

정수처리를 위한 전오존-세라믹 막여과 조합공정에 관한 연구 (I) : 망간 제거 중심

Study of a hybrid process combining ozonation and ceramic membrane for drinking water treatment (I) : manganese removal

진광호¹ · 임재림^{1*} · 이경혁¹ · 왕창근²

Kwang Ho Jin¹ · Jae Lim Lim^{1*} · Kyung Hyuk Lee¹ · Chang Gun Wang²

1 한국수자원공사, 2 충남대학교

(2008년 10월 1일 접수; 2008년 11월 17일 수정; 2008년 11월 26일 채택)

Abstract

In this research, the 3.6 m³/day scale pilot plant consisting preozonation, coagulation, flocculation, and ceramic membrane processes was operated for long term period to evaluate the validity of ceramic membrane filtration process for treating lake water containing high concentration manganese. The higher concentration of dissolved manganese(Mn²⁺) was effectively oxidized to the bigger insoluble colloidal manganese (MnO₂) by 1~2 mg/L ozone. The colloidal manganese reacted with coagulant (poly aluminium chloride, PAC) and then formed the big floc. Ceramic membrane rejected effectively manganese floc during membrane filtration. Dissolved organic carbon(DOC) removal was dependent upon Mn²⁺ concentration. While average Mn²⁺ concentration was 0.43 and 0.85 mg/L in raw water, DOC removal rate in preozonation was 26.5 and 13.5%, respectively. The decrease rate of membrane permeability was faster without preozonation than with preozonation while membrane fouling decreased with NOM oxidation by ozone. In conclusion, raw water containing high concentration of manganese can be effectively treated in preozonation-coagulation-ceramic membrane filtration system.

Key words : Ceramic membrane filtration, Preozonation, Manganese, TMP

주 제 어 : 세라믹 막여과, 전오존, 망간, 막간차압

1. 서론

2002년 미국에서 실시된 설문결과에 의하면 약 80% 전문가들이 차세대 핵심 정수처리기술로서 막을 지목하였다 (Lozier et al., 2002). 즉, 정밀여과막(MF)과 한외여과(UF) 막이 정수처리에 적용되기 시작한 것은 1980년대부터이나 1990년 후반부터 상수원수의 탁도 및 미생물 수질 기준의

강화 추세에 따라 미국, 일본, 프랑스, 네덜란드 등의 선진국을 중심으로 도입이 활발하게 이루어지고 있다(AWWA, 2005).

현재까지 정수처리에 도입된 막은 대부분 고분자 유기물 질로 만든 중공사형 유기막으로서 최근에는 내약품성 및 내구성이 우수한 것으로 알려진 PVDF(Polyvinylidene difluoride)가 유기막 소재로 가장 널리 이용되고 있다. 반면

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

에 무기재료로 만든 세라믹막은 현재까지 일본을 제외하고 정수처리공정에 도입된 사례가 많지 않았다(米川 均, 2005) 그러나 세라믹막은 고분자막에 비해 신도는 부족하지만 고농도의 고형물부하, 고압 역세척, 우수한 내약품성으로 인하여 유제품, 음료수 등의 식품제조공정에서 오래전부터 사용되었다(Gerster et al., 1985). 따라서 최근에는 상대적으로 고분자 유기막에 비해 고가임에도 불구하고 높은 유속으로 여과가 가능하여 컴팩트한 막여과공정을 설계할 수 있고, 고압 또는 고농도 약품에서도 견디어내어 효과적인 역세척과 화학세정이 가능할 뿐만 아니라 막의 수명도 길고 폐기된 막은 재활용할 수 있어 친환경 막여과 기술로서 세라믹막여과에 대한 관심이 점차 확대되고 있다.

한편 망간은 Mn^{2+} 의 환원된 형태의 금속이온 또는 NOM과 결합된 형태로 무산소 조건의 호소 바닥층의 물에 주로 함유되어 있는 무기물로서 적절하게 제거되지 않을 경우 수돗물에서 흑수를 유발하여 세탁물의 색깔을 변화시키는 등 심미적으로 좋지 않은 결과를 초래한다(Choo et al., 2005; Ellis et al., 2000). 수중에 포함된 Mn^{2+} 이온은 염소, 과망간산칼륨 또는 오존과 같은 산화제와 반응하여 MnO_2 형태의 산화고형물을 형성하며, 이를 제거하기 위하여 망간모래(Green sand) 여과공정이 일반적으로 도입되고 있다(Sommerfeld, 1999). 최근 미세한 고형망간의 제거율을 높이기 위하여 망간모래 대신 MF 또는 UF 막을 단독으로 이용하거나 망간모래 처리수를 MF 또는 UF로 재처리 하는 공정 개발에 관한 연구들이 진행되고 있다(Teng et al., 2001; Ellis et al., 2000). 그러나 고형성분의 망간 함유량이 높은 경우 파울링을 유발시켜 막여과 주기를 단축시키는 등 전반적인 막여과 공정에 영향을 미치는 것으로 알려졌다(Kaiya et al., 1996, Choo et al., 2005).

따라서 본 연구에서는 전오존, 혼화·응집, 세라믹막여과 공정으로 구성된 모형플랜트를 운영하면서 고농도 망간을 함유한 호소수를 원수로 사용하는 정수장에 세라믹막여과

공정의 도입 타당성을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법 및 장치

설계용량 3.6 m³/일 규모의 모형플랜트 장치는 크게 2부분(전처리설비와 막여과설비)으로 이루어져 있다. 즉, 전처리설비는 세라믹 막여과설비에 원수를 공급하기 전 망간산화를 위한 오존접촉조와 혼화·응집설비로 구성되며, 막여과설비는 세라믹 막모듈을 병렬로 3개 장착하고 있다(Fig. 1).

본 장치에 사용된 세라믹 재질의 막은 공경 0.1 μ m의 정밀여과(MF)막으로 내압식이며 막면적은 모듈당 0.4 m²이다. 막의 형태는 모노리스형으로 직경 30 mm, 길이 1,000 mm의 케이싱수납형 모듈이다. 전오존 접촉조의 유효표피는 45L로서(ϕ 120×4,000 mm) 체류시간은 약 15분이다. 전오존 처리수는 아크릴로 제작된 2L 저류조를 통해 혼화조로 유입되었다.

고분자막과는 달리 세라믹막의 특성상 응집제를 주입하여 일정크기의 floc을 형성한 후 세라믹막에 주입하는 것이 필요하다. 따라서 본 연구기간 동안에는 자테스트를 실시하여 결정된 PAC(Poly aluminium Chloride, Al_2O_3 10%) 20mg/L를 전오존 처리수에 주입하였다. 전오존 처리수에 응집제를 주입한 후 5분간 120 rpm으로 급속혼화, 15분간 40rpm으로 완속교반 시킨 후 세라믹막 장치로 유입시켰다.

막여과는 일정용량의 막공급수를 Dead End 방식으로 공급하고, 물리적인 여과를 수행하는 기본공정으로 구성되어 있으며, 운전방법은 Table 1와 같다. 즉, Flux 3 m³/m²·일의 속도로 120분간 여과 후 일반역세를 실시하는 것을 11회/일 수행하고 12번째는 0.4% 황산을 이용한 ACID-CEB (Chemical Enhanced Backwash) 1회/일을 수행하는 것으로 운전되었다. 역세는 고압력(5 kgf/cm²)의 역세수를 이용하여 막 표면의 케익층을 분리한 후 Air Flushing 단계에서 고압공기(2 kgf/cm²)를 이용하여 분리된 케익층을 짧은 시간

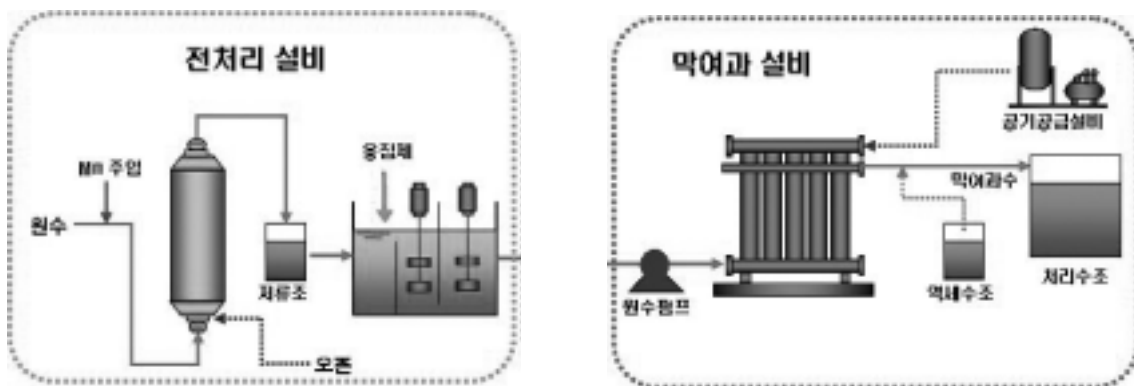


Fig. 1. 세라믹 막여과 모형플랜트 공정도.

Table 2. 세라믹 막여과공정 운전방법

여과공정	세 정 공 정						주기	회수율 (%)	운전 방식		
	역세정(생산수)			급수							
3.0 (m ³ /m ² · 일) 120분	Normal Backwashing						123분 40초	98.85 (순생 산수)	전량 여과 (내압식)		
	5초	15초	5초	15초	100초	60초					
	stand-by	역세	Air Blow			감압				원수측	여과측
	정지	15L	14 L/module			정지				2.5 L/min	2.5 L/min
3.0 (m ³ /m ² · 일) 120분	CEB(Chemical Enhanced Backwashing)						133분 55초	98.85 (순생 산수)	전량 여과 (내압식)		
	5초	15초	60초	5초	15초	100초				60초	
	stand-by	역세	Soaking	Air Blow	역세	감압원				수측	여과측
	정지	15L		14 L/module	15L	정지				2.5 L/min	2.5 L/min
Operation Cycle											
여과 3.0 m ³ /m ² · 일 (120분)			일반 역세 (급수 포함 3분40초)		× 11 회	→	여과 3.0 m ³ /m ² · 일 (120분)		ACID CEB 역세 (급수 포함 13분40초)		

(3초) 안에 외부로 배출한다.

일반적으로 세라믹막 장치의 막간차압이 급격하게 상승하거나 1.5kgf/cm² 이상으로 증가할 경우 약품세정(회복세정)을 실시하며, 본 연구에서는 운전기간 중 1회의 약품세정을 실시하였다. 약품세정은 1차로 구연산 1% 용액을 이용하여 산세정을 실시한 후 2차로 0.3% 차아염소산나트륨 용액을 이용하여 염기세정을 실시하였으며, 실제 시설과는 달리 막 모듈에서 분리된 세라믹막을 세정약품이 채워진 별도의 용기에 10시간 이상 담가 오염물질이 분리되도록 한 후 막여과수를 이용하여 pH가 중성이 될 때까지 막에 잔존하는 약품을 행궤내는 방식으로 수행되었다.

세라믹 막여과 공정을 도입코자 계획하고 있는 A정수장 원수 내 총망간 농도는 평균 0.23 mg/L로 분석되었으나 최대로 유입될 수 있는 농도를 감안하여 대청댐 원수에 인위적으로 용해성 망간을 0.3~1.0 mg/L로 주입하였다. 오존/망간 농도비를 달리하여 평가하기 위하여 오존농도를 0.5~2 mg/L로 조절하며 처리효율을 평가하였다.

용존유기물(DOC) 농도는 고온산화식 TOC 분석기(Shimazu사, VCPH)를 이용하여 분석하였으며, 망간 농도는 HACH사 DR 5000(PAN Method, 측정파장 560 nm)를 사용하여 분석하였다. 이때 용존망간과 용존유기물은 대수수를 0.45µm 실린지 필터(PES 재질)로 여과시켜 분석하였다.

3. 연구결과

3.1. 망간과 유기물 제거특성

수중에 존재하는 용해성 Mn²⁺ 이온은 오존에 의해 불용성 이산화망간(MnO₂)으로 산화되어(식 1) 침전과 여과과정을 통해 제거되며, 이때 반응을 위한 이론적 화학량론 비는 0.88 mg O₃/mg Mn²⁺인 것으로 알려졌다(Knocke et al., 1990; Reckhow et al., 1991, Gregory et al., 2001). 그러

나 오존이 과도하게 주입될 경우 Mn²⁺이온은 가장 높은 산화상태의 MnO₄⁻(Mn⁷⁺)로 산화되며, 이를 위한 이론적 화학량론비는 2.2 mg O₃/mg Mn²⁺인 것으로 알려졌다. 정수처리과정 중에 형성된 Mn⁷⁺ 이온은 수돗물에 분홍색을 띠거나 불용성 이산화망간(MnO₂)으로 다시 환원되어 색을 유발시켜 소비자 불만을 나타내는 원인이 될 수 있으므로 주의해야한다.

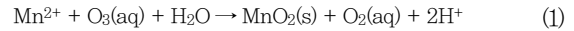


Fig. 2는 오존주입농도와 공정별 망간농도분포를 보여주고 있다. D댐 원수 내 망간농도가 매우 낮아 Mn²⁺ 이온을 인위적으로 주입하였기 때문에 원수의 총망간과 용존망간의 농도가 거의 일치하였다. 2007년(Fig. 2(a)) 오존농도는 평균 1.47 mg/L로 주입하였으나 2008년(Fig. 2(b))에는 오존을 평균 1.5 mg/L에서 0.5 mg/L로 감소시키며 주입하였다.

이론적으로 적절한 양의 오존이 주입될 경우 전오존처리에 의해 Mn²⁺ 이온이 이산화망간으로 산화되기 때문에 전오존처리수에서의 용존망간 농도가 매우 낮을 것으로 예상되었다. 그러나 원수 내 평균 용존망간 농도가 평균 0.43 mg/L인 경우 운영기간에 따라 큰 차이가 나타났다(Fig. 2 (a)). 그럼에도 불구하고 혼화/응집과정 중에 제거가 이루어져 막여과수에서의 평균 용존망간 농도는 평균 0.05mg/L 미만으로 낮게 나타났다. 반면에 원수 내 용존망간의 농도가 평균 0.87 mg/L로 상대적으로 높은 경우에는 전오존처리 과정 중에 평균 93.6%가 불용성 망간으로 산화되어 전오존처리수에서의 용존망간 농도가 평균 0.05 mg/L 이하로 나타나 앞선 경우와 대조를 이루었다.

일반적으로 용존성 망간이라 하면 0.45µm 여과지를 통과

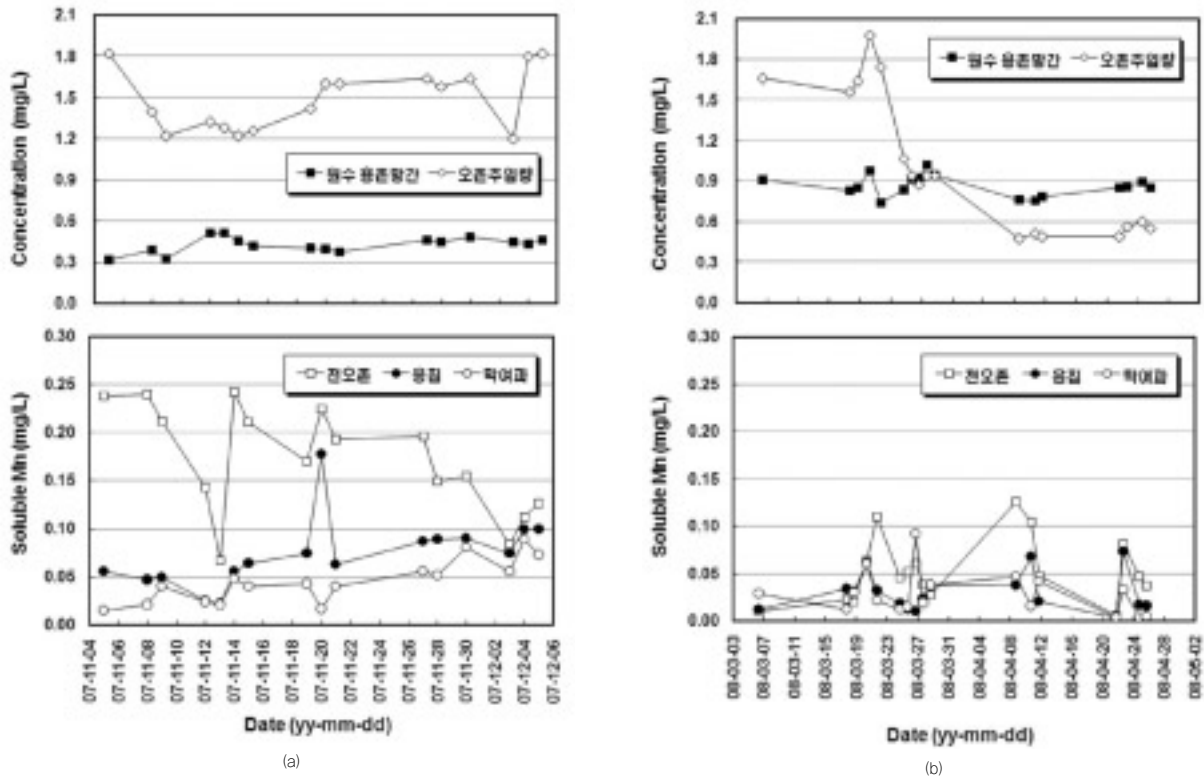


Fig. 2. 처리공정별 망간농도 변화 : 원수 평균 용존망간 농도 (a) 0.43 mg/L, (b) 0.87 mg/L.

한 것을 일컫는다. 그러나 생성된 이산화망간 입자의 크기가 미세하여 0.45 μm 를 통과할 수 있을 것으로 판단되어 전오존 처리수를 0.45 μm 와 0.1 μm 실린저 필터(PES 재질)로 걸러 망간 농도를 분석하였다. 그 결과 Table 2에 나타낸바와 같이 용존망간의 농도에 큰 차이를 보였다. 즉, 0.45 μm 를 이용하여 분석한 용존망간의 평균 29%만이 0.1 μm 여과지를 통과한 것으로 나타나 생성된 이산화망간 입자들 중에 0.45 μm 보다 작은 것이 존재함을 확인할 수 있었다.

Morgan 등(1964)은 이산화망간(MnO_2) 입자는 물속에서 음으로 하전된 콜로이드성 물질로 존재하며, Mn^{2+} 이온을 흡착하는 것으로 보고하였다. 결과적으로 본 연구에서는 전 오존 처리 시 생성된 이산화망간 중 일부 작은 크기의 콜로이드성 이산화망간이 0.45 μm 여과지를 통과하여 용존망간으로 측정되었으나, 혼화·응집공정에서 콜로이드성 이산화망간이 응집제와 반응하여 입자 크기가 0.45 μm 보다 큰 플록을 형성하므로 용존망간 농도가 낮아진 것으로 판단된다.

아울러 Fig. 2(a)에서 막여과수의 용존망간농도가 상대적으로 높게 나타난 것은 과산화되어 생성된 Mn^{7+} 이온 때문인 것으로 판단된다. 즉, 이 시기에 이산화망간을 생성하기 위한 $\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$ 이론적 화학량론 비의 약 4배에 해당하는 오존이 주입되었기 때문에 망간을 제외한 원수 내에 포함된 피산화물의 농도에 따라 일부 이산화망간이 Mn^{7+} 이온으로 과산화되어 혼화·응집공정에서도 제거되지 않고 유출되어 막여과수에 분홍색을 유발하였다. 그러나 용존망간으로 분리되는 Mn^{2+} 와 Mn^{7+} 이온을 분리하여 측정할 수 없어 실제로 과산화된 망간농도를 측정할 수 없었다.

반면에 Fig. 2(b)에서 볼 수 있듯이 원수 내 용존망간 농도가 높은 경우에는 앞선 경우와 달리 0.45 μm 여과지를 통과시킨 전오존 처리수에서의 용존망간 농도가 매우 낮게 나타났다. 이는 Morgan 등(1964)과 O'Connor(1971)가 제시한 바와 같이 상대적으로 고농도 용존망간이 포함된 경우 산화되어 생성된 이산화망간의 농도가 높고 여기에 Mn^{2+} 이온이 빠

Table 2. 여과지별 전오존 처리수에서 용존망간 농도 (전오존 주입농도 : 1.5mg/L, 원수 용존망간 농도 : 평균 0.44 mg/L)

여과지	용존망간 농도 (mg/L)					
	1차	2차	3차	4차	5차	6차
0.45 μm	0.278	0.321	0.293	0.188	0.335	0.321
0.1 μm	0.075	0.102	0.092	0.058	0.081	0.091

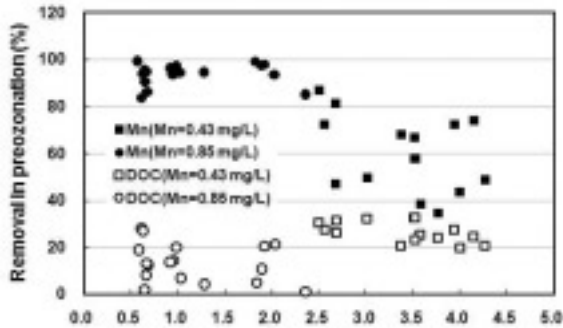
르게 흡착되고, 흡착된 Mn^{2+} 이온이 연속적으로 산화 되어 $0.45 \mu m$ 여과지를 통과할 수 없는 더 큰 입자의 이산화망간이 형성되었기 때문인 것으로 판단된다(식 3, 4, 5). Morgan 등(1964)은 Mn^{2+} 이온의 흡착이 pH에 매우 의존적인 것으로 보고하였으며, 본 실험기간동안 원수의 pH는 평균 7.3으로서 이산화망간 1몰당 약 0.35몰의 Mn^{2+} 이온이 흡착될 수 있는 것으로 나타났다.



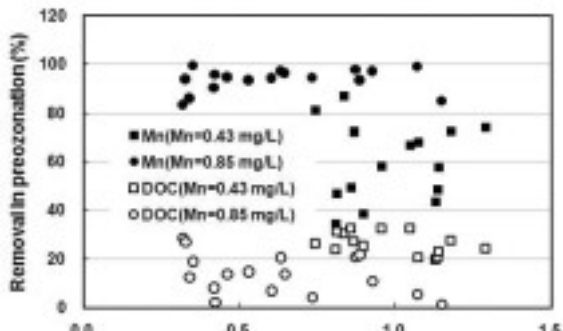
Fig. 3은 전오존처리 공정에서 용존망간과 용존 유기물(DOC) 제거와의 상관성을 보여주고 있다. 즉, 원수 내 용존망간의 농도가 낮은 경우 유기물 제거율은 상대적으로 높은 반면에 용존망간 제거율이 낮고, 용존망간의 농도가 높은 경우 반대의 경향을 나타냈다(Fig. 3(a)). 특히, 용존망간의 농도가 높은 경우 유기물 농도에 크게 영향을 받지 않고 용존망간 제거율이 80% 이상을 나타낸 반면에 용존망간 농도가 낮

은 경우에는 용존망간 제거율이 30~90%로 변화했다(Fig. 3(b)).

Gregory 등(2001)은 수중에 NOM의 존재는 용존망간 제거에 크게 영향을 미쳐 유기물의 농도가 높을 경우 이산화망간으로 산화시키기 위해 필요한 이론적 오존량의 수배 이상이 필요한 것으로 보고하였다. 그러나 Fig. 3(b)에서 볼 수 있듯이 유기물에 대한 오존주입량이 높은 경우 상대적으로 유기물 제거율이 다소 높으나 최대 제거율이 33%를 넘지 않는 것을 알 수 있다. 특히, 원수 내 용존망간 농도가 평균 0.43과 0.87 mg/L가 유입될 경우 전오존 처리공정에서 DOC 제거율이 각각 26.5와 13.5%로 용존망간 농도와 반비례적으로 감소한 사실로부터 용존망간이 DOC 제거율에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Mn^{2+} 이온과 이산화망간이 오존처리 시 촉매작용을 하여 아트라진, 2,4-디니트로톨루엔 등과 같은 특정 오염물질의 오존처리효율을 향상시켰다는 보고(Andreozzi 등, 1998; Ma 등, 1999; Xiao 등, 2008)에서 알 수 있듯이 수중에 존재하는 Mn이 유기물제거에 영

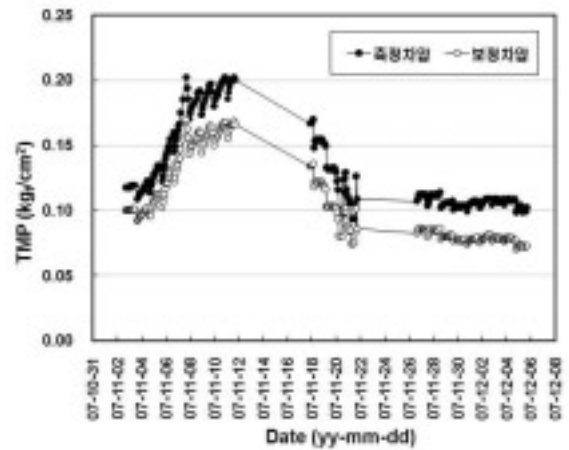


(a)

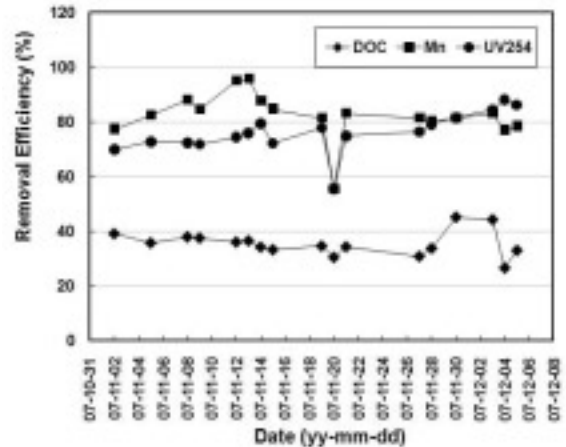


(b)

Fig. 3. 전오존 공정에서 유기물과 용존망간 제거특성.



(a)



(b)

Fig. 4. 막간차압 변화(a) 및 혼합/응집공정에서 원수대비 DOC, 용존망간, UV254 제거율(b) (운전기간 : 2007.11.02~12.05).

향을 미쳤을 것으로 판단된다. 특히, Xiao 등(2008)은 오존에 의해 산화되어 생성된 이산화망간보다는 Mn^{2+} 이온의 촉매작용이 더 우수하다고 보고하였다. 즉, Fig. 2에서 볼 수 있듯이 전오존 공정에서 2가 망간의 농도가 낮은 경우 이산화망간으로의 산화율이 낮아 잔류하는 Mn^{2+} 이온농도가 높기 때문에 오존이 더 높은 산화력을 갖는 OH 라디칼을 생성하기 위한 분해반응을 촉진시켜 유기물 제거율이 상대적으로 더 높은 것으로 추측된다.

3.2. 막차압 변화

본 막여과 장치는 실제 2007년 7월부터 운영을 개시하였으나 2007년 10월까지의 오존발생기의 문제 및 원수유입 불량 등으로 인하여 장기적으로 안정적인 운영이 진행되지 않았다. 따라서 2007년 10월말 1차 세정으로 1% 구연산, 2차 세정으로 0.3% 차아염소산나트륨($NaOCl$)을 사용하여 화학세정을 실시한 11월부터 안정적으로 운영되었다.

Fig. 4(a)은 화학세정 실시 후 약 한달 동안 차압변화를 보여주고 있는 것으로서 초기 차압이 다소 증가하였으나 다시 감소하여 안정적으로 운영되는 것을 알 수 있다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 이 기간 동안 평균 용존망간과 DOC 농도는 각각 0.43 mg/L와 1.5 mg/L로 큰 변화 없이 유지되었으며, 이때 혼화/응집수(막유입수)의 원수대비 DOC, 용존 Mn, UV₂₅₄의 평균 제거율은 각각 35.6%, 82.2%, 76.2%로 거의 일정하였다. 즉, 망간과 용존유기물의 제거율이 차압에 크게 영향을 미치지 않은 것으로 나타났다. 그리하여 전오존 주입량을 살펴본 결과(Fig. 2(a)) 운전기간별로 오존 주입량이 소폭으로 변화하였으며 그에 따라 막간차압이 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 즉, 초기 오존주입량이 감소함에 따라 막간차압이 증가하였으며, 반대로 오존주입량이 증가하자 차압이 감소하다 일정하게 유지되었다.

2007년 12월 원수 공급중단으로 인하여 운전을 중지하였던 세라믹막여과 장치를 2008년 3월부터 재가동하였으며, 재가동에 앞서 이틀간 산CEB를 수행하였다. 2007년도와는 달리 망간 주입농도를 평균 0.87 mg/L로 증가시켰으며, 오

존주입량이 막간차압에 미치는 영향을 자세히 살펴보기 위하여 단계적으로 오존주입량을 감소시키면서 막투과율을 관찰하였다(Fig. 5).

전오존 주입농도가 1.7 mg/L 유지되는 동안 운전기간이 증가할수록 막투과율이 서서히 증가함을 알 수 있었다. 이때 막유입수(혼화/응집수)에서의 잔류오존량은 0~0.1 mg/L이고, 막여과수에서의 잔류오존량은 거의 검출되지 않아 전오존 처리과정 뿐만 아니라 막여과 과정 중에 잔류오존에 의해 막과울링에 영향을 미치는 물질들이 제거되므로서 막투과율이 향상된 것으로 판단되며, 향후 세라믹 막여과 도입현장 모형플랜트에서 면밀히 검토할 계획이다. 오존주입량을 1 mg/L로 감소시킨 결과 막투과율이 더 이상 증가하지 않고 일정하게 유지되었다. 앞선 경우와는 달리 오존이 1 mg/L 이하로 주입될 때 막유입수에서 잔류오존이 거의 검출되지 않았다. 그러나 오존 주입을 중단하자 여과시간에 따라 막투과율이 크게 감소하였으며, 특히 여과기간인 2시간 동안 막투과율 감소폭이 매우 큼을 알 수 있었다. 이는 물리적 역세척에 의해 제거될 수 있는 물질들에 의해 막표면이 오염되었음을 의미하며, 오존이 적당량 주입될 경우 이러한 물질들을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 물리적 역세척에 의해 제거될 수 없는 오염물질을 감소시켜 화학세정주기를 연장시킬 수 있음을 알 수 있다. 다시 0.5 mg/L의 오존을 재주입한 결과 투과율이 점차 크게 증가하였으나 다시 서서히 감소하는 경향을 나타냈으며, 오존 1 mg/L를 주입한 앞선 경우와는 달리 투과율 감소폭도 증가하였다. 즉, 본 연구대상 원수에 대해서는 막간차압을 일정하게 유지시키며 안정적으로 운영하기 위해서는 전오존 주입량을 1.0 mg/L 이상으로 유지시켜야 함을 알 수 있으며, 이는 원수수질조건에 따라 변할 것이다.

이 기간동안 원수 내 평균 용존망간 농도는 0.87 mg/L로 큰 변화없이 유지되었고 전오존 공정에서 오존주입농도와 무관하게 용존망간의 평균 94.5%가 이산화망간으로 산화되어 세라믹 막여과공정에서 효과적으로 분리 제거되었다. 아울러 오존이 주입되지 않은 경우 약 10% 미만의 용존망간만이 혼화/응집공정과 세라믹막여과 공정에서 제거되었다. 따라서 이러한 결과로부터 전오존공정에서 산화된 이산화망간이 막차압 증가에 영향을 크게 미치지 않는 것으로 알 수 있다.

Table 3은 세라믹막 유입수(혼화/응집수)에 대한 오존주입율별로 평균 DOC, UV₂₅₄, SUVA 값을 나타내고 있다. 오존이 주입이 되지 않은 경우에도 DOC 제거율이 약 24%에 이르고, 막 유입수의 평균 DOC도 1.07 mg/L로서 높지 않은 것으로 나타났으며, 오존주입량이 감소함에 따라 오히려 DOC 제거율이 높고, 막유입수 DOC가 높게 나타나 DOC 결과로는 오존주입이 막 투과율 변화에 미치는 영향을 본 연구에서는 파악할 수 없었다. 그러나 UV₂₅₄의 경우 오존이 주입되지 않은 경우 제거율이 약 38%로서 오존을 주입한 경우의 약

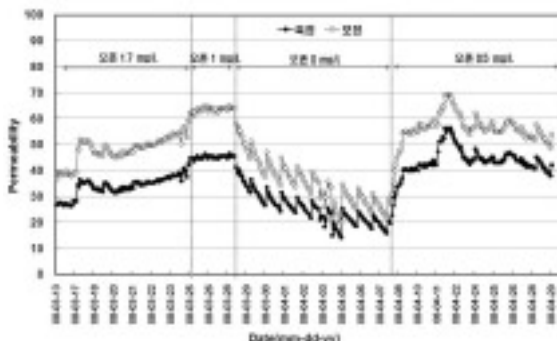


Fig. 5. 전오존이 막투과율에 미치는 영향.

Table 3. 세라믹막 유입수 수질 특성

오존주입률 (mg/L)	1.7	1.0	0	0.5
평균 DOC (mg/L)	1.27	1.11	1.07	0.96
(원수대비 DOC 제거율, %)	(24.1)	(27.0)	(24.2)	(31.4)
평균 UV254 (1/m)	1.1	0.9	2.4	1.1
(원수대비 UV254 제거율, %)	(73.0)	(77.8)	(38.1)	(71.1)
평균 SUVA (L/mg · m)	0.84	0.79	2.29	1.20

50%만이 제거되었다. 따라서 유기물질의 제거 경향을 SUVA(specific UV absorbance, UVA/DOC, L/mg · m) 값으로서 환산한 결과 오존이 주입되지 않았을 경우 평균 SUVA 값은 2.29로서 전오존 처리수에 비해 상대적으로 소수성 유기물질의 양이 2배 이상 높은 것으로 나타났다. 즉, 본 연구에서는 이러한 물질들이 막오염의 주요 인자로서 막투과율 감소에 영향을 미친 것으로 판단된다.

4. 결론

고농도 망간을 함유한 물을 처리하기 위하여 전오존, 혼화·응집, 세라믹막여과 공정으로 구성된 모형플랜트를 운영하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

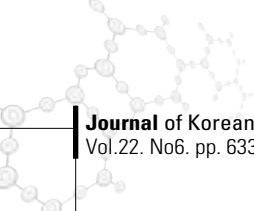
- 1) 수중의 용존망간은 전오존 공정에서 오존에 의해 미세한 콜로이드성 이산화망간으로 산화되며, 오존/용존망간(mg/mg) 비가 2 이하로 상대적으로 낮은 경우(용존망간 농도가 상대적으로 높은 경우) Mn^{2+} 이온을 흡착시켜 더 큰 입자의 이산화망간으로 산화되어 세라믹막에서 효과적으로 제거될 수 있다. 아울러 고압력(5 kgf/cm²)의 역세수를 이용한 세라믹막의 특수한 역세척 방식으로 인하여 막표면에 부착된 고형성 망간이 효과적으로 제거되어 막간차압(TMP) 증가에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.
- 2) 입자크기가 작은 콜로이드성 이산화망간은 혼화·응집공정에서 효과적으로 floc을 형성하여 세라믹 막여과 공정에서 막차압을 증가시키지 않고 효과적으로 제거될 수 있다. 그러나 오존/용존망간(mg/mg) 비가 상대적으로 높은 경우 > 2) Mn^{2+} 이온이 Mn^{7+} 이온으로 과산화되어 물에 분홍색을 유발시킬 수 있으므로 적절한 양의 오존이 주입되어야 한다.
- 3) 전오존공정에서의 용존망간 제거율은 원수 내 유기물 농도에 크게 영향을 받지 않는 반면에 유기물 제거율은 원수 내 용존망간 농도가 높은 경우 상대적으로 더 낮았다. 따라서 전오존 공정에서 유기물보다 용존망간 농도가 유기물제거와 용존망간 제거에 더 지배적인 역할을 하는 것으로 나타났다.
- 4) 전오존 처리는 세라믹막에 파울링을 유발하는 물질들의 일부를 제거시켜 막간차압 증가율을 감소시킬 수 있

며, 본 연구대상 원수에 대하여 막간차압을 일정하게 유지시키며 안정적으로 운영하기 위해서는 전오존 주입량을 1 mg/L 이상으로 유지시켜야 한다.



참고문헌

1. 米川 均 (2005) 淨水處理用モノリス型セラミック膜システムのろ過特性に関する研究, 박사학위논문, 일본 홋카이도대학교
2. AWWA (2005) *Microfiltration and ultrafiltration membrane for drinking water*, (M53), pp. 1~6
3. Andreozzi, R., Caprio, Insola, A., V., Marotta, R. and Tufano, V. (1998) The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese, *Wat. Res.*, 32(5), pp. 1492~1496
4. Choo, K.H., Lee, H. and Choi, S.J. (2005) Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment, *J. Membrane Sci.*, 267 pp. 18~26
5. Ellis, D., Bouchard, C. and Lantagne, G. (2000) Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration, *Desalination*, 130, pp. 255~264
6. Gerster D., and Veyre, R. (1985) *Mineral ultrafiltration membranes in industry*, ACS Symposium, pp. 225
7. Gregory D. and Carlson, K.H. (2001) Ozonation of dissolved manganese in the presence of natural organic matter, *Ozone: Sci. & Eng.*, 23, pp. 149~159
8. Kaiya, Y., Itoch, Y., Fujita, K., and Takizawa, S. (1996) Study on fouling materials in the membrane treatment process for potable water, *Desalination*, 106, pp. 71~77
9. Knocke, W.R., Van Benschoten, J.E., and Kearney, M. (1990) *Alternative oxidants for the removal of soluble iron and manganese*, AWWARF, Denver, Colorado, pp. 78~86
10. Lozier, J.C. and Jacangelo, J.G. (2002) *Where Are We Headed? - The future of membrane treatment*, AWWA Conference



11. Ma, J. and Graham, J.D. (1999) Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation: Influence of humic substance, *Wat. Res.*, **33**(3), pp. 785~793
12. Morgan, J.J. & Stumm, W. (1964) Colloid-Chemical properties of manganese dioxide, *J. Colloid Sci.*, **19**, pp. 347~359
13. O'Connor, J.T. (1971) *Iron and Manganese Water Quality and Treatment*, AWWA, McGraw-Hill Publishers, New York, pp. 379~396
14. Reckhow, D.A., Knocke, W/W/. Kearney, M.J. and Parks, C.A. (1991) Oxidation of iron and manganese by ozone, *Ozone: Sci. & Eng.*, **13**, pp. 675~694
15. Sommerfeld, E.O. (1999) *Iron and manganese removal handbook*, Published by AWWA
16. Teng, S., Huang, J.Y., Fujita, K., and Takizawa, S. (2001) Manganese removal by hollow fiber microfilter membrane separation for drinking water, *Desalination*, **139**, pp.411~418
17. Xiao, U., Liu, R., Zhao, X. and Qu, J. (2008) Enhanced degradation of 2,4-dinitrotoluene by ozonation in the presence of manganese(II) and oxalic acid, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **286**, pp. 149~155