

---

# 역삼투를 이용한 염료폐수 재활용 적용 사례

---



최 광 호 박 사

(코오롱 중앙연구소)

# 역삼투를 이용한 염료폐수 재활용 적용 사례

## Reusing of dye wastewater by reverse osmosis

김건태 · 최광호

코오롱 엔지니어링 환경기술연구소

### 1. 서론

국내의 산업폐수 중 오염도가 높고 난분해성 성분이 다량 함유되어 있는 염료폐수는 일반적인 응집침전 및 생물학적처리로는 폐수 방류기준치인 COD<sub>Mn</sub> 100ppm 이하로 처리하기가 어려운 것으로 알려져 있다. 이를 보완하기 위하여 E화학에서는 생물학적 처리로 순산소활성오니와 활성슬러지의 2단 처리시스템을 채택하여 설치하였다. 그러나, 염료폐수의 성상이 초기 검토 단계에 비해 COD 농도 및 염 농도가 증가하였고 염료생산이 일정한 제품을 장기간 연속적으로 생산하는 것이 아니라 수요자 요구에 따라 빈번하게 바뀔으로서 폐수성상이 수시로 변하여 생물학적처리 설비가 이에 적절하게 대응하지 못하여 생물학적 처리 후 방류되는 폐수의 성상 중 COD<sub>Mn</sub>이 150ppm ~ 300ppm으로 방류수 기준을 초과하여 이에 대한 대책으로 후단에 Fenton 산화설비를 도입하여 방류수 기준 이하로 처리하였다. 그러나 Fenton 산화설비는 운전비가 6000원/톤으로 과다하게 지출되었기 때문에 96년 활성탄 처리설비로 대체되었다. 분말활성탄의 처리수 수질은 COD<sub>Mn</sub> 50ppm ~ 80ppm으로 방류수 수질기준은 만족시키나 전단 생물학적처리설비의 효율에 따라 활성탄의 투입량을 조절하여야하며, 분말활성탄의 주입시 미분의 비산으로 인하여 주위시설에 영향을 미치는 단점이 있는 것으로 나타났다.

이에 따라 E화학에서는 생물학적처리의 부하변동에 따른 1차 처리수의 수질변화에도 최종방류수질을 안정적으로 처리할 수 있으며, 활성탄설비의 미분 분산 문제점을 해결하고 갈수기 및 공장증설시 예상되는 용수의 부족을 해소하기 위하여 폐수고도처리를 검토하게 되었으며 이를 위한 주공정으로 역삼투공정을 선정하여 1, 2차의 Pilot Test를 거쳐 총 1500m<sup>3</sup>의 폐수 중 1차로 750m<sup>3</sup>를 처리하여 재활용하기 위한 고도처리설비를 도입하였다.

## 2. 기존처리공정

기존의 염료폐수처리공정은 원수를 집수하여 원폐수의 성상을 균일하게 하는 집수조, 1차 약품응집침전설비, 순산소활성슬러지, 표준활성슬러지 및 분말활성탄 처리공정으로 구성되어 있다.

원수의 성상은 생산하는 염료에 따라 변하므로 대형 집수조를 두어 성상을 균일화하여 후단 순산소활성오니의 Shocking을 방지한다. 집수조에서 균일화된 원폐수의 COD<sub>Mn</sub>은 1600mg/l 전후로 응집침전공정을 거치면 약 1000mg/l 이하로 처리된다.

순산소 활성오니공정을 거친 폐수의 COD<sub>Mn</sub>은 400 ~ 500mg/l로 처리되어 2차 생물학적 처리설비인 표준활성슬러지 공정으로 유입된다.

표준활성슬러지공정의 처리수의 COD<sub>Mn</sub>은 150 ~ 300mg/l로 응집침전공정을 거친 후 분말활성탄을 주입하여 COD<sub>Mn</sub>이 50 ~ 80mg/l으로 처리한 후 최종방류지인 라군에서 방류된다. 표1 및 그림1에 98년 상반기 COD<sub>Mn</sub>의 평균 Data와 기존폐수처리 공정도를 나타내었다. 표1에서 나타낸 수질은 평균수질이며, 최종방류수 수질은 염료폐수, 농약폐수 및 에폭시 폐수가 혼합된 후 라군조에서 일정기간 체류 후 방류되는 수질이다.

한편 BOD 및 SS 성분은 응집침전 및 생물학적처리로도 쉽게 30mg/l 이하로 처리된다.

표.1 An Average Water Quality of Unit Process(COD<sub>Mn</sub> : mg/l)

원수	1차응집 침전상등수	순산소 처리수	2차응집 침전상등수	2차활성 오니처리수	3차응집 침전상등수	활성탄 처리수	방류수
1650	750	550	340	190	176	85	56

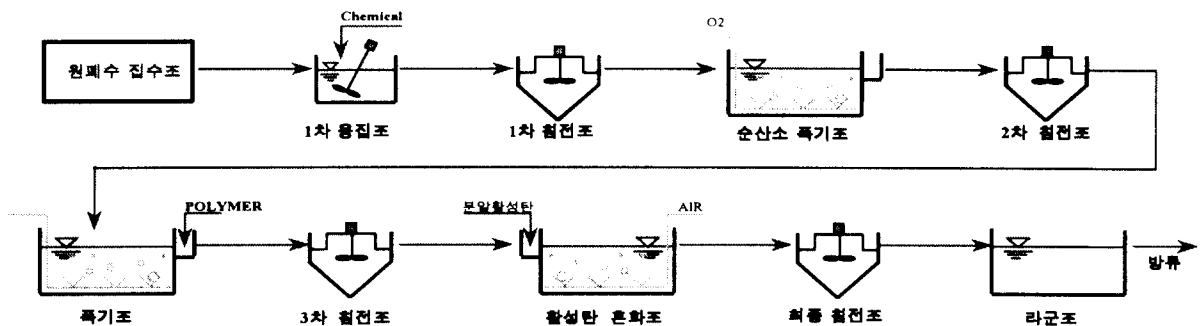


그림. 1 Schematic Diagram of Conventional Process

### 3. 염료폐수재활용공정 선정

#### 3. 1 재활용수 수질 기준

E화학에서 이용하고 있는 공업용수는 낙동강에서 취수하여 E화학에서 정수 처리한 후 공정용수로 사용하고 있으며, 염료폐수를 고도처리하여 재활용하기 위해서는 유입되는 공업용수 원수의 수질 이하로 처리하여야 한다.

공업용수 원수의 수질은 계절에 따라 변동은 있으나 년중 평균치는 표 2와 같다.

표.2 Average Industrial Raw Water Quality

항목	단위	수질
pH	-	7.3
COD <sub>Mn</sub>	mg/ℓ	3.1
COD <sub>Cr</sub>	mg/ℓ	4.2
SS	mg/ℓ	0.5
COND	μs/cm	148.5
TDS	mg/ℓ	88
T-H	mg/ℓ as CaCO <sub>3</sub>	65.0
Ca	mg/ℓ as CaCO <sub>3</sub>	53.0
Mg	mg/ℓ as CaCO <sub>3</sub>	12.0
M-Al	mg/ℓ as CaCO <sub>3</sub>	28.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/ℓ	17.0
SiO <sub>2</sub>	mg/ℓ	9.9
Cl	mg/ℓ	9.4
T-N	mg/ℓ	3.1
T-P	mg/ℓ	0.04
NO <sub>3</sub> -N	mg/ℓ	2.2
F	mg/ℓ	N.D
Na	mg/ℓ	5.2
K	mg/ℓ	1.9
Fe	mg/ℓ	0.09
Al	mg/ℓ	0.01

#### 3. 2 오염원 제거공정 검토

폐수를 공업용수로 재활용하기 위해서는 폐수 중에 함유되어있는 부유물질, 유기물, 미생물 및 이온성분을 적절하게 제거해 주어야 한다. 표 3에서 보는 바와 같이 이러한 오염원을 처리하는 공정으로 화학적 처리, 생물학적처리, 물리적 여과, 막분리, 활성탄 흡착,

이온교환수지, 오존 및 증발법을 들 수 있는데 물리적여과는 부유물질을 제거하고 화학적 처리는 부유물질, 유기물 및 미생물을 효과적으로 제거하며, 생물학적처리, 활성탄 흡착 및 오존처리는 주로 유기물 제거공정으로 활용되어진다. 분리막 공정과 증발법은 물속의 주요오염원인 부유물질, 유기물, 미생물 및 이온성분을 모두 제거할 수 있어 폐수재활용시 주공정으로 검토된다.

그러나 역삼투 및 증발법은 이러한 오염원을 쉽게 제거할 수 있지만 적절한 전처리가 이루어지지 않을 경우 분리막 및 증발관의 오염으로 시스템의 원활한 운영을 기대하기 어렵다. 따라서 이러한 공정을 주공정으로 도입할 경우 전처리로서 화학적 처리, 생물학적 처리 및 물리적 여과공정이 전처리로 도입하여야 한다.

폐수재활용을 위한 막분리와 증발법의 전처리로서 화학적처리는 응집제 주입에 의한 부유물 및 유기물을 침강 또는 부상 분리하여 제거하고 살균제 주입에 의한 미생물을 제거한다. 생물학적 처리로는 활성오니법, 혐기성처리법에 의한 유기물 제거, 물리적 여과공정으로는 모래여과 및 역세형정밀여과법이 미세 부유물질의 제거공정으로 적용될 수 있다.

표3. Pollutants in Wastewater and its Removal Technology

	Chemical Treatment	Biological Treatment	Physical Treatment (Filtration)	Membrane Separation	A/C Adsorption	Ion Exchange	Ozone	Evaporation
Suspended Solids	●		●	●				●
Organics	●	●		●	●		●	●
Micro Organics	●			●			●	●
Ions				●		●		●

● : 적용가능한 기술

### 3.3 Pilot Test

염료폐수의 재활용을 위해 2차에 걸친 Pilot Test를 수행하였다. 1차 Test는 S화학에서 발생하는 염료폐수, Epoxy폐수 및 농약폐수에 대한 재활용 가능성을 판단하기 위하여 수행하였으며, 1차 Test의 결과 재활용 대상폐수로 선정된 염료폐수에 대하여 2차 Pilot Test를 수행하였다. 2차 Test의 주안점은 재활용 공정 선정과 실 Plant의 설계를 위한 설계인자 및 경제성을 평가하는 데 있었다.

### 3.3.1 염료폐수 수질 분석

염료폐수는 생산공정에서 제조하는 염료의 종류에 따라 폐수의 성상에 차이가 있으며 발생폐수의 성상에 따라 생물학적 처리수의 처리효율에 커다란 영향을 미치고 있다. 이러한 영향을 최소화하기 위하여 S화학에서는 발생 원폐수를 균등조(원폐수 집수조)에 집수하여 생물학적 처리조로 도입되는 폐수의 성상변화를 최소화하고 있다. 아래표 4에 나타낸 1차 약품처리 폐수는 균등조에서 유입된 폐수를 1차 응집조에서 처리한 후 1차 침전조를 거쳐 순산소공정으로 도입되는 곳에서 Sampling하여 분석한 것이며, R/O 유입수질은 생물학적 처리 및 약품 응집침전 등을 거쳐 Fenton 산화조로 도입되기 전의 염료 폐수(R/O Pilot 유입폐수) 성상을 분석한 것이다.

표.4 Water Quality of Dye Wastewater

항 목	단 위	1차 약품처리 수질	R/O 유입수질
Temperature	(℃)	25 ~ 40	25 ~ 40
Conductivity	( $\mu$ s/cm)	15000~19000	5500 ~ 7500
TDS	mg/ l	10000~12000	3000 ~ 4000
pH		6.5 ~ 8.5	6.5 ~ 8
COD <sub>Mn</sub>	(mg/ l)	350 ~ 450	140 ~ 200
COD <sub>Cr</sub>	(mg/ l)	1000 ~ 1500	450 ~ 600
T-H	(as CaCO <sub>3</sub> )	900 ~ 1300	550 ~ 700
NH <sub>3</sub> -N	(mg/ l)	-	5 ~ 10
NO <sub>3</sub> -N	(mg/ l)	-	0.03 ~ 0.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(mg/ l)	4000 ~ 5000	2000 ~ 3000
SiO <sub>2</sub>	(mg/ l)	20 ~ 30	10 ~ 15
M-Alkalinity	(mg/ l)	2000 ~ 3000	470 ~ 600
Cl <sup>-</sup>	(mg/ l)	7000 ~ 8000	2500 ~ 3000
SS	(mg/ l)	-	20 ~ 50

### 3.3.2 재활용 가능성 평가

수질분석 결과 염료폐수를 재활용하여 공정용수로 재이용하기 위해서는 폐수 중에 함유된 성분 중 SS, TDS(or Conductivity) 및 COD 성분을 주로 제거해야 한다.

역삼투를 이용하여 표4의 폐수를 재활용할 경우 발생할 수 있는 문제점으로 유기물질에 의한 분리막 오염, 무기 이온에 의한 Scaling 및 전처리에서 제거되지 않은 미세 부유

물질에 의한 오염이 예상되었다. 이러한 오염원 중 부유물질에 의한 오염은 분리막 전처리에서 완벽하게 제거해 주어야 하며, 이의 처리 기준은 일반적으로 SDI<sub>15</sub>로서 나타낸다. 만약 전처리에서 이의 처리를 간과할 경우 가장 큰 분리막 오염원으로 작용한다.

무기물에 의한 스케일은 pH 조정이나 스케일방지제를 주입하여 감소시킬 수 있으나, 약품주입으로도 스케일을 감소시킬 수 없을 경우 회수율을 줄이거나, 전처리로 무기 스케일을 유발하는 이온 성분을 제거시켜 주어야 한다.

분리막에 오염을 일으키는 인자 중 유기물 성분은 1차적으로 생물학적처리를 거쳐 방류되기 때문에 재활용설비에 영향을 미치는 유기물은 생물학적공정으로 처리되지 않는 난분해성 유기물이며, 이의 전처리로 생물학적처리 이외의 공정인 산화처리 및 활성탄 흡착공정이 검토되어야 한다. 그러나 이러한 공정들은 대체로 운전비용이 과다하므로 유기물에 의한 분리막 오염은 Pilot Test에 의해 평가된 후 경제적이며, 효율적인 방법으로 결정되어야 할 것으로 판단되었다.

### 3.3.3 Pilot Test 조건

#### (1) Lab. Test

전처리 장치의 선정을 위한 1차 Test로서 모래 및 여지에 대한 SS 제거율과, Cartridge M/F 및 역세형 M/F에 대한 SS 제거성능을 측정하였다. SS의 제거성능은 SS 제거율 및 R/O 유입수 수질 기준인 SDI로 나타내었으며, COD 제거성능도 함께 측정하였다. 아래 표5에 Lab. Test에 이용된 여재 및 장치의 사양을 나타내었다.

표5. Lab. Test에 이용된 여재 및 장치 사양

항 목	특성 및 Spec.
모래여과	입경 : 0.3, 0.5mm 균등계수 : 1.5이하
여 지	Pore Size : 0.45, 1 $\mu$ m Material : Cellulose Acetate외
Cartridge M/F	Pore Size : 5 $\mu$ m Material : Cellulose
역세형 M/F	Pore Size : 0.05 $\mu$ m Type/Material : Hollow Fiber/Polysulfone

## (2) Field Test(재활용 공정 Test)

재활용 공정 Test는 전처리로서 모래여과와 5 $\mu$ m의 Cartridge M/F 또는 역세형 M/F를 거친 후 처리수를 R/O설비에 주입하였다. 본 Test의 주목적은 전처리공정에 따른 역삼투막의 Fouling 경향 및 Fouling에 따른 분리막의 세정주기를 파악하는 데 있었다.

역세형 정밀여과 장치는 Toray 사의 PAN 재질의 Hollow Fiber Type Module을, 역삼투 모듈은 FilmTec사의 Polyamide 재질의 나권형 모듈 FT30-SW4040을 사용하였다.

그림2는 Test에 이용된 Pilot의 개략공정도이며 표6은 Pilot 장치의 주요사양 및 운전조건을 나타내었다.

표 6. Pilot 장치의 주요사양 및 운전조건

항 목	특성 및 Spec.	
모래여과	입경 균등계수 Dimension LV	0.45mm 1.5이하 $\varnothing 450 \times 1,530$ mmH 7m/Hr 이하
Cartridge M/F	Pore Size Material Feed Press	5 $\mu$ m Cellulose Acetate 2kg/cm <sup>2</sup> G 이하
역세형 M/F	Pore Size Material Feed Press 역세주기	0.01 $\mu$ m Poly Acrylo Nitrile 1kg/cm <sup>2</sup> G 이하 1회/30min
R/O	Module Type Feed Press	$\varnothing 4'' \times 40''$ L $\times$ 2Ea Spiral Wound 28kg/cm <sup>2</sup> G 이하

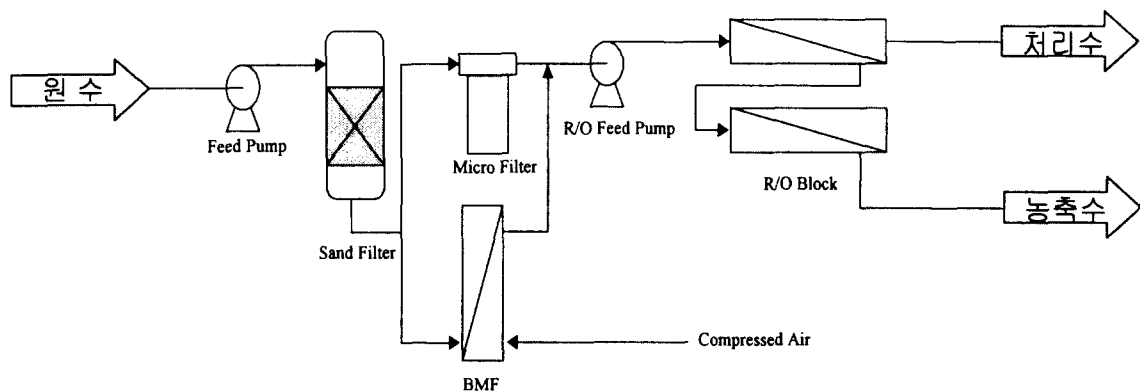


그림2. Field Test Pilot 개략 공정도



### 3.3.4 Pilot Test 결과

#### (1) Lab. Test 결과

Lab. Test 결과 0.5mm 모래를 이용한 여과의 경우가 SS 제거율 66%로 가장 낮게 나타났으며, 5 $\mu$ m Cartridge Micro Filter의 경우 83%의 제거율을, Pore Size 1 $\mu$ m의 M/F를 이용한 결과 97% 이상 SS 제거율을 나타내었다.

부유물질 제거와 병행한 COD<sub>Cr</sub> 측정결과 모래여과 입경이나 정밀여과의 Pore Size에 관계없이 낮은 제거효율을 보여, 역삼투의 전처리로서 상기와 같은 공정을 적용할 경우 COD 제거율은 10% 전후가 될 것으로 판단되었다.

각 전처리공정 처리수의 SDI<sub>15</sub>를 측정한 결과, SS의 제거율이 97%인 Pore Size 1 $\mu$ m의 M/F도 일반적인 R/O 유입수 수질기준인 SDI<sub>15</sub> 5 이하를 만족시키지 못하는 것으로 나타나, 역삼투시스템의 전처리로는 더 미세한 기공구조를 갖는 M/F의 적용이 필요한 것으로 판단되었다.

#### (2) Field Test 결과

Field Test에서는 역삼투 시스템의 이온 및 유기물의 제거효율을 파악하기 위하여 전기전도도 및 COD<sub>Mn</sub>을 1차적으로 측정하였다.

그림6에서 보는 바와 같이 Conductivity는 압력에 따라 약간의 제거율 변화를 보였지만 회수율 75%에서 98%이상의 제거성능을 나타내었다. 원수의 Conductivity 5500 ~ 7500 $\mu$ s/cm에서 처리수 수질은 100 $\mu$ s/cm이하로 측정되었다.

그림 7은 회수율에 따른 COD의 제거율과 처리수 수질을 나타낸 것이다. 그래프에서 나타난 바와 같이 원수 COD<sub>Mn</sub>이 130ppm인 염료폐수의 처리수를 분석한 결과 공업용수 수질인 COD<sub>Mn</sub> 3ppm이하의 수질을 획득하기 위해서는 회수율 80% 이하로 운전해야 함을 알 수 있었다.

그림8, 9는 연속운전시 SS, COD 및 Conductivity의 수질 및 제거율을 나타낸 것이다. Lab. Test에서는 0.5mm 입경의 모래여과의 SS 제거율이 60% 이상으로 나타났으나 LV 7m/Hr로 연속 Test한 결과 40% 이하의 낮은 제거효율을 보였으며, 역세형 정밀여과장치의 SS 수질도 Lab. Test에 비해 약간 높은 0.3 ~ 1ppm으로 나타났다.

압력 28kg/cm<sup>2</sup>, 회수율 75%에서 Conductivity는 99.5%의 제거효율을 보였고, COD는 98%전후의 제거율을 보여 Batch Test와 유사한 결과를 나타내었다.

그림10, 11은 연속운전시 분리막오염에 따른 유량 변화와 오염된 막표면의 분석결과를 나타낸 것이다. 분리막의 유량변화 결과에서 알 수 있듯이 전처리 공정으로 역세형 정밀

여과장치를 이용한 공정이 일반적인 Cartridge Type 정밀여과장치에 비해 유량감소현상이 현격하게 줄어들어, 약품세정주기가 약 3배정도 긴 것으로 나타났다.

오염된 막 표면의 오염물을 채취하여 분석한 결과 막오염의 주요인은 유기물에 의한 것보다는 무기물에 의한 것으로 나타났으며 또한 막표면에서 채취한 오염원을 증류수에 용해시켜 분석한 결과도 유기물 보다 무기물의 농도가 높게 나타나 무기물이 염료폐수재활용시 막표면을 오염시키는 주요인으로 밝혀졌다.

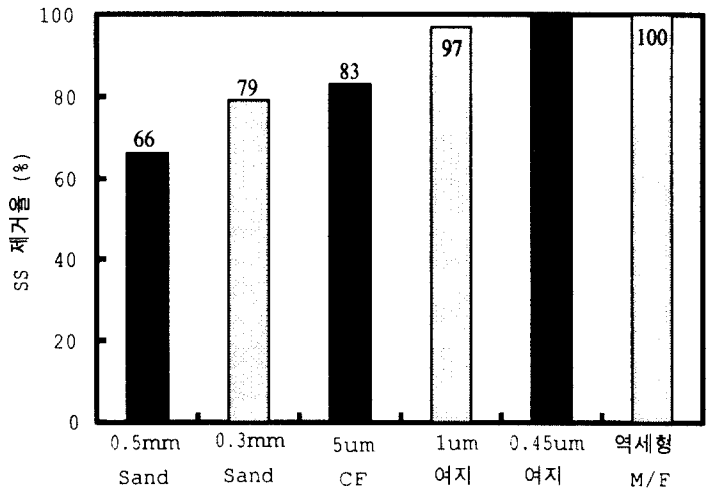


그림3. 전처리공정별 SS 제거율

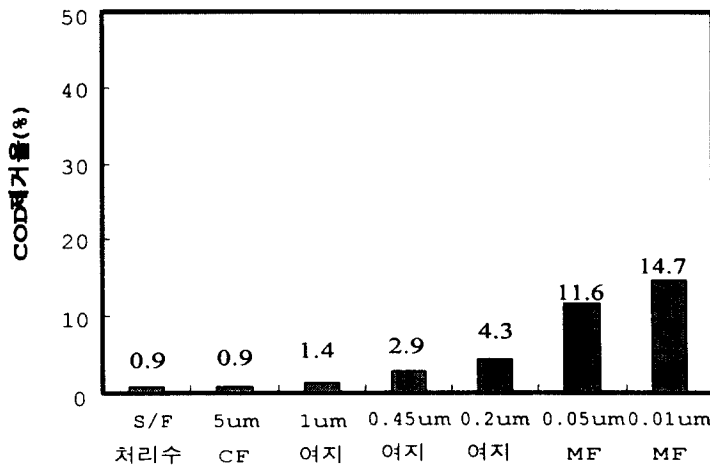


그림4. 전처리공정별 COD 제거율

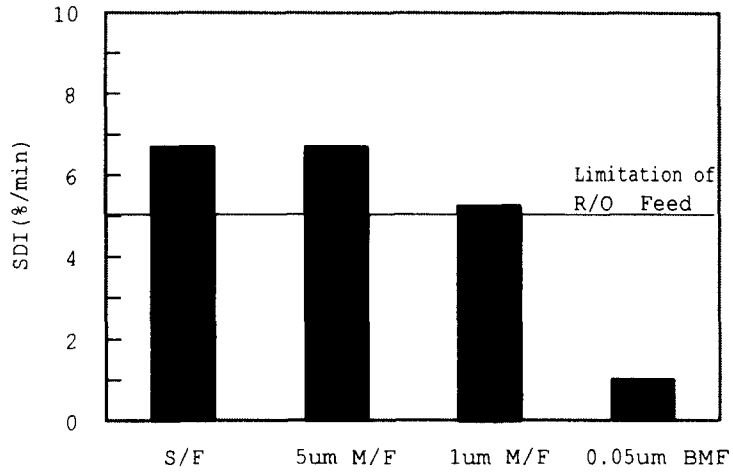


그림5. 전처리공정별 SDI<sub>15</sub>

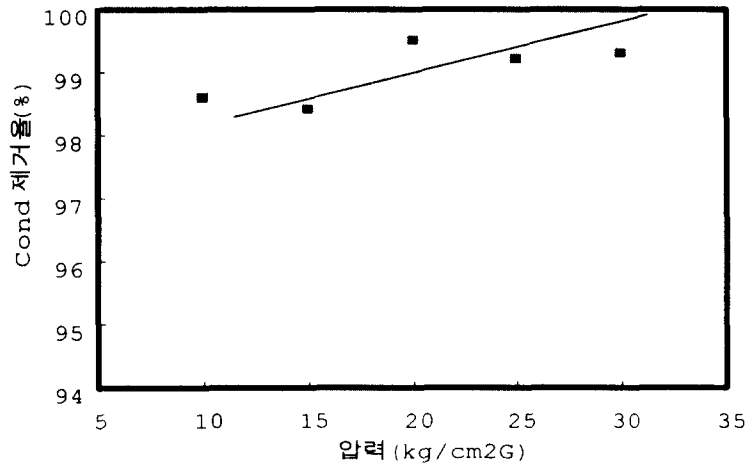


그림6. 압력에 따른 염료폐수 Cond. 제거율

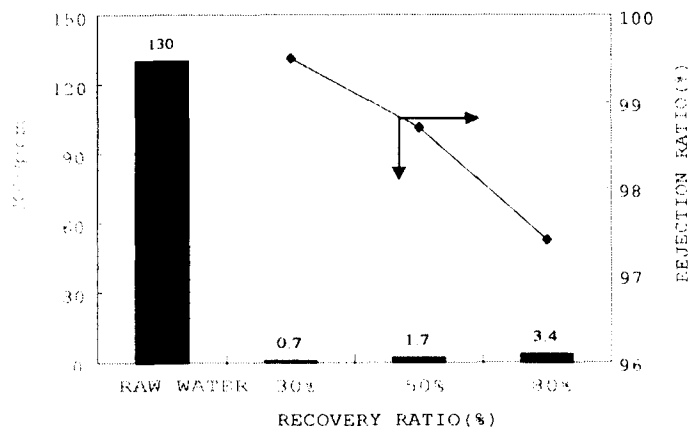


그림7. 회수율에 따른 염료폐수 COD 제거율

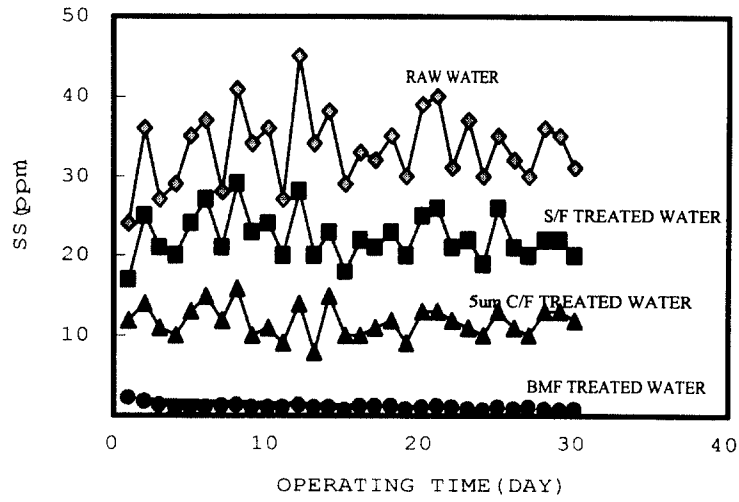


그림8. 연속 운전시 SS 제거

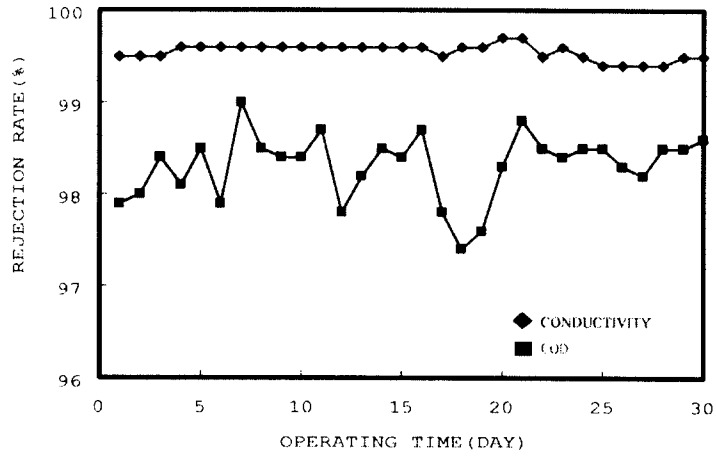


그림9. 연속운전시 Cond. 및 COD 제거율

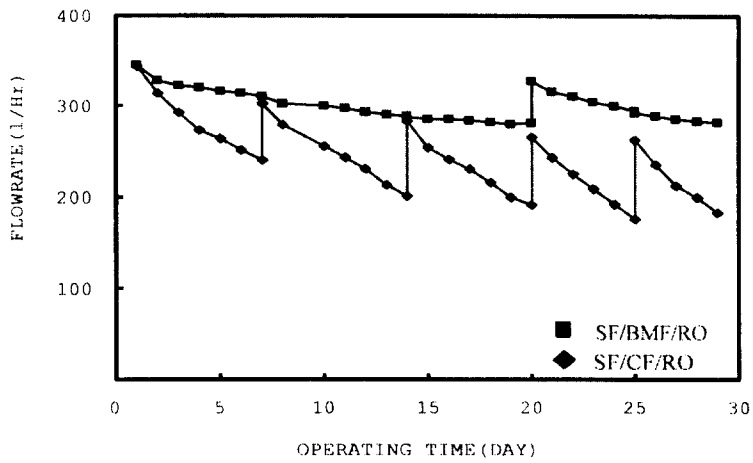
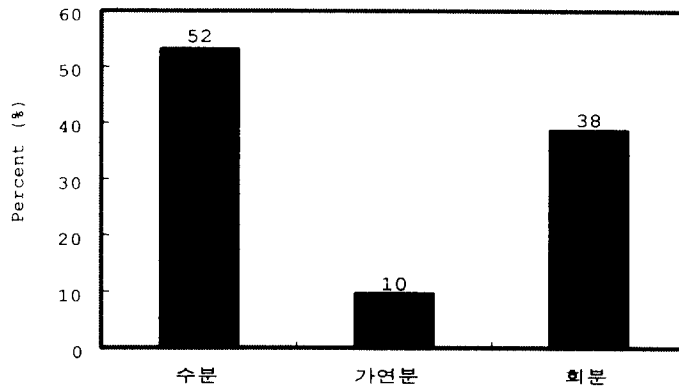


그림10. 연속 운전시 분리막 유량 변화



막표면 오염원 용출액 분석 data

Al(ppm)	T-H(as CaCO <sub>3</sub> )	COD <sub>Cr</sub> (ppm)	SiO <sub>2</sub> (ppm)
12.3	1820	420	45.1

그림11. 막표면 오염원 분석

### 3.3.5 Pilot Test 결과 고찰

염료폐수재활용 공정의 선정 및 실플랜트 설계인자 확보를 위한 Lab. 및 Field Test 결과를 정리하면 다음과 같다.

염료폐수의 전처리 공정은 폐수 중에 다량 함유되어 있는 미세 부유물질의 제거를 위해 역세형 정밀여과장치가 필요하며, 역세형 정밀여과장치의 SDI Test 결과 Filter의 Pore Size는 R/O 시스템의 유입수 기준을 보장하기 위하여 0.45 $\mu$ m 미만을 선정해야 한다.

역세형 정밀여과장치가 미세 부유물질을 완벽하게 제거하나, 재활용시스템으로 유입되는 SS의 농도가 높으므로 LV 7m/Hr이하의 S/F를 설치하여 1차적으로 SS를 제거하여 역세형 정밀여과장치의 부하를 경감시켜, 역세형 정밀 여과장치의 역세주기를 연장시켜 주는 것이 효율적이다.

염료폐수 수질 Cond. 5500 ~ 7500 $\mu$ s/cm, COD<sub>Mn</sub> 140 ~ 200ppm에서 재활용설비를 이용하여 공업용수의 수질 조건을 만족하기 위해서는 80%이하로 회수율을 유지해야 한다.

역세형 정밀여과장치를 전처리로 이용한 폐수재활용 시스템은 Cartridge형 정밀여과에 비해 처리수량의 급격한 감소없이 안정된 처리수량을 확보할 수 있고, R/O 시스템의 약품세정주기도 약 3배가 긴 것으로 나타났다.

오염된 분리막의 표면으로부터 오염원을 채취하여 분석한 결과 유기물에 의한 오염 보다는 무기이온에 의한 오염이 주요인으로 밝혀졌다.

무기이온의 오염을 일으키는 이온 성분은 경도성분으로서, 경도성분은 기존의 처리장중 1차 응집조에 주입하는 폐석회에 의해 유발되는 것으로서, 실플랜트 설계시에는 1차 응집조에 주입하는 폐석회를 경도 성분을 유발치 않는 물질로 교체하거나 재활용 전처리공정으로 이의 처리를 위한 설비가 고려되어야 할 것으로 나타났다.

#### 4. 재활용시스템 설계

750m<sup>3</sup>/일의 폐수를 처리하여 재활용하기 위하여 재활용시스템은 크게 전처리설비와 역삼투(R/O)처리 설비, 증발농축설비 및 약품설비로 구성하였다.

전처리설비는 1차 모래여과기, Polishing Filter 및 역세형 정밀여과설비로 구성하고, 역삼투설비는 처리수질의 확보를 위하여 2단 R/O 시스템으로 구성하였으며 약품설비로는 약품주입설비와 세정설비로 구성하였다.

이 때 처리계통에 대한 물질 수지는 그림 12와 같다.

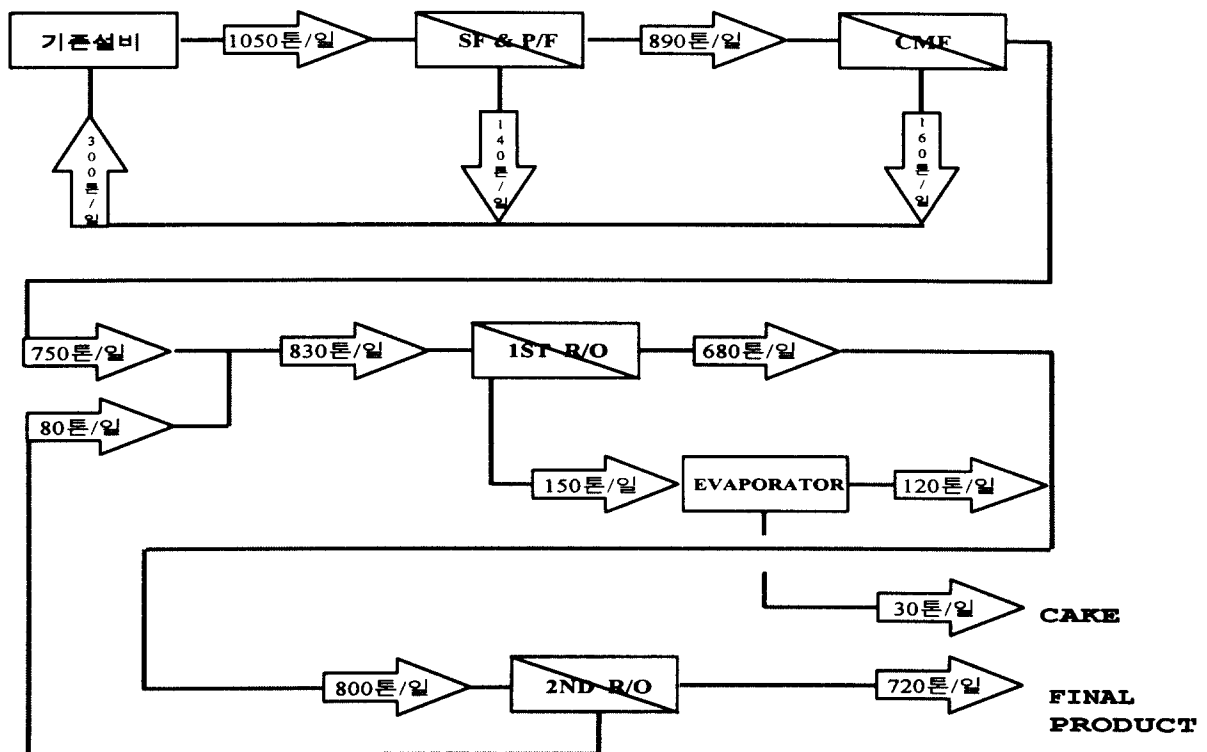


그림12. 분리막을 이용한 염료폐수재활용설비 물질수지

표7에 재활용설비의 주요사양을 나타내었다.

표7. 염료폐수 재활용설비의 주요사양

재활용 설비		사양	
Sand Filter		Quantity Type Capacity Filtration Area Dimension Material Media Acc	Two(2) Vertical Cylindrical 45m <sup>3</sup> /Hr × 3.5kg/cm <sup>2</sup> G 8m <sup>2</sup> Ø3,200 × 2,000mmH SS41 + Epoxy Coating Sand & Gravel Pressure Gauge.
Polishing Filter		Quantity Type Capacity Filtration Area Dimension Material Media Acc	Two(2) Vertical Cylindrical 45m <sup>3</sup> /Hr × 3.5kg/cm <sup>2</sup> G 3.8m <sup>2</sup> Ø2,000 × 2,000mmH SS41 + Epoxy Coating Sand & Gravel Pressure Gauge.
역세형정밀여과장치		No. of Block Total Element System Dimension Module Type Fiber Material Acc's	One(1) Fourty-two(42) 1970mmW × 5400mmL Hollow Fiber Poly Propylene Air Receiver, Cleaning 설비
역삼투장치	1st R/O	No. of Block Total Element Array Module Type Material Module Dimension	One(1) Fifty-Four(54) 6 : 3 Spiral Wound Polyamide 201 × L1016mm
	2nd R/O	No. of Block Total Element Array Module Type Material Module Dimension	One(1) Fifty-Four(54) 3 : 1 Spiral Wound Polyamide Ø201 × L1016mm

## 6. 재활용설비 운전 결과

생물학적처리를 거친 염료폐수의 재활용을 위하여 pH조정을 위한 황산주입, 미생물 살균을 위한 NaOCl의 주입 후 Sand Filter와 Polishing Filter로 선속도 6.4 및 14.3m/Hr로 폐수를 유입하였다. 운전 결과 원수 중에 함유된 부유물질은 31ppm에서 12ppm으로 제거되어 제거율 약 60%를 나타내었으며 COD 성분은 10%이하의 제거율을 보였다.

Sand Filter와 Polishing Filter의 역세주기는 부유물질 제거에 의한 Filter 전후단의 차압에 관계없이 1회/일로 설정하였으며, 1회 역세시 발생하는 역세수량은 약 140m<sup>3</sup>였다.

Sand Filter와 Polishing Filter 처리수는 35m<sup>3</sup>/Hr로 역세형 정밀여과장치에 도입하였으며 이 때 미생물 살균을 위해 주입한 NaOCl의 미반응 잔류염소가 Polypropylene 재질의 Fiber를 산화시키므로 유입수 Line에 이를 중화시키기 위한 약품으로 NaHSO<sub>3</sub>를 주입하였고, 이의 Control은 ORP Meter를 이용하였다.

역세형 정밀여과장치의 역세주기를 1회/30min로 설정하여 운전한 결과 역세폐수 발생량은 160m<sup>3</sup>/일, 약품세정주기(TMP 100kPa 도달시 약품세정)는 1회/3일로 나타났다. 역세형 정밀여과장치의 처리수 수질은 SS 제거율 100% 및 SDI 3이하로 나타났다.

Sand Filter, Polishing Filter 및 역세형 정밀여과장치에서 발생하는 300m<sup>3</sup>/일의 역세배수는 기존의 생물학적처리 장치로 반송하여 부유물질을 처리한 후 재유입된다.

전처리된 염료폐수는 스케일 방지제와 NaHSO<sub>3</sub>를 주입하고 1st R/O 설비로 압력 38 kg/cm<sup>2</sup>G, 유량 830m<sup>3</sup>/일로 유입하였다. 이러한 조건에서의 회수율은 82%, 처리수 수질은 전기전도도 160 ~ 180 $\mu$ s/cm, COD<sub>Mn</sub> 20ppm 이하로 나타났다. 1st R/O의 농축수 150m<sup>3</sup>는 증발농축설비로 유입되어 120m<sup>3</sup>는 증발 후 응축시켜 2nd R/O로 유입하고, 30m<sup>3</sup>는 Cake로 배출된다.

1st R/O 처리수와 증발 응축수 800m<sup>3</sup>는 약 18kg/cm<sup>2</sup>G의 압력으로 2nd R/O로 유입되어 최종처리수로 720m<sup>3</sup>가 회수된다. 최종 처리수의 수질은 전기전도도 6 ~ 16 $\mu$ s/cm, COD<sub>Mn</sub> 6ppm 이하로 재활용 기준(TDS 100ppm, COD<sub>Mn</sub> 10ppm 이하)을 만족하였다.

재활용설비의 운전결과와 운전에 소모되는 약품의 양을 표8, 9에 나타내었으며, 각 단위공정별 처리수의 수질을 분석하여 표10에 나타내었다.

2nd R/O의 처리수와 공업용수의 수질을 비교한 결과 COD를 제외한 모든 항목이 공업용수 수질 이하로 처리되었다.



표8. 재활용설비 운전결과 요약

항 목	결 과	
S/F & P/F	- 수질 : SS제거율 ---약 60% (원수 SS -- 31ppm, 처리수 SS -- 12ppm) - 역세 및 수세(Rinse) 배수량 : <b>70m<sup>3</sup>/1회</b> Drain 유량 : 7m <sup>3</sup> /1회 Backwash 유량 : 55m <sup>3</sup> /1회 Rinse 유량 : 8m <sup>3</sup> /1회	
CMF	- 수질 : SS제거율 ---약 100% COD 제거율-- 약 10% SDI 측정 ---2.5, 2.1, 3.0%/min - Backwash 유량 : 2.5m <sup>3</sup> /1회(160m <sup>3</sup> /Hr의 유량으로 1min 운전) - CIP 주기 : 1회/3일	
R/O	1st R/O Block	Conductivity : 160 ~ 180 $\mu$ s/cm COD <sub>Mn</sub> : 19ppm
	2nd R/O Block	Conductivity : 6 ~ 16 $\mu$ s/cm COD <sub>Mn</sub> : 5.8ppm

표9. 재활용설비 약품소모량

약품명	Normal 주입율	소모량 ( $\ell$ /Day)	주입 약품농도	약품농도	약품조제	비고
NaOCl	5ppm	81	12%	12%	원액충진	액상
NaHSO <sub>3</sub>	3ppm	20	30%	100%	약품300kg + R/O처리수	분말
Scale Inhibitor	3ppm	14	15%	100%	약품200kg + R/O처리수	액상
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200ppm	84	98%	98%	원액충진	액상
NaOH	60ppm	146	20%	98%	약품200kg + R/O처리수	분말
CMF 유기세정제	2%	4000/5회	2%	100%		액상
R/O 유기세정제	5%	2000/1회	5%	100%		액상
R/O 무기세정제	5%	2000/1회	5%	100%		액상

표10. 수질분석표

항목	단위	원수	P/F 처리수	CMF 처리수	1차 R/O 처리수	2차 R/O 처리수	공업용수	1차 R/O 농축수
pH		7.7	7.8	8.3	7.0	6.1	7.3	8.3
COD <sub>Mn</sub>	ppm	220.4	207.6	185.6	19	5.8	3.1	1110
COD <sub>Cr</sub>	ppm	558.3	514	507.5	46.5	13.8	4.2	2384
SS	ppm	31.9	12.1	ND	ND	ND	0.5	3
COND.	uS/cm	14750	13850	12750	192.5	9.9	148.5	58300
TDS	ppm			9193	105	ND	88.0	49686
T-H	CaCO <sub>3</sub>			60	ND	ND	65.0	330
Ca	CaCO <sub>3</sub>			58	ND	ND	53.0	320
Mg	CaCO <sub>3</sub>			2	ND	ND	12.0	10
M-Al	CaCO <sub>3</sub>			664	27	8	28.0	3825
SO <sub>4</sub>	ppm			4520	47.8	2.6	17.0	26315
SiO <sub>2</sub>	ppm			3.4	0.19	0.17	9.9	13.1
Cl	ppm			1200	38.5	0.7	9.4	3679
T-N	ppm			19.4	2.0	0.3	3.1	92.7
T-P	ppm			0.1	ND	ND	0.04	0.6
NO <sub>3</sub> -N	ppm			1.18	0.19	ND	2.2	4.73
F	ppm			ND	ND	ND	N.D	ND
Na	ppm			2322	52.3	2.0	5.2	8636
K	ppm			0.02	ND	ND	1.9	0.07
Fe	ppm			ND	ND	ND	0.09	ND
Al	ppm			0.5	ND	ND	0.01	1.8

## 6. 경제성 분석

750m<sup>3</sup>/일의 염료폐수를 재활용하기 위해 역삼투설비와 전처리설비를 도입하는데 투자된 비용은 약 19억원(증발농축설비 투자비 제외)으로서, 주요 Equipments를 제외한 배관 및 저장조 등은 향후 2차 증설을 고려하여 설계되었다.

투자비 중 R/O(1st R/O 및 2nd R/O 고압펌프 제외) 및 역세형 정밀여과설비가 전체 투자비의 33.7%인 6.4억원을 차지하였으며, 그 다음으로 토목/건축 16.8%, 배관 및 밸브 15.3%, 회전기기 11.6%순으로 나타났다.

R/O 농축수 150m<sup>3</sup>/일을 처리하기 위해 설치된 Evaporator는 향후 증설을 고려하여 300m<sup>3</sup>/일 용량으로 설치되었으며, 총 Evaporator 투자비는 24억원이었다.

초기 분리막 비용을 제외한 재활용설비의 운전비를 최종 처리수 720m<sup>3</sup>/일을 기준으로 계산한 결과 감가상각비가 40.6%인 487원, 전력비 355원으로 29.6%, 막 교환비 262원으로 21.8%, 기타 소모품 및 약품비가 8%로 나타났으며, 특히 전력비 중 1st R/O 고압펌프가 전체 전력비의 약 50%를 차지하는 것으로 나타났다.

R/O 농축수 150톤/일 처리를 위한 증발농축설비의 운전비는 약 1.6톤/Hr의 증기와 217kWh의 전력이 소모되는 것을 기준으로 할 경우 전력비 1840원/농축수-톤, 스팀 4860원/농축수-톤(스팀 19,000원/톤 기준) 및 감가상가 1980원/농축수-톤(총 투자비의 2/3 기준 : 16억원)의 비용이 소요되는 것으로 나타났다.

750m<sup>3</sup>/일의 염료폐수를 재활용하기 위한 역삼투설비의 투자비와 운전비를 증발농축설비와 종합하여 나타내면 투자비 약 35억원, 운전비 3000원/톤으로 소요되는 것으로 판단되었다.

표11. 재활용설비 투자비

(단위 : 천원)

항 목	투자비	비 고
토목·건축	320,000	기초, 콘크리트 탱크, Equip. Room
기계설비	640,000	R/O 및 역세형정밀여과 설비
회전기기	220,000	Pump, Blower, Agitator
압력 Vessel 및 Tank	80,000	S/F, P/F 및 Steel Structure
배관·밸브	290,000	Piping 설치 포함
전기계장	200,000	MCC, Panel Instrument
설치	90,000	기기 및 전기계장
기타	60,000	Engineering
합 계	1,900,000	

표12. 재활용설비 운전비

(단위 : 원/처리수 m<sup>3</sup>)

항 목	운전비	비 고
전력비	355	29.6
막교환비	262	21.8
약품비	55	4.6
기타 소모품	41	3.4
소 계	713	
감가상각비	487	40.6
합 계	1200	100%

\* 산정기준

- |         |                |  |
|---------|----------------|--|
| 1) 전력비  | : 53원/kwh      | 4)약품비 : NaOCl - 130원/ℓ                   |
|         |                | NaHSO <sub>3</sub> - 500원/kg             |
| 2) 막 수명 | : 3년           | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 180원/kg |
|         |                | Scale Inhibitor - 7200원/kg               |
| 3)감가상각  | : 15년(막 비용 제외) | R/O 유기세정 - 1회/월                          |
|         |                | R/O 무기세정 - 1회/월                          |
|         |                | CMF 약품세정 - 10회/월                         |

## 7. 결론

역삼투공정을 이용하여 염료폐수를 공업용수로 재활용하기 위해 설비의 구성, 운전조건 및 경제성에 대한 검토를 실시하였다. 이를 위해 먼저 원수의 성상 및 처리수 수질기준에 대한 검토를 통해 단위공정으로 물리적여과, 역삼투 및 증발농축으로 선정하고 2차에 걸친 Pilot Test를 실시하여 실 Plant 설치를 위한 설계인자를 확보하였다.

이를 바탕으로 750m<sup>3</sup>/일의 염료폐수재활용 Plant를 설치하고 시운전과정을 통하여 성능 확인 및 운전조건을 확보하고 이에 따른 설비투자비 및 운전비 등의 경제성 검토를 실시하였다.

이에 대한 주요 결과는 다음과 같다.

1. 재활용설비 성능에 영향을 줄 수 있는 물질로 CaSO<sub>4</sub> 성분이 과다하기 때문에 기존공정에 사용하던 폐석회를 가성소다로 대체하여 R/O 막표면의 스케일 형성을 방지하였다.
2. Pilot Test 결과 원수 중 부유물질의 효과적인 제거방법으로 2단 모래여과 및 역세형 정밀여과방식을 선정하였으며 시운전 결과 2단 모래여과에서의 SS 제거율은 30%였고 역세형정밀여과에서는 SS가 거의 완벽하게 제거되었으며 SDI 값도 R/O 설비 유입수 기준

인 5이하를 만족하였다. 이 때 전처리설비의 COD 제거율은 10% 이하로 유기물 제거기능은 기대하기 힘들었다. 이때 CMF의 세정주기는 1회/3일 이었으며, 세정 후 Feed와 처리수사이의 압력(TMP)는 초기상태로 회복되었다.

3. 역삼투설비는 재활용 수질기준을 만족하기 위하여 2단 R/O 방식을 채택하였으며 1st R/O의 회수율 82%, 2nd R/O의 회수율 90%로 운전하였을 경우 처리수의 전기전도도는 6 ~ 16 $\mu$ s/cm내외 CODMn 5 ~ 6ppm으로 재활용기준인 TDS 100ppm, CODMn 10ppm 이하를 만족하였다.

4. 재활용시스템의 경제성분석을 위하여 투자비 및 운전비를 검토한 결과 750m<sup>3</sup>/일 규모의 설비 투자비는 20억원, 운전비는 1200원/톤 처리수였으며 증발농축설비 포함시 설비투자비로 35억원, 운전비 3000원/톤 처리수 이었다. 이는 폐수재활용시스템이 보다 경제성을 확보하기 위해서는 증발농축설비 투자비의 축소, 스팀 소모량의 축소가 필수적인 것을 시사하는 것으로 이를 위한 방안으로는 첫째, R/O의 회수율을 높여 증발농축설비용량을 축소하는 방안에 대한 연구 둘째, 에너지 절약형 증발농축설비의 개발 등이 시급하다 하겠다.

## 참고문헌

1. Stanley R. Karrs, " The Int'l Desal. & Water Reuse", 8(1), 48 ~ 52, (1998)
2. J.P. Kim, "Membrane Journal" 8(2), 94 ~ 101 (1998)
3. Rhett Butler, " The Australia-Korea Joint Seminar on Environmental Technology"(1998)
4. Minoru Okazaki, " Membrane Process for the Conservation of Water Resources" 27 ~ 48(1998)
5. J. Lozier, "Microfiltration for Water Treatment Symposium" 61 ~ 63 NWRI, CA, (1994)
6. T.Y. Kim, G.T. Kim & K.H. Choi, "Chem. Industry & Technology", 11(6), 15 ~ 18(1993)