

Calcite를 이용한 brackish water 내의  
실리카와 휴믹산의 제거에 관한 연구  
Removal of Silica and Humic Acid from Brackish Water with Calcite

박소희, 박재우  
이화여자대학교 국가지정 지하환경연구실  
shnara27@ewha.ac.kr

요 약 문

Brackish water desalination using reverse osmosis(RO) membrane is more useful and economic than sea water to solve the shortage of fresh water supply because of its low total dissolved solid(TDS) contents. Silica and humic acid in brackish water make serious fouling problems and cause the decline of permeate flux and increase of operating pressure. In this study, the experiments for removal of silica and humic acid were conducted with calcite particles to prevent membrane fouling and investigated the effect of pH of feed water. Adsorption of silica to calcite was higher at pH=7.5 than 9.5 and removal rate was increased according to increase of initial concentration of silica. The effect of pH on adsorption of humic acid was not significant but at low initial concentration the adsorption of humic acid was enhanced at pH 7.5. The result of this study expect to apply to brackish water desalination experiment of flat-sheet reverse osmosis membrane.

**key word** : brackish water, silica, humic acid, fouling, calcite

1. 서론

해안지방이나 섬지방과 같이 fresh water의 공급이 부족한 지역에서 수자원 확보를 위한 방법의 하나로써 역삼투막을 이용한 담수화는 매우 유용하다. 특히 해수보다 염도가 낮은 brackish water를 이용할 경우 해수담수화에 비해 비교적 낮은 압력으로도 담수화가 가능하기 때문에 경제적이다.

담수화 과정에서 그 효율을 떨어뜨리는 가장 큰 요인은 fouling 현상인데 이는 처리수의 점성의 변화, 농도분극현상, 막 표면 또는 공극에 물질이 축적·흡착됨 등으로 인해 나타나는 것으로 처리수량을 감소시키고 운전압력을 높이는 문제를 야기한다. Brackish water에서 fouling을 일으키는 주요 원인으로서는 실리카는 natural water에 비해 brackish water에서 매우 높은 농도로 존재하는데 그 형태는 용액의 pH, 온도 등의 요인에 따라 달라진다. 수중의 용해되어 있는 실리카는 orthosilicic acid( $\text{Si(OH)}_4$ ) 또는 metasilicic acid( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ )의 형태로 수화되어 있는데 이들은 주로 실리카를 포함하고 있는 광물(예, albite, kaolinite 등)에서부터 용해되어 나온 것으로 수중의 금속이온과 결합하여 막 표면에 scale을 형성한다. Fouling을 일으키는 또 다른 요인으로 용존유기물을 들 수 있는데 수중의 용존유기물은 유기·무기오염물질의 이동을 용이하게 하며 다른 오염물질과 함께 혹은 그 자체로 막 표면에 흡착될 뿐 아니라 미생물에 의한 bio-fouling을 촉진시키므로 처리수 내

의 유기물의 농도를 감소시켜 fouling을 최소화하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 담수화 공정의 전처리로써 calcite를 이용하여 brackish water 내의 실리카와 용존유기물의 하나인 휴믹산을 흡착 제거하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### (1) 실험재료

실험에 사용된 실리카는 Aldrich Chemical사의 sodium metasilicate( $\text{SiO}_2$  44-47%)를 사용하였다. 휴믹산은 Aldrich Chemical사의 humic acid(sodium salt)를 사용하였으며 용액은  $0.22\mu\text{m}$  filter로 filtration한 후 사용하였다. 흡착질로 사용된 calcite는 강원도 태백에서 채취하였으며 이를 분쇄하여 20-30mesh의 입자를 선별 사용하였다.

### (2) 실험방법

Calcite의 pzc(point of zero charge)는  $\zeta$ -potential meter로 측정하였다. 실리카와 휴믹산의 calcite로의 흡착정도를 알아보기 위하여 calcite 0.5g에 0-300mg/L의 실리카 용액 또는 0-400mg/L의 휴믹산 용액을 각각 25ml씩 넣었으며 HCl과 NaOH 용액을 사용하여 pH를 7.5, 9.5로 맞추어 반응시켰다. 48시간 동안 교반 후 원심분리하여 그 상등액을 실리카는 molybdosilicate method을 이용하여 UV spectrophotometer로 분석하였고, 휴믹산은 Shimadzu TOC Analyzer로 분석하였다. 실리카를 이용한 실험의 경우 기구로부터 실리카의 leaching을 막기 위하여 유리기구의 사용을 최소화하고 플라스틱 기구를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Calcite의  $\zeta$ -potential을 측정한 결과 약 pH=8.3에서 0을 나타내었다(Fig.1 참조). 이를 바탕으로 pzc 이상과 이하의 pH 범위에서 실리카와 휴믹산의 흡착실험을 수행하였다.

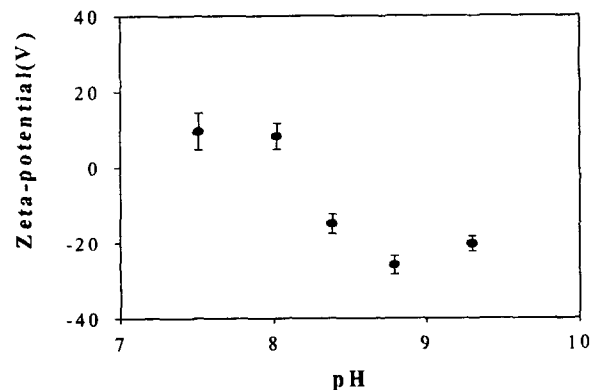


Fig.1.  $\zeta$ -potential of calcite at different pH (pzc=8.3)

Fig.2에 나타난 바와 같이 실리카의 흡착 정도는 고농도로 갈수록 단위 흡착질당 흡착제의 농도가 높게 나타났는데 이는 수중의 실리카의 농도가 용해도 이상으로 높아질 경우 orthosilicic acid가 polymer를 형성함으로써 인해 나타나는 현상이다. 흡착정도를 농도별로 비교해 보면 저농도일 경우에는 calcite의 pzc 이하의 pH에서, 고농도일 경우는 pzc 이상의 pH에서 흡착시킨 경우가 더 높았다(Fig.3 참조). 이 같은 결과는 pH 9이상에서 실리카의 용해도가 급격히 증가하는 현상으로 설명 가능한데 알칼리 영역에서는 실리카의 대부분이

silicate ion으로 존재하기 때문에 용해도와 흡착량이 높다.

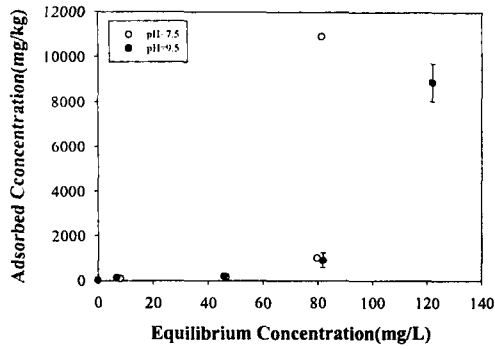


Fig.2. Sorption isotherm of silica on calcite particles

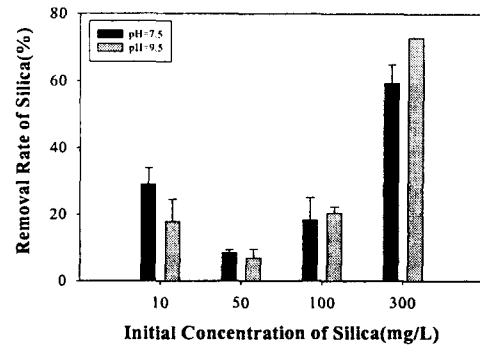


Fig.3. Removal % of silica by calcite

휴믹산의 흡착 결과는 Langmuir isotherm을 따르므로 calcite 표면에 단분자층으로 흡착됨을 알 수 있다(Fig.4 참조). 흡착에 대한 pH의 영향은 휴믹산의 농도가 낮을 때는 pzc 이하에서 높은 흡착율을 보였으며, 농도가 증가할 수록 pH 차이에 의한 영향이 크게 나타나지 않았다(Fig.5 참조).

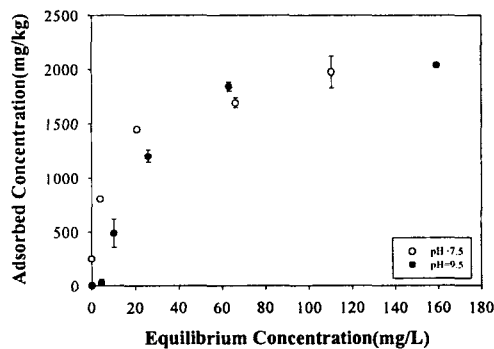


Fig.4. Sorption Isotherm of humic acid on calcite particles

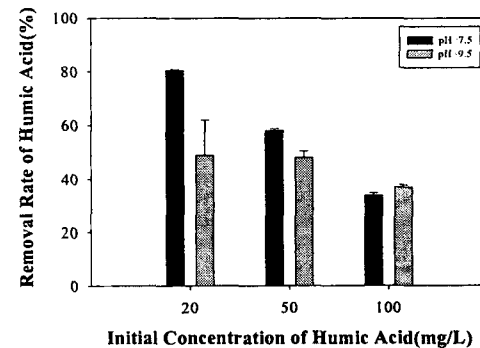


Fig.5. Removal % of humic acid by calcite

이상과 같이 brackish water내의 실리카와 휴믹산은 calcite를 이용한 처리 방법으로 제거가 가능하며 이를 실제 막 공정에 적용하여 fouling 현상을 감소시키는 효과를 기대할 수 있다.

#### 4. 참고문헌

- 1) Sparks, Environmental Soil Chemistry, Academic Press, U.S.A.1995.
- 2) Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, 2nd Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996.
- 3) Maartens, A., Swart, P., Jacobs, E.P., "Feed-water pretreatment : methods to reduce membrane fouling by natural organic matter", *Journal of Membrane Science* 163:51-62, 1999.
- 4) Bremere, I., Kennedy, M., Mhyio, S., Jaljuli, A., Witkamp, G.J., Schippers, J., "Prevention of silica scale in membrane systems : removal of monomer and polymer silica", *Desalination* 132:89-100, 2000.