

정수장 슬러지 농축조 배출수의 망간 농도에 미치는 pH의 영향

Influence of pH on Mn Concentration of Effluent from Sludge Thickener of Water Treatment Plant

김연정¹⁾ · 이승은²⁾ · 백승철³⁾ · 김태희[†]

Younjung Kim · Seungeun Lee · Seungcheol Baek · Taeheui Kim

Received: February 5th, 2015; Revised: March 5th, 2015; Accepted: April 7th, 2015

ABSTRACT : Manganese in sludge precipitated during water treatment might be soluble again in effluent from sludge thickener. If that happens, the manganese concentration of effluent from water treatment plant will exceed the limit for clean reservation. In this study the influence of pH on Mn concentration of effluent from sludge thickener of water treatment plant was investigated. When the pHs of sludge solutions increased with alkaline materials such as NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, the Mn concentrations of sludge solutions decreased under the limit. The Mn concentration of effluent from sludge thickener could be controlled with waste limestones from beneficiation process at limestone mine as an alkaline material.

Keywords : Manganese concentration, pH, Water treatment plant, Sludge, Effluent, Waste limestone

요지 : 정수공정 중에 응집된 망간은 슬러지 농축조에 체류하는 동안 재용출 되어 배출수의 망간 허용기준치를 초과하는 문제가 발생되고 있다. 본 연구에서는 정수공정 중에 슬러지 농축조 배출수의 pH를 조정함으로써 망간 농도에 미치는 pH의 영향에 대하여 연구하였다. 초기 pH 6.1에서는 응집된 슬러지로부터 망간이 재용출 되어 청정지역 배출 기준인 2mg/L를 초과하였으나 NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ 등 알칼리 물질을 이용하여 pH를 상승시켰을 경우 망간 농도를 청정지역 배출 기준 이하로 낮출 수 있었다. 또한 알칼리성 물질로서 석회석 광산에서 선별과정 중 발생하는 폐석회석을 이용하여 정수장 슬러지의 망간 재용출을 억제할 수 있는 가능성을 확인하였다.

주요어 : 망간, pH, 정수장, 슬러지, 배출수, 폐석회석

1. 서론

망간은 지각의 약 0.1%를 차지하며 열두 번째로 풍부한 원소로서(Bever, 1985) 주로 산화물로 존재한다. 정수장에서 취수되는 원수의 망간 농도는 토양, 기후, 온도 등에 따라 큰 폭으로 변화하며 수중에서 이온이나 콜로이드로 존재하고 현탁 미립자에 흡착되어 있다. 망간은 용존 산소가 많은 호소 및 복류수에서 산화 반응에 의해서 흑색으로 변화하고 불쾌한 맛과 냄새를 일으키고 배관이나 세탁물에 흑갈색 얼룩을 발생시키고(Bamforth et al., 2006; Tekerlekopoulou et al., 2008), 건강에도 해를 끼치는 등의 문제를 발생시킨다(Elsner & Spangler, 2005). 또한 배관 내벽에 산화망간 등으로 석출되어 통수능을 저하시키거나 침전물이 발생하여 탁도 문제를 일으킬 수 있다(Jung et al., 2001).

용존성 망간의 제거방법으로는 폭기, 염소, 과망간산칼륨, 오존 등의 산화에 의한 방법(Gantzer et al., 2009; Jung

et al., 2001), 망간사 표면에서 빠른 산화가 일어나도록 접촉시키는 접촉산화법(Kim et al., 2005), 수소이온을 사용한 이온교환법 또는 미생물을 이용한 방법(Tekerlekopoulou et al., 2008) 등이 있다. 이 외에 천연 흡착제로 활성탄(Emmanuel & Veerabhadra Rao, 2009; Jusoh et al., 2005), 제올라이트(Doula, 2006; Taffarel & Rubio, 2009), 카올린(Yavuz et al., 2003) 등을 이용하는 방법이 있다. 그러나 이러한 방법들은 대부분이 과도한 운전비용과 흡착 용량의 부족, 그리고 흡착물질의 분리와 재생이 어렵고 바람직하지 못한 부산물을 형성하여 수질을 변화시킬 수 있으므로 실용적이지 못하다.

정수시설에서는 생산 제품인 먹는 물의 수질과 함께 방류수의 수질도 중요하다. 「수질 및 수생태계 보전에 관한 법률」에 의하여 수돗물을 생산하는 정수장의 배출수 처리시설은 1996년부터 폐수배출시설로 분류되어 최종 방류수는 폐수종말처리시설 방류수 수질 기준 및 배출허용기준을 준수해야 한다. 우리나라는 사계절이 뚜렷하여 계절별로 수도

1) Center for Instrumental Analysis, Andong National University

2) Handong Industry Ltd.

3) Department of Civil Engineering, Andong National University

† Department of Advanced Materials Engineering, Andong National University (Corresponding Author : thkim@anu.ac.kr)

물의 사용량에 큰 차이가 있으므로 계절에 따라 정수 공정 조건이 다르다. 특히 침전된 정수장 슬러지는 농축조로 이송되어 농축과정을 거치게 되는데 겨울철에는 농축조에서 약 하루 정도 체류한 후 탈수 공정으로 이송되지만, 겨울철에는 2일 이상 체류하게 된다. 이와 같이 슬러지가 농축조에서 장시간 체류하게 되면 정제된 슬러지에서 망간 성분이 재용출 되어 배출수의 망간 농도를 상승시키는 원인으로 작용한다(Moon & Kim, 2006; Jung et al., 2001). 정수장 방류수의 망간 농도에 대한 허용기준은 2mg/L이지만 슬러지의 농축조 체류시간이 긴 겨울철 방류수의 망간 농도는 6mg/L 까지 상승하기도 한다(Choi et al., 2014).

앞에서 언급한 바와 같이 정수과정에서 망간 제거에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으나 대부분이 먹는 물의 수질을 개선하기 위한 연구이고 정수장의 슬러지 농축조에서 배출되는 방류수의 망간을 제어하기 위한 연구는 부족한 실정이다. 본 연구에서는 정수공정에서 발생하는 응집 슬러지로부터 망간의 재용출을 억제할 수 있는 방안을 찾기 위해 정수장 슬러지의 성상을 분석하고 정수장 슬러지로부터 용출된 용존성 망간용액에 NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃의 알칼리성 물질을 첨가하여 pH에 따른 망간 농도의 변화를 조사하였다. 또한 폐석회석을 이용하여 pH를 제어함으로써 정수장 슬러지 용액으로부터 망간 재용출을 억제 할 수 있는지 연구하였다. 본 연구에 사용된 폐석회석은 석회석 광산에서 채굴되어 고품위 석회석을 선별하는 과정에서 CaCO₃ 함량이 낮아 활용 가치가 없는 저품위 석회석으로서, 이러한 폐석회석을 이용하여 정수장 배출수의 망간 농도 억제 가능성을 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

정수장 슬러지는 M 정수장에서 응집, 탈수공정을 거쳐서

Table 1. Amounts of sludge in the specimens for measuring Mn concentration and pH

Specimens	S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Sludge (g)	0	1	2	3	4	5	6

Table 2. Amounts of alkaline solution in the specimens for measuring Mn concentration and pH

NaOH Solution	Specimens	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
	Amounts (mL)		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
KOH Solution	Specimens	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
	Amounts (mL)		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Ca(OH) ₂ Suspension	Specimens	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
	Amounts (mL)		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
CaO Suspension	Specimens	D0	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10
	Amounts (mL)		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9

건조된 슬러지로서 시료 균질화를 위하여 막자사발로 분쇄하고 100mesh 체를 통과시킨 후 사용하였다. 폐석회석은 H 석회석 광산에서 고품위 석회석을 선별한 이후 발생하는 저품위 석회석으로서 파쇄 과정에서 발생량이 많은 20~40mm 입자들을 사용하였다. 정수 슬러지와 폐석회석의 화학 성분은 X-선 형광분석기(XRF, ZSX Primus II, Rigaku, Japan)로 분석하였으며, 결정구조는 X-선 회절분석기(XRD, Ultima IV, Rigaku, Japan)로 분석하였다. XRD 분석 조건은 Cu Target을 사용하여 Scan 범위 10~60°, step 0.05°, scan 속도 2°/min으로 분석하였다. 정수 슬러지의 가열에 따른 무게변화와 열량변화는 열분석기(TG-DTA, TG-8120, Rigaku, Japan)를 이용하여 공기분위기에서 10°C/min의 승온 속도로 가열하면서 800°C까지 측정하였다. 정수장 슬러지로부터 망간 용출량과 pH 변화를 알아보기 위하여 증류수 50mL에 Table 1과 같이 슬러지를 첨가한 후, 180rpm으로 2시간 동안 교반하여 유리섬유 여지를 통과한 여과액을 분석하였다. 망간 농도는 원자흡수분광기(AAS, SpectraAA-220FS, Varian, Australia)를 이용하여 Flame 법으로 분석하였으며 pH는 pH 미터(HI9025C, HANNA, Italy)를 이용하여 측정하였다.

정수장 슬러지 용출액의 pH 변화에 따른 잔류 망간 농도를 알아보기 위하여 망간 용출액을 만들었다. 슬러지 500g을 증류수 5,000mL에 첨가하고, 진탕기(OS-400, (주)한양사이언스)를 이용하여 180rpm으로 2시간 교반하고 유리섬유 여과지(NO. 1, Advantec)로 여과한 후, 겨울철 정수장 배출수의 최고 망간 농도인 6mg/L가 되도록 증류수로 희석하여 망간 용출액을 만들었다. 망간 용출액의 pH를 상승시키기 위한 알칼리 시약으로 NaOH(98%, 대정화학), KOH(85%, 대정화학), CaO(90%, 덕산화학), Ca(OH)₂(95%, 덕산화학), CaCO₃(98.5%, 덕산화학)를 사용하였다. 용출액의 pH를 조금씩 변화시키기 위해 알칼리 시약 분말을 직접 첨가하지 않고 알칼리성 용액을 만들어서 사용하였다. NaOH와 KOH는 각각 0.05N의 용액을 만들어 첨가하였으며 CaO와 Ca(OH)₂는 용해도가 낮아서 증류수에 잘 녹지 않으므로 증류수 100mL에 각각 2.5mmol을 분산시켜 현탁액을 만들어 첨가하였다. Table 2와 같이 6mg/L 농도의 망간 용출액 50mL에 알칼리

성 용액들을 주입하고 진탕기를 이용하여 180rpm으로 2시간 교반하였다. 교반 후 저울철 정수장 슬러지의 최소 체류 시간인 48시간 동안 침전시킨 후, 상등액을 유리섬유 여과지(GF/C)로 여과하여 pH와 망간 농도를 측정하였다. CaCO₃은 분말 상태로 Table 3과 같이 첨가하여 동일한 조건으로 반응시킨 후, pH와 망간 농도를 측정하였다.

정수장 슬러지 용액이 폐석회석과 접촉하였을 때 망간 농도의 변화를 알아보았다. 정수장 슬러지 용액은 정수장 슬러지와 증류수를 무게비 1:9로 혼합하여 제조하였다. 실험방법은 Fig. 1과 같이 3L 부피의 용기에 폐석회석 3kg을 넣고 정수장 슬러지 용액을 채운 것과 대조군으로 정수장 슬러지 용액만을 채운 것에 대하여 시간에 따라 pH, 칼슘과 망간의 농도를 비교하였다. 초기에는 3, 6, 12, 24, 48시간이 경과할 때마다 상부 용액을 취하여 유리섬유 여과지(GF/C)로 여과한 후 측정하였으며, 그 후에는 2일 간격으로 총 10일간 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 4는 M 정수장 슬러지의 상대적인 화학 성분들을 분석한 XRF 결과로서 Al₂O₃와 SiO₂가 주성분으로 나타났으

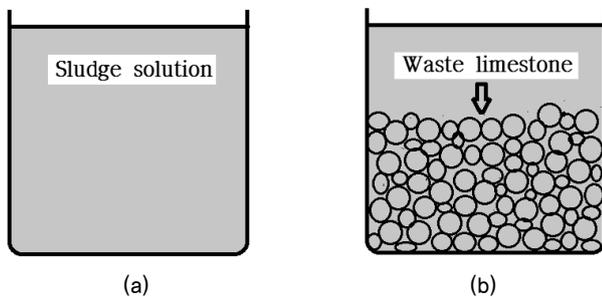


Fig. 1. Configuration of experimental system (a: without waste limestone, b: with waste limestone)

며 망간을 포함하고 있음을 확인하였다. Table 5는 폐석회석의 상대적인 화학 성분들을 분석한 XRF 결과로서 SiO₂와 CaO가 주성분으로 나타났다. Fig. 2는 슬러지 분말을 600°C에서 소성한 것과 그렇지 않은 것의 X-선 회절분석 결과를 비교한 것이다. 소성하지 않은 슬러지는 비정질 구조로 나타나 소성시킴으로 결정성 구조들을 얻을 수 있었다. 소성한 슬러지에서는 Quartz(SiO₂), Orthoclase(KAlSi₃O₈), Albite(NaAlSi₃O₈)의 결정상이 나타났으며 석회석과 같은 알칼리성 광물들은 포함되어 있지 않음을 확인하였다. M 정수장에서는 지표수를 원수로 사용하고 있으며, 이 지표수가 지나는 토양은 XRD 분석 결과에서 확인한 바와 같이 규석과 장석으로 이루어져 있으므로 약산성의 빗물이 지표에 유입된 후 pH를 높여주어 중성으로 유지시켜 줄 수 있는 석회석과 같은 광물이 없음을 알 수 있다. Fig. 3은 폐석회석의 X-선 회절분석 결과로서 주된 구성 광물은 Quartz(SiO₂), Calcite(CaCO₃), Orthoclase(KAlSi₃O₈), Albite(NaAlSi₃O₈), Gypsum

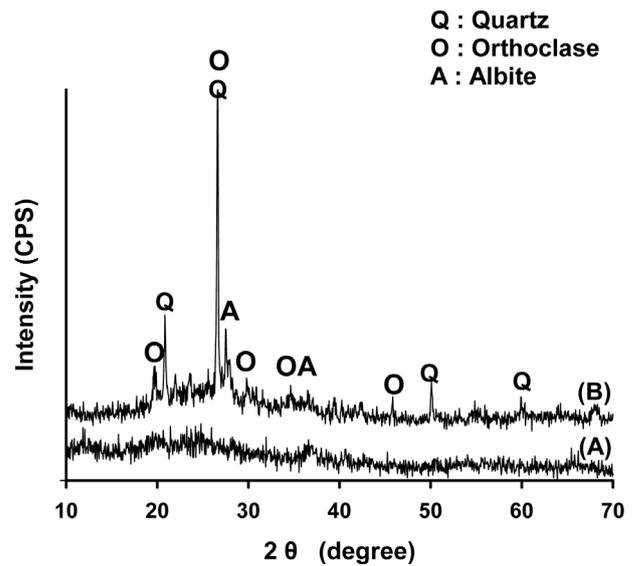


Fig. 2. XRD pattern of the sludge of water treatment plant (A: before heat treatment, B: after heat treatment)

Table 3. Amounts of CaCO₃ in the specimens for measuring Mn concentration and pH

CaCO ₃ Powder	Specimens	E0	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
	CaCO ₃ (g)	0	0.1	0.5	1	1.5	2	2.5	3

Table 4. Chemical composition of the sludge of water treatment plant (%)

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	SO ₃
54.2	34.83	5.79	1.71	0.97	0.63	0.59	0.46	0.42	0.28	0.12

Table 5. Chemical composition of waste limestone (%)

SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃	etc
58.92	33.77	2.81	2.37	0.94	0.63	0.25	0.21	0.1

(CaSO₄·2H₂O)으로 나타났으며, 석회석으로서의 품위를 저하시키는 규석, 장석 등의 광물을 포함하고 있으나 Calcite와 같은 알칼리성 광물이 다량 함유되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 슬러지를 가열하면서 무게 및 열량 변화를 측정 한 TG-DTA 분석 결과이다. 시료의 무게변화를 나타내는 TG 곡선에서 약 150°C까지 9.3%의 무게 감소가 있었으며 열량 변화를 나타내는 DTA 곡선에서 흡열반응을 확인할 수 있는데 이는 수분의 증발에 기인한 것으로 생각할 수 있다. 150°C ~ 600°C 사이에서는 DTA 곡선에서 발열반응을 보이고 TG 곡선에서 55%의 무게 감소가 나타난 것으로 보아 이 온도 범위에서 유기물질들이 산화한 것으로 생각된다. TG-DTA 분석 결과에서 슬러지는 약 9.3%의 수분과 55% 이상의 유기물로 이루어져 있다고 판단된다. 이상의 슬러지 분석 결과로부터 상수원 원수에 부유 되어 있는 물질들은 비정질의 유기물질과 일반적으로 토양에 많이 존재하는 성분인 Quartz와 장석류인 Orthoclase 및 Albite로 이루어져 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 증류수에 첨가한 슬러지의 양에 따른 망간 농도

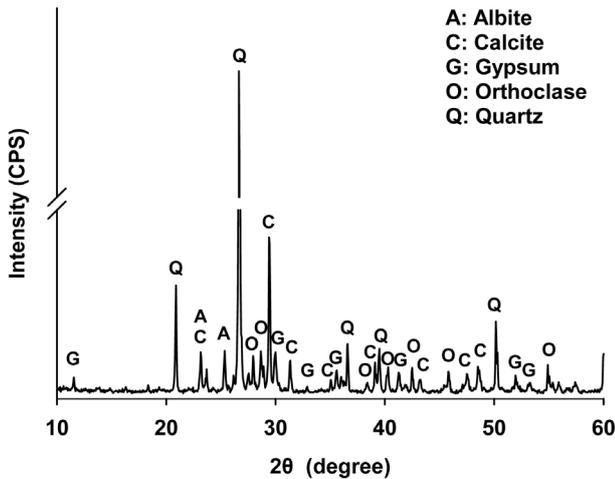


Fig. 3. XRD result of waste limestone

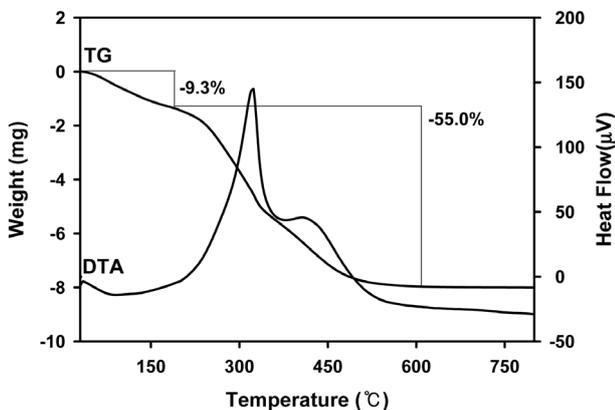


Fig. 4. TG-DTA result of the sludge of water treatment plant

와 pH 변화를 나타낸 것이다. 슬러지의 함량이 2% 이상인 경우에 청정지역 배출수의 망간 허용기준인 2mg/L를 초과 하였으며, 슬러지의 양이 증가할수록 망간 농도는 증가하였다. 그러나 용출액의 pH는 슬러지의 첨가량이 증가하여도 pH 6.1에서 크게 변화하지 않는 것으로 보아 슬러지 함량이 pH 변화에는 영향을 주지 않았다.

Fig. 6~Fig. 9는 슬러지 용출액에 알칼리성 시약들인 NaOH, KOH, Ca(OH)₂, CaO를 Table 2와 같이 각각 첨가하였을 때

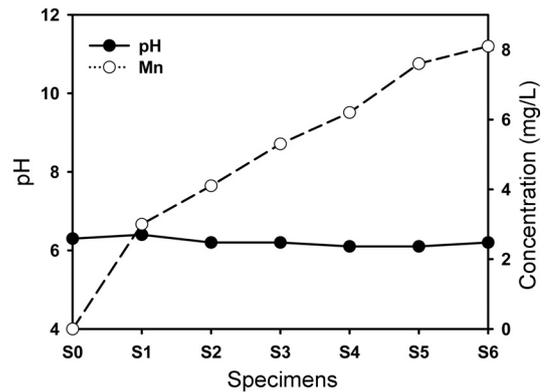


Fig. 5. Mn concentration and pH of the solution with various sludge contents

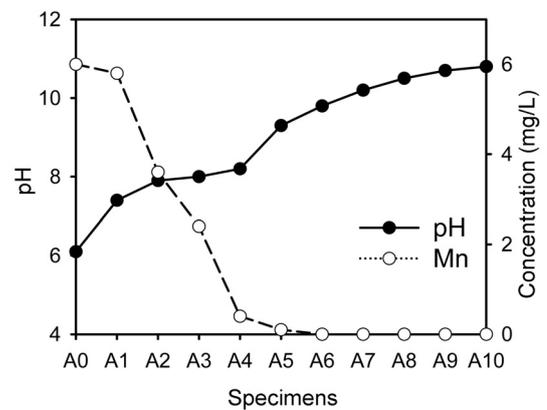


Fig. 6. Mn concentration and pH of the solution with NaOH contents

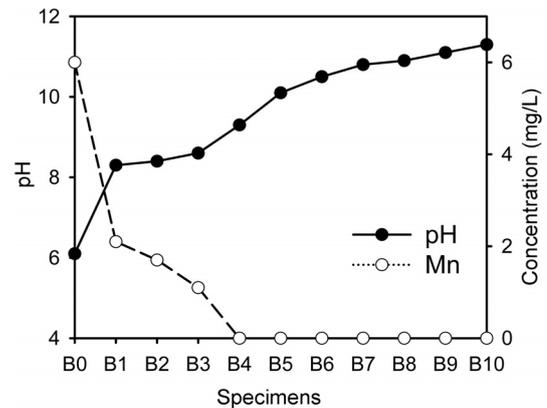


Fig. 7. Mn concentration and pH of the solution with KOH contents

망간 농도와 pH의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 6은 NaOH 용액의 첨가량에 따른 pH와 망간 농도를 측정한 결과이다. 그림에서 보듯이 NaOH 용액의 첨가량이 증가함에 따라 pH가 상승하고 망간의 농도는 감소하였으며 pH가 상승하여 8.2가 되었을 때의 망간 농도는 0.4mg/L로서 청정지역 배출 기준 미만으로 낮아졌다. pH가 지속적으로 상승하여 9.8 이상이 되었을 때부터 망간은 더 이상 검출되지 않았다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 KOH 용액을 첨가하였을 때도 첨가량이 증가하여 pH가 상승함에 따라 망간 농도가 감소하여 8.4가 되었을 때 기준 미만으로 감소하였으며 9.3 이상이 되었을 때부터 망간은 검출되지 않았다. Fig. 8은 슬러지 용출액에 Ca(OH)₂ 현탁액을 첨가하였을 때의 pH와 망간 농도의 변화를 나타낸 것이다. 이 경우에도 pH가 상승하여 8.7 이상이 되었을 때 망간 농도는 배출기준 미만으로 낮아졌으며 9.7 이상에서는 검출되지 않았다. Fig. 9는 슬러지 용출액에 CaO 현탁액을 첨가하였을 때의 pH와 망간 농도의 변화를 나타낸 것으로 pH가 상승하여 8.7 이상이 되었을 때 망간 농도는 배출기준 미만으로 낮아졌으며 9.5 이상에서는 검출

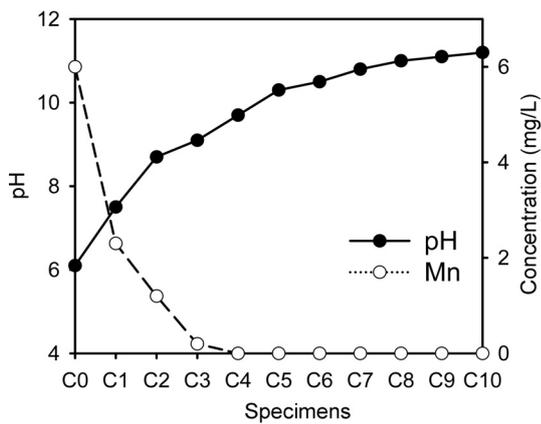


Fig. 8. Mn concentration and pH of the solution with Ca(OH)₂ contents

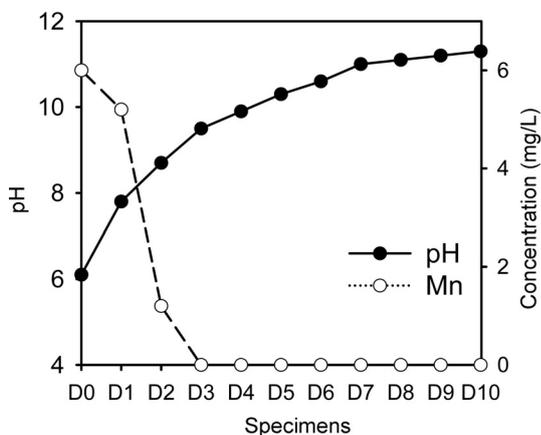


Fig. 9. Mn concentration and pH of the solution with CaO contents

되지 않았다.

이와 같이 슬러지 용출액의 pH가 약 8 이상이 될 때부터 망간 농도는 현저하게 감소하고 검은색의 콜로이드 입자들이 응집되는 현상이 나타났다. Table 6은 응집된 검은색 침전물의 XRF 분석 결과로서 주성분은 망간이었다. 슬러지 용출액의 pH가 상승할수록 육안으로 관찰되는 침전물의 생성량은 증가하였으며, 잔류 망간 농도는 감소하였다.

NaOH와 KOH는 알칼리 금속을 포함하고 있어 물속에서 쉽게 이온화하여 OH⁻ 이온을 용출시킨다. OH⁻ 이온들은 슬러지 용출액에 용해되어 있는 Mn²⁺와 결합하여 Mn(OH)₂로 침전된다. Ca(OH)₂와 CaO는 알칼리 토금속을 포함하고 있어 알칼리 금속에 비하여 물속에서 쉽게 이온화하지는 않지만 OH⁻ 이온을 용출시킨다. CaO는 물과 반응하여 Ca(OH)₂를 형성한 후 OH⁻ 이온을 용출시킨다. 용출된 OH⁻ 이온은 슬러지 용출액의 Mn²⁺ 이온과 결합하여 Mn(OH)₂로 침전된다. 침전된 Mn(OH)₂의 용해도곱상수(Ksp)값은 1.9×10⁻⁹로서 물속에 OH⁻ 이온이 증가하면 Mn²⁺ 이온은 상대적으로 감소하여 침전된 후 재용출이 일어나지 않는다.

Fig. 10은 CaCO₃을 첨가하였을 때 pH와 망간 농도의 변화를 나타낸 것이다. CaCO₃ 첨가량에 따라 pH가 상승하여 8.7이 되었을 때 망간 농도가 배출기준 미만으로 낮아졌으며 9.1이 되었을 때는 검출되지 않았다. CaCO₃을 첨가한 경우는 다른 알칼리 시약들의 경우와 다르게 과량을 첨가하여도 pH가 9.1까지만 상승하였으며 이때 용출액 중의 망간은 모두 제거되었다. 따라서 CaCO₃을 사용하면 정수장 배출수의 pH가 과도하게 상승하지 않으면서 망간 농도를 낮출 수 있을 것이다. CaCO₃의 용해도는 3.8×10⁻⁹로서 낮지만, 용해

Table 6. Chemical composition of the precipitate (%)

MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
86.16	5.55	4.38	1.22	1.44	0.90	0.35

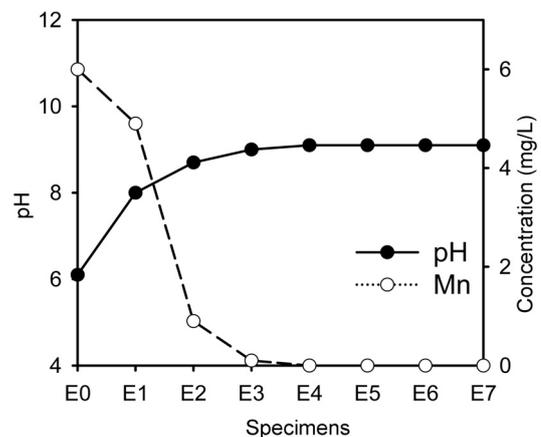


Fig. 10. Mn concentration and pH of the solution with CaCO₃ contents

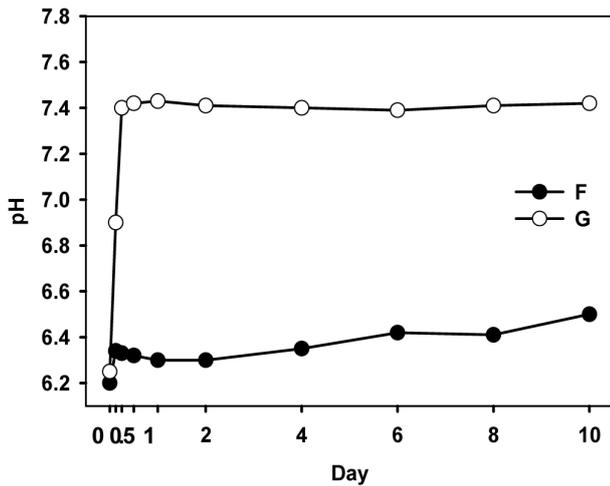


Fig. 11. Change of pH in the aqueous solution of waterworks sludge by the addition of waste limestone (F: without waste limestone, G: with waste limestone)

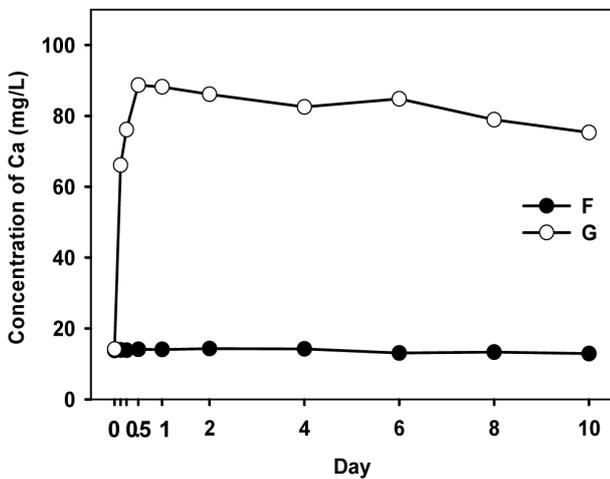


Fig. 12. The release of calcium in the aqueous of waterworks sludge (F: without waste limestone, G: with waste limestone)

시 CO_3^{2-} 이온을 용출시킨다. 용출된 CO_3^{2-} 이온은 Mn^{2+} 와 결합하여 MnCO_3 로 침전된다. 침전된 MnCO_3 의 용해도곱 상수(K_{sp})값은 1.8×10^{-11} 로서, MnCO_3 로 침전된 후 pH 7 이상에서는 망간이 재용출 될 수 있는 농도가 매우 낮다. CaCO_3 에서 CO_3^{2-} 이온에 의한 pH 상승은 OH^- 와 달리 pH를 크게 상승시키지 않는 특성이 있으며 MnCO_3 로 침전되는 속도가 OH^- 이온에 의한 침전되는 속도에 비하여 느리게 나타났다. 그러나 정수장 방류수의 망간을 제거하기 위해서는 OH^- 이온을 이용하여 pH를 상승시키는 것보다 CO_3^{2-} 이온을 이용하는 것이 안정적이며 MnCO_3 의 낮은 용해도 값에 의한 재용출 억제 효과 또한 우수하다고 할 수 있다(Silva et al., 2012).

Fig. 11~Fig. 13은 CaCO_3 을 함유하고 있는 폐석회석에 의한 슬러지 용액의 pH 변화와 칼슘 및 망간 농도의 변화를 시간에 따라 나타낸 것이다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 슬

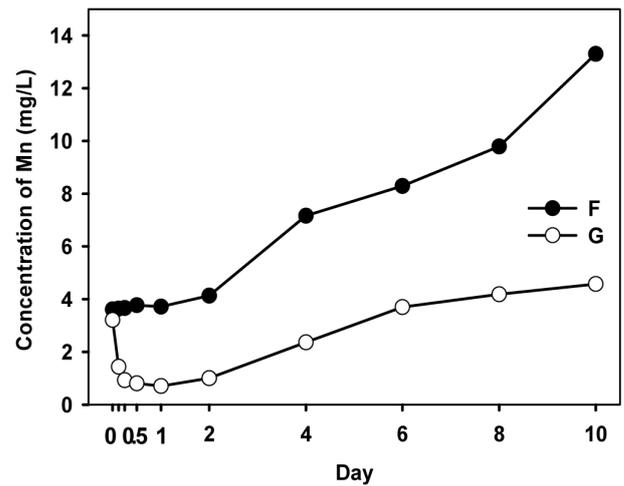


Fig. 13. The release of manganese in the aqueous of waterworks sludge (F: without waste limestone, G: with waste limestone)

러지만 존재하는 경우는 pH가 6.2~6.5 정도였으나 폐석회석과 접촉할 때는 pH가 상승하여 12시간이 지난 후부터 7.4로 유지되었다. Fig. 12와 같이 칼슘 농도는 슬러지만 존재하는 경우는 13mg/L로서 일정한 농도를 유지하였으나, 폐석회석과 접촉할 때는 폐석회석 표면의 칼슘이 빠르게 용출되는 초기 12시간 동안은 89mg/L까지 증가한 후 75~89mg/L로 유지되었다. Fig. 13에 나타난 바와 같이 슬러지만 존재하는 경우의 망간 농도는 시간의 경과에 따라 지속적으로 증가하여 13.3mg/L까지 상승하였으나, 폐석회석과 접촉하는 경우는 초기 24시간 동안은 3.2mg/L에서 0.7mg/L까지 감소된 이후 지속적으로 상승하여 10일 후 4.6mg/L까지 상승하였다. 망간 농도가 다시 상승한 것은 시간이 지나도 슬러지로부터의 망간 용출 속도는 지속되고 있으나 폐석회석 표면의 칼슘과 탄산이온이 초기에 빠르게 용출된 후 내부의 칼슘과 탄산이온의 용출속도가 느려졌기 때문으로 생각된다. 이와 같은 결과로 보아 슬러지 용액이 폐석회석과 접촉할 때 폐석회석으로부터 칼슘이 용출되면서 동일한 당량 비율로 용출되는 탄산이온에 의해 용액의 pH가 상승하고 슬러지의 망간 재용출을 억제하는 효과를 나타내었다고 생각된다. 일반적인 정수장에서 슬러지의 최대 체류시간은 2~3일 이내이므로 폐석회석을 이용하여 방류수의 망간 농도를 제어할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

M 정수장의 정수과정에서 응집된 슬러지로부터 망간이 재용출 되어 배출수의 허용기준치를 초과하는 문제를 해결하기 위하여 슬러지 용출액의 pH를 조절함으로써 망간 농도를 제어할 수 있었다. pH 6.1인 슬러지 용출액에서는 망

간 농도가 청정지역 배출수 기준인 2mg/L를 초과하였으나 NaOH, KOH, Ca(OH)₂, CaO 등의 알칼리성 물질을 첨가하여 pH를 상승시켜 8.2~8.7이 되었을 때부터 망간 농도가 배출 기준 이하로 감소하였으며, pH가 9.3~9.8 이상에서는 검출되지 않았다.

CaCO₃을 첨가하였을 경우는 pH가 상승하여 8.7이 되었을 때 망간 농도가 배출기준 미만으로 낮아졌으며 9.1이 되었을 때는 검출되지 않았다. 또한 CaCO₃은 과량을 첨가하여도 pH가 9.1을 초과하지 않았다. NaOH, KOH, Ca(OH)₂, CaO는 OH⁻ 이온을 용출시켜 pH를 상승시키는 것에 반하여 CaCO₃은 CO₃²⁻ 이온을 용출시켜 pH를 상승시킴으로써 과도한 pH 상승을 제어할 수 있는 특성이 있었다.

석회석 광산에서 발생하는 폐석회석에 슬러지 용액을 접촉시키면서 망간 농도의 변화를 측정한 결과, 4mg/L의 망간 슬러지 용액의 농도는 1mg/L 이하까지 쉽게 낮출 수 있었다. 이와 같이 정수장 슬러지의 망간 용출을 제어하기 위하여 폐석회석을 이용할 경우 배출수의 pH는 약 7.5로 중성을 유지하면서 배출수의 망간 농도를 허용 기준 이하로 낮출 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 연구는 2012학년도 안동대학교 산학연구비(과제번호 : 2012-0271)의 지원으로 이루어졌습니다.

References

- Bamforth, S. M., Manning, D. A. C., Singleton, I., Younger, P. L. and Johnson, K. L. (2006), Manganese removal from mine waters - investigating the occurrence and importance of manganese carbonates, *Applied Geochemistry*, Vol. 21, No. 8, pp. 1274-1287.
- Bever, M. B. (1985), *Encyclopedia of materials science and engineering*, Pergamon Press, Elmsford, N.Y., pp. 2730-2731.
- Choi, I. G., Beak, I. H., Jeong, C. W., Lee, S. J. and Park, J. W. (2014), The aeration to improve manganese and chloroform of effluent at sludge thickener of the conventional water treatment plant, *J. Kor. Environ. Eng.*, Vol. 36, No. 2, pp. 113-118 (in Korean).
- Doula, M. (2006), Removal of Mn²⁺ ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite-Fe oxide system, *Water Research.*, Vol. 40, Issue 17, pp. 3167-3176.
- Elsner, R. J. F. and Spangler, J. G. (2005), Neurotoxicity of inhaled manganese: public health danger in the shower?, *Medical Hypotheses*, Vol. 65, Issue 3, pp. 607-616.
- Emmanuel, K. A. and Veerabhadra Rao, A. (2009), Comparative study on adsorption of Mn(II) from aqueous solutions on various activated carbons, *E-Journal Chem.*, Vol. 6, No. 3, pp. 693-704.
- Gantzer, P. A., Bryant, L. D. and Little, J. C. (2009), Controlling soluble iron and manganese in a water-supply reservoir using hypolimnetic oxygenation, *Water Research*, Vol. 43, Issue 5, pp. 1285-1294.
- Jusoh, A., Cheng, W. H., Low, W. M., Nora'aini, A. and Megat Mohd Noor, M. J. (2005), Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon, *Desalination*, Vol. 182, No. 1-3, pp. 347-353.
- Jung, S. W., Lee, J. P. and Kim, H. S. (2001), Removal of manganese by oxidation and filtration in water treatment, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, Vol. 23, No. 4, pp. 661-669 (in Korean).
- Kim, J. K., Jeong, S. G., Kim, J. S. and Park, S. J. (2005), Manganese removal in water treatment processes, *J. Kor Soc Water Waste.*, Vol. 19, No. 5, pp. 595-604 (in Korean).
- Moon, Y. T. and Kim, B. G. (2006), Considering factors for operating residuals treatment facilities in water Treatment Plants, *J. Kor. Soc. Water Waste.*, Vol. 20, No. 5, pp. 653-659 (in Korean).
- Silva, A. M., Cunha, E. C., Silva, F. D. R. and Leão, V. A. (2012), Treatment of high-manganese mine water with limestone and sodium carbonate, *Cleaner Production*, Vol. 20, No. 1, pp. 11-19.
- Taffarel, S. R. and Rubio, J. (2009), On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated chilean zeolites, *Mineral Engineering*, Vol. 22, Issue 4, pp. 336-343.
- Tekerlekopoulou, A. G., Vasiliadou, I. A. and Vayenas, D. V. (2008), Biological manganese removal from potable water using trickling filters, *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 38, Issue 3, pp. 292-301.
- Yavuz, O., Altunkaynak, Y. and Guzel, F. (2003), Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research*, Vol. 37, Issue 4, pp. 948-952.