

망간사화된 모래여과지 운영에 관한 연구

정세채 · 고수현 · 김진근^{†*} · 유정희^{**}

한국수자원공사 전북지역본부 · *한국수자원공사 수자원교육원 · **한국수자원공사 금섬수질검사소

(2006년 3월 16일 접수, 2006년 5월 24일 채택)

A Study on Operation of Sand Filters Coated with Manganese

Sechae Jeong · Suhyun Ko · Jinkeun Kim^{†*} · Jeonghee Yoo^{**}

KOWACO Chunbuk Regional Office · *KOWACO Water Resources Academy · **KOWACO Kumsum Water Quality Analysis Center

ABSTRACT : Filtration experiments were conducted to determine the characteristics of manganese removal in filtration using 4 different filter media including sand and manganese sand(MS). Filtration velocity was 123 m/d and the flow rate was 3.9 m³/d per column. Duration of these experiments was about one year, and manganese dioxide accumulation, turbidity removal, manganese removal, and organic material removal were examined depending on filter media. When filter influent(residual chlorine 1.0 mg/L) with an average manganese concentration of 0.208 mg/L was fed through a filter column, the sand+MS and MS columns removed 98.9% and 99.2% of manganese respectively on an annual basis. When there is need to replace the sand filters with a MS filter to remove manganese, it was shown that the replacement of a partial sand filter with MS had adequate manganese removal.

Key Words : Manganese Removal, Manganese Sand(MS), Black Water, Filtration

요약 : 여과공정에서 망간제거특성을 고찰하기 위하여 모래, 망간사 등의 4가지 여재를 사용한 여과실험이 실시되었다. 여과속도는 123 m/d였고, 칼럼당 유입량은 3.9 m³/d이었다. 실험기간은 약 1년이었으며, 실험기간 동안 여재별로 이산화망간 부착량, 탁도제거율, 망간제거율, 유기물제거율 등을 고찰하였다. 평균 망간농도 0.208 mg/L의 여과지 유입수(잔류염소 1.0 mg/L)를 사용하여 여과실험한 결과 모래+망간사 칼럼은 98.9%, 망간사칼럼은 99.2%의 망간제거율을 보였다. 기존 모래여과지를 망간제거를 위해 사용할 경우 여층의 전부를 망간사로 교체하지 않고 일부만 교체하여도 망간제거에 충분한 효과가 나타나는 것으로 조사되었다.

주제어 : 망간제거, 망간사, 흑수, 여과

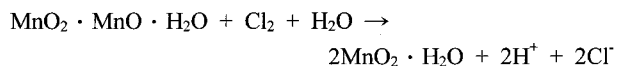
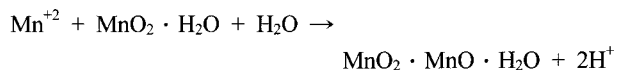
1. 서론

최근 정부의 수질기준 강화와 수도사업자의 정수처리 공정 관리 개선으로 수돗물의 탁도는 지속적으로 개선되어 병원성 미생물학적 관점에서의 수돗물 안전성은 많이 향상되었다. 그러나 수질의 안전성 향상에도 불구하고 심미적 영향물질인 적수(녹물)나 흑수가 검출될 경우 수돗물 수질에 많은 불신을 야기할 수 있으므로 이에 대한 관심과 철저한 관리가 요구된다.¹⁾

적수는 주로 급배수관망의 부식 등에 의해서 발생할 수 있으나, 흑수는 급배수관망의 부식과는 무관하며 상수원에 존재하는 망간의 처리가 불충분할 경우에 일어날 수 있다. 즉, 정수장에서 미처리된 용존성 망간이 수돗물에 존재하는 유리 잔류염소와 긴 체류시간동안 지속적으로 반응하여 망간산화물로 전환될 경우, 2가의 망간이온으로 존재할 때와 비교하여 색도가 약 300-400배 증가하여 흑수를 발생시킬 수 있기

때문이다. 따라서 정수처리공정에서 망간 제거율을 높인다면 흑수발생을 근원적으로 방지할 수 있다.²⁻⁴⁾

응집, 침전, 여과, 소독을 주요 공정으로 하는 일반적인 정수처리공정에서 용존성 망간의 제거율은 매우 낮다.⁵⁾ 국내의 일반적인 정수처리 공정에서 용존성 망간 제거를 위하여 적용하고 있는 방법은 대부분 이산화망간으로 피복된 여재(망간사, 이하 망간사라 함)를 통해 여과하는 망간접촉여과법이다. 망간접촉여과에 의한 망간이온의 제거는 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다.⁶⁾ 망간사의 표면에 망간이온이 닿으면 접촉산화작용에 의하여 망간이온은 망간사의 표면에 산화물이 되어 고정됨으로써 수중에서 제거되고, 망간사는 접촉산화력을 상실하게 된다. 접촉산화력을 상실한 망간사는 염소 등의 산화제를 이용하여 재생이 가능하며, 요구되는 염소농도는 원수의 pH, 수온 및 접촉시간 등에 따라 달라진다.¹⁾



[†] Corresponding author

E-mail: kjinkeun@kowaco.or.kr

Tel: 042-860-0239

Fax: 042-860-0248

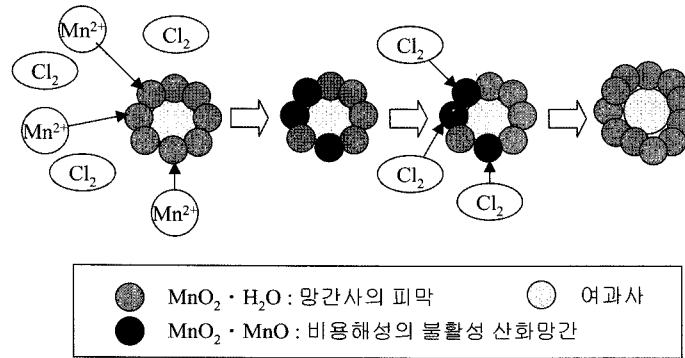


Fig. 1. Soluble manganese removal using manganese sand(MS).

본 연구의 목적은 높은 망간농도의 원수를 처리하는 A정수장에 용수수요증가로 여과지 증설이 필요하여 신규여과지 여재 포설조건을 도출하기 위하여 접촉여과를 위한 여재로 모래, 모래+망간사(MS), 망간사, 입상활성탄(GAC)의 네 종류를 채운 여과칼럼을 설치하고 각각에서의 이산화망간 부착량, 탁도제거율, 망간제거율, 유기물 제거율 등을 고찰하는 것이다. 이를 통해 망간사 여과지의 최적 운영조건을 파악하고 개선방안을 제시하는 것이다.

2. 실험방법

2.1. 조사방법

본 연구에 사용된 모형플랜트의 계략도는 Fig. 2와 같다. 모형플랜트는 각각 모래, 모래+망간사(용적비로 50%씩 혼합), 망간사, 입상활성탄이 충전된 4개 여과칼럼으로 구성되었으며, 상세한 여재 사양은 Table 1과 같다. 망간사는 부안호를 상수원으로 하는 A정수장의 여과지에서 채취한 것을 이용하였다. 활성탄칼럼의 공상체류시간은 10분으로 설계되었다.

모형플랜트의 여과칼럼 유입수는 A정수장에서 응집후 침전 처리된 여과지유입수를 사용하였으며, 여과지유입수의 잔류

Table 1. Filter media specifications

Media	Sand	Sand+MS(1:1)	MS	GAC
Height(cm)	95	81	70	87
Effective Size(mm)	0.95	0.81	0.7	0.55
Uniform Coefficient	1.45	1.38	1.39	<1.9
Specific Gravity	2.492	2.466	2.253	1.159

염소는 1.0 mg/L 전후였다. 여과칼럼당 유입량은 3.9 m³/d, 여과속도는 A정수장과 동일하게 123 m/d이었으며, 손실수두가 1 m될 때 역세척을 실시하였고 모형플랜트는 약 1년(2005.1.19-2006.1.13) 운영하였다. 유입수 수질은 동절기에는 호소의 전도현상발생으로 망간농도가 높았으며, 하절기에는 망간농도는 낮고 유기물 및 소독부산물 잔류물질이 높아지는 경향을 보였다. 실험기간동안 여과칼럼유입수의 평균 망간농도는 0.204 mg/L이었다.

2.2. 분석방법

각 칼럼별 유입수 및 유출수에 대한 망간농도의 측정은 원자흡광광도계를 이용하여 먹는물공정시험법에 따라 실시하였다. 여재별 망간 부착량시험은 시험초기와 후기에 여재채취

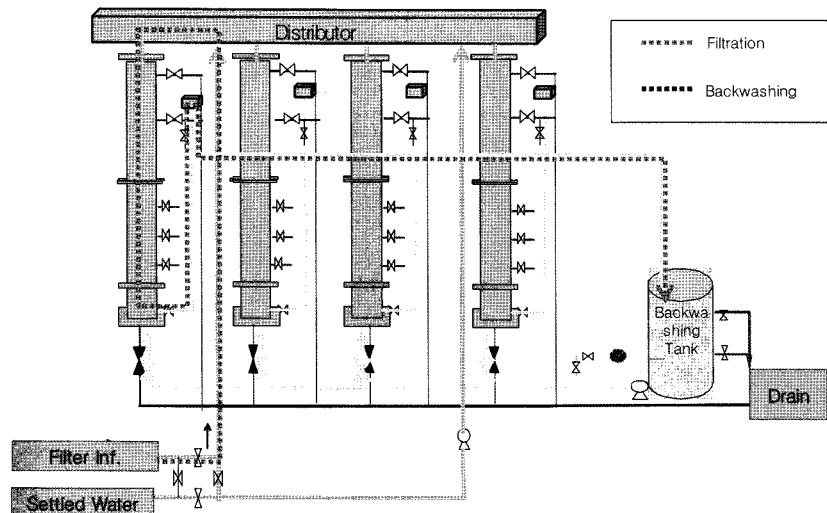


Fig. 2. Schematic diagram of pilot plant.

후 건조하여 망간과 기타 부착물을 용출시킨 후 용존 망간으로 망간 부착량을 측정하고 남은 여재는 세척 후 건조하여 총부착물의 무게도 같이 비교하였다. 모형플랜트에서는 여재별로 pH, 탁도제거율, 여재 비중, 잔류염소 소모율, 유기물 및 소독부산물 전구물질 제거율 등을 분석 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 여재별 망간 제거 결과

1년간 모형플랜트 여과칼럼을 운영한 결과 연평균값으로 모래칼럼은 65.7%, 모래+망간사칼럼은 98.9%, 망간사칼럼은 99.2%, 활성탄칼럼은 16.5%의 망간 제거율을 보였다. Fig. 3은 1년 운영기간동안의 모래와 활성탄칼럼의 유입수와 유출수의 망간농도를 나타내고 있다. 유입수의 망간농도는 호소의 전도현상으로 겨울철에 높고 여름철에 낮은 전형적인 농도 형태를 보여주고 있다. 이러한 경향은 A정수장의 유입수에 대상으로 5년간 분석한 자료와도 유사하다.⁷⁾

모래칼럼은 초기 6개월 동안 망간 제거율이 낮았으나 가동 후 약 7개월부터 제거율이 좋아지다가 8개월부터 99% 이상 제거율을 보여 일정기간 운영 후에는 모래에 이산화망간 피복이 생겨 접촉여과에 의한 망간제거가 효과적으로 이루어지는 것으로 생각된다. 한편, 활성탄칼럼은 가동 초기에는 거의 망간제거가 이루어지지 않았으나, 8개월 후에 35% 정도의 제거율을 보였다.

한편, 염소가 주입되지 않은 상태로 접촉여과를 실시할 경우 망간 제거율을 조사하기 위하여 산화제가 주입되지 않은 여과수를 이용하여 22일간 여과실험을 실시하였으며, 실험기간 중 유입수의 평균 pH는 6.9, 망간농도는 0.265 mg/L이었다. 실험결과 Table 2에 나타난 바와 같이 모래+망간사칼럼의 제거율은 87%, 망간사칼럼의 제거율은 95%로 나타났으며 시험기간 동안 초기의 망간제거효율이 22일이 지난 후까지 유지되었다. 전체적으로 여과칼럼 유입수에 잔류염소를 1.0 mg/L를 유지하여 여과한 실험에 비하여 제거율은 약간 떨어졌으나 22일이 지난도 일정부분 흡착능이 유지됨을 볼 때 실제 정수처리공정에서 일정기간동안 산화제(염소 등)가 투입되지 않아도 80% 이상의 제거율을 거둘 수 있을 것으로 생각된다.

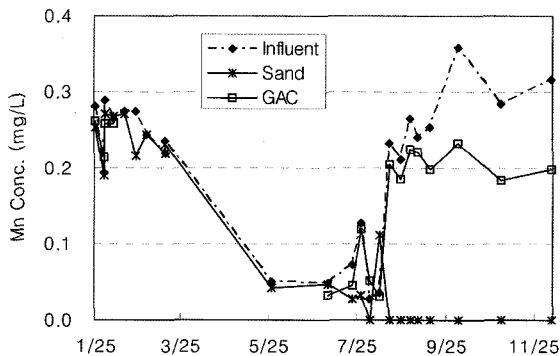


Fig. 3. Manganese removal in sand and GAC column.

Table 2. Manganese removal vs. filter media

Media	No residual chlorine(pH 6.9)		No residual chlorine(pH 6.0)	
	Conc.(mg/L)	Removal(%)	Conc.(mg/L)	Removal(%)
Sand	0.244	7.9	0.225	1.1
Sand+MS	0.034	87.0	0.150	34.1
MS	0.013	95.0	0.082	64.0
GAC	0.217	18.1	0.220	3.5

한편, 침전수를 이용하여 22일간 실험한 후 2일 동안 pH 6.9 이던 침전수를 황산을 주입하여 pH 6.0 정도로 조정하여 여과한 후 여과수의 망간농도를 시험한 결과는 Table 2와 같다. 2일 평균 모래+망간사에서 34%, 망간사에서는 64%의 제거율을 보여 흡수발생 가능성이 있다고 판단되며, 첫째 날 시험에서는 모래+망간사, 망간사에서 각각 60.7%, 99.9%의 제거율을 보이다가 운영 둘째 날에는 모래+망간사, 망간사에서 각각 2.2%, 25.1%의 제거율을 보여 급격히 효율이 저하됨을 보였다. 이정도 제거효율은 정수에서 문제를 일으킬 가능성이 있다고 판단되며 2일이 경과하면서 망간사칼럼에서도 망간제거효율이 급격히 떨어지는 현상을 보였다.

3.2. 여재별 이산화망간 부착량

Table 3은 1년간 모형플랜트 운영 후 여재에 부착된 이산화망간의 양을 나타내고 있다. 모래와 입상활성탄의 경우 가동초기에 이산화망간 부착이 없었으나 1년 운영후의 조사결과는 대부분 여층깊이에 따라 이산화망간 부착량이 줄어드는 경향성을 나타내고 있다. 이산화망간의 부착량이 증가한다는 것은 결국 여재에서 망간이 효과적으로 흡착되었다는 것을 의미한다. 활성탄의 경우 부착량이 매우 미미하게 나타났으며, 모래의 경우는 1년 경과 후에 표층부에서는 망간사화가 진행된 것으로 보인다. 한편 가동초기부터 망간사를 충전하여 접촉여과를 실시했던 경우는 여재표층부에서는 165 mg/g의 이산화망간피복이 발생하였으며, 25 cm 이상의 깊이에서는 부착증가량이 미미하였다. 이는 여재표층부에서 대부분 망간제거가 이루어짐을 의미한다. Knocke 등(1991)의 연구에서도 MS를 사용하여 용존성 망간을 제거할 경우 여재표면에서 15 cm사이에서 대부분의 용존성 망간이 제거되었다.⁸⁾ 망간사와 모래를 혼합한 경우에도 망간사와 유사한 정도의 이산화망간피복이 이루어지는 것으로 조사되어 기존 모래여과지를 망간사여과지로 교체할 경우 전층을 교체하지 않고 일정 깊이만 교체하여도 충분한 망간제거효과를 거둘 수 있을 것으로 생각된다.

한편, Fig. 4는 모래와 활성탄의 1년 운영 후 이산화망간 피복정도를 나타내고 있다. 두 여재 모두 가동초기에는 이산화망간 부착이 전혀 없었으나, 여과가 진행되면서 이산화망간의 부착현상이 일어났다. 활성탄의 경우 전층평균 1.3 mg/g의 부착량을 보였다. 한편, 모래칼럼의 경우 표층에서 부착량이 높았던 반면 활성탄칼럼의 경우 중간층에서 높게 나타났다. 이는 밀도가 활성탄, 망간사, 모래 순으로 커짐으로서 활성탄칼럼 표층에서 이산화망간의 피복이 형성되더라도 역세척 과정에서 중간층으로 이동한 것으로 생각된다.

Table 3. Accumulation of manganese dioxide

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.	17.7	16.0	6.6	5.6	4.8	4.1	3.5	3.6	4.0	3.6	3.2	3.2
Sand+MS	Beginning	126.9	75.1	21.6	32.1	7.1	2.8	14.6	7.5	2.0	9.6	3.9	1.0
	After 1yr.	305.4	285.2	167.4	96.5	21.1	13.6	6.6	3.7	2.6	2.2	1.6	1.5
MS	Beginning	164.9	122.7	90.6	59.9	45.6	19.9	23.3	7.4	8.8	4.7	12.7	4.3
	After 1yr.	330.2	272.3	169.1	99.4	52.0	39.0	17.9	16.6	15.0	14.1	15.9	10.0
GAC	Beginning	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	After 1yr.	0.655	0.890	1.643	1.45	1.38	1.57	1.70	1.86	1.90	0.97	0.71	1.12

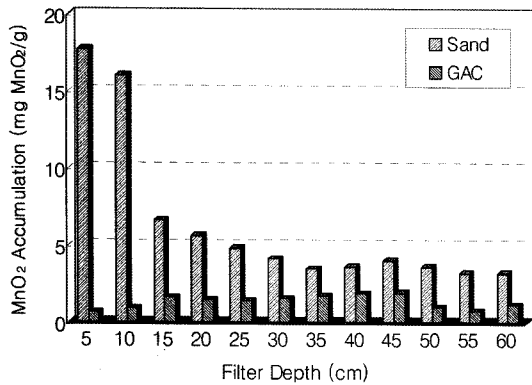


Fig. 4. MnO₂ accumulation on sand and GAC(after 1 yr. operations).

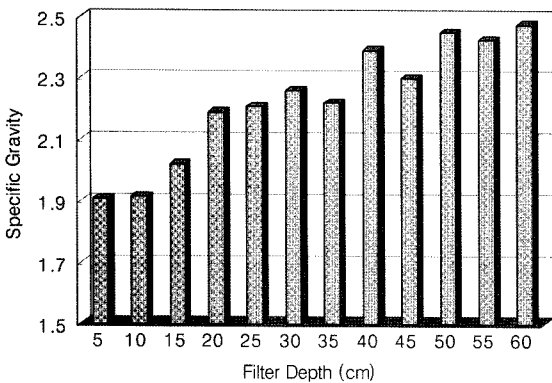


Fig. 5. Media density vs. filter depth in manganese sand filter.

3.3. 여재 깊이별 망간사의 비중분포

5년간의 망간접촉여과에 의해 형성된 A정수장의 망간사여과지의 여층 깊이 별 비중은 Fig. 5에 나타내었다. 당초 사용된 모래의 비중이 2.5-2.6인데 비해 망간사화가 진행되면 여재의 비중은 점차로 감소하는 특성을 나타내고 있다. 특히 표층 5 cm부근에서 이산화망간 부착량이 많아짐에 따라 1.9의 작은 비중을 보이고 있으며, 심층부로 내려갈수록 일반 모래의 비중에 근접함을 알 수 있다. 이는 이산화망간의 부착이 표층에서 집중적으로 발생하고 여층깊이에 비례하여 감소함을 알 수 있다.

망간접촉여과의 경우 여과를 계속하면 망간사는 점점 망간산화물로 피복되어 입경은 커지고 비중은 작아지게 된다.

여재의 비중이 작아질 경우 모래여재를 기준으로 설정한 역세척 속도로 역세척을 실시하면 여재의 팽창율이 과도하여 여재유실이 발생할 수 있으므로 이에 대한 대비가 필요하다. 모래칼럼에서와 같은 역세척속도를 망간사칼럼에 적용하였을 경우 여재팽창률이 약 25% 증가하는 것으로 조사되었다.

3.4. 여재별 유출수 탁도 및 잔류염소 현황

여과칼럼별 탁도 제거율은 84.7-86.8%로 칼럼별로 큰 차이를 나타내지 않았으며, 실제 운영 중인 모래여과지와도 큰 차이가 없었다. 그러나 Table 4에 나타난 바와 같이 잔류염소 감소율을 보면 모래칼럼 40.8%, 모래+망간사칼럼 59.4%, 망간사칼럼 81.7%의 제거율을 보였으며 이는 망간사화가 진행될수록 여층에 부착된 망간이온의 산화를 위해 보다 많은 양의 산화제가 요구되는 것으로 해석된다.

한편, 망간사가 지속적으로 망간흡착력을 유지하기 위해서는 망간사의 재생이 필요하며 염소 등의 산화제를 통해 이루어질 수 있다. 입상활성탄의 경우 잔류염소가 불검출되었는데 주요원인은 입상활성탄에 부착된 피산화물질의 산화보다는 염소와 입상활성탄의 반응에 의해 소모되어 나타나는 현상으로 생각된다.

대부분의 수원의 경우 계절적으로 하절기에는 pH가 낮고 망간농도도 낮으며, 동절기에는 pH가 높고 망간농도도 높게 검출되는 경향이 있으므로 일반적인 망간사여과지의 경우 여과지 유출수의 잔류염소를 일정하게 유지함으로써 망간을 효율적으로 제거할 수 있을 것이다. A정수장의 경우도 위와 같은 수원의 특성을 보이며 경험적 결과로 보면 여과지 유출수의 잔류염소를 0.5 mg/L 이상 유지할 경우 유효하게 망간을 제거할 수 있었다.

Table 4. Turbidity and residual chlorine concentration

	Turbidity		residual chlorine	
	Conc.(NTU)	Removal(%)	Conc.(mg/L)	Consumption(%)
Influent	0.57	-	0.84	-
Sand	0.09	84.7	0.50	40.8
Sand+MS	0.08	86.8	0.34	59.4
MS	0.08	86.2	0.15	81.7
GAC	0.08	86.7	0.00	100

Table 5. DBPs removal vs. filter media

	UV ₂₅₄		TOC(mg/L)		THMFP(mg/L)		HAA ₅ FP(mg/L)		CHFP(mg/L)	
	Conc.	Removal (%)	Conc.	Removal (%)	Conc.	Removal (%)	Conc.	Removal (%)	Conc.	Removal (%)
Influent	0.022	-	1.243	-	0.0591	-	0.0515	-	0.0134	-
Sand	0.020	9.6	1.130	9.1	0.0571	3.4	0.0405	21.4	0.0125	6.5
Sand+MS	0.019	12.5	1.106	11.0	0.0563	4.9	0.398	22.7	0.0128	4.5
MS	0.019	14.9	1.106	11.0	0.0558	5.7	0.0417	19.0	0.0121	9.1
GAC	0.015	31.7	0.779	37.3	0.0381	35.5	0.0167	67.5	0.0029	78.1

3.5. 여재별 유기물질 및 소독부산물 제거율

여재별 유기물질 제거율을 조사하기 위하여 UV₂₅₄, TOC를 시험한 결과 활성탄칼럼에서는 각각 31.7%, 37.3%로 제거율이 가장 좋았다. UV₂₅₄, TOC제거율이 초기 2개월간 제거율은 각각 88.9%, 82.5%를 3~7개월 사이에는 53.5%, 47.2%의 제거율을 보이다가 입상활성탄에서 망간제거효율이 증가하기 시작한 8개월 후 부터는 25.5%, 33.1%로 제거율이 하락하였다. 이는 장기간 사용에 따른입상활성탄의 흡착능저하와 이산화망간이 지속적으로 입상활성탄의 표면에 부착할 경우 이산화망간의 피복이 입상활성탄의 세공을 막게 되어 나타나는 현상으로 생각된다. 망간사+모래칼럼 및 망간사칼럼에서 UV₂₅₄는 약 12-15%, TOC는 11%정도로 비슷한 제거율을 보였고 모래칼럼에서는 두 항목 모두 망간사칼럼과 비슷하거나 낮은 제거율을 보였다.

여재별 소독부산물 전구물질 제거율을 조사하기 위하여 THMFP, HAA₅FP, CHFP에 대한 시험결과, Table 5에 나타난 바와 같이 모래칼럼에 비하여 망간사칼럼에서의 제거율이 THMFP는 2.3%, CHFP는 2.6%정도 높게 나타났으며 HAA₅FP는 제거율이 2.4% 떨어지는 것을 보였으나 효율차이는 크지 않은 것으로 생각된다. 활성탄칼럼의 경우 THMFP는 35.5%, CHFP는 67.5% HAA₅FP는 78.1%로 높은 제거율을 보였다.

4. 결론

유입수의 평균 망간농도가 0.204 mg/L인 호소수를 대상으로 모래, 모래+망간사, 망간사, 활성탄의 네 종류를 채운 집축여과칼럼을 설치하고 각각에서의 이산화망간 부착량, 탁도 제거율, 망간제거율, 유기물질제거율 등을 관찰하였다. 또한 여과지 실공정에서의 망간사화된 여과지 운영조건과 개선방안을 고찰하였으며, 주요내용은 다음과 같다.

1) 여과지 유입수(잔류염소 1.0 mg/L)를 사용하여 실험한 결과 모래+망간사칼럼은 98.9%, 망간사칼럼은 99.2%의 망간제거율을 보였으며 모래칼럼 및 활성탄칼럼의 경우 초기에는 거의 제거되지 않다가 모래칼럼은 8개월 후부터 99% 이상의 망간제거율을 보였으며 활성탄칼럼은 8개월 후부터 35%의 제거율을 보였다.

2) 모래, 모래+망간사(1:1)에 대한 1년간의 실험에서는 모래칼럼의 경우 망간부착량이 6.3 mg/g 정도 형성되었으며 모래+망간사칼럼의 경우는 51 mg/g이 증가되었다. 모래칼럼의 경우 6개월 후부터 표층에서 심층까지 전층에 걸쳐 망간사형성이 되었으며 이때부터는 망간사 형성속도가 급속히 빨라짐을 관찰할 수 있었다.

3) 초기 여과사와 약 5년 동안 형성된 망간사의 비중을 조사한 결과 망간사는 1.91에서 2.48로 여재 깊이에 비례해 증가하였다. 한편, 동일한 역세척 속도에서 여재의 팽창률을 조사한 결과 망간사가 모래보다 약 25%가량 높게 나타나 적정 여재팽창율을 맞추기 위해 역세척 속도의 조절이 필요하다.

4) 높은 망간농도의 원수를 사용하는 정수장의 경우, 기존 여과지의 망간사화 정도에 따라 다르겠지만 여과지 신설 시 기존망간사와 모래를 1:1로 포설할 경우 기존여과지와 신규여과지에서 망간누출 없이 효율적으로 운영할 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 김진근, 정상기, 김종숙, 박세진, “상수처리에서 망간제거,” 대한상하수도학회지, **19(5)**, 595~604(2005).
2. 丹保憲仁, 小笠原紘一 (유명진, 조용모 공역), 상수처리, 동화기술, pp. 110~114, 343~345(1995).
3. 日本水道協會, 水道施設設計指針, pp. 332~334(2000).
4. AWWA, Water Quality and Treatment, 5th Ed. AWWA, pp. 12.24~12.25(1999).
5. Sommerfeld, E.O. Iron and Manganese Removal Handbook, AWWA, pp. 13~92(1999).
6. 水道技術研究センター, 浄水技術ガイドライン, pp. 87~89 (2000).
7. 김진근, 정상기, “수돗물에서 흑수발생 저감방안,” 상하수도, **13**, 116~121(2006).
8. Knocke, W. R., Occiano, S. C., and Hungate, R., “Removal of Soluble Manganese by Oxide-coated Filter Media: Sorption Rate and Removal Mechanism Issues,” *J. AWWA*, **83(8)**, 64~69(1991).