



오존을 이용한 용존성 망간 제거 특성: 공존이온의 영향 및 최적주입량

Characteristics of manganese removal by ozonation: Effect of existing co-ion and optimum dosage

곽연우¹·이슬기¹·이용수^{1,2}·홍성호^{1*}

Yeonwoo Kwak¹·Seulki Lee¹·Yongsu Lee^{1,2}·Seongho Hong^{1*}

¹송실대학교 화학공학과, ²보야스 에너지

¹Department of Chemical Engineering, Soongsil University, ²Boyaz Energy

ABSTRACT

This study is focused on manganese (Mn(II)) removal by ozonation in surface water. Instant ozone demand for the water was 0.5 mg/L in the study. When 0.5 mg/L of Mn(II) is existed in water, the optimum ozone concentration was 1.25 mg/L with reaction time 10 minutes to meet the drinking water regulation. The ozone concentration to meet the drinking water regulation was much higher than the stoichiometric concentration. The reaction of soluble manganese removal was so fast that the reaction time does not affect the removal dramatically. When Mn(II) is existed with Fe, the removal of Mn(II) was not affected by Fe ion. However As(V) is existed as co-ion the removal of Mn(II) was decreased by 10%. Adding ozone to surface water has limited effect to remove dissolved organic matter. When ozone is used as oxidant to remove Mn(II) in the water, the existing co-ion should be evaluated to determine optimum concentration.

Key words: Arsenic, Dissolved organic carbon(DOC), Iron, Manganese, Ozonation

주제어: 비소, 용존유기탄소, 철, 망간, 오존

1. 서 론

우리나라는 수돗물을 생산하기 위한 원수를 지표수에 상당 부분 의존하고 있다. 이는 대도시 등 많은 수량을 공급하기에는 유리하나, 가뭄 등으로 인한 수량 부족 또는 하수 등에 의한 수질 오염에 취약하여 안정적인 수량 및 수질의 확보를 위한 새로운 개념의 기술 적용에 대한 연구가 이루어지고 있다 (Kim et al., 2003; Park et al., 2016).

이러한 한계를 극복할 수 있는 대안으로 지하 저수지 기술은 지표수를 지하 대수층 내에 인위적으로 주

입 및 저장하여 필요시에 양수하여 상수원으로 이용하는 기술로 안정한 수량 확보뿐만 아니라 지하대수층의 자체 정화 기능으로 수질개선도 가능하다. 수질오염 사고 대비와 가뭄에도 상수원으로 이용 가능하다 (Almulla et al., 2005; Kuehn and Muller, 2009; Ok, 2013).

지하 저수지 기술 적용에 있어서의 문제는 광물과의 접촉에 따른 무기물질의 용출이다. 특히 대수층에 다량으로 존재하는 망간의 용출이 가장 빈번한 문제로 대두되고 있다. 선행 연구 결과에서 지표수 유입에 따른 대수층의 화학적 조건 변화로 인한 망간 용출을 관찰하였고 (Hiscock and Grischek, 2002), 또한 지표수에 망간이 다량 존재하는 경우에는 대수층 내의 지하수를 오염시킬 가능성도 있다고 경고되었다 (Gerke et

Received 22 January 2018, revised 13 February 2018, accepted 19 March 2018

*Corresponding author: Seongho Hong (E-mail: shong@ssu.ac.kr)

pp. 077-087
pp. 089-096
pp. 097-106
pp. 107-113
pp. 115-122
pp. 123-130
pp. 131-143
pp. 145-152
pp. 153-158
pp. 159-168
pp. 169-181
pp. 183-192
pp. 193-200

al., 2016). 또한 실질적으로, 국외에서는 지표수나 지하수에 존재하는 망간의 다양한 화학반응으로 인해 정수처리장에서 오염이 발생된 사례가 있으며 (Khoe and Waite, 1989), 국내의 경우, 낙동강 주변 지질층의 암석 기원은 망간 성분이 함유되어 있어 양수 스크린 및 관정 내의 폐쇄과 수증펌프의 성능 저하 등을 유발할 가능성이 있다고 보고되었다 (Kim et al., 2009). 망간은 심미적 영향물질이지만, 고농도로 오염된 식수를 과량섭취 할 경우 식욕부진, 불면증 등이 일어날 수 있으며, 심각할 경우에는 신경 손상, 언어 및 행동장애 증상이 나타난다고 알려져 있다 (Nriagu, 2011). 이러한 망간의 부작용으로 유럽 등 선진국에서는 안전한 먹는 물을 공급하기 위해 망간 농도 기준을 0.05 mg/L 이하로 유지하고 있으며 (WHO, 2011), 우리나라의 경우에도 2011년부터 먹는 물 수질기준은 0.3 mg/L 이지만 수돗물은 0.05 mg/L 이하로 강화하였다 (ME, 2015).

용존성 망간의 제거는 산화법, 접촉산화법 그리고 생물처리법으로 가능하다 (Jusoh et al., 2005; Patil et al., 2016). 산화법은 폭기, Cl_2 , KMnO_4 등을 이용하여 용존성 망간을 산화하여 생성된 이산화망간의 콜로이드를 침전 또는 여과 등으로 제거하는 방법이다 (Mettler et al., 2001). Choo et al.(2005)은 회분식 반응 실험을 통해 다양한 염소농도에 따른 호소수에 존재하는 망간의 제거율을 확인하였다. 반면에 Crittenden et al. (2012)는 KMnO_4 가 용존성 망간을 제거 할 수 있다고 보고하였다. 입자성 망간과 용존성 망간의 제거를 위하여 전염소, 응집 그리고 오존처리를 적용하여, 전염소농도 및 접촉시간의 증가에 따라 응집에 의한 망간의 제거 효율이 점진적으로 증가하는 것으로 나타났으며, 오존으로 처리한 후 응집에 의한 제거율은 오존의 농도가 1.4 mg/L에서 8분을 반응시켰을 때 제거율이 약 80% 이상을 나타내었다. 이는 오존 산화로 인해 용존성 망간이 입자성 망간으로 변환되어 응집에 의한 제거율이 증가한 것으로 판단하였다. 또한 오존의 주입이 용존성 철과 망간을 입자성으로 변환하

여 여과를 통하여 제거의 효율이 높아진다고 보고하고 있다 (Coufal et. al., 2015). 비소의 경우에는 종종 지하수에서 망간이나 철과 함께 검출되는 경우가 있다.

본 연구는 오존 주입에 따른 용존성 망간 제거에 대한 연구로, 우선적으로 망간만 존재하는 경우에 오존에 의한 망간 제거 영향을 확인하고, 망간과 철이 공존하는 경우에 용존성 망간 제거 최적 오존 주입량을 도출하였다. 지하수에 존재 가능한 비소의 존재에 따른 영향도 파악하였다. 또한 오존에 의한 용존유기탄소의 제거에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 연구방법

2.1 실험재료

용존성 망간은 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, USA), 철은 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, USA)를 초순수(AquaMAX™-Ultra 350, Younglin, Korea)에 용해시켜 제조하였다. 산화제는 오존발생기(Ozone Generator PC-57, Korea)를 이용하여 기체상 오존을 초순수(AquaMAX™-Ultra 350, Younglin, Korea)에 용해시켜 오존수를 제조하여 사용하였다. 비소는 $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, USA)를 초순수에 용해하여 제조하였다.

실험에 사용된 원수는 지표수로 H 강에서 채수하여 부유물질의 제거를 위해 1.2 μm filter로 여과한 후 사용하였다. 원수의 특성을 Table 1에 정리하였다.

2.2 실험방법

실험은 2 L 갈색병 (Duran, Germany)을 이용하여 반회분식반응실험(semi-batch test)으로 진행하였다.

오존 주입량에 따른 망간 제거 실험은 망간(초기농도: 0.5 mg/L)이 용해된 지표수 1 L에 오존수 1 L를 주입하여 실험하였으며, 마그네틱 스티어러를 이용하여 교반하였고 일정시간(1, 3, 5, 10, 20, 30 min)에 시료를 채취하여 망간농도, 오존농도, 용존유기탄소(DOC)를 측정하였다.

Table 1. General characteristics of a water from H river

	pH	Turbidity (NTU)	DOC (mg/L)	Fe (mg/L)	Soluble Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Soluble Mn (mg/L)
H river ^a	7.52-7.63	0.25-0.43	3.01-3.40	0.01-0.17	-	0.01	0.01

a: sampling at June~December.2017



망간 분석은 시료를 채취 후 0.45 μm 여과지(Millipore, Germany)로 여과하여 여과액을 고주파 유도 결합 플라즈마(ICP-OES : Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, Perkin Elmer, USA)로 분석하였다. 망간 표준범위는 ICP standard solution(Inorganic Ventures, USA)를 이용하여 파장 257.6 nm에서 측정하였다. 용존유기탄소(DOC)는 시료를 채취 후 0.45 μm 여과지(Millipore, Germany)로 여과하여 총탄소 분석기(Multi NC 3100, Analytik jena, Germany)로 분석하였다. 오존 농도는 standard method에서 제시한 indigo colorimetric method를 이용하였으며, 분석 방법은 분광광도계(Specord 200, Analytik jena, Germany)를 사용하여 파장 600 nm에서 흡광도를 구하고 다음의 식으로 계산하였다.

$$mg\ O_3/L = \frac{100 \times \Delta A}{f \times b \times V}$$

- ΔA = 샘플과 공시료 간의 흡광도 차이
- b = 셀의 길이
- V = 샘플의 부피
- $f = 0.42 \pm 0.1\ \text{cm}^{-1}\ \text{per}\ \text{mg/L}$

3. 결과 및 고찰

3.1 원수에서 오존의 감소 특성

오존은 강력한 산화제로 수중에 존재하는 다른 물질들도 산화를 시키는 것으로 알려져 있다. 이는 원수에 존재하는 암모니아 또는 질산염과 같은 무기물의 종류 및 농도에 따라 영향을 받으며, 또한 자연유기물질과 같은 유기물질에 의해서도 영향을 받는다(Gunten, 2003). 본 실험에 사용된 H강 원수에서 망간이 존재하지 않을 때에 소모되는 오존의 양을 오존의 농도 및 시간에 따라 Fig. 1에 나타냈다. 또한 오존의 주입에 따른 pH의 변화도 나타내었다.

원수에 오존의 농도를 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 그리고 1.5 mg/L로 주입하여 시간에 따른 감소량을 측정하였다. 시간에 따라 오존은 감소하였으며 반응시간 1분 이내에 감소하는 초기 오존 감소량은 1.0 mg/L보다 높은 농도에서는 $0.55 \pm 0.03\ \text{mg/L}$ 가 감소하였으며, 이보다 낮은 농도에서는 약 $0.4\ \text{mg/L}$ 가 감소하는 것으로 나타났다. 낮은 농도에서는 주입 농도에 상관없이 일정한 농도의 오존이 감소하는 것으로 나타났다.

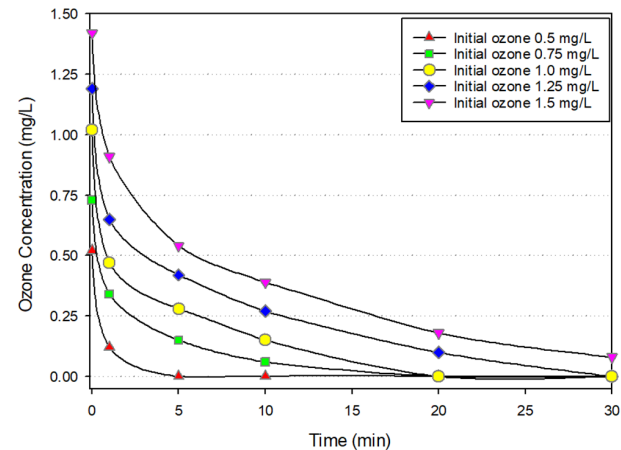


Fig. 1. Ozone decay with various concentration in surface water.

이렇게 순간적으로 오존이 감소하는 이유는 수중에 존재하는 암모니아, 질산염 또는 다양한 무기물질과 더불어 유기물질의 결합을 끊어 놓는데 작용하는 것으로 사료된다. 오존의 농도가 낮은 경우에는 수중에 존재하는 자연유기물질을 산화하여 용존유기탄소의 감소를 유발하지는 않더라도 이중결합을 나타내는 UV_{254} (Ultra Violet wavelength at 254 nm)는 감소한다고 알려져 있다. Gunten et al.(2003) 등에 의하면 자연유기물질 중에 이중결합을 끊거나 방향족물질의 결합을 끊는데 오존이 작용한다고 보고하고 있다. 또한 자연유기물질과의 연쇄반응에 의하여 오존의 감소가 더 가속화될 수 있다는 것은 일반적으로 알려져 있다. 반응시간이 30분이 경과한 후에는 1.5 mg/L의 오존을 주입한 경우에만 약 $0.1\ \text{mg/L}$ 가 잔류하는 것으로 나타났다. 다른 주입 농도에서는 잔류하는 오존은 없는 것으로 나타났다.

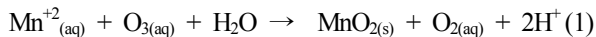
3.2 저농도 오존에 의한 망간의 제거

산화제를 이용한 용존성 망간의 제거는 수중에 용존되어 있는 망간을 MnO_2 로 산화시켜 입자성으로 만들어 이를 여과 등을 통하여 제거하는 방법이 일반적이다. 이를 위하여 다양한 종류의 산화제가 사용될 수 있으며, 일반적으로 과망간산칼륨과 같은 산화제를 이용하는 방법이 있으며, 산소, 염소 그리고 오존 등 다양한 산화제가 사용되고 있다.

오존에 의한 용존성 망간의 제거는 다음과 같은 반응식 (1)에 의하여 MnO_2 를 생성하여 이를 침전 또는

- pp. 077-087
- pp. 089-096
- pp. 097-106
- pp. 107-113
- pp. 115-122
- pp. 123-130
- pp. 131-143
- pp. 145-152
- pp. 153-158
- pp. 159-168
- pp. 169-181
- pp. 183-192
- pp. 193-200

여과에 의하여 제거할 수 있다. 이론적으로 계산된 오존의 양은 1 mg의 용존성 망간을 산화시키기 위해서는 0.88 mg의 오존이 필요한 것으로 알려져 있다.



따라서 본 실험에서는 저농도의 정의를 이론적으로 필요한 농도의 2배보다 낮은 농도로 하였으며, 0.25, 0.5 그리고 0.75 mg/L의 오존을 주입하여 진행하였으며 이에 대한 결과를 Fig. 2.에 나타내었다.

오존 주입 농도가 0.25 mg/L의 경우에는 용존성 망간의 제거율이 초기부터 전혀 일어나지 않았으며, 반응 시간이 30분이 경과하여도 제거율은 0%로 나타내었으며, 잔류오존농도는 1분이 지난 후에는 감지되지 않았다. 오존 주입 농도가 0.5 mg/L의 경우에는 용존성 망간의 제거율이 1분에서는 약 10%를 나타내었고 30분이 경과한 후에는 약 18%의 제거율을 나타내었다. 잔류 오존의 경우에는 1분까지 급격하게 감소하여 1분에서는 감지 정도의 잔류오존이 측정되었으며 5분이 경과한 후에는 오존이 감지되지 않았다. 오존 주입 농도가 0.75 mg/L의 경우에는 용존성 망간의 제거율이 1분에서 약 70%를 나타내었으며 30분이 경과하였을 때에는 약 80%의 제거율을 나타내어 오존에 의한 용존성 망간의 MnO₂로의 변환은 상당히 빠른 시간에 이루어짐을 알 수 있었다. 또한 오존의 농도는 0.75 mg/L에서 1분 후에 약 0.08 mg/L를 나타내어 급격하게 감소함을 알 수 있었다. 잔류 오존은 5분이 경과한 후부터는 감지되지 않았다. 이는 수중에 존재하는 산화성 물질의 반응과 망간을 2가로 산화시키는데 필요한

오존의 총량으로 매우 빠르게 감소하였다고 생각된다. 각 오존의 농도에서 용존성 망간의 제거율을 보면 모든 반응이 5분 이내에 이루어지고 그 후에는 제거가 일어나지 않아 0.5 mg/L의 용존성 망간을 제거하기에 필요한 이론적으로 필요한 농도인 0.44 mg/L보다 많은 오존을 투입하였음에도 불구하고 용존성 망간을 제거하기에는 충분하지 않아 오존이 제한 인자로 작용하였다고 생각된다. 하지만 이를 고려하여 무조건 높은 농도의 오존을 주입하는 경우에는 용존성 망간이 입자성으로 전환되었다가 다시 7가 형태로 변환되면서 용존성 망간으로 전환될 수 있어 주어진 용존성 망간을 제거하기 위한 최적의 오존 농도는 있을 것으로 판단된다.

3.3 고농도 오존 주입에 따른 용존성 망간의 제거

고농도의 오존은 이론적으로 망간을 산화하여 필요한 오존 농도의 2배 이상의 농도로 정의하였다. 따라서 본 실험에서는 오존 농도를 1.0, 1.25, 1.5 그리고 2.0 mg/L에서 실험을 수행하였다. 이에 대한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

오존을 1.0과 1.25 mg/L를 주입한 경우에는 반응 5분 만에 약 90%의 용존성 망간의 제거율을 나타내었다. 오존 농도가 1.25 mg/L를 주입하였을 때 빠른 반응 속도를 나타내었으며 반응 1분만에 먹는물수질기준을 만족하였으며, 제거율 또한 약간 높게 나타났다. 하지만 30분의 반응 후에는 제거율이 약 95%로 유사하게 나타났다. 오존 주입 농도를 1.0, 1.25, 1.5 그리고 2.0 mg/L를 주입한 경우, 0.5 mg/L의 용존성 망간을

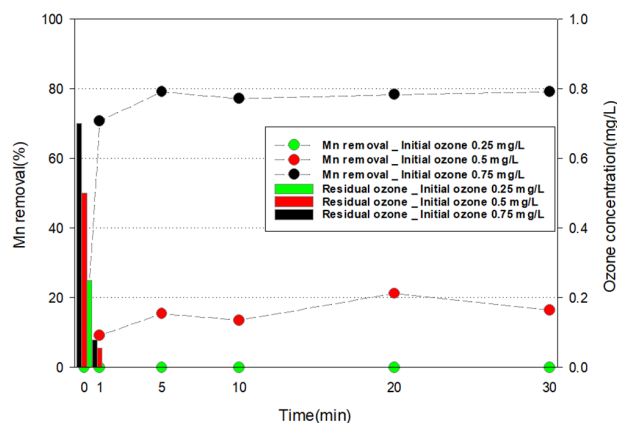


Fig. 2. Mn²⁺ removal by various concentration of ozone at low dose in H water.

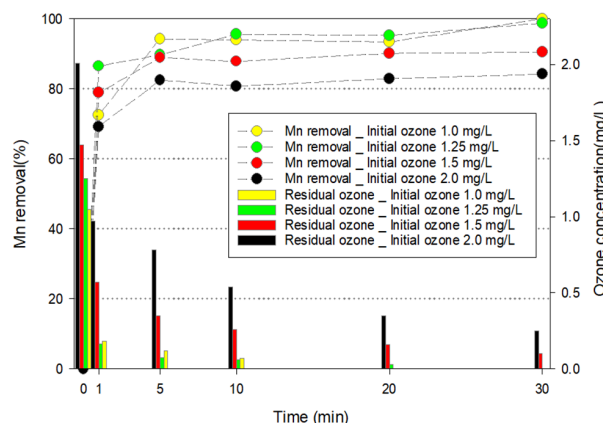


Fig. 3. Mn²⁺ removal by various concentration of ozone at high dose in H water.



제거하는데 필요한 이론적 농도인 0.44 mg/L보다 각각 0.56, 0.81, 1.06, 1.56 mg/L 높은 농도이다. 본 결과에서 나타났듯이 주입된 오존은 용존성 망간의 제거에만 반응하는 것이 아니라 수중에 존재하는 다른 반응성 물질들과 반응하여 많은 양의 오존이 감소한 것으로 판단된다. 원수에서 오존의 감소에 대한 실험을 통하여 얻어진 결과인 0.5 mg/L의 오존 감소와 유사한 것으로 생각된다. 하지만 1.25 mg/L를 주입한 경우에는 다소 높게 나타났다. 하지만 1.5 mg/L의 오존을 주입한 경우에는 용존성 망간의 제거율이 현저히 낮아져 5분의 반응에서 약 80%의 제거율을 나타내어 다른 농도들과 비교하여 10% 낮게 나타났다. 이는 용존성 망간이 입자성으로 변화되었다가 과다한 산화에 의하여 다시 용존성으로 변화되어 제거율이 낮아진 것으로 판단된다. El ARaby et al. (2009)은 망간의 초기 농도가 1.0 mg/L일 때 오존을 1.5 mg/L 이상 주입하였을 경우 제거율이 약 70%로 대로 낮아짐을 보고하고 있다. 30분 반응 후에도 제거율은 90%를 넘지 못하였다. 농도를 2.0 mg/L로 한 실험에서는 1분의 반응에서 약 70%의 제거율을 나타내고 30분 반응 후에는 83%의 제거율을 나타내어 오존의 농도가 1.25 mg/L를 기준으로 하여 증가할수록 제거율이 감소하였다. 본 실험에서는 망간의 먹는물수질기준인 0.05 mg/L를 만족하기 위해서는 오존의 농도를 1.25 mg/L로 주입하는 것이 최적인 것으로 나타났다. 이 농도를 주입한 경우에는 반응 10분 만에 기준을 만족하였다. 오존의 감소는 고농도에서 저농도와 비교하여 빠르게 감소하는 경향을 나타내었으며 1분 후에 약 1.0 mg/L의 오존이 감소하는 것으로 나타났다. 1.25 mg/L의 오존을 주입한 경우에는 30분 후에도 약 0.05 mg/L의 오존이 측정되었다. 원수에서 수중에 존재하는 무기물질 및 유기물질에 의하여 감소하는 오존의 농도가 약 0.4에서 0.5 mg/L 인 반면에 망간이 0.5 mg/L로 존재하는 경우에는 약 1.0 mg/L의 오존이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 0.5 mg/L의 용존성 망간을 산화하기 위하여 필요한 오존 농도인 0.44 mg/L와는 차이가 있었다. 1.0 mg/L의 오존을 주입한 경우에는 1분의 반응에서 0.15 mg/L, 1.25 mg/L를 주입한 경우에는 0.1 mg/L, 1.5 mg/L를 주입한 경우에는 0.4 mg/L 그리고 2.0 mg/L를 주입한 경우에는 1.2 mg/L의 잔류 오존이 있었다. 전체 소모된 오존량에서 순간오존소모량을 제외하고 나면 용존성 망간의 제거에 사용된 오존의

양은 각각 0.45, 0.75, 0.7, 0.4 mg/L로 용존성 망간 산화를 위한 양론적인 양보다 약간 높게 나타났다.

3.4 철이온이 공존하는 경우에 망간의 제거

망간은 일반적으로 철과 같이 수중에 존재하는 것으로 알려져 있다. 무기물질의 농도가 높은 경우는 주로 지하수를 원수로 사용하는 경우 또는 강변여과를 이용하여 원수를 확보하는 경우 그리고 호소수의 계절 변화에 따른 turn over에 의한 침적물의 부상 등이 있을 수 있다. 최근에는 극심한 가뭄을 겪은 지역에서 댐의 저수율이 매우 낮아지면서 수중에 망간과 철의 농도가 높게 나타난 경우도 있었다. 따라서 본 연구에서는 철과 망간이 공존하는 경우에 오존에 의한 망간의 제거에 철이 미치는 영향을 파악하였다.

본 실험에서는 용존성 망간의 제거에서 최적의 제거율을 나타낸 오존의 농도인 1.25 mg/L와 그리고 1.0 mg/L를 주입하여 3가 철이온이 공존하는 경우에 용존성 망간의 제거율을 검토하였다. 3가 철이온이 존재하는

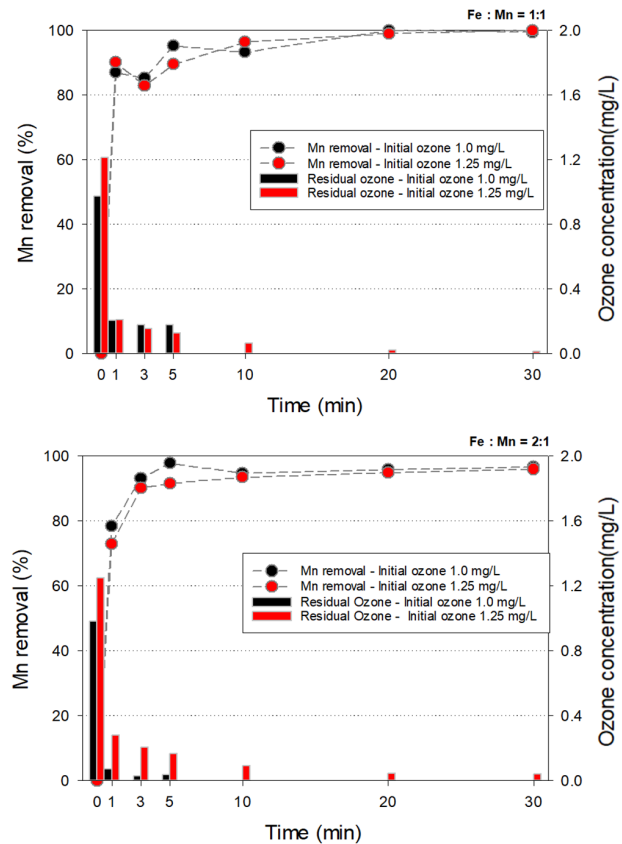


Fig. 4. Mn removal with Fe as co-located ion existed.

pp. 077-087
pp. 089-096
pp. 097-106
pp. 107-113
pp. 115-122
pp. 123-130
pp. 131-143
pp. 145-152
pp. 153-158
pp. 159-168
pp. 169-181
pp. 183-192
pp. 193-200

경우에 오존이 주입되면 수산화기를 발생을 촉진하여 망간의 산화에 영향을 미치며 또한 철에 망간이 흡착이 되기도 한다.

Fig. 4에 공존이온으로 철이온의 농도가 0.5 mg/L로 같은 농도로 존재할 때의 용존성 망간 제거율을 나타냈었다. 오존을 1.0 mg/L 주입한 경우에는 반응 시간 3분에 80%의 제거율을 나타내었으며 5분 후에는 90%의 제거율을 나타내어 먹는물 수질기준을 만족하는 수준까지 제거하였다. 오존을 1.25 mg/L를 주입한 경우에도 1.0 mg/L를 주입한 경우와 매우 유사한 반응 형태를 나타내어 반응 5분 후에는 90%이상 제거되어 먹는물 수질기준을 만족하는 것으로 나타났다. 철이온 1.0 mg/L의 산화에는 0.47 mg/L의 오존이 필요하다고 알려져 있어, 공존이온으로 존재하는 경우에 보다 많은 양의 오존이 소모될 것으로 생각하였으나, 본 연구에서는 용존성 망간만 존재한 경우와 비교하여 3가 철이온 공존하는 경우에 제거율이 크게 개선되지는 않았다. 이는 오존의 농도가 높지 않아 3가 철이온에 의한 수산화기의 생성이 원활하지 않아서 발생한 현상으로 생각한다.

철이온 농도가 1.0 mg/L로 존재하여 용존성 망간과 비교하여 약 2배의 철이 존재하는 경우에도 제거율에서는 크게 차이가 나지 않았다. 반응시간 30분에는 철이온이 망간이온과 1:1로 존재할 때보다 제거율이 조금 낮은 것으로 나타났다.

3.5 철과 비소가 공존하는 경우에 망간 제거

지하수에서 망간이 검출되는 경우에 종종 철과 비소가 같이 검출되는 경우가 있다. 따라서 본 실험에서는 철과 비소가 공존이온을 존재하는 경우에 망간의 제거에 대하여 고찰하였다. 이에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 망간의 농도는 0.5 mg/L로 하였고, 철의 농도도 0.5 mg/L로 하였으며 비소의 농도는 0.1 mg/L로 하였다.

1분 반응에서 망간만 존재할 때에는 약 87%의 제거율을 나타내었으나, 공존이온이 존재하는 경우에는 70%대로 제거율이 감소하였으며 반응 시간이 경과하면서 제거율은 향상되었으나, 망간만 존재할 때보다 낮은 것으로 나타났다. 비소가 같이 존재할 때에 망간의 제거에 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다. 비소가 철 침전물에 흡착되어 망간과 경쟁적인 관계에 있어 방해물질로 작용할 가능성이 있고 이러한 영향으로 감소한 것으로 나타났다.

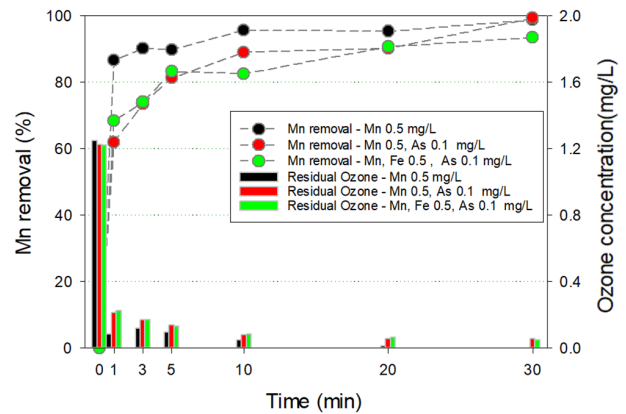


Fig. 5. Effects of both Fe and As on Mn removal.

3.6 오존에 의한 용존유기물질의 제거

Fig. 6에 오존 주입에 따른 용존유기물질의 제거와 pH의 변화를 나타내었다. 우리나라의 경우에 오존은 소독의 목적 보다는 생물활성탄의 전처리 목적으로 더 널리 사용되고 있다. 따라서 오존의 주입량이 그리 높은 편은 아니다. 본 연구에서는 용존성 망간의 제거 목적으로 오존을 주입하여 이에 따른 영향으로 용존유기물질의 변화를 고찰하였다. 오존 주입량을 0.5 mg/L에서부터 1.5 mg/L까지 변화시켰다. 각 오존 주입량에 따라 다소 차이는 있지만 0.5 mg/L를 주입하였을 때에는 약 5% 미만의 제거율을 나타내었고, 1.5 mg/L를 주입했을 때에는 약 6% 정도로 제거율이 크게 차이가 나지는 않았다. 본 연구에서는 주입한 오존 농도에서 전체적으로 10% 미만의 용존유기물질이 감소하는 것으로 나타났다. 이와 유사하게 Nishijima et al., (2003)은 오존 주입량이 낮은 경우에는 오존에 의하여

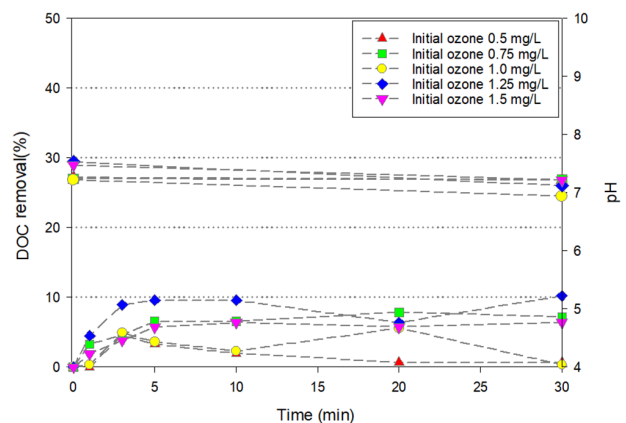


Fig. 6. DOC removal and pH change by various concentration of ozone in tap water.



용존유기물질이 산화되는 것이 아니라 분자간의 결합에 변화가 생기면서 생분해성유기물질로 변화된다고 보고하고 있으며, 또한 제거를 위해서는 높은 농도의 오존을 사용하여야 가능하다고 보고하고 있다. 오존 주입에 따른 pH의 변화는 전체적으로 0.1에서 0.2 정도 감소하는 것으로 관찰되었으며, 주입량과는 크게 상관관계를 나타내지는 않았다.

4. 결 론

원수에 포함되어 있는 산화물질에 의한 오존 감소량을 도출하였고, 오존에 의한 망간 제거 경향을 확인하였으며 이에 따른 최적 오존 주입량을 도출하였다.

1) 원수에서 존재하는 다양한 산화물질에 따라 소모되는 순간 오존소모량이 H강의 경우 약 0.5 mg/L인 것으로 나타났다. 오존 주입에 따른 pH의 변화는 나타나지 않았다.

2) 망간만 존재(0.5 mg/L)하는 경우에 오존의 주입량이 1.25 mg/L에서 가장 높은 제거율을 나타냈으며, 용존성 망간 제거를 위한 최적의 오존 주입량은 양론식에 근거한 이론적 몰비인 0.44 mg/L 보다 0.81 mg/L 높은 것으로 나타났다. 최적 반응시간은 10분으로 나타났다.

3) 공존이온이 존재하는 경우에는 망간만 존재할 때보다는 동일한 오존 주입량에서 용존성 망간의 제거율이 낮아지는 것으로 나타났다. 비소가 공존이온으로 존재하는 경우에는 제거율이 크게 감소하였다.

4) 본 연구에서 주입한 오존농도에서는 오존의 주입이 용존유기물질의 제거에는 큰 영향을 주지는 않는 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 국토교통부 물관리연구개발사업의 연구비지원(과제 15AWMP- B066761-03)에 의해 수행되었습니다.

References

Almulla, A., Hamad, A., Gadalla, M. (2005). Aquifer storage and recover(ASR): a strategic cost-effective facility to

balance water production and demand for Sharjah, *Desalination*, 174, 193-204.

Choo, K.H., Lee, H.B., Choi, S.J. (2005). Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment, *J. Membr. Sci.*, 267, 18-26.

Coufal, M., Vaclavik, V., Dvorsky, T., Bendova, M. (2015). Application of Ozonation in pretreatment of naturally aggressive groundwater with high content of iron and manganese, *Hydrology and Water Resource*, Albená, Bulgaria.

Eaton, Andrew D., ClesCeri, Lenore S., Greenberg, Arnold E. (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th Ed*, APHA,AWWA,WEF, U.S.A, 4.104-4.106

El Araby, R., Hawash, S., El Diwani, G. (2009). Treatment of iron and manganese in simulated groundwater via ozone technology, *Desalination*, 249, 1345-1349.

Gerke, T.L., Little, B.J., Maynard, J.B. (2016). Manganese deposition in drinking water distribution systems, *Sci. Total Environ.*, 541, 184-193.

Hiscock, K.M., Grischek, T. (2002). Attenuation of groundwater pollution by bank filtration, *J. Hydrol.* 266, 139-144.

Hong Anh Duong, Michael Berg, Minh Hang Hoang, Hung Viet Pham, Hervé Gallard, Walter Giger, Urs von Gunten. (2003). Trihalomethane formation by chlorination of ammonium and bromide-containing groundwater in water supplies of Hanoi, Vietnam, *Water Res.*, 37, 3242-3252.

John C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, David W. Hand, Kerry J. Howe, George Tchobanoglous, James H. Borchardt. (2012). (2012) *MWH's Water treatment: Principles and Design. 3rd ed.*, Wiley, New York, 1553-1568.

Jusoh, A.B., Cheng, Low, W.M., Nora'aini, A., Noor, M.J.M.M. (2005). Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon, *Desalination*. 182, 347-353.

Khoe and Waite. (1989). Manganese and iron related problems in Australian water supplies, *Environ. Technol. Lett.*, 10, 479-490.

Kim, H.S. (2003). Sustainable development of groundwater and artificial recharge, *International Symposium on Artificial Recharge of Groundwater*, Korea Water Resource Cooperation, Daejeon, Republic of Korea.

Kim, G.B., Kim, B.W., Shin, S.H., Park, J.H. (2009). Iron and Manganese Removal through Well Development at River bank filtration site, *J. Eng. Geol.* 19(3), 389-400.

pp. 077-087	+
pp. 089-096	+
pp. 097-106	+
pp. 107-113	+
pp. 115-122	+
pp. 123-130	+
pp. 131-143	+
pp. 145-152	●
pp. 153-158	+
pp. 159-168	+
pp. 169-181	+
pp. 183-192	+
pp. 193-200	+

- Kuehn, W., Mueller, U. (2009). Riverbank filtration: an overview, *J. Am. Water Work Assoc.*, 92(12), 60.
- Ministry of Environment. (2015). Drinking water quality standards, 621, 1-3.
- Mettler, S., Abdelmoula, M., Hoehn, E., Schoenenberger, R., Weidler, P., Gunten, U.V. (2001). Characterization of Iron and Manganese Precipitates from an In Situ Groud Water Treatment Plant, *Ground Water.*, 39(6), 921-930.
- Nriagu. J. O. (2011). *Encyclopedia of Environmental Health*, Elsevier, Burligton, 617-629.
- Nishijima, W., Fahmi, Mukaidani, T., Okada, M. (2003). DOC Removal by multi-stage ozonation-biological treatment, *Water Res.*, 37, 150-154.
- Ok, C.S. (2013). Water Treatment Effects and Securing to Water Supply Resources by River Bank Filtration, *J. Korean Soc. Urban Environ.*, 13(1), 67-74.
- Park, S.G. (2010). Efficiency improvement and optimal operation by performance evaluation of ozone generator, *The Korean Institute of Electrical Engineers*, Seoul, Republic of Korea.
- Patil, D.S., Chavan, S.M., Oubagaranadin, J.U.K. (2016). A review of technologies for manganese removal from wastewaters, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, 468-487.