

용수사용량 절감 및 폐수 재활용 방안(최종회)



전병준

(주) 한수 기술부 부장 대행

아. 효율적인 Reuse를 위한 처리 시스템의 구성

Reuse란 막연하고도 포괄적인 영역의 용도로 사용되는 재활용수로서, 저온의 냉각용으로 사용된 냉각수를 고온의 냉각용수로 재차 사용하는 Intermediate cooling water와 같이 단순한 flow sheet의 변경만으로 가능한 것도 있다.

또한 용수 부족분을 폐수 처리수로 보충하는 적극적인 Reuse방법도 있을 수 있으며 총량 규제로 전환되는 환경보호정책으로 「무방류 시스템」이 공론화되면서 더욱 필요도는 증가되고 있는 실정에 있다.

그러나 사용되고 버리는 물이라는 「waste」라는 조건과 깨끗하고 오염되지 않은 「용수」라는 상반된 조건을 동일한 조건으로 취급하는 것은 무리이며, 따라서 Waste를 최소화시키는 노력이 우선적 과제가 된다.

또한 Waste의 량과 함께 오염농도 또한 가급적 낮게 하려는 노력이 필요하다.

Reuse를 위한 후처리 설비는 Reuse water의 사용용도에 적합한 수질의 설정과 이를 위한 제거장치로 구성될 수 있다.

각각의 용도에 대한 개략적인 구성에는 [표 6-18]과 같다.

[표 6-18. Reuse 용도별 시스템 구성 예]

용도	제거대상	시스템 구성
잡용수	· 유기물 · 색도 및 취기 · 현탁오염물	방류수 → 살균처리 → 활성탄흡착 → Micro filter → 세척 및 잡용수(필요시 자외선 살균)
이적장 Spray water	· 현탁오염물 · 색도 및 취기	방류수 → Sand filter → 활성탄흡착
Boiler 급수	· 용존염류 및 유기물 · 이온	방류수 → 역상류식 Sand filter → Micro filter → Ultra filter → RO → Ion 교환수지
공업용수	· 유기물 · 이온	방류수 → Sand filter → 활성탄흡착 → Micro filter → RO

[표 7-1. 안전관리를 위한 Reuse Water의 관찰 항목]

항목	Guide(냉각수)	비고
유기물	COD _{Mn} 10ppm미만	· 미생물에 의한 Bio-fouling의 원인으로 작용
기물	균수 10 ⁴ 개 / ml 미만	· 일반 냉각수에 비해 강화된 살균처리 필요
물	SS 10ppm 미만	· 슬러지 퇴적 방지 대책 필요
무기물	Cl이온 500ppm 이하	· Cl+SO ₄ 이온이 1,500ppm이상의 경우 일반처리로는 관리 곤란
기물	Ca ²⁺ 경도 500ppm 이하	· 고염류계는 부식방지 강화 필요
물	기타 NH ₄ , SiO ₂ , Mg, Zn 등의 이온은 가능한 낮을 것	· 경도성분 과도시에는 별도의 스케일 방지 대책 필요

후처리 설비는 Reuse 용도의 적합 수질기준등 필요성에 따라 고려되어야 하므로, 대표적 후처리 설비의 하나인 활성탄 흡착의 경우 역시, 각종 석유화학 관련 물질들의 흡착성을 고려하여 그 규모나 재생 주기 등이 결정되어야 한다. [표 6-19]에 유기물 종류에 따른 활성탄 흡착 능력을 나타내었다.

한편, 활성탄이 단순히 수세에 의해서 효과적인 역세가 되지 않을 경우에는 과산화물계의 약제에 의하여 재생하여 주는 방법도 적용되고 있다.

7. 산업폐수의 REUSE CASE STUDY

(표 6-19. 석유화학 관련 유기물의 종류에 따른 활성탄 흡착능력)

가. Reuse와 설비의 안전성

Reuse의 처리 설비가 경제성을 고려하여 비교적 간단히 구성되어 수중의 이온을 제거하지 못한 경우에는 이온성분이 Reuse되는 수계에서 장애를 유발시킬 가능성이 높게 된다.

특히, 염소이온(Cl⁻ 이온)이나 황산이온(SO₄²⁻ 이온)의 경우에는 설비의 부식 원인으로 작용하게 되므로 주의하여야 하며, 특히 Cl⁻ 이온의 농도가 높을 경우 스텐레스 재질에서도 부식균열이 발생할 수 있는 점은 유의하여야 한다.

고염류의 물을 냉각수로 Reuse 하는 것이 불가피할 경우에는 냉각수계의 부식이나 스케일 발생이 높게 되므로 이들에 대한 방지 강화가 필요하다.

특히, 부식 방지를 위해서는 단순한 인산염계 방식제의 적용보다는 Zinc염을 병용처리 하는 것이 부식방지를 위해서는 바람직하다.

아울러 Reuse Water의 용존 유기물에 의한 미생물 장애 또한 대단히 높게 되어 열교환 설비의 전열효율을 저하시키기도 한다.

안정적인 운전을 위해서는 설비의 중요도와 Reuse Water 사용으로 발

Compound	mw	Solubility (%)	Concentration(mg/l)		Absorbed Quantity	
			Initial(Co)	Final(C1)	Absorbed(g/g)	Removal(%)
Alcohols						
Methanol	32.0	∞	1,000	964	0.007	3.6
Ethanol	46.1	∞	1,000	901	0.020	10.0
Propanol	60.1	∞	1,000	811	0.038	18.9
Butanol	74.1	7.7	1,000	466	0.107	53.4
n-anyl alcohol	88.2	1.7	1,000	282	0.155	71.8
n-Hexanol	102.2	0.58	1,000	45	0.191	95.5
Isopropanol	60.1	∞	1,000	874	0.025	12.6
Alkyl Alcohol	58.1	∞	1,000	789	0.024	21.9
Isobutanol	74.1	8.5	1,000	581	0.084	41.9
t-Butanol	74.1	∞	1,000	705	0.059	29.5
2-Ethyl Butanol	102.2	0.43	1,000	145	0.170	85.5
2-Ethyl Hexanol	130.2	0.07	700	10	0.138	98.5
Aldehydes						
Formaldehyde	30.0	∞	1,000	908	0.018	9.2
Acetaldehyde	44.1	∞	1,000	881	0.022	11.9
Propionaldehyde	58.1	22	1,000	723	0.057	27.7
Butylaldehyde	72.1	7.1	1,000	472	0.106	52.8
Acrolein	56.1	20.6	1,000	694	0.061	30.6
Crotonaldehyde	70.1	15.5	1,000	544	0.092	45.6
Benzaldehyde	106.1	0.33	1,000	60	0.188	94.0
Paraldehyde	132.2	10.5	1,000	261	0.148	73.9
Amines						
Di-n-Propylamine	101.2	∞	1,000	198	0.174	80.2
Butylamine	73.1	∞	1,000	480	0.103	52.0
Di-n-Butylamine	129.3	∞	1,000	130	0.174	87.0
Alkylamine	57.1	∞	1,000	686	0.063	31.4
Ethylenediamine	60.1	∞	1,000	893	0.021	10.7
Diethylenetriamine	103.2	∞	1,000	706	0.062	29.4
Monoethanolamine	61.1	∞	1,000	939	0.015	7.2
Diethanolamine	105.1	95.4	996	722	0.057	27.5
Triethanolamine	149.1	∞	1,000	670	0.067	33.0
Monoisopropanolamine	75.1	∞	1,000	800	0.040	20.0
Diisopropanolamine	133.2	87	1,000	543	0.091	45.7
Pyridines & Morpholines						
Pyridine	79.1	∞	1,000	527	0.095	47.3
2-Methyl 5-ethyl Pyridine	121.2	sl. sol.	1,000	107	0.179	89.3
n-Methyl Morpholine	101.2	∞	1,000	575	0.085	42.5
n-Ethyl Morpholine	115.2	∞	1,000	467	0.107	53.3
Aromatics						
Betzene	78.1	0.07	416	21	0.080	95.0
Toluene	92.1	0.047	317	66	0.050	79.2
Ethylbenzene	106.2	0.02	115	18	0.019	84.3
Phenol	94	6.7	1,000	194	0.161	80.6
Hydroquinone	110.1	6.0	1,000	167	0.167	83.3
Aniline	93.1	3.4	1,000	251	0.150	74.9
Styrene	104.2	0.03	180	18	0.028	88.8
Nitrobenzene	123.1	0.19	1,023	44	0.196	95.6
Esters						
Methyl Acetate	74.1	31.9	1,030	760	0.054	26.2
Ethyl Acetate	88.1	8.7	1,000	495	0.100	50.5

생 가능한 장해 현상에 대한 충분한 사전 Study가 선행되는 것이 바람직하며 이는 설비장해에 따른 운전저해를 방지하기 위한 목적이다. [표 7-1]

고염류 조건에서의 부식속도는 일반 공업용수 적용시에 비해 3~10배 정도로 높게 나타나는 것이 일반적이므로 강화된 수처리 대책이 필요하다. [표 7-2]에 고염류 냉각수계의 부식방지에 대한 Case Study를 나타내었다.

[표 7-2. 대만 P공장의 High Chloride 냉각수 Case Study]

<p>▶ 생산품목 : EO/EG</p> <p>▶ 냉각수 RR : 5,000m³/hr</p> <p>▶ 보급수중 : RO Water에서 Blackish Water로 변경</p> <p>▶ 순환수중 Cl⁻ : Max. 1,000ppm(600~900)</p> <p>▶ H/E Type : Carbon steel & U-tube(SUS)</p>		
<p>▶ 처리내역</p> <p>보급수를 전처리하는 RO System이 Corrosion Trouble로 장기간 down됨에 따라 Blackish Water가 보급수로 사용됨.</p> <p>Blackish Water 사용이후 순환수중 Cl⁻ 농도가 최대 1,000ppm까지 상승하여, SUS의 SCC발생 가능성 증가.</p> <p>Carbon steel의 부식도 역시 상승(5~10→70~90mdd)하여 Zinc 적용농도 상향조정 및 Biocide 강화(POLYCRIN A-495)로 부식도 5mdd이하로 방지 관리</p>		
RO WATER 사용시 처리내역	BLACKISH WATER 사용후	
· T-PO ₄ : 12~15ppm	· T-PO ₄ : 12~15ppm	· T-PO ₄ : 13~17ppm
· Zn : 1~2ppm	· Zn : 1~2ppm	· Zn : 2~4ppm
· Ca-H : 30~50ppm CaCO ₃	· Ca-H : 30~50ppm CaCO ₃	· Ca-H : 100~200ppm CaCO ₃
부식도 : 5~10mdd	부식도 : 70~90mdd	부식도 : 2~4mdd
<p>▶ RO Trouble 이유</p> <p>RO의 미생물 방지제로 N사의 CuSO₄ base의 chemical을 적용하여 Cu에 의한 Fe의 selective corrosion이 발행.</p>		
<p>▶ RO Trouble Shooting (by KURITA)</p> <p>Slime control 약제 변경(NaOC l) 및 Active carbon filter 설치 및 NaHSO₃ 주입(잔류염소 잉여분 제거)이후 정상화</p>		

나. Waste Condensate의 Reuse Case Study

전술한 바와 같이 Waste condensate는 Boiler Feed Water로 공급될 수 있으나 공업용수의 부족분을 보충하기 위해 냉각수의 보급수로 사용될 수도 있다.

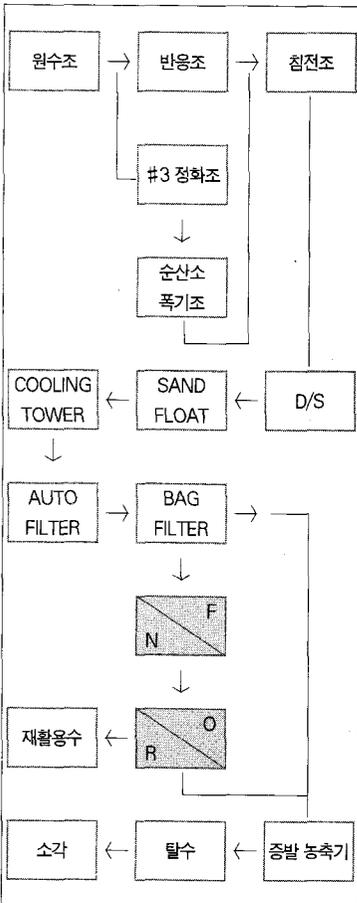
이 경우 Condensate의 Fe 농도가 제한 요소로 작용하게 되며 온도가 과도하게 높은 Condensate는 냉각수의 수온 자체를 상승시킬 수 있다. Condensate를 냉각수계의 보급수로 사용하는 것이 가장 바람직한 경우에는 지하수와 같은 높은 경도 성분을 Condensate에 의해 완화시키는 효과를 얻는 경우나, RO Water를 냉각수의 보급수로 사용하므로 용수 비용이 극히 높은 경우, 또는 고염류의 농도를 희석시키는 용도 등이 있다. [표 7-3]

다. 제지공장의 Reuse 예

용수부족시 부족용수를 공급하기 위하여 기존의 침전처리 및 활성오니 처리에 각종 filter 및 RO막 처리를 추가한 제지공장의 Reuse예이다. 최종 처리수인 순수를 열병합의 보일러 보급수로 사용하도록 설치되었으나 RO막에 잦은 미생물 Trouble이 발생하여 잦은 Shut down을 초래하였으며, 이후 설비보강을 실시한 후 다소 개선

되었으나 Feed Water의 COD가 높아 지속적인 Trouble의 발생과 공업 용수의 안정확보로 현재 운전은 Stop 되어 휴지중인 상태로 알려지고 있다. 폐수처리 용량은 1일 10,000m³ 규모로 폐수전량을 Reuse하기 위해 설치 하였으며 투자비용은 기존 폐수장의 후처리 설비로서 100억원 규모로 알려지고 있다.[표 7-4]

(R/O SYSTEM 처리 FLOW)



(표 7-3. Condensate를 냉각탑 보급수로 사용하는 예(국내 S공장))

- ▶ 생산품목 : Ethylene, SM
- ▶ 냉각수 RR : 25,000m³/hr
- ▶ 보급수종 : RO Water+Filtered Water+Condensate Water
- ▶ 처리 내역
보급수로 사용하는 RO수의 용수 비용 절감 및 염류 농도의 완화를 목적으로 100m³/hr 규모(보급수 총량 중 20~30%)
- ▶ 효과
용수 비용 Saving 효과 및 염류 농도의 완화 효과
설비의 부식성이 염류농도의 상승으로 가시화되어 부가효과를 위해 혼합사용.
과도한 량의 적용은 수온 상승으로 곤란
- ▶ 응축수 수질

항 목	Cond.(μ S/cm)	pH	T-Fe(ppm)	Ca-H(ppm)	알카리도(ppm)
농 도	21	9.0	0.04	0	Trace

(표 7-4. H제지의 폐수 Reuse 시스템의 예)

- ▶ 생산품목 : 신문 용지
- ▶ 처리수량 : 10,000m³/hr
- ▶ 보급수종 : 폐수 처리수(응집 침전처리 및 활성오니 처리수)
- ▶ Reuse 용도 : 보일러 급수 및 공업용수
- ▶ 시스템 구성 : 원수조 → 반응침전조 → Sand Float → 냉각탑 → Auto filter → RO 처리 → 이온교환수지
- ▶ RO 시스템
 - Membrane 종류 : Poly Amide 재질, Spiral wounded type
 - Brine water 처리 : 증발 농축기(감압 증발 농축)
 - 최종 슬러지 : 소각 처리
- ▶ 수질상황(후처리)

항 목	유 입 수	처 리 수
pH	6~8	6.9
COD _{Mn} (ppm)	100	10 이하
BOD ₅ (ppm)	450	30 이하
Cond.(μ S/cm)	3,000	600 이하
경도(ppm)	400	22
SS(ppm)	100	-
온도(°C)	-	25~45

[표 7-5. A제지의 Reuse 시스템 운전관련 사항]

ITEM	DESCRIPTION	REMARKS
MAKERS	Desal(U.S.A)	
MATERIAL	Polyamide aromatic	• Element length=1m
ELEMENT TYPE	Spiral wound	• Element dia=8inch
No. of Block	6	• Vessel length=6.5m
No. of Stage	3	• 5block 가동 1block stand by
Array(x : y : z)	13 : 7 : 3	
	138(23×6)	
CAPACITY		
▶ Feed water	10,000~12,000m ³ /day(100m ³ /hr)	※ Recovery ratio=85%
▶ Brine water	1,800m ³ /day(15m ³ /hr)	※ Rejection ratio=45~50%
▶ Permeated water	10,200m ³ /day(85m ³ /hr)	
OPERATING PRESS	ΔP	※ 세정주기=1회/주
▶ Feed press	25kg/cm ²	※ Chemical 사용내역
▶ 1st press	7~15kg/cm ² (1.2)	▶ 전처리 Chemical
▶ 2nd press	5.5~13.5kg/cm ² (1.0)	• Alum 200~250ppm
▶ 3rd press	5~12kg/cm ² (0.5)	• Polymer(Anion) 0.5~1.0ppm
	Total ΔP (2.7)	• 살균제(ClO ₂) 2ppm
		▶ R/O System
		• PG
		• Polymer(Anion) 1~2ppm
		• 잔류염소제거 10ppm(SBS)
수 질 조 건	Feed Water	PERMEATED WTR
	• pH 5.5~7.0	• pH 5.5~7.0
	• SS 5mg 이하	• SS & 탁도 0
	• 탁도 10(FTU) 이하	• 도전율 1,000~1,500μs/cm
	• 도전율 2,500~3,500μs/cm	• T-Hard. 50~150 ppm as CaCO ₃
	• T-Hard. 650~800 ppm as CaCO ₃	• SiO ₂ 10ppm
	• SiO ₂ 20ppm	• COD _{Mn} 5ppm
	• COD _{Cr} 150ppm	
	• 세균수 100,000EA/ml	
기 타		• 운전시간=24HR 연속가동
		• 운전상 문제점-Bag filter : ΔP 상승
		Δ 2nd & 3rd : Scale 생성
		상기 조사 Data는 N/F System 가동시의 Data임.

라. 전자공장의 Reuse

국내 S전자의 경우 오수 처리수와 반도체 세척수를 공업용수 부족분에 대체 충당하여 Reuse를 부분적으로 실시하고 있다.

폐수에 비하여 오수 처리수는 수질 오염도가 비교적 작기 때문에 Reuse에 활용하고 있으나, 공업용수 단독 사용시에 비하여 슬러지의 설비 배관 내부 퇴적 장애는 높게 나타나는 것으로 알려지고 있다. [표 7-6]

반도체 공장에서 요구되는 공정용수의 수질은 초순수로서 폐수의 직접적인 순수장치 유입은 순수 제조설비의 장해를 유발시키게 되므로 공업용수를 사용하고 있으며, 비교적 오염도가 낮은 세척수와 오수 처리수를 일반 용도의 냉각용수로 공업용수와 혼합 보급하고 있다.

일본의 경우에는 반도체 공장 폐수의 적극적 Reuse를 추진하고 있는 것으로 알려지고 있으며 폐수 발생량이 비교적 많은 실리콘 연마 폐수를 Reuse 대상으로 하는 등 적극적인 접근을 보이고 있다. 실리콘 연마 폐수의 수질과 Reuse System의 Flow sheet 및 예상 수질은 다음과 같다. [표 7-7]

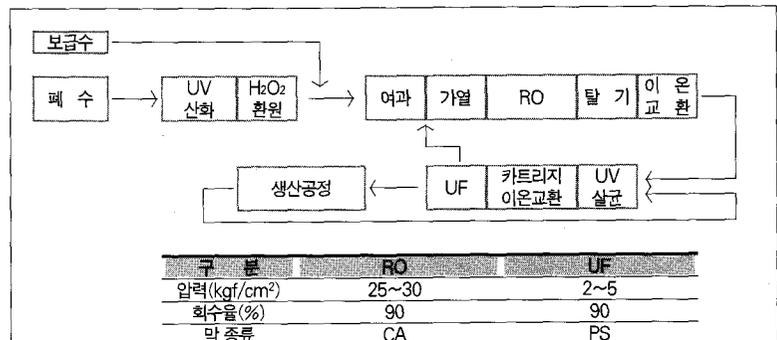
[표 7-6. 반도체 공장의 폐수 조성 예]

항 목	총 합 폐 수	반도체 1차 세척수	반도체 2차 세척수
pH	1.9~2.5	2~3	4~6
Cond. (vs/cm)	3~10,000	500~1,500	50 이하
Na+K (ppm CaCO ₃)	10~30	5 이하	1 이하
NH ₄ (ppm)	10~20	5~20	1 이하
Cl ⁻ (ppm)	10~30	10 이하	1 이하
SO ₄ ²⁻ (ppm)	50~500	10~100	1 이하
NO ₃ ⁻ (ppm)	150~400	5~10	1 이하
PO ₄ ³⁻ (ppm)	5~20	5~20	1 이하
F ⁻ (ppm)	100~200	10~30	1 이하
T.O.C (ppm)	5~10	1~5	0.5~2

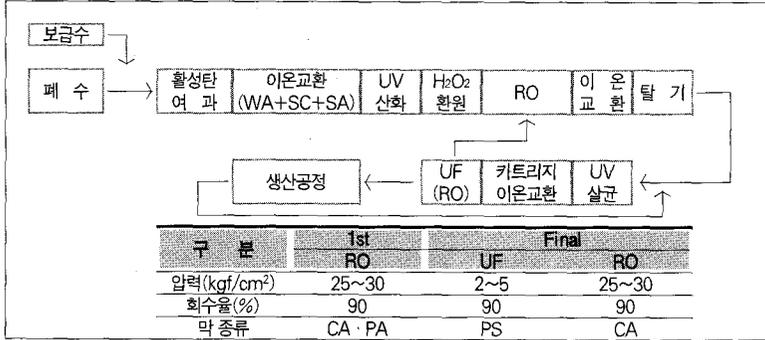
[표 7-7. 실리콘 연마 폐수의 수질 예]

항 목	분 석 지	비 고	
pH	5.5~6.0	-	
SS	Total SS (ppm)	20 이하	15,000 RPM 측정
	MF (ppm)	2 이하	0.45μm로 측정
	SS (ppm)	2 이하	JIS 기준
Cond. (vs/cm)	4~5	-	
T.O.C (ppm)	1 이하	습식 산화법	
생균 (개/m ³)	16×10 ³ 이상	배양법	
미립자수 (개/m ³)	2~9×10 ²	현미경 0.2μm 이상	

[표 7-8. 반도체 세척수의 Reuse flow sheet 예]



[표 7-9. 반도체 세척수의 Reuse flow sheet 예]



[표 7-10. Reuse 시스템 수계별 수질 예]

항목	비저항(MΩ·cm)	미립자수(N/cm ² ·0.2μ)	Bacteria 수(N/cm ³)	TOC(ppm)	SiO ₂ (ppb)
세척폐수	500~1,500(μm/cm)	10 ⁴ ~10 ⁶	1~10	1~5	1~10(ppm)
ACF 출구	500~1,500(μm/cm)	10 ³ ~10 ⁵	1~10	0.5~3	1~10(ppm)
I·Ex 출구	0.1~1	10 ² ~10 ³	1~10	0.3~2	200 이하
UV 산화 출구	0.3 이하	10 ² ~10 ³	0~1	0.5 이하	200 이하
RO 출구	0.2~1	10~10 ²	0~1	0.3 이하	100 이하
MB 출구	5~15	10 ² ~10 ³	1~10	0.3 이하	100 이하
UV 출구	5~15	10 ² ~10 ³	0	0.3 이하	100 이하
DI 출구	17~18	10 ²	0~1	0.3 이하	20 이하
UF 출구	16~18	10 ¹	0~0.5	0.3 이하	20 이하

[표 7-11. 국내 산업체의 재활용 검토 추세]

업체	지역	처리용량	폐수(발류수) 수질	처리방법	처리수용도	소요금액	비고
YR	울산	10,000m ³ /day	Oil=1ppm 이하 COD=20ppm 이하	S/F+A/C+M/F+R/O	냉각수 보일러수	60억	추진중
HM	울산	2,000m ³ /day	COD=50ppm 이하	S/F+A/C	잡용수	-	-
DE	구미	2,000m ³ /day	COD=20ppm 이하 Cond.=2,000μs/cm	S/F+A/C	냉각수	-	열교환기의 미생물 및 스케일 장애 문제
HR	서산	4,000m ³ /day	-	A/C+M/F+U/F+R/O	냉각수 공정수	-	검토중
HP	서산	10,000m ³ /day	COD=30~40ppm Oil=1ppm 이하	검토중	-	-	-
HR	여천	10,000m ³ /day	COD=40ppm 이하 Oil=1ppm 이하	A/C+M/F+U/F+R/O	-	-	-
KT	곡성	200m ³ /day	COD=10ppm 이하	A/C+R/O	폐수 무방류	6억	초기 운전장애 UF막 보완
LP	여천	-	-	검토중	-	-	-
KP	여천	-	-	검토중	-	-	-
PS	포항	20,000m ³ /day	-	A/C	잡용수 직접냉각수	-	일부 사용

마. 기타 공장의 Reuse

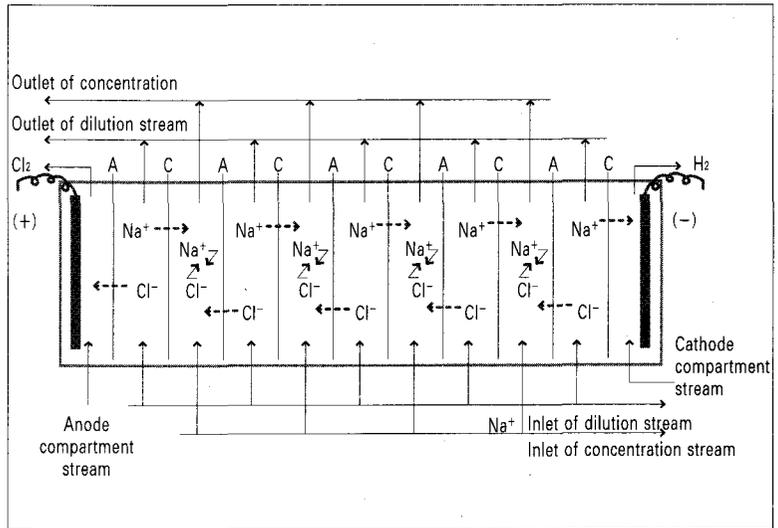
국내 공장의 Reuse 실태는 부분적으로 시행되는 형태일 단계이며 투자비를 고려하여 비교적 중요도가 낮은 잡용수나 기타 용수로 사용되고 있는 실정이다.

이는 공업용수로 Reuse하기 위해서는 폐수중의 각종 이온을 제거하여야만 Reuse water에 의한 장애 현상을 방지할 수 있고 결국 이를 만족시키기 위해서는 대규모 투자를 요구하기 때문이다. 따라서 이온성분을 허용할 수 있는 용도에 국한시켜 사용하는 것이 대부분의 실정이다. [표 7-11]

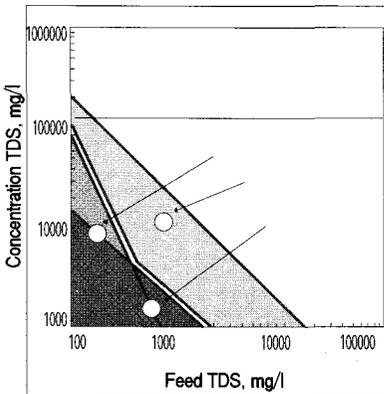
아울러 최근에는 보다 적극적인 용수의 재활용을 위하여 다양한 형태의 설비를 도입하여 재활용을 시도하고 있으나 처리수의 수질이 용수로는 사용하기가 어려운 단점이 있는 경우가 많아 이를 극복하기 위한 관련기술이 계속 개발중인 실정이다.

폐수를 재활용하는 실제 설비의 예로는 전기투석법(EDR: Electro-Dialysis) 등이 있으며 안정적인 Reuse설비의 가동을 위해서는 기본적으로 최종적인 폐수처리수의 수질이 대단히 중요하며 특히 용존염의 양과함께 각종 유기물의 양적인 면도 주요한 운전적인 장애원인이 될 수 있으므로 유의하여야 한다.

[그림 7-1. Electro Dialysis처리 장치의 기본 구조]



[표 7-12. 각종 처리방법과 처리대상 수질의 관계]



[표 7-13. EDR 시스템의 처리수질의 예]

SAMPLE	EDR OUTLET		
	1 이하	1 이하	1 이하
탁도(도)	1 이하	1 이하	1 이하
pH(25℃)	6.45	6.37	6.70
Cond.(μ S/cm)	705	155	262
Ca경도(ppm as CaCO ₃)	10	trace	-
염소이온(ppm as Cl ⁻)	151	26	-
실리카(ppm as SiO ₂)	4.9	3.31	-
철분(ppm as Fe)	0.08	0.38	-
COD _{Mn} (ppm)	-	-	39
SO ₄ ²⁻ (ppm)	-	-	7.9
Ni(ppm)	-	-	0.1 이하
Cd(ppm)	-	-	0.02 이하
NH ₄ ⁺ (ppm)	-	-	2.7

< 상담 및 문의 : (02)3473-6491 >