

## 膜處理에 依한 水處理技術

이 재 익\* · 김 동 화\*\* · 서 명 포\*\*\* · 김 운 수\*\*\*\*

한국비료공업(주)기술연구소, 국립공업시험원 공해시험과\*\*,

영남대학교 화학공업과\*\*\*, 경희대학교 화학공학과\*\*\*\*

## Water Treatment Technology Using Membrane

J. I. Lee\* · D. W. Kim\*\* · M. P. Seo\*\*\* · W. S. Kim\*\*\*\*

Korea Fertilizer Co., Ltd. R&D, National Industrial Research Institute Pollution Testing Div.

Young Nam. Chem. Eng., Kyung Hee Uni. Chem. Eng.

### 1. 머리말

最近의 技術動向은 新素材라든가 Bio-technology 및 Electronics 等 첨단 產業分野의 눈부신 發展으로 分離, 精製技術의 高度化와 精密化가 強力히 要求되고 있는 實情으로 世界 各國에서는 省 Energy 技術로서 뿐만아니라 諸般 各種 產業에서의 高度化, 精密化 Compact化를 為하여 膜分離技術이 廣範圍하게 活用되고 있으며 지속적으로 研究가 進行되고 있다.

이러한 分離膜技術은 各種 產業에 있어서 根幹이 되고 있는 水處理 System에서도 單純히 純水 또는 超純水와 用水 供給分野에서 뿐만아니라 廢(排)水 處理分野에서의 高度處理에 依한 有效成分의 回收 및 水再生利用을 目的으로 廢水處理 System으로서 漸次 實用化되고 있는 現實이므로 分離膜에 依한 水處理時 有意點에 對하여 簡單하게 敘述하므로서 現場 關係 技術者들에게 조금이나마 도움이 되길 바란다.

### 2. 水處理의 原理

一般的으로 水處理法의 原理는 水中에 溶解되어 있거나 浮遊되어 있는 여러가지 不純物을 除去하는 方法으로서 물에 對한 溶解度가 작은 Methane( $\text{CH}_4$ ), 炭酸 Gas( $\text{CO}_2$ ) 및 窒素( $\text{N}_2$ )等과 같은 Gas體로 轉換시키든가 또는 不溶性의 固形物로 轉換시키든지, 吸着劑(活性炭 Ion교환수자등) 等으로 吸着除去하든지 그렇지 않으면 分子수준 即, 分子크기 (또는 分子量)에 따라 濾過 分離시키는等 여러가지 處理方法이 있다.

다시말해서 첫째로는 水中의 各種 汚濁成分物質을 廢水의 pH만을 調節하여 氣體로 放散 除去하는 方法으로 Ammonia와 같은 氣體를 放散 除去하는 Ammonia Stripping과 같이 化學的인 方法에 依하여 除去하는 경우가 있으나, 이러한 方法으로서는 大氣를 汚染시키는 경우가 發生하므로 2次의인 對策을 樹立하지 않으면 안된다.

한편, Bacteria와 같은 微生物의 代謝作用을 利用하여 氣體로 分離하는 方法으로서는 炭素化合物이 好氣性 微生物의 酸化作用으로 炭酸 Gas로 陰

去되기도 하고 嫌氣性 微生物에 의해서는 酸生成反應(1次反應)과 Gasification 反應(2次反應) 即, 嫌氣性 微生物의 還元作用으로 有機化合物이 CH<sub>4</sub>로 還元分解 除去된다.

둘째로는 水中の 各種 汚濁成分物質을 固形物로 轉換除去시키는 方法으로서 넓은 意味로 固化하며, 固化除去하기 위한 物理化學的 方法으로서는

- i) 凝集剤 添加 固液分離 除去
- ii) 活性炭 吸着除去
- iii) Ion 交換, 特定 Ion 固形化 除去

等과 같은 單位操作이 있으나 i)의 경우 處理方法, 藥品의 種類 등 最適條件를 選定하여야 하고 2次의 으로 固液分離操作이 必要하며 ii)의 경우 活性炭의 吸着能力이 限定되어 있으므로 再處理 設備 또는 活性炭 交替로 인한 폐기물 처리 等의 問題點이 있는 反面 iii)의 경우 역시 ii)項과 같이 再生時 發生되는 2次의 處理設備을 必要로 하는 問題點이 있다.

세째로는 微粒子라든가 分子 Level의 溶質 또는 無機鹽等을 膜(membrane)을 利用하여 分離 除去하는 一종의 濾過分離로서 膜의 開孔部의 크기 即 孔經의 크기에 따라 4가지로 分類할 수 있다.

i) 一般的으로 濾過紙 또는 濾過布로서 大型 粒子를 分離하는 경우

ii) Bacteria수준과 같은 크기의 粒子를 分離하는 경우로서 이러한 경우를 膜濾過(Membrane Filtration) 또는 精密濾過(Micro Filtration)라고도 한다.

iii) 分子量이 數百정도인 有機物이라든가 단백질, 核酸 및 多糖類等과 같은 高分子 有機物이나 有機性 및 無機性의 Colloide粒子와 Virus等을 分離 目的으로 한 限外濾過(Ultra Filtration)

iv) 률分子보다 10余倍 작은 無機鹽類와 같은 細微粒子를 分離 目的으로 한 逆浸透法(Reverse Osmosis)等과 같은 膜에 의한 分離方法이 있다.

一般的으로 生物處理와 같은 水處理時 生物處理에 있어서 生物體의 增殖을 意味 固化作用이 가장

중요한 位置를 차지하고 있다.

다시말해서 生物處理의 代表의 生物處理工程인 活性汚泥處理法은 이른바 系狀微生物의 增殖으로 起因되는 單純한 重力作用만을 利用한 固液分離 System이라 할 수 있으므로 微生物 管理가 不充分할 경우 Bulking 現象으로 固形物이 流出되는 경우가 發生되므로 最終 固液分離操作인 沈澱地에서의 固液分離가 容易하게 이루워질 수 있도록 微生物管理를 철저히 하여야 한다.

近年에 이르기까지 廢水中에 溶存하고 있는 各種 汚濁成分物質을 完全 除去하기 위하여 2次處理操作으로서 濁度에 形狀를 미치고 있는 Colloed 粒子 除去에는 凝集沈殿 또는 加壓浮上法이 使用되었으며 色度와 Slime 生成成分과 같이 溶存有機性 汚濁成分 除去에는 活性炭 吸着法이 널리 使用되고 있는 實情으로 2次의 固液分離 또는 再生等과 같은 問題點을 갖고 있으나 單純한 重力作用으로서가 아니라 壓力を 利用하여 分離하는 固液分離法인 膜分離法을 水處理 System에 適用할 경우 水中の 各種 汚濁成分物質을 보다 簡單히 除去시키는 同時に 固液分離가 容易하므로서 有效成分回收라든가 水再利用을 圖謀할 수 있는 等 用度가 廣範圍한 最適의 水處理 單位操作 設備라 할 수 있다.

一般的으로 各種 水中에 溶存하고 있는 各種 汚濁成分物質을 效率的으로 分離 除去하기 为해서는 廢水等의 組成과 性狀를 正確히 把握하여 經済性과 安定性 및 安全性 뿐만아니라 技術性等을 綜合評價한 후 (表-1)에서와 같은 各種 單位操作 및 裝置設備을 選定 組合하므로서 最適의 水處理工程을 採擇하여야 한다.

### 3. 膜分離 概念과 分離法의 種類

#### 3.1 膜分離 概念

一般的으로 “膜分離라는 것은 壓力差를 利用하여 膜透過에 依하여 混合系에서 有用한 成分이든가 惡은 不必要한 成分을 分離하는 技術”로서 <Fig.

〈表-1〉 單位操作－裝置, 藥劑, 기타

裝 置		藥 劑 · 其 他					
Mesh	Ion 交換裝置	脫水 Screen	中和劑	Ion 交換液			
清澄 screen	脫鹽裝置	脫水濾過裝置	pH調節劑	半透膜			
浮揚裝置	硬水軟化裝置	遠心分離機	沈澱劑	酸化劑			
浮遊裝置	抽出化裝置	脫水 Tank	凝聚劑	還元劑			
凝集裝置	精密濾過裝置	乾燥裝置	凝聚集劑	抽出劑			
沈降裝置	電氣透析裝置	燃燒裝置	凝聚補助劑	好氣性劑			
清澄裝置	限外濾過裝置	噴霧燃燒裝置	浮遊劑	嫌氣性劑			
脫氣裝置	逆浸透裝置	濕式高溫空氣酸化裝置	泡沫發生物	殺藻劑			
通氣裝置	酸化裝置	滅菌裝置	吸着劑	殺菌劑			
沈澱裝置	還元裝置	冷却裝置	濾過劑	消泡劑			
中和裝置	蒸發裝置	冷凍裝置	濾過助劑	防食餽劑			
泡沫分解장치	濃縮장치	其他	濾過膜	防			
吸着裝置	好氣性生物處理裝置		Ion 交換樹脂	其			
電解裝置	嫌氣性生物處理裝置		Ion 交換膜				

1)에서 보는바와 같이 膜의 構造는 細密膜과 多孔質膜의 두가지 種類로 나눌 수 있고 多孔質膜을 使用할 경우에는 孔經에 따라 Sieve效果에 依하여 Micro粒子에서부터 단백질에 이르기까지 分離할 수 있으며 細密膜일 경우에는 透過物質의 親和性을 利用하여 目的한 分子를 分離한다.

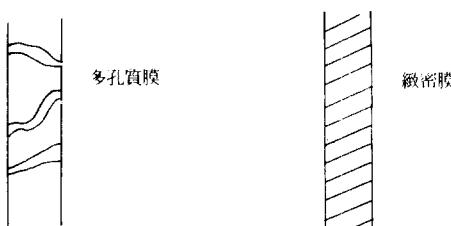


Fig. 1 分離膜 構造 概念

따라서 膜分離操作은 單純한 濾過操作과 거의 비슷한 分離操作이라 할 수 있으나 膜分離의 경우는 蒸留라는가 吸着等과 같이 分子크기로서 分離할 수 있다는 點이 다른點이라 하겠다.

一般的으로 分離膜의 作用은 첫째로 分離 能力を 利用하여 各種 水中에 含有되어 있는 固形物이라든가 微細한 Colloidal 物質等 粒子크기의 尺度로서 絶對的으로 阻止할 수 있는 機能을 利用한 것으로, 過去 生物處理라든가 凝集處理等과 같은 化學的의 處理方法에서는 不可能한 것이다.

둘째로는 分離에 必要한 것은 오로지 技術的의 壓力만으로서 이루워지며 藥品添加 또는 加熱 冷却等과 같은 操作이 不必要하다.

세째로는 分離時 所要되는 時間은 生物處理 또는

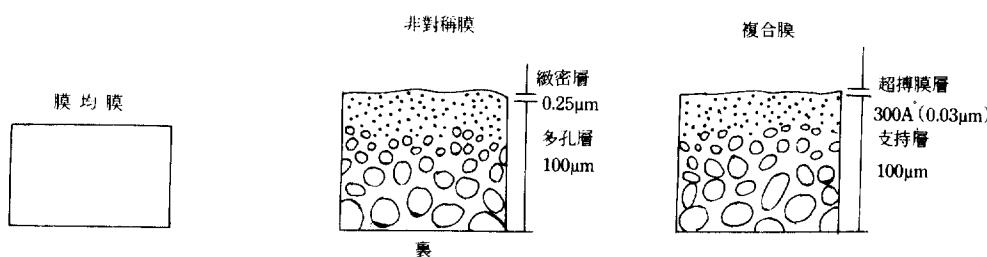


Fig. 2 膜의 Micro構造

化學處理操作에서는 反應時間이 必要하나, 膜分離의 경우에는 短時間內에 이루워지며 또한沈降 또는 浮上分離操作에 比하여 處理速度 即, 透過速度가 빠르다.

대체로 膜分離는 均一膜을 使用하는 Pervaporation(P. V)과는 달리 大部分 壓力差를 推進力으로 하여 相變化를 수반하지 않고 高溫이 不必要하므로省Energy의인 同時に 有用成分의 分解 및 變化現像도 極微한 分離法이라 할 수 있다.

한편, 〈表-2〉에서와 같이 水處理 條件과 高分子膜과는 密接한 關係가 있으므로 同一한 水處理 에서도 原水 또는 回收水(處理水)의 水質에 따라

〈表-2〉 水處理와 高分子膜

下水處理	精密濾過膜, 限外濾過膜 曝氣用膜(多孔質中空系膜, Silicon 膜等)
工業排水處理	(對象, 目的에 의한 膜種類 相異 再利用의 경우 逆浸透)
	精密濾過膜, 限外濾過膜, 逆浸透膜
下水再利用	低壓逆浸透膜, 逆浸透膜
海水淡水化	精密濾過膜(前處理用), 逆浸透膜
純水·超純水	精密濾過膜, 限外濾過膜, 逆浸透膜

處理工程과 使用 分離膜이 相異하므로 水處理에 있어서 高分子 膜의 機能 即, 分離效果를 最大로發揮할 수 있기 위해서는 水質의 性狀뿐만 아니라 어떠한 單位操作과 設備를 어떻게 組合하여야 하는가를 正確히 把握하지 않으면 안된다.

### 3.2 膜分離法의 種類

膜을 利用하여 分離하는 方法으로서는

첫째로, 電氣를 利用하는 電氣透析法

둘째로, 機械의인 壓力を 利用하는 逆浸透法과  
限外濾過法等 〈表-3〉 및 〈Fig. 3〉에서와 같이 4가지  
方法이 있으며 高分子에서 부터 Ceramic, Glass,  
金屬등 여러가지 種類의 膜素材가 있으나 膜種類와  
膜製造方法에 따라 膜性能이 相異하므로 膜素材  
選擇에 留意하여야 한다.

#### 3.2.1 精密濾過法

精密濾過法은 Membrane Filtration이라고도 하  
는 膜을 使用하는 方法으로 세로운 用語가 아니며  
膜孔經이 最少 0.01μm(100Å)程度로 電子顯微鏡으  
로서도 孔經을 測定할 수 있으며 주로 粒子를 分離  
對象으로 하고 있는 점이 限外濾過法과 区別된다.

過去의 精密濾過膜法은 膜에 수직방향으로 液이  
透過되는 경우인 全濾過方式으로 處理되었으나 最  
近에는 限外濾過法等과 같이 Cross Flow方式으로

〈表-3〉 壓力差에 의한 分離法

名稱	分離媒體, 膜	分離粒徑, 分子量	操作壓力(單位10 <sup>3</sup> Pa)
濾過(filtration)	濾紙, 濾布, 濾過助劑	~μm	減压~2
精密透過 (microfiltration)	各種精密透過膜 (Membrane filter)	0.01~10μm	減压~2
限外濾過 (ultrafiltration)	限外濾過膜 cellulose 系, 各種合成 高分子, 高分子電解質等	分子量 1,000~300,000 (Colloide, 高分子溶液)	減压~10
逆浸透法 (reverse osmosis)	逆浸透法 非對稱性膜, 酢酸 Cellulose	無機鹽類~蔗糖 (分子量350)	10~100 操作壓力은 原液의 浸透 圧에 依함
或 超濾過 (hyperfiltration)	芳香族polyamid等		
浸過氯化法 (Pervaporation)	PV膜 PVA	水/Ethanol 水/有機塩素化物	減压

孔徑 Size	$10^{-8}\text{cm}$ $1\text{\AA}$	$10^{-7}\text{cm}$ $5\text{\AA}$	$10^{-6}\text{cm}$ $100\text{\AA}$	$10^{-5}\text{cm}$ $200$	$10^{-4}\text{cm}$ $500$	$10^{-3}\text{cm}$ $1\mu\text{m}$	$5\text{\mu\text{m}}$	$10\text{\mu\text{m}}$
分離對象 Separation Objectives	$\text{H}_2(2, 3)$ $\text{O}_2(2, 9)$ $\text{CO}(3, 1)$ $\text{H}_2\text{O}(3, 4)$	$\text{Cl}^-$ $\text{OH}^-$ $\text{H}^+$ $\text{Na}^+$ $\text{Ca}^{2+}$	sucrose egg albumin	viruses	colloidal silica	oily emulsion latices	colon bacillus	staphylococcus
膜分離法 Ranges of Separation Membranes							精密濾過(MF)	
分離膜 種別 Membrane Type	Pervaporation	透析膜 EO	限外濾過膜 UF	精密濾過膜 MF	Precoat Filter			一般濾過
	氣本分離膜	逆浸透膜 RO						
		ion交換膜 IEM						

Fig. 3 分解方法과 分解可能 Size

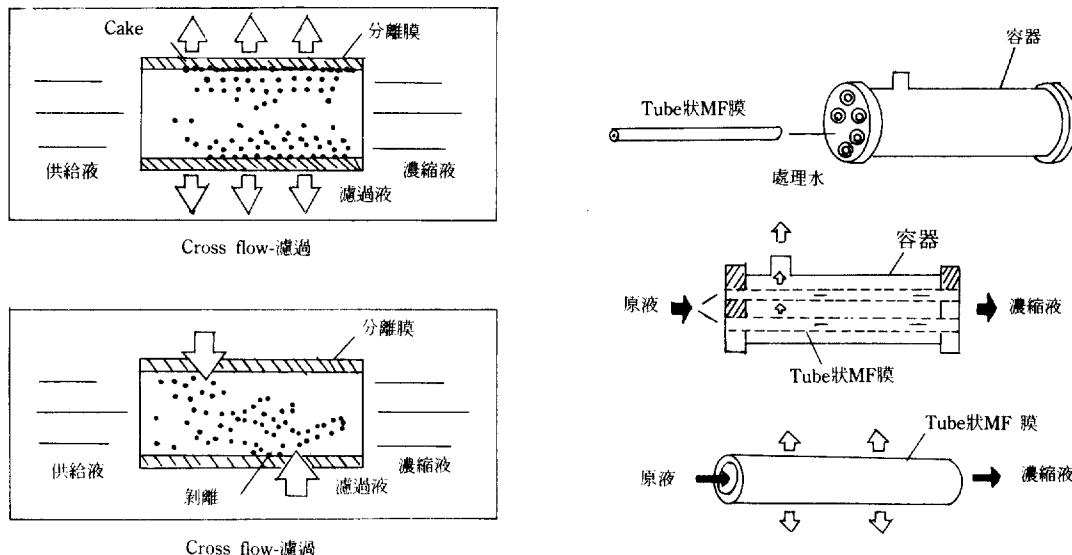


Fig. 4 MF膜의 透過機構

處理되는 경우가 많으나 아직까지 詳細한 設計法은 確立되지 않았다.

精密濾過膜의 構造는 限外濾過膜 등과 같이 非對稱構造을 하고 있고 疎面을 原液側으로 使用되는 경우도 있고 逆으로 使用되는 경우가 있으나 濾過하는 對象이라든지 逆洗하기가 容易한가에 따라決定된다.

### 3.2.2 限外濾過法

限外濾過膜은 膜의 孔經이 精密濾過膜의 孔經보다 적기 때문에 孔經을 測定할 수 없으므로 어느

特定의 分子量을 갖고 있는 溶質이 膜을 透過하는가 如否만으로서 膜性能을 나타낸다. 다시 말해서 膜을 透過하지 않는 가장 적은 分子量으로서 膜의 分割分子量이라하며 이러한 값은 使用하는 分子에 따라 다른 값을 나타내기 때문에 膜의 絶對的인 指標로서는 될 수 없다.

限外濾過膜에 利用되고 있는 膜材料는 〈表-4〉에서 보는 바와 같이 大部分이 高分子膜과 無機膜이 利用되고 있으며 polyamide膜과 같이 非水系液 處理에 使用되는 膜도 있다.

〈表-4〉 限外濾過膜의 種類

有機系 膜	無機系 膜
Acetyl cellulose	Ceramic
Polyacrylnitrile	Graphite
Poly(Ether)Sulfon	多孔性 Glass
Poly amide	
Poly Sulfone sulfonate	
Poly imide(非水溶液處理)	
Poly oleffine	
高分子 電解質	

分割分子量이 같은 膜일 경우에는 膜材料가 다  
르면 同一한 原水에 對해서도 서로 다른 性能을  
나타내는 경우가 많으므로 實質的으로 實用化할  
경우 膜材料를 選定하는 것이 重要한 問題라 할 수  
있다.

限外濾過法은 逆浸透法에서의 경우와 같이 重要  
한 輸送現像으로 因하여 濃度分極現像이 일어난다.

이러한 膜面에서의 溶質濃度가 原水의 溶質濃度  
보다도 濃厚하게 되는 現像으로 限外濾過에서는  
이러한 濃度가 Gel化濃度를超越하여 Gel層이 膜  
面에 形成되는 경우가 많고 또한 逆浸透法의 경우와  
같이 前處理를 實施하지 않을 경우가 많으므로 膜  
面에 懸濁物이 付着되어 Gel層을 形成하는 경우가  
많다.

이와 같은 경우는 비록 機械的인 壓力を 增加시  
킬지라도 透過流速은 增加되기 어렵다.

即, 限外濾過法에 있어서 膜의 透過速度는 運轉  
條件이라든가 裝置選擇에 있어서 重要한 問題인  
同時에 維特管理 方法으로서의 膜의 洗淨方法 및  
洗淨간격等도 重要한 問題라 할 수 있다.

大部分의 精密濾過膜이 限外濾過膜 範圍에서도  
使用되고 있는 경우가 있으나 이러한 경우에는 膜  
面에 付着된 Gel層이 自己排除形의 限外濾過膜으  
로 되었기 때문이라 생각된다.

따라서 實際로 原水를 處理함에 있어서는 限外  
濾過와 精密濾過로 分類되나 廣範圍한 膜의 選擇이  
對象으로 된다. 特히 Ceramic 膜이라든지 多孔質  
Glass 膜等의 경우에 이러한 現像이 많다.

限外濾過膜中에는 膜에 荷電을 갖고 있는 物質을  
使用하고 있는 경우가 있으므로 이러한 경우에는  
荷電의 效果에 의해서도 稀薄한 鹽類가 排除된다.

### 3.2.3 逆浸透法

逆浸透法은 본래 海水淡化를 目的으로 開發된  
것으로 1960年 Loeb-Sourirajan이 Acetyl Cellulose  
膜을 開發하므로서 實用化 되었으며 限外濾過膜法  
보다 훨씬 작은 分子量을 갖고 있는 溶質을 分離  
하는 方法으로 超濾過法이라고도 한다. 그러나,  
逆浸透膜에 있어서는 溶質의 크기로서만이 分離하  
는 것은 아니기 때문에 “濾過”라는 말을 사용하지  
않아도 關係없다.

現在 逆浸透膜을 分類하면 〈表-5〉에서와 같이  
有機系膜과 無機系膜으로 大別되며, 有機系膜은

〈表-5〉 逆浸透膜의 種類

	膜 材 料	膜 形 態	特 徵
有機系膜	Cellulose 系膜	acetyl cellulose 非對稱性膜 (Loeb Sourirajan, 1960)	表面 約 1μm厚 繖密層 壓密化, 加水分解 등의 問題點
		acetyl Cellulose 複合膜(TGC)	壓密化 防止 多孔質支持体 使用
		acetyl cellulose 中空糸狀膜 (Hollow Fiber)	外徑100μm, 內徑50μm, 膜面積大
	非Cellulose系膜	芳香族 Polyamide 中空狀膜 複合膜(composite membrane)	中空糸: 最初 登場膜 支持膜(Poly sulfon 表面 薄膜)
		合成高分子膜	Acrylnitril
無機系膜	Dianamic膜 多孔性Glass 膜	多孔性金屬, Ceramic 등 支持体의 表面에 Colloide 등으로 製膜 多孔性 Glass 使用膜	

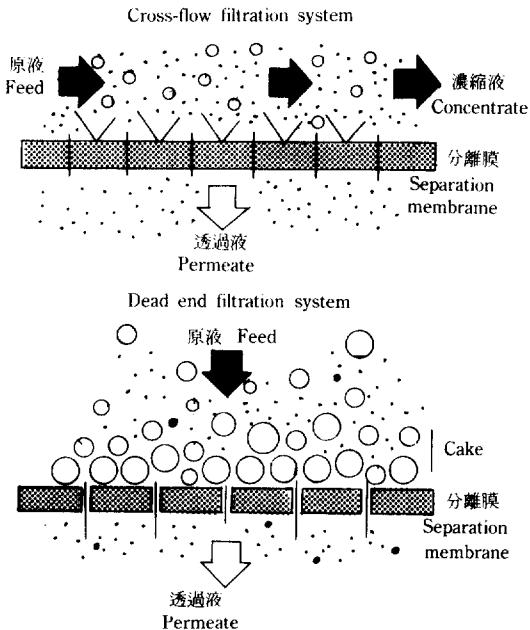


Fig. 5 膜分離 作法

膜의 形態로 複合膜과 中空系膜으로 分類되고 있으며 逆浸透膜을 脫鹽以外의 目的 即, 有機溶質의 分離에 使用할 경우에는 阻止性能이 膜의 材料에 따라 크게 다르므로 膜 選定에 注意를 要한다.

#### 4. 膜分離操作과 膜 module 使用方法

一般的으로 濾過操作은 〈Fig. 6〉에서 보는 바와 같이 全量濾過法(Dead End Filtration System)과 十字流濾過法(Cross Flow Filtration System) 두 가지 方法이 있다.

全量濾過法(Dead End Filtration System)은 化學分析時 使用되고 있는 濾紙(Filter Paper)라든가 "Glass Filter"로서 連續操作이 困難하기 때문에 水處理操作으로서는 十字流濾過方式(Cross Flow Filtration System)이 使用되고 있다.

이러한 操作方式에서는 分離膜 表面 近處에서 일어나는 粒子 濃度句配 現象 即, 濃度分極이 可能한 程度로 濾過速度가 向上되므로, 濾過速度를 向上시키기 위해서는 膜面에 對한 原水의 流下速度를 上昇시키지 않으면 不可能로莫大한 動力가必要로 하므로 어느程度의 Energy Cost 面에서 制約을 받을 수 있다는 問題點이 있다.

一般的으로 膜과 膜 module이 갖고 있는 透過能力에 따라 經濟의 流下速度 및 壓力を 操作하는 것이 重要하다.

한편 分離膜은 各各 特徵이 있는 Module로 成

〈表-6〉 膜 Module 形式과 特徵

	平膜型	管型	中空系型, 内壓型	Spiral型	中空系型外壓型
構造	膜 Plate적치	4~25mmΦ 管状	數mmΦ以下 中空系成型	平膜을 海苔卷法 에 成型	1~2mmΦ中空系成型
特徵					
1. 原液種類에 대한 適用性 可否	凡用性 有無 모든 液 : 處理 可		浮游物 多量含有液 : 不適		浮游物, 多量 含有液 : 適用 可能
2 膜洗淨法	藥品洗淨	藥品洗淨 Sponge Ball洗淨	藥品洗淨, 逆洗 可能	藥品洗淨	藥品洗淨 逆洗可 能
3 設置 Space	比較的 compact 他 module 互換 性 有	設置 面積 : 広		Compact, 互換性有	
中水道 適用性	○ 最多用	△ 使用中	✗ 使用例 : 無	✗ 使用例 : 無	○ 令後使用可能性 有

形되어 있으며, 現在까지 開發되어 實用化 되어 있는 膜 module의 形式과 特徵을 〈表-6〉와 같이 表示할 수 있다. 一般的으로 膜 Module의 性能은 透過速度(Flux), 使用溫度 및 壓力과 使用 pH에 따라 左右되며, 이러한 性能은 製造會社의 Catalogue에 記載되어 있다.

膜 透過速度(Flux)는 膜 面積  $1m^2$  當 透過될 수 있는 水量을 나타낸 것으로  $l/m^2\text{hr}/kg/cm^2$ 와 같은 單位가 適用된다.

一般的으로 透過速度는 膜을 使用하므로서 徐徐히 低下되고 洗淨(Cleaning)이라든지 休止等으로 어느程度 機能이 회復될 수 있으나 대략 1年~2年後에는 Module 單位라든가 그렇지 않으면 膜 Sheet 自體를 交換하여야 한다.

따라서 Process에 使用할 경우에는 膜 Sheet나 膜 module를 交換할 때마다 透過速度를豫測하여, 이러한 값은 基準으로 必要한 膜 面積을 算出한다.

膜 汚染等과 같은 現像으로 膜의 透過速度 機能이 低下될 경우에는 즉시 適合한 洗淨方法으로 機能을 회復시켜야 한다.

一般的으로 膜의 洗淨方法은 膜 module型, 構造等에 따라 方法이 다르므로 適合한 洗淨方法을 選定하여야 한다.

大體로 管模型의 Module에서는 Sponge Ball 洗淨法과 藥品에 依한 洗淨法이 採用되고 있으며 平板型 Module에서는 主로 藥品에 依한 洗淨法이 使用되고 있다. 藥品에 依한 洗淨時 洗淨 藥品은 汚染된 物質의 性質에 따라 여려가지 種類가 있으므로 事前에 膜劣化 및 Fouling 原因을 正確히 把握하는 同時に 膜素材에 適合한 藥品을 選定도록 하여야 한다.

## 5. 膜分離機能 評價

一般的으로 膜의 機能을 評價하기 為해서는 透過水(處理水)와 原水의 水質要素에 對하여 有用性, 障害性, 有害性, 有毒性等의 基準值等으로서 그 性質과 強度를 나타내므로 要望水質, 最適水質,

許容水質等과 같은 水質表現法은 現在 使用目的의 따라 각各 水質要素를 取合 決定하여야 한다.

即, 水使用 目的에 濃度 및 強度가 다르므로 水質群과 各種 障害要素라든가 有害要素의 濃度와 有用成分 濃度等을 使用 目的에 가장 適合하게 表現할 수 있는 方法을 採擇하여야 한다.

이러한 觀點에서 膜分離機能을 評價하기 為해서는 原水와 透過水에 對한 水質을 正確히 分析 綜合評價하여야 하며 대략적인 水質評價項目은 다음과 같이 6가지로 分類 使用하고 있다.

- 가. 感覺的項目
- 나. 固形分項目
- 다. 有機物項目
- 라. 富營養化項目
- 마. 無機物項目
- 바. 分子量分布

感覺的項目으로서는 外觀, 溫度, 냄새, 色度, 濁度 및 透視度와 같은 水質試驗項目이며, 固形物項目으로서는 單純히 固形物 뿐만아니라 懸濁物質, 蒸發殘留物質 및 強熱殘分과 같은 試驗項目을 總括的인 水質試驗項目인 同時に 無機物에 對한 水質試驗項目으로서는 導電率과 같은 總括的인 項目以外에  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ 等과 같은 個別 Ion 또는 元素含量을 測定하는 것이며, 有機 및 富營養化項目은 全有機性炭素量(TOC)이라든지 全酸素要求量(TOD)과 같은 全量의 試驗方法을充分히 確立하여야 하고 生物學的 酸素要求量(BOD<sub>5</sub>) 및 化學的 酸素要求量(COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub>)과 같은 特定條件에서의 酸化分解率을 測定하는 同時に n-Hexane 抽出物質等 炭化水素와 油分量이라든지 Phenol類, 險Ion界面活性劑 및 農藥, PCB等 少數特定 有害物質含量을 測定하는 項目을 말한다.

分子量分布 測定은 分子量이 1,500以下의 分子를 分離시킬 수 있는 Gel Chromatography로 測定한다.

一般的으로 透過水(處理水)에 對하여 逆浸透膜法과 限外濾過膜法의 技能을 比較하면 〈表-7〉에 보는 바와 같이 表現할 수 있다.

〈表-7〉 膜種類에 따른 機能

	逆 浸 透 膜	限 外 濾 過 膜	備 考
感覺의 汚濁物 色,濁度, 냄새거품 發砲成分除去率	<ul style="list-style-type: none"> <li>無色透明無臭</li> <li>色度: 透明 80% 이상</li> </ul>	<p>淡黃色, 透明, 弱臭</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>色度: 20</li> <li>거의 除去不可</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>固形物 除去</li> <li>熔解 蒸發殘留物</li> </ul>	<p>100%</p> <p>90%</p>	<p>100%</p> <p>거의 除去不可</p> <p>分子量 1300이하 成分 膜透過</p>	음 ion계면 활성제
有機物 除去 COD N <sub>2</sub> , P. 除去	<p>95% 이상</p> <p>T-N: 80%</p> <p>NH<sub>3</sub>-N: 83%</p> <p>NO<sup>3</sup>-N: 50%</p>	<p>47%</p> <p>N, P, 除去 可能</p> <p>溶解性 P, NH<sub>3</sub>-N NO<sub>3</sub>-N: 除去不可</p>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>無機物 除去</li> <li>溶解性 鹽類 多價ion鹽類 陽ion類 陰ion類</li> </ul>	<p>pH 5.3~5.7低下 良好 除去率: 高 NH<sub>3</sub><sup>+</sup>: 83%, Na<sup>+</sup>: 91% Ca<sup>++</sup>: 97%, Mg<sup>++</sup>: 98% Cl<sup>-</sup>: 90%, SO<sup>-2</sup><sub>4</sub>: 98.7% PO<sup>-3</sup><sub>4</sub>: 99.2%</p>	<p>pH 不變 不可 不可 除去不可</p>	
分子量 分布에 依存 除去	高分子 및 低分子 化合物 除去	高分子: 除去可能 低分子: 除去不可	

〈表-8〉 膜材質에 의한 比較

		無機膜(管状型)		有機膜(管状型)	
組 成		外壓(Kubota方式)	内 壓	外壓(中空糸)	内 壓
使 用 形 態	槽内浸漬型	Casing	Casing	Casing	Casing
機 能	透過水量; 大 (脫塩機能; 無理)	同 (同)	左 (左)	透過水量: 無機膜 (材質, 脫塩, 可)	同 (同)
特 徵	<p>對 溫 度 對 微 生 物</p> <p>pH城 광범위</p>	比較的 高溫度 耐熱 微生物侵蝕(耐性)	同 同	通過 50~60°C 素材에 따라 長期間 경과 侵蝕可能 素材에 따라 흡수	同 左
	洗 淨 性	物理的 化學的	逆壓洗淨可 無機膜 有機膜	同 左	逆洗不可
徵	壽 重	長기간 中空糸型module 보다 무겁다	同 무겁다	(2~3年) 最輕量	同 무겁다
	取 极	容易(膜: 乾燥可) 落下(注意)	同 左	注意 要(材質에 따라 乾燥 혹은 水中에 放置等可能)	
價 格	膜 module 膜消費動力	有機膜 Tube型보다 영가 最低	고 가 高	영 가 同 左	最高價 同 左
展 望	多量 液處理 適用價	特殊用途: 보급		주문생산	高品質要望 水, 液 處理活用

一般的으로 〈表-8〉에서와 같이 膜材質에 依한 特徵을 綜合할 수 있다.

## 6. 分離膜의 性能 劣化現像과 對策

### 6.1 劣化 및 Fouling

各種 產業分野에서 뿐만아니라 廢水處理分野에서 多方面으로省 Energy의 分離技術로서 廣範圍하게 活用되고 있는 膜分離 處理工程에 있어서의 經濟性은 膜의 透過速度과 膜의 分離性能 및 壽命等에 따라 決定되기도 하고 用途 및 處理容量에 따라서도 变한다.

비록 膜의 壽命은 處理液의 性狀에 따라 差異는 있을지언정 經時變化에 따른 膜의 性能低下原因是 〈表-9〉에서 보는바와 같이 劣化와 Fouling現像으로 基因되고 있으며 〈表-10〉에서와 같이 劣化와 Fouling에 依한 溶質의 排除率과 透過速度의 變化는 반드시一致하지 않고 있다는 것을 알 수 있다.

一般的으로 膜의 劣化는

i) 物理的劣化: 壓力에 依한 Creep變形 即, 壓密化, 損傷

ii) 化學的劣化: 加水分解 또는 酸化等

iii) 生物的劣化: 微生物에 依한 膜素材의 自化等과 같은 劣化現像으로 膜性能의 不加逆의 變化를 招來하므로서 性能回復이 不可能 하므로

\* 劣化를 일으키지 않는 條件으로 運轉하는 것이 最善策이며

\* 前處理를 實施하여 事前에 劣化要因을 除去하고

\* 耐性이 強한 膜을 選定하는 同時に 洗淨을 實施하므로서 어느程度 劣化現像을 防止할 수 있다.

反面 Fouling 現像是 膜 自體의 本質의 變化는 없으나 外的 要因(因子)에 依하여 膜性能이 變化하므로 原因에 따라 다르나 洗淨操作으로서 性能回復이 可能하다.

따라서 이러한 劣化現像과 Fouling를 防止하기

〈表 9〉 膜의 劣化와 Fouling

分類	定義	内 容		
劣化	膜自身의 變質에 의해 생성된 不可逆의인 膜性能의 低下	物理的劣化 压密化	長期의인 壓力負荷에 의한 膜構造의 精密化(Creep 變形)	
		損傷 乾燥	原液中의 固形物, 振動에 의한 膜面의 傷, 磨耗, 破壞 乾燥, 收縮에 의한 膜構造의 不可逆의 變化	
		化學的劣化 加水分解 酸化	膜이 pH, 溫度등의 作用으로 인한 分解 酸化劑에 의한 膜材質性變化의 分解	
Fouling	膜自身이 變質 되지 않고 外의 因子에 의해生成된 膜性能의 低下로서 原因에 따라 洗淨하여 性能을 회복한다	生物的劣化	微生物에 의한 膜材質을 賚化 或 分泌物의 作用에 의한 變化	
		Cake層	供給液中의 懸濁物質이 膜面上에 蓄積되어 形成된 層	
		Gel層	濃縮에 의한 溶解性 高分子 等의 膜表面濃度가 上昇하여 膜面에 形成된 Gel狀의 非流動性 層	
		Scale層	濃縮에 의한 難溶性物質이 溶解度를 超過하고 膜面上에 析出된 層	
		吸着層	供給液中에 含有된 膜에 대한 吸着性이 큰 性質이 膜面上에 吸着되어 形成된 層	
		閉塞	固体: 膜의 多孔質部에 吸着, 析出, 補足 등으로 閉塞 氣体: 滴水性膜의 多孔質部가 氣体로 置換(乾燥)	
		流路閉塞	Module의 原液流路 또는 透過液流路가 固形物로 閉塞되어 液의 流路이 정지되는 것	

〈表-10〉 劣化, Fouling에 의한 膜性能의 變化

劣化	原因	膜透過 流束	阻止率	특히 問題로 되는 膜
化學的 劣化	加水分解	↑	↓	各種 Cellulose膜
	酸化	↑	↓	各種合成 高分子膜
物理的劣化	圧密化	↓	↑	逆浸透膜
	乾燥	↓	↑	逆浸透, 限外濾過膜
生物的 劣化	資化	↑	↓	醋酸Cellulose膜

Fouling	原因	膜透過 流束	阻止率	특히 問題로 되는 膜分離法
付着層	Cake層	↓	↓	精密濾過, 限外濾過 逆浸透法
	Gel 層	↓	↑	精密濾過, 限外濾過 逆浸透法
	Scale	↓	↓	逆浸透法
閉塞	吸着層	↓	?	限外濾過法
	立体的	↓	↑	限外濾過法
	吸着	↓	↑	限外濾過法
	析出	↓	↑	限外濾過法

爲한 膜의 汚染防止對策으로서는

- i) 膜의 適切한 表面處理
- ii) 原水의 前處理
- iii) 膜面의 有效한 洗浮條件과 같은 方法이 있다.

膜分離法에 있어서 Fouling機構에 對하여 꾸준한 研究가 進行되고 있으나 아직까지 解明되지 않는 現實이며, 다만 膜과 溶質間의 相互作用과 液固에 膜系面에 있어서의 自由 Energy 變化에 依하여 基因된다고만 推定할 뿐 復數의 要因이 同時に 關與하고 있기 때문에 아직까지 解明하지 못하고 있다.

## 6.2 前處理法

膜分離法은 溶質과 水의 分離를 目的으로 한 分

離技術로서 供給液中에 存在하는 懸濁性物質과 Colloid 및 可溶性 高分子物質은 膜面上에 分離 蓄積되어 膜性能을 低下시키든지 그렇지 않으면 膜分離處理操作時 膜面에서의 溶質의 濃縮으로 인한 濃度分極現像으로 膜面上에서 처음부터 溶解되어 있는 物質이 析出, Scale을 生成시키기도 하고 Gel 層을 形成하기도 한다.

뿐만 아니라 膜의 特性으로서는 溫度範圍, pH範圍, 化學種의 許容濃度等 制約이 많은 同時に 微生物에 依한 膜劣化 및 代謝生成物에 依하여 Slime의 發生等이 問題가 된다.

이와같은 原因으로 因한 膜性能 低下 現像은 膜自體의 劣化와 固形物의 膜表面上에 付着으로 起因되는 module로서의 性能 低下 現像으로 分類할 수 있다.

膜性能 劣化 및 Fouling 防止對策으로서의 前處理法은 〈表-11〉에서 보는바와 같이 Trouble을 防止하기 為하여 藥品을 添加하여 溶解度를 調節하든가, 酸化沈澱 및 chelates化 等과 같은 化學反應을 利用하는 藥品添加調整法 Trouble發生原因成分을 처음부터 除去하는 前除去法으로 分類되고 〈表-12〉에서와 같은 Fouling 防止法이 있다.

### 6.2.1 懸濁物質除去

膜面에서의 Fouling을 防止하기 為해서는 모든 module은 濃度 혹은 FI(Fouling index), SDI(Silt Density Index)라고 한다에 依하여 供給 水質基準이 設定되어 있다.

따라서 前處理 設計時에는 이러한 水質基準에 適合하도록 設計되고 있으며 汚濁成分物質을 完全히 除去하여야 耐久性이 向上된다.

懸濁物質이 微粒子로 Colloid狀으로 되어 있을 경우 單純히 砂濾過만으로서는 完全히 除去가 困難하므로 凝集沈澱法, 凝集濾過法等과 같은 方法으로 除去하다는지 裝置自體가 Compact한 精密濾過法 또는 限外濾過法等으로 完全히 除去하지 않으면 안된다.

精密濾過法과 限外濾過法을 使用할 경우 裝置가

〈表 11〉 前處理・膜洗浄

對象成分		處理技術
前處理	微生物(Bacteria·藻)	殺菌劑(Cl <sub>2</sub> , NaClO, 塩素水)
	溶解性有機物	酸化剤(Cl <sub>2</sub> , NaClO, O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> , KMnO <sub>4</sub> )
	溶解性無機物	酸(HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
	Fe(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Mn(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> →CaCO <sub>3</sub>	
	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>2</sup> →MgCO <sub>3</sub>	alkali<Ca(OH) <sub>2</sub> , NaOH, 石灰Soda>
洗浄	難溶解性塗	
	CaSO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub>	inhibitor Polyphosphate, Sodium Polyacrylate Sodium Hexameta Phosphate
	SS(濁度, 有機物, 藻類 및 化學藥品添加에 의한 生成된 金屬鹽, 水酸化物 등 沈澱物 포함)	凝聚沈殿<Ca(OH) <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , FeCl <sub>3</sub> , 高分子電解質>
	溶解性有機物	砂濾過(單層, 複層, 上·下向流)
	Colloid 物質	活性炭透過吸着
	可溶性無機物	Cartridge Filter (Ceramic, 繊維層, Membrane Filter, 1~25 μm以下)
膜洗浄	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	규조土濾過
	Fe(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Mn(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	凝聚濾過(高分子Aluminium等)
	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ion交換(軟化)
	微生物	吸着剤, Mangan Zeorite Filter
	有機物SS	脱氣(O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , 真空, 放散)
	Soft Scale	水洗(空氣-水混相流 Flushing)
膜選定	Al(OH) <sub>3</sub> , Fe(OH) <sub>3</sub> , Mn(OH) <sub>3</sub>	酸化(HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 予処理, 修酸)
	Hard Scale	alkale洗(NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
	CaSO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> , CaF <sub>2</sub>	化學藥品(EDTA, 界面活性剤, NaBO <sub>3</sub> 等)
	BaSO <sub>4</sub> , CaCO <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub>	酸素洗剤(BIZ)
	微生物	機械的洗浄(Sponge Ball)

〈表 12〉 Fouling 防止法

		Cake層	Gel層	Scale層	吸着層	泡沫
原液의 前處理	pH調節 軟化, ion交換 Scale bitor 凝聚, 濾過 微粒子添加		△	○ ○ ○	○	
		○	○	△		○
		○				
膜選定 Module 定	膜材質 膜(塩除去率, 分画, 孔徑 Module 종류 Module 構造 膜面의 前處理		○ ○ ○ ○	○ △	○ ○	○ ○
		○	○			
		○	○			
		○	○			
		○	○			
操作條件	線速 回収率 溫度	○ ○ ○	○ ○ ○	○	△	○

Compact할 뿐만아니라 보다 良質의 前處理水를 얻을 수 있는 利点이 있는 同時에 보다 有效한 除去方法이라 할 수 있다.

一般的으로 FI는 低濁度 嶺域의 清淨度 指標로서濁質分이 가장 적은 경우가 “0”으로 가장 좋은 水質이며 FI 值가 6.66일 경우에는 濁質分이 多量含有되어 있는 最惡의 水質을 意味한다.

### 6.2.2 膜의 化學的 劣化防止

Cellulose Acetate 膜은 PH가 높으면 加水分解가 促進되어 膜의 性能이 低下되므로 使用前 處理液의 PH를 5~6.5로 調節한後 使用하므로서 副次의으로 Ca, Mg鹽의 析出로 起因되는 Scale 防止 效果를 얻을 수 있다.

그러나, Polyamide系 또는 Polyether系 等 合成高分子膜의 경우에는 微生物 防止 目的으로 前處理操作에서 使用되는 鹽素가 完全 除去되지 못할 경우 殘類鹽素에 依하여 容易하게 酸化分解되므로 module에 流入前 完全히 除去하여야 한다.

이러한 現像은 膜의 種類에 따라 다르며, 溶存酸素에 依하여 劣化되는 경우도 있으므로 使用液의 性狀 및 前處理操作을 充分히 檢討한 後 膜을 選定하여야 한다.

### 6.2.3 Scale 防止

溶解性無機物의 問題는 大部分의 膜處理에서 일어나고 있는 問題로서 生成되는沈澱物과 適用分野에 따라 適切한 對策이 必要하다. 特히  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ , 金屬酸化物 等과 같은 경우 容易하게沈澱되므로 Fouling을 促進시키므로 有機系高分子電解質이라든가 Sodium Hexametaphosphate 또는 Sodium Polyacrylate와 같은 藥品을 添加 除去하든가 그렇지 않으면 溶解性 Ion交換 除去方法인 Ion交換樹脂에 依한 軟化等과 같은 前處理操作으로 完全히 除去되어야 한다.

### 6.2.4 Silica

Silica는 一般的으로

- i) 分子또는 ion狀으로 溶解되어 있는 溶解性 Silica
- ii) 微粒狀의 Colloid Silica

로 存在하고 있으며 前者の 경우 凝集沈澱 또는 凝集濾過等과 같은 方法으로 손쉽게 除去할 수 있으나 後者の 경우에는 强鹽基性 Ion 交換樹脂에 依한 吸着 除去方法이 比較的 良好하다.

Silica를 含有한 大部分의 陰 Ion은 除去되나 Silica가 多量일 경우 除去가 困難하고 Leak되므로 Silica 濃度를 수시로 再生하여야 된다는 缺點이 있으며, 沈澱防止法의 경우 溫度를 上昇시키므로서 Mg의 反應이 良好하므로 Silica 除去 效率을 向上시킬 수 있으나 處理經費가 높다는 것이 缺點이다.

### 6.2.5 溶解性 無機物 除去

Colloid狀의 有機物質과는 달리 一般的의 前處理操作 即 凝集沈降이라든지 凝集濾過로 除去되지 않는 有機物質은 膜을 劣化시킬 뿐만아니라, 有機物質의 濃縮現像으로 因하여 膜이 分解되기도 한다.

따라서 이러한 有機物質을 除去하기 為한 方法으로서는 酸化劑에 의한 除去法과 活性炭에 依한 吸着除去法이 있으며, 前者の 경우 鹽素 또는 次亞鹽素酸素소-다와  $\text{O}_3$ 과 같은 强力한 酸化劑를 사용하여 溶解性, Colloed狀 懸濁性 有機物을 除去하는 方法이며, 後자의 경우는 溶解性 有機物質 除去법으로 가장 좋은 除去方法이라 할 수 있으나 特히 Phenol 類 라든가 Alcohol等과 같은 有機物은 大部分 吸着 除去가 困難한 點이 가장 큰 缺點이라 하겠다.

### 6.2.6 微生物 繁殖對策

Cellulose Acetate 膜은 鹽素에 對하여 耐久性이比較的 强하기 때문에 Module내에 殘留鹽素濃度를 적당히 維持하므로 微生物 繁殖을 抑制시킨다. 合成高分子膜의 경우에는 鹽素以外의 殺菌劑를 使用하고 있으므로 處理된 殘留鹽素를 Module 流入前 完全 除去하지 않으면 안되며, 還元劑로서 殘留鹽素를 除去하는 方法이 널리 使用되고 있다.

### 6.3 分離膜의 洗淨法

앞에서도敍述한바와 같이 前處理를 實施하여

長期間連續運轉으로 因하여 膜面에 各種 汚濁成分物質이 付着되므로 定期的으로 膜面을 洗淨하므로 付着物質을 分離 除去하여야 한다.

一般的으로 膜分離工程을 適用하고 있는 分野에서는 前處理를 實施하지 않고 原液을 直接 膜分離하는 工程도 存在하나 必히 適當한 洗淨方法과 組合하여 運轉토록 하므로 膜性能을 維持시켜야 한다.

이러한 點에서 處理液에 따른 適切한 洗淨處理가 重要視되고 있으므로〈表-12〉에서와 같은 洗淨方法, 洗淨劑가 있으므로 이에따른 洗淨條件 및 洗淨頻度를 決定, 洗淨을 實施하는 것이 膜分離處理工程의 成敗를 決定한다고 하여도 過言은 아니다.

一般的으로 〈Fig. 6〉에서와 같은 設計順序에 따라 設計되고 있으나, 비록 同一한 膜分離處理工程일지라도 處理液의 種類라든지 性狀에 따라 管理方法이 다르다.

即, 膜 Module의 洗淨方法을 選擇할 경우 fouling 發生 原因 物質을 正確히 把握하고 Module의 形

〈表-13〉 膜洗淨方法

物理的方法	流速	Flushing... 易洗 Reverse : Flow	高流速 脈動流
	Sponge Ball		
	超音波		
	空氣/水		
	熱水		
化學的方法	酸化劑.....	NaCl, I <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	
	還元劑.....	HCHO	
	Chelate化劑....	EDTA, SHMP	
(藥洗)	界面活性劑		
分解	酸.....	HNO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HCO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 修酸,	
可溶化		구연酸	
滲透化	Alkal.....	NaOH, NH <sub>4</sub> OH	
	酵素洗剤		
	有機洗剤.....	Ethanol	

態와 膜 Module을 構成하고 있는 分離膜의 所在 라든지 其他 部品의 耐性 等을 綜合 檢討하여야 한다.

Fouling 發生 原因 物質을 把握하지 않고 또한 洗淨方法과 洗淨劑에 對한 事前 充分한 檢討 없이 洗淨할 경우 洗淨效果를 發揮하기는 커녕 오히려 洗淨前보다 膜分離成能이 低下되기도 하고 Fouling 發生 原因 物質로 因하여 酸化劑의 酸化力이 上昇되므로 膜劣化現像을 促進시키는 경우가 있으므로 洗淨前 必히 洗淨方法, 洗淨劑의 種類와 使用濃度 및 其他 洗淨條件를 綜合 檢討하지 않으면 안된다.

逆浸透膜과 限外濾過膜은 一般的인 物理的 洗淨方法으로서는 透過流束을 增加시키지 못하므로 化學的 洗淨方法인 藥品에 依한 洗淨方法으로 洗淨하여야 하며, 通合한 洗淨劑의 種類와 濃度等最適의 洗淨條件으로 洗淨하여야 한다.

一般的으로 洗淨劑의 濃度를 一定하게 維持하고

- Step 1      \* 對象物質에 대한 適用可能性 檢討
  - 膜處理原額 : 造成分析
  - 膜分離基礎檢討
  - 膜 및 module 選定
- Step 2      \* 最適分離條件 把握
  - 實額分離試驗
  - 運轉條件 檢討(壓力, 濃縮倍率)
- Step 3      \* 前處理方法, 條件檢討
  - 實額處理試驗
- Step 4      \* Module 洗淨方法, 條件檢討
  - 洗淨劑 檢討
  - 洗淨頻度 檢討
- Step 5      \* 耐久性 把握
  - Field 試驗
- Step 6      \* 最適 工程 設計 및 鍊劑性評價
  - Module 配列
  - 機器, 配管, 計長類 設計

Fig. 6 膜法適用 檢討 順序

洗淨時間은 調節하므로서 良好한 效果를 發揮할 수 있다.

逆浸透膜 洗淨劑로서는 一般的으로 구연산과 界面活性劑가 널리 使用되고 있으며 2段階 洗淨을 實施하여야 한다.

구연산은 膜 表面에 付着된 無機成分을 溶解 除去시키기 為하여 使用되며, 界面活性劑는 主로 浮遊物이라든지 Slime 形成 成分인 有機污濁成分物質을 剝離 또는 除去하기 為하여 使用되고 있다.

한편, 限外濾過膜의 洗淨劑로서는 EDTA, 過硼 산소다의 混合水溶液을 使用하고 있으며, EDTA는 Chelate劑로서 膜 表面에 付着된 無機物의 Scale를 溶解, 除去시키기 為한 것이며 과봉산소다는 本質的으로는 酸化劑로서 他 物質과 作用할 경우 分解되므로서 發泡現像이 일어나므로 有機物인 Slime 等과 같은 汚染物質을 膜面에서 剝離시키는데 有效하다.

即, 物理的인 膜 洗淨은 一時的인 效果는 있으나 膜 表面을 洗淨할 뿐 膜 内面은 洗淨이 不可하므로 洗淨效果가 漸次的으로 減少되어 結局 閉鎖現像을 誘發시키는 同時に 藥品을 使用하는 化學洗淨일 경우에는 膜 内面의 洗淨도 可能하므로 透過流速이 回復된다.

一般的으로 洗淨頻度는 原水의 組成과 性狀에 따라 多少 差異는 있으나 700時間에 1回정도 實施하며, 限外濾過膜의 경우 1回 洗淨 所要時間은 約 3~6 時間정도이고 逆浸透의 경우에는 約 8時間 정도 所要된다.

또한, 洗淨效果를 向上시키기 為해서는 洗淨時間은 延長시키는가 洗淨水의 溫度를 膜의 許容水溫인 最高 水溫에서 實施하는것이 보다 效果의이나, 洗淨藥品의 種類는 膜의 種類에 따라 相異하므로 洗淨劑 選擇에 有意하여야 한다.

大體로 膜의 透過流速의 減少現像是 膜分離 處理工程에 있어서의 膜의壽命 即 交換與否와 密接한 關係가 있는 同時に 膜分離 處理工程에 있어서 處理經費에 莫大한 影響을 미치고 있으므로 膜壽命을 延長시키는 것이 實用化에 있어 큰 問題點이라 할

수 있다.

## 7. 逆浸透에 依한 水處理

逆浸透膜(Reverse Osmosis : R.O 膜)은 水中에 存하는 여러가지 種類의 鹽類라든가 各種 細菌(Bacteria)等을 逆浸透壓을 利用하여 分離하는 “물”만을 取出하는 方法으로서 最初에는 海水淡水化 및 無細菌水 製造와 純粹製造 等의 目的으로만 開發되었으나, 現재는 水質污染現像으로 因한 水質源 保護 차원에서 뿐만아니라 廢水中에서의 有用成分 回收利用 및 水再利用을 圖謀하는 等 諸般 廢水處理 分野에서 廣範圍하게 廢水處理工程의 單位裝置 設備로 活用되고 있다.

一般的으로 〈Fig. 3〉에서 보는 바와 같이 各種濾過法과 對像으로 되는 物質의 粒子경과 密接한 關係가 있음을 알 수 있다.

이와같이 膜分離處理設備를 導入할 경우 가장 經濟的인 鹽類濃度는 〈表-14〉에서와 같으며, R.O 膜은 Cellulose 系 膜과 高分子系의 複合膜으로 分類되고 있으며 〈表-15〉에서와 같은 特性을 갖고 있으므로 R.O 膜 處理는 脫鹽水 뿐만 아니라 比較的

〈表-14〉 經濟的인 鹽類濃度

濾過法	鹽類濃度(mg/l)
Ion 交換法	0~500
電氣透析法	500~2000
逆浸透法	1000~10,000
蒸發法	5000~50,000

〈表-15〉 膜種類의 基本性能

項 目	cellulose系膜	高分子系膜
耐細菌性	小	大
殺菌剤 使用	可	不可
耐有機物 汚染度	小	大
使用 pH 値	4~7.5	4~11
耐熱 溫度(℃)	35	50
鹽類除去率(%)	93~97	95~98

깨끗하고 純度가 높은 “물”을 必要로 하는 경우에 널리 活用되고 있다.

### 7.1 逆浸透膜法의 特徵

一般的으로 逆浸透膜法의 特徵은 다음과 같다.

- i) 流體를 Membrane에 加壓 處理하므로서 流體의 相變化 없이 溶存 Ion 및 物質을 分離한다.
- ii) 單純한 壓力만으로 分離할 수 있으므로 操作이 간단한다.
- iii) 設置가 Compact 하므로 設置面積이 狹小하다.
- iv) 原水中 溶存物質 및 Ion 除去率이 높다.
- v) 運轉 및 維持管理가 容易하다.

와 같은 特徵을 갖고 있다.

### 7.2 R. O 膜法 使用時 有意點

運轉中 언제나 濃縮液이 連續的으로 流出된다는 점이 Ion 交換法과 다른 점으로서 濃縮液側에서  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  및  $\text{SiO}_2$  等과 같은 無機鹽類가 析出될 可能성이 많으므로 事前에 充分히 檢討하지 않으면 안된다.

특히, 膜 表面은 Anion으로 Charge되어 있기 때문에 Cation系의 Inhibitor라든지 界面活性劑 또는 高分子凝聚剤를 吸着하는 成分을 갖고 있으며 複合膜의 경우에는 <表-15>에서 보는 바와 같이 殺菌剤로 使用되고 있는  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaClO}$  같은 酸化性 物質에 對하여는 強한 反面 Bacteria에 對한 耐細菌性에는 弱하다는 點을 有意하여야 하며 Bacteria라든지 各種 鹽類의 蓄積, 析出 및 結晶化 等과

<表-16> 膜裝置洗淨水 水質

項 目	限 界	濃 度
Fe	<0.05ppm	
Mn	<0.02ppm	
Si	<40ppm	
一般細菌	<1,000ea/ml	
大腸菌	<0/1000ml	
懸濁物	$\approx 0$	
유리염소	<0.1ppm	

같은 現像이 誘發되므로서 미리豫測할 수 없었던 Trouble이 發生되는 경우가 많으므로 R. O법을 採擇하기 前 반드시 前處理與否와 洗淨方法 및 洗淨條件를 充分히 檢討하여야 한다.

### 7.3 COD 除去를 為한 組合方法

여러가지 膜分離法을 COD 除去目的으로 利用할 경우에는 原理에 따라 逆浸透法, 精密濾過法 및 透析法의 4가지 膜分離法이 있으나 前者の 3가지 方法은 壓力を 推進力으로 한 透過法(惑은 逆浸透法)이 있고 물이 膜을 通過하고 물 이외의 溶質 및 懸濁性 固體를 膜面上에 殘留시키는 傾向을 나타내는 同時に 單位 膜面積이 取扱하는 處理量도 높다.

이에 反하여 最後의 透析法은 溶質 自體의 濃度差를 推進力으로서 膜을 通過하면서 分離되고 透過된 溶質을 받기 때문에 보다 純度가 높은 물이必要로 하는 점에서 本質의으로 Cost가 上昇되는 傾向이 있고 懸濁性 固體는 滞留하므로 COD除去는 어느정도 充分하다 할 수 있다.

따라서 COD 除去를 目的으로 한 膜分離法은 逆浸透法, 限外濾過法, 精密濾過法 3가지 種類라 할 수 있다.

COD 除去를 目的으로 한 膜分離法의 採用은 膜分離裝置가 高價이며 상당한 運轉費가 所要되므로 다음과 같은 特殊한 分野에서만 限定되어 있다 하여도 過言은 아니다.

i) 膜分離法 이외에 有效한 處理技術이 없을 경우로 COD가 높고 BOD값이 낮으므로 活性오니法을 利用할 수 없을 때,

ii) COD 成分을 回收하여 再利用하든지 新製品으로서 利益이 發生할 경우 結局 高 COD水溶液을 膜分離法으로 處理하면 低 COD의 透過液과 대단히 濃厚한 COD水溶液(Brain이라고도 한다.) 두가지 種類로 分離되나, Brain 處理方法이 膜分離法 採擇에 큰 影響을 미치고 있다.

一般的으로 膜分離法으로 分離된 濃縮液 處理方法으로는 <Fig. 7>과 같이 3가지 方案이 있다.

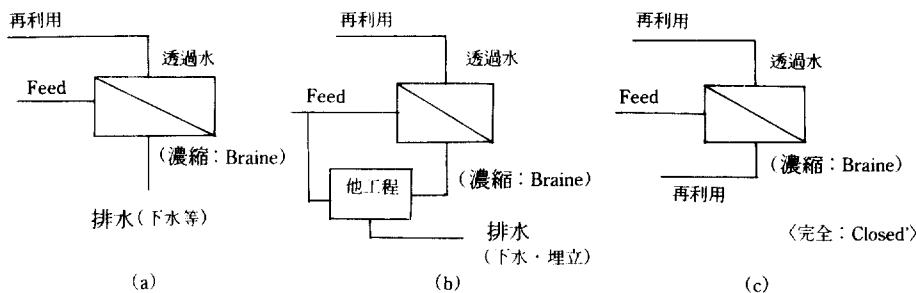


Fig. 7 過去 水處理技術 組合方法

即, a)의 方法일 경우에는 單純히 透過液(處理水)을 水再利用만을 目的으로한 處理工程으로 Brain을 別途로 處理하지 않고 放流하는 경우로서 實効性이 없으며

b)의 方法에서는 透過液은 再利用되는 同時に Brain은 別途의 方法으로 處理한 後 放流 또는 廢棄하는 경우로서 分離處理에서 COD를 分離하고 濃縮되지 않은 成分은 新製品 또는 回收 再利用할 수 있고 別途의 處理方法으로 處理하는 경우이다.  
c) 方法은 透過液을 再利用하는 反面 濃縮液은 處理하여 主工程으로返送하든가 다른 製品의 原料로 供給하는 方法으로 完全한 Closed System으로서 實用性과 實効性이 가장 좋은 方法이다.

## 8. 끝맺음

廢水 및 各種 物質의 分離 濃縮, 精製 등 各種 生產分野에서 뿐만아니라 廢水中의 有價物質과 水回收 再利用에 依한 資源回收 利用과 環境保全을 為한省 Energy의 分離技術로 廣範圍하게 活用되고 있는 膜分離 處理技術에 있어서의 經濟性은 膜의 透過流束과 分離性能 및 性能에 따라 左右되며, 處理液의 濃縮處理 容量에도 左右된다. 한편, 膜의壽命은 處理膜의 組成에 따라 다르나 膜의劣化 및 Fouling現像으로 膜의 性能이 左右하므로 膜分離技術을 採擇할 경우 處理液에 對한 組成과 性狀 등을 把握하는 同時に 膜의 洗淨方法, 洗淨劑의 種類와 使用濃度, 使用溫度等 諸般 洗淨條件

等을 綜合 檢討하여야 하며 廢水處理技術로서 適用할 경우에는 모든 廢水處理技術의 單位操作 및 單位裝置는 각各 特徵이 있으므로, 最適의 單位裝置設備 및 操作과 組合 適用도록 하는 것이 最善의 方案이라 생각한다.

即, 모든 水處理 單位操作 및 裝置設備는 그 나름대로 特徵을 갖고 있으나 單一 操作 및 單一 裝置設備만으로서는 充分한 廢水處理 結果를 기대할 수 없다는 點을 特別히 留意하기 바란다.

## 참 고 문 헌

1. 濑澤 章: MOL(6) 67(1989)
2. 木村尚史: 化學工學 50(1) 14(1986)
3. 黒川浸昭外: 化學工學論文集 16(6) 1203(1990)
4. 日本工業用水協會: 工業用水特集 No 389
5. 浜光太琅外: 用水・廢水 29(10) 36(1987)
6. 上屋隆夫: *ibid* 27(5) 60(1985)
7. 日笠謙: *ibid* 27(10) 43(1985)
8. 金山彦苦: 化學裝置 29(8) 45(1985)
9. 武膳暢夫: 用水・廢水 29(1) 21(1987)
10. 内田駿一郎: 造水技術 11(4) 26(1985)
11. 上同: *ibid* 9(3) 33(1983)
12. 西村正一: 膜 10(5) 310(1985)
13. 日笠謙: 化學經濟 (9) 65(1982)
14. 山岸昂夫: 工業用水 No 388, p7
15. 綾日出教他: *ibid* No310 p8

16. 山岸昂夫：公害 25, 291(1990)
17. 管原正孝：環境技術 16(2) 26(1987)
18. 上同：水質汚濁研究 13(2) 8(1990)
19. 中村忠：用水・廢水 29(10) 49(1987)
20. 井出哲夫：造水技術 11(4) 52(1985)
21. 木村尙史：*ibid* 13g1) 67(1987)
22. 中屋眞一：MOL 12(1985)
23. 井上源之造外：造水技術 11(2) 21(1985)
24. 松本幹治 用水・廢水 27(1) 32(1985)
25. 田中康男：*ibid* 29(10) 22(1987)
26. 滝技正司：化學裝置 (11) 60(1985)
27. 山田純男：*ibid* (11) 66(1985)
28. 富間久夫外：工業用水 No. 329 p 25
29. 柄植日出夫：MOL 昭和 56. (11) 37
30. 小山清：水處理技術 33(2) 33(1992)
31. 西村正人：科學・工業 62. 170(1988)
32. 松尼繫：MOL (12) 21(1988)
33. 酒井昭四郎：水處理技術 22(10) 51(1981)
34. 上同：PPM 14. 12(1979)