

## 여수석유화학산단 산업폐수 재이용을 위한 블로우 다운 (Blow Down)수 발생현황 조사

권태옥 · 문일식<sup>†</sup>

순천대학교 화학공학과

## Quantitative and Qualitative Assessment of Blow Down Wastewater from Yeosu Industrial Complex

Tae-Ouk Kwon · Il-Shik Moon<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University

(Received 7 January 2005, Accepted 7 April 2005)

### Abstract

Purpose of this research is to quantitatively and qualitatively investigate the blow down wastewater produced from Yeosu Industrial Complex. Approximately, 38,325,000 tons/year of wastewater is produced, processed and finally discharged. Six representative companies, namely, A, B, C, D, E, F were chosen for this study. Each company produce over 5,000 tons/day of wastewater. In total, 6,844 tons/day of blow down water is produced from these six companies, put together. However, companies A and C produce about 24% and 37% of blow down water, respectively. It was found that the blow down water had favorable qualities, except for its high conductivity, ranging from 230 to 1,700  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . It was evident that, this water can be suitable for reuse, for industrial purposes, if a suitable treatment, for example, RO membrane process is adopted to remove high conductivity.

**keywords** : Industrial wastewater, Blow down water, Cooling tower water, Boiler water, Reuse

### 1. 서론

국내의 수자원 수요 현황은 인구 증가와 생활수준의 향상 그리고 도시상수도 보급률의 증가 및 평균 급수량의 증가로 인해 1998년의 33,108백만 ton에 비해 오는 2006년에는 35,073백만 ton, 2011년에는 약 37,353백만 ton으로 지속적으로 증가할 것으로 추정되고 있으며, 이중 공업용수의 수요량은 2001년 3,355백만 ton에서 2011년 4,043백만 ton까지 5년마다 약 3억 ton씩 증가될 것으로 전망되고 있다. 그러나 해마다 증가하는 용수 수요량에 비해 공급량은 한정되어 있어 2011년에 이르기까지 전국적으로 평균 20~40%의 용수 부족율이 예상되고 있고, 공업용수의 대부분은 냉각수와 전력생산을 위한 발전용수가 차지할 것으로 예상되어 공업용수의 안정적인 확보를 위한 노력이 더욱 필요한 시점이다(건교부, 2001).

전남 여수석유화학산단에서 소요되고 있는 공업용수의 양은 연간 약 91,250,000 ton으로서 지속적인 공장신설과 생산량 증대를 위한 생산라인의 증설 등으로 인해 공업용수의 수요량은 해마다 증가하고 있는 추세이다. 그러나 물이 부족한 국내 여건상 여수석유화학산단에 공급될 수 있

는 공업용수의 양은 극히 한정적이며, 공업용수의 안정적인 수급 또한 불확실하다(환경부, 2003).

현재 발생하는 산업폐수의 대부분은 산단 폐수종말 처리장에서 전량 처리되어 방류되고 있으며, 그 양은 연간 약 38,325,000 ton에 이르고 있다. 또한, 하루 5,000 ton 이상의 산업폐수를 발생하는 업체만도 5개 업체 이상으로서 지속적으로 증가하는 산업폐수를 모두 처리하기 위한 산단 폐수종말 처리장의 증설에는 과도한 시설투자가 요구되고, 폐수 총량제로 인한 입주업체들의 환경 부담금 또한 가중되고 있는 실정이다.

따라서 여수석유화학산단에서 발생하는 막대한 양의 산업폐수 중 수질이 비교적 양호한 블로우 다운수와 같은 산업폐수를 대상으로 한 공업용수 재활용 방안에 대한 연구의 필요성이 날로 증가하고 있으며, 이는 부족한 공업용수의 안정적인 확보와 날로 강화되고 있는 환경오염에 대한 법적 규제에 대한 대비 및 지속적인 환경오염의 예방 차원에서 매우 중요한 의미를 가진다.

여수석유화학산단에서 발생하는 블로우 다운수를 효과적으로 처리하여 재활용하기 위해서는 우선 여수석유화학산단에서 발생하는 산업폐수 중 블로우 다운수의 정확한 발생현황 및 관련 수질자료가 반드시 필요하다.

그러나, 현재 여수석유화학산단에서 발생하는 블로우 다운수는 각 공정별로 별도 관리되고 있고, 평균 발생량, 관

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
ismoon@sunchon.ac.kr

리기준 및 수질에 대한 총괄적이고 체계적인 분류 및 통계 자료가 부재한 실정이다.

이에 본 연구에서는 여수석유화학산단의 여러 업체 중 1일 폐수 배출량이 5,000 ton 이상인 업체를 조사하고, 이 업체들을 중심으로 하여 각 업체별, 공정별 냉각수 관리기준 및 블로우 다운수 발생 현황을 조사하였다. 또한 1일 5000 ton 이상의 폐수 배출 업체 중 한 업체를 선정하여 각 공정의 월별 블로우 다운수 평균 수질 및 중금속 성분과 이온성분을 종합적으로 분석하였다. 이와 함께, 국내 블로우 다운수 재활용 공정 도입사례를 들어 여수석유화학산단의 산업폐수 중 블로우 다운수의 재활용 가능성을 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

일반적으로 석유화학산업에서 발생하는 산업폐수는 그 성상이 매우 복잡하고 다양하다. 그러나 냉각공정 및 보일러에서 발생하는 블로우 다운수는 공정 운영의 특성상 대부분의 공정에서 유사한 성상을 보일 것으로 예상된다. 현재 여수석유화학산단에서 가장 많은 양의 공업용수를 사용하고 있는 A사, B사, C사, D사, E사, F사에서 소요되고 있는 공업용수 중 상당량이 냉각탑 또는 보일러의 냉각수와 같은 유틸리티(Utility)수로 사용되고 있다. 이와 같은 유틸리티수는 일종의 직·간접적인 냉각공정을 위한 순환수로서 공정 운영 중 일정량의 농축된 냉각수를 블로우 다운수로 계외로 배출하게 된다.

이와 같은 블로우 다운수는 관리수질 및 농축도에 따라 발생량이 달라지나 일반적으로 공조용인 경우 전체 순환수량의 0.3%를, 농축도가 높은 경우 20~30%까지 블로우 다운시키게 된다. 농축된 블로우 다운수는 공정 운영의 특성상 일반 공정폐수와는 달리 그 성상이 주로 부식 또는 스케일형성의 원인이 되는 염소(Cl) 이온 또는 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 나트륨(Na), 칼륨(K)과 같은 경도성 이온들의 농도가 높아 높은 전기전도도(Conductivity)를 나타내며 경우에 따라 입자 고형물(Suspended Solid)의 함량이 높은 특징이 있다(이, 1986; 이, 1983; 전, 1998). 그러나 일반 공정폐수와는 달리 각종 중금속 또는 총질소·인(TN, TP) 성분의 농도가 높거나 난분해성의 오염물질이 포함되어 있지 않아 탁도 성분을 제거하기 위한 효과적이고 간단한 전처리 단계를 거쳐 부식과 스케일 형성의 요인이 되는 각종 이온성분을 효과적으로 제거할 수 있는 공정을 적용한다면, 현재 전량 폐기되고 있는 블로우 다운수를 냉각공정 보충수와 같은 공업용수 또는 그이상의 수질로 처리하여 재활용할 수 있을 것으로 기대된다(송, 2002; 이, 1983).

## 2.1. 조사대상 및 조사 방법

이에 여수석유화학산단에 위치한 여러 산업폐수 배출업체 중 5,000 ton/day 이상의 폐수를 배출하는 것으로 조사된 A사, B사, C사, D사, E사, F사를 대상으로 하여 각 공정별 블로우 다운수 평균 발생량 및 관리기준을 조사하고, 이 중 A사를 선정하여 각 공정별, 월별 블로우 다운수 수질을 조사하고, 일반시료를 직접 채취하여 공업용수로 재활용시 고려되어야 할 주요 오염성분에 대한 분석을 실시하였다. 또한, 국내 블로우 다운수 재활용 공정 도입사례를 예로 들어 여수석유화학산단의 산업폐수 중 블로우 다운수의 재활용 가능성을 적극 검토하였다.

## 3. 결과 및 검토

### 3.1. 여수석유화학산단 냉각공정 및 보일러 블로우 다운수 발생현황

Table 1에 각 업체별 냉각공정에서 발생하는 블로우 다운수의 평균 발생량을 나타내었다.

각 업체의 냉각공정에서 발생하는 평균 블로우 다운수량은 월별, 계절별로 차이가 있으나 B사가 평균 2,201 ton/day로서 가장 많은 양의 블로우 다운수를 발생시키는 것으로 나타났다. 각 업체별로 발생하는 블로우 다운수량이 큰 차이를 보이는것은 각 업체별, 각 공정별 농축배수가 다를 뿐만 아니라 일부 공정에서는 농축된 냉각수를 블로우 다운수로 배출하지 않고 다른 저급수의 공업용수를 사용하는 공정에 재활용하고 있기 때문이다. Fig. 1에 각 업체별 냉각공정과 보일러의 블로우 다운수량을 나타내었다.

Fig. 1의 각 업체별 블로우 다운수 발생량 중 보일러에서 발생하는 블로우 다운수량은 E사가 312 ton/day로 가장 많았

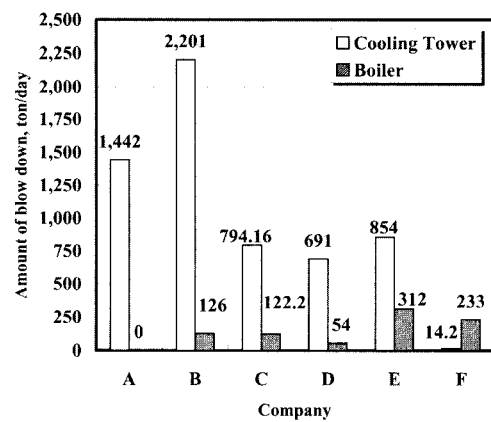


Fig. 1. Amount of blow down water from cooling tower and boiler from each companies.

Table 1. Amount of circulation water in cooling tower and their corresponding amount of blow down water from each companies (A-F)

Company	A	B	C	D	E	F
Circulation amount (ton/day)	1,166,400	1,689,840	1,743,200	1,646,400	2,095,200	190,464
Blow Down amount (ton/day)	1,442	2,201	794.16	691	854	14.2

으나 80%를 재활용 하고 있어 실제 배출되는 블로우 다운 수량은 약 50.4 ton/day에 불과하다. 따라서 전체 보일러 블로우 다운수량은 냉각공정 블로우 다운수량의 15% 이내로 극히 제한적으로 발생되고 있는 것으로 조사되었다.

3.2. 각 업체별 냉각탑 수질관리 현황

Table 2에 각 업체별 냉각공정 수질 관리기준을 나타내었다. 각 업체별, 공정별로 다소 차이가 있으나 조사대상 업체들의 냉각수 관리항목 및 기준을 검토해 보면 pH, Ca-H(칼슘 경도), M-al(M-alkalinity: 메틸오렌지 알칼리도), Cl<sup>-</sup>(염화물 이온), T-Fe(전철), O-PO<sub>4</sub>(Ortho phosphate: 오르토 인산염), TDS(Total dissolved solid: 총 용존 고형물), Conductivity(전기전도도), Turbidity(탁도: NTU, FTU)와 R-Cl<sub>2</sub>(잔류 염소), Zn(아연) 등의 냉동·공조용 냉각수 수질기준(KS M 0000 - 1998: Standard for the Cooling Water Quality of Air Conditioning and Refrigerating Equipment)의 관리항목을 중심으로 하여 집중적으로 관리되고 있는 것으로 조사되었으며, 전반적으로 각 업체별, 공정별로 서로 유

사한 범위 내에서 관리되고 있는 것으로 나타났다. 일반적으로 pH는 7.0~8.0, Ca-H는 약 100~200 ppm의 범위, O-PO<sub>4</sub>는 약 6~15 ppm, T-Fe은 약 3 ppm이하, R-Cl<sub>2</sub>는 약 0.2~2.0 ppm, Turbidity는 약 20~50 ppm 이하, Conductivity는 평균 6,000  $\mu$ s/cm 이하로 관리되고 있는 것으로 조사되었다.

3.3. A사의 각 공정별, 월별 평균 블로우 다운수 수질 분석

본 연구조사 대상 업체인 A, B, C, D, E, F사의 냉각공정은 서로 유사한 관리규정에 의해 관리되고 있으며, 발생되고 있는 블로우 다운수의 성상 또한 서로 유사하므로 이중 A사를 선정하여 각 공정별, 월별 수질변화를 조사하여 Table 3에 나타내었다.

각 공정별로 분석한 블로우 다운수 수질 항목은 일반적인 냉동·공조용 냉각수질 기준 항목을 중심으로 하여 중금속을 포함한 특정 중금속성분 및 이온성분을 분석하였으며 pH, Ca-H, M-al, Cl<sup>-</sup>, Fe, O-PO<sub>4</sub>, Conductivity, Turbidity,

Table 2. Cooling water management criteria for each companies

Company	A	B	C	D	E	F
Parameter	Criterion					
pH	8.0~8.5	8.0~8.6	6.8~8.5	7.4~8.4	8.0~8.4	8.0~8.4
Ca-H, ppm	100~190	170~230	50~200	100~250	80~250	80~200
M-al, ppm	50~150	50~250	-	-	30 ↓	-
Cl <sup>-</sup> , ppm	500 ↓	2.0 ↓	-	-	-	0.2~0.5 (Cl <sub>2</sub> )
O-PO <sub>4</sub> , ppm	-	-	6~15	-	10~14	6~10
T-Fe, ppm	2.0 ↓	2.0 ↓	2.0 ↓	2.0 ↓	3.0 ↓	3 ↓
Conductivity, $\mu$ m/cm	3,000 ↓	2,000 ↓	6,000 ↓	2,000 ↓	6,000 ↓	1,000 ↓
Turbidity, (F)FTU,(N)NTU	50 ↓ (F)	20 ↓ (N)	50 ↓ (F)	20 ↓ (N)	-	20 ↓ (F)
R-Cl <sub>2</sub> , ppm	0.5 ↓	-	0.2~0.5	0.2~0.5	2.0~4.0	-
Zn, ppm	2.5 ↓	-	2.0 ↓	-	0.5~1.5	-

Table 3. Actual mean values of various parameters from different processes for company A

- Process (a)

Parameter	pH	Ca-H (ppm)	M-al (ppm)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	Fe (ppm)	TDS (ppm)	Conductivity ( $\mu$ s/cm)	Turbidity (FTU)	Zn (ppm)
4	8.13	161.4	70.5	112.0	0.39	460.7	687.7	39.9	1.56
5	8.16	142.3	73.3	75.3	0.29	380.5	567.9	31.7	1.35
6	8.26	167.8	76.0	102.0	0.35	453.5	676.8	38.9	1.35
7	8.03	181.5	48.5	126.0	0.37	522.3	779.6	45.4	1.27
8	8.15	151.4	67.0	68.0	0.38	430.9	643.0	42.6	1.34
9	8.26	164.5	78.8	76.0	0.36	445.4	664.8	49.8	1.07
10	8.17	164.7	74.5	82.5	0.35	417.4	629.8	33.2	1.20
11	8.12	169.4	92.0	86.0	0.33	478.0	713.6	38.9	1.54
12	8.28	184.2	105.0	107.0	0.33	556.7	830.8	35.2	1.16
Average	8.17	165.24	76.18	92.76	0.35	460.60	688.22	39.51	1.32

Parameter	Mn	Ba	Si	Al	Cu	Cd	Pb	Cr
Unit (ppm)	0	0.06	59.36	0.525	0.024	0	0	0

Parameter	Na <sup>+</sup>	K <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Unit (ppm)	84.6	19.5	79.5	11.5	7.71	42.2	108.7	0

## - Process (b)

Parameter Month	pH	Ca-H (ppm)	M-al (ppm)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	Fe (ppm)	TDS (ppm)	Conductivity ( $\mu$ S/cm)	Turbidity (FTU)	Zn (ppm)
4	8.03	181.1	60.7	126.7	0.25	528.6	789.0	28.6	1.60
5	7.99	177.6	47.3	106.0	0.14	508.5	758.9	17.5	1.02
6	7.95	196.3	45.5	114.0	0.21	542.1	809.1	19.3	1.05
7	8.01	186.6	42.7	77.3	0.19	477.4	712.4	16.8	1.08
8	7.97	173.2	42.7	60.0	0.20	391.7	629.2	25.3	1.05
9	7.92	163.5	40.5	59.0	0.23	412.3	630.4	22.1	1.16
10	7.84	163.1	45.0	71.5	0.37	396.5	602.9	20.0	1.21
11	7.50	122.6	50.0	103.0	0.34	373.5	536.4	21.6	1.70
12	7.14	120.0	44.0	85.0	0.29	394.2	588.5	8.0	2.38
Average	7.82	164.89	46.49	89.17	0.25	447.20	672.98	19.91	1.36

72

Parameter	Mn	Ba	Si	Al	Cu	Cd	Pb	Cr
Unit (ppm)	0	0.34	47.37	0.245	0.175	0	0	0

Parameter	Na <sup>-</sup>	K <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Unit (ppm)	70.7	14.9	71.2	12.0	39.5	34.3	100.2	1.4

## - Process (c)

Parameter Month	pH	Ca-H (ppm)	M-al (ppm)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	Fe (ppm)	TDS (ppm)	Conductivity ( $\mu$ S/cm)	Turbidity (FTU)	Zn (ppm)
4	8.39	165.8	100.0	267.0	0.50	990.1	1477.7	21.7	1.23
5	8.37	156.8	97.3	271.3	0.38	959.1	1431.4	13.3	1.20
6	8.36	173.2	103.2	288.8	0.57	1035.3	1545.3	25.1	1.13
7	8.30	177.5	86.5	339.5	0.48	1140.8	1702.8	26.8	1.10
8	8.27	166.3	91.0	313.0	0.37	1109.8	1656.3	22.8	1.30
9	8.38	153.3	107.6	303.6	0.29	1033.9	1543.0	14.5	1.16
10	8.56	134.1	133.0	267.0	0.29	994.7	1484.6	31.9	1.12
11	8.34	127.3	139.0	192.5	0.23	860.8	1284.8	27.1	0.98
12	8.40	118.5	123.0	170.0	0.23	736.2	1098.5	23.2	1.30
Average	8.37	152.53	108.96	268.08	0.37	984.52	1,469.38	22.93	1.17

Parameter	Mn	Ba	Si	Al	Cu	Cd	Pb	Cr
Unit (ppm)	0	0.033	37.97	0.245	0.023	0	0	0

Parameter	Na <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Unit (ppm)	199.7	28	49.1	9.7	0	37.1	130.2	6.5

## - Process (d)

Parameter Month	pH	Ca-H (ppm)	M-al (ppm)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	Fe (ppm)	TDS (ppm)	Conductivity ( $\mu$ S/cm)	Turbidity (FTU)	Zn (ppm)
4	8.08	92.5	77.5	89.0	2.64	356.2	531.9	28.2	3.01
5	7.55	153.8	32.7	131.3	1.62	512.2	764.4	34.1	2.17
6	7.87	182.9	50.4	138.0	1.11	568.2	860.4	39.1	1.58
7	7.94	129.2	45.5	92.0	0.82	425.4	634.8	50.8	1.61
8	8.00	135.2	52.0	91.3	0.77	452.1	674.5	52.8	1.72
9	7.98	117.1	55.6	72.0	0.61	397.4	592.9	44.5	1.74
10	8.07	139.2	76.0	118.0	0.50	556.5	830.6	35.5	1.68
11	8.38	108.6	131.5	95.0	0.41	914.3	1364.5	37.5	1.35
12	8.13	84.0	64.0	54.0	0.34	791.5	1181.5	26.5	1.48
Average	8.00	126.94	65.02	97.84	0.98	552.64	826.17	38.78	1.82

Parameter	Mn	Ba	Si	Al	Cu	Cd	Pb	Cr
Unit (ppm)	0	0.018	23.51	0.306	0	0	0	0

Parameter	Na <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Unit (ppm)	69.2	24.2	55.0	10.9	0	44.0	92.0	5.5

- Process (e)

Parameter Month	pH	Ca-H (ppm)	M-al (ppm)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	Fe (ppm)	TDS (ppm)	Conductivity ( $\mu$ s/cm)	Turbidity (FTU)	Zn (ppm)
4	8.18	119	89	62	0.62	532	14.8	1.47	3.01
5	7.55	153.8	82.7	71.3	1.02	512.2	14.4	3.01	2.17
6	7.74	86	64	73	1.03	576	18.3	3.80	1.58
7	8.00	102	59	60	1.39	472	30.5	1.87	1.61
8	7.96	95	49	39	0.87	414	18.4	1.69	1.72
9	8.13	102	59	43	0.98	470	27.2	1.60	1.74
10	8.14	115	84	56	0.91	516	22.2	1.82	1.68
11	8.18	133	76	74	0.85	593	18.4	1.80	1.35
12	8.20	182	85	93	0.97	774	22.2	2.13	1.48
Average	8.01	120.87	71.97	63.48	0.96	539.91	20.71	2.13	1.82

Parameter	Mn	Ba	Si	Al	Cu	Cd	Pb	Cr
Unit (ppm)	0	0.049	58.95	0.303	0.018	0	0	0

Parameter	Na <sup>+</sup>	K <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Unit (ppm)	93.4	9.7	24.4	4.0	0	16.3	102.5	3.9

- Process (f)

Parameter Month	pH	Ca-H (ppm)	M-al (ppm)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	Fe (ppm)	TDS (ppm)	Conductivity ( $\mu$ s/cm)	Turbidity (FTU)	Zn (ppm)
4	8.20	125	1.60	21.5	574	22.4	0.30	3.20	3.01
5	8.10	102	1.20	14.9	455	12.9	0.10	1.70	2.17
6	7.90	98	1.50	13.3	436	27.0	0.30	1.50	1.58
7	7.90	96	1.90	13.2	446	37.1	0.40	1.60	1.61
8	7.70	110	1.70	14.9	491	29.9	0.30	1.90	1.72
9	7.60	134	1.70	13.8	603	31.7	0.30	1.70	1.74
10	7.90	131	1.50	14.5	592	28.1	0.40	1.80	1.68
11	8.20	160	1.50	13.6	715	32.2	0.40	1.60	1.35
12	8.20	162	1.30	14.9	723	30.9	0.60	1.70	1.48
Average	7.97	124.22	1.54	14.96	559.44	28.02	0.34	1.86	1.82

Parameter	Mn	Ba	Si	Al	Cu	Cd	Pb	Cr
Unit (ppm)	0	0.046	49.77	0.656	0.003	0	0	0

Parameter	Na <sup>+</sup>	K <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Unit (ppm)	94.9	20.0	55.3	11.8	5.18	29.7	65.6	4.2

- Process (g)

Parameter Month	pH	Ca-H (ppm)	M-al (ppm)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	Fe (ppm)	PO <sub>4</sub> (ppm)	Conductivity ( $\mu$ s/cm)	Turbidity (FTU)	R-Cl <sub>2</sub> (ppm)	Zn (ppm)
4	7.40	113	31	69	1.60	16.6	504	20.1	0.20	2.10
5	7.20	94	26	47	2.10	14.5	387	34.9	0.30	1.90
6	7.10	51	24	29	1.60	16.4	229	22.8	0.20	1.70
7	7.00	62	28	37	1.60	16.7	286	17.6	0.20	1.70
8	7.40	68	22	32	1.30	15.7	267	13.5	0.20	1.60
9	7.44	60	-	-	1.30	15.5	246	13.1	0.10	1.80
10	7.40	62	24	33	0.70	15.7	257	4.5	0.10	1.70
11	7.30	52	21	28	1.00	16.2	272	10.5	0.10	1.90
12	7.30	50	24	27	1.40	15.6	236	16.9	0.20	1.90
Average	7.28	68.00	22.22	33.56	1.40	15.88	298.22	17.10	0.18	1.81

Parameter	Mn	Ba	Si	Al	Cu	Cd	Pb	Cr
Unit (ppm)	0	0	8.709	0.154	0.004	0	0	0

Parameter	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Unit (ppm)	14.0	6.7	16.7	1.5	8.1	12.0	12.2	0.5

R-Cl<sub>2</sub>, Zn 성분은 월별로 평균 농도를, Mn, Ba, Si, Al, Cu, Cd, Pb, Cr 등의 금속 및 중금속 성분과 1가, 2가 이온 성분의 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 성분은 년 평균 농도를 구하여 표기하였다. 수질 분석은 pH, Ca-H와 같은 일반관리항목의 경우는 환경부 고시 수질오염공정시험법으로, Mn, Ba와 같은 금속성분은 유도 결합 플라즈마(Inductively coupled plasma: ICP, Perkin Elmer, Optima 3300 DV, U.S.A) 분석을 통하여 수행하였으며 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>를 포함한 1가, 2가 이온성분의 분석은 이온 크로마토그래피(Ion Chromatography: IC, Shimadzu, 10 ADvp Series, Japan)를 이용하여 분석하였다.

3.4. 여수석유화학 산단 블로우 다운수 발생현황 및 수질 분석 검토

3.4.1. 전체 블로우 다운수 발생량

Fig. 1에 나타난 바와 같이 여수석유화학산단의 1일 5,000 ton 이상의 산업폐수 발생업체인 A, B, C, D, E, F사에서 발생하는 전체 블로우 다운수량은 약 6,843 ton/day이며, 이중 A사와 B사에서 발생하는 양이 각각 전체 블로우 다운수 발생량의 약 21%와 34%를 차지하고 있는 것으로 나타났으며 F사가 약 3.6%로 가장 작은 것으로 나타났다. 그러나 전체 보일러 블로우 다운수량에 있어서는 F사가 약 233 ton/day로 6개의 대상 업체 중 가장 많은 비중을 차지하고 있으나, 냉각탑과 보일러 전체 블로우 다운수량의 약 3.4%에 불과한 것으로 나타났다.

3.4.2. 각 업체별 300 ton/day 이상의 냉각탑 블로우 다운수가 발생하는 공정

각 업체별 각각의 공정에서 발생하는 냉각탑 블로우 다운수량은 약 0.6 ton/day의 블로우 다운수량을 발생시키는 F사의 (c) 공정에서부터 약 609 ton/day의 블로우 다운수를 발생시키는 B사의 (a) 공정에 이르기까지 각 업체별 각각의 공정별로 큰 차이를 보이고 있다. 따라서 블로우 다운수의 재활용을 위해서는 비교적 많은 양의 블로우 다운수를 발생하는 공정을 조사 대상으로 고려하는 것이 타당할 것이다. 이에 전체 6개의 조사대상 업체 중 약 300 ton/day 이상의 냉각탑 블로우 다운수를 발생시키는 공정을 선별하여 발생량과 함께 아래 Table 4에 나타내었다. 전체 조사대

Table 4. Production amount of cooling tower blow down water from selective processes from companies with more than 300 ton/day

Company	Process	Amount, ton/day
A	(f)	539
	(a)	609
B	(c)	429
	(f)	396
	(g)	523
D	(a)	312
E	(d)	336
Total	-	3,144

상 업체 중 300 ton/day 이상의 블로우 다운수를 발생시키는 공정은 A사의 (f) 공정, B사의 (a), (c), (f), (g) 공정, D사의 (a) 공정, E사의 (d) 공정으로 조사되었다.

이중 B사의 4개 공정에서 300 ton/day이상의 블로우 다운수 발생업체로 선정된 4개 업체 7개 공정의 전체 발생량인 3,144 ton/day의 62%에 이르는 1,957 ton/day의 냉각탑 블로우 다운수량이 발생되고 있는 것으로 나타났다.

3.4.3. 각 업체별 보일러 블로우 다운수 발생 현황

전체 6개 조사 대상 업체의 보일러에서 발생하는 각 업체별 각 공정별 블로우 다운수량은 아래 Table 5에 나타낸 바와 같으며 전체 약 847 ton/day의 보일러 블로우 다운수가 발생하는 것으로 나타났다. 이는 조사대상 업체 전 공정의 냉각탑에서 발생하는 전체 냉각탑 블로우 다운수량인 약 5,996 ton/day의 15%에도 미치지 못하는 극히 적은 양을 차지하고 있는 것으로 나타났다.

또한, 가장 많은 블로우 다운수가 발생하는 공정은 F사의 보일러 1로서 전체 발생량의 약 39%인 233 ton/day의 블로우 다운수를 발생시키고 있다.

각 업체별로는 E사의 보일러 블로우 다운수량이 가장 많아 보이나 E사의 보일러 1 공정에서 발생하는 144 ton/day중 약 60%인 86.4 ton/day와, 보일러 2 공정에서 발생하는 168 ton/day의 블로우 다운수가 다른 공정의 냉각수로 재사용되고 있으므로 이를 제외하면 실제 E사의 전체 보일러 블로우 다운양은 약 57.6 ton/day에 불과한 것으

Table 5. Specific amount of blow down water produced from boiler in each company

Company	Process	Amount, ton/day
B	Boiler 1	72
	Boiler 2	24
	Boiler 3	30
D	Boiler 1	24
	Boiler 2	20
	Boiler 3	10
E	Boiler 1	144 (60% reuse for cooling tower)
	Boiler 2	168 (100% reuse for cooling tower)
F	Boiler 1	233
	Boiler 1	7.2
	Boiler 2	9.6
	Boiler 3	14.4
	Boiler 4	4.8
	Boiler 5	4.8
	Boiler 6	19.2
	Boiler 7	7.2
	Boiler 8	7
	Boiler 9	16.8
	Boiler 10	19.2
	Boiler 11	7.2
Boiler 12	4.8	
Total		847.2 (592.8)

로 나타났다.

3.4.4. 여수석유화학산업 냉각탑 수질관리 기준 및 수질 분석결과

Table 2에 나타난 바와 같이 여수석유화학산업 조사대상 업체들의 냉각수 관리항목 및 기준을 검토해 보면 다음과 같이, pH, Ca-H, M-al, Cl, Fe, PO<sub>4</sub>, TDS, Conductivity, Turbidity, R-Cl<sub>2</sub>, Zn 등의 항목을 집중적으로 관리하고 있는 것으로 조사되었으며, 이는 각 업체별, 공정별로 큰 차이가 없이 서로 유사한 범위 내에서 관리되고 있는 것으로 나타났다. 이는 대부분의 업체에서 냉각탑의 수질관리를 외부 환경업체에 위탁관리하고 있기 때문인 것으로 추정된다.

블로우 다운수의 수질분석은 여수석유화학산업 조사 대상 업체의 전 공정에서 발생하는 블로우 다운수의 샘플을 채취하여 수질을 분석해야 하나 냉각탑에서 발생하는 블로우 다운수만 하더라도 A사 7개 공정, B사 7개 공정, C사 6개 공정, D사 10개 공정, E사 5개 공정, F사에서 3개 공정으로 총 38개 공정이 되므로 모든 공정에서 발생하는 블로우 다운수를 분석하는 데는 많은 어려움이 따른다. 또한 Table 2에 나타난 바와 같이 서로 유사한 관리 기준에 의해 관리되고 있으므로 전체 6개 조사대상 업체 중 A사를 표본으로 하여 전체 7개 공정에서 발생하는 냉각탑 블로우 다운수의 수질을 분석하여 월별 평균 수질과 금속성분 및 이온성분들을 분석하여 Table 3에 나타내었다.

Table 2와 3에 나타난 바와 같이 실제 냉각탑의 수질은 월별로 큰 차이가 없이 대체적으로 일정하였으며 관리기준

에 비해 상당히 양호하게 관리되고 있는 것을 알 수 있다. 실 예로 Conductivity의 경우 A사의 관리기준은 3,000  $\mu\text{s}/\text{cm}$  이하이나 실제 연평균수질은 약 688  $\mu\text{s}/\text{cm}$ 에 불과함을 알 수 있으며 나머지 관리항목들도 Conductivity의 경우와 유사하게 관리되고 있음을 알 수 있다.

3.5. 국내 블로우 다운수 재활용 사례

여수석유화학산업에서 발생하는 산업폐수 중 냉각탑과 보일러의 블로우 다운수를 공업용수로 재활용하기 위한 방안 및 가능성을 제시하고자 국내의 대표적 냉각공정 블로우 다운수 재활용 공정 도입사례인 (주) S 석유화학의 예를 들고자 한다.

(주) S 석유화학은 신뢰성 있고 경제성 있는 수처리 시스템의 도입을 통해 공정 냉각수로 사용된 후 블로우 다운된 산업폐수를 다시 냉각공정의 보충수로 재활용하여 공업용수 사용량 저감 및 향후 물 부족이나 비상사태에 대비할 수 있게 하고자 아래 Fig. 2에 나타난 바와 같이 한외여과막(U/F: Ultra Filtration) 공정과 역삼투 분리막(R/O: Reverse Osmosis)공정을 이용한 480 ton/day 규모의 블로우 다운수 재활용 시스템을 도입하여 현재 운영하고 있다.

재활용 공정에 사용된 냉각공정 블로우 다운수는 일반적인 산업폐수에 비해 그 성상이 대체적으로 양호하나 Table 6에 나타난 바와 같이, Conductivity, Alkalinity, Ca-H, PO<sub>4</sub> 등과 무기이온의 경우는 일반지표수에 비해 상당히 높은 특징을 가지고 있다.

또한 블로우 다운수는 냉각공정의 특성상 스케일방지, 녹

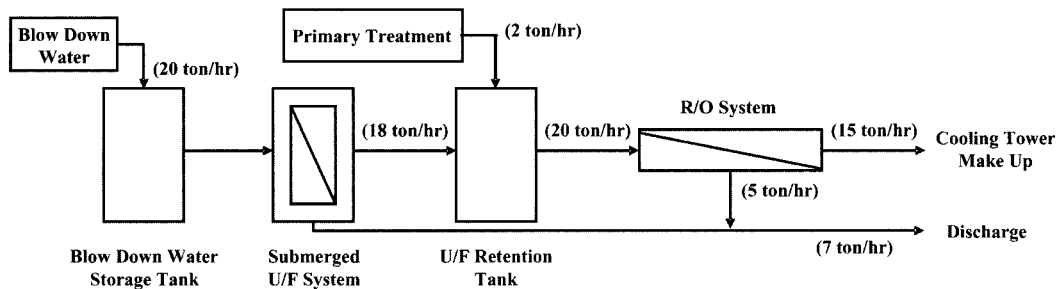


Fig. 2. Schematic of process for the reuse of blow down water.

Table 6. Performance of UF and RO processes in the treatment of blow down water

Species	Raw Water (Blow Down Water)	U/F Treated Water	R/O Treated Water
Conductivity, $\mu\text{s}/\text{cm}$	615	< 738	< 50
Turbidity, NTU	3.8	< 0.1	< 0.1
Alkalinity, ppm	40	< 48	< 5
SDI (Silt density Index)	-	< 2	< 1
R-Cl <sub>2</sub> , ppm	< 1	< 0.2	-
pH	8.25	7-9	6-7
Ca-H, ppm	45.5	< 54	< 1
Cl, ppm	108	< 130	< 20
PO <sub>4</sub> , ppm	18	< 20	< 1
Zn, ppm	0.06	< 0.1	-
Fe, ppm	0.44	< 1	-
Temp., °C	27	5-35	5-35

방지, 미생물성장 방지 등을 위해 사용된 여러 약품들이 미량 농도로 포함되어 있으나 분리막을 이용한 블로우 다운수의 재활용 공정에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. R/O 분리막 공정의 전처리 공정인 침지형 U/F 분리막 공정에서도  $-0.05 \sim -0.08$  bar의 매우 낮은 운전압력으로도 R/O 전처리 시스템에서 요구되는 5이하의 SDI(Silt Density Index, ASTM F52; American Standard for Testing) 보다 우수한 2이하의 SDI 처리 수질을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

최종 R/O 처리수의 경우 염 제거율(Salt Rejection)에 있어서도 97~98%의 높은 제거율을 보였으며, 최종 R/O 처리수의 경우 냉각수에서 가장 중요한 관리 항목 중 하나인 Conductivity를 포함한 전반적인 수질이 냉각공정의 보충수로 사용함에 있어 충분한 양호한 처리수질을 보임을 알 수 있다(새한, 2001).

#### 4. 결론

조사대상 업체의 냉각공정 및 보일러의 블로우 다운수 발생량을 비교하면 Fig. 1에 보인바와 같이 전체 블로우 다운수 발생량 약 6,843 ton/day 중에서 보일러의 블로우 다운수량은 약 847 ton/day로 전체발생량의 약 12.4%에 불과하므로 보일러의 블로우 다운수를 제외한 냉각탑의 블로우 다운수를 재활용 대상으로 고려하는 것이 합리적일 것으로 판단된다.

그러나 각 공정별 냉각탑의 위치가 동일 회사 내에서도 서로 분산되어 있으므로 전체 공정의 블로우 다운수를 통합하여 처리하기 위해서는 블로우 다운수를 통합하기 위한 새로운 라인의 가설 및 별도의 블로우 다운수 통합시설 설비로 인한 상당한 양의 예산이 필요하게 된다. 그러므로 우선적으로 300 ton/day 이상의 블로우 다운수가 발생하는 각 공정별로 재활용 공정을 도입하는 것이 적절할 것으로 판단되며, 도입될 재활용 공정은 설치가 용이하고 좁은 설치공간을 가지며 조작이 용이한 공정을 도입하는 것이 합리적일 것이다.

또한, 각 공정별, 월별, 계절별로 블로우 다운수의 평균수질이 큰 변화폭 없이 일정한 수준에서 유지되고 있고 전체적으로 방류수 수질 기준을 만족하고 있어 관내 스케일 형성 및 부식을 유발하는 일부 이온 및 이들에 의해 유발되는 높은 탁도 및 전기전도도를 효과적으로 처리할 수 있다면 현재 전량 방류되고 있는 냉각공정의 블로우 다운수를 공업용수로 재활용할 수 있는 충분한 조건을 갖추고 있음을 알 수 있다. 그러므로 (주) S 석유화학의 적용 사례와 같이 무기 이온성분 및 전기전도도 제거에 효과적인 역삼투(R/O; Reverse osmosis) 분리막 공정을 중심으로 효과적인 탁도 제거 공정을 전처리 공정으로 도입한 재활용 시스템을 도입한다면 여수석유화학산단에서 발생하는 산업폐수 중 블로우 다운수를 효과적으로 재활용 할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 연구는 2004년도 환경부지정 전남지역 환경 기술개발 센터의 연구비지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- 건교부, 수자원 장기종합계획(Water Vision 2020), pp. 31-40 (2001).
- 새한 특수사업본부, PTA Cooling Water Blow Down수 재활용 Pilot Test 결과보고서 (2001).
- 송봉근, 공정수 재이용 최적화 기법의 적용을 통한 화학산업의 청정생산 진단 지도사업, 산자부 최종보고서, pp. 51-93 (2002).
- 이규화, 냉각수 설비 및 관리개요, 한국부식학회 심포지움, pp. 5-10 (1986).
- 이재익, 공업용수 관리와 폐수관리, 한국부식방식학회 (부식 및 방식 강습회), pp. 147-183 (1983).
- 전병준, 냉각탑 산업 현황 및 개선방향; 냉각수계의 장애와 수처리 기술, 공기조화냉동공학, 27(1), pp. 12-28 (1998).
- 환경부, 2002 상수도통계, pp. 659-676 (2003).