

DISC-TUBE MEMBRANE을 이용한 산업폐수 재활용 기술의 PILOT PLANT적 연구

김동일 · 한성욱 · 김호식 · 김인환*

한국산업대학교 환경공학과 · 대구효성카톨릭대학교 화학과 · **대구보건전문대학 환경관리과

A Pilot Plant Study of Industrial Wastewater Recycling Technology for Disc-Tube Membrane

Dong-Il Kim · Sung-wook Han · Ho-Sik Kim* · In-Hwan Kim**

Dept. of Environ. Eng., Han-Kook University, Gumi, Korea

** Dept. of Chemistry, Catholic University of Taegu-Hyosung, Gyongsan, Korea*

*** Dept. of Environ. Eng., Taegu Health Junior College, Taegu, Korea*

Abstract

In case of Industrial Wastewater, It has various pollutions, high concentration and different physical, chemical properties each other in accordance with classification of wastewater. Therefor, after inquiring into the influence on the membrane of the dissolved pollutants, we should select the membrane of best efficient quality.

As results of experiments on pilot plant test, optimum operating pressure for fouling removal was 34BAR, when continues operating was 34 BAR, recovery rate was 75% and permeate water flux was 32.9 l/hr · m²

I. 서 론

최근에 새로운 수처리 기술 중 분리막을 이용한 폐수 처리 및 재활용 기술이 실용화되어 각광을 받고 있지만, 우리나라의 경우는 기술개발의 경험이 거의 없는 상태이다. 초순수 제조나 해수담수화의 경우처럼 유입수 수질이 양호하거나 수질이 일정한 경우는 막분리 공정이 문제가 없으나^{1,2)} 산업폐수의 경우에는 오염물질이 매우 다양하고 농도가 높으며 폐수의 종류에 따라 물리·화학적 특성이 각기 다르므로^{3,4)} 이 용존 오염물질이 분리막에 미치는 영향을 면밀히 검토하여 가장 분리효율이 좋은 막을 선정하여야 한다. 폐수처리에서는 이 분리막의 FOULING 정도가 역삼투(R/O) 공의 성공 여부를 결정하게 된다.^{5,6)}

따라서 본 연구는 POSCO 선강 종말처리장에서 배출되는 방류수를 담수로 재이용하고자 DISC TUBE TYPE MEMBRANE을 선정하여 본 실험 축소형 PILOT PLANT TEST를 실시하였다. 그러나 폐수에 대한 국내외의 접근이 한정적이므로 REFERENCE가 절대적으로 부족한 상황이었다⁷⁾. 따라서 이러한 조건에서 기존의 담수나 해수를 역삼투막 공정으로 처리하는 SYSTEM은 PRETREATMENT에 있어서 특별한 차이가 있을수 있다는 접근으로 TEST가 시작되었다. 이러한 차이는 결국 폐수에서 발생하는 오염정도가 담수의 오염정도와는 월등히 다기 때문이다.^{8,9,10)} 예를들면 FOULING FACTOR로서 흔히 거론되는

ORGANICS, INORGANICS, COLOR, SCALE MATERIAL 등이 MEMBRANE LIFE TIME에 치명적일수 있기 때문이다.^{11, 12)} 따라서 본 연구는 이러한 FOULING FACTOR들이 DISC TUBE MEMBRANE에 어느정도 영향을 미쳐서, 결국 CLEANING TIME을 결정 지을 수 있는가를 TEST 하였다. 또한 CLIENT가 요구하는 WATER FLUX(OR RECOVERY 75% 이상)와 PERMEATE의 수질로서 CONDUCTIVITY 100 μ S/cm 이하를 달성하기 위해 실 선비에 접근 가능한 최적의 PILOT PLANT TEST의 PERFORMANCE를 수행하였다.

II. 실험장치 및 방법

본 PILOT PLANT는 DISC TUBE TYPE의 R/O SYSTEM으로서 해수의 담수화, 침출수처리, 폐수재이용 분야에서 널리 사용되고 있으며 R/O SYSTEM의 기본구성은 RAW WATER FEED PUMP, HEAT EXCHANGER, FILTER BOOSTER PUMP, SAND FILTER, CARTRIDGE FILTER, HIGH PRESSURE PUMP, DISC TUBE TYPE MEMBRANE MODULE로 이루어져 있다.

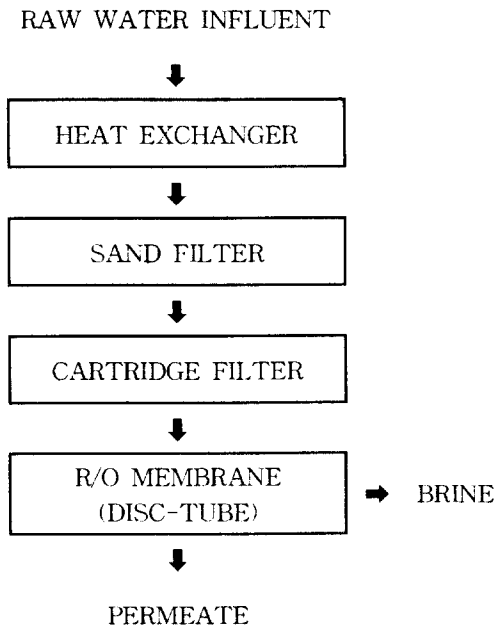


Fig. 1. Schematic diagram of disc-tube membrane process

Table 1. CLEANING CHEMICAL

CLEANING CHEMICAL	REMARK.
A - 약품 (알카리세척제)	SCALE을 제거하기위한 인산계통의 약품
B - 약품 (산세척제)	ORGANIC을 제거하기위해 가정소다 사용
C - 약품 (산세척제)	INORGANIC & Fe 등을 제거하기위한 염산 계통의 약품사용

실험장치는 선강 종말폐수처리장에서 처리되어 방류되는 방류수를 RAW WATER FEED PUMP를 사용해 HEAT EXCHANGER로 유입시키며 HEAT EXCHANGER는 R/O MEMBRANE으로 유입시키는 RAW WATER의 최적온도인 25 $^{\circ}$ C를 맞추기 위해 사용되는데 현재 원수의 온도가 적합하므로 BY PASS 시켰다.

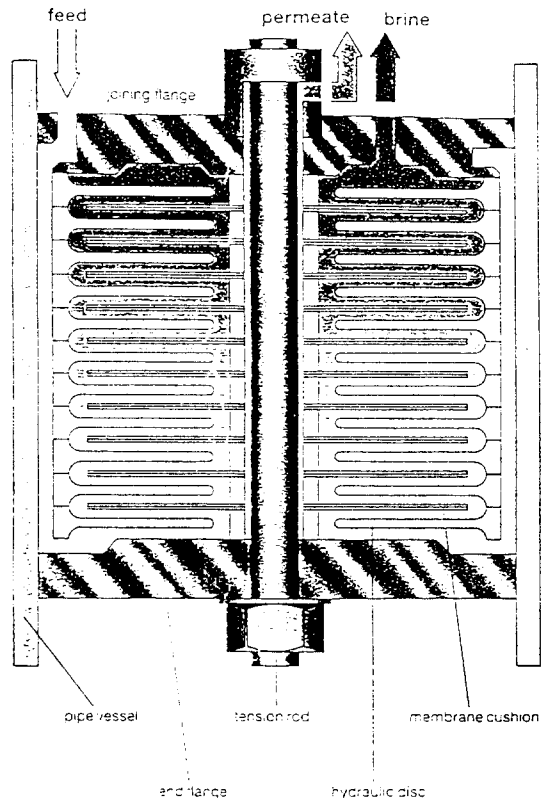
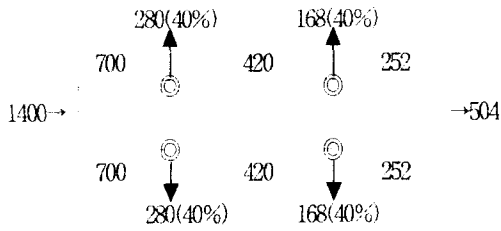


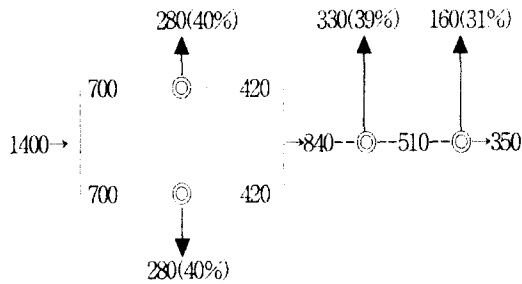
Fig 2. Hydraulic flow schematic of DISC TUBE MEMBRANE

☆ 2-2 ARRAY



PRODUCT : $(280 \times 2) + (168 \times 2) = 896 \text{ l/hr}$
 RECOVERY : $(896 + 1400) \times 100 = 64\%$

☆ 2-1-1 ARRAY



PRODUCT : $(280 \times 2) + 330 + 160 = 1050 \text{ l/hr}$
 RECOVERY : $(1050 + 1400) \times 100 = 75\%$

Fig. 3. MEMBRANE ARRAY

HEAT EXCHANGE의 부속설비로 ELECTRIC HEATER가 장착되어 있다. HEAT EXCHANGER에서

Table 2. CHARACTERISTICS OF WASTEWATER

ITEM	AVERAGE	RANGE	STANDARD DEVIATION
CONDUCTIVITY ($\mu\text{s/cm}$)	5,500	2,560 - 11,130	1,100
COD(mg/l)	25.5	12.6-40.7	8.26
SS (mg/l)	3.84	1.1-6.8	1.85
T-H(mg/l)	716.3	370-1100	204.90
Ca-H(mg/l)	423.2	230-720	148.50
Cl (mg/l)	1331.9	211-2460	667.30
SO ₄ (mg/l)	394.3	190-774	195.20
TDS(mg/l)	3337.3	2100-4350	72.80
M-Al(mg/l)	96	60-196	34.70
Fe(mg/l)	0.69	0-1.45	0.43
Zn(mg/l)	1.67	0.08-6.8	2.20
SiO ₂ (mg/l)	2.5	1.6-3.3	0.67

25°C로 조정된 원수는 200 l 용량의 집수 TANK에 채워지고, 다시 이 원수는 FILTER BOOSTER PUMP에 의해 SAND FILTER로 인입된다. R/O MEMBRANE은 4개의 MODULE을 사용해 2-2 즉 2 STAGE로 구성한 것과 2-1-1 즉 3 STAGE로 구성한 2가지의 배열을 TEST 했다. MEMBRANE ARRAY는 Fig. 3과 같다. CLEANING TIME(CYCLE)과 EFFICIENCY를 파악하기 위해 사용된 약품은 Table 1과 같다.

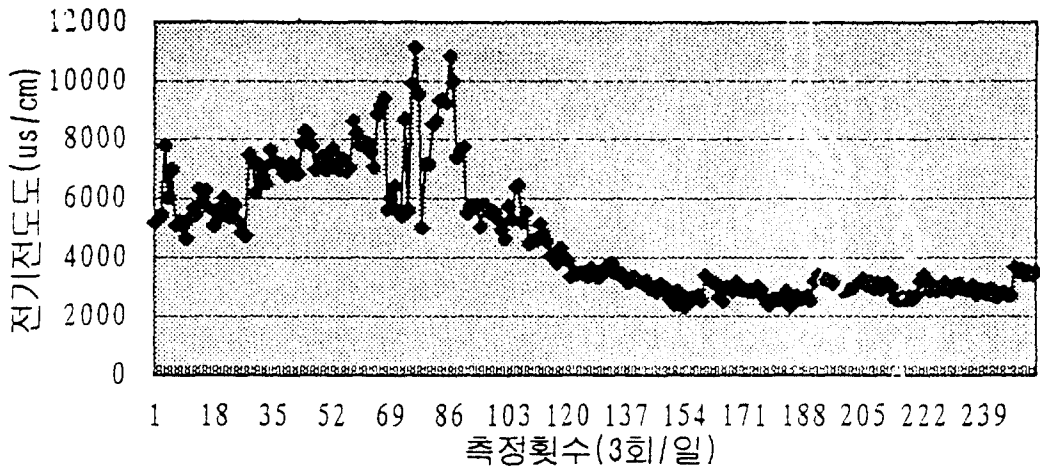


Fig. 4. Conductivity of Wastewater

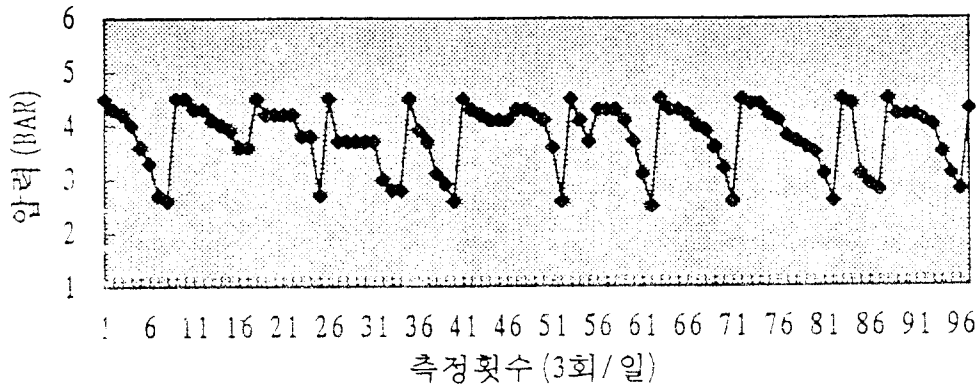


Fig. 3 S/F Backwash Cycle

III. 결과 및 고찰

1. CHARACTERISTICS OF INDUSTRIAL WASTEWATER

전강 종말처리장은 POSCO내에 존재되어 있는 단위공정 폐수처리장에서 배출되는 방류수를 집수하여 최종 처리하는 실마로서 본 연구에 사용된 RAW WATER은 전강 종말처리장에서 최종 방류되는 방류수이다. 최종방류수의 특성은 각각의 단위공정 폐수처리장의 1차처리와 전강 종말처리장에서의 FINAL 처리상태에 따라 달라지며 방류수의 특성은 Table 2와 같으며 조사기간동안의 Conductivity는 Fig. 4와 같다.

2. SDI(SILT DENSITY INDES)

역삼투막에 공급되는 원수가 적당하지 않던지를 결정하는 기준으로 탁도, PI도(PLUGGING INDEX), SDI, MF(MEMBRANE FILTERATION TIME)등이 사용된다. 탁도의 표시법으로는 특정장치에 따라 JTU(JACKSON CANDLE TURBIDITY UNIT), NTU(NEHELOM-ETRIC

TURBIDITY UNIT) 및 절대탁도(ABSOLUTE TURBIDITY)가 있으나 이들은 낮은 탁도의 측정이 곤란하고 순간(Point Measurement) 식로의 측정만을 할 수 있기 때문에 PI, SDI, MF 등이 사용된다. 본 연구에 사용된 측정법은 SDI법을 이용하였으며 막에 공급되는 수질관리 방법중 막의 부유물을 감지하여 정밀하게 측정할 수 있는 SDI 측정법은 MEMBRANE FILTER의 여과지항을 이용한 것으로 FI(FOULING INDEX)와 같은 것이다. 일반적으로 막을 통과하기전 공급수의 SDI치는 Table 3과 같다. 그리고 본 SYSTEM에서 S/F, MF(10 μ)를 FILTERING한 결과 SDI 15 MIN은 측정이 되지 않았고 SDI 15 MIN으로 측정하여 거의 MAX. 값을 나타내었다.

3. SAND FILTER BACKWASH CYCLE

SAND FILTER의 BACKWASH는 SAND FILTER의 INLET, OUTLET PRESSURE의 ΔP 가 2-2.2BAR에 이르렀을 때 행하는데 Table 4는 약 3개월간의 실험결과로 원수자체의 SS가 평균 4mg/l 정도로서 BACKWASH CYCLE은 2.6 DAY 정도를 나타내었다.

4. CLEANING TIME(CYCLE)과 EFFICIENCY

CLEANING EFFICIENCY를 파악하기 위해 3가지의 약품에 대한 CLEANING을 실시한 결과, MEMBRANE 회복율의 판단근거로 CLEANING 전후의 RECOVERY 변화와 MEMBRANE 전단에 설치된 MICRO FILTER(10 μ)의 차압변화로서 이들 약품의 CLEANING 효율을 알 수 있었다.

Table 3 SDI(SILT DENSITY INDEX) : ASTM-STANDARD F52

MEMBRANE TYPE	SDI - LIMITS
HOLLOW FIBRE MODULE(HF)	3%/MIN(SDI 15 MIN)
SPRAL WOUND MODULE(SW)	5%/MIN(SDI 15 MIN)
DISC TUBE MODULE(DT)	20%/MIN(SDI 15 MIN)

Table 4. S/F BACKWASH CYCLE

NO.	OPERATION TIME(HOUR)	처리유량(m ³)	REMARK
1	START	START	START
2	48	67	AUTO BACKWASH
3	82	115	"
4	59	83	"
5	54	76	"
6	50	70	"
7	84	100	"
8	63	82	"
AVERAGE	2.6 DAY	85m ³	AUTO BACKWASH

먼저 회수율 75%(34BAR)를 고정을 한 후 산세척제(B-약품)로 산세척을 행한 결과 산세척 직후 MEMBRANE의 회수율은 72%까지 증가했다가 68%정도에서 안정한 수치를 나타내었다. 따라서 산세척제로서 제거할 수 있는 SCALE 등이 어느정도 제거 되었다고 사료된다.

이는 또한 MICRO FILTER의 차압으로도 증명할 수 있었다. 즉 MICRO FILTER 후단의 압력이 산세척제로 MEMBRANE을 CLEANING하기 전에는 4BAR를 유지했으나 산세척제로 CLEANING을 한후에는 3.8BAR로 감압 되었음을 볼 수 있었다. 이는 결국 10μ 이상의 물질들이 MEMBRANE에 FOULING을 유발시켰다고 볼 수 있다.

또한 유기물에 의한 FOULING이 어느 정도 될 것으로 판단된다. 아래 Fig. 6의 VARIATION OF RECOVERY RATIO은 초기 운전조건으로 운전압을 34BAR로 고정하였고 RECOVERY 75%를 목표로 ARRAY를 조정할 상태에서 초기 127시간 동안 아무런 CHEMICAL 투입없이 MEMBRANE 자체의 성능만을 TEST하였다. 물론 127시간 이후에서 CLEANING을 시키지 않고 RECOVERY가 지속되는 경향을 관찰하는 것도 중요하다.

일반적인 CLIENT의 요구가 RECOVERY 75% 이상이라는 사항을 수렴하기 위해서 평균 75%를 달성하려고 노력하였다. 운전시간 127시간 동안의 CLEANING 주기는 5.46DAY를 나타내었다. 127시간 이후, ANTIFOULENT를 투입하여 TEST를 실시한 결과 145시간에서 199시간까지 RECOVERY가 평균 75%를 지속적으로 유지해 주었다. 그리고 370시간까지 연속운전을 실시해 본 다음

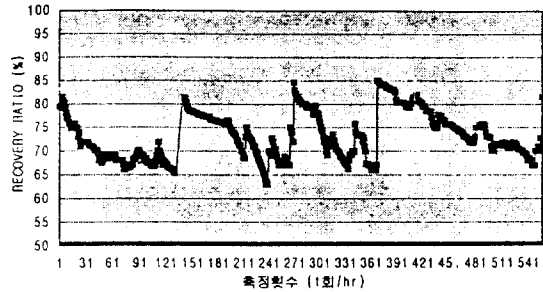


Fig. 6. Variation of recovery ratio

379 시간에서 SAND FILTER의 선속도를 바꾸고 ANTISCALENT와 ANTIFOULENT, 황산 등의 CHEMICAL을 가하고 TEST한 결과, 7 DAY 정도의 CLEANING주기가 나왔다. 그러나 흔히 WASTEWATER에 대해 20번이상의 CLEANING은 MEMBRANE LIFE TIME에 치명적일 수 있다는 보고가 있으나 본 연구에 사용된 DISC TUBE TYPE MEMBRANE으로서 침출수를 처리한 사례를 볼 경우 BRINE 처리(운전압 120BAR)에 사용된 MEMBRANE의 수명은 2년 이상을 나타내었고 PERMEATE WATER(운전압 30BAR)처리에 사용된 MEMBRANE의 수명은 4년 이상을 나타내었다. 이때의 CLEANING주기는 약 7 DAY 정도를 나타내었다. 따라서 일반적으로 생각하는 CLEANING의 빈도가 중요한 것이 아니라 CLEANING후 회복율이 얼마나 오래 지속되어 주는 가가 더욱 중요한 것으로 사료된다. 이러한 연구에 대한 결과는 장시간의 TEST기간을 필요로 할 것으로 사료된다.

IV. 결 론

포항제철내 선강 종말처리장에서 배출되는 방류수(WASTEWATER)를 대상으로 DISC-TUBE MEMBRANE을 이용한 산업폐수재활용 PILOT PLANT TEST 결과는 다음과 같다.

1. 조사된 FOULING FACTOR를 근거로 전처리하여 제거되지 못한 FACTOR에 대해서는 MEMBRANE에 영향을 주지 않는 범위로 운전압이 바람직하였다. 그 결과로 최적 운전압을 34BAR로 했을 때 SiO₂에 대한 FOULING을 배제할 수 있었다.

2. RECOVERY 75% 이상을 목표로 배열(2+1+1.3 STAGE ARRAY)을 변화시켰고 FINAL TEST를 하기 위해 MEMBRANE을 새것으로 교환하고 운전 압력 34BAR에서 연속운전을 한 결과 CLEANING CYCLE 7 DAY에서 평균 RECOVERY 75%를 달성할 수 있었고 PERMEATE WATER FLUX는 32.9 l/hr·m²로 나타났다. 이러한 조건에서 MEMBRANE LIFE TIME이 어느 정도 될 것인가에 더 오랜 기간의 TEST가 필요할 것으로 사료된다.
3. 목표 전기전도도 100 μ S/cm 이하이나 현재 선강 방류수의 전기전도도가 5,000 μ S/cm 이상일 때 각 MEMBRANE에서 염을 제거할 수 있는 능력은 97-98%로 한정되어 있는 상태이므로 생산수의 처리 수질을 100 μ S/cm 이하로 확보하기 힘들다. 그러나 생산수를 재처리 하기위해 PERMEATE 재처리 SYSTEM을 구성하면 안전하다. 그리고 이에 따른 COST는 당연히 증가되므로 R/O 생산수를 공업용수로 사용할 것인지 아니면 더욱 좋은 수질을 요구하는 목적으로 사용할 것인지에 따라 초기 투자비는 변화될 수 있다.

참 고 문 헌

1. S. Sourirajan. : Reverse Osmosis, Academic Press, U.S.A., 67-70, 1970.
2. Lynn, E. Applegate : Membrane Separation Process, Chm, Eng., June, 11, 64-89, 1984.
3. Mark C. Porter : Handbook of Industrial Membrane Technology, 196-199, 1986.
4. S. Sourirajan and T. Matsura : Reverse Osmosis/Ulterfiltration Process Principles, National Research Council Canada, 105-107, 1985.
5. Min, B.R. : Ph.D. Dissertation, SUNY Buffalo Vol 26. 15-19, 1983.
6. M. Soltanieh and W. N. Gill : Chem. Eng. Commum., 1981.
7. 한국건설기술연구원 : 역삼투막법에 의한 해수의 담수화 SYSTEM의 설계와 최적화, 1986.
8. J. E. Beckman, et al : Control of fouling of reverse osmosis mermbranes when operating on polluted surface waters, Gulf Environmental Systems Company, 21-24, 1973.
9. 연세대학교 보건과학 연구소 : 분리막을 이용한 제철소 폐수처리 및 재활용에 관한 연구(최종보고서), 1991.
10. 최광호 : 코오롱 엔지니어링(주) 기술연구소, 막분리 공정을 이용한 해수담수화, 1993.
11. DOW : Filmtec membrane techical manual, Vol 29, 34-39, 1991.
12. Osmonics Inc : Osmonics product international seminar. Bankok(Thailand), 31-33, 1990.
13. POSEC : 방류수 재이용을 위한 R/O pilot plant test 용역, 1995.