

## 역삼투막을 이용한 정유산업 폐수 재활용 연구

황 종 식 · 상 병 인 · 유 제 강\* · 이 규 현\* · 민 병 렬\*\* · 김 병 식\*\*\*

한화에너지(주) 연구소, \*선경건설(주) 연구소, \*\*연세대학교 화학공학과,  
\*\*\*동국대학교 화학공학과

(1994년 7월 18일 접수, 1994년 12월 5일 채택)

### Reuse of Petroleum Refinery Wastewater Using Reverse Osmosis Membrane

Jongsic Hwang, Byoung-In Sang, Je-Kang Yoo\*, Kyu-Hyun Lee\*,  
Byoung-Ryul Min,\*\* and Byoung-Sik Kim\*\*\*

R & D Center, Hanwha Energy Company, P.O. Box 25, Incheon 404-210, Korea

\*R & D Center, SK Eng. & Construction Ltd., P.O. Box 222, Seoul 110-300, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*\*\*Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received July 18, 1994, Accepted December 5, 1994)

**요 약 :** 정유산업 방출폐수를 재처리하여 양질의 공업용수로 활용하고자 역삼투막 및 전처리 공정으로 구성된 재활용 system을 고안하여 현장 pilot 실험을 수행하였다. 생산공정 운전상황에 따라 불규칙적으로 변하는 폐수 특성에도 불구하고 역삼투막의 경우 10~15kg/cm<sup>2</sup>의 운전압력 범위내에서 96~99% 정도의 비교적 높은 염배제율을 보였으며 본 실험을 통하여 얻은 재생수의 경우 냉각탑 공급용수로써의 충분한 가능성을 보여 주었다. 그러나 본 연구에서 제안 사용된 여과형 전처리 공정만으로는 충분한 처리효율을 기대하기 어려웠으며, 이는 각 여과공정별 처리수의 수질분석 결과 및 NaOH를 이용한 역삼투막 세정 결과로부터 쉽게 확인되었다.

**Abstract:** Reverse osmosis(R/O) pilot system, which consists of pretreatments and R/O membranes, was demonstrated to regenerate the petroleum refinery wastewater for the process feedwater supply. Despite of the unsteady quality of the wastewater effluent from the process facilities, relatively high salt rejection of 96~99% was obtained and the product water showed a feasible quality for the use of cooling tower feed water. The results of R/O membrane module cleaning with NaOH solution represented that there was some fouling effects on the membrane performance during the period of test due to the ineffective treatment processes proposed and used in this study.

#### 1. 서 론

급속한 산업발전과 계속되는 인구증가로 인해 야기된 심각한 사회문제중의 하나가 바로 수자원의 부족

과 그 오염문제이다. 이와 같은 수자원 부족현상을 해결하기 위해 우선 저수지나 댐과 같은 사회간접자본에 대한 지속적인 투자와 효율적인 관리가 선행되어야 할 것이며 이와 함께 각 차에서 1차 사용하고

난 수자원의 재활용을 도모함으로써 적절한 해결 방안을 모색해야 한다. 또한 산업형태에 따라 차별적으로 요구되는 고품도의 수질 요구와 함께 수자원의 오염문제 역시 산업의 팽창과 국민의식 수준의 향상에 따라 필연적으로 대두되는 것으로, 이를 해결하기 위해서는 새롭고 보다 효과적인 수처리 기술의 개발이 시급한 실정이다. 특히 전국적으로 제한된 수자원에서부터 공급되고 있는 공업용수의 경우 현재 그 공급 능력이 전국적으로 한계에 도달하고 있으나 공업용수를 필요로 하는 업체는 꾸준히 증가하고 있어 안정된 공업용수의 확보는 원활한 생산활동을 원하는 대다수 업체들이 선결해야 할 심각한 고민거리가 아닐 수 없다. 대부분의 국내 정유회사의 경우도 예외는 아니어서 계속되는 공장증설에 따른 용수자원 부족현상을 해결하고자 다양한 노력을 기울여 왔으나 지역적으로 제한된 수자원만으로는 그 노력에도 한계를 느끼고 있는 실정이다.

이러한 공업용수 확보의 어려움을 덜기 위해 정부는 적극적인 환경관리 의지를 가지고 1992년 7월부터 환경관리 관계법들을 개정하기 시작하였으며 이 중에는 공업용수를 1,000톤/일 이상 사용하는 업체에 대해서는 중수도 처리시설(폐수 재활용)을 의무화시키는 내용이 포함될 예정이다[1]. 이러한 정부의 환경시책에 대비하면서 안정된 공업용수를 확보하는 길이 바로 공장의 방출폐수를 재활용하여 사용하는 것이며 이러한 폐수 재활용 시도로 부터 얻을 수 있는 기대효과는 실로 막대하리라 본다. 우선 폐수 방류량을 최소화하고 궁극적으로는 폐수를 공장 밖으로 전혀 배출하지 않는 무방류 system화함으로써 갈수록 심각해지고 있는 수질 환경오염을 원천적으로 방지할 수 있을 뿐만 아니라 개발된 폐수 재활용 공정을 이용하여 얻은 재생수를 적절히 재사용함으로써 부족한 공업용수의 안정적인 확보가 가능하게 된다[2-5].

산업폐수를 재활용하기 위한 기술은 폐수의 특성에 따라 크게 다르며 이에 적합한 재활용 기술개발이 매우 어렵고 개발된 기술조차도 다른 폐수공정에 적용하기가 어려운 실정이다. 이와 같은 산업폐수 재활용에 여러 방면으로 시도되고 있는 기술중의 하나가 막분리 기술이다. 그러나 아직도 많은 경우에서 해수나 brackish water의 담수처리에 사용하던 분리막을 산업폐수 처리 공정에 그대로 이용하고 있는 실정으로 폐수중에 함유되어 있는 오염물질들에 의한 막오염 현상을 방지하기 위한 고도의 전처리 설비가 추가로 필요하게 되고 이는

결국 재생수의 단가를 높이는 원인이 되어 타 처리방법들에 비해 경제적인 면에서 경쟁력이 떨어지는 결과를 낳아왔다. 따라서 선진국에서도 분리막을 이용한 폐수 처리 및 재활용 공정은 전처리 공정의 개발과 함께 산업 형태별로 적합한 새로운 막소재 개발에 주요 관심을 두고 진행시켜오고 있다[6-8].

정유 산업 폐수의 평균 COD<sub>Mn</sub>는 50ppm 정도로 도시하수와 같이 유기물이 다량으로 함유된 폐수에 비하여 COD 수치가 낮아 수질은 양호한 편이나, 이를 처리하여 냉각탑이나 보일러 설비등의 공급 용수로 재활용하려 할 경우에는 이 정도의 농도에서도 bacteria 등과 같은 미생물들이 성장하여 부속 기자재에 scaling을 일으킬 우려가 있으므로 COD를 미생물이 살 수 없을 정도로 충분히 낮춰 주는 재활용 처리공정이 필요하게 된다. 더구나 공장용수가 석유 정제공정을 거치면서 desalter(탈염조), softner, saltdryer 및 기타 공정 설비등의 영향으로 오염되어 폐수처리장에서 최종 방류되는 폐수중에는 일반 산업 폐수에 비해 이온 및 염분의 농도가 높은 특징을 갖고 있다. 방류폐수중의 이온성분들은 대부분이 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 같은 무기염들로 이들 중 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등과 같은 이온들이 하천과 해수에 유입되면 부영양화(eutrophication) 현상과 적조 현상(redtide)을 일으켜서 유해한 부유생물의 발생을 유발하여 어패류의 폐사 또는 유독화를 초래하며 COD의 증가요인이 되기도 한다. 한편 이러한 방류폐수를 처리하여 공장 용수로 재사용하려는 경우도 방류폐수중의 Ca<sup>2+</sup>나 Mg<sup>2+</sup>과 같은 성분들이 공정설비에 scale을 유발시키고 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> 등은 물을 경수로 만들어 공정설비를 부식시키게 되므로 이러한 이온 성분들을 가장 효과적으로 제거할 수 있는 역삼투막 공정이 고려되어지게 되었다. 아직은 기술적 한계와 투자 경제성의 미흡을 이유로 국내외를 통해 막분리 특히, 역삼투막을 이용한 정유공장 폐수 재활용의 노력은 전무한 실정으로 본 연구에서는 이상과 같은 역삼투막 폐수 재활용 방안을 실험적으로 확인하고 그 가능성을 알아보기 위하여, 약 3개월간에 걸친 현장 pilot 실험을 수행하였다.

## 2. 실험장치 및 운전조건

본 실험에서 사용한 역삼투막 재활용 공정은 Fig. 1에서 알 수 있듯이 원수 저장탱크, 물리·화학적인

전처리 공정, 그리고 역삼투막을 이용한 처리공정 등 크게 3단계로 구성되어 있으며 장치별 자세한 사양은 Table 1에 나타나 있다. 전처리 공정의 경우 기술 개발 및 상업화의 정도, 투자 및 경제적 여건, 처리하고자 하는 대상 폐수특성에 따라 다양한 방법의 경우가 있겠으나, 본 연구에서 채택한 전처리 공정은 막의 성능을 저하시킬 수 있는 폐수중에 함유된 부유물질과 금속 산화물 등에 의한 막의 오염, 불용성 염의 침전에 의한 scale 형성 그리고 미생물의 성장 등을 최대한 억제시켜 역삼투막의 성능을 최대로 유지시켜 주는데 그 목적을 두고 화학 약품 주입설비 및 몇가

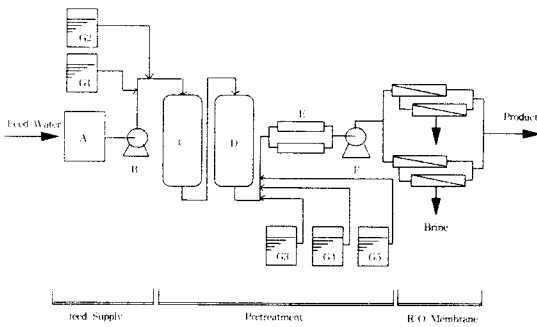


Fig. 1. Schematic diagram of R/O membrane pilot plant.

- A : Feed storage tank
- B : Feed pump
- C : Multi-media filter
- D : Activated carbon filter
- E : Cartridge micro-filter
- F : High pressure pump
- G<sub>1</sub> : NaOCl
- G<sub>2</sub> : Coagulant
- G<sub>3</sub> : Acid
- G<sub>4</sub> : Scale inhibitor
- G<sub>5</sub> : Sodium- bisulfite

지 여과장치로 갖추어져 있다. 본 실험에 사용된 역삼투막은 재질이 polyamide 계통인 Film Tech사의 FT 30, BW-2540제품이며 고압펌프에 의해 가압된 원수는 2개의 나선형 막모듈이 직렬로 연결된 2개의 역삼투관에 각각 공급되도록 하여 같은 원수조건에서 나타나는 막의 성능 변화를 별도로 조사할 수 있도록 하였다. 고압펌프와 각 모듈 사이에는 일정 한계치 이상의 고압과 고온의 유체가 모듈 내로 유입되는 것을 방지하기 위하여 전원차단 장치가 설치되어 있다. 그리고 막에서의 전화율 및 투과 수율을 측정하기 위하여 원수, 생성수 그리고 농축수의 유량을 측정할 수 있는 유량계가 설치되어 있다. 본 실험에 사용된 주요장치의 재질은 고압이 작용되는 부분에는 stainless steel을 사용하고, 저압 부분은 PVC와 같은 비철 재질을 사용하여 부식에 의한 막의 오염을 방지하였다.

본 연구에 사용된 현장 실험용 pilot plant는 역삼투막을 이용한 정유산업 폐수의 재활용 가능성을 평가하며 아울러 시간에 따라 달라지는 공정 폐수의 특성을 이해하고 이로부터 불필요한 오염요인을 제거함과 동시에 이에 적합한 전처리 공정을 모색하고자 운전되어졌다. 전처리 설비의 운전은 유량을 1~1.25m<sup>3</sup>/hr, 응집제 주입은 FeCl<sub>3</sub>을 8~12ppm 범위 내에서 실시되었으며 역삼투막 모듈 입구의 압력은 원수의 이온 농도에 따라 10~15kg/cm<sup>2</sup>의 압력범위에서 조절되어졌다. 그리고 역삼투막 설비의 경우 한 개당 10%의 전화율을 갖는 나선형 역삼투막 모듈 2개가 직렬로 연결되어 연속 운전시 20% 전후에서 전화율이 유지되도록 운전되어졌다. 실제로 가동되고 있는 대

Table 1. R/O Membrane Reuse System Specifications

Content	Capacity	Quantity	Material	Remarks
Storage tank	1,000 liter (φ1000×1800H)	1	PE	Feed storage
Feed pump	0.05m <sup>3</sup> /min×4kg/cm <sup>2</sup>	1	SCS	Centrifugal type
Multi-media filter	200 liter(φ500×1500H)	1	SUS 304	Flange type
A/C filter	200 liter(φ500×1500H)	1	SUS 304	Flange type
Cartridge micro-filter	30 liter/min	2	PP	(2.5"D×20"L)
High pressure pump	30 liter/min×20kg/cm <sup>2</sup>	1	SUS-316	Centrifugal type
R/O membrane system	2.5 m <sup>3</sup> /D	2	SUS 304, PA	Membrane : FT30, BW-2540(2.5"D×40"L)
Chemicals dosing system	50 liter	5	PE	NaOCl, coagulant, acid, scale inhibitor, sodium-bisulfite

부분의 역삼투막 공정에서의 전화율인 70~80%를 유지하기 위하여서는 본 실험장치의 경우 2개의 역삼투막 모듈을 거치고 난 농축수를 원수탱크로 재순환하여 batch방식으로 운전하는 것이 불가피하다. 그러나 이 경우 계속적으로 변하는 폐수 특성에 따른 전처리 공정과 역삼투막의 성능 변화를 살펴 보기 위하여 현장 실험을 수행하는 본 연구의 목적에 부합되지 않으므로 낮은 전화율(20%)임에도 불구하고 폐수 원수가 역삼투막 공정으로 계속적으로 유입되는 연속 방식의 운전을 선택하였다.

### 3. 결과 및 검토

#### 3.1. COD 성분의 제거 효과

화학적산소요구량(COD)은 생물학적산소요구량(BOD)과 함께 수질의 오염 정도를 나타내는 대표적인 수치로 폐수 중의 피산화성 물질, 주로 유기물의 산화에 의해 소비되는 산소량을 ppm으로 나타낸 값이다. 본 연구에서 얻은 COD<sub>Mn</sub> 값은 공정시험법에 의거하여 100°C에서 과망간산칼륨을 사용하는 산성법으로 측정하였으며 염소이온에 의한 COD 측정오차를 최소한으로 줄이기 위하여 충분한 교반과 함께 염소이온 대비 당량 이상의 황산은을 첨가하여 수행하였다.

본 실험의 전체 재활용 공정을 통해 제거된 폐수 시료중의 COD 및 기타 여러 성분들의 제거 효율과 각 공정별로 얻어진 COD 평균 제거율을 Table 2에 별도로 나타내었다. 일반적으로 역삼투막은 주로 이온을 제거하기 위한 목적으로 사용되며 역삼투막에서의 COD 제거정도는 COD 값으로 나타낼 수 있는 성

분의 분자량 크기나 용해 정도에 따라 제거 유무와 효율이 결정되는 것으로 알려져 있다[9]. 따라서 본 실험에서 얻은 70%(Table 2)라는 COD 제거효율로부터 나머지 30%에 해당되는 COD 성분은 역삼투막을 통과하는 수용성 유기물질들로 여겨지며, 여기에 다소간의 실험 오차가 포함되어 있을 것으로 판단된다. 한편 재활용 system을 통하여 제거된 전체 COD 성분중의 약 43%만이 전처리 과정을 통하여 제거되었고 역삼투막에서 나머지 57%의 COD가 제거되었다. 이러한 결과로부터 COD 성분의 대부분이 system 내의 전처리 공정을 거치면서 제거되어 역삼투막이 안정된 상태에서 규격에 맞는 재생수를 원활히 생산할 수 있도록 고안되었던 본래 목적에 다소의 문제점이 발견되었으며 이로부터 보다 안정적이고 고도화된 전처리 설비가 필요함을 알 수 있었다.

#### 3.2. 유분성 물질의 제거 효과

일반 생활폐수와 다르게 정유산업 폐수중에는 많은 양의 유분성 물질이 함유되어 있다. 이러한 유분성 물질은 현탁상태로 존재하는 유분과 폐수면으로 부유하는 유분으로 분류된다. 부유성 및 반부유성 유분은 일반적으로 널리 알려져 있는 유수분리기인 API(american petroleum institute)나 CPI(corrugated plate interceptor)를 거치면서 대부분이 쉽게 제거되거나 현탁상태로 존재하고 있는 유분은 공기 부상 처리 시설인 DAF(dissolved air flotation)나 미생물 반응조, 모래 및 활성탄 여과조 등을 통하여 어렵게 제거되어진다. 그러나, 불규칙적으로 계속 변화하는 공정 폐수의 경우, 상기의 과정만으로는 유분성 물질의 완벽한 처리를 기대하기는 매우 어려운 실정이며, 따라서 이러한 폐수를 역삼투막 재활용 공정의 공급수로 직접 사용하기에는 다소 무리가 따르게 된다. 본 폐수 시료를 역삼투막 재활용 공정에서 처리하여 얻은 유분성 물질의 제거효율을 각 공정별로 평균값을 구하여 나타낸 결과 역시 Table 2에 나타나 있다. 전체 유입 유분성 물질의 86.4%가 본 재활용 공정 전반을 통해 제거되었으며 제거된 유분성 물질중의 65.7%가 입자가 큰 유분을 용이하게 제거하는 모래 여과형인 multi-media filter(M/F)에서 처리되었다. 모래 여과기에서 제거되지 않고 현탁상태로 남은 나머지 유분 역시 활성탄 여과기(A/C)를 거치면서 제거되었으며 다음으로 cartridge micro-filter(C/F)를 거치면서 현탁상태의 유분이 계속해서 제거되었다. 일

Table 2. Removal Efficiencies by Pretreatments, R/O Membrane and Total Reuse System

Content	Pretreatments			R/O
	M/F	A/C	C/F	Membrane
COD	29.6	6.5	6.5	57.4(70.1)*
Oil	65.7	9.8	4.9	19.6(86.4)
SS	86.6	9.1	1.8	2.5(96.3)
Ions	-	8.0	-	92.0(97.4)

R/O : reverse osmosis membrane, M/F : multimedia filter, A/C : activated carbon filter, C/F : cartridge micro-filter, COD : chemical oxygen demand, SS : suspended solids, ( )\* : removal efficiency by total reuse system

반적인 역삼투막 수처리 공정에서는 전처리 공정을 거쳐 최종적으로 역삼투막 모듈에 공급되는 폐수중에는 유분성 물질이 존재하지 않도록 추천하고 있으나 본 실험의 경우 전처리 공정의 마지막 단계인 C/F를 통과한 후에도 약 1.9ppm(4.9%)의 유분성 물질이 공급수중에 함유되어 있어, 이러한 유분성 물질이 그대로 역삼투막으로 유입될 경우 막표면을 coating하게 되어 이로 인한 역삼투막 공정의 성능 저하는 물론 막의 수명에도 치명적인 영향을 주게 될 것으로 판단된다. 실험 결과인 Table 2에서도 쉽게 알 수 있듯이 유입된 유분성 물질의 19.6% 정도가 역삼투막에서 제거되었다는 사실은 본 역삼투막 공정이 장기간 연속적으로 운전될 경우 특별한 조치없이 역삼투막 표면에 축적될 유분성 물질들로 인해 공정 운전이나 분리 효율에 상당한 영향을 받을 수 있음을 간접적으로 보여주고 있다.

3.3. 부유성 물질(SS)의 제거 효과

폐수의 수질을 나타내는 수치중에서 부유성 물질(SS, suspended solids)은 현탁물질이라고도 불리며 폐수 발생원에서 배출되는 무기 및 유기 부유물과 폐수 처리장의 생화학적 처리공정에서 발생하는 무기 및 유기성 부유물 등으로 구성된다. 본 실험장치에 유입된 시료 폐수중에 존재하던 부유성 물질이 각 공정을 차례로 거치면서 제거되어진 결과를 역시 Table 2에 나타내었다. 전체 유입 부유성 물질의 대부분이 전처리 공정에서 제거되었으며 이러한 부유성 물질들은 평균 입경 1.2mm의 안트라사이트와 평균 입경 0.5mm의 모래층으로 구성되어 있는 모래 여과기(M/F)에서 주로 제거되어짐을 알 수 있었다. 이와 같이 부유물질을 제거하는 전처리 공정을 통과한 여과수가 역삼투막 유입수 조건에 적합한지를 판단하는 기준은 일반적으로 SDI(silt density index) 값을 사용한다. 본 실험에서 사용된 나선형 역삼투막 표면에서의 막오염을 최소화하고 지속적인 성능보장을 위하여 막 공급업체에서는 전처리 공정 처리수의 SDI 값이 5 이하가 되도록 전처리 설비를 해 줄 것을 요구하고 있다. 본 실험에서의 경우 활성탄 여과기(A/C)의 출구에서 측정된 SDI 값은 대부분이 5 이상의 값을 나타내어 역삼투막 유입수 조건인 SDI 5 이하를 만족시키지 못했으나, 5 $\mu$ m의 기공을 갖고 있는 cartridge micro-filter(C/F) 출구의 SDI는 5 이하로 일정시간 이상 유지되고 있어 상당량의 부유성 물질이

여기서 제거되었음을 알 수 있었다. 이러한 사실은 본 전처리공정의 모래 및 활성탄 여과설비가 pilot 규모로 설계되어 충분한 여재층 깊이를 유지하지 못한 상태이기 때문에 미세 floc의 일부가 미처 여과기 내에서 제거되지 못한 상태로 배출됨을 입증하는 것으로 실 공정 설계시 충분한 여과층 깊이와 여재의 입자 크기를 조절하면 C/F의 부하를 감소해 줄 수 있으리라 생각된다.

3.4. 이온 성분의 제거 효과

폐수속에 함유되어 있는 이온성분의 양은 전기 전도도(conductivity)나 TDS(total dissolved solid)를 측정함으로써 간접적으로 알 수 있다. 정유 산업 폐수의 경우 유종에 따라 다소간의 차이를 나타내기는 하나, 일반적으로 평균 3,000ppm 정도의 TDS 값을 나타내고 있으며 이러한 폐수를 공정 용수로 재사용할 경우 Ca<sup>2+</sup>나 Mg<sup>2+</sup>과 같은 성분들은 공정설비에 scale을 유발시키고 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> 등은 물을 경수로 만들어 공정설비를 부식시키게 되므로 이러한 이온들을 완벽하게 제거할 수 있는 처리 공정이 필수적으로 요구된다. 본 실험에서는 역삼투막을 이용하여 폐수중의 이온을 제거하였으며 그 제거효율을 각 공정별로 평균값을 구하여 Table 2에 나타내었다. Table 2로부터 전체 유입 이온성분들의 약 97.4%가 본 재활용 공정을 통하여 제거되었음을 알 수 있었으며 이중의 대부분의 이온성분들(92%)이 역삼투막에 의해 제거되었음을 확인할 수 있었다. 따라서 본 실험에서 사용된 역삼투막의 이온제거 성능은 매우 우수하였으며, 아울러 이로부터 생성된 재생수의 경우도 정유공장 냉각탑 공급용 용수규격에 적합함을 Table 3의

Table 3. Quality Comparison of R/O Product Water with Cooling Tower Feed Water

	C/T feed	R/O product
pH	7.0~7.5	6.4~7.6
Conductivity(mmho)	<500	20~205
Calcium hardness(ppm)	<150	0~0.4
Cl <sup>-</sup> (ppm)	<100	6.8~76.4
Oil(ppm)	0	0.7
COD <sub>Mn</sub> (ppm)	<1	15
BOD(ppm)	<1	8
Iron(t-Fe)(ppm)	<1	trace

C/T : cooling tower

R/O : reverse osmosis membrane

비교 결과를 통하여 쉽게 알 수 있었다.

### 3.5. 역삼투막의 성능

역삼투막의 성능을 평가하는 대표적인 기준으로는 막을 투과하는 생성수의 투과수율과 염배제율이며, 이에 영향을 주는 인자로는 원수의 TDS, 운전압력, 운전온도 및 전화율 등이다. 특히, 역삼투막에 유입되는 원수가 폐수일 경우 여기에 함유되어 있는 유기성분의 정확한 분석이 현실상 어려운 점이 많으므로 미확인 유기물이 역삼투막과 반응하여 야기될 수 있는 성능저하 현상 유무를 장시간의 pilot plant 운전을 통하여 확인하는 것이 중요하다.

본 실험에서는 약 3개월간의 역삼투막 설비 운전을 통하여 Fig. 2와 같이 투과수율과 염배제율의 성능실험을 실시하였으며, 시간에 따른 투과수율 변화의 경우 초기 실험기간을 제외하고는 막 제조회사에서 규정한 표준조건인  $15\text{kg/cm}^2$  운전압력 범위내에서 비교적 일정한 투과수율( $20.7\text{ liter/m}^2/\text{hr}$ )을 보여 주었으나, 본 실험에 사용된 시료 폐수의 매우 불규칙한 상태변화로 인하여 일정한 투과수율을 얻기 위해서는 운전압력을  $10\sim 13\text{kg/cm}^2$  범위내에서 적절히 조정하지 않을 수 없었다. 유사한 폐수 시료 조건하에서도 일정한 투과수율을 얻기 위하여 실험 후반기의 운전압력은 실험 초반기에 비하여 약 20% 정도 상승된 조건에서 운전을 실시하지 않을 수 없었다. 이것은 약 3개월간의 실험기간 중 막세정을 한번도 실시하지 않은 상태에서 발생된 결과로 막 모듈내에 어느 정도의 오염이 일어났음을 보여주는 근거이다. 한편, 시간에 따른 염배제율의 변화 추이는 초기

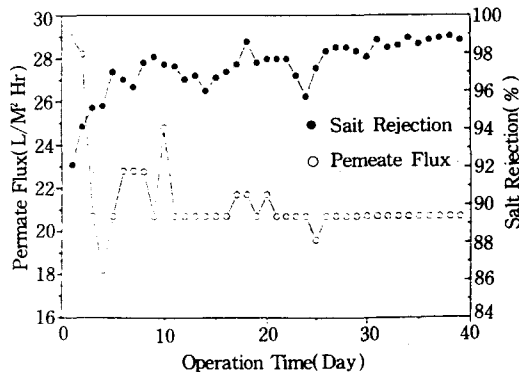


Fig. 2. Permeate flux and salt rejection of R/O membrane during a continuous operation.

실험기간 동안에는 92~96%의 비교적 낮은 염배제율을 보였으나, 실험기간 중 점점 증가하는 경향을 나타내어 실험 후반기에는 98% 이상의 염배제율을 나타내었다. 초기 실험기간 중 낮은 염배제율을 보인 것은 막 표면층이 안정화되어 제 성능을 나타내는 데는 어느 정도의 시간이 필요함을 나타내 주는 결과라 판단되며, 후반기 이후 98% 이상의 염배제율을 나타낸 것은 역삼투막에 유입된 공급수의 온도가  $40\sim 45^\circ\text{C}$  범위인 점을 고려한다면 상당히 고무적인 염배제율이라 생각된다. 그러나, 일반적으로 역삼투막에 유입되는 유입수의 온도가 높을 경우, 막 모듈의 손상이나 막 표면의 swelling 현상으로 염배제율이 감소하기 때문에 장기간의 안정된 재생수 수질을 얻기 위해서는 공급수 온도를  $35^\circ\text{C}$  이하로 낮춰 주는 것이 바람직하리라 본다.

Fig. 3은 역삼투막 유입수의 운전압력 변화에 따른 투과수율과 염배제율의 변화를 유입 수량  $0.5\text{m}^3/\text{hr}$ , 온도  $41^\circ\text{C}$ 에서 측정된 결과를 나타낸 것이다. 운전압력이  $10\text{kg/cm}^2$ 에서  $15\text{kg/cm}^2$ 까지 상승됨에 따라 투과수율은  $14.5\text{ liter/m}^2/\text{hr}$ 에서  $22.8\text{ liter/m}^2/\text{hr}$ 로 선형적으로 증가함을 알 수 있었는데 이것은 역삼투막의 수투과율이 유입수의 압력에 비례하여 증가한다는 일반적인 견해와 일치함을 보여 주었다[10]. 한편, 운전압력 증가에 따른 염배제율의 경우 98.6%에서 99%로 소폭 증가되는 경향을 갖고 있지만 그 차이는 그리 크지 않은 것으로 관찰되었다.

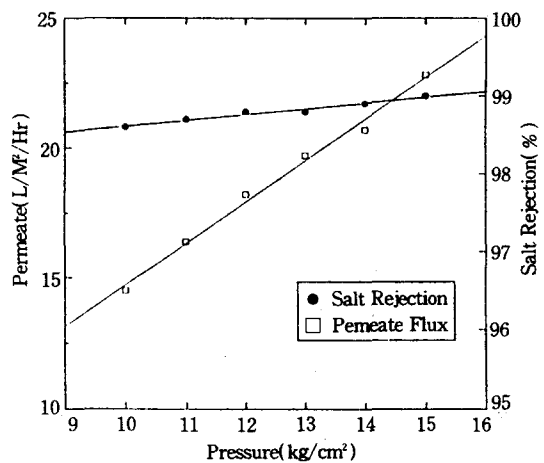


Fig. 3. R/O membrane performance with pressure increase.

3. 6. 역삼투막의 세정

역삼투막 재활용 공정을 계속 운전할 경우 전처리 설비의 운전 상태에 따라 차이는 있지만, 역삼투막의 표면은 scale, 미생물, 현탁성 유기물질 그리고 비용해성 유기물질 등에 의해 오염될 수 있다. 이러한 물질들이 막 표면에 오염되면 투과수량과 염 배제율 등의 성능저하가 일어난다. 그러므로, 일반적으로 정상 상태에서의 운전조건과 비교하여 투과수량이 10% 이상 감소하거나 염 배제율이 증가할 경우, 또는 막 모듈의 차압이 초기보다 15% 이상 증가하였을 때에는 역삼투막을 세정해 주어야 한다. 일반적으로 막을 세정하는 방법으로는 역삼투막에 오염된 물질의 종류에 따라 pH 2의 산성용액을 이용 실시하는 방법과 pH 12의 알칼리 용액을 제조하여 실시하는 방법 등이 있다. 산성 세정용액은 CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> 등과 같이 무기이온들의 농축에 의하여 생성되는 침전성 염을 제거하는데 효과적이며, 알칼리 세정용액은 미생물 혹은 현탁성 유기물질 등에 의한 막 오염을 제거하는데 효과가 있다.

따라서 비록 본 실험기간 중 역삼투막 pilot plant의 투과수량은 초기성능에 비하여 약 20% 정도의 감소를 나타낸 바 있으나, 역삼투막에서의 회수율이 높지 않은 상태에서 운전된 실험조건을 고려할 때 scale에 의한 막 오염은 그다지 크지 않으리라 판단되어 NaOH를 이용하여 pH 12의 세정 용액을 제조한 다음, 실험에 사용된 역삼투막 element중 한 개를 분리하여 세정을 약 4시간에 걸쳐 실시하였으며 막 세정 전후의 성능을 조사하여 Table 4에 나타내었다. 막세정을 실시하고 난 후 투과수율은 약 24%의 증

가를 나타내었고 염 배제율은 큰 변화가 없으므로부터 본 세정공정을 통해 역삼투막 표면에 오염되어 있던 물질들이 어느 정도 제거되었음을 알 수 있었으며, 결국 이상의 결과들로부터 본 실험의 경우 전처리 과정의 미흡과 장기간의 운전 영향으로 인해 막 오염 결과가 초래되었음이 확인되었다.

4. 결 론

본 연구는 석유 정제 공장의 폐수처리장에서 최종 방류되고 있는 처리폐수를 역삼투막 재활용 공정을 이용하여 공장 용수로 재공급하려는 연구로 현장 실험을 통한 재활용 가능성 여부와 전처리 공정의 효율성 및 문제점들을 알아보았다. 본 연구를 통해서 얻어진 주요 결론은 다음과 같다.

1. 불규칙적으로 변하는 폐수 특성에도 불구하고 비교적 안정적인 투과 수율이나 높은 염배제율 결과로부터 본 연구에서 사용된 역삼투막의 성능이 우수하며 아울러 재활용 용도에도 적합함을 알 수 있었다.
2. 다소 불완전한 전처리 공정의 성능에도 불구하고, 본 역삼투막 재활용 공정을 통해 얻은 재생수가 정유공장 냉각탑 공급용 공업용수 규격에 적합함을 알 수 있었다.
3. 모래나 활성탄 여과기와 같은 종래의 여과형 전처리 방법만으로는 COD 성분이나 유분성 물질이 다소 함유되어 있는 정유산업 폐수의 경우 역삼투막에 직접 공급 가능한 유입수의 조건에 만족시키기 어려운 점이 있으므로, 보다 안정적이고 효율적인 전처리 방법의 개선이 필요하리라 본다.

Table 4. Results of R/O Membrane Module Cleaning Test

Description	Before the cleaning	After the cleaning
Flow rate(m <sup>3</sup> /hr)		
- Feed	0.587	0.605
- Permeate	0.053	0.066
Conductivity(μs/cm)		
- Feed	3660	3640
- Permeate	50	40.3
Permeate flux (liter/m <sup>2</sup> /hr)	22.1	27.4
Recovery ratio(%)	9	10.9
Salt rejection(%)	98.7	99

감 사

본 논문은 한국 과학재단 특정기초 협력연구과제의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 건설부, 중수도 설치기준 및 유지관리지침 (1992).
2. P. Diepolder, *Hydroc. Process*, Oct., 129(1992).
3. S. P. Frayne, *Hydroc. Process*, Aug., 79(1992).
4. Eble Karen S. and Feathers Jennifer, *Oil Gas J.*,

- 90, 38, 86(1992).
5. G. S. Karnaukh and V. I. Kostyuk, *Chem. Technol. Fuels Oils*, **19**, 7/8, 369(1983).
  6. 김태열, 김전태, 최광호, *화학공업과 기술*, **11**, 6, 449(1993).
  7. K. G. Asylova, V. I. Nazarov, and I. L. Tsalik, *Chem. Technol. Fuels Oils*, **16**, 9/10, 617(1980).
  8. O. Kutowy, W. L. Thayer, J. Tigner, S. Sou-  
rirajan, and G. K. Dhawan, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 2, 354(1981).
  9. 신성희, 박주역, *수처리공학, 동화서적*, pp. 574-592(1990).
  10. Bipin S. Parekh, "Reverse Osmosis Technology; Applications for High-Purity-Water Production", pp. 23-34, Marcel Dekker Inc., New York (1988).