리공정별 총 철(좌)과 총 망간(우) 농도분포: Raw water: 강변여과수, Aeration: 공기포기 처리수, Sand: 급속모래여과수, GAC: 입상활성탄 처리수

화하는 되는 것이다. 대표적인 망간의 생물학적인 산화는 1) 망간 산화세균이 유기물을 대사하는 동안 과산화수소를 생산하는 peroxidase라는 촉매효소의 작용으로 추측되는 효소반응에 의한 세포 내 산화반응 (intracellular oxidation), 2) 음으로 하전된 세포 외 폴리머로 인하여 세포벽 표면에 Mn(II) 이온이 흡착된 후 효소반응에 의한 산화, 3) 세균에 의해 배출된 폴리머의 영향으로 인한 세포 근처에서의 단순한 촉매작용 등이 상황에 따라 관여된 것으로 보고되고 있다. 철과 마찬가지로 모든 경우에 검은색의 MnO₂ 산화물이 생성되어 세포를 코팅하며, 이것은 물리, 화학적으로 생성된 침전물보다 더 좋은 구조를 가지고 있다고 알려졌다.

망간의 생물학적인 산화는 철보다 조건이 더 까다로워 완벽하게 호기성 조건이 유지되어야 하기 때문에 용존산소 농도가 5mg/L 이상 유지되어야 하며 산화환원 전위, Eh도 약 300~400 mV 이상, pH도 일반적으로 7.4~7.5 이상이어야 한다(Mouchet, 1992). 따라서 굉장히 느린 여과속도로 여과되는 경우를 제외하고 1단 여과지에서 철과 망간을 동시에 제거하기 어렵고, 자연적으로 또는 인위적으로 여과사가 MnO₂로 코팅된 경우 촉매반응과 생물학적 산화반응이 연속적으로 동시에 일어나 Mn(II) 이온이 MnO₂에 흡착되어 제거될 수 있다고 보고하였다.

Sahabi 등(2009)이 최근에 발표한 논문에서 의하면 Mn(II) 제거의 가장 주요한 기작이 생물학적인 산화가 아니라 여재에 쌓인 철과 망간의 촉매산화물 층에 Mn(II)의 흡착 (chemisorption)과 자촉매 산화 (autocatalytic oxidation) 반응이라고 한다. 앞선 Davies 등(1989)의 연구결과에서 언급되었듯이 Mn(II)의 흡착이 매우 빠르게 일

어나기 때문에 흡착된 Mn(II)의 산화가 rate limiting 단계이며, 흡착된 Mn(II)의 약 80%가 촉매적으로 산화된다고 보고하였다.

4. 연구결과 및 고찰

4.1 포기-급속모래여과 공정에 의한 강변여과수 처리현황

Fig. 2는 D정수장 공정별 철과 망간 농도변화를 나타내고 있다. 낙동강 표류수에서 평균 총 철의 농도는 0.42 (0.15~1.01) mg/L인 것으로 나타났으나 강변여과수의 경우 평균 5.89(2.6~15.3) mg/L로 수 배~수십 배 높은 것을 알 수 있다. 철은 포기공정에서 빠르게 산화되는 것으로 알려졌으나 월별로 처리효율에 차이를 보였으며, 오히려 처리되지 않고 농도가 높게 나타난 경우도 있었다. 이는 용존 상태의 철 농도만이 아닌 총 철의 농도로서 포기과정 중에 생성된 불용성 산화철이 침전 제거되지 않고 시료 내에 포함되어 철의 농도 측정에 포함되었기 때문이다. 아울러 시료 채취와 분석 사이의 시간차이 때문에 강변여과수보다 공기포기 처리수에서 더 높은 농도로 검출된 것이라고 볼 수 있다. 그러나 포기과정 중에 생성된 불용성 산화철이 여과사에 걸리거나 흡착되어 제거되기 때문에 급속모래여과수의 철의 농도는 평균 0.11 mg/L로서 강변여과수의 5% 미만인 것으로 나타났다. 급속모래여과지에서 제거되지 않은 철은 입상활성탄 흡착지에서 추가적으로 일부가 제거될 수 있음을 알 수 있다.

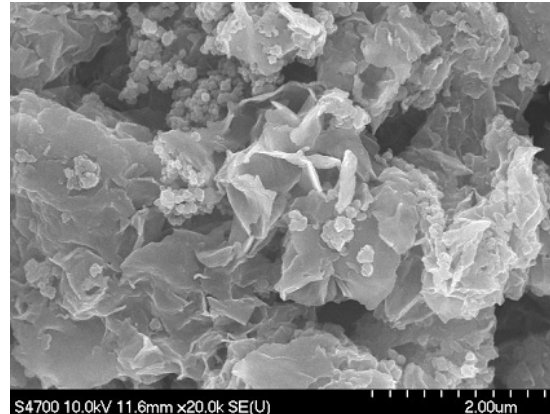
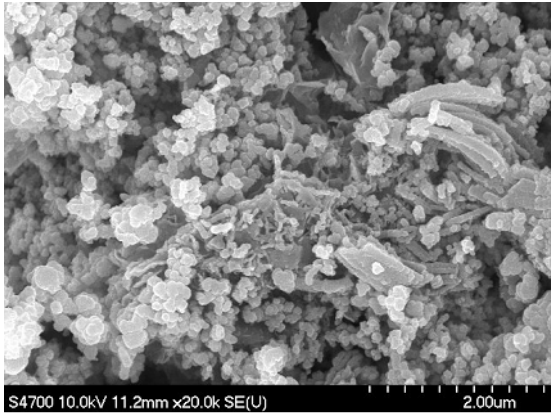


Fig. 3 D 정수장 여과사 깊이별 채취 여재표면의 SEM 사진(좌: 0~5cm, 우: 100~150cm)

낙동강 표류수에서 평균 총 망간의 농도는 0.048~0.062 mg/L으로 높지 않은 것으로 나타났으나 강변여과수의 경우 철과 마찬가지로 강변여과수에서 평균 약 3.6(2.68~4.47) mg/L가 검출되었다. 공기포기 처리 후 망간농도는 원수와 거의 유사한 값을 나타내었으며, 이는 망간이 철과 달리 중성 pH 조건에서 공기산화가 거의 일어나지 않는다는 보고와 일치하는 결과이다. 그러나 공기포기 과정 중에 불용성 산화 망간이 생성되지 않았음에도 불구하고 급속모래여과 동안 96% 이상의 망간이 제거되어 모래여과수의 평균 총 망간 농도는 평균 0.033 mg/L에 불과하였다. 이는 급속모래여과 동안 용존망간이 물리, 화학, 생물학적으로 제거되었음을 의미하며, 제거 메커니즘에 대하여 다음 장에서 자세히 언급할 것이다. 급속모래여과지에서 제거되지 않은 망간은 입상활성탄 흡착공정에서 추가적으로 제거되어 한국수자원공사 자체 관리기준인 0.02 mg/L 이하까지 감소되었다.

여과가 진행되고 있는 급속모래여과지 상단은 수 mm의 산화철 퇴적층으로 인하여 붉은 색을 띠고 있었으며, 산화철 퇴적층 하단의 모래는 시판되고 있는 망간모래 (Greensand)와 같이 흑색으로 코팅되어 있었다.

4.2 포기-급속모래여과 공정의 강변여과수 정수장의 여과사 분석

4.2.1 여과사 내 철-망간 분포 조사

D정수장 급속모래여과지 깊이별로 채취한 여과사를 실온에서 테시케이터 안에서 수~10일간 건조시킨 다음 SEM-EDX분석을 실시하였다. 역세척 전 여과지 상부에는 육안으로도 관찰되는 황토색의 철 산화물 입자들이 퇴적되어 있었으며, Fig. 3의 SEM 결과(좌)에서 볼 수 있듯이 상당히 많은 미세한 입자들이 여과사 표면에 흡착되어 있음을

알 수 있다. 반면에 100~150 cm 깊이에서 채취한 여과사의 경우 미세한 입자가 흡착되어 있기는 하나 상부보다는 훨씬 더 작은 입자들이 존재함을 알 수 있다.

여과지 상층에 1~2 mm 두께로 퇴적된 황토색의 철산화물층 아래의 여과사는 약간 갈색을 띠고 있으나 중층에서 채취한 모래는 육안으로 보았을 때 마치 안트라사이트와 같이 검은 색을 띠고 있어 검은색의 망간산화물로 여과사가 코팅되어 있음을 짐작할 수 있다.

Fig. 4는 EDX 분석결과를 보여주고 있는 것으로서 예상했던바와 같이 표층 여과사에는 철이, 중층 및 하층으로 내려갈수록 망간이 상대적으로 더 많이 부착되어 있음을 알 수 있다. 즉, 산화속도가 상대적으로 빠른 철산화물이 여과지 상층에서 흡착되거나 여과되기 때문에 하층에는 상대적으로 망간 함유율이 높은 것이다. 표층의 경우 Fe과 Mn의 함유율(무게)이 각각 약 35.8%와 17.9%인 반면에 하층의 경우 Fe 함유율이 10.8%에 불과하고 약 48%가 Mn인 것으로 나타났다. Fe과 Mn 이외에 산소가 매우 높은 함유율을 나타내고 있어 Fe과 Mn의 산화물이 존재함을 알 수 있으며, 그 밖에 Ca, Si도 미량 존재하고 있었다. 일반적으로 미생물이 존재할 경우 C가 검출되나 급속 여과사 분석결과에서 C가 검출되지 않았다. 따라서 이러한 사실로부터 여과사의 부착 미생물량이 많지 않음을 짐작할 수 있다.

Table 2는 여과사에 부착되어 있는 물질들을 용출시킨 후 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 양이온 성분들을 분석한 결과로서 예상했던 바와같이 여과사 표층(0~5 cm)보다는 중층(100~150 cm)에서의 망간 함유율은 더 높고, 반대로 철 함유율을 상대적으로 낮은 것으로

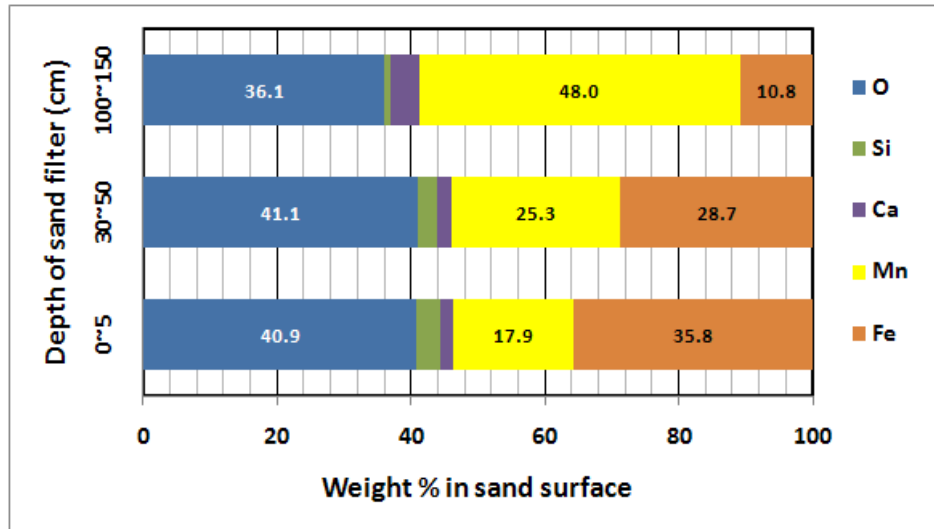


Fig. 4 D정수장 여과사 깊이별 EDX 분석결과 (원소별 무게비)

Table 2. D정수장 깊이별 여과사에 부착된 양이온 양 (단위 : mg/g 여재)

여과지 깊이 \ 양이온	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Si	Total
Clean Sand	0.27	0.20	0.21	0.05	0.26	0	1.0
0~5 cm	1.1	5.5	15.4	53.5	16.6	2.2	94.4
100~150 cm	1.4	3.7	6.3	32.5	14.9	1.3	60.1

Table 3. 정수처리 공정별 시료의 철, 망간 산화세균 분석결과

	물시료 분석(단위: CFU/mL)											
	철산화세균†				망간산화세균†				저온일반세균			
	원수	포기수	모래 여과수	활성탄 여과수	원수	포기수	모래 여과수	활성탄 여과수	원수	포기수	모래 여과수	활성탄 여과수
1차	1,400	0	0	0	60	0	0	0	24,000	1,600	260	30
2차	900	20	10	0	500	180	0	0	39,000	4,400	610	0
3차	380	0	0	0	60	0	0	0	5,800	470	33	12

† : 1mL당 검출 집락수의 결과로 10배 희석배수를 적용한 값

나타났다. 특이한 사항은 마그네슘이 다량 용출되었으며, 특히 함유율은 유사하나 표층에서 여과사 단위무게(g)당 약 54 mg의 마그네슘이 부착되어 있는 것으로 나타났다. 그러나 사용 전 모래를 용출실험한 결과 마그네슘이 거의 용출되지 않아 강변여과수에 포함된 높은 농도의 마그네슘이 부착된 것으로 추정된다. 여과사에서 칼슘, 철, 망간, 마그네슘 순으로 흡착량이 많음을 알 수 있다.

4.2.2 여과사 깊이별 철과 망간 산화세균 조사

2009년 3, 5, 8월에 급속모래여과지 역세 전에 여과사 깊이별로 채취한 여과사와 공정별로 채수한 시료에서 망간과 철산화세균을 분석하였다. Table 3은 공정별로 채수한 시료에서 철과 망간 산화세균을 분석한 결과로서 원수에 철산화세균과 망간산화세균이 모두 존재하였으며 조사 시기별로 철, 망간 산화세균의 비율에 차이가 있었으나 철산화세

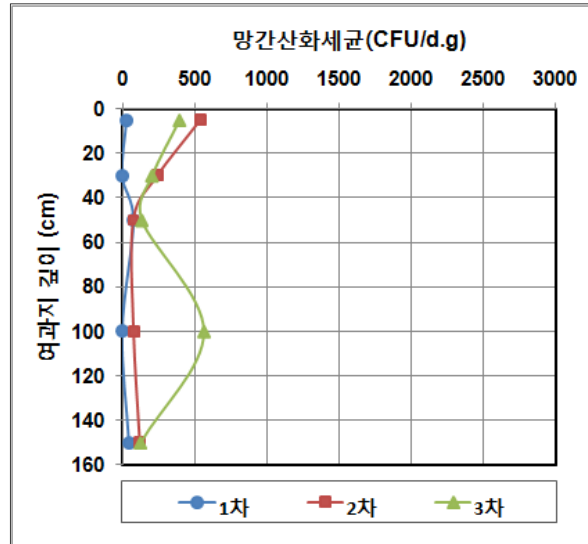
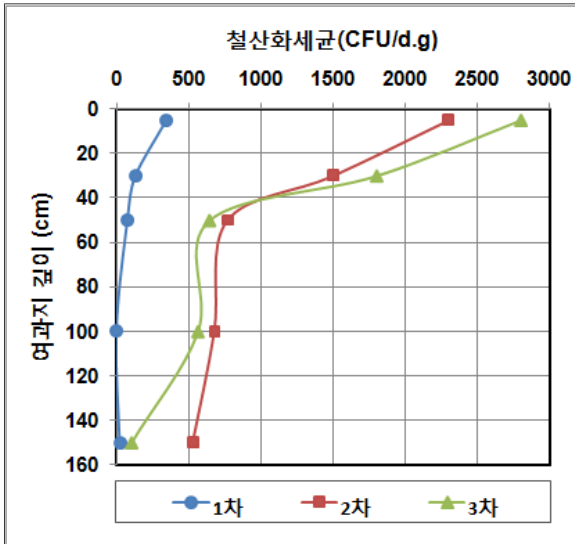


Fig. 5 여재 깊이별 철, 망간 산화세균 분포도 (1차 2009.3, 2차 2009.8, 3차 2009.8)

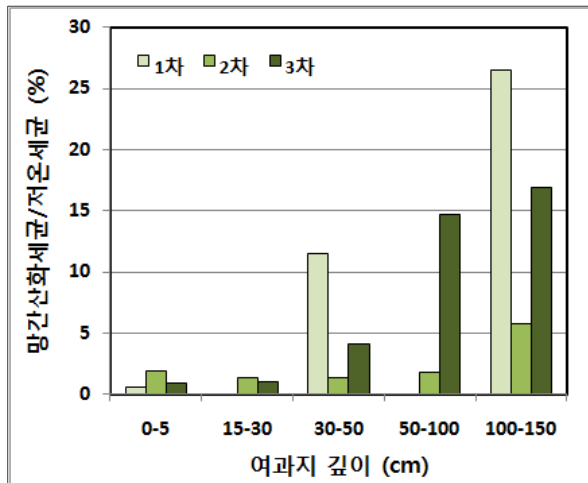
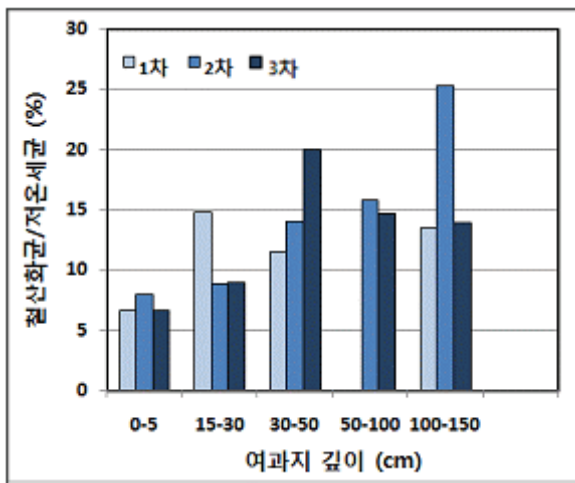


Fig. 6 여재 깊이별 철, 망간 산화세균과 저온일반세균과의 비 (1차 2009.3, 2차 2009.8, 3차 2009.8)

균이 망간산화세균에 비해 상대적으로 많이 검출되었음을 알 수 있다. 그러나 참고항목으로 분석한 종속영양세균(저온일반세균)수에 비하면 상당히 적은 수의 철과 망간 산화세균이 존재하였다.

Fig. 5는 여재 깊이별로 존재하는 철, 망간 산화세균의 분석결과를 보여주고 있는 것으로 시료 채취 차수별로 차이가 있으나 철 산화세균은 표층에서 가장 많이 검출되었고, 여층 하부로 내려갈수록 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 망간 산화세균의 경우 시료를 채취한 차수별로 높은 분포를 나타내는 층이 다르게 나타났다.

결과적으로 철과 망간 산화세균이 여과지 내에 존재하는 것을 알 수 있었으나 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 여과지 내 공존하는 종속영양세균과 비교해 볼 때 개체수가 25% 미만인 것으로 나타났다. 그러나 여과지 깊이가 깊어질수록 철과 망간 산화세균이 차지하는 비율이 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 여과지 상층에서 망간산화세균의 비율은 매우 낮은 것으로 나타났다.

여재 깊이별로 분리된 철, 망간 산화세균에 대해 염기서열을 의뢰분석한 결과, 철 산화세균은 *Pseudomonas* sp.가 93%를 차지하였으며, *Rhodococcus* sp., 등이 일부 확인되었고 이 중 *Pseudomonas* sp.는 철 산화세균으로 알려져

있다. 망간 산화세균 분석 결과, *Pseudomonas* sp.가 56%, *Arthrobacter* sp.가 18%였고 이외에 *Stenotrophomonas* sp., *Bacillus* sp. 등도 확인되었으며 *Pseudomonas* sp., *Arthrobacter* sp. 등은 망간 산화세균으로 알려져 있다.

본 연구에서는 강변여과수 처리 공정별 시료 및 여재에 존재하는 철과 망간 산화세균의 양을 분석한 것으로 산화세균과 철, 망간 농도와의 관련성 및 제거기작에 대해서는 확인할 수 없어 추후 이에 대한 연구를 추가로 진행할 예정이다. 다만 원수와 여과지에서 철과 망간 산화세균의 존재가 확인되었고 이들이 여과지에서 생물학적으로 철과 망간을 제거하는데 기여하고 있는 것으로 추정된다.

4. 결론

문헌조사와 강변여과수를 처리하는 D 정수장을 대상으로 한 실험결과들을 토대로 포기-모래여과 공정에서 철과 망간의 제거 메커니즘을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 강변여과수 내에 포함된 용존성 2가 철은 공기포기 과정에서 빠르게 산화되어 불용성 철산화물을 형성하며, 불용성 철산화물들은 급속모래여과지의 여재에 퇴적되어 제거된다. 용존성 2가 망간은 산화속도가 느려 공기포기 과정에서 산화되지 않으나 모래에 퇴적된 철산화물에 빠르게 흡착된 후 불용성 망간산화물로 산화되며, 생성된 망간산화물에도 2가 망간이 빠르게 흡착되어 망간산화물이 형성된다. 이러한 자촉매 반응이 빠르게 진행되고 철과 망간산화물이 모래에 코팅되므로서 망간이 모래여과지에서 효과적으로 제거될 수 있다.

2) D 정수장 급속모래여과지에서 철과 망간산화세균이 검출되어 물리화학적 반응 이외에 생물학적인 반응에 의해서도 철과 망간이 제거됨을 알 수 있었다. 즉, D 정수장 급속모래여과지에서는 물리·화학·생물학적 기작이 동시에 작용한 것으로 판단된다. 그러나 D정수장의 경우 생물학적인 작용보다 물리화학적 작용이 더 주요한 기작인 것으로 추측되나 정확한 메커니즘 규명을 위해서는 추가적인 실험을 통한 좀 더 면밀한 검토가 이루어져야 할 것이다.

참고 문헌

- 김범수, 윤재경, 안효원, 김충환 (2006) 정수처리에서 생물학적 망간처리, *상하수도학회지*, **20**(1), pp. 44-52
- Davies, S.H.R. and Morgan, J.J. (1989) Manganese(II) oxidation kinetics on metal oxide surface, *J. Colloid & Interface Science*, **129**(1), pp. 63-77
- Katsoyiannis, I.A. and Zouboulis, A. I. (2004) Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization, *Wat. Res.* **38**, 1922-1932
- Misawa T., Hashimoto K., and Shimodaira S. (1974) The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. *Corrs. Sci.* **14**, pp. 131-149
- Morgan, J.J. & Stumm, W. (1964) Colloid-Chemical properties of manganese dioxide, *J. Colloid Sci.* **19**, pp. 347-359
- Mouchet P. (1992. 4) From conventional to biological removal of iron and manganese in France, *J. AWWA*, pp. 158-167
- O'Connor, J. T. (1971) Iron and Manganese. In M. E. Flentje and R. J. Faust (ed.) *Water quality and treatment - a handbook of public water supplies*, 3rd Edition. pp. 380-396, AWWA, Inc. McGraw-Hill Book Co., New York
- Pacini, V.A., Ingallinella, A.M. and Sanguinetti, G. (2005) Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology, *Wat. Res.* **39**, pp. 4463-4475
- Sahabi, D.M., Takeda, M., Suzuki, I. and Koizumi, J. (2009) Removal of Mn²⁺ from water by "aged" biofilter media: The role of catalytic oxides layers, *J. Bioscience and Bioengineering*, **107**(2), 151-157
- Sommerfeld, E.O. (1999) *Iron and manganese removal handbook*, pp.7-47 AWWA, Denver
- Sung W. and Morgan J.J. (1980) Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems, *Environ. Sci. & Technol.* **14**, pp. 561-568
- Sung, W. and Morgan J. J. (1981) Oxidative removal of Mn(II) from solution catalysed by the γ -FeOOH(lepdocrocite) surface, *Geocheica et Cosmochimica Acta*, **45**, pp. 2377-2383
- Takai, T. (1973) Studies on the mechanisms of catalytic deferrization(II) - Determination of chemical structure of the deferrizing catalyst, *Jpn. Water Works Assoc.* **466**, pp. 22-23
- Zakharova1, Y.R. & Parfenova1, V.V. (2007) A method for cultivation of microorganisms oxidizing iron and manganese in bottom sediments of lake baikal, *Biology Bulletin*, **34**, pp. 236-241