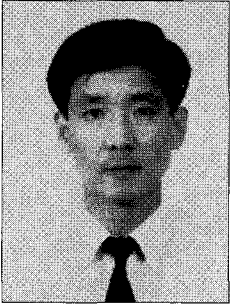


용수사용량 절감 및 폐수 재활용방안(7)



전병준
(주) 한수 기술부 부장 대행

마. 이온성 물질의 분리 기술

물속에 완전히 용해되어 이온형태로 존재하는 이온성 물질들은 물과 함께 자유로운 이동성을 갖기 때문에 응집처리나 여과 처리로는 제거되지 않으며 극히 부분적인 물질들만이 흡착이나 가교작용으로 제거될 뿐이다.

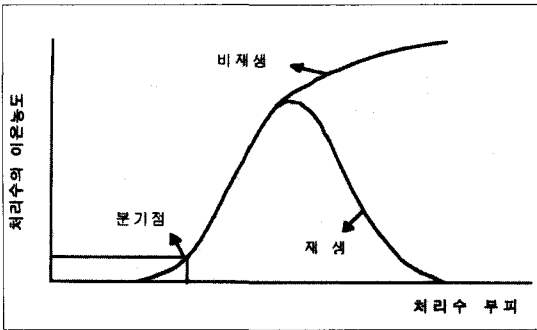
따라서 물속에 존재하는 이온성 물질을 분리하기 위해서는 이온성 물질만을 선택적으로 흡착하는 이온교환 방법이나 증발되지 않는 무기물의 성질을 이용한 증발농축법, 극히 작은 미세공극을 갖는 [표 6-8. 이온성 물질의 분리방법 개요]

| 구분 | 처리방법개요 | 특징 및 장단점 |
|------------------------------------|--|---|
| 분리방법 | | |
| 이온교환법 (Ion Exchange) | · 합성 이온교환수지(resin)층을 통과시켜, 양이온수지 및 음이온수지의 해당이온을 선택적으로 흡착 포집 | · 경제적 비용으로도 순수제조를 까지 가능 · 이온성이 없는 미세물질은 제거되지 않으므로 전처리로서 제거 필요 · 통상 대용량 처리보다 보일러용수, 공정용수등의 중·소용량의 용수처리에 주로 이용 · 처리수의 전기 전도율로서 purity 판단 |
| 역삼투막법 (R/O Membrane) | · 물분자의 크기보다 작은 공극을 갖는 막에 고압수를 가해 물분자만 겨우 빠져 나가도록 하여 물속의 이온을 포함한 오염물을 분리 | · 고압운전 필요하며 통상 CA막 또는 PA막이 사용됨. · 대용량의 용·폐수 처리가 가능 · 막의 오염을 최소화하기 위해서는 전처리 필요 (오염도 높으면 연속 운전 곤란) · 설치비가 극히 높음. |
| 증발법 (Evaporation) | · 증발응축이나 분별증류와 같이 상(phase) 변화를 통해 무기물을 분리하는 방법 | · 대규모의 Energy 비용이 소요 · 기체상 오염물 등의 분리가 곤란 · 고농도 유기폐수등의 농축 분리에 응용 |
| 흡착법 (Adsorption) | · 활성탄, 활성 알루미늄, 활성 실리카 등의 흡착제를 이용하여 이온성 물질을 흡착 분리 | · 특정 오염물질의 제거에 주로 이용 · 경제적 비용이 높음. · 오염물질, 흡착제 등의 조건에 따라 흡착 효율의 차이가 높음. |
| 석출법 (Precipitation) | · 주로 금속성 이온물질이 알칼리 조건에서 수산화물로 석출하거나, 황화물과 결합하여 극히 낮은 용해도에 의해 석출하는 용해도 특성을 이용 | · 중금속 물질의 제거에 주로 이용 · 주로 알칼리 조건에서 수산화물로 석출시키는 알칼리 공침법이 보편적임. · pH에 따른 금속 용해도 등 용해도에 의해 효율이 좌우됨. |
| 활성오니법 (Active Sludge Treatment) | · 미생물을 이용하여 수중에 존재하는 유기물을 영양원으로 세포 증식하여 현탁성 입자로 전환 | · 유기물의 제거에 주로 이용 · 대용량을 경제적으로 처리 가능 · 미생물의 생육조건 조절이 처리 효율에 직접 |

Membrane(膜)을 이용하여 물만을 통과시키는 역삼투막법, 이온성 물질의 용해도를 이용한 흡착이나 석출법 등이 실제 산업 용·폐수의 Reuse에서 검토될 수 있는 방법이다.

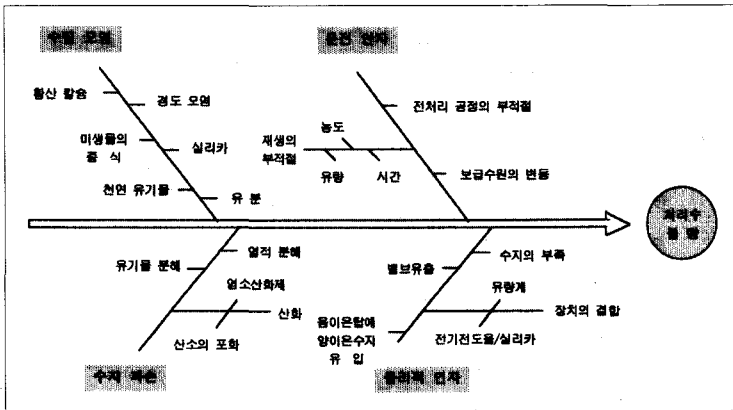
바. 이온교환수지를 이용한 용존이온의 제거

이온교환수지를 이용한 폐수처리 방법은 폐수중에 함유된 유해 이온물질이 물속의 이온물질을 모두 제거하면서 해당 이온을 제거하게 된다. 결국, 이온교환수지에 의한 폐수처리는 선택적인 이온제거는 불



(그림 6-8. 이온교환수지의 파괴 곡선)

가능하며, 이온교환수지가 이온성분에 의해 포화되면 재생해야 한다. 또한 배출처리의 경우 배출수 중의 기준 농도 이상에 달하게 되면 재생이 필요하게



(표 6-9. 처리수질 불량시 Trouble Shooting)

[표 6-10. 대표적 이온교환수지의 물성]

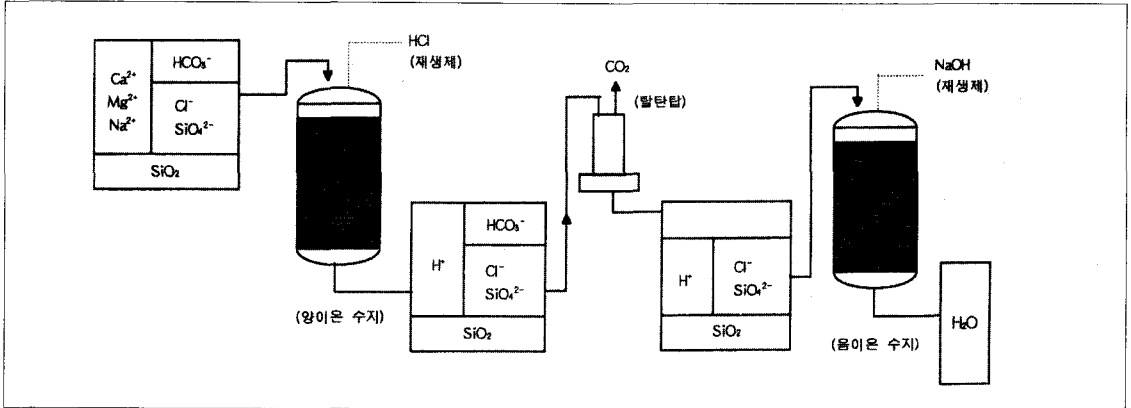
| | Cation exchange resin | | Anion exchange resin | |
|---|-------------------------------|--------------------|-------------------------------|---------------------------|
| | Strong acid | Weak acid | Strong basic | Weak basic |
| Ion-form of commodity | Na-form | H-form | Cl-form | OH-form |
| Color and form | Light brown translucent beads | White opaque beads | Light brown translucent beads | Light yellow opaque beads |
| Apparent density (g/L)(reference value) | 825 | 690 | 685 | 650 |
| Moisture (%) | 43 ~ 50 | 40 ~ 46 | 43 ~ 47 | 39 ~ 45 |
| Exchange capacity (meq/L) | above 1.9 | above 3.5 | above 1.3 | above 2.5 |
| Effective diameter (mm) | 0.4 ~ 0.6 | 0.35 ~ 0.55 | 0.35 ~ 0.55 | 0.35 ~ 0.55 |
| Uniformity coefficient | below 1.6 | below 1.6 | below 1.6 | below 1.6 |
| Size range (μ)(below 297μ: below 1%) | 1,190 ~ 297 | 1,190 ~ 297 | 1,190 ~ 297 | 1,190 ~ 297 |

되며 이 점을 Break-point(과괴점)라고 한다.

통상, 이온교환수지의 완벽한 오염물 제거 효과를 얻기 위해서는 전처리를 통한 Suspended Solid의 제거, 미생물의 살균제거, 가급적 기타 오염원이 낮은 폐수의 공급등 예비처리가 필요하다. 또한, 이온교환처리수의 처리 수질이 불량하거나 처리수채수량이 감소될 경우에는 제반 조건과 운전상황의 검토가 필요하다.

이온교환수지는 『Give and Take』 반응에 의해 물속의 이온성물질을 제거하므로 수지말단에 이온성물질이 모두 흡착되면 재생을 통하여 다시 처음 상태로 복구시켜야 한다.

재생은 통상 연수장치(Softner)의 경우에는 소금(NaCl)을 사용하며, 순수장치의 양이온 교환수지의 경우에는 염산(HCl)이나 황산(H₂SO₄)을, 음이온 교환수지(가성소다(NaOH)를 5~10% 농도로 침적시켜 재생하게 된다. 재생반응은 농도차에 의해 진행되므로 재생제의 농도는 5%이상이 적합하다. 물속의 이온성물질을 제거하는 이온교환수지의 이용은 오염물 농도가 높을수록 재생주기가 단축되기 때문에 주로 공정용수의 순수제조나 보일러 용수의 제조 등이 주로 이용되고, 폐



[그림 6-11. 순수 제거 처리장치(3B3T형)의 Flow 개념도]

수처리에서는 중금속의 제거 등에 이용되고 있다.

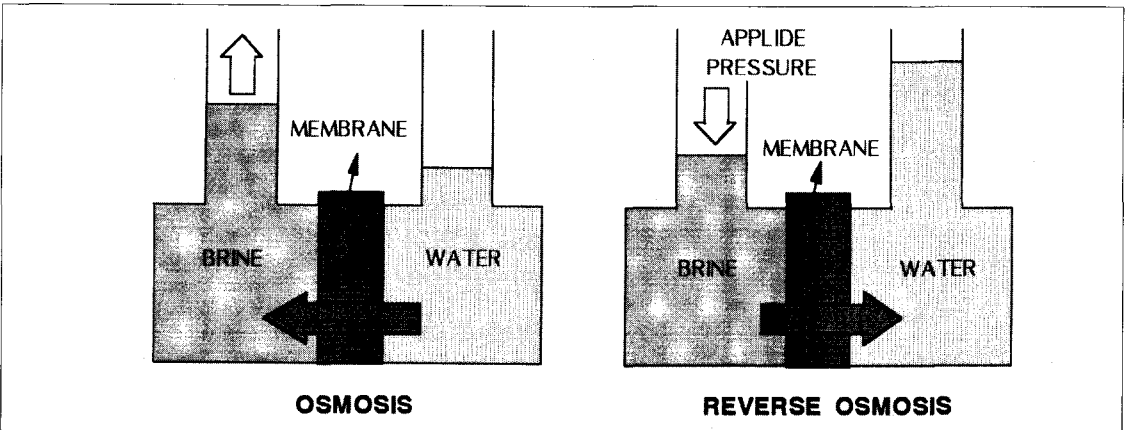
사.역삼투막법(Reverse Osmosis Membrane Treatment)에 의한 오염물 제거

1748년 ABHE NALLET에 의해 발견된 삼투현상은 세포막과 같은 반투막을 사이에 두고 저농도 용매가 고농도의 용액으로 이동하는 현상이다. 즉, 저농도 용액에서 고농도 용액으로 이동하는 정상적인 삼투 현상을 반대방향으로 진행되도록 고농도측에서 압력을 가하는 방법을 통해 고농도측의 불순물을 분리해 내는 방법이 역삼투막법이다.

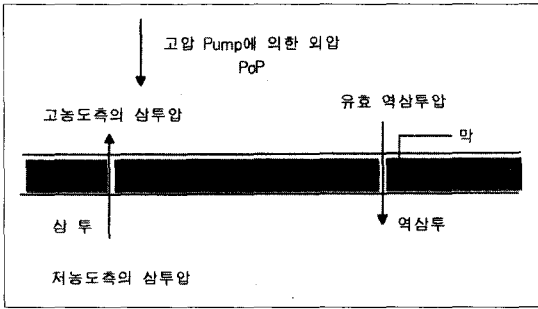
역삼투현상을 이용하여 물질을 분리하는 역삼투 공정은 막의 물리화학적 특성, 분리대상 물질의 물리화학적 특성, 그리고 압력차를 추진력으로 하는 세가지 요소의 조합에 의해 행하여진다. 역삼투를 일으키는 압력은 그 용액의 삼투압 이상으로 되어야 하고 실제 사용상의 압력은 삼투압의 2배 이상이며, 유효 역삼투압은 다음 식으로 표시된다.

$$P_{eff} = P_{op} - \Delta\pi$$

- P_{eff} : 유효 역삼투압
- P_{op} : 고압 Pump에 의해 가해진 압력
- $\Delta\pi$: 삼투압의 차이 ($\pi - \pi_w$)
- π : 막의 고농도측 용질이 가지는 삼투압
- π_w : 막의 저농도측 용질이 가지는 삼투압



[그림 6-12. 삼투작용과 역삼투작용의 개념도]



(그림 6-13. 역삼투 메카니즘)

(표 6-11. 처리방법에 따른 에너지 소비량 비교(해수담수화 경우))

| 방식 (PROCESS) | 에너지 소비량 (kwh/m) | 비고 |
|--------------|-----------------|----|
| 증발법 | 약 25 | |
| 역삼투막법 | 약 7 | |
| 냉동법(LNG이용) | 약 3 | |
| 전기투석법 | 약 18 | |

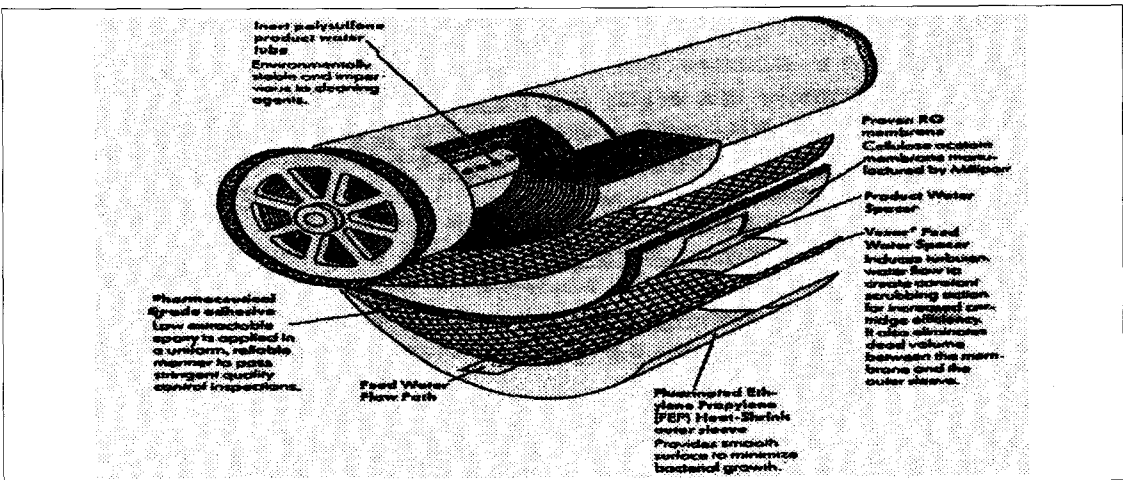
(표 6-12. 역삼투법의 장단점)

| 장점 | 단점 |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> 에너지 소비가 작은 편이다. 상변화(Phase exchange) 없이 분리되므로 대용량이 단시간에 처리가 가능하다. 장치 및 조작방법이 단순하다. 처리수질이 초순까지도 얻을 수있다. | <ul style="list-style-type: none"> 막(Membrane)의 물리화학적 강도가 약하다. 설치비가 대단히 높다. 막오염이 있고 막의 수명이 비교적 짧아 막교환 비용이 높다. 고압운전을 요구하므로 운전비용이 높다. |

이때 물의 이동은 반투막에 접촉해 있는 양쪽 용질의 압력차가 추진력이며 압력에는 반드시 수용액의 역삼투압차가 관계한다. 역삼투막법은 수용액중의 물만 통과시키는 반투막의 특성과 앞에서 설명한 삼투현상을 이용하여 탈염시키는 대표적인 담수화 방법이다. 그 원리를 간단히 설명하면 고분자 반투막을 사용하여 수용액측에 그 삼투압 이상의 기계적 압력을 가하면 용질은 분리되고 담수를 얻을 수 있는 일종의 여과라고도 할 수 있어 원리 자체는 매우 간단하다.

이 역삼투압법의 최대 특징은 담수화에 필요한 에너지 소비량이 증발법, 전기투석막법과 비교하여 상당히 적다. 그 값은 증발법 보다는 약 1/4, 전기투석막법 보다는 약 1/3의 값을 나타내며, 각 방식의 에너지 소비량을 비교하면 (표 6-11)과 같다.

역삼투막법(R/O법)에 사용되는 Membrane은 단순한 여과포의 공극을 더욱 미세하게 하려는 시도에서 비롯되었다고 이해될 수 있으며, 미세한 여과포는 Micro filter와 같은 섬유 filter(막의 pore size 0.02~0.10 μm)로, 다시 한의 여과막(Ultra filter, pore size 0.001~0.05 μm)으로 발전하고 역삼투막(R/O membrane, pore size 0.001~0.01 μm)로 까지 발전한 것으로서 1950년대 C.E REID가 Cellulose Acetate막을 발견한 것이 실용화



(그림 6-14. Spiral Wound Type R/O 모듈의 예)

[표 6-13. 상품화된 R/O셀비의 막과 모듈의 형태와 구분]

| 막의 재료 | 제작회사 | 막형태 | 모듈형식 | 상품명 |
|------------------|-----------|-------------|--------------|---------------|
| 초산셀룰로오즈계 (CA) | U.O.P | 비대칭막 | SPIRAL, 관형 | ROGA |
| | ENVIROGE | " | " | ENRO |
| | NICS | " | " | " |
| | DESALINAT | " | SPIRAL | " |
| | ION | " | " | C-1' |
| | DU POINT | " | " | " |
| | OSMONICS | " | " | " |
| | DOW | " | HOLLOWFIBER | DOWEX |
| | TORAY | " | SPIRAL | SC-3100P |
| | KURITA | " | " | KROC-85 |
| TOYOBO | " | HOLLOWFIBER | HR-5230 | |
| NITTO | " | 관형 | " | |
| POLYAMIDE계 (PA) | DU PONT | " | HOLLOWFIBER | PERMASEP B-10 |
| | " | " | " | " B-9 |
| | " | " | SPIRAL | PERMASEP B-15 |
| 복소환 POLYMER계 | CELLANEA | " | SPIRAL | " |
| | SE | " | HOLLOWFIBER | " |
| 수용성 POLYMER계 가교계 | TEJIN | " | 관형 | PBIL |
| | NORTH | 복합막 | SPIRAL, 관형 | NS-100 |
| | STAR | " | " | PA-300 |
| | U.O.P | " | SPIRAL | PA-100 |
| | " | " | " | LP-300 |
| 중합성 MONOMER계 | SMITOMO | " | 관형 | RO-100 |
| | MORTHSTAR | 복합막 | SPIRAL | NS-200 |
| | ENVIROGE | " | " | SPFA(NS-200) |
| | NICS | " | " | " |
| | OSMONICS | " | " | NS-200 |
| | TORAY | " | " | PEC-1000 |
| | FILM TECH | " | " | FT-30 |
| | F R L | " | " | NS-200 |
| | GULFSOUTH | " | HOLLOW FIBER | " |
| | REARCH | " | SPIRAL | NS-200 |
| INSTITUTE | " | " | NTR-7100 | |
| NITTO | " | " | NTR-7250 | |
| ELECTRIC | " | " | " | |

단계의 출발이다.

이후 산업체에서 사용되는 실용적인 반투막이 최초로 개발된 것은 1960년 LOEB와 SOURIRAJAN에 의한 비대칭 초산 셀룰로오즈(ASYMMETRIC ACETATE CELLULOSE) 막이었으며, 이 막은 막 표면이 1μm 정

[표 6-14. 분리방법에 따른 물질의 분리효과 비교]

| | Ion | Organic | Pyrogen | Microbe | Particle | 판정기준 |
|-------------------|-----|---------|---------|---------|----------|------------|
| Evaporation | OO | OO | OO | OO | OO | OO : 효과 우수 |
| Micro filter | X | X | X | OX | OO | |
| Membrane | O | OO | OO | OO | OO | O : 효과 양호 |
| Active Carbon | XX | O | OX | X | X | OX : 효과 보통 |
| Ion Exchange | OO | X | X | X | X | |
| RO + Ion Exchange | OO | OO | OO | OO | OO | X : 처리 불량 |

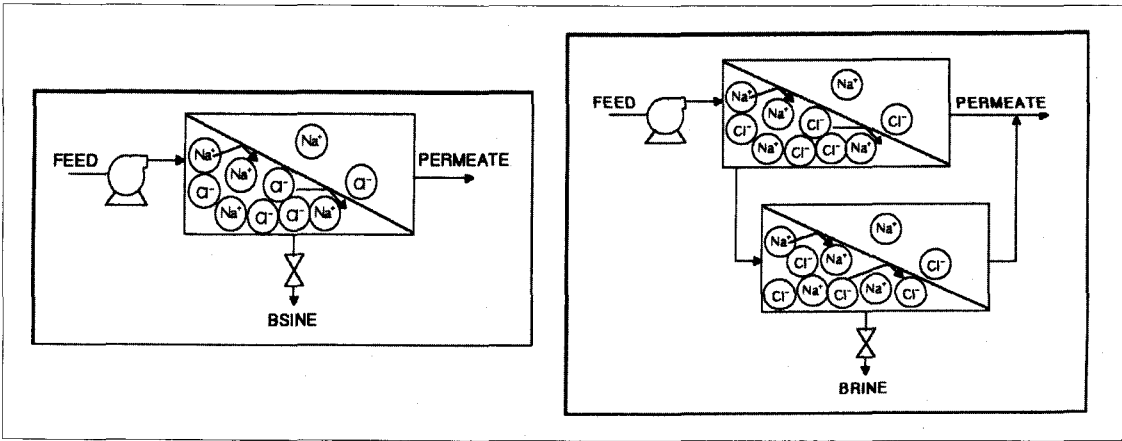
[표 6-15. Membrane 운전시의 고려인자]

| 구분 | 세부사항 |
|-----------|--|
| 처리효율 관련인자 | <ul style="list-style-type: none"> 오염물의 농도 - 막의 미세공극에 Scale 형성 부유물입자(SS) - 막의 공극을 폐쇄 미생물 - 점액질에 의한 공극의 폐쇄 |
| 영향 인자 | <ul style="list-style-type: none"> TDS - 10,000ppm 이하에 적용 가능 (안정운전을 위해서는 2,000ppm 이하가 바람직) 용액의 pH - 막의 손상에 영향 <ul style="list-style-type: none"> CA막의 적정 pH는 5~6, PA는 영향이 작음. 압력 - 일반적인 운전압력은 10~40kg/cm²으로 알려져 있다. 온도 - 38℃이상에서는 막손상이 증가하며 표준온도는 21℃이하 탁도 - 통상 2ppm이하로 관리, 입자크기는 25μm이하 관리 공급유속 - 1.2~76.2cm/sec |
| 전처리역세 | <ul style="list-style-type: none"> Scale 성분의 제거 - 탄산칼슘, 황산칼슘, 철, 망간 등의 Scale 발생물질을 Alkalinity 첨가방법으로 수산화물 공침시킴. 별도의 스케일 방지제를 사용하여 방지 pH 조정 역세주기 - 24~48hr(공정수의 1~5%가 손실) 화학적품세정 - 막에 고착화된 오염물을 제거하기 위해 적용 3~6개월에 1회정도 빈도로 적용 |

도의 얇은 박층이고 나머지는 투과저항이 적은 다공성층으로 구성되어 있다. 그후 많은 연구가 이루어져 초산 셀룰로오즈계 이외의 폴리이미이드계 막도 개발되었으나, 둘다 LOEB-SOURIRAJAN막이 모체로 되고 있다. 이런 막들은 탈염성능과 장치의 미비로 실용화에 이르지 못하고 염분농도가 높은 담수(BRACKISH WATER)의 탈염에 사용되어 왔다.

염분농도 35,000ppm, 삼투압 약 25기압의 해수로부터 염분농도 500ppm 이하의 담수를 얻을 수 있는 막장치의 개발은 기술적으로도 큰 목표가 되어왔다. 1958년부터 반투막 연구를 시작한 미국의 DU PONT社가 1970년 AROMATIC POLYAMIDE 중공사막(HOLLOW FIBER) 막을 이용한 염수처리용 역삼투 모듈(MODULE) PERMASEP B-9을 시판하였고, 1973년에는 1단으로 해수를 담수화 할 수 있는 중공사막 모듈을 상품화 하였으며 막재질은 POLYAMIDE계로, PERMASEP B-10이라 불리우고 있다. 이후 RO 시스템은 산업에 본격 이용되기 시작하였다.

R/O처리는 국내에서도 최근 반도체 공업의 초순수 장치에서부터 입해 공장의 대규모 정수처리(일일 5만 ton 정도의 처리규모)에 이르기까지 적용범위가 확대되고 있으며, 일부 공장에서는 특정 유해물질의



[그림 6-15. R/O설비의 운전 Mechanism 개념도]

[표 6-16. R/O관련 CHEMICAL과 기능의 예]

| | |
|-------------------|-------------------------------------|
| FLOCON - 100 | · R/O막 표면의 스케일 오염 방지 |
| POLYCRIN T-212 | · 미량 농도로도 강력한 부착방지 효과 |
| KURIVERTEC EC-900 | · R/O 설비의 잔류염소 환원 처리제 |
| KURIDINE M-301 | · R/O Membrane의 유기물 Fouling을 완벽히 제거 |
| KURIDINE M-203 | · CA Membrane의 전용의 무기물 Fouling 제거 |
| KURIDINE M-213 | · PA Membrane 전용의 무기물 Fouling 제거 |
| KURIDINE M-280 | · CA, PA Membrane 전용 무기물 Fouling 제거 |

처리를 위하여 이용하기도 한다. 이러한 R/O처리의 적용은 용수처리에 한정된 것이 아니고 공정중의 특정물질의 분리 농축의 용도는 물론, 폐수처리 전반에 걸쳐서도 이용이 가능하다.

그러나 설비의 설치비용과 운전비용이 아직은 높아 범용화되고 있지는 못하지만 향후 R/O설비는 용수의 재활용이나 폐수의 총량규제 등에 의하여 이용

율이 높아질 것으로 예상된다. 한편, R/O설비의 운전을 위해서는 R/O Membrane의 오염을 최소화하고 손상을 주지 않도록 전처리를 하는 배려가 필요하다.

또한 R/O Membrane은 반영구적인 것으로 알려져 있으나 Membrane은 이온교환수지와 마찬가지로 자체가 오염되게 되므로 주기적인 재생이 필요하다. R/O로 처리된 용수는 순수에 준하는 상태이며 R/O설비는 건설비가 많이 드나 운전시의 유지비는 상대적으로 낮으며 비교적 대용량의 용수처리 등에 사용되는 것이 일반적이다. R/O의 재생은 특수한 화학 세정제를 사용하여 R/O Membrane에 손상을 주지 않고도 Membrane에 부착된 오염물을 제거하는 기능을 가져야만 한다.

상담 및 문의전화 : (02) 3473-6491

[표 6-17. R/O Membrane(CA TYPE)의 세정에 (서산지역 K Plant)]

| 구분 | 세부사항 |
|------------|---|
| 세정전의 문제점 | · 운전 압력의 증가 및 처리수량의 급격한 감소 |
| 세정 약품 및 농도 | · KURIDINE M-301 5% (유기물 세정) · KURIDINE M-203 5% (무기물 세정) |
| 세정실시결과 | · 운전 압력의 감소 (30.5 → 21kgf/cm ²) · 처리수량의 급격 증가 (83 → 94m ³ /hr) Module 해체후 육안 관찰결과 Membrane에 부착된 오염물이 완전히 제거된 것이 관찰됨. |
| 세정의 주기 | · 1회/3~6개월 실시 |