



# 산화-막여과에 의한 망간 제거 시 과망간산과 차아염소산 복합 주입의 효과

## Multiple injection of permanganate and hypochlorite for manganese removal by oxidation combined with membrane filtration

곽효은<sup>1</sup>·박정원<sup>1</sup>·민소진<sup>1</sup>·임주완<sup>1</sup>·김기홍<sup>1</sup>·이호성<sup>1</sup>·남창현<sup>1</sup>·박용민<sup>2</sup>·박병규<sup>1\*</sup>

Hyoeyun Kwak<sup>1</sup>·Jeongwon Park<sup>1</sup>·Sojin Min<sup>1</sup>·Joowan Lim<sup>1</sup>·Keehong Kim<sup>1</sup>·Hosung Lee<sup>1</sup>·Chang-Hyun Nahm<sup>1</sup>·Yong-Min Park<sup>2</sup>·Pyung-Kyu Park<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 환경공학부, <sup>2</sup>(주)코웨이

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Yonsei University, <sup>2</sup>Coway Co., Ltd.

pp. 211-220

pp. 221-233

pp. 235-242

pp. 243-251

pp. 253-259

pp. 261-268

pp. 269-277

pp. 279-289

### ABSTRACT

The water containing soluble manganese may cause problems such as discolored water, unpleasant taste, fouling or scaling of pipes in water distribution system, and so on. Conventional water treatment processes using sand filtration or sedimentation after oxidation, however, cannot often meet manganese standard for drinking water. Two types of oxidants, potassium permanganate (KMnO<sub>4</sub>) and sodium hypochlorite (NaOCl), were utilized at the same time for manganese oxidation, and then the precipitated manganese oxides were removed by low pressure membrane filtration in this study. In batch experiments, the multiple injection of both oxidants showed more effective manganese removal than did the single injection using either of them. Moreover, the deterioration of manganese removal at low temperature was less serious for the multiple injection than that for the single injection. Manganese removal by the continuous system of oxidation by multiple injection combined with membrane filtration was higher than those by batch experiments at the same oxidation conditions. In addition, less membrane fouling was observed for membrane filtration with oxidation during continuous membrane filtration than membrane filtration without oxidation. These results indicate that the oxidation by multiple injection coupled with membrane filtration was efficient and applicable to actual water treatment for manganese removal.

**Key words:** Manganese, Membrane filtration, Multiple injection, Oxidation, Water treatment

**주제어:** 망간, 막여과, 복합 주입, 산화, 수처리

## 1. 서 론

망간은 수중에서 주로 2가 망간(Mn(II))으로 용존되어 있거나 주변 환경에 따라 불용성인 망간산화물로 존재할 수 있다. 일반적으로 수중 망간은 드물게 검출되지만 (Tekerlekopoulou et al., 2013), 가을철 전도현상으로 인해 지표수의 하부 심수층에 존재하는 망간이

전체적으로 퍼져 취수한 원수 내 망간 농도가 급격하게 높아지기도 한다. 망간이 포함된 물은 흑수 혹은 적수로 변할 수 있고, 불쾌한 이취미를 일으키기도 하며, 배관의 막힘 현상과 같은 문제를 야기할 수 있다 (Knocke et al., 1987; Raveendran et al., 2001). 또한, 장기간 음용 시 무기력증, 신경 장애, 근육 경련 등의 위해가능성이 보고되기도 하였다 (Loranger and Zayed, 1995; Woolf et al., 2002; WHO, 2008). 이러한 망간의 부작용으로 인해 국내외에서는 망간을 심미적 영향물

Received 12 February 2018, revised 30 March 2018, accepted 2 April 2018

\*Corresponding author: Pyung-Kyu Park (E-mail: [pkpark@yonsei.ac.kr](mailto:pkpark@yonsei.ac.kr))

질로 분류하여 대체로 0.05 mg/L 이하로 권고 혹은 규제를 하고 있다 (WHO, 2011).

먹는물 생산 시 수중 망간을 제거를 위한 기존 방안으로는 폭기에 의한 산화 후 망간산화물의 침전, 모래여과 혹은 망간사 공정 등이 적용되어 왔다. 하지만 폭기는 산화 속도가 너무 느리고, 모래여과나 망간사 공정은 급속한 효율 저하로 인해 효과적인 망간 제거를 기대하기 어렵다. 망간의 산화 속도를 높일 수 있는 대표적인 산화제로는 염소, 과망간산염, 과산화수소, 오존 등이 있다. 염소의 경우, 가격이 싼 장점이 있지만, 망간 산화 반응이 다른 산화제에 비하여 느리고 생성된 산화물 입자들이 망간사를 통과하는 단점이 있다. 과망간산은 산화 반응이 빠르고 망간사를 통해 망간 산화물이 제거될 수 있어, 과망간산의 칼륨염이나 나트륨염이 수처리제로 널리 사용된다. 하지만, 과량 주입 시 처리수에 남은 과망간산에 의해 색도 등 심미적인 불쾌감을 줄 수 있고 망간제거율이 저하되는 단점이 있다 (Willey and Jennings, 1963). 이를 보완하기 위해 산화-망간사 공정 전단에 전염소처리 공정을 통해 과망간산의 주입량을 낮춰 망간 제거를 한 연구도 보고되었다 (Adams, 1960). 최근 한 연구에서 응집-침전-모래여과 공정 이전에 과망간산칼륨(KMnO<sub>4</sub>)과 차아염소산나트륨(NaOCl)을 복합적으로 사용하여 망간제거율이 높아졌음을 보고하였다 (Yu et al., 2015). 그러나 망간 산화 촉진에 대한 보다 자세한 메커니즘 분석이 있어야 하며, 또한 막여과 공정과 결합함으로써 보다 효율적인 망간 제거 공정을 개발할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 과망간산칼륨과 차아염소산나트륨을 복합적으로 사용하여 수중 망간을 망간산화물로 산화시킨 후 이를 한외여과막으로 여과함으로써 망간 제거를 수행하고, 그 메커니즘을 분석하고자 하였다. 복합 주입의 최적 조건을 찾기 위해 산화제 주입 농도와 수온을 변화시키면서 회분식 실험을 수행하였다. 그리고 산화-막여과 연속 실험에서의 망간제거율 변화와 막투과 성능을 분석하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 실험 재료

본 연구에서는 국내의 한 호소에서 채수한 시료

를 이용해 실험을 진행하였고, Table 1에 시료의 성상을 나타내었다 (Kwak, 2016). 채수한 시료에 1000 mg/L (as Mn)의 망간 표준 용액을 주입하여 초기 망간 농도가 0.15 mg/L로 일정하도록 하였으며 이를 원수로서 사용하였다. 망간 표준용액은 염화망간 4수화물(MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 99%, JUNSEI, Japan)과 증류수를 이용하여 제조하였다. 산화제는 과망간산칼륨(KMnO<sub>4</sub>, 99.3%, JUNSEI, Japan)과 차아염소산나트륨(NaOCl, 8% w/v, JUNSEI, Japan)을 사용하였다. 회분식 실험과 연속 실험에서 여과에 사용한 분리막은, 각각 0.05 µm 평막(VMWP04700, Mixed cellulose ester, Merck Millipore, USA)과 0.04 µm 중공사막(ZW-10, PVDF, General Electronics, USA)을 사용하였다.

**Table 1.** Characteristics of water samples taken from a lake

Parameter	Range
pH	7.13~7.56
Turbidity (NTU)	1.64~3.39
UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0.035~0.053
Mn (mg/L)	0.02~0.05*

\* before adjusting manganese concentration

## 2.2 실험 및 분석 방법

### 2.2.1 회분식 실험방법

본 연구에서는, 실제 공정에서의 적용을 고려하여, 산화시간 30분에 90%이상의 망간 제거를 목표로 설정하였다. 자테스터에서 원수 860 mL를 150 rpm으로 교반하면서 회분식 산화실험을 수행하였다. 산화 시작 전에 원수 30 mL의 원수를 채취하여 초기 망간 농도를 확인하였다. 그 다음 pH를 8.5 내외로 조정 한 후, 30 mL 시료를 다시 채취하고 0.05 µm 분리막으로 여과한 후에 망간 농도를 측정하였다. 이후, pH가 조정된 원수 800 mL에 산화제를 주입함으로써 반응을 시작하였다. 단일 주입 시에는 과망간산 혹은 차아염소산 한 종류만 주입하였고, 복합 주입 시에는 두 산화제를 동시에 주입하였다. 산화제 주입 후 1분, 30분, 60분에 각각 30 mL씩 시료를 채취하고 분리막 여과 후 처리수의 망간 농도를 측정하여, 반응시간별 초기 망간농도에 대한 망간제거율을 계산하였다. 온도 조건의 경우에는 23°C, 15°C, 5°C로 설정하였고, 항온수조와 냉온 순환기를 이용해 일정 온도를 유지하였다.



### 2.2.2 연속 공정 실험방법

Fig. 1과 같이 연속 실험 장치를 구성하였고 산화-막여과 연속 공정 실험을 수행하였다. 원수는 회분식 실험에서와 동일한 원수를 사용하였다. 유효 부피 0.71 L인 산화-막여과 반응조에서는 자기 교반기를 이용해 150 rpm으로 교반하였다. 운전 기간 동안 정량펌프를 이용해 일정 유량의 산화제 유입과 막여과 처리수 흡입을 하였다. 상기 중공사막으로 제작한 실험용 모듈의 막면적은 0.0179 m<sup>2</sup> 이었다. 막투과유속(Flux)은 80 L/(m<sup>2</sup>·h)가 되도록 하였고, 이 때 수력학적 체류시간은 30분이었다. 정유량 막여과 운전에서 막오염 정도를 대변하는 막간차압(Transmembrane pressure, TMP)은 디지털 압력계(ZSE40AF-01-R, SMC Co., Japan)를 사용하여 측정하였으며, 컴퓨터에 연결하여 실시간으로 압력값을 저장하였다. 오염된 분리막 모듈은 HCl 수용액(pH 4)에 48시간동안 담가두어 세척하였고, 3회까지 재사용하였다.

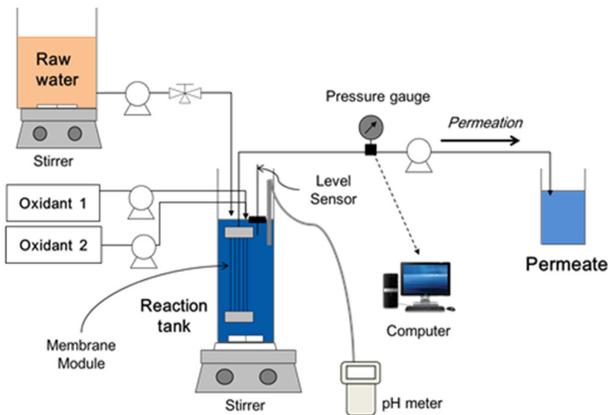


Fig. 1. Schematic diagram of the continuous system for oxidation combined with membrane filtration.

### 2.2.3 분석 방법

수중 망간 농도 측정은 PAN(1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol) 분석법을 토대로 하였다 (Goto et al., 1977). 이를 위해, 시약은 Ascorbic Acid Powder Pillow (Hach, USA), Alkaline-Cyanide Reagent Solution (Hach, USA), PAN Indicator Solution (Hach, USA)을 사용하였다. UV/VIS spectrometer (8453 UV-Vis, Agilent technologies, USA)를 이용하여 560 nm에서 UV 흡광도를 측정하고, 검량곡선을 이용하여 망간의 농도를 계산하였다. 염소 농도는 DPD(N,N-diethyl-p-phenylenediamine)

법을 토대로 분석 하였다 (Eaton et al., 2005). DPD Free Chlorine Reagent (Hach, USA)를 사용하여 530 nm에서 UV흡광도를 측정하고, 검량곡선을 이용하여 염소 농도를 측정하였다.

DOC (Dissolved organic carbon)와 UV<sub>254</sub>(UV absorbance at 254 nm)는 0.45 μm syringe filter (Chromdisc, Taiwan) 여과 후 각각 TOC-V CPH/CPN (Shimadzu, Japan)와 UV/VIS spectrometer를 이용하여 측정하였다.

사용한 분리막의 표면 침적물을 SEM (Scanning electron microscope, Quanta 250 FEG, USA)과 EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy, Ametek, USA)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 산화제 단일 주입-막여과에 의한 망간 제거

#### 3.1.1 차아염소산-막여과에 의한 망간 제거

초기 망간농도 0.15 mg/L에 대한 차아염소산의 당량은 다음 반응식에서 계산하였을 때 0.19 mg/L as Cl<sub>2</sub>였다.

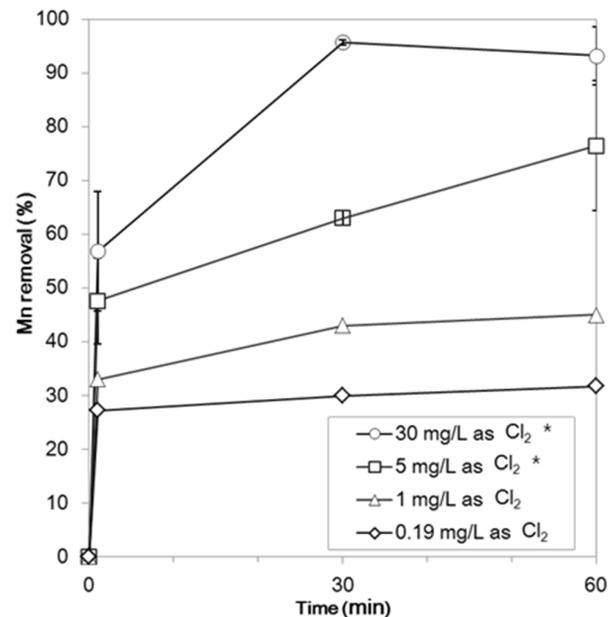


Fig. 2. Mn removal by NaOCl oxidation coupled with batch membrane filtration (Initial manganese concentration = 0.15 mg/L as Mn; Temperature = 23±1 °C; pH = 8.1~8.8; n=2 for \* marked conditions).

pp. 211-220

pp. 221-233

pp. 235-242

pp. 243-251

pp. 253-259

pp. 261-268

pp. 269-277

pp. 279-289

산화 환원 전위로부터 OCl<sup>-</sup>에 의한 Mn<sup>2+</sup>의 산화는 자발적인 반응이 아님을 확인하였기 때문에, HOCl에 의한 Mn<sup>2+</sup> 산화만을 고려하였다.

차아염소산의 주입량에 따른 망간제거율을 나타낸 Fig. 2에서 보듯이, 차아염소산을 당량만큼 주입하였으나, 망간제거율은 30분과 60분에서 30% 정도로 매우 낮았다. 차아염소산을 1 또는 5 mg/L as Cl<sub>2</sub>로 과량을 주입한 경우에도 제거율은 목표한 수준보다 낮았다. 차아염소산을 당량에 비해 매우 높은 30 mg/L as Cl<sub>2</sub> 주입하였을 때에 비로소 망간 제거 목표인 30분에 90% 이상의 제거율에 도달하였다. 이는 잘 알려진 바와 같이 차아염소산에 의한 망간 산화가 상대적으로 느리기 때문이며, 차아염소산을 과량 주입하지 않는 한 망간 제거를 위한 연속 수처리 공정에 단독으로 활용하기는 어렵다.

### 3.1.2 과망간산-막여과에 의한 망간 제거

다음으로 과망간산의 주입량에 따른 망간제거율을 확인하였다. 다음의 반응식에서 망간 0.15 mg/L에 대한 과망간산의 당량은 0.288 mg/L as KMnO<sub>4</sub>였고, 이를 주입한 결과 30분에 97%의 제거율을 나타내었다 (Fig. 3).

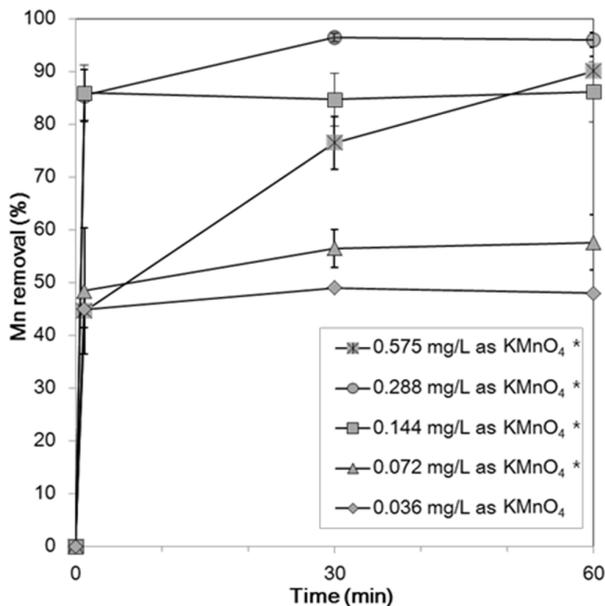
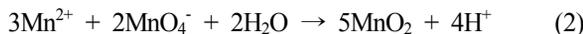


Fig. 3. Mn removal by KMnO<sub>4</sub> oxidation coupled with batch membrane filtration (Initial manganese concentration = 0.15 mg/L as Mn; Temperature = 23±1°C; pH = 8.1~8.7; n=2 for \* marked conditions).

다만, 당량의 2배인 0.575 mg/L as KMnO<sub>4</sub>의 과망간산을 주입한 경우, 당량만큼 주입하였을 때보다 망간 제거율이 저하되어 30분에 77%였다. 이는 반응하지 않고 남은 과망간산 이온이 분리막을 통과하여 처리수에 남아 측정되었기 때문으로, 앞서 언급한 과망간산 과량 주입 시의 문제점을 극명히 드러내는 결과이다. 과망간산을 각각 당량의 1/2, 1/4, 1/8인 0.144, 0.072, 0.036 mg/L as KMnO<sub>4</sub> 주입하였을 때에는 목표 제거율 수준에 미치지 못하였다. 즉, 과망간산을 당량 이상으로 과량을 주입하여도, 당량 이하로 주입하여도 제거율이 낮아지게 된다는 결론을 내릴 수 있다. 이에 따르면, 과망간산-막여과를 연속 공정에 도입할 경우, 원수의 망간 농도가 변할 때마다 과망간산 주입량을 그에 맞게 조절하여야 하며, 이를 위해서는 망간 농도 실시간 측정과 피드백 제어에 의한 산화제 주입이 동반되어야 한다. 본 연구에서는 이러한 난점을 극복하고자 다음과 같이 산화제의 복합 주입에 의한 망간 산화 실험을 수행하였다.

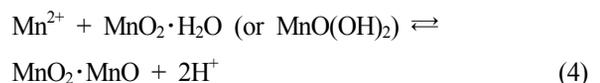
## 3.2. 산화제 복합 주입-막여과에 의한 망간 제거

### 3.2.1. 단일 주입과 복합 주입의 망간 제거율 비교

Fig. 4에 나타낸 바와 같이, 0.144 mg/L as KMnO<sub>4</sub>의 과망간산과 5 mg/L as Cl<sub>2</sub>의 차아염소산을 동시에 복합 주입한 경우 30분에 90% 이상의 목표 망간제거율을 달성하였다. 앞서 살펴본 바대로 산화제를 단독으로 주입하였을 때는 과망간산 0.288 mg/L as KMnO<sub>4</sub> 혹은 차아염소산 30 mg/L as Cl<sub>2</sub>를 주입하여야 도달하는 망간제거율과 유사한 수준이다. 다시 말하면, 차아염소산 30 mg/L의 1/6인 차아염소산을 과망간산과 함께 주입함으로써, 과망간산의 주입량을 0.288 mg/L에서 절반인 0.144 mg/L로 낮출 수 있었다.

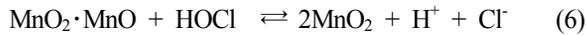
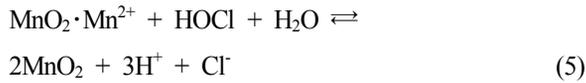
이와 같은 복합 주입의 효과는 다음과 같은 반응을 통해 망간 산화가 촉진되어 나타난 것으로 생각된다 (Coffey et al., 1993; Edzwald, 2011; Lee et al., 2016).

(망간산화물 표면에서의 망간이온 흡착)

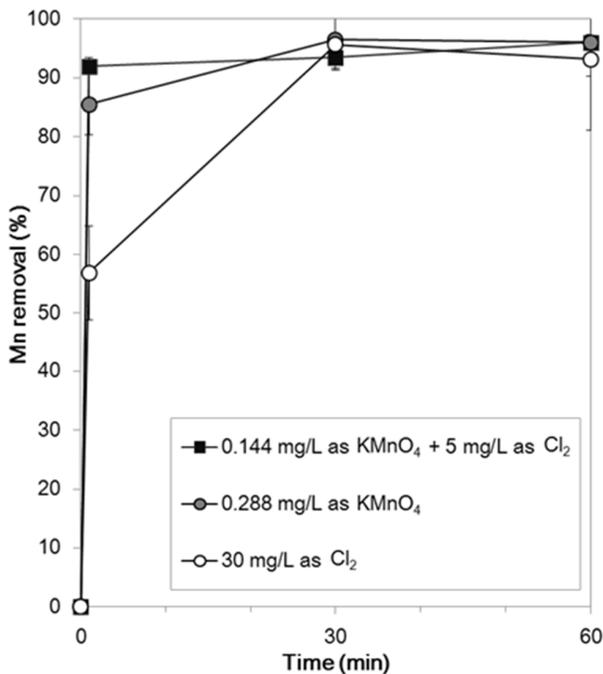




(망간산화물 표면에서 차아염소산에 의한 망간 산화)



앞서 살펴본 반응식 (1)과 반응식 (2)의 반응속도상수는 pH 8에서 각각  $6.4 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 와  $4.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 로 보고된 바 있는데 (Allard et al., 2013; Van Benschoten et al., 1992), 이로부터  $10^8$  배 이상 (2)번 반응이 훨씬 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 따라서, 과망간산과 차아염소산을 상기와 같은 조건으로 복합 주입하면, 단일 주입일 때와 반응속도상수가 동일하지는 않겠지만, (1)번 반응보다 상대적으로 빠른 (2)번 반응을 통해 과망간산에 의한  $\text{MnO}_2$  생성이 주로 일어날 것으로 추정된다. 생성된  $\text{MnO}_2$  표면에서 (3) 혹은 (4)번 반응이 진행된다. 그 후에 반응하지 않고 남아 있던 차아염소산이 (5) 혹은 (6)번 반응을 통해 추가적으로  $\text{MnO}_2$ 를 생성한다. 반응속도상수는 보고되지는 않았지만, 실험을 통해 (5), (6)번 반응이 (1)번보다 빠르게 진행되는 것은 이전에도 확인된 바 있기 때문에 (Yu et al., 2015),

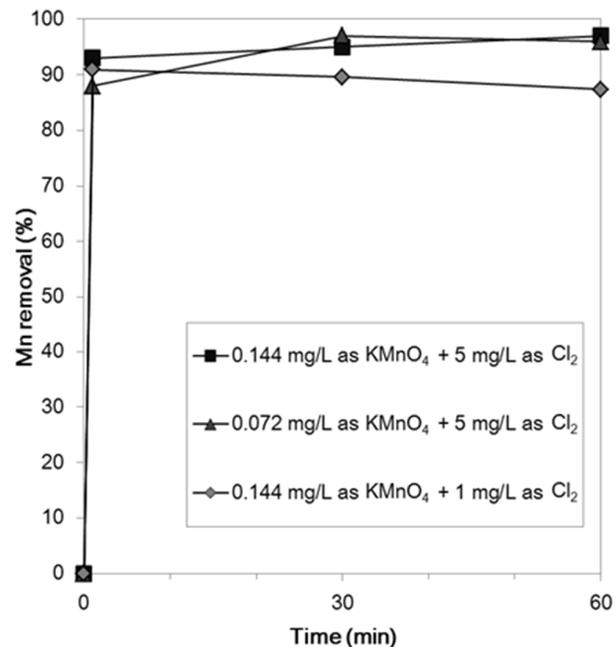


**Fig. 4.** Comparison of multiple injection with single injection for oxidation coupled with batch membrane filtration (Initial manganese concentration = 0.15 mg/L as Mn; Temperature =  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ; pH = 8.1~8.7; n=2).

위와 같은 과정을 통해 더 적은 양의 차아염소산이 사용되더라도 효과적으로 망간을 산화시킬 수 있음은 분명하다. (3), (4)번 반응 이외에도  $\text{Mn}^{2+}$ 와 여러 형태의 망간산화물 간의 다양한 표면반응이 제안되었으나 (Taffarel and Rubio, 2010), 그러한 반응 이후 차아염소산에 의해 추가로 망간산화물이 생성된다는 결과는 크게 달라지지 않을 것으로 생각된다.

### 3.2.2 복합 주입에서 산화제의 최적 주입량

상기와 같은 복합 주입의 효과에 의해 망간제거율이 상승하므로, 목표한 망간제거율을 만족하면서 과망간산이나 차아염소산의 주입량을 최소화하기 위한 실험을 추가로 진행하였다. 먼저 차아염소산의 농도는 5 mg/L as  $\text{Cl}_2$ 로 일정하게 하고 과망간산의 농도를 0.072 mg/L as  $\text{KMnO}_4$ 로 줄였음에도 불구하고, 복합 주입의 망간제거율은 30분에 90% 이상의 망간제거율을 보였다 (Fig. 5). 0.072 mg/L as  $\text{KMnO}_4$ 의 주입량은 과망간산 단독 주입 시의 당량인 0.288 mg/L as  $\text{KMnO}_4$ 의 1/4에 해당된다. 이를 실제 공정에 적용한다고 가정하고 다음과 같은 예를 생각하여 보았다. 원수에서의



**Fig. 5.** Mn removal by multiple injection for oxidation coupled with batch membrane filtration at reduced dosage of  $\text{KMnO}_4$  or  $\text{NaOCl}$  (Initial manganese concentration = 0.15 mg/L as Mn; Temperature =  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ; pH = 8.4~8.6).

pp. 211-220

pp. 221-233

pp. 235-242

pp. 243-251

pp. 253-259

pp. 261-268

pp. 269-277

pp. 279-289

망간 농도 대비 과망간산 당량의 1/4로 과망간산을 주입하여도, 차아염소산과의 복합 주입을 활용한다면 충분한 망간제거율이 유지될 것이다. 그러한 상태에서 원수 내 망간 농도가 갑자기 1/4로 줄어든다고 하여도 과망간산 주입량 조절 없이 과량 주입에 의한 문제를 일으키지 않고 처리수 생산을 할 수 있다. 이러한 방법으로 과망간산 주입에 대한 피드백 제어를 최소화하거나 어느 정도 범위 내에서는 피드백 제어 없이 산화-막여과에 의한 망간 제거 공정을 운영할 수 있게 한다는 점에서 과망간산과 차아염소산 산화제의 복합 주입은 큰 장점이 있다고 할 수 있다.

다음으로 과망간산은 당량의 1/2인 0.144 mg/L as KMnO<sub>4</sub>로 유지하고 차아염소산을 1 mg/L as Cl<sub>2</sub>로 감소시켰고, 30분과 60분에 각각 90%, 87%의 망간제거율 결과를 얻었다 (Fig. 5). 과망간산의 주입량을 당량의 1/2로 유지한다면 차아염소산의 주입량을 상당히 낮출 수 있다는 것을 알 수 있다.

### 3.2.3 수온에 따른 단일 주입과 복합 주입의 망간제거율

우리나라는 사계절에 따라 수온이 현저히 다르며 망간 농도 증가를 일으키는 전도현상이 수온이 낮아질 때 발생한다는 점을 고려하여, 수온에 따른 망간 산화 효율을 살펴보았다. 먼저, 0.288 mg/L as KMnO<sub>4</sub>의 과망간산 (Fig. 6(a)) 혹은 30 mg/L as Cl<sub>2</sub>의 차아염소산 (Fig. 6(b))을 단독으로 주입했을 때, 수온이 5°C로 떨어지면 목표 망간제거율을 도달할 수 없음을 알 수 있었다. 반면에, 복합 주입에서는 과망간산과 차아염소산을 각각 0.144 mg/L as KMnO<sub>4</sub>, 5 mg/L as Cl<sub>2</sub> 주입하여 모든 온도 조건에서 목표 망간제거율을 달성함을 확인하였다 (Fig.

6(c)). 망간산화물 표면에서 차아염소산에 의한 망간 산화 반응이 상대적으로 빠르고, 차아염소산의 주입량이, 30 mg/L as Cl<sub>2</sub>에 비해서는 적지만, 당량인 0.19 mg/L as Cl<sub>2</sub> 보다는 충분한 양이기 때문에, 온도가 낮아져 반응속도가 저하되어도 충분한 망간 산화가 이루어진 것으로 보인다. 복합 주입을 통한 산화는 단일 주입에 비해 수온에 따른 망간제거율에 영향이 적어, 계절적인 변화에도 대응 가능한 공정이라는 결론을 내렸다.

### 3.3 산화제 복합 주입-막여과 연속 공정

회분식 실험에서 복합 주입을 통해 나온 결과를 토대로 산화-막여과 연속 실험을 진행하여 운전 시간에 따라 망간제거율(Fig. 7)과 막간차압(Fig. 8)을 확인하였다. 먼저 0.144 mg/L as KMnO<sub>4</sub>의 과망간산과 5 mg/L as Cl<sub>2</sub>의 차아염소산을 사용한 복합 주입 조건에서는 30분 만에 망간 제거 효율이 95%에 도달하여 6시간까지 거의 100%에 가깝게 망간이 제거되었는데, 이는 앞선 회분식 실험에서의 결과보다 더 좋은 망간제거율을 보였다 (Fig. 7). 이어, 차아염소산의 주입량(5 mg/L as Cl<sub>2</sub>)을 유지한 채 과망간산을 0.072 mg/L as KMnO<sub>4</sub>로 줄인 결과와, 과망간산의 주입량(0.144 mg/L as KMnO<sub>4</sub>)을 고정하고 차아염소산을 1 mg/L as Cl<sub>2</sub>로 줄인 결과에서도 회분식 결과보다 더 뛰어난 망간제거율을 보였다 (Fig. 7). 이는, 연속 공정에서 원수 내 망간이 지속적으로 유입되고 산화제가 계속 주입되면서 분리막 표면에 망간 산화물이 많이 쌓이게 되고 (Fig. 9(b)), 그에 따라 상기 (3)~(6) 반응을 통해 망간이 추가적으로 산화될 기회가 회분식 실험보다 더 많아졌기 때문으로 추정할 수 있다.

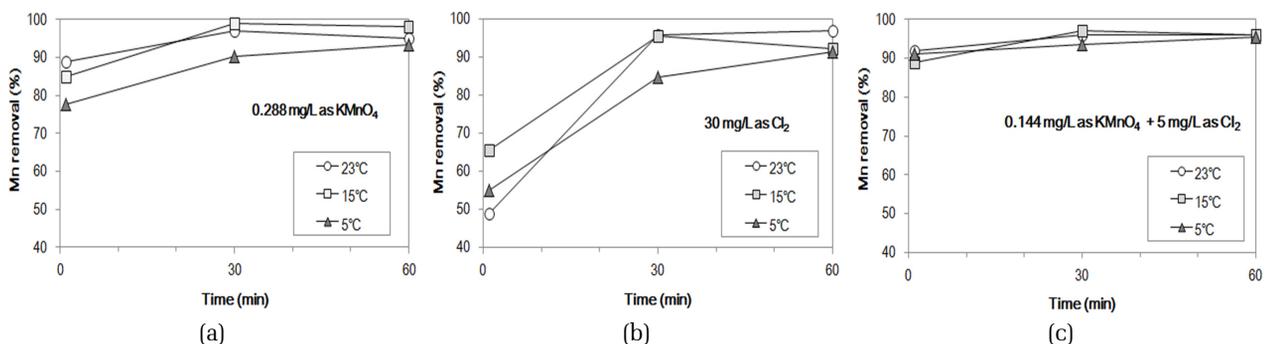
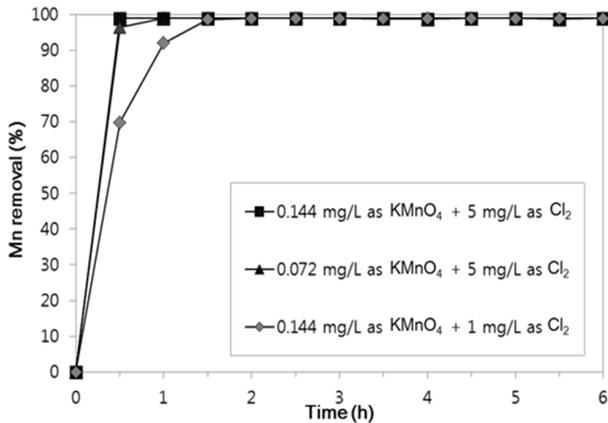
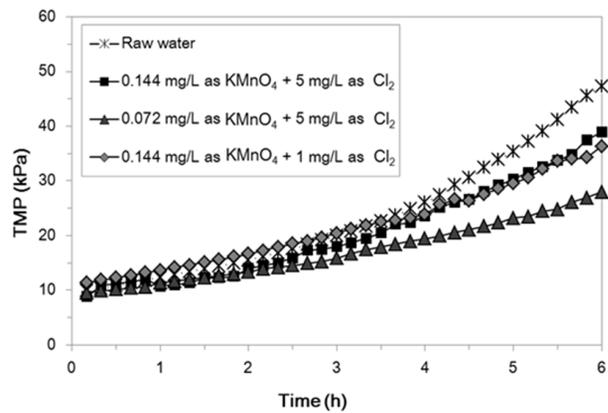


Fig. 6. Effect of temperature on Mn removal by (a) KMnO<sub>4</sub> single injection, (b) NaOCl single injection, and (c) KMnO<sub>4</sub> and NaOCl multiple injection for oxidation coupled with batch membrane filtration (Initial manganese concentration = 0.15 mg/L as Mn; pH = 8.1~8.8).



**Fig. 7.** Mn removal by the continuous oxidation-membrane system with  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{NaOCl}$  multiple injection (Raw water manganese concentration = 0.15 mg/L as Mn; Temperature =  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ; pH = 8.3~8.8;  $0.04 \mu\text{m}$  PVDF hollow-fiber membrane; Water flux =  $80 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ; HRT = 0.5 h).



**Fig. 8.** Transmembrane pressure profile in the continuous oxidation-membrane system with  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{NaOCl}$  multiple injection (Raw water manganese concentration = 0.15 mg/L as Mn; Temperature =  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ; pH = 8.3~8.8;  $0.04 \mu\text{m}$  PVDF hollow-fiber membrane; Water flux =  $80 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ; HRT = 0.5 h).

단, 이러한 망간산화물의 분리막 표면 침적은 경우에 따라 막오염을 일으켜 막투과 성능을 저하시킬 수도 있다 (Choo et al., 2005; Kang et al., 2017). 그러나, 본 연구에서 복합 주입-막여과 연속 운전 시 막간차압을 확인한 결과, 산화제 주입 없이 원수를 바로 막여과한 경우에 비해 막간차압의 상승이 완화되어 막투과 성능이 오히려 향상되었음을 알 수 있었다 (Fig. 8).

입자가 막오염을 일으킬 때, 입자의 크기에 따라 막투과 성능 저하 양상이 달라지는데, 본 연구에서의 망간산화물의 크기가 중공사막의 크기보다 훨씬 커서 막투과 성능 저하에 미치는 영향이 적었던 것으로 보인다. 실제로 회분식 실험에서 과망간산만 주입하였을 때에도 입도가 평균  $10 \mu\text{m}$  이상이였다.

오히려 망간산화물이 막표면에 쌓여 동적막(dynamic membrane)을 형성함으로써 (Al-Malack and Anderson, 1996), 원수 내에 존재하는 자연산유기물을 흡착하는 등 막오염을 완화시키는 방향으로 작용할 수 있다 (Choo et al., 2005; Lin et al., 2012; Lin et al., 2013). 실제로, 연속 실험시 막여과 전 반응조에서 그리고 막여과 후의 처리수에서 유기물 농도를 측정하여 막여과 전후의 농도차를  $\Delta\text{DOC}$ ,  $\Delta\text{UV}_{254}$  기준으로 비교하여 보았다 (Table 2). 그 결과 산화제를 주입한 경우,  $\Delta\text{DOC}$ 가 1.40 mg/L에서 1.77 mg/L로 26%,  $\Delta\text{UV}_{254}$ 가  $0.030 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $0.036 \text{ cm}^{-1}$ 으로 20% 증가하였다. 분리막 표면에 쌓인 망간산화물에 의해 막여과 중에 유기물의



**Fig. 9.** Fouled membrane modules in the continuous experiment for (a) membrane filtration without any oxidant injection and (b) membrane filtration with multiple injection of  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{NaOCl}$ .

제거가 추가적으로 일어난 것이다. 망간산화물의 분리막 표면 침적은 SEM-EDX로 추가적으로 확인하였다. Fig. 9의 분리막 표면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 10

pp. 211-220

pp. 221-233

pp. 235-242

pp. 243-251

pp. 253-259

pp. 261-268

pp. 269-277

pp. 279-289

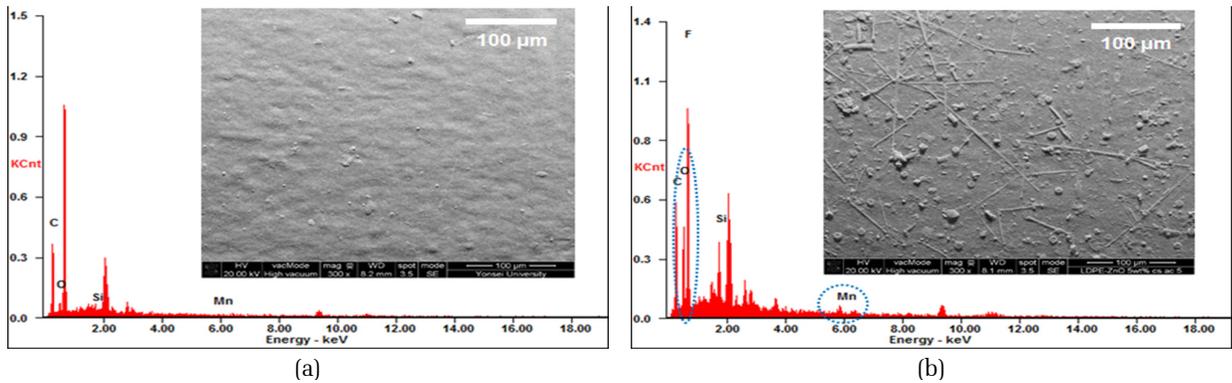


Fig. 10. SEM images and EDX data of fouled membranes in the continuous experiment (a) without any oxidant injection and (b) with multiple injection of  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{NaOCl}$ .

Table 2. Removal of (a) DOC and (b)  $\text{UV}_{254}$  by membrane filtration with no injection and multiple injection of oxidants (0.144 mg/L as  $\text{KMnO}_4$  and 5 mg/L as  $\text{Cl}_2$ )

(a)

(mg/L)	Reactor DOC ( $C_R$ )	Permeate DOC ( $C_P$ )	$\Delta\text{DOC} (=C_R - C_P)$
Non-injection of oxidants*	4.82	3.42	1.40
Multiple injection of oxidants*	5.68	3.91	1.77

(b)

( $\text{cm}^{-1}$ )	Reactor $\text{UV}_{254}$ ( $C_R$ )	Permeate $\text{UV}_{254}$ ( $C_P$ )	$\Delta\text{UV}_{254}(=C_R - C_P)$
Non-injection of oxidants*	0.068	0.038	0.030
Multiple injection of oxidants*	0.073	0.037	0.036

\* Samples were collected when each continuous test was finished.

Table 3. Influence of multiple oxidant injection (0.144 mg/L as  $\text{KMnO}_4$  and 5 mg/L as  $\text{Cl}_2$ ) on DOC,  $\text{UV}_{254}$ , and SUVA in the reactor for continuous filtration tests

Conditions	DOC (mg/L)	$\text{UV}_{254}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	SUVA (L/(mg·m))
Non-injection of oxidants*	4.82	0.068	1.42
Multiple injection of oxidants*	5.68	0.073	1.29

\* Samples were collected when each continuous test was finished.

에 나타내었다. 산화제 주입 없이 원수를 여과한 경우의 막표면 SEM이미지인 Fig. 10(a)에 비해, 산화제를 주입한 Fig. 10(b)의 경우에 더 많은 물질이 막표면에 침적되어 있는 것을 확인할 수 있다. 침적물을 EDX로 분석한 결과 산화제를 주입하지 않은 경우에 비해 주입한 경우 더 많은 Mn과 O 성분이 존재하였다 (Fig. 10). 즉, Fig. 10(b)의 침적물에 망간산화물이 포함되었음을 확인하여 준다. 이러한 것은 막표면에 침적된 망간산화물이 유기물을 추가적으로 제거하는 데에 기여하였음을 뒷받침하여 준다.

또한 산화제 주입에 따른 유기물 성장 변화도 막오

염 완화의 한 원인으로 분석되었다. Table 3에 나타내었듯이 연속 공정 실험에서 산화제의 복합 주입으로 인해 반응조 내 DOC와  $\text{UV}_{254}$ 는 증가하였지만,  $\text{UV}_{254}$ 를 DOC로 나누어 계산한 SUVA (Specific ultraviolet absorbance) 값은 감소하였다. 산화제 주입에 의해 유기물이 분해되면서 DOC나  $\text{UV}_{254}$  측정 전에 수행하는 0.45 µm 필터 여과 시 통과하는 유기물의 양이 늘어나 DOC나  $\text{UV}_{254}$  값 자체가 증가하였을 것으로 판단된다. 하지만 SUVA값이 줄어들었는데, 이는 유기물 중에서 특히 방향족 구조를 가지는 부분이 산화제에 의해 분해되는 등 수중 유기물의 소수성(Hydrophobicity)이



감소하였다는 것을 의미한다고 할 수 있다 (Edzwald and Tobiason, 1999). 막오염을 심화시키는 주요 물질인 소수성 유기물의 감소가 막오염 완화에 기여한 것으로 판단된다 (Nilson and DiGiano, 1996).

추후 망간 유입 농도에 따른 복합 주입 조건 최적화, 복합 주입 시 산화제 주입 순서에 따른 망간제거율 변화에 대한 연구, 그리고 실증화를 위한 연구 등을 추가로 진행할 예정이다.

#### 4. 결 론

수중 망간을 제거하기 위해 과망간산과 차아염소산을 복합 주입하여 망간산화물을 형성시킨 후 이를 한 외여과막으로 제거하는 산화-막여과 공정을 적용하였다. 회분식 실험에서 두 산화제를 복합 주입한 경우, 각각을 단일 주입한 경우보다 더 적은 주입량으로도 높은 망간제거율을 보였다. 이는 복합 주입 시 망간산화물에 흡착된 망간이 차아염소산과 상대적으로 빠르게 반응하여 망간 산화를 촉진하였기 때문으로 판단된다. 과망간산이나 차아염소산을 단일 주입한 경우 상온에서 높은 망간제거율을 보였다 하더라도 온도가 낮아지면 망간제거율 저하가 나타난 반면, 복합 주입의 경우에는 낮은 온도에서도 상온에서와 유사한 높은 수준의 망간제거율을 유지하였다. 회분식 실험에서의 최적 조건을 토대로 산화제 복합 주입-막여과 연속 실험을 한 결과, 회분식 실험보다 망간제거율이 더 높고 막여과성능도 향상되었다. 이러한 결과는 산화에 의해 생성된 망간산화물이 막표면에 쌓여 망간 산화를 더욱 촉진함과 동시에 원수 내 유기물을 흡착하여 막오염을 완화함으로써 나타난 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 연구는 환경부 “차세대 에코이노베이션기술개발사업(GT-SWS-11-02-007-6)”과 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원(No. 20164 030201250)을 받아 수행하였습니다.

#### References

Adams, R.B. (1960). Manganese removal by oxidation with

potassium permanganate, *J. Am. Water Work Assoc.*, 52(2), 219-228.

Allard, S., Fouche, L., Dick, J., Heitz, A., Von Gunten, U. (2013). Oxidation of manganese(II) during chlorination: Role of Bromide, *Environ. Sci. Technol.*, 47(15), 8716 - 8723.

Al-Malack, M.H., Anderson, G.K. (1996). Formation of dynamic membranes with crossflow microfiltration, *J. Memb. Sci.*, 112(2), 287-296.

Choo, K.H., Lee, H., Choi, S.J. (2005). Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment, *J. Memb. Sci.*, 267(1), 18-26.

Coffey, B.M., Gallagher, D.L., Knocke, W.R. (1993). Modeling soluble manganese removal by oxide-coated filter media, *J. Environ. Eng.*, 119(4), 679-694.

Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E.W., Greenberg A.E. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21st Ed., APHA, Washington, DC.

Edzwald, J.K. (2011). *Water quality & treatment: a handbook on drinking water*. 6th Ed., McGraw-Hill, New York. pp.7.31-7.35.

Edzwald, J.K., Tobiason, J.E. (1999). Enhanced coagulation: US requirements and a broader view, *Water Sci. Technol.*, 40, 63-70.

Goto, K., Taguchi S., Fukue Y., Ohta K., Watanabe H. (1977). Spectrophotometric determination of manganese with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and a non-ionic surfactant, *Talanta*, 24(12), 752-753.

Kang, J.S., Park, S., Song, J., Jeong, A., Lee, J.J., Kim, H.S. (2017). Evaluation of membrane fouling characteristics due to manganese and chemical cleaning efficiency in microfiltration membrane process, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 31(6), 539-549.

Knocke, W.R., Hoehn, R.C., Sinsabaugh, R.L. (1987). Using alternative oxidants to remove dissolved manganese from waters laden with organics, *J. Am. Water Work Assoc.*, 79(3), 75-79.

Kwak, H. (2016). Multiple oxidation coupled with membrane filtration for the removal of manganese in aqueous phase, Master's Thesis, Yonsei University, pp. 24-46.

Lee, Y.S., Do, S.H., Kwon Y.E., Hong, S.H. (2016). Manganese removal by KMnO<sub>4</sub>: Effects of bicarbonate and the optimum conditions, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 30(2), 207-213.

Lin, T., Li, L., Chen, W., Pan, S. (2012). Effect and mechanism of preoxidation using potassium permanganate in an

pp. 211-220

pp. 221-233

pp. 235-242

pp. 243-251

pp. 253-259

pp. 261-268

pp. 269-277

pp. 279-289

- ultrafiltration membrane system, *Desalination*, 286, 379-388.
- Lin, T., Pan, S., Chen, W., Bin, S. (2013). Role of pre-oxidation, using potassium permanganate, for mitigating membrane fouling by natural organic matter in an ultrafiltration system, *Chem. Eng. J.*, 223, 487-496.
- Loranger, S., Zayed, J. (1995). Environmental and occupational exposure to manganese: a multimedia assessment, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 67(2), 101-110.
- Nilson, J.A., DiGiano F.A. (1996). Influence of NOM composition on nanofiltration, *J. Am. Water Work Assoc.*, 88(5), 53-66.
- Raveendran, R., Ashworth, B., Chatelier, B. (2001). "Manganese removal in drinking water systems," *64th Annual Water Industry Engineers and Operators Conference*, 5-6 September, Bendigo, Australia, Water Industry Operators Association of Australia (WIOA).
- Taffarel, S.R., Rubio, J. (2010). Removal of  $Mn^{2+}$  from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite, *Miner. Eng.*, 23(14), 1131-1138.
- Tekerlekopoulou, A.G., Pavlou, S., Vayenas, D.V. (2013). Removal of ammonium, iron and manganese from potable water in biofiltration units: A review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 88(5), 751-773.
- Van Benschoten, J.E., Lin, W., Knocke, W.R. (1992). Kinetic modeling of manganese (II) oxidation by chlorine dioxide and potassium permanganate, *Environ. Sci. Technol.*, 26(7), 1327-1333.
- WHO (2008). *Guidelines for drinking-water quality (Vol. 1)*, 3rd Ed., pp. 397-399.
- WHO (2011). *Manganese in drinking water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality*, WHO/SDE/WSH/03.04/104/REV/1, pp. 2-6.
- Willey, B. F., Jennings, H. (1963). Iron and manganese removal with potassium permanganate, *J. Am. Water Works Assoc.*, 55(6), 729-734.
- Woolf, A., Wright, R., Amarasiriwardena, C., Bellinger, D. (2002). A child with chronic manganese exposure from drinking water, *Environ. Health Perspect.*, 110(6), 613-616.
- Yu, W., Campos, L., Shi, T., Li, G., Graham, N. (2015). Enhanced removal of manganese in organic-rich surface water by combined sodium hypochlorite and potassium permanganate during drinking water treatment, *RSC Adv.*, 5, 27970-27977.