

수 중 존재하는 실리케이트의 존재형태가 불용성 알루미늄실리케이트 형성에 미치는 영향

권은미[†] · 홍승관 · 김지형 · 정옥진* · 유명진**

고려대학교 건축사회환경시스템공학과 · *명지대학교 생물환경공학과 · **서울시립대학교 환경공학부

(2006년 11월 22일 접수, 2007년 6월 3일 채택)

Impact of the Silicate Polymerization on the Formation of Insoluble Aluminium Silicate

Eun-mi Gwon[†] · Seung-kwan Hong · Ji-hyong Kim · Wook-jin Jung* · Myung-jin Yoo**

Department of Civil & Environmental Engineering, Korea University

*Department of Environmental Engineering & Biotechnology, Myonji University

**Department of Environmental Engineering, University of Seoul

ABSTRACT : The goal of this research was to identify the impact of silicate polymerization on the formation of insoluble aluminiumsilicate salts which could be a cause of irreversible fouling in the membrane process by lab-scale test. For this, the amount and characteristics of precipitates that were formed in six samples with different Al and Si concentration were analyzed. And the particles was also observed by SEM-EDS(Scanning Electron Microscope - Electron Dispersion Spectrophotometer) to compare morphology and ratio of Al and Si in each precipitates. Finally the reactive and nonreactive silicate contents in the solution and precipitates were analyzed to calculate silicate form content in each fraction. The amount of precipitates was in proportion to the total concentration of both element in solution. And the amount of insoluble particle that was not dissolved in the acid solution was recorded the highest in the sample 2 of which Si concentration was lower than the saturation concentration, 50 mg/L. The content of reactive silicate in precipitates was also recorded the highest value in sample 2 of which almost silicate form was reactive. When the silicate concentration is same, that value was recorded the highest in the sample with highest Al concentration. The SEM morphology of the precipitates was similar to that of Aluminiumhydroxide and the insoluble precipitates was not dissolved in acidic solution with pH 2.7 was able to observed only in sample 2. The ratio of Al and Si in the precipitates was ranged 0.48~3.14, that of sample 2 was recorded the highest value, 3.14. It is concluded that the insoluble aluminiumsilicate could be easily formed in the solution of which silicate exist as a reactive form and coexisting Al is sufficient.

Key Words : Aluminium Silicate, SEM-EDS, Silicate Polymerization, Membrane

요약 : 본 연구에서는 알루미늄 실리케이트의 형성으로 인한 파울링 메커니즘을 밝히기 위한 기초단계로서 잔류 알루미늄농도와 실리케이트의 존재형태가 알루미늄실리케이트 생성에 미치는 영향을 배치실험을 통해서 알아보려고 하였다. 이를 위해서 Al과 Si의 조성이 다른 용액에서 생성되는 침전물의 양을 정량하고 생성된 침전물의 형상과 원자조성비를 SEM-EDS로 관찰하였다. 아울러 용액과 침전물중의 실리케이트 형태를 분석하여 불용성 알루미늄 실리케이트의 형성과의 관계를 밝히고자 하였다. 생성된 알루미늄실리케이트의 양은 용액 중 총 실리케이트 농도와 알루미늄의 농도가 증가할수록 증가하였다. 이 중 pH 2.7에서도 녹지 않고 남아있는 침전물은 용액 중 실리케이트가 거의 반응성형태로 존재한 시료 2에서 가장 높았다. 또한 생성된 침전물의 반응성실리케이트의 함량은 용액 중 반응성 실리케이트농도가 높은 시료에서 가장 높았으며, 용액의 실리케이트의 농도가 같은 시료 중에서는 알루미늄의 농도가 높은 시료에서 높았다. 생성된 침전물의 형상을 SEM - EDS로 관찰한 결과 시료 2에서 pH 2.7에서도 녹지 않는 불용성 염이 형성되었음을 알 수 있었다. 생성된 침전물의 Al/Si비율은 0.48~3.14였으며, 불용성 염이 뚜렷하게 관찰된 시료 2의 Al/Si 비율이 3.14로 가장 높았다. 이상의 결과를 통하여 막에서 비가역적 파울링의 원인이 되는 불용성 알루미늄실리케이트는 용액의 실리케이트가 반응성 물질로 존재할 때 생성되기 쉬우며, 아울러 공존하는 잔류알루미늄의 농도비도 매우 중요한 영향인자라는 것을 알 수 있었다.

주제어 : 알루미늄 실리케이트, SEM-EDS 분석, 실리케이트의 종류, 멤브레인

1. 서 론

막(membrane)은 상수원에서 새롭게 검출되는 다양한 오염 물질과 병원성 세균을 안전하게 처리할 수 있는 차세대 기술로 안정적인 수처리 시설로 적용되기 시작하였다. 최근 경제성을 향상시키기 위한 노력으로 효율적인 막재질의 개발과

에너지저감형 프로세스개발에도 박차를 가하고 있어, 상수처리공정으로서 막은 그 자리매김을 더해가고 있다.

그럼에도 불구하고 막의 운전 중 오염물질이 막표면에 누적되어 투과플럭스를 저하시키는 파울링은 막운전에서 해결해야 되는 중요한 과제이다. 상수원에 존재하는 다양한 종류의 오염물질이 막표면에서 배제되면서 발생하는 농도분극, 케익층의 형성, 유·무기물질에 의한 기공 막힘, 스케일의 형성 등으로 발생하는 것이 막파울링 현상이다.¹⁾ 막 파울링은 화학적 세정여부에 따라 비가역적인 파울링과 가역적인 파울링

[†] Corresponding author
E-mail: emgwon@korea.ac.kr
Tel: 02-927-3910

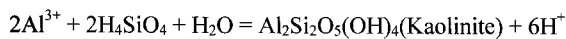
Fax: 02-923-7675

으로 나눌 수 있는데, 비가역적인 파울링이 발생하면 약품으로도 세정이 어렵기 때문에 막의 수명을 단축하게 되고 최종적으로 막을 교체해야하는 결과를 초래한다.

막여과의 전처리로 응집공정이 도입되면 응집제 성분인 알루미늄 이온이 수중에 잔류하는데 이것은 수중에 흔하게 존재하는 실리케이트와 결합하여 비가역적인 파울링의 대표적인 원인물질인 알루미늄 실리케이트가 생성된다.²⁾ 이러한 현상은 배급수관망에서도 관찰될 수 있으며 이것은 정수처리과정에서 잔류하는 용존성 알루미늄과 실리카가 콜로이드성 물질로 변한 뒤 재침전되기 때문으로 해석되고 있다.³⁾ 알루미늄이 풍부한 무정형의 실리케이트(Amorphous silica scale rich in aluminium)는 Geothermal brine 처리과정에서 침전물 형태로도 쉽게 발견된다.⁴⁾ Norman(1999)⁵⁾ 등은 California Orange County에서 시범운영한 MF의 운전에서 실리케이트에 의한 파울링이 발생했다고 하였다. Gwon(2002)⁶⁾ 등의 연구에서도 NF의 운전에서 발생한 파울링 물질을 분석한 결과 Fe과 함께, Si과 Ca이 주요한 원인물질이었다고 하였고, Butt(1999)⁷⁾ 등도 알루미늄 실리케이트 침전물이 사우디아라비아의 해수담수화 플랜트에서 발생한 주요한 파울러트였다고 하였다.

실리케이트는 일반적으로 다른 이온과의 반응성에 따라 반응성과 비 반응성물질로 구분될 수 있다. 반응성물질은 주로 이온인 SiO_4^{4-} 이며 모노머이다. 이 물질의 용해도는 100~120 mg/L이고 농도가 이 이상이 되면 중합화가 일어나서 반응성이 적은 중합체로 변한다. 중합체가 생성될 때는 분자내에 Siloxane(Si-O-Si)을 최대로 하고 SiOH 기를 최소화하려는 경향을 띄며 생성되는 중합체의 종류와 모양은 액성과 pH에 따라 다르다.⁸⁾ 또한 실리케이트는 중합화되면 그 크기가 다양해지기 때문에 금속이온과 결합할 때 규칙적인 배열을 가지는 안정한 화합물로 생성될 수 없다.⁹⁾

알루미늄 실리케이트의 형성에 관한 반응식은 다음과 같이 설명될 수 있다.



일반적으로 수중에 실리케이트농도가 10^{-4} mol/L as H_4SiO_2 인 조건에서 고령석(Kaolinite)와 집 사이트(Gibbsite)가 생성되기 시작하는 알루미늄의 농도는 pH에 따라 다르게 나타난다. 주로 pH 5.5~6.0 사이에서 가장 낮은 값을 나타내며 알루미늄 농도는 10^{-9} mol/L이고 알루미늄이 10^{-4} mol/L 이상 존재하면 어떤 pH조건에서도 고령석(Kaolinite)나 집 사이트(Gibbsite)가 형성된다.¹⁰⁾ 자연수 중에 실리케이트의 농도는 1~60 mg/L이며 화산지대에서는 300 mg/L가 기록되기도 하는데,¹⁰⁾ RO의 농축수 중의 오염물질농도는 원수보다 훨씬 높은 농도가 되기 때문에 열역학적으로 고령석(Kaolinite)의 형성이 충분히 가능하다. 그러나 아직 고령석(Kaolinite)의 상세한 형성메카니즘은 알려지지 않고 있다.⁸⁾

Bremere(2000)¹¹⁾ 등은 RO에서 발생하는 실리케이트 파울링은 실리카의 형태와 운전조건에 따라 다양한데, 그 중 실

리케이트 모노머가 과량 존재했을 때 약품세정으로도 제거하기 어려운 실리카 스케일이 발생한다고 하였다. 따라서 실리케이트 모노머의 과포화를 방지하는 것이 스케일 형성을 예방할 수 있다고 하였다. Ning(2002)⁸⁾은 실리카와 실리케이트를 화학적으로 반응성이고 용존성인 것(reactive soluble), 비반응성이고 용존성인 것(non-reactive soluble, colloidal, not filtrable), 비반응성이고 불용성(non-reactive not filterable, particulate, filterable)인 것으로 구분하고 각각의 지구과학적 특성과, 화학적 및 생물학적 용해도에 대한 간단한 고찰을 통하여 자연수 중 실리카 파울링의 해석을 위한 기본적인 이해를 돕고자 하였다. 원수의 특성이 실리카파울링의 생성에 미치는 영향을 위한 연구에서 Scheikholeslami(1999)¹²⁾ 등은 칼슘농도보다 마그네슘농도가 실리카의 중합화에 영향을 많이 주기 때문에 파울링율이 증가하는 결과를 가져왔다고 하였다. 또한 Koo(2001)¹³⁾ 등은 50일간의 RO 운전에서 저농도의 모노머 실리카를 원수로 했을 경우 농도분극에 의한 플럭스 저하가 발생하였고 막표면에 침전된 파울러트는 투과성이 낮은 유리질의 스케일이 형성되며 고농도의 실리케이트를 함유한 원수에서는 중합형 실리카가 침전되어 흰색의 다공성 스케일이 형성된다고 하였다. 대부분의 연구에서 Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} 등이 실리카의 침전과 밀접한 관계가 있으며 주요기작은 결정핵 생성(nucleation), 촉매(catalyst) 등으로 추측되며, 세정주기를 짧게 하는 것이 실리카 파울링 예방에 효과적이라고 하였다. 또한 미국의 캘리포니아 Alameda county에서 기존정수처리공정을 UF막으로 대체한 정수처리공정에서 시운전도중 발생한 심각한 파울링이 알루미늄 실리케이트의 형성에 의한 것임이 보고된 바 있다.¹⁴⁾ 이처럼 실리케이트에 의한 파울링은 매우 빈번한 현상이고 이로 인한 영향이 크기 때문에 실리케이트의 특성 및 자연수 중 거동, 실리케이트 파울링의 발생사례, 예방방안, 상업적 스케일생성방지제의 적용 등에 대한 연구는 많이 수행되어져 있다.^{2,5,7,13)} 그러나 실리케이트와 알루미늄이 결합하여 생성되는 알루미늄 실리케이트의 형성메카니즘은 아직 밝혀져 있지 않다.

우리나라의 경우 수돗물에서 잔류알루미늄의 기준은 0.2 mg/L로 정해져 있으며 이와 정(1989)¹⁵⁾ 등에 의한 조사에서는 전국 14개도시의 상수원과 수돗물 중 알루미늄의 농도를 분석한 결과 상수원수와 수돗물 중에서 0.103 mg/L, 0.149 mg/L가 각각 검출되어 측정된 시료의 22.4%가 수질기준인 0.2 mg/L를 초과하는 것으로 나타났었다. 김(1995)¹⁶⁾ 등의 연구에서 조사한 A정수장 원수의 알루미늄의 농도는 0.07~0.10 mg/L였으나 침전지 이후에는 0.31~0.56 mg/L로 5배 이상이 증가하였고, 모래여과공정 이후에도 0.18~0.52 mg/L로 침전공정 이후와 매우 유사한 농도를 나타냈다. 위 논문에서 언급한 농도는 알루미늄 실리케이트가 형성될 가능성이 매우 높은 수준이다.

따라서 본 연구에서는 알루미늄 실리케이트의 형성으로 인한 파울링 메카니즘을 밝히기 위한 기초단계로서 잔류 알루미늄농도와 실리케이트의 존재형태가 알루미늄실리케이트 생성에 미치는 영향을 배치실험을 통해서 알아보려고 하였다.

Table 1. Composition of Al and Si in Samples used for Batch Test

Parameter Batch No.	Al (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)	NaHCO ₃ (150 mg as CaCO ₃ /L)	1 N - HCl (mL/L)	Al/Si ratio
1	50	300	150	2.6	0.17
2	100	50	150	0.4	2
3	100	100	150	0.8	1
4	100	300	150	2.6	0.3
5	100	500	150	4.0	0.2
6	200	300	150	2.6	0.67

이를 위해서 조성이 다른 용액에서 생성되는 침전물의 양과 특성을 분석하고 생성된 침전물의 형상과 원자조성비를 관찰하여 용액 내 실리케이트의 형태와 관계를 밝히고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 원수의 조제

알루미늄과 실리케이트의 농도에 따른 알루미늄 실리케이트의 생성특성을 고찰하기 위해서 Al₂(SO₄)₃와 Na₂SiO₃ · 9H₂O를 이용하여 Al과 SiO₂의 농도를 아래 Table 1과 같은 조성으로 인공원수를 6개를 4 L씩 조제하였다. 알카리도의 공급을 위해서 NaHCO₃를 150 mg as CaCO₃/L 주입하였고, 용액의 pH는 1-N HCl 용액을 이용하여 8.0 ± 0.12로 조절하였다.

2.2. 생성된 침전물의 정량

Table 1과 같은 시료를 8주 동안 교반시키고 난 후 시료 100 mL를 취하여 0.45 μm 여과지로 여과한 뒤 105 °C에서 건조하고 여과된 침전물의 양을 정량하였다. 또한 생성된 침전물의 산성용액에서의 용해도를 관찰하기 위해 시료의 pH를 2.7 ± 0.2로 조절한 뒤 여과하여 걸러진 침전물의 중량을 측정하고 pH 조절 전 시료에서 생성된 침전물과 비교·분석하였다. 분석은 3회 실시하였으며 그 평균값을 결과로 하였다.

2.3. 용액 중 실리케이트의 분석

용액 중에 존재하는 실리케이트의 종류는 실리케이트의 상(phase)에 따라 입자상과 용존성 물질로 구분하여 총 입자성 실리케이트(Total particulate silicate), 총 용존성 실리케이트(Total soluble silicate)로 정의하였고, 반응성에 따라 비반응성(Nonreactive)과 반응성 물질(Reactive)로 구분하여 총비반응성 물질(Total nonreactive)과 총반응성물질(Total reactive)로 정의하고 다음 Table 2와 같이 실리케이트를 세분하였다.

입자성과 용해성 실리케이트는 0.45 μm-여과지로 여과하기 전과 후 시료에서 총 실리케이트농도를 측정하여 분석하였다. 또한 여과 전·후의 시료에서 반응성 실리케이트를 분석하고 비반응성 실리케이트는 총실리케이트 농도와 차이로 계산하였다. 총 실리케이트는 Standard Method의 4500-C에 제시된 바에 따라 pH 10 이상에서 비반응성 물질을 반응

Table 2. Analysis and Calculation Method of the Silicate classified on the basis of Size and Reactivity in the Solution

Reactivity	Size	Total Particulate	Total Soluble
			Particulate, Nonreactive
Total Nonreactive(polymeric)			
Total Reactive(monomeric)		Particulate, Reactive	Soluble, Reactive

* Silicate Classification and Analysis

- (1) Total SiO₂ : Total SiO₂ in sample before filtration
- (2) Total reactive SiO₂ : Monomeric SiO₂ in sample before filtration
- (3) Total soluble SiO₂ : Total SiO₂ in filtered sample at pH of 8.0 ± 0.12
- (4) Soluble reactive SiO₂ : reactive Si in filtered sample at pH of 8.0 ± 0.12
- (5) Total particulate SiO₂ : Total SiO₂ (1) - Total Soluble SiO₂ (3)
- (6) Particulate reactive SiO₂ : Total reactive (2) + Soluble reactive (4)
- (7) Total nonreactive SiO₂ : Total SiO₂ (1) - Total reactive SiO₂(2) * RR
- (8) Soluble nonreactive SiO₂ : Total soluble SiO₂ (3) - Soluble reactive SiO₂ (4) * RR
- (9) Particulate nonreactive SiO₂ : Total nonreactive SiO₂(2) - Soluble nonreactive SiO₂ (8)

성으로 전환 시킨 뒤 반응성 실리케이트의 농도를 측정하였다. 반응성 실리케이트의 분석은 DR-4000(Hach Co., U.S.A)을 이용한 Silica 8185, Silicomolybdate Method, HR법을 이용하였다. 시료의 분석은 실리케이트의 중합화를 방지하기 위해서 시료채취 후 즉시 3~5배 희석하였고 1시간 이내에 분석하였다.

2.4. 침전물의 SEM-EDS 분석

생성된 침전물의 형상을 분석하고 침전물내의 Al과 Si 비율을 측정하기 위해서 105 °C에서 건조시킨 침전물을 SEM-EDS(Scanning Electron Microscope - Electron Dispersion Spectrophotometer, Philips XL30 ESEM-FEG, FEI Co., USA)로 형상 분석과 원소분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 알루미늄 실리케이트 침전물의 정량

각 시료에서 생성된 침전물의 양은 각각 0.077 mg/L, 0.118 mg/L, 0.202 mg/L, 0.382 mg/L, 0.147 mg/L, 0.459 mg/L로 실리케이트 농도가 동일할 때는 알루미늄의 농도가 증가할수록 증가하였고(1, 4, 6번 시료), 알루미늄의 농도가 같을 때는(2, 3, 4, 5번 시료) 5번 시료를 제외하고 실리케이트 농도에 비례하였다(Fig. 1). Iler(1986)은 실리케이트는 pH 6 또는 7 이상에서 음전하(-)를 띄며 서로 반발하며 결합하지 않고 있기 때문에 응결이 일어나지 않고 입자가 독립적으로 성장한다고 하였다. 그렇지만 용액중의 양이온이 존재하면 음전하가 중화되어 응결과 겔화가 진행되어 큰 입자가 생성된다고 설명하였다.⁹⁾ 알루미늄의 농도에 비해서 실리케이트의 농도가 너무 높았던 5번 시료의 경우 중합화된 실리케이트가 서로 응결되지 못하고 정전기적으로 안정적인 콜로이드로 존재하

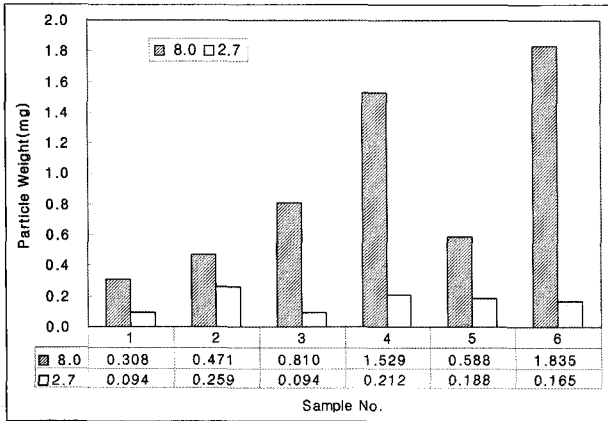


Fig. 1. Change of Particle Weight filtered by 0.45 μ m pore-size filter in each samples at pH 8.0 and 2.7.

였을 것으로 생각된다. 실리케이트 중합체의 크기는 1~100 nm이므로¹⁷⁾ 본 실험에서 사용된 여과지 기공(0.45 μ m)보다 작아 용존성 물질로 구분된 것으로 생각된다.

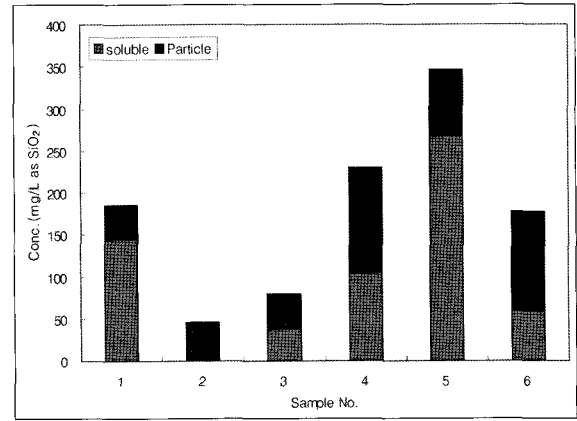
시료의 pH를 2.7로 조절한 뒤 남아있는 입자의 무게는 0.024 mg/L, 0.065 mg/L, 0.024 mg/L, 0.053 mg/L, 0.047 mg/L, 0.041 mg/L로 pH 8.0에서 생성된 침전물량과 비교해서 각각 30.5%, 55.0%, 11.6%, 13.8%, 32.0%, 8.9%가 남아서 시료 2에서 생성된 침전물의 산성에서 용해도가 가장 낮은 것으로 나타났다.

3.2. 실리케이트의 분석

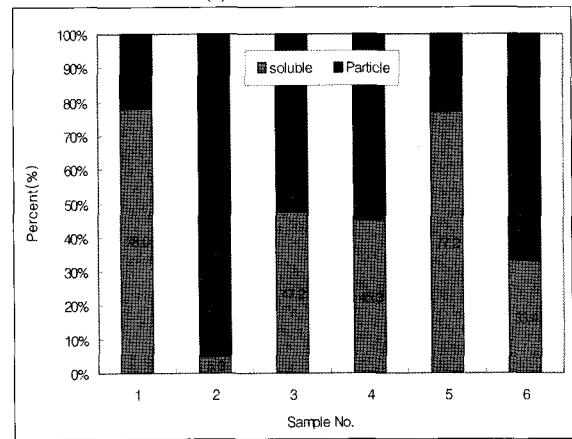
다음 Fig. 2는 반응 후 입자성 실리케이트와 용해성 실리케이트의 함량과 비율을 나타낸 것이다. 각 시료의 입자성 실리케이트 비율은 22.0~95.0% 범위로 시료 2에서 95.0%로 현저하게 높았으며 시료 5에서 가장 낮았다.

Her⁹⁾은 실리케이트가 중합화되면 크기가 일정하지 않기 때문에 금속이온과 결합할 때 규칙적인 배열을 가지는 결정화물로 형성될 수 없다고 하였다. 따라서 규칙적인 배열을 가진 결정화물이 형성되기 위해서는 탈중합화되어 동일한 크기의 실리케이트모노머 이온으로 되어야 한다고 하였다. 즉 시료 2처럼 용액상의 실리케이트가 대부분 모노머 형태로 존재하는 경우 실리케이트가 공존하는 알루미늄양이온과 결합하여 대부분 균일한 격자구조를 가진 침전물로 형성된 것으로 생각된다. 그러나 실리케이트 농도가 높았던 나머지 시료에서는 실리케이트가 중합화되어 다양한 크기의 실리케이트가 용액상에 존재함에 따라 안정적인 침전물로 형성되기 어려웠던 것으로 해석된다. 이러한 결과로 볼 때 용액 중 실리케이트가 반응성물질로 존재할 때가 비반응성 물질로 존재할 때보다 안정적인 알루미늄실리케이트가 생성되기 쉬운 것으로 판단된다.

다음 Fig. 3은 입자에 존재하는 반응성 및 비 반응성 실리케이트의 비율을 나타낸 것이다. 입자 중 반응성 실리케이트의 함량은 7.4~84.5%였으며, 용액 중 실리케이트가 대부분 반응성 물질로 존재했던 2번 시료에서 생성된 입자의 반응성 물질함량이 84.5%로 가장 높았다. 알루미늄농도가 동일



(a) absolute value



(b) relative percentage

Fig. 2. Change of Soluble and Filterable Silicate in Each Sample.

한 시료 2, 3, 4, 5 중에서는 실리케이트 농도가 증가할수록 입자의 비반응성 물질함량이 증가하였다.

실리케이트 농도가 300 mg/L로 동일하고 Al/Si 비는 0.3과 0.7로 달랐던 시료 4와 시료 6에서 생성된 침전물의 양은 거의 동일하였지만(Fig. 1) 반응성물질의 비율은 알루미늄 농도가 높았던 시료 6에서 66.9%로 시료 4의 7.4% 보다 월등하게 높았다. 이것은 용액 중에 실리케이트농도 대비 알루미늄 농도가 높을수록 실리케이트의 중합화 반응에 비해 실리케이트 모노머와 알루미늄이온의 반응에 의한 침전물의 형성이 빠르게 진행되었기 때문으로 생각된다. 따라서 용액 중에 존재하는 알루미늄과 실리케이트의 농도비는 알루미늄실리케이트생성에 영향을 주는 중요한 인자로 생각된다.

3.3. SEM-EDS 관찰

3.3.1. 침전물의 형상

각 시료에서 생성된 침전물의 형상은 생성된 침전물의 양이 매우 적은 1번 시료를 제외하고는 모두 관찰 할 수 있었다. 대부분 시료에서 관찰된 침전물의 형상은 시료 2, 3, 6은 비슷하였으나 실리케이트 농도가 300 mg/L 이상이었던 시료 4와 5의 표면은 굴곡과 타원형의 구멍이 관찰되었다(Fig. 4).

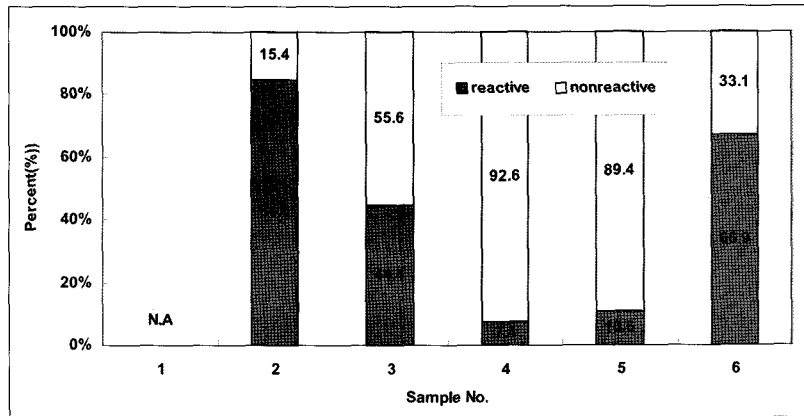


Fig. 3. Percentage of nonreactive and reactive silicate form in precipitates(The amount of particle in Sample No. 1 was not sufficient to quantify silicate form).

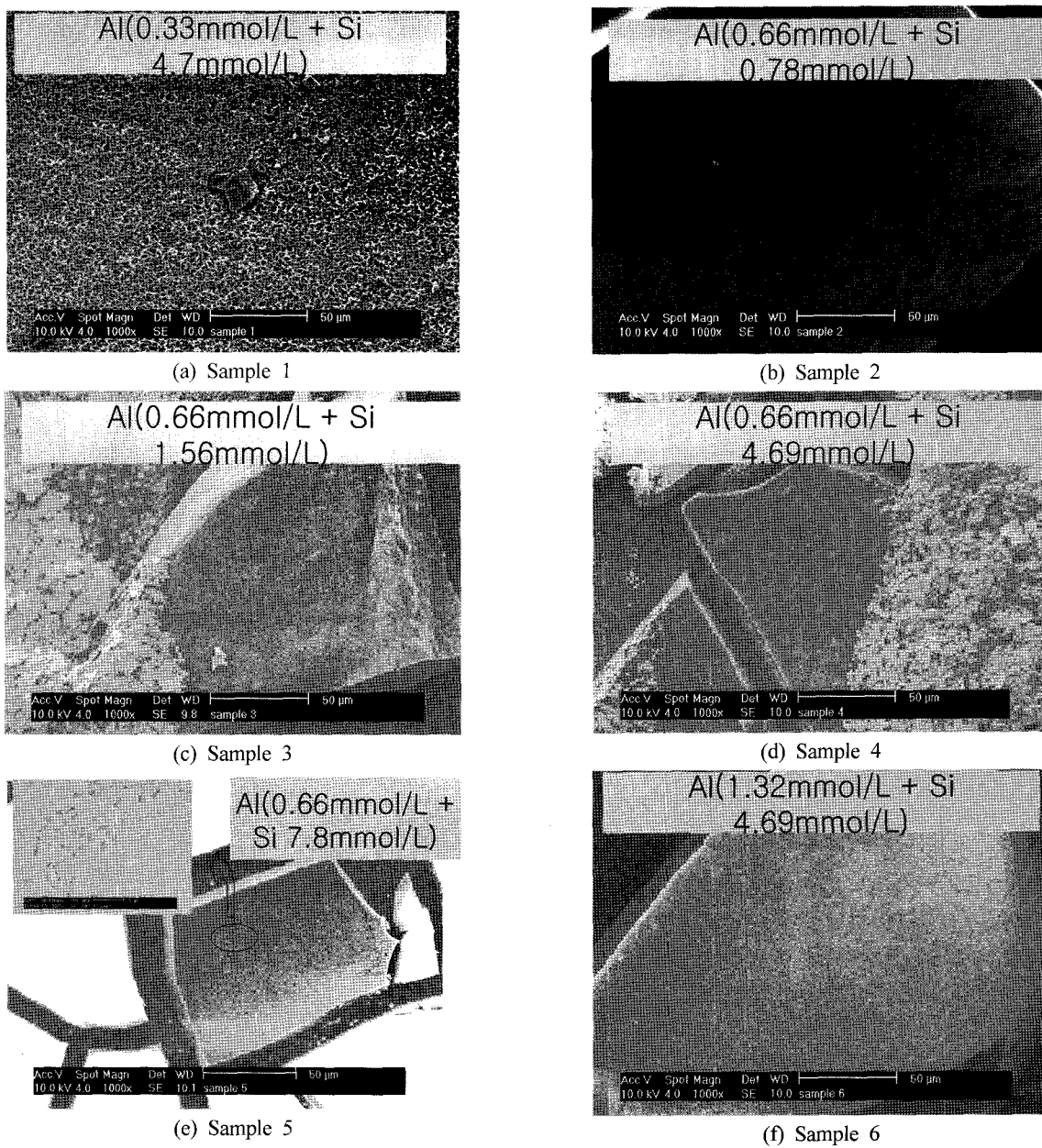
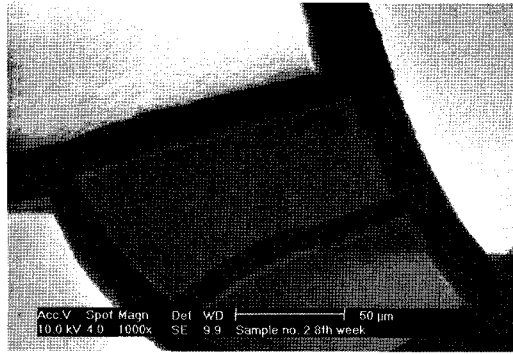
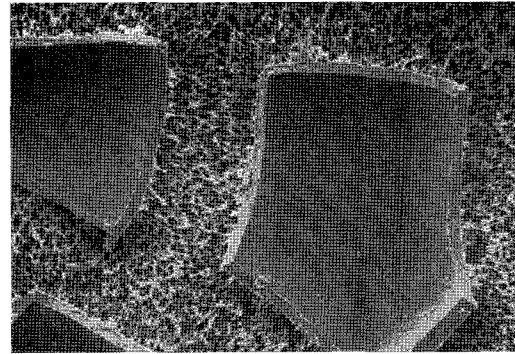


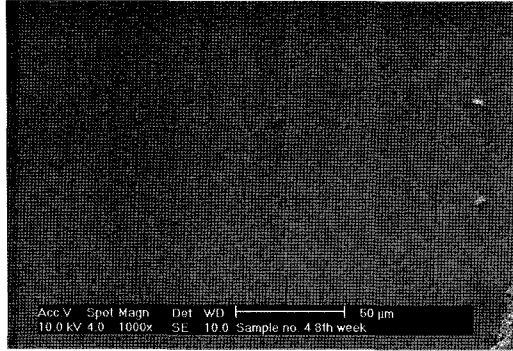
Fig. 4. The morphology of particles in each samples by SEM analysis(X 1000).



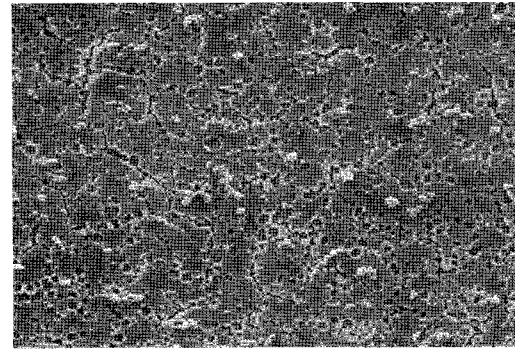
(a) Sample 2 with pH of 8.0(X1000)



(b) Sample 2 with pH of 2.7(X1000)



(c) Sample 4 with pH of 8.0(X1000)



(d) Sample 4 with pH of 2.7(X1000)

Fig. 5. SEM morphology of the particles formed in Sample 2((a), (b) and Sample 4((c), (d)) with pH of 8.0((a), (c)) and 2.7((b), (d)).

용액의 pH를 산성으로 조절한 뒤 여과된 침전물의 형상을 관찰한 결과, 시료 2번에서 pH 8.0에서와 유사한 형태의 침전물이 관찰되었다(Fig. 5(b)). 시료 4에서 생성된 침전물의 형상은 다른 시료와 유사하였으나 시료의 pH를 2.7로 조절한 후에는 Fig. 5(d)에 나타난 것처럼 대부분 용해되어 막 위에 작은 파편만이 남아있는 것을 관찰할 수 있었다. 시료 3, 5, 6번에 생성된 입자도 pH를 2.7로 조절한 후에는 대부분 용해되어 여과지에 남아있지 않았다. 이 결과를 통하여 시료 2에서만 불용성의 알루미늄 실리케이트가 생성되었다는 것을 알 수 있었다.

Iler(1986)은 용해성 실리케이트가 알칼리족 금속이외의 금속과 공존할 경우 불용성 무정형의 금속 실리케이트염이 침전되며, Al산화물과 실리콘 산화물은 특별한 친화력이 있어서 균일한 격자구조를 가진 침전물을 생성한다고 하였다. 또한 이렇게 생성된 실리케이트 결정(silicate crystal)안에는 실리케이트 이온과 동일한 크기와 모양의 금속이온과 규칙적인 방법으로 배열되어있다고 하였다.⁹⁾ 시료 2에 존재했던 실리케이트는 대부분 용해성이고 반응성이어서 공존하는 알루미늄과 결합하여 규칙적인 배열을 가진 알루미늄실리케이트염이 형성된 것으로 생각된다. 이 염은 pH 2.7에서 녹지 않는 불용성 염으로서 실제 막공정에서 비가역적 파울링의 원인이 되는 스케일과 동일한 성분일 것으로 판단된다.

3.3.2. 침전물의 Al과 Si의 비

침전물의 Al/Si 비율을 알아보기 위해서 측정된 EDS 스펙

트럼은 다음 Fig. 6과 같다. 각 시료의 Al/Si 비율의 비교를 쉽게 하고자 불용성 알루미늄 실리케이트가 형성된 시료 2의 EDS와 나머지 침전물의 EDS를 비교하여 나타냈다.

Fig. 6에 나타난 Al과 Si의 피크의 높이는 침전물 구성 성분 중의 Al과 Si 원자의 상대적인 양을 나타낸다. 각 피크의 높이를 근거로 Al/Si비를 계산하면 시료 2, 3, 4, 5, 6에서 각각 3.14, 1.84, 0.72, 0.48, 1.07로 불용성 알루미늄실리케이트 염이 생성된 시료 2에서 가장 높은 값을 나타내었다. Fig. 3에 의하면 시료 2, 3, 4, 5에서 생성된 침전물에서 중합화된 실리케이트 비율은 15.4%, 55.6%, 92.6%, 89.4%로 Al/Si 비가 낮을수록 중합화된 실리케이트의 비율이 높았다. 이것은 침전물에 중합화된 실리케이트가 많을수록 Si 원자 수가 많아지기 때문에 Si 피크가 높아지고 Al/Si비율 값은 낮게 나타난 것으로 해석된다.

4. 결론

본 연구에서는 막공정 운전시 발생하는 비가역적인 파울링의 원인물질중 하나인 알루미늄실리케이트의 생성에 미치는 실리케이트형태의 영향을 알아보기로 실험실규모 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 알루미늄과 실리케이트의 농도를 달리한 시료를 8주 동안 교반한 뒤 생성된 알루미늄실리케이트의 양을 측정된 결과 생성된 알루미늄실리케이트의 양은 0.077~0.459mg/L로

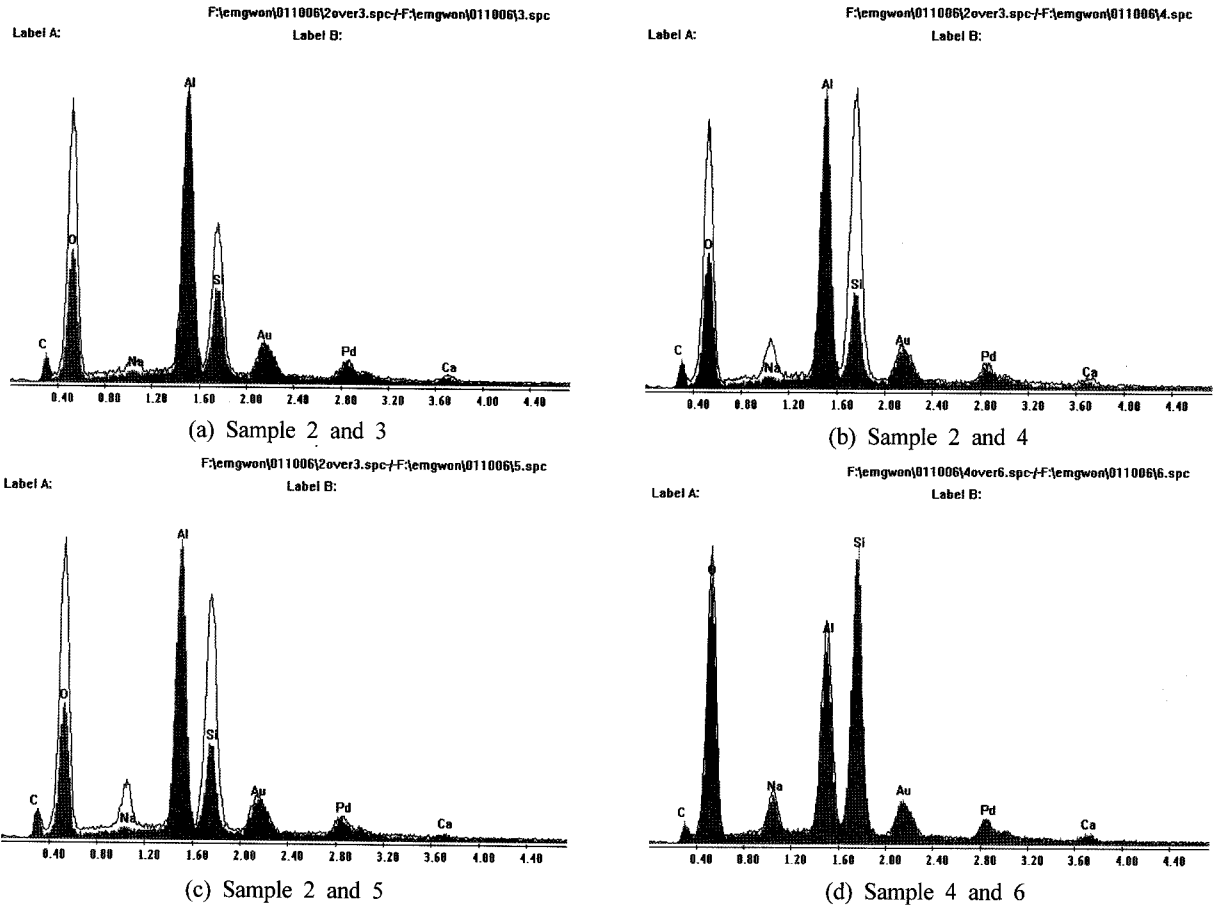


Fig. 6. The comparison of EDS Spectrums of the precipitates formed in each sample(Solid indicates Sample No. 2 and Line indicates Sample No. 3, 4, and 6 in (a), (b), and (c), respectively. But in Fig (d) Solid indicate Sample No. 4 and Line indicate Sample 6).

나타났다. 생성된 침전물의 양은 실리케이트의 농도가 매우 높았던 시료 5를 제외하고는 실리케이트 농도가 동일할 때는 알루미늄의 농도가 증가할수록, 알루미늄의 농도가 같을 때는 실리케이트의 농도가 증가할수록 증가하였다. 시료 5에서 예외적인 결과가 관찰된 이유는 과량의 실리케이트가 용액상에 존재할 경우 음전하를 띠는 실리케이트 중합체 사이에 반발력이 생성되어 입자가 서로 뭉치지 않고 독립적으로 성장한 결과 작은 크기의 입자가 형성되었기 때문인 것으로 해석된다. 용액의 pH를 2.7로 조정 한 뒤 남아있는 침전물의 양을 측정한 결과가 시료 2에서 55%가 남아있어 생성된 침전물의 산성용액에서 용해도가 가장 낮았다.

2) 실리케이트의 물질수지를 분석한 결과 입자성 실리케이트 비율은 22.0~95.0%였고 시료 2에서 95.0%로 가장 높았다. 이것은 시료 2처럼 용액상의 실리케이트가 대부분 모노머 형태로 존재하는 경우 실리케이트가 공존하는 알루미늄양 이온과 결합하여 균일한 격자구조를 가진 침전물로 대부분 형성된 것으로 생각된다. 그러나 실리케이트 농도가 높았던 나머지 시료에서는 실리케이트가 중합화되어 다양한 크기의 실리케이트가 용액상에 존재함에 따라 안정적인 침전물로 형성되기 어려웠던 것으로 해석된다. 이러한 결과로 볼 때 용액

중 실리케이트가 반응성물질로 존재할 때 안정적인 알루미늄 실리케이트가 생성되기 쉬운 것으로 생각된다.

3) 침전물중 반응성 실리케이트의 함량은 7.4~84.5%였으며, 이 용액 중 Al/Si 비율이 각각 2.0, 1.0, 0.7인 2, 3, 6번 시료의 반응성 실리케이트의 함량이 높게 나타났다. 특히 실리케이트의 농도가 50 mg/L여서 대부분 반응성 실리케이트 형태로 존재했던 2번 시료에서 생성된 입자의 반응성 물질함량이 84.5%로 가장 높았다. 실리케이트 농도는 같고 알루미늄의 농도가 달랐던 시료들에서 생성된 침전물의 양은 거의 동일하였지만, 반응성물질의 비율은 알루미늄농도가 높았던 시료 6에서 66.9%로 낮았던 시료 4의 7.4%보다 월등하게 높았다. 이것은 용액 중에 실리케이트 모노머간의 중합화 반응과 알루미늄과의 침전반응 중에서 Al이 많이 존재할수록 후자의 반응이 빠르게 진행되었기 때문이다. 따라서 용액 중에 존재하는 알루미늄과 실리케이트의 농도비는 안정적인 알루미늄실리케이트생성과 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다.

4) 생성된 침전물의 형상을 SEM-EDS로 분석한 결과 시료 4, 5의 표면에서 굴곡과 타원형 구멍이 발견되었으며 시료의 pH를 2.7로 조정 한 후에도 녹지 않는 침전물은 용액

상에 대부분 반응성 실리케이트가 존재했던 시료 2에서만 관찰되었다. 생성된 침전물의 Al/Si비율은 0.48~3.14로, 불용성 염이 형성된 시료 2에서 3.14로 가장 높았고 용액 중 실리케이트 농도가 가장 높았던 시료 5에서 0.48로 가장 낮았다. 이것은 용액상의 실리케이트 농도가 높은 시료에서는 중합화된 실리케이트가 알루미늄과 결합하기 때문에 단위 알루미늄 당 결합한 실리케이트 원자수가 상대적으로 많기 때문으로 해석된다.

이상의 실험을 통하여 용액상에 존재하는 알루미늄과 실리케이트의 농도와 형태에 따라 다양한 구조의 알루미늄 실리케이트가 형성될 수 있으며, 이 중 막에서 비가역적 파울링의 원인이 되는 불용성 알루미늄실리케이트는 용액에 반응성실리케이트 농도가 높을 때 생성되기 쉬우며 아울러 공존하는 잔류알루미늄의 농도비도 매우 중요한 영향인자라는 것을 알 수 있었다.

사 사

본 논문은 한국학술진흥재단의 박사후 해외연수 프로그램에 의하여 연구되었음(KRF-2005-214-D00123).

참고문헌

- 권은미, 천연유기물질의 제거와 막오염 특성조사에 의한 상수처리에서 막의 적용성, 서울시립대학교 박사학위논문(2000).
- Gabelich, C. J., Yun, T. I., Coffey, B. M., "The role of dissolved aluminium in silica chemistry for membrane process," 2001 AWWA WQTC conference, Nashville, 1~15(2001).
- Kriewall, D., Harding, R., "Cleaning water transmission pipelines," *Public Works*, **124**, 54~56(1996).
- Gallup, D. L., "Aluminium silicate scale formation and inhibition : Scale characterization and laboratory experiments," *Geothermics*, **26**(4), 483~499(1997).
- Norman, J. E., Hoang, T., Leslie, G. L., "Diagnosis and remediation of silicate scale fouling in microfiltration membrane: A case study," AWWA Membran Tecnology Conference, Long beach, California(1999).
- Gwon, E. M., Oh, H. K., Yu, M. J., Lee, Y. H., "Fouling characteristics of NF and RO operated for removal of dissolved matter from groundwater," *Water Res.*, **37**(12), 2989~2997(2003).
- Butt, F. H., Pahman, G. F., Baduruthamal, U., "Identification of scale deposits through membrane autopsy," *Desalination*, **101**(2), 219~230(1995).
- Ning, R. Y., "Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction," *Desalination*, **151**, 67~73(2002).
- ILER, R. K., "The Chemistry of silica ; Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry," Wiley - Interscience Publication, New York(1986).
- Drever, J. I., "The geochemistry of natural waters," 2nd ed. Prentice-Hall, Englewood, N.J.(1988).
- Bremere, I. Msris, K., Mhyio, S., Jaljuli, A., Witkamp, G-J., Schippers, J., "Prevention of silica scale in membrane system : Removal of monomer and polymer silica," *Desalination*, **132**, 89~100(2000).
- Scheikholeslami, R., Tan, S., "Effects of water quality on silica fouling of desalination plants," *Desalination*, **126**, 267~280(1999).
- Koo, T., Lee, Y. J., Sheikgoleslami, R., "Silica fouling and cleaning of reverse osmosis membranes," *Desalination*, **139**, 43~56(2001).
- Alemeda county Water district, "Mission San jose water treatment plant upgrade project Advisory panel Information and selection," 12, (2006).
- 이보영, 정용, "수돗물 중 잔류 알루미늄에 관한 조사 연구," *수질보전학회지*, **8**(2), 93~99(1992).
- 김승현, 전종희, "정수처리과정에서의 알루미늄 농도변화와 그 요인에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **17**(12), 1289~1297(1995).
- Lenores, C., ARNOLD, E. G., Andrew, D. E., "20th, Standard methods for water and wastewater," American public Health Association(1998).