

실무자를 위한 용·폐수처리기술

〈14〉

나. 역삼투막법(Reverse Osmosis Membrane Treatment)

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

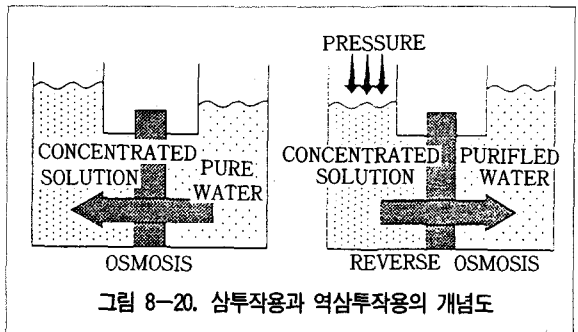


그림 8-20. 삼투작용과 역삼투작용의 개념도

역삼투현상을 이용하여 물질을 분리하는 역삼투 공정은 막의 물리화학적 특성, 분리대상 물질의 물리화학적 특성, 그리고 압력차를 추진력으로 하는 세 가지 요소의 조합에 의해 행하여진다. 역삼투를 일으키는 압력은 그 용액의 삼투압 이상으로 되어야하고 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($\pi_f - \pi_w$)

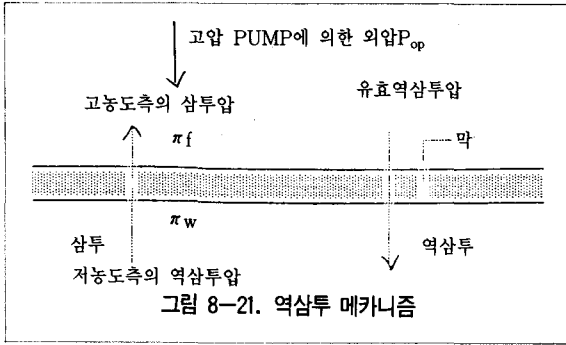
π_f : 막의 고농도측 용질이 가지는 삼투압

π_w : 막의 저농도측 용질이 가지는 삼투압



全炳俊
((株)한수 기획부)

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 삼투압이상의 기계적 압력을 가하면 용질은 분리되고 담수를 얻을 수 있는 일종의 여과라고



도 할 수 있는 원리 자체는 매우 간단하다.

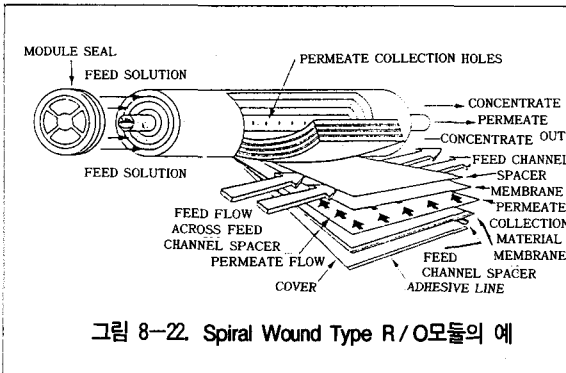
이 역삼투압법의 최대 특징은 담수화에 필요한 에너지 소비량이 증발법, 전기투석막법과 비교하여 상당히 적다. 그 값은 증발법 보다는 약 1/4, 전기 투석 막법 보다는 약 1/3의 값을 나타내며, 각 방식의 에너지 소비량을 비교하면 표 8-13과 같다.

표 8-13. 처리방법에 따른 에너지 소비량 비교(해수담수화경우)
(SEA WATER)

방식(PROCESS)	에너지 소비량(kwh/m ³)	비 고
증 발 법	약 25	
역 삼 투 막 법	약 7	
냉동법(LNG이용)	약 3	
전 기 투 석 법	약 18	

표 8-14. 역삼투법의 장단점

장 점	단 점
<ul style="list-style-type: none"> 에너지소비가 작은 편이다. 상변화(phase exchang) 없이 분리되므로 대용량이 단시간에 처리가 가능하다. 장치 및 조작방법이 단순하다. 처리수질의 초순수까지도 얻을 수 있다. 	<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.



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 0.02~10 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 단계의 출발이다.

이후 산업체에서 사용되는 실용적인 반투막이 최초로 개발된 것은 1960년 LOEB와 SOURIRAJAN에 의한 비대칭 초산 셀룰로즈(ASYMMETRIC ACETATE CELLULOSE)막이었으며, 이 막은 막 표면이 1 μm 정도의 얇은 박층이고 나머지는 투과저항이 적은 다공성층으로 구성되어 있다. 그 후 많은 연구가 이루어져 초산 셀룰로오즈계 이외의 폴리아마이드계 막도 개발되었으나, 둘다 Loeb-Sourirajan막이 모체로 되고 있다. 이런 막들은 탈염성능과 장치의 미비로 실용화에 이르지 못하고 염분농도가 낮은 염수(Brackish Water)의 탈염에 사용되어 왔다. 염분농도 35,000ppm, 삼투압 약 25기압의 해수로 부터 염분농도 500ppm 이하의 담수를 얻을 수 있는 막 장치의 개발은 기술적으로도 큰 목표가 되어 왔다.

1958년 부터 반투막 연구를 시작한 미국의 Du Pont사가 1970년 Aromatic Polyamide중공사(Hollow Fiber)막을 이용한 염수처리용 역삼투 모듈(Module) Permas B-9을 시판하였고, 1973년에는 1단으로해수를 담수화 할 수 있는 중공사막 모듈을 상품화 하였으며 막재질은 Polyamide계이며, Permasep B-10이라 불리고 있다.

또한 이런 CA막이나 PA막과는 구조와 제조법에서 현저히 다른 복합막의 개발이 1966년에서 부터 시작되어 1972년 J.E / Cadotte 등이 복합막, NS-100을 개발했다. 1980년 Film Tech(미국)은 용존염과 유기물 분리에 우수한 효과를 가지는 Polyether FT-30 복합막을 개발하였고 1981년 일본의 Toray에서 Polyether 합성막(두께 300Å)을 지지층에 복합시킨 나선형(Spiral Wound) B-15 역삼투압모듈(염수처리에 이용)을 시판하고 있다. 복합막은 CA(Cellulose Acetate)막과 다르게 활성층과 지지층을 다른 재료로 만들고 각기 적당한 재료를 선택하여 탈염성능과 내압성을 높이고 또

한 활성층의 두께를 얇게 함으로서 투과수량을 증가시키고 해수 1단 탈염도 가능하게 했다.

표 8-15. 제작사별 RO막의 재료와 모듈형태

MAKER	RO막		MODULE형태		
	비대칭막 CA	복합막 내열합성고분자	TUBULAR	HOLLOW FIBER	SPIRAL
FILM TEC		*			*
UOP	*	*			*
DESALINATION	*	*			*
HYDRONAUTICS	*	*			*
OSMONICS	*				*
ENVIROGENICS	*		*		*
DU PONT		*		*	*
DOW	*			*	
ABCOR	*		*		
PCI	*	*	*		
DDS	*	*			*
NITTO ELECTIC	*	*	*		*
TORAY	*	*			*
TOYOBO	*			*	
DAICEL	*		*		
TEIJIN		*	*		

표 8-16. 상품화된 R/O설비의 막과 모듈의 형태화 구분

막의 재료	제작 회사	막형태	모듈 형식	상품명
초산셀룰로오즈계	U.O.P	비대칭막	SPIRAL, 관형	ROGA
	ENVIROGENICS	"	"	ENRO
	DESALINATION	"	SPIRAL	
	DU PONT	"	"	C-1
	OSMONICS	"	"	
	DOW	"	HOLLOW FIBER	DOWEX
	TORAY	"	SPIRAL	SC3100P
	KURITA	"	"	KROC-85
	TOYOBO	"	HOLLOW FIBER	HR-5230
POLYAMIDE계	DU PONT	"	HOLLOW FIBER	PERMASEP B-10
	"	"	SPIRAL	B-9 PERMASP B-15
복소환	CELLANEASE	"	SPIRAL	
ER계	TEIJIN	"	HOLLOW FIBER	
	"	"	관형	PBIL
수용성 POLYMER	NORTH STAR	복합막	SPIRAL, 관형	NS-100
	U.O.P	"	SPIRAL	PA-300 PA-100
				LP-300
				RC-100

막의 재료	제작 회사	막형태	모듈 형식	상품명
	SMITOMO	"	관형	
중합성 MONOMER계	NORTH STAR	복합막	SPIRAL	NS-200
	ENVIROGENICS	"	"	SPFA(NS-200)
	OSMONICS	"	"	NS-200
	TORAY	"	"	PEC-1000
	FILM TECH	"	"	FT-30
	FRL	"	HOLLOW FIBER	NS-200
	GULF SOUTH	"		
	REARCH INSTITUTE	"	SPIRAL	NS-200
	NITTO	"		NTR-7100
	ELECTRIC			NTR-7250

표 8-17. 분리방법에 따른 물질의 분리효과 비교

	Ion	Organic	Pyrogen	Microbe	Particle	판정기준
Evaporation	OO	OO	OO	OO	OO	OO : 효과우수
Micro filter	X	X	X	OX	OO	O : 효과양호
Membrane	O	OO	OO	OO	OO	OX : 효과보통
Active Carbon	XX	O	OX	X	X	X : 처리불량
Ion Exchange	OO	X	X	X	X	
RO+Ion Exchange	OO	OO	OO	OO	OO	

표 8-18. Membrane 운전시의 고려인자

구분	세부사항
처리효율 관련인자	<ul style="list-style-type: none"> 오염물의 농도-막의 미세공극에 Scale형성 부유물입자(SS)-막의 공극을 폐쇄 미생물-점액질에 의한 공극의 폐쇄
영향인자	<ul style="list-style-type: none"> TDS-10,000ppm이하에 적용가능 용액의 pH-막의 손상에 영향 CA막의 적정 pH는 5~6, PA는 영상이 작음 압력-일반적인 운전압력은 10~40kgf/cm²으로 알려져 있다. 온도-38°C이상에서는 막손상이 증가하며 표준온도는 21°C이하 탁도-통상 2ppm이하로 관리, 입자크기는 25μm이하 관리 공급유속-1.2~76.2cm/sec
전처리 역세	<ul style="list-style-type: none"> Scale성분의 제거-탄산칼슘, 황산칼슘, 철, 망간 등의 Scale발생 물질을 Alkalinity 첨가방법으로 수산화물 공침시킴 -별도의 스케일 방지제를 사용하여 방지. pH조정 역세주기-24~48hr(공정수의 1~5%가 손실) 화약약품세정-막에 고착화된 오염물을 제거하기 위해 적용 3~6개월에 1회정도 빈도로 적용

R/O처리는 국내에서도 최근 반도체 공업의 초순

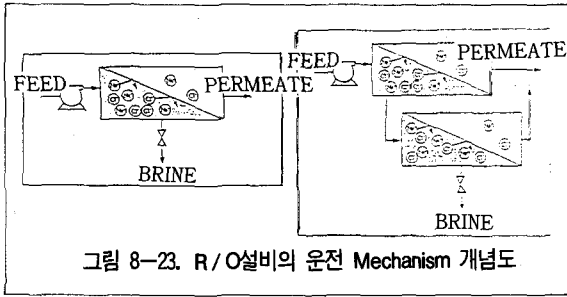


그림 8-23. R/O설비의 운전 Mechanism 개념도

수 장치에서 부터 입해 공장의 대규모 정수처리(일일 5만 ton정도의 처리규모)에 이르기 까지 적용범위가 확대되고 있으며 일부 공장에서는 특정 유해물질의 처리를 위하여 이용하기도 한다. 이러한 R/O처리의 적용은 용수 처리에 한정된 것이 아니고 공정중의 특정 물질의 분리 농축의 용도는 물론, 폐수처리 전반에 걸쳐서도 이용이 가능하다. 그러나 설비의 설치비용과 운전비용이 아직은 높아 범용되고 있지는 못하지만 향후 R/O설비는 용수의 재활용이나 폐수의 총량규제 등에 의하여 이용율이 높아 질 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/O 설비는 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.

표 8-19. R/O관련 CHEMICAL과 기능의 예

FLOCON-100	• R/O막 표면의 스케일 오염방지
POLYCRIN T-212	• 미량 농도로도 강력한 부착 방지효과
KURIVERTER EC-900	• R/O설비의 잔류염소 환원 처리제
KURIDINE M-301	• R/O Membrane의 유기물 Fouling을 완벽히 제거
KURIDINE M-203	• CA Membrane전용의 무기물 Fouling제거
KURIDINE M-213	• PA Membrane전용의 무기물 Fouling제거
KURIDINE M-280	• CA, PA Membrane전용 무기물 Fouling제거

표 8-20. R/O Membrane(CA TYPE)의 세정에(서산지역 K Plant)

구 분	세 부 사 항
세정전의 문제점	• 운전 압력의 증가 및 처리 수량의 급격한 감소
세정약품 및 농도	• KURIKINE M-301 5%(유기물 세정) • KURIDINE M-203 5%(무기물 세정)
세정실시 결과	• 운전 압력의 감소(30.5→21kgf/cm ²) • 처리수량의 급격 증가(83→94m ³ /hr) Module 해체후 육안 관찰 결과 Membrane에 부착된 오염물이 완전히 제거된 것이 관찰됨
세정의 주기	• 1회/3~6개월 실시

다. 증발분리법

증발분리 방법이나 분별증류법은 Solvent와 같은 휘발성이 강한 물질을 물에서 분리하거나 혼합물 중에서 휘발성이 강한 물질과 약한 물질을 분리하는 석유 화학 공정에서의 분리법으로 많이 적용되는 방법이다. 그러나, 용·폐수처리에서는 증발분리법 자체가 에너지 소모가 큰 처리방법이므로 이용되는 예가 드물고 고농도 폐수의 농축분리에 이용되는 정도이다. 특히 최근에는 분뇨·축산폐수의 처리에 증발법이 감압장치를 추가한 감압증발법으로 적용 되고 있다. 감압증발법이란, 여러가지 고농도의 악성폐수를 동시에

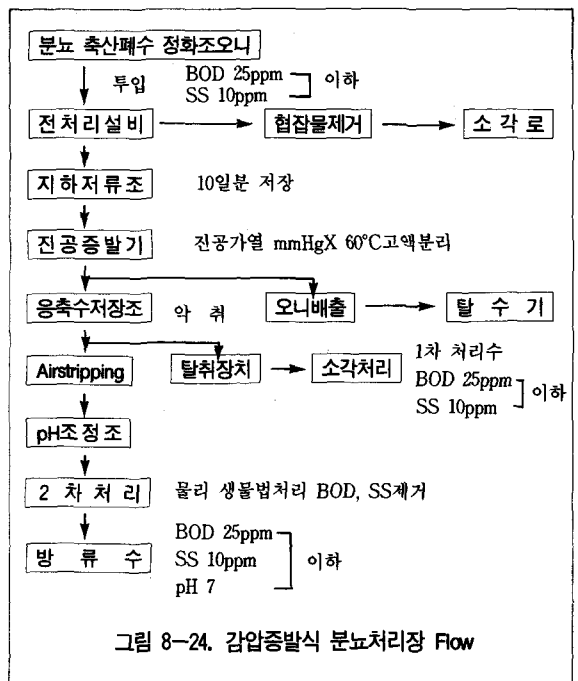


그림 8-24. 감압증발식 분뇨처리장 Flow

증발처리할 수 있는 비합성 처리 플랜트로 미생물, 화학약품, 회석수 등을 사용하지 않고 단순히 물리적 기능에 의해 농축처리한다. 따라서 분뇨처리의 경우와 같이 다량의 회석수를 사용하거나, 장기간이 소요되는 등의 현행 문제점은 일부 보완될 수 있다. 또한 밀폐 감압조건이므로 악취로 인한 시설입지의 어려움과 민원 등을 완화 시킬 수 있는 방법이기도 하다.

처리공정은 분뇨중에 함유되어 있는 고형물, 협잡물을 전처리에서 제거하고 증발기에 투입하여, 내부를 감압 가온하여 분뇨중 유기물의 열적분해와 함께 수분의 증발을 통하여 분뇨중의 오염물 성분을 급속히 농축시킨다. 1차적인 감압증발에서 수분과 함께 증발된 휘발성 유기물성분은 Stripping과 탈취장치를 통해 휘발성 유기물성분을 제거한 후 무회석 상태로 방류된다. 한편, 농축된 오염성분은 탈수 제거된다. 탈수기로는 Belt Press가 주로 채택되며, 전처리 설비로는 스크린, 롤러, 스크류프레스, 액체 사이클론, 원심분리기, 콘베이어 조각기로 구성되며, 본 처리 설비로는 감압증발부인 다중효용관, Air Stripper, A/G Filter, Micro Filter, R/O System으로 구성된다. 증발분리법의 이러한 처리공정은 비교적 단순하지만 대단위의 운전경비가 필요한 문제가 있으므로 고농도 폐수에서만 검토가 가능하며, 운전시 농축처리 폐액의 탈수처리에서도 상당한 어려움이 따르는 것이 일반적이다. 통상 감압증발공정을 거친 분뇨폐수의 농축액은 Emulsion 형상을 띄고 있어 안정한 상태이므로 현탁성분을 포집하는 일반적인 고분자 응집제로는 탈수가 불가능한 경우가 많다. 이 경우 Emulsion Breaking 효과와

함께 응결작용이 있는 철염($FeCl_3$)를 투입하여 폐수 중의 황화물 이온의 제거효과를 함께 얻으며, 고분자 응집제를 병용하여 탈수처리하게 되지만 pH의 재조정이나 최종 cake의 처리문제 등이 있게된다. 따라서 고분자응집제의 적절한 선택이 중요하며, 농축분뇨폐액 전용의 고분자 응집제(MULTIPOL CE-7201이 대표적 상품)를 사용한 경우에는 단독으로도 완전한 탈수가 가능하다.

라. 석출분리법(Precipitation Treatment)

(1) 알칼리 공침법

물속의 이온성분 중 금속이온은 알칼리이온과 반응하여 석출하는 경향이 있으므로 통상 중금속이온을 제거하는데 석출분리법이 사용된다. 특히 중금속성분은 pH에 따른 용해도가 달라 알칼리 조건에서 수산화물로 대부분 침전석출하는 성질이 있어 이를 알칼리 공침법이라고도 한다. 통상 용해도가 낮은 소석회(Lime)를 투입하여 pH를 상승시켜 금속이온을 석출시키는 방법이 많이 사용되며, 무기응집제로 황산 알루미늄, 황산철 및 염화철 등이 병용될 수 있다. 제거효율을 높이기 위해서는 소석회 투입후 20분 이상의 교반이 필요하며, 유효 pH로의 유지, 고분자 응집제의 병용 등이 바람직하다.

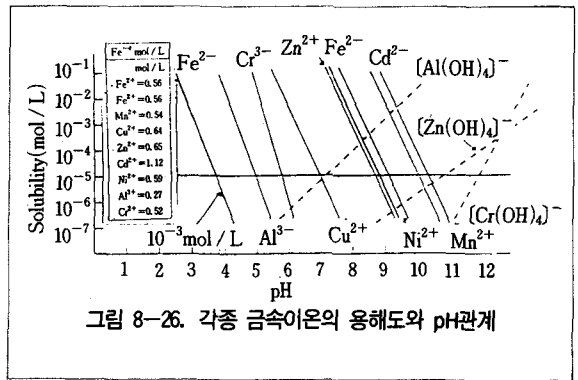


그림 8-26. 각종 금속이온의 용해도와 pH관계

표 8-21 각종 금속 수산화물의 침전개시 pH

pH	금속 이온
5	Al^{3+}
6	$Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}$
7	$Fe^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}$
8	$Ni^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}$
9	Mn^{2+}, Hg^{2+}
11	Mg^{2+}

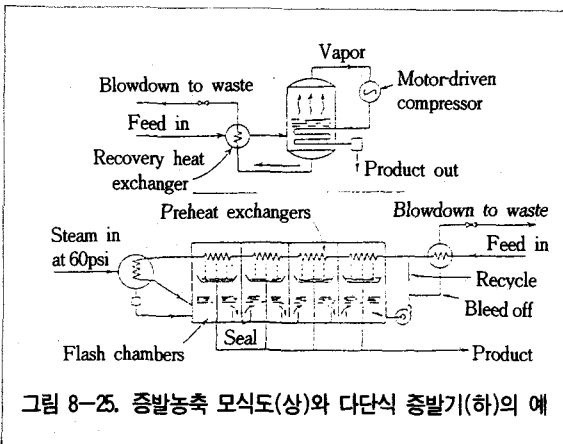


그림 8-25. 증발농축 모식도(상)와 다단식 증발기(하)의 예

알칼리공침법은 통상 용해도가 낮은 소석회(Lime)를 투입하여 pH를 상승시켜 금속이온을 석출시키는 방법이 많이 사용되며, 무기응집제로 황산알루미늄, 황산철 및 염화철 등이 병용될 수 있다. 제거효율을 높이기 위해서는 소석회 투입후 20분 이상의 교반이 필요하며, 유효 pH로의 유지, 고분자 응집제의 병용 등이 바람직하다.

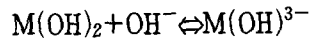
표 22 각종 유해물질의 비교와 처리방법 개요

유해물질	배출허용기준(ppm)		유 해 내 용	처 리 방 법
	청정지역	일 반		
Hg	불검출	0.005 (이하)	만성중독, 언어장애, 시력 이상	황화물침전, 이온교환, 활성탄 흡착, 산화분해법
Cd	0.02	0.1	골연화증, 만성중독, 위장장애	침전분리법, 흡착분리법
유기인	0.2	1	독성이 있음. (TLM ₄₈ =0.5-1.8ppm)	응집 침전처리, 흡착법 생물학적 처리
As	0.1	0.5	수족의 지각 장애	흡착법, 이온교환법, 황화물 침전법, 수산화물 공침법
Pb	0.2	1	복통, 구토, 정신착란 적혈구 장애	침전법, 이온교환법
Cr ⁶⁺	0.1	0.5	피부의 부식, 독성이 있음.	환원중화법, 이온교환법
Mn	2	10	빈혈 등의 장애유발	침전법
Cu	0.5	3	독성이 있음(유산동의 경구치사량=300mg/kg (LD ₅₀))	침전법, 이온교환법
Zn	1	5	다량 흡입시 구토 증상	중화 응집 침전
CN	0.2	1	흡입시 질식, 독극물	알칼리 염소법, 오존 산화법
PCB	불검출	0.003	체내에 축적되어 간장 장애 유발	응집침전법, 흡착법, 응재, 추출법
F	3	15	급격한 부식성, 충치유발등	소석회를 이용한 알칼리 공침법

그림 8-26은 금속이온의 용해도와 pH관계를 표시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 수산화물로 침전되기 쉬운 것을 순서대로 보면 Fe³⁺, Al, Cu, Zn, Ni, Fe²⁺, Cd, Mn으로 된다.

홍액의 pH가 높을수록 잔류하는 금속이온 농도는 낮아지나 강 알칼리성으로 되면 금속 수산화물은 다음

반응에 의하여 착이온을 형성 수산화물의 침전이 재용해를 하게 된다.



따라서 중금속을 수산화물로 하여 제거할 경우에는 pH가 매우 중요한 지표가 된다. 또한 폐수 중에 시안, 암모늄이온 등이 존재하여 금속착염을 생성할 경우에는 수산화물로의 침전생성이 곤란하므로 전처리를 거쳐 시안 및 착염생성 유기물의 제거가 필요하다.

표 23 금속 수산화물의 용해도적

금속이온	해 리 반 응	용해도적 (K _{sp})
Cu ²⁺	Cu(OH) ₂ ⇌ Cu ²⁺ + 2OH ⁻	1.6 × 10 ⁻¹⁹
Zn ²⁺	Zn(OH) ₂ ⇌ Zn ²⁺ + 2OH ⁻	4.5 × 10 ⁻¹⁷
Pb ²⁺	Pb(OH) ₂ ⇌ Pb ²⁺ + 2OH ⁻	4.2 × 10 ⁻¹⁵
Fe ²⁺	Fe(OH) ₂ ⇌ Fe ²⁺ + 2OH ⁻	1.8 × 10 ⁻¹⁵
Fe ³⁺	Fe(OH) ₃ ⇌ Fe ³⁺ + 3OH ⁻	6.0 × 10 ⁻³³
Cd ²⁺	Cd(OH) ₂ ⇌ Cd ²⁺ + 2OH ⁻	4.0 × 10 ⁻¹⁴
Ni ²⁺	Ni(OH) ₂ ⇌ Ni ²⁺ + 2OH ⁻	1.6 × 10 ⁻¹⁵
Mg ²⁺	Mg(OH) ₂ ⇌ Mg ²⁺ + 2OH ⁻	8.0 × 10 ⁻¹²
Al ³⁺	Al(OH) ₃ ⇌ Al ³⁺ + 3OH ⁻	5.0 × 10 ⁻³³
Mn ²⁺	Mn(OH) ₂ ⇌ Mn ²⁺ + 2OH ⁻	2.0 × 10 ⁻¹³
Cr ³⁺	Cr(OH) ₃ ⇌ Cr ³⁺ + 3OH ⁻	1.0 × 10 ⁻¹⁷
Sn ²⁺	Sn(OH) ₂ ⇌ Sn ²⁺ + 2OH ⁻	3.0 × 10 ⁻¹⁷

표 8-24 대표적인 양성금속의 반응

금속종류	반응
Pb	Pb ²⁺ + 2OH ⁻ ⇌ Pb(OH) ₂ ↓ (pH=9) or Pb ²⁺ + 2OH ⁻ ⇌ PbO ↓ + H ₂ O Pb(OH) ₂ + 2OH ⁻ ⇌ [Pb(OH) ₄] ²⁻ (pH>10)
Zn	Zn ²⁺ + 2OH ⁻ ⇌ Zn(OH) ₂ ↓ (pH=9) Zn(OH) ₂ + 2OH ⁻ ⇌ [Zn(OH) ₄] ²⁻ (pH>10)

상담 및 문의전화 553-6491