

상수처리에서 망간제거 효율 향상

김진근 한국수자원공사 수자원교육원, 정삼기 수도관리처,
박세진 성남권관리단, 김종숙 충남중부권관리단

서론

2005년 환경부와 국정홍보처가 전국의 18세 이상 65세 이하 일반 성인 남녀 3,200명을 대상으로 실시한 '수돗물 불신해소 관련 전국민 여론조사' 결과 우리 국민의 57.8%는 수돗물이 식수로 부적합하다고 생각하고 있으며, 응답자의 43.9%가 막연한 불안감, 26.3%는 냄새를, 12.2%는 녹물을 부적합 사유라고 대답했다(환경부, 2005). 조사기관과 방법에 따라 다소 차이는 있지만 막연한 불안감과 함께 심미적인 영향물 질인 냄새, 탁도나 녹물 등이 수돗물 불신의 주요 원인으로 조사되었다.

최근 정수기술의 개선과 함께 정수장에서 일평균 생산수 탁도가 대부분 0.1NTU 이하로 유지됨에 따라 일정 규모 이상의 정수장에서는 점도 계통의 탁도 유발물질로 인한 탁도 발생은 많지 않을 것으로 생각된다. 그러나 시민이 느끼는 탁도는 정수처리 과정 중 충분히 제거되지 않은 망간에 의한 흡수 및 관 부식에 의한 적색(녹물)이 큰 비중을 차지할 것으로 생각된다. 즉 관내에 침전 또는 부착된 부식 생성물과 흡색 혹은 흡갈색의 망간산화물 미립자가 수류 변동 등의 원인으로 수도꼭지를 통해 공급될 경우 많은 시민들은 탁도가 상승하거나 녹물이 발생하는 것으로 느낄 수 있기 때문이다.

수돗물 중의 망간이 건강에 미치는 영향은 매우 미미하고 일반적인 섭취 범위에서 건강에 영향을 거의 주지 않으므로, 대부분의 국가에서는 망간을 급배수관망에서의 흡수발생 방지를 위해 심미적 물질로 분류하여 관리하고 있다. 망간의 수질기준은 <표 1>과 같다(WHO, 1993 ; 日本水道協會, 2000).

망간은 수돗물 중에 미량으로 존재하여도 급배수 과정 중 유리 잔류염소에 의해 산화되어 이산화망간으로 전환될 수 있으며, 이 경우는 망간이온으로 존재할 때와 비교하여 약 300~400배의 색도가 증가한다(日本水道協會, 2000). 정수장에서 미처리된 망간이 급배수관에 유입되면 수돗물에 존재하는 유리잔류염소와 긴 체류시간 동안 지속적으로 반응하여 망간산화물로 전환되어 급배수관에 침전하거나 부착된다. 게다가 유량, 유속, 수압 등에 의한 수류 변동이 있을 경우 관내의 흡색 망간산화물이 수도꼭지에서 유출됨으로써 흡수의 원인이 된다.

표 1 망간의 수질기준

(단위 : mg/L)

한국	미국	일본	WHO
0.3이하	0.05이하 ¹⁾	0.05이하 ²⁾	0.5이하 ⁴⁾
		0.01이하 ³⁾	0.1이하 ⁵⁾

주 1) 제2종 음용수수질기준(Secondary Drinking Water Standards)임

2) 성상에 관한 기준임

3) 쾌적수질항목 목표치임

4) 건강학적 측면에서의 수질기준임

5) 심미적 측면에서의 수질기준임

원수에 존재하는 용존성 망간은 일반적인 정수처리과정에서는 거의 제거되지 않는다. 망간에 의한 장해가 발생할 수 있다면 망간 제거를 위한 별도의 처리공정이나 추가 처리가 필요하다. 용존성 망간의 제거 방법은 크게 산화에 의한 방법, 망간사에 의한 접촉여과법, 이온교환법 또는 미생물을 이용한 방법 등으로 구분할 수 있다.

망간은 일반적인 정수처리 조건에서는 전량 산화시키기가 어려워 산화 후 침전만으로는 완전 제거가 어렵다. 따라서 급속여과시스템을 사용하는 국내 정수장에서는 효율적인 망간 제거를 위해 대부분 망간사 여과공정을 운영하며, 전처리 유무에 따라 침전지 전단에서 산화처리를 하는 경우와 침전지 후단에서 산화처리를 하는 경우로 나눌 수 있다.

첫 번째 경우는 침전지 전단계에서 염소 등의 산화제를 주입하여 불용성 망간이온을 이산화망간으로 산화시킨 후 일부를 침전시키고, 여기서 제거되지 않은 망간을 망간사 여과를 통해 제거하는 방법이다. 두 번째는 망간사만을 이용한 접촉여과를 통해 망간을 제거하는 방법이다. 두 번째 방법의 경우 여과지 전단에서 염소를 주입하는데, 이는 여과지 유입수 내의 망간이온 산화보다는 망간사의 재생을 위하여 주입하는 경우가 대부분이다.

망간사에 의한 망간이온 제거는 <그림 1>과 같이 나타낼 수 있다(水道技術研究セクター, 2000). 망간사 표면에 망간이온이 닿으면 접촉산화작용에 의하여 망간이온은 망간사의 표면에 산화물이 됨으로써 제거되고, 생성된 $MnO_2 \cdot MnO \cdot H_2O$ 는 불활성이어서 접촉산화력을 상실한다.

망간사가 지속적으로 망간이온의 흡착능을 갖기 위해서는 주기적으로 망간사를 재생(regeneration)하여야 한다. 접촉산화력을 상실한 망간사에 염소 등의 산화제를 주입하면 불활성화된 망간사가 다시 활성화되어 연속적으로 용존성 망간을 제거할 수 있다.

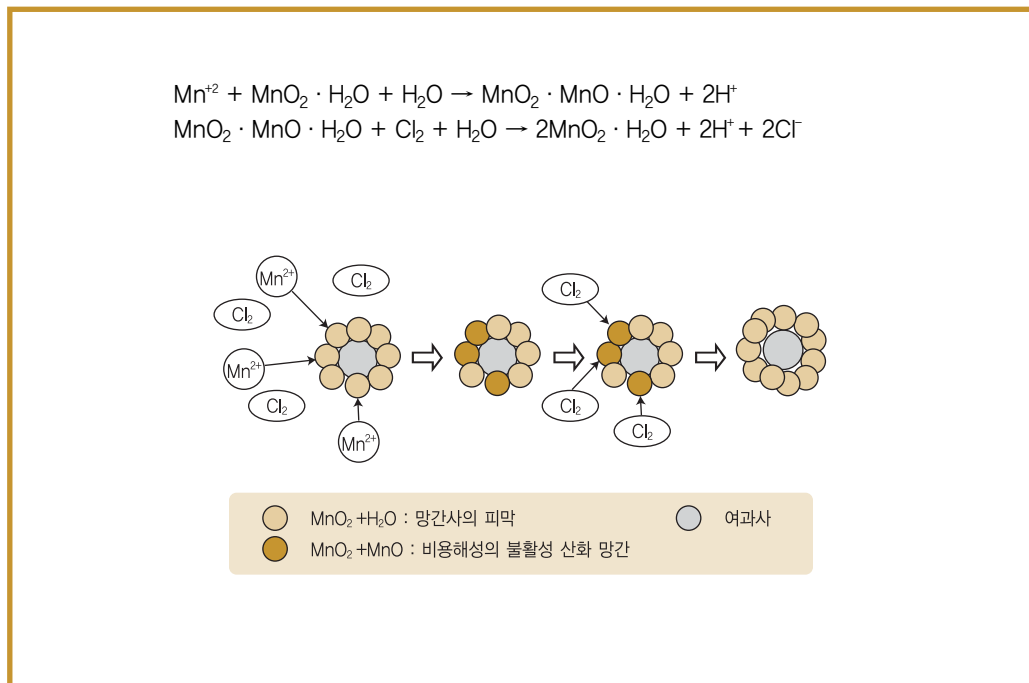


그림 1 망간접촉여과의 모식도(水道技術研究セクター, 2000)

본 논문의 목적은 국내 정수장의 원수 및 정수에서 망간 검출 현황을 조사하고, 망간사 여과지를 이용하여 망간을 제거하는 정수장의 운영효율 방안을 제시하여 상수처리에서 망간 제거효율을 향상시키는 것이다.

실험 재료 및 방법

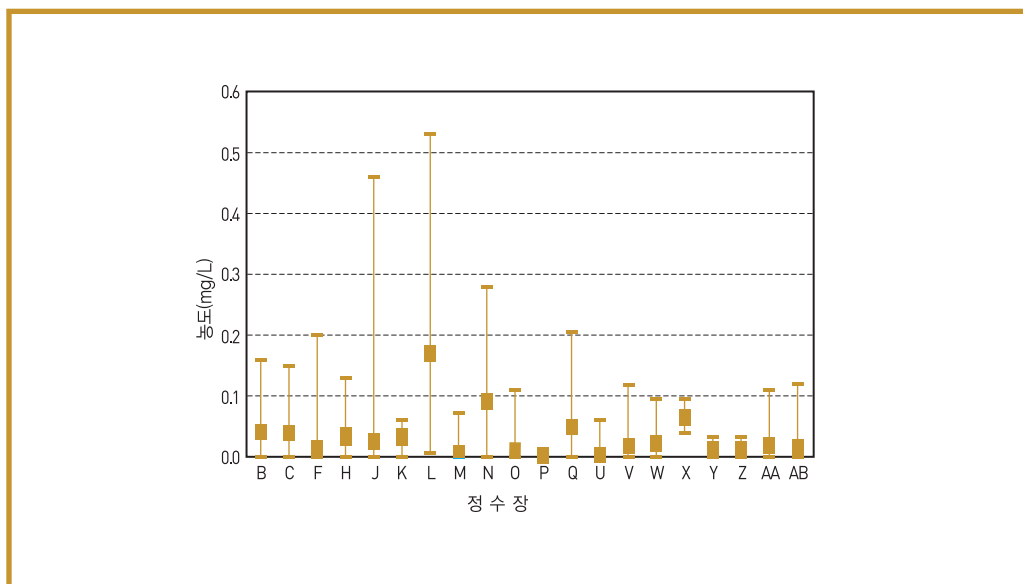
국내 정수장에서 발생하는 망간의 농도 특성을 조사하기 위해 전국에 산재한 일정규모 이상의 31개 광역 상수도 정수장(한강 수계 10개소, 금강·섬진강 수계 11개소, 낙동강 수계 10개소)을 대상으로 분석을 실시하였다. 주요 조사항목은 원수 및 정수에서의 망간 검출농도, 정수처리 공정 중 망간의 제거 특성, 망간 접촉여과 공정의 운영 최적화 등이다.

망간은 다양한 분석기기를 이용하여 분석이 가능하며, 본 연구에서는 AA(SpectraAA-22, Varian), ICP(Optima 3000XL, PerkinElmer), ICP-MS(ELAN 9000, PerkinElmer)를 이용하였다. 대부분의 경우에는 ICP를 이용하였으며, 저농도의 경우 감도가 좋은 ICP-MS를 이용하였고 고농도의 경우에는 AA를 이용하기도 하였다.

결과 및 고찰

1. 원수 및 정수장에서의 망간농도 현황

〈그림 2〉는 2004년도에 측정된 정수장별 원수의 망간농도 분포를 나타내고 있으며 그래프 상단의 점은 최대발생농도, 중간과 하단의 점은 각각 평균값과 최소값을 나타내고 있다. 조사대상 기간 중 최대농도는 금강·섬진강 수계의 부안호에서 취수하는 L정수장의 원수에서 2004년 2월에 0.53mg/L의 농도로 발생하였다. 조사 대상 31개 정수장 중 11개 정수장의 원수에서는 정량한계 미만으로 검출되었으며 20개 정수장



주) 원수에서 정량한계 미만으로 검출된 정수장은 표시되지 않았음

그림 2 정수장별 원수의 망간농도 분포(최대, 평균, 최소) (조사기간 : 2004. 1~2004. 12)

에서는 일정농도 이상으로 검출되었다.

원수의 망간농도가 먹는물 수질기준(0.3mg/L 이하) 이상으로 검출된 곳은 호소수를 상수원으로 하는 J와 L정수장 2개소이다. 최대농도가 0.2mg/L 이상인 5개 정수장 중 N정수장만이 금강 중류에서 취수하며, 다른 4개소는 모두 호소에서 취수하는 것으로 조사되었다. <그림 2>에 표시된 21개 정수장 중 N, V, W정수장을 제외한 18개 정수장은 호소수를 취수원으로 하고 있다.

원수의 망간농도 분포현황을 조사한 결과 하천수보다는 호소수를 상수원으로 하는 경우 망간농도가 높을 가능성이 높으며, 이는 호소수의 수온 변화에 의한 전도현상 발생 시 호소 저층에서 용출된 망간이온이 호소 상층부로 이동하면서 발생하는 현상으로 생각된다.

<그림 3>은 부안호에서 취수하는 L정수장 원수의 망간농도 변화를 나타내고 있다. 조사대상 기간은 2000년 1월부터 2004년 12월로 5년간의 수질 변화를 나타내고 있다. L정수장은 호소수를 취수하는 곳으로 원수의 망간농도는 일정한 경향을 가지고 있다.

즉 동절기(12월)에 매우 높은 농도를 나타내며 하절기(6~8월)에는 상대적으로 낮은 농도값을 보이고 있다. L정수장 원수의 망간농도는 호소수 수질 변화에 직접적으로 영향을 받으며, 특히 호소수의 전도현상 발생과 매우 밀접한 관계를 갖는 것으로 추측된다.

조사 대상 정수장 중 호소수를 취수원으로 하는 경우는 <그림 3>과 유사한 경향을 갖는 것으로 조사되었다. 그러나 하천수를 취수하는 경우에는 수량 및 수질 변화 등 많은 요소에 영향을 받으므로 원수의 망간농도와 계절 간에는 뚜렷한 경향성은 없는 것으로 조사되었다.

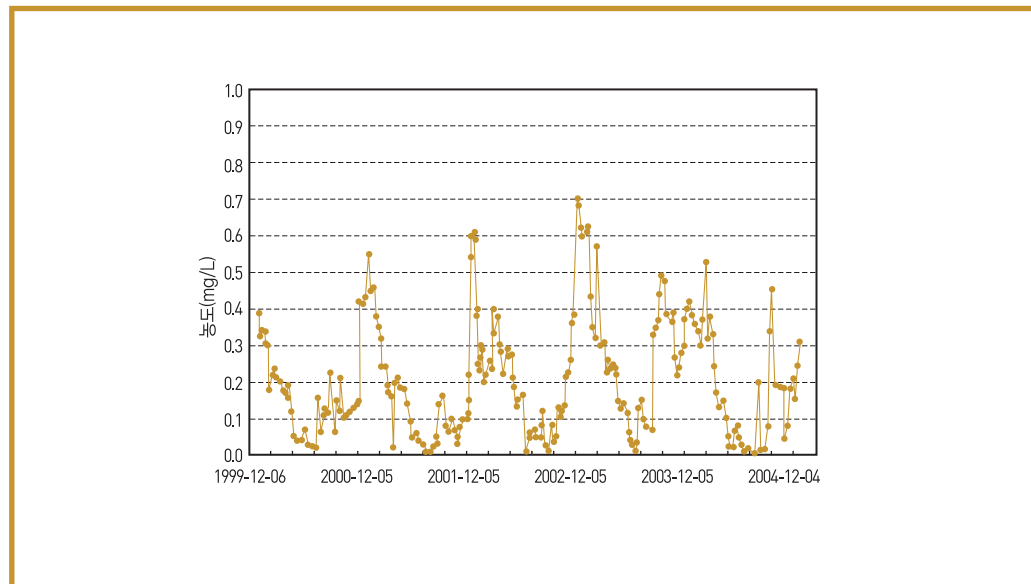
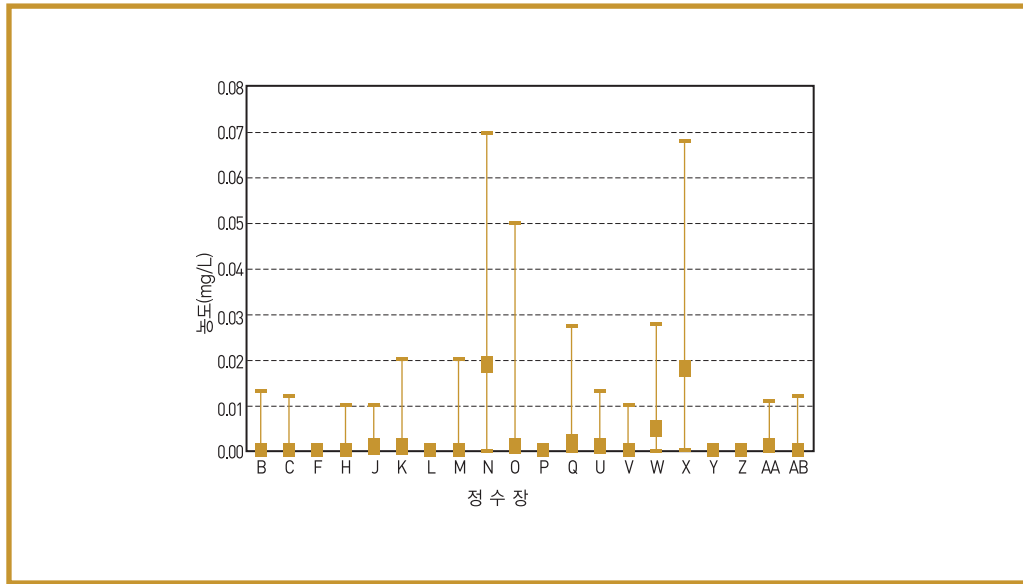


그림 3 L정수장 원수의 망간농도 분포(부안호에서 취수)

한편, <그림 4>는 31개 조사대상 정수장의 정수를 대상으로 망간농도의 분포 현황을 조사한 결과이다. 조사대상 31개 모든 정수장에서 국내 수질기준인 0.3mg/L 이하로 생산하였으나, 외국의 강화된 수질기준 (일본, 미국의 경우 0.05mg/L 이하)을 적용할 경우 추가적인 망간처리가 필요한 것으로 조사되었다.

연평균농도를 기준으로 할 경우 3개소를 제외한 28개 정수장에서 일본의 심미적 수질기준인 0.01mg/L 이하로 처리한 것으로 조사되었다. 그러나 연최대농도를 기준으로 할 경우 16개소에서 기준을 초과한 것

으로 나타나 정수처리 공정 중 망간농도를 저감시키기 위한 지속적인 노력이 요구된다. <그림 2>와 <그림 4>의 비교를 통해서도 알 수 있듯이 원수의 망간농도와 정수처리 후 잔류 망간농도 간에는 직접적인 상관 관계가 낮은 것으로 조사되었다.



주) 원수에서 정량한계 미만으로 검출된 정수장은 표시되지 않았음

그림 4 정수장별 정수의 망간농도 분포(최대, 평균, 최소) (조사기간 : 2004. 1 ~ 2004. 12)

2. 망간사를 이용한 접촉여과공정의 운영 특성

조사대상 정수장 중 원수의 망간농도가 높아 일반적인 정수처리 공정으로 망간이온 제거가 어려운 경우는 대부분 망간사를 이용한 접촉산화법을 통해 망간이온을 제거하고 있는 것으로 조사되었다. 대부분의 정수장에는 전염소 혹은 중염소 투입을 통해 용존성 망간을 산화시킨 후 침전공정을 통하여 제거하고, 제거되지 않은 망간을 망간사로 구성된 여과공정을 이용하여 제거하는 방식을 채택하고 있다.

<그림 5>는 원수 망간농도가 높은 L정수장을 대상으로 망간사 여과지의 여층 깊이별 이산화망간 부착량을 조사한 것으로, 망간사 부착량은 표층에 집중되어 있으며 아래로 내려갈수록 줄어드는 것으로 조사되었다. 시판되는 망간사의 이산화망간 피복 정도가 여재 1g당 4mg MnO₂임을 고려할 때 여재 표층의 경우 이산화망간 피복 정도가 매우 큰 것으로 조사되었으며, 이는 망간사의 표층에서 망간이온이 매우 효과적으로 제거되는 것을 의미한다.

망간사의 망간 제거능은 망간사 표면의 이산화망간에 의존한다. 따라서 이산화망간의 망간 흡착능이 소진되면 망간사는 더 이상 망간 흡착을 할 수가 없으며, 이 경우 재생을 통해 망간사의 흡착능력을 복원하여야 한다. 망간사의 재생을 위해서는 망간사 표면에 부착된 망간이온을 산화제를 이용하여 이산화망간으로 전환하는 조작이 필요하며, 재생이 충분하지 않을 경우는 망간사가 망간이온을 충분히 흡착할 수 없어 망간이 적정하게 제거되지 못하고 여과지에서 누출될 수 있다.

<그림 6>은 pH와 잔류염소농도에 따른 재생 현황을 나타내고 있다. 망간사가 적정하게 재생될 경우에는 망간사에서 망간 제거율이 100% 수준에 도달하여야 하나 pH가 낮고 잔류염소농도가 낮을 경우 망간이 누출되는 것으로 조사되었다. 즉, 망간사에 부착된 망간이온을 산화제를 이용하여 전량 이산화망간으로

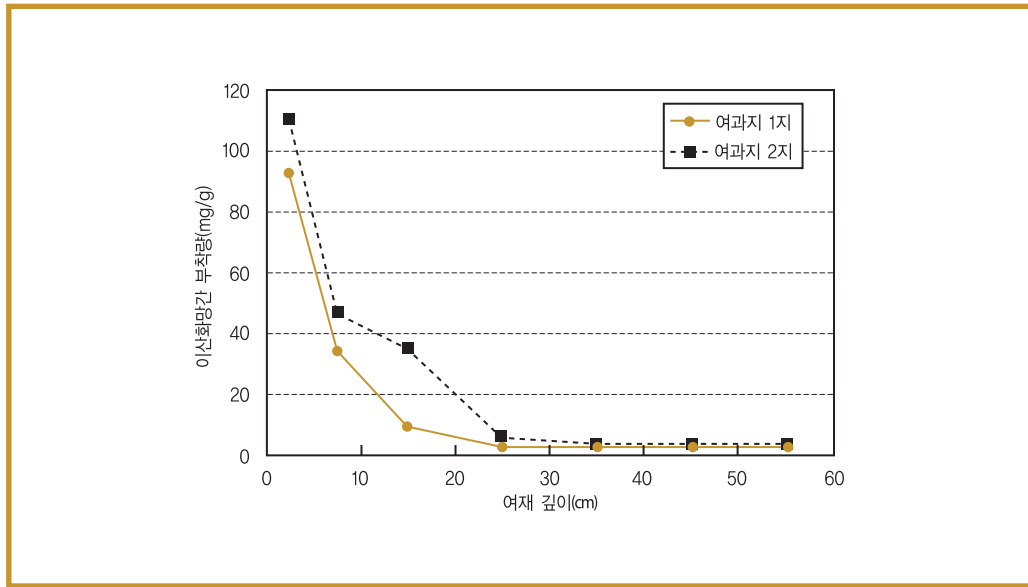


그림 5 여과지 깊이별 이산화망간의 망간 부착량 현황

산화시켜야 망간사가 재생되어 다시 망간이온을 흡착할 수 있는 기능을 가질 수 있지만, pH가 낮고 산화제 주입 농도가 낮을 경우에는 망간사에 부착된 망간이온의 산화가 불충분하여 망간사의 재생이 충분하게 이루어지지 않을 수 있기 때문이다.

따라서 망간사를 재생하기 위해서는 정수장별로 원수 수질 특성에 맞는 재생방법을 확립하여야 하며 실험 대상이었던 L정수장의 경우는 원수의 pH가 7일 때는 잔류염소농도를 0.8mg/L 이상 유지하여야만 망간사의 충분한 재생이 이루어져 망간이온이 적정하게 제거되는 것으로 조사되었다.

망간사는 효율적인 재생이 이루어질 경우 망간 흡착능을 계속 유지할 수 있으므로 반영구적으로 사용할

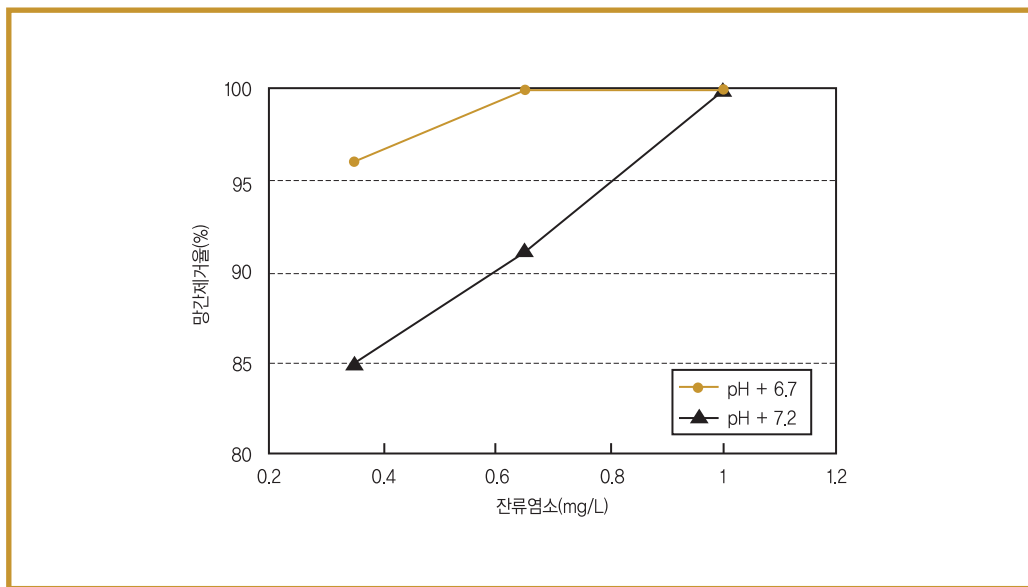


그림 6 pH와 여과지 잔류염소농도에 따른 망간제거율

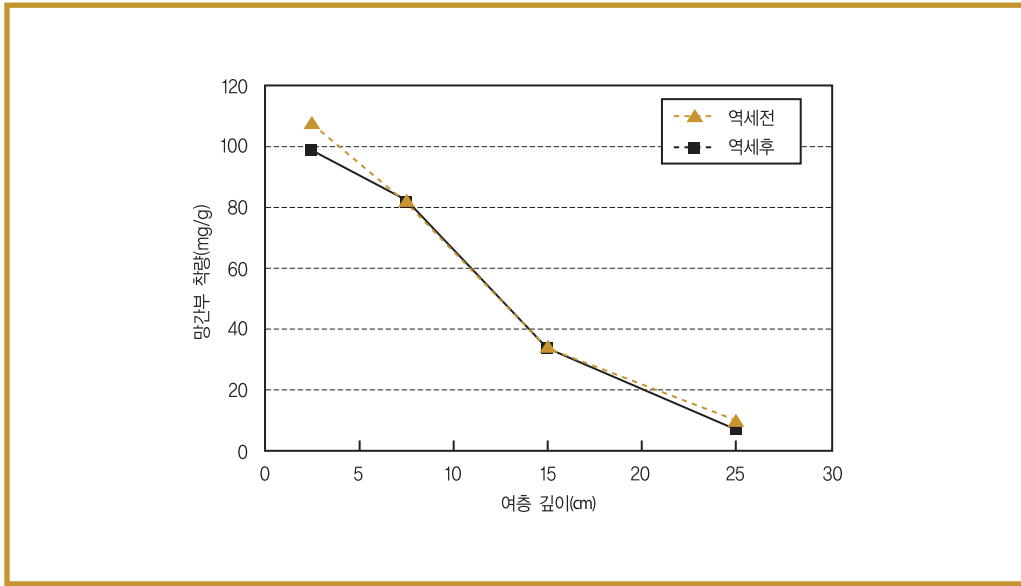


그림 7 L정수장 망간사여과지의 역세척 전후 망간 부착량 변화

수 있다. 그러나 적절한 역세척이 이루어지지 않을 경우에는 망간사의 직경이 너무 커져 여층의 탁질 제거 능력이 감소할 수도 있으며, 망간사와 용존성 망간과의 실질적인 접촉시간이 줄어들어 용존성 망간의 처리효율이 저하될 수도 있다(水道技術研究センター, 2000).

망간사는 망간이온의 제거 기능도 갖지만 탁질 제거도 주요한 기능이므로 효율적인 역세척을 통해 적절한 여재의 유효경을 유지하여 충분한 탁질 제거 능력을 확보하도록 하여야 한다. 따라서 과잉으로 부착된 이산화망간은 적정 역세척을 통하여 제거하여 망간사의 구경을 적절하게 유지하여야 한다. <그림 7>은 역세척 전후의 이산화망간 부착 정도를 조사한 결과이다. 분석결과 역세척을 통해 이산화망간이 충분히 제거되지 않는 것으로 조사되었으며, 여과지의 주요 기능이 망간이온 제거일 경우에는 부착된 이산화망간을 효율적으로 제거하기 위하여 공기역세척공정을 도입하는 것이 필요하다.

미국수도협회(AWWA)에서도 망간사를 적용하는 경우에는 역세척 효율을 높이기 위하여 물단독 역세척 보다는 공기+물역세척을 권장하고 있다(Sommerfeld, 1999). 그러나 J, W 등 4개소를 제외한 27개 조사 대상 정수장은 모두 물단독 역세척만을 실시하고 있다.

결 론

전국의 31개 광역상수도 정수장을 대상으로 원수와 정수의 망간 발생현황, 망간사 운영현황 등을 분석하였으며 주요사항은 아래와 같다.

- 1) 2004년을 조사대상 기간으로 원수의 망간농도를 조사한 결과 최대농도는 0.53mg/L로 조사되었으며 연평균농도는 0.02mg/L로 조사되었다. 정수의 경우 모든 정수장에서 먹는물 수질기준인 0.3mg/L보다 낮은 농도로 검출되었다. 한편, 호소수를 취수하는 경우는 호소의 전도현상에 영향을 받아 원수의 망간농도가 계절별로 일정한 경향성을 나타내었으나, 하천수의 경우는 계절적인 경향성이 상대적으로 낮았다.

- 2) L정수장을 대상으로 여재 깊이별 이산화망간 부착량을 조사한 결과 여과지 표층에서 가장 많은 부착이 이루어졌으며, 여과 지속과 더불어 여과지 하층에도 이산화망간의 부착량이 증가하는 것으로 조사되었다.
- 3) 망간사 재생을 위해서 조사대상 정수장은 모두 염소를 산화제로 이용하고 있었으며, 필요한 염소주입량은 여과수의 pH에 많은 영향을 받는 것으로 조사되었다. L정수장의 경우, 여과수의 pH가 7.0일 때는 여과지 잔류염소가 0.8mg/L 이상이어야만 망간사를 완전하게 재생할 수 있었으며, 재생이 불완전할 경우는 망간이 처리수로 누출되었다.
- 4) 조사대상 정수장 중 27개 정수장은 물역세척을 실시하고 있었으며 L정수장을 대상으로 역세척 전후의 이산화망간 부착량을 분석한 결과, 이산화망간의 충분한 탈착이 이루어지지 않은 것으로 조사되어 일부 정수장에서는 공기역세척 등을 이용하여 망간사에 과잉으로 부착된 이산화망간 제거가 필요할 것으로 생각된다. ㉠