

## 냉연공장 폐수재이용을 위한 3단 역삼투시스템에서 각 단별 투과특성 연구

강 신 경 · 박 영 규\*

포항산업과학연구원 환경보전연구팀, \*영남대학교 환경공학과  
(1999년 10월 4일 접수, 1999년 11월 30일 채택)

### Permeation Property of Each Stage in Three Stage Reverse Osmosis System for Cold-mill Wastewater Reuse

Shin-Gyung Kang and Yung-Kyu Park\*

Environmental Research Team, Research Institute of Industrial Science & Technology

\*Department of Environmental Engineering, Young-Nam University

(Received October 4, 1999, Accepted November 30, 1999)

**요 약 :** 본 연구의 목적은 냉연공장 폐수재이용을 위해 3단 역삼투시스템 사용시 각단에서의 투과특성을 조사하는 것이다. 판틀형 모듈 7개를 사용하여 회수율이 75%가 되도록 3단(배열: 4+2+1)으로 구성하여 장기간에 걸친 pilot test를 통해 막오염 진행에 따른 각 단에서의 유량 및 수질변화를 조사하였다. 실험결과 각 단 모듈 1개당 평균 투과수량은 운전초기에는 1단, 2단, 3단의 순서로 많았으나, 운전시간이 경과하여 막오염이 진행됨에 따라 1단은 감소하는 반면 2단은 거의 변화가 없고, 3단의 투과수량은 증가하였다. 즉 막오염은 주로 1단에서 발생하며 점차 2단, 3단으로 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 한편 투과수 수질은 예상한 것과 같이 1단이 가장 우수하였고 다음으로는 2단, 3단의 순서였으며, 막오염에 영향을 받지 않았다.

**Abstract :** The purpose of this research was to investigate the permeation properties of each stage in three stage reverse osmosis system for cold-mill wastewater reuse. After construction of the three staged pilot plant which had 75% recovery and equipped with seven plate-and-frame modules, the change of each stage's permeate flow and quality were investigated in the process of membrane fouling. The order of average permeate flow was first, second, and third stage at the beginning. As the operation time passed, the permeate flow of first stage was decreased, the second stage was maintained steadily, and the third stage was increased. Accordingly, the fouling was initiated at the first stage and then progressed to the second and third stage. The first stage's permeate quality showed the best and the second and third stage was the next in that order. And the order of quality was maintained during the test periods. Therefore, the permeate quality was not affected by membrane fouling.

### 1. 서 론

급속한 산업화와 도시화에 따라 물 수요가 급증하고 있으나 용수부족사태는 갈수록 심화되고 있다. 따

라서 수질개선과 더불어 수량확보에도 많은 노력을 하여야할 것으로 여겨지는데, 폐수를 처리하여 공업용수로 다시 재이용하는 것도 훌륭한 방안이 될 수 있다 [1]. 산업폐수를 재이용하기 위해서는 폐수 중에 있는

부유물과 같은 오염물질은 물론 용존염도 제거하여야 한다. 용존염을 제거할 수 있는 기술로는 역삼투법, 전기투석법, 증발법 등이 검토되고 있다[2]. 역삼투법은 역삼투막을 이용하여 폐수를 처리하는 분리막법의 일종으로 폐수재이용을 위해 널리 사용되는 방법이다.

역삼투시스템은 1개의 모듈(module)로 구성되는 경우도 있으나, 대부분은 요구되는 수량과 수질을 얻기 위해 여러 개의 모듈을 직렬 혹은 병렬로 연결하여 다단시스템으로 사용하게 된다. 투과수처리(permeate staged) 다단 시스템은 1단으로 요구하는 수질을 얻을 수 없을 때 1단의 투과수를 다시 처리하는 방식이고, 농축수처리(concentrate staged) 다단 시스템은 회수율을 최대로 하기 위해 1단에서 발생하는 농축수를 다시 다음 단의 유입수로 하여 처리하는 방식이다[3].

역삼투 모듈에는 나선형(spiral wound), 중공사형(hollow fiber), 튜브형(tubular), 판틀형(plate and frame) 등 여러 형태가 있으나 나선형 모듈이 가장 널리 사용되고 있다[4]. 상용화된 나선형 모듈 엘리먼트(element) 1개는 보통 10% 정도의 회수율을 갖기 때문에 통상 6개를 하나의 압력용기(pressure vessel) 내에 직렬로 연결하여 1단을 구성하게 된다. 이 경우 압력용기 한 개당 회수율은 약 40~50% 정도 된다. 나선형 모듈을 이용하여 75% 이상의 회수율을 얻기 위해서는 최소 18개의 엘리먼트를 이용하여 2단 이상의 농축수처리 시스템으로 구성된 대용량의 장치가 필요하다[5].

따라서 통상적으로는 1~2개의 엘리먼트를 이용하여 농축수중 일부를 순환시켜 전체시스템의 회수율을 높이는 방식으로 실험을 한다. 그러나 이러한 방식으로는 전체 시스템의 투과특성은 예측할 수 있으나 각 단별 투과특성을 판단하기는 어렵다. 각 단의 투과특성은 상용화되어 있는 프로그램을 이용하여 예측할 수 있는데 이 경우도 운전초기의 투과특성은 예측할 수 있으나, 운전시간이 경과하여 막오염이 진행된 후부터의 각 단별 투과특성을 예측하기는 불가능하다.

따라서 본 연구는 모듈 1개가 약 40~50%의 회수율로 운전이 가능한 판틀형 모듈을 사용하여 전체 시스템 회수율이 75%가 되도록 3단으로 구성하여 현장에서 장기간에 걸친 pilot test를 수행하여 운전시간 경과에 따른 각 단에서의 유량 및 수질변화 등 투과 특성을 조사하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험장치

#### 2.1.1. 장치사양

본 실험장치는 폐수를 공업용수로 재이용하기 위한 역삼투 pilot scale plant로써, 처리용량은 유입수 기준 2,800 l/hr(67.2 m<sup>3</sup>/day)이다. 장치는 크게 전처리장치와 역삼투장치로 구성되어 있는데 Fig. 1은 pilot plant의 사진이다. 전처리 장치로는 냉각탑, 오토스트레이너, 모래여과, 활성탄흡착탑, 카트리지필터로 구성되어 있다. 역삼투장치는 고압펌프와 역삼투 시스템으로 구성되어 있는데, 모듈은 ROCHEM(독일)사 제품 판틀(disc tube)형으로 하나의 압력용기 내에 169장의 분리막이 장착되어 있으며, 고압운전이 가능하여 모듈 1개당 약 40~50%의 회수율로 운전이 가능한 특징이 있다. 역삼투 시스템은 농축수처리 3단(1단: 4개, 2단: 2개, 3단: 1개)으로 총 7개의 모듈로 구성되어 있다.



Fig. 1. Photograph of the pilot plant.

또한 각 모듈별 유량계 및 샘플링 라인을 갖추고 있어 모듈별 주요 특성 변화를 측정할 수 있으며 시설비와 똑같은 모듈과 배열로 구성되어 있어 별도의 모사과정을 거치지 않고 직접 설계 및 운전인자를 도

Table 1. Specifications of the pilot plant

Item	Specifications
1. Cooling tower	FRP, 40 RT
2. Autostrainer	100 $\mu$ m, backflush filter
3. Feed pump	3 m <sup>3</sup> /hr
4. Sand Filter	LV=12 m/hr, 0.3~0.5 mm
5. Activated Carbon	LV=12 m/hr, #8×32
6. Cartridge Filter	10 $\mu$ m
7. High pressure pump	max: 90bar, plunger type
8. Membranes	Polyamide, SW grade
9. Module (Disc-tube type)	No. of membranes: 169 membrane area: 7.65 m <sup>2</sup>

출할 수 있다. Table 1은 pilot plant의 주요 사양을 나타낸 표이다.

2.1.2. 공정개요

Fig. 2는 본 실험장치의 공정 흐름도이다. 수중펌프를 통해 취수된 폐수는 냉각탑을 거쳐 냉각되며, 자동역세 기능을 갖춘 오토스트레이너를 거쳐 100 μm 이상의 입자성 물질을 제거한 후 원수탱크에 저장된다. 이 폐수는 모래필터를 거치면서 50 μm 이상의 입자성 물질이 제거된 후 활성탄필터로 유입되어 용존 유기 물질을 제거한다.

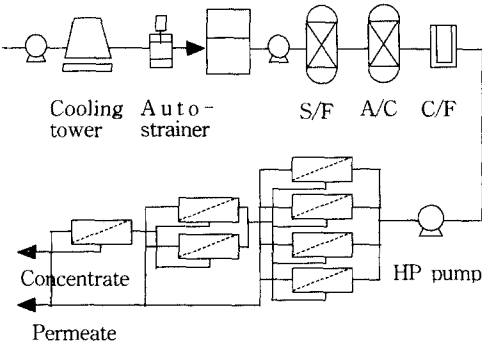


Fig. 2. Flow diagram of pilot plant.

전처리된 폐수는 카트리지필터를 거쳐 고압펌프로 압입되어 증압된 공급수는 농축수처리 3단으로 구성된 역삼투시스템으로 유입되어 용존이온성 물질이 제거된다. 1단은 4개의 모듈이 병렬로 연결되어 있는데, 1단 농축수는 다음 2단으로 유입된다. 2단은 2개의 모듈이 병렬로 연결되어 있으며, 농축수는 3단 모듈로 유입된다. 한편 각단에서 처리된 투과수는 혼합되어 시스템 외부로 배출된다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 운전 및 실험

상기 장치를 P제철소 냉연공장 폐수처리장 현장에 설치하여 약 45일간 24시간 연속으로 운전하였다. 초기 12일 정도는 최적 운전조건을 선정하기 위해 시운전을 수행하였으며, 이후부터는 냉각탑을 가동하여 유입폐수를 약 30°C 근처로 냉각시켰다. 본 장치는 운전압이나 회수율을 고정하여 자동으로 운전할 수 있도록 제작되어 있는데, 폐수재이용의 실 플랜트에서 투과수는 공업용수로 재이용되므로 투과수의 양을 일정하게 유지하는 것이 조업 효율적인 측면에서 바람직하다. 따라서 본 실험에서는 목표회수율 75%를 얻기

위해 유입수량 및 투과수량이 일정하게 되도록 고정한 후 운전압이 변화하는 방식으로 운전하였다.

2.2.2 수질분석

pilot test 기간 중 전체시스템은 물론 각단별, 모듈별 유량 및 전기전도도를 하루 두 번 조사하여 산술 평균값을 해당 일의 대표 값으로 하였다. 그 밖의 성분 등은 1주일에 1회씩 측정하였다. SS, COD<sub>mn</sub>, N-Hexane, M-Alk. 등은 환경오염공정시험법(수질편)에 의해 분석하였으며, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>는 ICP로 그리고 Cl, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 IC를 이용하여 분석하였다.

2.2.3. 막세정(Cleaning)

운전시간이 경과하면 폐수중의 오염물에 의해 막오염이 발생된다. 이러한 현상은 운전압력의 증가로 관찰할 수 있는데, 일정압력 이상으로 상승하게 되면 막세정을 실시하였다. 세정방법은 별도의 약품탱크에서 준비된 약품을 세정용액 탱크로 주입하여 모래여과와 활성탄흡착탑을 bypass 시키고 카트리지필터를 거친 후 역삼투모듈을 세정함과 동시에 순환되어 다시 세정탱크로 들어가도록 하면서 약 2시간 동안 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 역삼투시스템은 여러 단 및 모듈로 구성되어 있으므로 전체 시스템뿐만 아니라 각단 및 개개 모듈에서의 유량 및 수질변화를 파악하고 기록해둬서 설계에 반영할 수 있고, 트러블 발생시 원인 분석이 용이하여 효율적으로 대처할 수 있다.

3.1. 유량 및 회수율의 변화

3.1.1. 시스템의 유량 및 회수율의 변화

초기에는 유입수량을 2,400 l/h로 유지하며 80% 이상의 회수율을 얻기 위해 운전하였는데, 1단 모듈의 평균 회수율이 60%로서 적정회수율 40~50%를 초과하였다. 따라서 본 장치는 유입수량 2,800 l/hr, 투과수량 2,100 l/hr, 회수율 75% 정도로 유지하는 것이 최적의 운전조건임을 알 수 있었다. Fig. 3은 실험기간중 유입수와 투과수의 유량변화이다.

운전시간이 경과하게 되면 유입폐수중의 이물질에 의해 분리막이 오염되게 되는데, 이 경우 분리막의 플럭스는 떨어지게 된다. 따라서 회수율을 일정하게 유지하기 위해서는 Fig. 4와 같이 운전압력이 증가하게 되는데 실험기간 중 운전 압력은 30~60 bar 범위였다. 운전압력이 일정압력 이상으로 상승하게 되면 막

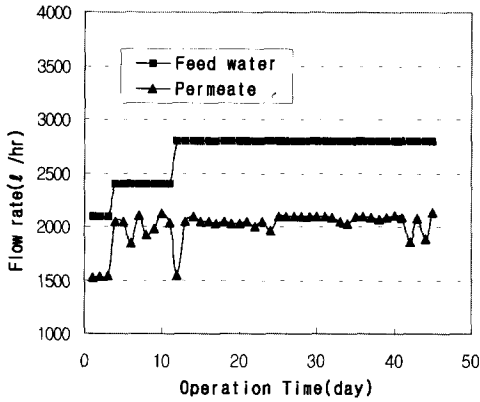


Fig. 3. Flow rate of feed and permeate.

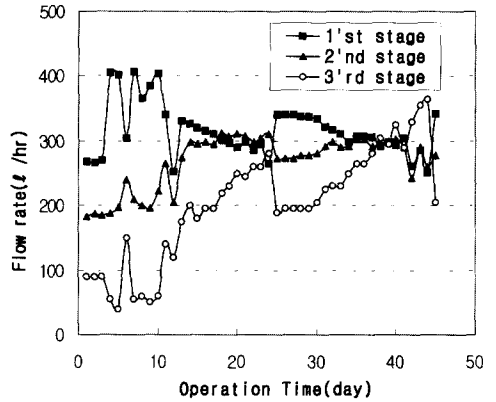


Fig. 5. Flow rate of each module.

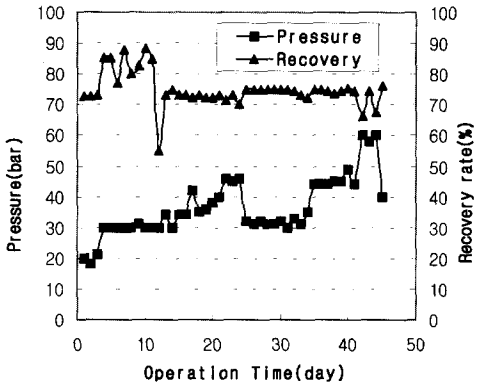


Fig. 4. Operating pressure and recovery rate.

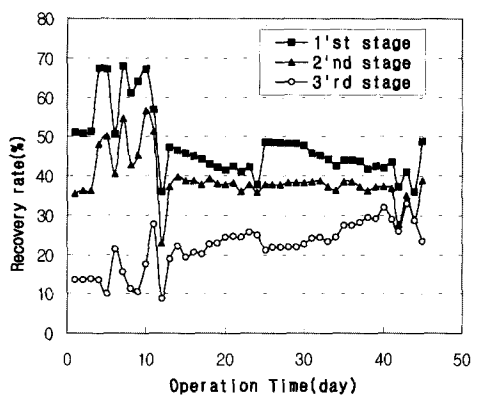


Fig. 6. Recovery rate of each module.

오염이 많이 진행된 것으로 판단되어 막세정을 실시하였는데 실험기간 중 12일, 24일, 44일째에 총 3회 실시하였다. 1회는 시운전 완료 후 실시하였으며, 막세정 후 운전압력은 약 30 bar정도였다.

이 후 운전 시간이 경과함에 따라 운전압력이 상승하여 45 bar에 이르러 2회 막세정을 실시하였는데 운전압력은 다시 30 bar로 회복율이 우수하였다. 다시 운전시간이 경과함에 따라 35일째 운전압력이 45 bar에 이르렀으며 이후 운전을 계속하니 운전압력이 급격히 상승하여 60 bar에 도달하였다. 이때 3회 막세정을 실시하였는데 운전압력이 40 bar로 회복율이 약간 저하되는 것을 관찰할 수 있었다.

3.1.2. 각 단 모듈별 유량 및 회수율 변화

실험기간 중 pilot plant의 총 투과수량 중 60%는 1단에서, 28%는 2단에서, 12%는 3단에서 생산되었다.

한편 각단의 모듈 투과특성 변화를 파악하기 위해서는 단 전체의 유량보다는 각 단에 위치한 모듈 1개의 평균 투과수량 변화가 더욱 중요하므로 모듈 1개당 평균 투과수량의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 각 단 모듈 1개당 평균 투과수량은 운전초기에는 1단, 2단, 3단의 순서로 많았으나 운전시간이 경과하여 막오염이 진행됨에 따라 1단의 투과수량은 감소하는 반면 2단은 변화가 없고, 3단의 투과수량은 점차 증가하였다. 또한 막오염이 매우 심하게 진행되었을 경우에는 3단이, 1단이나 2단의 투과수량보다 많음을 확인할 수 있었다. 즉 막오염은 주로 1단에서 발생하며 점차 2단, 3단으로 진행되는 것을 알 수 있었다.

그러나 각단에 위치한 모듈들의 유입수량이 서로 다르기 때문에 Fig. 5의 결과만으로도 모듈의 정확한 투과특성을 비교하기는 어렵다. 따라서 각단 모듈 1개당 회수율을 비교하였는데 Fig. 6과 같은 결과를 얻을

수 있었다.

운전시간이 경과함에 따라 각단 모듈별 회수율은 1 단은 감소하고, 2단은 큰 변화가 없고, 3단은 증가하는 경향을 보여 역시 1단에서 막오염이 주로 발생하고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 실험기간 중 평균 회수율은 1단은 44.0%, 2단은 37.1%, 3단은 24.8%이었다.

한편 24일째 막세정 결과에 의하면, 막세정 후 1단의 회수율은 증가하였으며, 2단은 변화가 없고, 3단은 오히려 감소함을 알 수 있었는데, 이는 각 단별 세정 효과가 달라서라기보다는 시스템 회수율을 일정하게 유지하기 위해 3단의 회수율이 떨어졌기 때문이다. 이상의 결과들로부터 막오염 유발현상은 주로 1단에서 발생하며, 그 오염 물질은 무기 스케일보다는 유기물일 가능성이 매우 높다는 것이다. 일반적으로 해수담수화에서와 같이 무기염분의 농도가 높을 경우에는 농축된 고농도의 유입수로 인해 막오염은 주로 2단 이후에서 발생하는 것으로 알려져 있다[6].

### 3.2. 투과수의 수질변화

#### 3.2.1. 시스템에 대한 수질변화

Table 2는 실험기간 중 각 항목에 대한 원폐수, 투과수, 농축수 수질의 평균값이다.

Table 2. Water quality of each stream

Items (unit)	Raw water	Permeate	Concentrate
SS (ppm)	1.3	0	12.3
COD <sub>mn</sub> (ppm)	23.0	2.1	84.4
TDS (ppm)	3,705	73.2	13,943
Conductivity (μs/cm)	5,712	105	20,791
M-Alk (ppm)	21.1	3.1	87.4
Ca <sup>2+</sup> (ppm)	223	0.9	931
Mg <sup>2+</sup> (ppm)	15.6	0.1	62.7
Cl <sup>-</sup> (ppm)	2,026	34	8,539
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	219	0.6	898
N-Hexane(ppm)	0.9	0.3	2.0

전체 시스템의 배제율은 TDS, 전기전도도 등은 약 98% 이상, 특히 Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등의 2가 이온에 대해서는 99.5%이상의 높은 배제율을 보였다. 그리고 Cl<sup>-</sup>과 같은 1가 이온에 대해서는 상대적으로 낮은 93.3%정도의 배제율을 나타냈다. 그러나 N-헥산추출 물질은 66.7%, M-Alk는 85.3% 정도의 낮은 배제율을

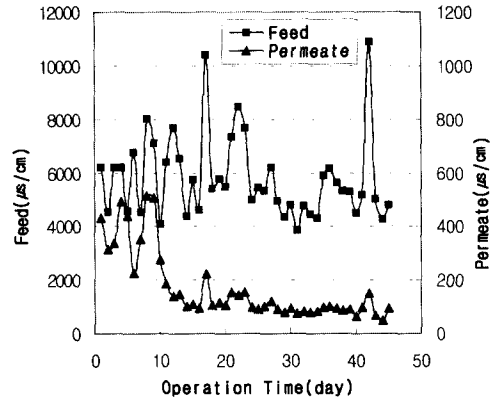


Fig. 7. Conductivity of feed and permeate.

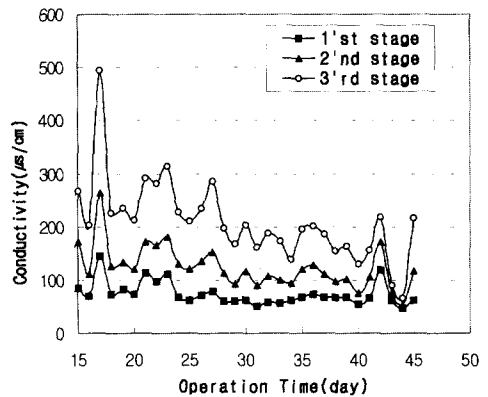


Fig. 8. Conductivity of each module.

나타낼 수 있었다

Fig. 7은 운전시간에 따른 유입수와 투과수의 전기전도도 변화이다. 본 실험 기간중 유입수의 전기전도도는 3,000~12,000 μs/cm의 범위로 변화 폭이 매우 크에도 불구하고 투과수의 전기전도도는 시스템 온도가 안정된 이후부터는 50~200 μs/cm 범위로 상당히 안정적이었다. 실험기간 중 전기전도도 기준 평균 배제율은 98.2%로 나타났다. 운전초기에 처리수의 전도도가 400 μs/cm 정도로 높았는데, 이는 초기에 원폐수의 온도가 높아 배제율이 저하되었기 때문으로 판단된다.

#### 3.2.2. 각단별 투과수의 전기전도도 변화

1단을 거친 농축수는 2단 유입수로, 그리고 2단 농축수는 3단 유입수로 공급된다. 따라서 유입수는 각단을 거치면서 점점 농축되어 각단별 투과수는 Fig. 8과 같이 1단, 2단, 3단의 순서로 우수함을 알 수 있었다.

결과적으로 투과수의 수질은 막오염에는 큰 영향을 받지 않고, 유입수의 수질조건에 전적으로 의존하는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

농축수처리 3단(4+2+1배열), 역삼투시스템을 이용하여 현장에서 장기간에 걸친 폐수재이용 pilot test 결과 모듈 1개당 투과수의 유량은 초기에는 1단이 가장 많고 다음으로 2단, 3단의 순서였다. 그러나 운전시간이 경과하여 막오염이 진행되기 시작하면 1단의 투과수량은 감소하는 반면 2단은 큰 변화가 없고, 3단은 증가하였다. 한편 투과수의 수질은 예상대로 1단이 가장 우수하고 다음으로 2단, 3단의 순서였다. 이러한 실험결과로 막오염은 1단에서부터 발생하여 차츰 2단, 3단으로 진행됨을 알 수 있었고, 본 실험의 경우 막오염은 무기물에 의한 스케일오염이라기보다는 미생물이나 유기물에 의한 오염이 주요요인으로 예상된다. 따라서 유기물오염을 저감할 수 있는 전처리시설을 보완하거나, 유기물을 잘 세정할 수 있는 세정제를 중심으로 막세정을 실시해야할 것으로 판단된다. 또한 시설비 운전 시 분리막을 교체할 경우 전단의 모듈을 우선 교체하는 방안도 검토해 볼만한 것으로 판단된다.

#### 감 사

본 논문은 G-7 환경공학기술개발사업으로 수행된 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. "공장폐수의 발생과 처리", 환경부 (1997).
2. G. Tchobanoglous and F. L. Burton, "Wastewater engineering", 1137-1184, McGraw Hill, NY (1991).
3. 최광호, *멤브레인*, 3(2), 51-59 (1993).
4. D. Bhattacharyya, M. E. Williams, R. J. Ray, and S. B. McCray, "Membrane Handbook", W. S. Winston Ho, K. K. Sirkar, 293-299, CHAPMAN & HALL, NY (1992).
5. Dow Chem., "Filmtec membranes", Dec. (1993).
6. W. G. Light, Z. B. Taylor, and A. B. Riedinger, "Reverse osmosis and ultrafiltration", S. Sourirajan, T. Matsuura, 247-260, American Chemical Society, Washington, D.C (1984).