

역삼투막을 이용한 제철폐수 처리 시 실리카 및 철 이온이 막 폐색에 미치는 영향

오희완* · 이채영**

Oh, Hee-Wan*, Lee, Chae-Young**

Effect of Silica and Iron on the Fouling Tendency of Reverse Osmosis Membrane for Treating Wastewater from an Integrated Iron and Steel Mill

ABSTRACT

An integrated iron and steel mill uses a large amount of water and produces wastewater which contains various contaminants such as iron, manganese, etc. Especially, in some regions of Southeast Asia, the concentration of silica in iron and steel mill wastewater is higher than in other countries. Silica is known to be one of the main causes for fouling in the membrane processes for water reuse. In cases of high concentrations of silica in iron and steel mill wastewater, the ferrous silicate tends to be formed. This could lead to higher fouling tendency depositing on the membrane surface. Therefore we conducted a pilot test to investigate the effect of silica and iron on the fouling tendency of reverse osmosis (RO) membrane for treating two types of wastewater from an integrated iron and steel mill. In this case of treated wastewater from iron and steel mill, RO pilot plant was operated with the fluxes 15.9LMH and 18.8LMH for 112 days to investigate the fouling characteristics. The results found that the fluctuation of flux was much wider than the average flux and the minimum permeability was low at 78%. In the case of treated runoff from an integrated iron and steel mill, the average concentration of iron was lower than in wastewater. RO pilot test was conducted with the flux 18.8LMH for 46 days. The results found that runoff had a lower fouling tendency and pre-treatment using microfiltration (MF) could minimize the fouling problem of RO.

Key words : Silica, Iron and steel mill wastewater, Fouling, Reverse osmosis, Runoff, Reuse

초록

제철공정에서 물 사용량은 조강 생산량 당 $4.2\text{m}^3/\text{톤}$ 으로 많으며 폐수의 성상에 있어서 철, 망간 등 물질을 포함하고 있다. 특히 동남아시아의 일부 지역은 다른 지역에 비해 실리카의 농도가 높다. 실리카는 물 재이용을 위한 막 처리과정에서 막 폐색의 주된 요인으로 작용하기 때문에 물 재이용에 있어 제한요소이다. 실리카 농도가 높은 제철폐수의 경우 철 이온과 실리카에 의한 규산제일철 형성에 의한 막 폐색 발생우려가 높다. 본 연구는 두 가지 경우에 대하여 파일럿 테스트를 실시하였다. 제철폐수 처리수의 경우 RO 파일럿 테스트는 플럭스 15.9LMH 및 18.8LMH로 112일 동안 수행하였다. 실험결과 플럭스의 변동 및 차압(TMP, trans membrane pressure)이 크게 나타났으며, 최소 투과율은 78%로 낮아 막 폐색 가능성을 확인할 수 있었다. 오타수 처리수를 이용한 RO 파일럿 테스트는 플럭스 18.8LMH로 46일 동안 수행하였으며, 철 이온 농도는 0.11mg/l 으로 폐수 처리수보다 낮았다. 실험결과 철 이온 등의 농도가 낮은 오타수 처리수는 플럭스 및 TMP의 변동이 작아 RO 막 폐색현상이 폐수 처리수보다 저감됨을 알 수 있었다. 유입수 조건이 실리카, 철 및 망간 농도가 높은 경우 MF 전처리를 통해 RO 막 폐색현상을 저감시킬 수 있었다.

검색어 : 실리카, 제철폐수, 막 폐색, 역삼투막, 오타수, 재이용

* 정희원 · 수원대학교 토목공학과 박사과정 (The University of Suwon · ohhw@poscoenc.com)

** 종신회원 · 교신저자 · 수원대학교 토목공학과 교수 (Corresponding Author · The University of Suwon · chaeyoung@suwon.ac.kr)

Received May 21, 2018/ revised June 20, 2018/ accepted June 21, 2018

1. 서론

철광석 및 코크스 등을 원료로 철을 생산하는 제철공정은 크게 원료처리, 제선, 제강, 연주 및 후관공정으로 구분할 수 있다. 제철공정에서 각 공정별로 요구되는 용수의 수질과 배출되는 폐수의 경우 오염물질의 농도가 매우 상이하다. Wong et al.(2014)은 제철폐수 중 재이용 가능한 폐수를 선정하고자 각 구역별 발생폐수(화성폐수, 생활오수, 냉연공장 폐수 등)의 수질특성을 조사하였다. 또한 스케일 억제제 주입을 통한 폐수 처리수 재이용을 검토한 결과 냉연공장 폐수가 수질측면에서 유리하나 재이용수량이 전체 수량의 10%로 나타났다. Choi et al.(2014)은 제철소 제강공장에서 발생하는 폐수의 경우 칼슘과 마그네슘 등 스케일 유발물질이 고농도로 존재하여 이의 제거가 필요하다고 제시하였다. Choi(2013)는 제철폐수를 재이용하기 위해서는 활성탄을 이용한 유기물 전처리가 필요하다고 제시하였다.

동남아시아 A 제철소의 경우 연간 조강 생산량은 300만 톤이며 일일 용수 사용량은 35천m³으로 조강 생산량 당 용수 사용량은 4.2m³/톤으로 나타났다. 용수 사용량이 많은 제철산업의 경우 이의 절감을 통해 제조원가를 줄이거나 폐수 배출량 저감을 통한 수생태계의 안정화에 기여 및 고순도의 공정용수 활용을 목적으로 폐수 재활용에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 즉 고순도의 공정용수 활용을 목적으로 활성탄, microfiltration (MF), reverse osmosis (RO) 등을 이용한 폐수 재활용에 대한 많은 연구가 진행되고 있다(Sahachaiyunta et al., 2002; Kimura et al., 2016; Safarik and Phopps, 2017).

재이용설비 운영에 있어 가장 큰 문제점은 막의 폐색이며, RO설비를 이용한 폐수를 재이용하는 경우 막 폐색에 의해 RO 플럭스 감소 및 막 수명이 단축된다(Koo et al., 2001). 특히 실리카의 농도가 높은 폐수 처리수를 재이용 용수의 원수로 이용하는 경우 용해성 염 또는 실리카의 석출에 의한 막 폐색이 발생될 수 있으며, 막에 형성된 스케일은 세척에 의해 제거하기 어려워 막을 교체해야 하는 등의 문제점이 있다(Sheikholeslami et al., 2001). 본 연구 대상 지역의 경우 실리카 농도가 높고 제철 폐수의 경우 철과 망간 등의 농도가 높다. 따라서 파일럿 테스트를 통해 이들 물질이 RO 막에 미치는 영향에 대해 검토가 필요한 실정이다. Roque(1996)는 다양한

종류의 실리카에 대하여 정의하였으며 pH 8이하에서 대부분의 실리카는 orthosilicic (monosilicic) acid로 존재하며, pH 8이상에서는 silicate 이온 형태로 존재한다. Pham et al.(2012)은 철 또는 알루미늄에 의해 산화된 다공성 실리카의 용해도는 다른 다공성 실리카의 용해도에 비해 낮으며 용해시간은 3~20배 느리다고 보고하였다. Chan et al.(1995) 및 Weres et al.(1981)은 비정질 실리카는 매우 느린 반응성 때문에 천천히 결정성 실리카로 변하게 된다고 제시하였다. 막 제조사의 자료에 의하면 양이온에 의한 실리카의 영향을 최소화시키기 위해서는 철, 알루미늄의 농도를 0.05mg/l 이하로 유지하거나 실리카 농도를 낮추어야 한다(DOW Chemical Co.). 본 연구에서는 실리카 및 철과 망간 등의 농도가 높은 폐수 처리수와 실리카 농도가 높은 단지 내 오타수 처리수를 재이용설비 원수로 사용하는 경우 플럭스(flux), 차압(trans membrane pressure, TMP) 및 막 폐색(fouling)현상 등 RO 막에 미치는 영향을 현장의 파일럿 테스트를 이용하여 수행하였다.

2. 연구방법

본 연구는 높은 농도의 실리카 및 철과 망간 등이 RO 설비 운전에 미치는 영향을 검토하기 위해 동남아시아 A제철소 폐수 처리수와 제철소 단지에서 배출되는 오타수 처리수를 이용하여 파일럿 테스트를 수행하였다.

2.1 유입수질 분석

A제철소 발생 폐수를 통합처리 하는 종말처리장 폐수 처리계통과 오타수 처리계통의 처리수를 대상으로 RO의 성능에 영향을 미치는 항목(pH, 수온, 알칼리도, 바륨, 스트론튬, 철, 망간 등)을 Standard Methods (APHA, 2012)에 준해 분석을 수행하였다.

2.2 파일럿 테스트

2.2.1 실험장치

파일럿 플랜트는 원수조, 처리수조 및 공기공급 장치가 설치된 20ft 컨테이너 1개동과 MF 및 RO장치, 약품주입 장치 및 운전실 설치된 40ft 컨테이너 1개동을 포함한 2개동으로 구성되어있다.

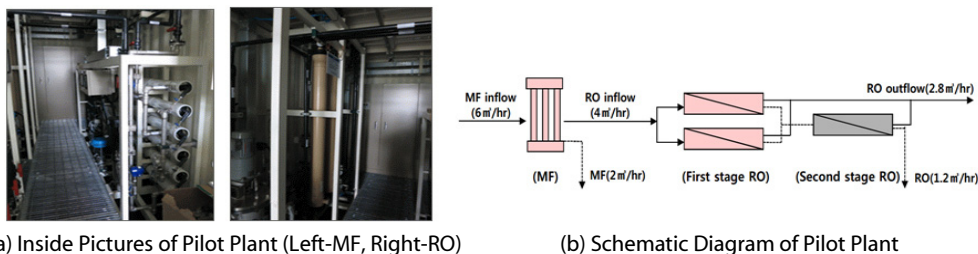


Fig. 1. Photos and Schematic Diagram of Pilot Plant

파일럿 장비는 전처리 시설인 multi media filter (MMF, 6m³/hr), micro filter (MF, 6m³/hr), brackish water reverse osmosis (BWRO, 4m³/hr), 약품탱크 및 펌프로 구성되어 있으며 파일럿 내부 사진 및 장비 모식도는 Fig. 1과 같다.

파일럿 테스트에 사용된 MF의 재질은 PVDF (polyvinylidene fluoride), 공극 크기는 0.1 μm, 최대압력은 300kPa이다. RO 막 타입은 PA-TFC (polyamide thin-film composite)이며 element 내부 직경은 4in, 최대 유입유량은 3.6m³/hr이며 상세한 사항은 Table 1과 같다.

Table 1. Specification of MF and RO

(a) Specification of MF Membrane Module

Item	Unit	Specification
Model type		UNA-620A (Microza™)
Material type		PVDF
Membrane area	m ²	50
Nominal pore size	μm	0.1
Module dimension	mm	2,388 × φ165

(b) Specification of RO Membrane Module

Item	Unit	Specification
Model type		BW30-4040 (DOW Filmtec™)
Membrane type		PA-TFC
Salt rejection	%	99.5
Inside diameter	in	4

2.2.2 제철폐수 처리수를 원수로 이용한 실험

제철폐수 처리수를 고순도의 재이용 용수로 활용하기 위해 RO 설비를 이용하는 경우 폐수 처리수에 잔류하는 용해성 물질에 의해 막 폐색이 초기에 발생할 수 있다. 막 폐색의 가장 큰 원인은 RO 막에 형성된 무기성 스케일이며 이로 인해 막 교체가 발생된다. 따라서 실리카, 철 및 망간 등의 농도가 높은 경우에 대한 RO 막에 미치는 영향에 대해 검토할 필요성이 있어 파일럿 테스트를 수행하였다.

제철폐수 처리수를 이용한 RO 파일럿 테스트는 112일 동안 수행하였으며, 이 기간 중에 RO의 플럭스를 증대시켜 실험을 수행하였다. 테스트 초기에 RO의 플럭스는 15.9LMH로 91일간 운전하였으며 이후 RO의 플럭스는 18.8LMH로 증가시켜 21일 운전하였다. 플럭스를 증대시켜 운전한 사유는 최대 가능 플럭스를 검토하기 위해 수행하였다. 실험에서 RO의 압력변화, 유입 및 처리수의 TDS (total dissolved solids), 플럭스, CIP (clean-in-place) 주기

등을 측정하여 RO의 TMP 및 투과율(permeability) 등을 검토하였다.

2.2.3 옥탁수 처리수를 원수로 이용한 실험

폐수 처리수의 경우 초기에 RO 막을 폐색시킬 수 있는 염 화합물 형성물질인 철, 망간 등의 농도가 높다. Wong et al.(2014)은 제철소 발생 폐수를 대상으로 재이용성을 검토한 결과 냉각 및 세척용수가 RO의 회복율이 72%로 높고 또한 스케일 억제제 주입율이 낮다고 보고하였다. 따라서 본 연구는 제철소 단지 내에서 발생하는 옥탁수 처리수를 RO 원수로 사용할 경우 막 폐색현상을 완화시켜 운영비 절감 및 유지관리 측면에서 유리 할 것으로 판단되어 이에 대한 파일럿 테스트를 수행하였다.

옥탁수 처리수를 이용한 RO 실험은 46일 동안 수행하였으며, RO의 플럭스는 18.8LMH로 운전하였다. 실험에서 RO의 압력 변화, 유입 및 처리수의 TDS, 플럭스, CIP 주기 등을 측정하여 RO의 TMP 및 투과율 등을 검토하였다. CIP는 평균 투과유량 10% 감소, 처리수 염 투과율 5~10% 증가 또는 평균 TMP 10~15% 증가 조건 중 1개 또는 그 이상 발생할 경우 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제철폐수 처리수를 원수로 이용한 실험

3.1.1 유입수질 특성 분석

폐수 처리수의 평균 pH는 6.9이며 평균 수온은 31.1°C로서 이론적인 실리카 용해도는 140mg/l이다. TDS는 734.8-2,151.0mg/l로 나타났다. 전기전도도는 2,072 μS/cm으로 Wong et al.(2014)이 조사한 값(2,368~7,390 μS/cm)보다 낮았으며 알칼리도는 94mg/l로 낮고 대부분은 중탄산염(HCO₃⁻) 형태로 존재하는 것으로 판단된다.

Fig. 2는 염 화합물 형성 물질 중 바륨, 스트론튬, 철 이온 농도를 측정한 결과이다. 폐수 처리수의 바륨 농도는 초기에 높고 변동이 심하였으며 후반부에 스트론튬과 같이 상승하였는데 이는 각종 세척용수 유입에 따른 영향으로 판단된다. 바륨, 스트론튬은 황산염과 반응하여 염 화합물을 형성하며 형성된 염 화합물의 용해도는 낮아 RO 막에 스케일을 형성시키기 때문에 전처리가 필요하다. 황산바륨(BaSO₄)의 이온화적(ion product)은 10.05×10⁻⁹, 용해도 적(K_{sp}, 25°C)은 0.45×10⁻⁹으로 이온화적이 용해도적 보다 크기 때문에 스케일 형성 가능성 있다(DOW Chemical Co.). 반면에 스트론튬은 이온화적이 작아 스케일 형성 가능성이 낮았다. 상대적으로 농도가 높은 철 이온의 경우 용해도 이하의 실리카 농도에서도 쉽게 스케일을 형성할 수 있으므로 전처리가 필요하다. 철 이온 평균 농도는 0.9mg/l으로 초기에는 상대적으로 높게 나타났으나 이후 0.1mg/l내외로 안정된 값을 나타냈다. 철 이온이 높은 경우

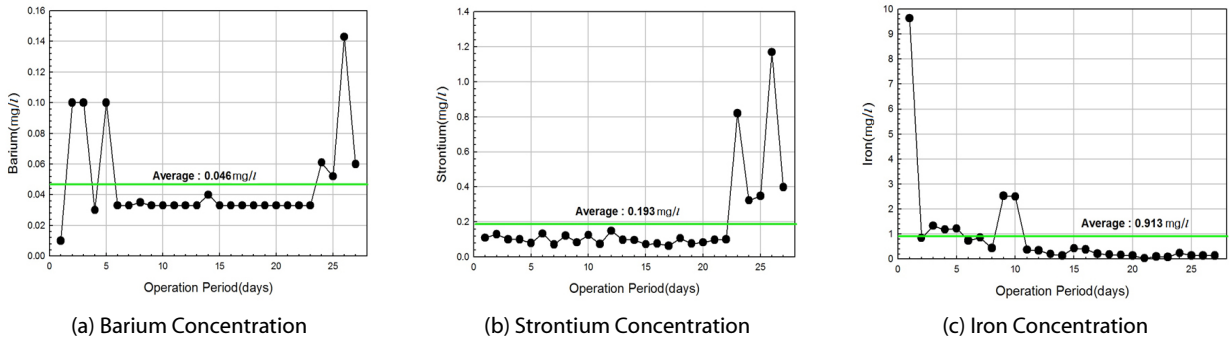


Fig. 2. Barium, Strontium and Iron Concentrations of Treated Wastewater

파일럿 설비가 막 폐색에 의해 매일 수 시간동안 정지됨을 보고하였다(Julia et al., 2016).

실리카는 스케일이 형성되면 매우 안정된 물질이 되어 제거 및 세척이 어렵기 때문에 RO 막을 교체해야 한다. 따라서 RO 막을 적용하는 경우 실리카 농도의 검토는 중요한 사항이며 용해도 이상 존재 시 스케일을 형성시킨다. 또한 칼슘, 철 및 알루미늄 등의 금속염이 존재하는 경우 실리카 화합물을 형성하며 형성된 염의 용해도는 낮기 때문에 이에 대한 검토가 필요하다. 막 제조사 자료에 의하면 실리카의 농도가 높을 경우 철, 알루미늄의 농도를 0.05mg/l 이하로 권고하고 있다(DOW Chemical Co.).

연구대상지역의 경우 하천수 및 호소수의 실리카 농도가 우리나라에 비해 높는데 이는 토질적인 영향으로 판단된다. Fig. 3은 유입수의 실리카 농도변화를 나타내고 있다. 실리카의 평균 농도는 20.5mg/l이며 최대 42.3mg/l까지 상승하였으나 이후 20~30mg/l 범위를 유지하였다. 실리카에 의한 막 폐색을 조사하기 위해 Sahachaiyunta et al.(2002)은 실리카 농도 120mg/l을 연속주입 테스트를 하였는데 실험결과 실리카는 막 표면에 지속적으로 축적되며 플럭스는 지속시간과 회복률 증가에 따라 감소된다고 하였다.

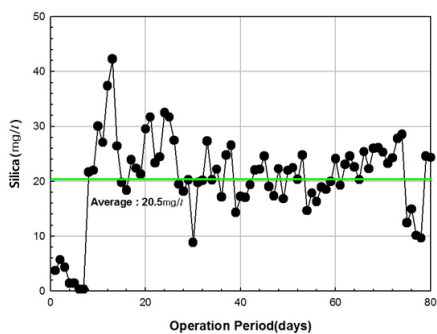


Fig. 3. Silica Concentration of Treated Wastewater

3.1.2 RO 파일럿 설비 운전결과

제철폐수 처리수를 원수로 RO 파일럿 테스트 결과 유출수의 평균 TDS 농도는 24.4mg/l로 나타났다. 플럭스 15.9LMH 운전 시 평균 TMP는 1.32bar, 최대 TMP는 1.78bar로 평균 TMP보다 135% 높게 나타났다. 최소 플럭스는 12.52LMH로 평균 플럭스 대비 78.8%로 낮아 플럭스의 변동이 크고, 평균 투과율은 2.38LMH/bar, 최소 투과율은 1.87LMH/bar으로 평균 투과율 대비 78.5%로 낮았다. 이와 같은 결과는 실리카 및 철 이온의 농도가 높아 막 폐색현상에 의한 TMP 및 플럭스의 변동이 큰 것으로 판단된다. 유입수의 철 이온 농도가 1.3mg/l로 매우 높게 나타난 23일(1. 29~2. 21)동안 RO 막 보호를 위해 가동을 일시 중단하였다. 이후 유입수의 철 이온의 농도는 0.12mg/l로 낮게 유지되었으며, 이때의 실리카 평균 농도는 20.7mg/l이었다. Table 2 및 Fig. 4는 플럭스 15.9LMH와 18.8LMH으로 운전한 결과이다. 플럭스 18.8LMH 운전 시 RO 평균 TMP는 2.02bar, 최대 TMP는 2.16bar로 평균 TMP보다 약간 높았으며 최소 플럭스는 16.54LMH로 평균 플럭스 대비 87.8%로 높아 플럭스의 변동이 작은 것을 알 수 있었다. 평균 투과율은 2.67LMH/bar이고 최소 투과율은 2.18LMH/bar로 평균 투과율대비 81.6%로 높게 나타나 투과율의 변동이 크지 않았다. 이와 같은 결과는 철 이온의 농도가 낮고 변동이 적어 RO 플럭스를 안정적으로 유지할 수 있기 때문에 기인한다.

유량 증가 전후의 영향을 검토하기 위해 TMP 및 투과율을 측정하였다. 유량 증가 전 TMP는 1.32bar, 유량 증가 후에는 2.02bar로 0.7bar 상승하였으며, 투과율은 2.38LMH/bar에서 2.67LMH/bar으로 0.29LMH/bar 증가하였다. 이와 같이 유량증가 운전 전에 의해 TMP증가율은 53% (0.7bar)인 반면 투과율 증가율은 12% (0.29LMH/bar)로 상대적으로 낮게 나타나 에너지의 효율적 활용측면에서 다소 비효율적임을 알 수 있었다.

Sahachaiyunta et al.(2002)은 실리카 농도 120mg/l, 철 농도 1mg/l 및 3mg/l의 연속주입실험에서 막 표면에 다양한 깊이의

균열이 일정한 층으로 형성되어 급격한 막 폐색현상이 발생되었다고 보고하였다. 또한 Julia et al.(2016)은 고농도의 철과 망간처리를 위한 직접 막여과 파일럿 테스트에서 철과 실리카 석출물을 막 표면에서 관찰하였으며, 유입수의 철 이온 농도가 2.6mg/l의 고농

도인 경우 파일럿 설비가 매일 수 시간동안 정지됨을 보고하였다. 본 연구에서도 철 이온이 높은 운전초기에 막 폐색에 의한 영향으로 플럭스의 변동 및 TMP이 높게 나타났다. 그러나 철 이온 농도가 0.12mg/l로 낮아진 이후 RO 막 폐색현상 완화에 따른 일정한 플럭스를 유지할 수 있었다. 또한 MF시설을 이용한 전처리를 통해 RO 막 폐색현상을 저감시킬 수 있었다.

Table 2. TMP, Flux and Permeability of RO

(a) Flux 15.9LMH of RO

Item	TMP (bar)	Flux (LMH)	Permeability (LMH/bar)
Average	1.32	15.88	2.38
Max	1.78	19.35	2.92
Min	1.00	12.52	1.87

(b) Flux 18.8LMH of RO

Item	TMP (bar)	Flux (LMH)	Permeability (LMH/bar)
Average	2.02	18.82	2.67
Max	2.16	19.73	3.04
Min	1.61	16.54	2.18

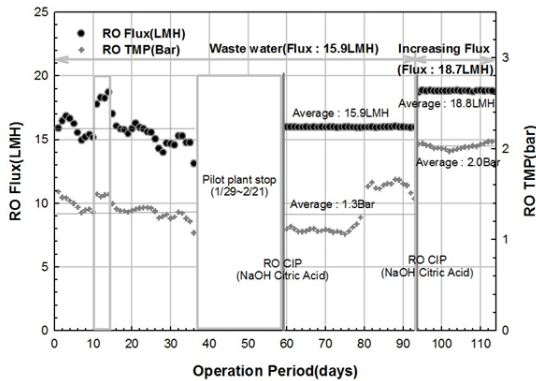


Fig. 4. TMP Change of RO to Maintain Steady Flux

3.2 오탉수 처리수를 원수로 이용한 실험

3.2.1 유입수질 특성 분석

오탉수 처리수의 평균 pH는 6.6, 평균 수온은 33.4°C이며 전기 전도도는 1,393 μ S/cm, TDS 농도는 520.8-922.5mg/l로 폐수 처리수보다 낮았으며 알칼리도는 48mg/l로 낮았다.

Fig. 5는 염 화합물 형성 물질 중 바륨, 스트론튬, 철 이온 농도를 측정된 결과이다. 바륨의 평균 농도는 0.058mg/l이나 최대 농도는 0.084mg/l로 변화폭이 크게 나타났다. 바륨과 스트론튬은 황산염 등과 반응하여 염 화합물을 형성시키는데 그 영향을 검토한 결과 황산바륨(BaSO₄)의 용해도적(K_{sp}, 25°C)은 0.28 $\times 10^{-9}$ 으로 산출되나 황산바륨의 이온화적(ion product)이 7.859 $\times 10^{-9}$ 으로 용해도적보다 크기 때문에 스케일 형성 가능성 있고 반면에 스트론튬은 이온화적이 용해도적보다 작아 스케일 형성 가능성이 낮았다 (DOW Chemical Co.). 철 이온 평균 농도가 0.6mg/l로 높게 나타났으나 일부 높게 유입된 시기(5월 8일, 4.83mg/l)를 제외하면 평균 0.11mg/l로 나타나 막 제조사의 권고값 보다 약간 높은 것으로 나타났다. 철 이온이 높게 나타난 시기는 고로(blast furnace) 설치지역에서 배출되는 오탉수의 과도한 유입에 의한 영향으로 판단된다.

Fig. 6은 유입수의 실리카 농도 변화를 제시하고 있다. 실리카 평균 농도가 30.5mg/l로 폐수 처리수의 평균 농도(20.5mg/l)보다 약 10mg/l 높고 철 이온 농도가 막 제조사 권고값보다 높다. Sheikholeslami et al.(2001)는 pH5.5~9.5에서 실리카의 용해도는 120~140mg/l로 제시하였다. Koo et al.(2001)은 실리카

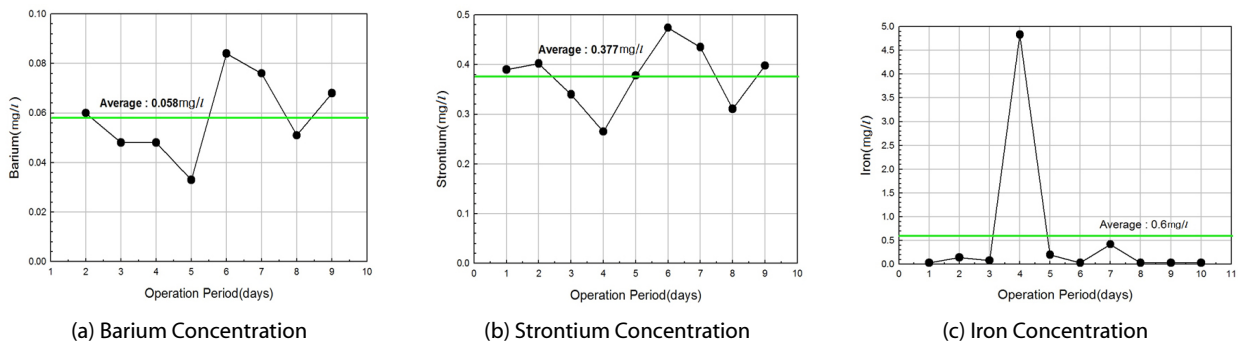


Fig. 5. Barium, Strontium and Iron Concentrations of Treated Runoff

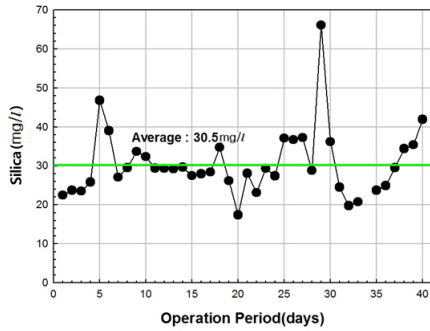


Fig. 6. Silica Concentration of Treated Runoff

농도 50mg/l이 과포화 상태는 아니지만 막 표면에 농도분극 형태로 영향을 미치는 것으로 보고하였다. 또한 철, 망간, 알루미늄 등이 존재하는 경우 실리카 화합물을 형성하며 형성된 물질이 막 폐색의 원인물질로 작용하기 때문에 실리카의 농도를 낮게 유지시켜야 할 필요성이 있다.

3.2.2 RO 파일럿 설비 운전결과

오타쿠 처리수를 원수로 이용한 파일럿 테스트는 플럭스 18.8LMH로 실험하였으며 실험결과는 Table 3 및 Fig. 7과 같다. 유출수의 평균 TDS 농도는 23.9mg/l로 제철폐수를 이용한 결과와 유사하게 나타났다. 파일럿 플랜트의 평균 TMP는 1.97bar, 최대 TMP는 2.74bar로 폐수 처리수 테스트 대비 평균 TMP는 낮았으나 최대 TMP는 0.58bar 높게 나타났다.

Table 3. TMP, Flux and Permeability of RO

Item	TMP (bar)	Flux (LMH)	Permeability (LMH/bar)
Average	1.97	18.84	3.05
Max	2.74	20.82	3.72
Min	1.18	16.67	1.98

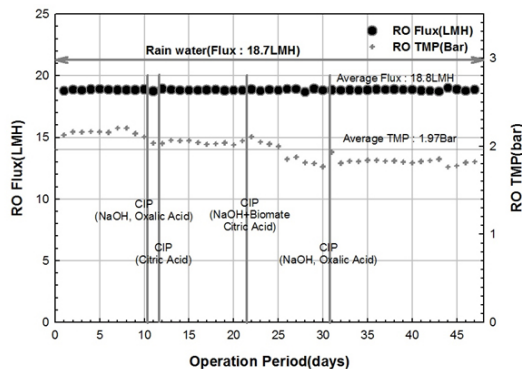


Fig. 7. TMP Change of RO to Maintain Steady Flux

파일럿 플랜트의 최소 플럭스는 16.67LMH로 평균 플럭스 대비 88%로 높게 나타나 플럭스의 변동이 작은 것을 알 수 있었다. RO의 평균 투과율은 3.05LMH/bar로 폐수 처리수 대비 0.38LMH/bar 크게 나타났으나 최소 투과율은 1.98LMH/bar로 평균 투과율 대비 64.9%로 폐수 처리수 81.6%보다 낮게 나타났다. 이와 같은 결과는 초기에 폐수 처리수를 이용한 테스트 수행에 따른 영향으로 판단되며 RO의 일정한 플럭스 유지가 어려워 2단막을 5월 5일 교체하였으며 막 교체 후 TMP이 1.9bar 내외로 안정되게 유지되었다. 오타쿠 처리수를 이용한 실험에서 TMP는 낮고 평균 투과율이 높게 나타난 것은 RO 막 폐색현상이 폐수 처리수를 이용한 실험보다 저감됨에 의한 영향으로 판단된다. Koo et al.(2001)은 실리카 농도 50mg/l, 칼슘 100mg/l 및 마그네슘 100mg/l 조건의 RO 막 실험에서 200시간 내에 플럭스 감소가 30%정도 발생됨을 보고하였다. 막 제조사의 자료에 의하면 SDI (silt density index)가 5이하인 경우에도 RO 유입수의 철 농도를 0.1mg/l 이하로 제시하였다(DOW Chemical Co.).

4. 결론

1) 제철폐수 처리수를 원수로 이용한 실험

제철폐수 처리수의 경우 바륨의 농도가 높아 황산바륨 스케일 형성 가능성이 있으며, 철 이온의 평균 농도가 0.9mg/l로 상대적으로 높게 나타났다. 또한 실리카의 농도가 20.5mg/l으로 용해도 이하로 존재하나 철 농도가 높기 때문에 규산제일철염 형성에 따른 막 폐색 요인으로 작용할 가능성이 높다.

본 연구에서는 철과 실리카 농도가 높은 원수를 이용한 RO 파일럿 테스트를 플럭스 15.9LMH 및 18.8LMH로 112일 동안 수행한 결과 철 이온의 농도가 상대적으로 높은 운전초기 막 폐색에 의한 영향으로 최소 플럭스는 평균 플럭스의 78.8%로 낮았으며, 최소 투과율은 평균 투과율의 78.5%로 낮은 결과를 얻었다. 그러나 철 이온의 농도가 0.12mg/l로 낮아진 이후 최소 플럭스는 평균 플럭스의 87.8%로 높아졌으며, 최소 투과율도 82%로 높게 나타났다. 또한 평균 TMP와 최대 TMP의 차이는 0.14bar로 작아 막 폐색현상이 초기보다 완화됨을 알 수 있었다.

2) 오타쿠 처리수를 원수로 이용한 실험

오타쿠 처리수의 경우 바륨에 의한 황산바륨 스케일 형성 가능성이 있으며, 철 이온의 평균 농도는 0.11mg/l (4.83mg/l 제외)으로 막 제조사의 권고 값보다 약간(0.01mg/l) 높았다. 그러나 실리카의 농도가 30.5mg/l으로 높아 규산제일철염 형성 가능성이 있다.

위 원수를 이용한 RO 파일럿 테스트를 플럭스 18.8LMH로 46일 동안 수행한 결과 최소 플럭스는 평균 플럭스의 88%로 높아 플럭스의 변동이 작았으며, 평균 TMP는 1.97bar로 낮고 평균

투과율도 폐수처리수보다 0.38LMH/bar 높게 나타나 플럭스 및 TMP의 변동이 작고 투과율이 높아 RO 막 폐색현상이 폐수 처리수보다 저감됨을 알 수 있었다.

연구결과 RO 막 유입수의 철 이온 농도는 0.1mg/l 이하로 낮추어야 철 이온에 의한 막 폐색현상을 저감시킬 수 있을 것으로 판단된다. 그리고 실리카의 농도가 용해도 이하이나 높은 농도로 존재하는 경우 철, 망간 농도를 0.05mg/l 이하로 유지시켜야 막 폐색현상을 저감시킬 수 있을 것으로 판단된다. 또한 유입원수의 조건이 실리카, 철 및 망간의 농도가 높은 경우 MF시설을 이용한 전처리를 통해 RO 막 폐색현상을 저감시킬 수 있었다.

References

- American Public Health Association (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, pp. 1-1496.
- Chan, S. H., Chen, Z. J. and He, P. (1995). "Effect of ferric chloride on silica fouling." *Journal of Heat Transfer*, Vol. 117, pp. 323-328.
- Choi, J. H., Yoo, C. S., Lee, J. W., Sim, J. H., Lee, S. H. and Kim, Y. O. (2014). "Scale reduction evaluation of RO system for steel wastewater reuse by chemical pretreatment." *Journal of the Korean Society of Civil Engineers* (in Korean), pp. 401-402.
- Choi, S. K. (2013). "Pre-treatment and concentrate treatment of reverse osmosis process for recycling of wastewater from ion and steel making process." *Proceedings of the 2013 Conference Korean Society of Water and Wastewater· Korean Society on Water Environment*, F-E19 (in Korean), pp. 111-112.
- Iler, R. K. (1979). *The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, pp. 1-896.
- Julia, N. H., Steve, T. and Ames, I. (2016). *Direct Membrane Treatment of Anaerobic High Iron and Manganese Groundwaters*, Harn R/O Systems, Inc., Venice, pp. 1-25.
- Kimura, K., Okazaki, S., Ohashi, T. and Watanabe, Y. (2016). "Importance of the co-presence of silica and organic matter in membrane fouling for RO filtering MBR effluent." *Journal of Membrane Science*, Vol. 501, pp. 60-67.
- Koo, T., Lee, Y. J. and Sheikholeslami, R. (2001). "Silica fouling and cleaning of reverse osmosis membranes." *Desalination*, Vol. 139, Issues 1-3, pp. 43-56.
- Pham, A. L., Sedlak, D. L. and Doyle, F. M. (2012). "Dissolution of mesoporous silica supports in aqueous solution: Implications for mesoporous silica-based water treatment process." *Applied Catalysis B : Environmental* 126, pp. 258-264.
- Roque, H. (1996). *Chemical Water Treatment: Principles and Practice*, VHC Publishers, Inc., New York.
- Safarik, J. and Phipps, D. W. (2017). "RO membrane surface factors influencing specific flux." *2017 AMTA/AWWA Membrane Technology Conference and Exposition(MTC17)*, Long Beach, California, pp. 1-12.
- Sahachaiyunta, P., Koo, T. and Sheikholeslami, R. (2002). "Effect of several inorganic species on silica fouling in RO membranes." *Desalination*, Vol. 144, Issues 1-3, pp. 373-378.
- Sheikholeslami, R., Al-Mutaz, I. S., Koo, T. and Young, A. (2001). "Pretreatment and the effect of cations and anions on prevention of silica fouling." *Desalination*, Vol. 139, Issues 1-3, pp. 83-95.
- DOW Chemical Company, *The DOW Water & Process Solution: Filmtec™ Reverse Osmosis Membranes*, Technical Manual No. 609-00071-1009, pp. 45-48, pp. 63-64.
- Weres, O., Yee, A. and Taso, L. (1981). "Kinetics of silica polymerization." *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 379-402.
- Wong, J. M., Brown and Caldwell (2014). "From industrial wastewater to ultrapure water using membrane technologies." *2014 Membrane Technology Conference & Exposition, AWWA/AMTA Membrane Technology Conference*, pp. 1-10.