

실무자를 위한 용·폐수처리기술

(13)



全炳俊
((株)한수 기획부)

3. 이온성 물질의 분리 기술

물속에 완전히 용해되어 이온형태로 존재하는 이온성 물질들은 물과 함께 자유로운 이동성을 갖기 때문에 응집처리나 여과처리로는 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 Membrane (膜)을 이용하여 물만을 통과시키는 역삼투막법, 이온성 물질의 용해도를 이용한 흡착이나 석출법 등이 실제 산업 용·폐수처리에서 이용되고 있다.

가. 이온교환법(Ion Exchange Treatment)

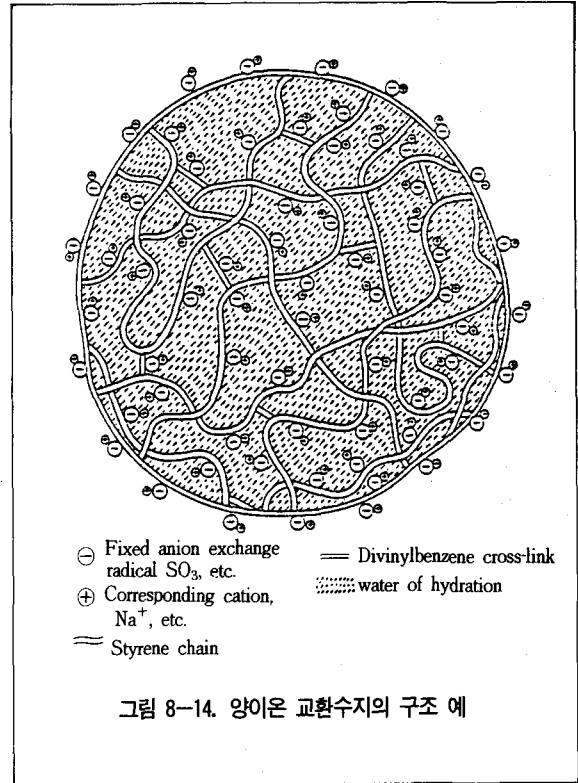
이온교환법의 시발점은 산업혁명시기로 거슬러 올라간다. 증기기관을 동력원으로 사용하는 산업혁명은 유럽지역의 수질특성이 비교적 경도가 높은 지역이라는 수질특성과 맞물려 경도성분(특히 칼슘성분)이 고착화된 스케일 문제로 발전하고, 발생스케일에 의한 압력용기의 균열이나 파열까지 초래하는 문제로 귀결되었다. 물속의 이온성분 중 하나인 경도성분은 주로 칼슘분이고 이것은 저온보다 고온에서 용해도가 감소하는 역용해도 성질을 갖고 있어 스케일이 발생하는 것이다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 대량의 탄산염을 투입하거나 석회를 투입하여 칼슘염을 제거하는 방법들이(Softning Treatment) 고안되었다. 그러나 보다 획기적인 방법으로 Zeolite라는 광석을 이용하는 방법이 제안되었는데 Zeolite는 알루미늄 광석에 불순물로서 Na^+ , K^+ 등과 같은 이온화경향이 높은 금속이온이 포함되어 있어 물속의 칼슘과 접촉하게 되면 광석중의 Na^+ 성분은 용출하고 물속의 칼슘 성분은 광석과 흡착하는 이온교환적 특성을 갖는 광석이다.

근세에 들어 미국의 Rohm and Haas사에서 Zeolite 광석을 화학적으로 합성수지로 재현하여 상업화함으로써 보편화되기 시작하였다. 합성 Zeolite수지(이온교환수지)는 칼슘성분과 같은 물속의 양이온성 이온과 수지에 부착된 Na^+ 성분이 서로 교환되는 "Give and Take" 반응을 수행하여 스케일 발생의 주요 원인 물질을 스케일발생 가능성이 낮은 물질로 전환시키는 효과를 주는 기능을 수행한다.

표 8-7. 이온성 물질의 분리 방법 개요

분리방법	구분	처리 방법 개요	특징 및 장단점
이온교환법 (Ion Exchange)		<ul style="list-style-type: none"> • 합성 이온교환수지(resin) 층을 통과시켜, 양이온수지 및 음이온수지의 해당이온을 선택적으로 흡착포집 	<ul style="list-style-type: none"> • 경제적 비용으로도 순수제 조까지 가능 • 이온성이 없는 미세물질은 제거되지 않으므로 전처리로서 제거 필요 • 통상 대용량처리보다 보일러 용수·공정 용수 등의 중·소 용량의 용수처리에 주로 이용 • 처리수의 전기 전도율로서 purity 판단
역삼투막법 (R/O Membrane)		<ul style="list-style-type: none"> • 물분자의 크기보다 작은 공극을 갖는 막에 고압수를 가해 물분자만 겨우 빠져 나가도록 하여 물속의 이온을 포함한 오염물을 분리 	<ul style="list-style-type: none"> • 고압 운전 필요하며 통상 CA막 또는 PA막이 사용됨 • 대용량의 용·폐수처리가 가능 • 막의 오염을 최소화하기 위해서는 전처리 필요 • 설치비가 극히 높음
증발법 (Evaporation)		<ul style="list-style-type: none"> • 증발용축이나 분별증류와 같이 상(phase)변화를 통해 무기물을 분리하는 방법 	<ul style="list-style-type: none"> • 대규모의 Energy 비용이 소요 • 기체상 오염물 등의 분리가 곤란 • 고농도 유기폐수 등의 농축분리에 응용
흡착법 (Adsorption)		<ul style="list-style-type: none"> • 활성탄, 활성 알루미나, 활성 실리카 등의 흡착제를 이용하여 이온성 물질을 흡착분리 	<ul style="list-style-type: none"> • 특정 오염물질의 제거에 주로 이용 • 경제적 비용이 높음 • 오염물질, 흡착제 등의 조건에 따라 흡착효율의 차이가 높음
석출법 (Precipitation)		<ul style="list-style-type: none"> • 주로 금속성 이온물질이 알칼리 조건에서 수산화물로 석출하거나, 황화물과 결합하여 극히 낮은 용해도에 의해 석출하는 용해도 특성을 이용 	<ul style="list-style-type: none"> • 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)		<ul style="list-style-type: none"> • 미생물을 이용하여 수중에 존재하는 유기물을 영양원으로 세포 증식하여 현탁성 입자로 전환 	<ul style="list-style-type: none"> • 유기물의 제거에 주로 이용 • 대용량을 경제적으로 처리 가능 • 미생물의 생육조건 조절이 처리효율에 직결

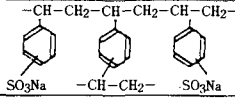
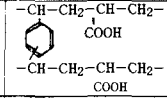
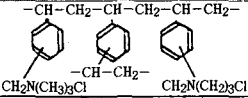
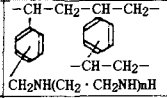


그러나 오늘날의 합성 이온교환수지는 Na⁺이온이 부착된 양이온 교환수지에 산(Acid)을 가하여 H⁺ 형태로 전환시킨 양이온교환수지, 말단기에 OH⁻를 결합시킨 음이온교환수지 까지 상용화되어 이온성물질의 제거에 이용되고 있다.

이온교환수지는 「Give and Take」반응에 의해 물속의 이온성물질을 제거하므로 수지말단에 이온성물질이 모두 흡착되면 재생을 통하여 다시 처음상태로 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 오염물질농도가 높을수록 재생주기가 단축되기 때문에 주로 공정용수의 순수제조나 보일러용수의 제조 등에 주로 이용되고, 폐수처리에서는 중금속의 제거 등에 이용되고 있다.

이온교환수지를 이용한 폐수처리 방법은 폐수중에

표 8-8. 각종 이온교환수지의 물성

	Cation exchange resin		Anion exchange resin	
	Strong acid	Weak acid	Strong basic	Weak basic
Structural formula	$\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$ 	$\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$ 	$\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$ 	$\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$ 
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
do (gCaCO ₃ / L)	above 95	-	above 65	-
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 297 μ : below 1%)	1190-297	1190-297	1190-297	1190-297
Durable temperature (°C)	below 120 (Na, H-form)	120 (H, Na-form)	below 60 (OH-form), below 80 (Cl-form)	100 (OH-form)
Effective pH range	0~14	4~14	0~14	0~9

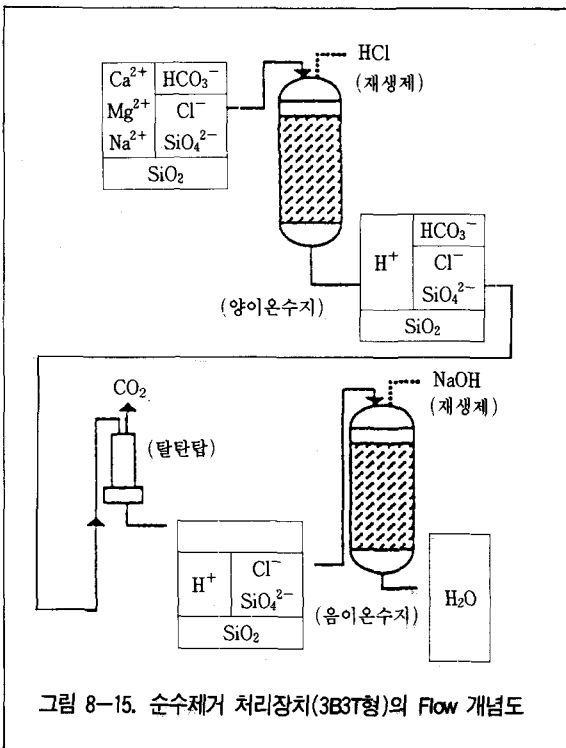


표 8-9. 재생반응의 예

구분	반응식	재생제
순수 장치	$(R-SO_3)_2Ca + 2H^+ \leftrightarrow 2R-SO_3 + Ca^{2+}$ $(R-N)_2SO_4 + 2OH^- \leftrightarrow 2R-NOH + SO_4^{2-}$	• 염산(황산) (HCl, H ₂ SO ₄) • 가성소다(NaOH)
연수 장치	$(R-SO_3)_2Ca + 2NaCl \leftrightarrow 2R-SO_3Na + CaCl_2$	• 소금(NaCl)

함유된 유해 이온물질을 물속의 이온물질을 모두 제거 하면서 해당이온을 제거하게 된다. 결국, 이온교환수지에 의한 폐수처리는 선택적인 이온제거는 불가능하며, 이온교환수지가 이온성분에 의해 포화되면 재생해야 한다. 또한 배출처리의 경우 배출수 중의 기준 농도이상에 달하게 되면 재생이 필요하게 되며 이 점을 Break-point(파괴점)라고 한다.

통상, 이온교환수지의 완벽한 오염물 제거 효과를 얻기 위해서는 전처리를 통한 Suspended Solid의 제거, 미생물의 살균제거, 가급적 기타 오염원이 낮은 폐수의 공급 등 예비처리가 필요하다. 또한, 이온교환처리시 처리수질이 불량하거나 처리수 채수량이 감소될 경우에는 제반 조건과 운전상황의 검토가 필요하다.

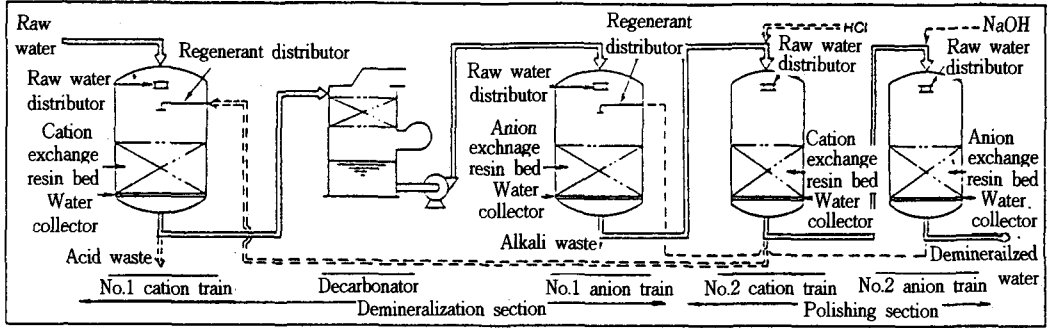
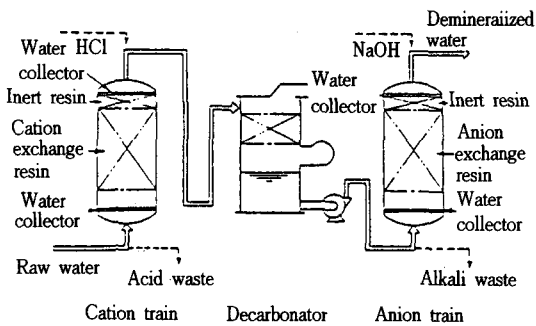
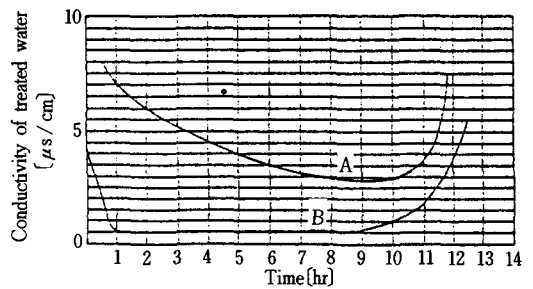


그림 8-16. 4Bed-1 탈기탑 구성형태의 순수장치 Flow



▲ 향류재생식 순수장치



Raw water quality T-C : 270mgCaCO₃ / L CaCO₃
 Na% : 60%
 HCO₃% : 16%
 Regeneration level : A. Conventional system 150 gHCl / LR
 B. High flow system 55gHCl / LR

▲ 처리 수질에

그림 8-17. 향류재생식 순수장치와 처리 수질에

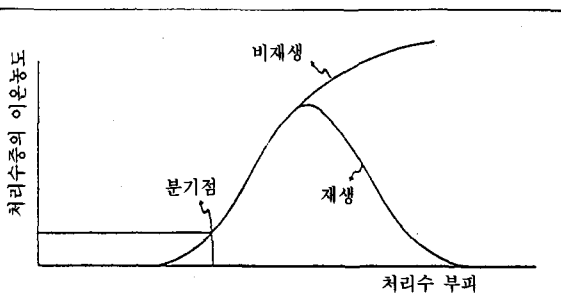


그림 8-18. 이온교환수지의 파과곡선

이온교환수지 중 양이온수지를 이용하는 연수장치의 경우 용수처리를 기준으로 한 재생 주기와 필요 수지의 양은 다음식에 의해 계산될 수 있다.

$$\text{수지량}(\ell) = \frac{\text{시간당제수량}(\text{m}^3/\text{hr}) \times \text{Cycle시간}(\text{hr}) \times \text{전경도} \times \text{안전계수}}{\text{BTC}}$$

- Cycle시간 : 세정주기시간, 재생후 운전개시점으로부터 다음 재생까지 도달하는 시간
- 전경도 : 통상 Total Hardness농도(ppm as CaCO₃)
- 안전계수 : 1.1~1.25
- BTC : 수지의 관류용량, 제품회사의 factor로서 일반적으로 51~53에 해당

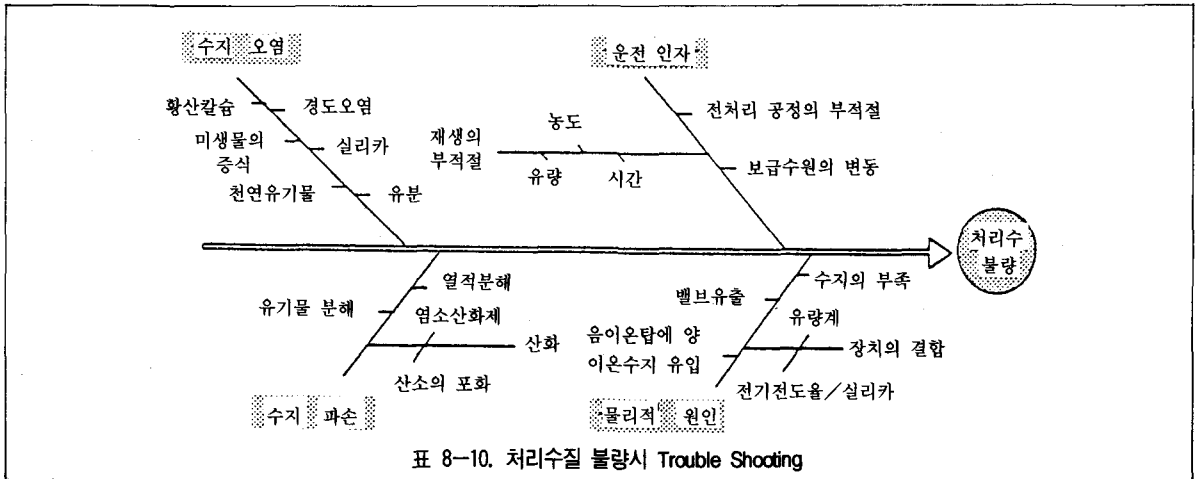
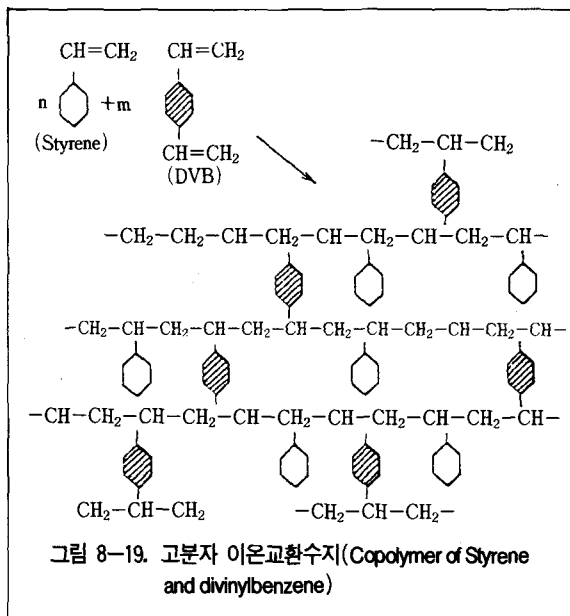
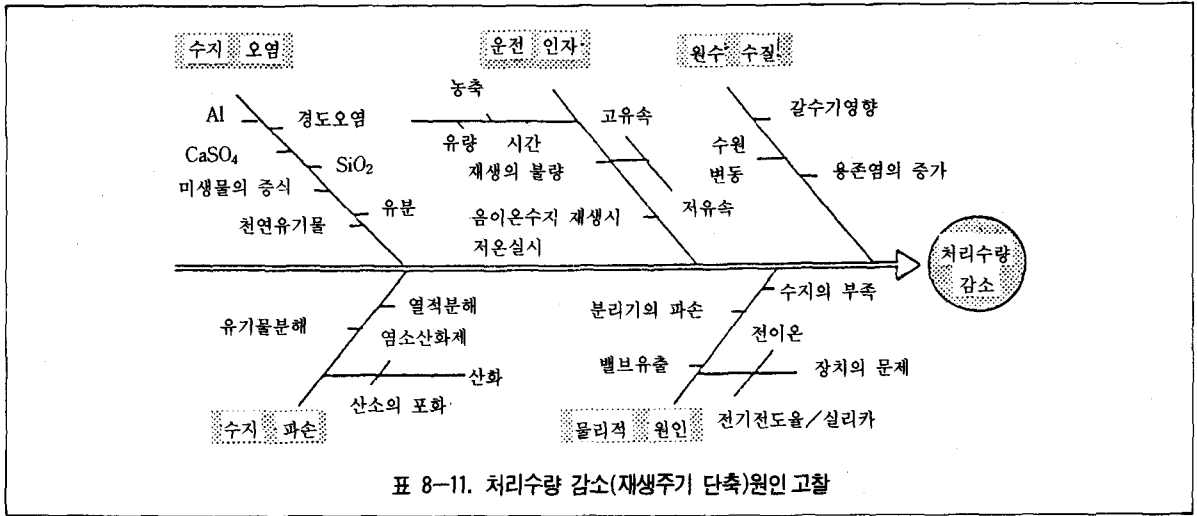


표 8-10. 처리수질 불량시 Trouble Shooting

표 8-12. Ion Exchange System 구성과 처리수의 예상수질

SYSTEM	APPLICATION	TYPICAL EFFLUENT	ADVANTAGES & LIMITATIONS
	SILICA AND CO ₂ ARE NOT OBJECTIONABLE	CONDUCTANCE : 10-40 μmho SILICA UNCHANGED	LOW EQUIPMENT COSTS LOW REGENERANT COSTS
	LOWER ALKALINITY RAW WATER, SILICA AND CO ₂ REMOVAL REQUIRED	CONDUCTANCE : <15 μmho SILICA : 0.02-0.10ppm	LOW EQUIPMENT COSTS MEDIUM REGENERANT COSTS
	HIGH ALKALINITY RAW WATER, SILICA AND CO ₂ REMOVAL REQUIRED	CONDUCTANCE : <15 μmho SILICA : 0.02-0.10ppm	LOW REGENERANT COST REPUMPING REQUIRED
	HIGH ALKALINITY CHLORIDE AND SULFATE RAW WATER SILICA AND CO ₂ REMOVAL REQUIRED	CONDUCTANCE : <15 μmho SILICA : 0.02-0.10ppm	HIGHER EQUIPMENT COST LOWEST REGENERANT COST REPUMPING REQUIRED
	HIGH HARDNESS, ALKALINITY, CHLORIDE, AND SULFATE RAW WATER, SILICA AND CO ₂ REMOVAL REQUIRED	CONDUCTANCE : <15 μmho SILICA : 0.02-0.10ppm	HIGHER EQUIPMENT COST LOWEST REGENERANT COST REPUMPING REQUIRED
	HIGH SODIUM RAW WATER LOW LEAKAGE REQUIRED	CONDUCTANCE : <10 μmho SILICA : 0.02-0.05ppm	MEDIUM EQUIPMENT COST LOWER ACID COST FOR LEAKAGE OBTAINED
	HIGH SODIUM RAW WATER EXISTING 2-BED SYSTEM LOW LEAKAGE REQUIRED	CONDUCTANCE : <10 μmho SILICA : 0.02-0.05ppm	EASY TO RETROFIT SYSTEM DANGER OF ACIDIC WATER ON ANION BREAKTHROUGH
	LOW SOLIDS RAW WATER HIGH PURITY REQUIRED	CONDUCTANCE : <5 μmho SILICA : 0.02-0.05ppm	LOW EQUIPMENT COST HIGH CHEMICAL COST HIGHER ATTENTION REQUIRED
	HIGH SOLIDS WATER HIGH PURITY REQUIRED	CONDUCTANCE : <1 μmho SILICA : 0.01-0.05ppm	MEDIUM EQUIPMENT COST HIGH CHEMICAL COST HIGHER ATTENTION REQUIRED



이와 함께 이온교환수지는 자연분해 및 산, 염기에 의한 가수분해로 인하여 연간 약 5-10%의 감소가 발생하기 때문에 실제 운전시에는 이를 감안하여 보충해

주는 배려가 필요하다.

산업 용·폐수처리 공정에 있어서는 이온교환 처리에 앞서 Sand filter나 Clarifier에 의한 현탁성 물질의 제거장치가 전처리로서 채택되고, 순수처리의 경우에는 기체상태의 이온유발물질인 이산화탄소 등을 제거하기 위한 탈탄탑(Degasifier)이 이온교환장치에 추가되게 된다. 이온교환수지 처리장치는 이처럼 복합공정으로 구성되는 것이 일반적이며 각 처리 System의 구성에 따른 분류와 처리수의 예상수질은 표 8-12에 나타내었다.

표 8-12의 그림설명

- | | |
|---|---|
| SA STRONG ACID
CATION EXCHANGER | WA WEAK ACID
CATION EXCHANGER |
| SB STRONG BASE
ANION EXCHANGER | WB WEAK BASE
ANION EXCHANGER |
| D DEGASIFIER | MB MIXED
BED |
| CF COUNTER FLOW
CATION | |

상담 및 문의전화 553-6491

자연은 사랑으로 보호는 정성으로