



전병준
(주) 한수 기술부 부장 대행

크기	<table border="1"> <tr> <td>10⁻¹</td> <td>10⁰</td> <td>10¹</td> <td>10²</td> <td>10³</td> <td>10⁴</td> <td>10⁵</td> <td>10⁶</td> </tr> <tr> <td></td> <td>0.001</td> <td>0.01</td> <td>0.1</td> <td>1</td> <td>10¹</td> <td>10²</td> <td>10³</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>nm(10⁻⁹m)</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>um(10⁻⁶m)</td> </tr> </table>								10 ⁻¹	10 ⁰	10 ¹	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶		0.001	0.01	0.1	1	10 ¹	10 ²	10 ³								nm(10 ⁻⁹ m)								um(10 ⁻⁶ m)
10 ⁻¹	10 ⁰	10 ¹	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶																																	
	0.001	0.01	0.1	1	10 ¹	10 ²	10 ³																																	
							nm(10 ⁻⁹ m)																																	
							um(10 ⁻⁶ m)																																	
Range	Ionic range		Macro molecule		Colloidal		Coarse Suspended Solid																																	
보기	Ion		염료, 잉크		박테리아 Bactenite		Macro sand																																	
처리방법																																								
이온 교환	Ion Exchange																																							
	Electro-Dialysis																																							
크기 차이	Reverse Osmosis		Ultra Filter		Macro Filter		Fiber Filtration																																	
비중 차이	Ultra Centrifuge				Centrifuge																																			
증기압	현탁 종류																																							
용해도	흡착 추출																																							
	<table border="1"> <tr> <th colspan="2">막의 Pore size</th> </tr> <tr> <td>Reverse Osmosis</td> <td>0.001 - 0.01μm</td> </tr> <tr> <td>Ultra Filter</td> <td>0.001 - 0.05μm</td> </tr> <tr> <td>Macro Filter</td> <td>0.02 - 10μm</td> </tr> <tr> <td>Actice Carbon</td> <td>10 - 100A</td> </tr> </table>								막의 Pore size		Reverse Osmosis	0.001 - 0.01 μ m	Ultra Filter	0.001 - 0.05 μ m	Macro Filter	0.02 - 10 μ m	Actice Carbon	10 - 100A																						
막의 Pore size																																								
Reverse Osmosis	0.001 - 0.01 μ m																																							
Ultra Filter	0.001 - 0.05 μ m																																							
Macro Filter	0.02 - 10 μ m																																							
Actice Carbon	10 - 100A																																							

그림 6 - 4. 각종 오염물질의 크기와 처리방법

용수사용량 절감 및

폐수 재활용 방안 (6)

다. Reuse를 위한 후처리 기술

수중의 각종 오염물을 제거하기 위한 폐수 처리방법은 통상 현탁입자를 제거하기 위한 응집침전 처리를 1차 처리로, 용해성 유기물을 제거하기 위한 활성오니 처리를 2차 처리로 하여 구성되어 있으며 최근 환경 규제의 강화와 총량 규제에 대한 대응책으로서 3차 처리(고도처리)를 검토하는 공장 역시 증가하는 추세이다.

3차 처리의 주요 대상 오염물질은 수중의 용해성 오염물질로서 일반적인 황성오니 처리로는 처리가 어려운 인(P)이나 질소(N)를 우선적 처리대상으로 하는 추세이며 이는 환경 규제치를 충족시키기 위한 것이므로, Reuse를 위해서는 목적 용도에 적합하기 위해 여타의 용존이온을 추가로 제거하는 노력이 필요한 것이 일반적이다. 수중의 각종 오염물질의 종류별 크기와 이들을 제거하기 위한 처리방법들을 <그림 6-4>에 나타내었다.

Reuse를 위해 고도처리가 논의되는 주요한 이유로는 Reuse Water의 용도를 공업용수의 부족분을 대체하기 위한 것이기 때문이며, 결국 공업용수의 대부분의 공급되는 냉각수계나 공정용수에서 부식의 문제나 슬라임(미생물)장해, 전열 효율 저하 등의 파생되는 문제 발생을 방지하는 것을 최종 목표로 한다.

폐수의 Reuse를 달성하기 위해 해결해야 하는 가장 어려운 문제들은 수중에 존재하는 유기물을 장해 유발이 없게 되는 최소한 농도까지 제거하는 부분과, 용존이온들중에서 제거대상 이온만 선택적으로 제거하는 것이 불가능하다는 점이다.

따라서 폐수중의 이온을 제거하기 위해서는 무차별적으로 전체 이온을 제거할 수 밖에 없으며 이 경우 채택될 수 있는 방법으로는 증발분리법, 이온교환법, 역삼투막법 등이 있으며, 이들 방법중 증발분리법은 감압 증발법을 적용할 경우에도 Energy 소비가 과도하여 적용상 경제성이 없으며, 이온교환법은 도금공장의 Reuse 등에 일부 적용되는 경우도 있으나, 자연 낙하식의 flow를 갖는 설비 특성 때문에 공업용수 목적의 대용량 처리에는 적용이 사실상 어렵다.

반면, 역삼투막법의 경우에는 고압의 투과압에서 운전되므로 대용량 처리가 가능하여 Reuse의 설비로서 적용 검토가 가능하지만, 실제로는 역삼투막 설비만으로는

표 6-2. 폐수에 들어 있는 전형적 화학성분과 그 영향

성분	영향	입계농도(mg/l)	
무기물	· 염소요구량을 증가시킨다. · 물고기에 독성이 있다.	모든 농도	
	· 질산염으로 변환시킬 수 있으며 이 때 산소를 고갈시킨다.	변동	
	· 부영양화에 2차 원인이 되며, 산업 설비의 미생물 장해를 유발시킨다.	모든 농도	
	· 칼슘과 마그네슘	-	
	· 경도와 전체 용존 고형물을 증가시킨다. · 열교환 설비의 전열 효율을 감소시킨다.	-	
· 염화물	· 인간과 수생 생물에 독성이 있다.	250	
· 수은	· 인간과 수생 생물에 독성이 있다.	75 ~ 200	
· 질산염	· 조류와 수생 식물의 증식을 촉진한다. · 유아 청백증의 원인이 된다.	0.3 10	
· 인	· 조류와 수생 식물의 증식을 촉진한다. · 응집을 방해한다.	0.015 0.2~0.4	
· 황산염	· 설사	600~1,000	
· DDT	· 물고기와 기타 수생 생물에 독성이 있다.	0.001	
· 핵사클로라이드	· 발암성이 있고, 맛과 냄새의 원인이 된다.	0.02	
유기물	· 석유화학 제품	· Hydro-carbon 형태로 폐수계중에 존재하며 미생물 장해를 유발시킨다. · 미생물 장해는 냉각 설비등에서는 전열 효율을 차단시킨다.	0.005~0.1
	· 폐물 화합물	· 산업설비의 미생물 장해의 원인이 된다. · Colloid 형태의 이로 폐수중에 존재하는 것이 일반적이다.	0.0005~0.001
· 계면활성제	· 거품이 발생하고 응집을 방해한다.	1.0~3.0	

표 6-3. 고도처리 복합 공정에서의 처리후 예상수질

Treatment process	Typical effluent quality						
	SS mg/L	BOD ₅ mg/L	COD mg/L	Total N mg/L	NH ₃ -N mg/L	PO ₄ -P mg/L	Turbidity NTU
Activated sludge : granular - medium filtration	4~6	(5 ~10)	30 ~70	15 ~35	15 ~25	4~10	0.3~5
Activated sludge : granular - medium filtration + carbon adsorption	3	(1 ~5)	5 ~15	15 ~30	15 ~25	4~10	0.3~3
Activated sludge / nitrification, single stage	10 ~25	5 ~15	20 ~45	20 ~30	1~5	6~10	5~15
Activated sludge / nitrification - denitrification, separate stages	10 ~25	5 ~15	20 ~35	5~10	1~2	6~10	5~15
Metal salt addition to activated sludge	10 ~20	10 ~20	30 ~70	15 ~30	15 ~25	(2	5~10
Metal salt addition to activated sludge + nitrification / denitrification + filtration	(5 ~10)	(5 ~10)	20 ~30	3~5	1~2	(1	0.3~3
Mainstream biological phosphorus removal	10 ~20	5 ~15	20 ~35	15 ~25	5~10	(2	5~10
Mainstream biological nitrogen and phosphorus removal : filtration	(10 ~30)	(5 ~30)	20 ~30	(5 ~30)	(2 ~30)	(1	0.3~3

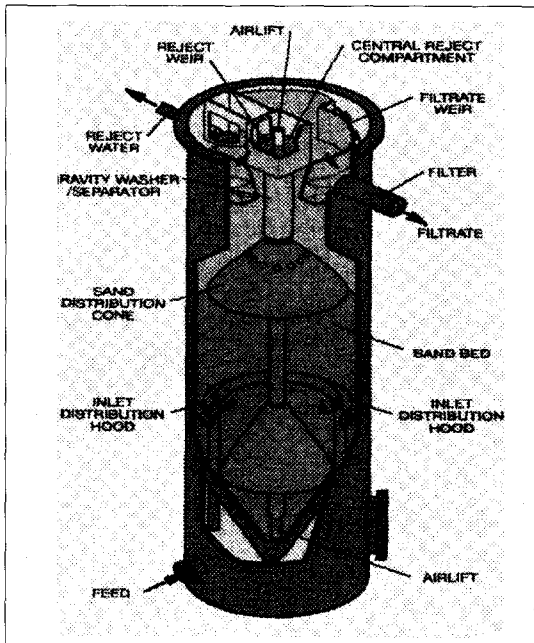
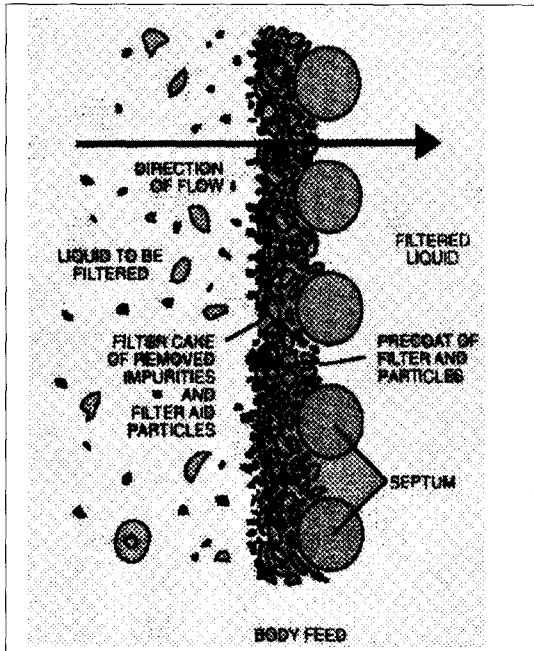


그림 6 - 5. 여과의 모식도(좌측) 및 연속식 Sand - filter 구조

표 6 - 4. 다층 여과에 사용되는 여재의 특성

여재종류	유효직경(mm)	비중
Anthracite	0.7-1.7	1.4
Sand	0.3-0.7	2.6
Garnet	0.4-0.6	3.8
Magnetite	0.3-0.5	4.9

Reuse가 사실상 불가능하게 된다.

그 이유로는 Reuse의 Water Source로 사용되는 폐수 처리수에도 대부분 높은 유기물 농도가 잔존되어 있고 이들은 역삼투막을 파손시키거나 미생물 장애를 유발시키는 등 운전자체를 어렵게 만드는 작용을 하고, 또한 폐수자체의 각종 이온과 폐수 처리과정 중 사용된 무기성 이온염에서 유발된 추가적인 이온 성분들은 모두 역삼투막의 공격폐쇄의 요인이 되기 때문으로서 고농도의 이온성 물질이 포함된 폐수일수록 Reuse를 더욱 어렵게 하는 원인이 된다.

따라서 폐수 Reuse의 가장 바람직한 접근 방법으로는 환경 규제 대상 항목이외의 각종 이온항목을 포함하여 용존염류가 높거나 운전자체가 어려운 폐수일 경우에는 단순히 현탁입자만을 제거하여 세척수나 야적장 Spray Water 등의 용도로 적용하는 것이 바람직하며, 오염도가 낮은 처리수를 Reuse를 위한 Water Source로 하는 것이 안정운전을 위해 바람직하다.

일반적으로 용존염류를 제거하는 Reuse 방법으로 역삼투막법이 채택될 수 있으나, 용존유기물을 제거하는 고도처리 방법으로는 활성탄 흡착이나 Ultra filter(UF막)법이 채택될 수 있다.

특히, 활성탄 여과법에 의해 쉽게 제거될 수 있는 용존 유기물은 물에 녹지 않고 Colloid 형태로 존재하는 석유류 계통의 유기물들이며, UF막에 의해 제거될 수 있는 유기물은 분자량이 큰 유기물(Macro - Molecule)들인 점을 주지해야 할 사실이다.

라. Reuse를 위한 활성탄 흡착법

활성탄은 흡착 특성이 물에 잘 섞이지 않는 액체에 대해 흡착력이 높기 때문에 물속에 존재하는 Phenol, Oil, 농약성분 등의 제거에 우수하며 최근에는 활성오니 폭기조에 활성탄을 투입하여 난분해성 폐수 등의 처리효율을 증진시키는 PACT(Powdered Active carbon Treatment) 처리법 등까지 소개, 적용되는 실정이다.

활성탄은 다공성인 흡착제로서 그 표면적 500~1,500m²/g에 달하는 내부구조가 미극으로 구성된 물질이다.

내부 공극 표면의 분자는 Vander Waals인력에 의하여 오염물들과 흡착(Reversible adsorption)을 이루며 활성탄은 불용성 액체에 대해서는 비가역적 흡착(Irreversible adsorption) 성질이 있어 물과 불용성인 액체에 대해서는 효율적인 것이다.

활성탄과 같은 흡착제에 흡착되는 오염물의 양은 농도와 온도에 의해 결정되며 통상 Langmuir식, Freundlich식 및 BET식이 이용된다.

이들 중, Freundlich의 등은 흡착식이 실험식으로 많이 이용되며 다음과 같이 표현된다.

$$X/M = KC^{1/n}$$

단, X : 흡착된 오염물의 양
 M : 흡착제 질량
 C : 흡착후의 용액중의 오염물 농도
 K, n : 상수
 $\therefore \log(X/M) = \log K + (1/n) \cdot \log C$

이들 Graph로 표현하면 <그림 6 -6>과 같으며 실험을 통하여 절편과 기울기로부터 상수 K와 n을 구할 수 있다.

이들의 흡착성능은 활성탄의 공극크기와 공극분포에 의존하므로 수많은 모세관과 같은 형상의 pore(공극)를 갖는 목질계 활성탄(일종의 숯)이 주로 이용되

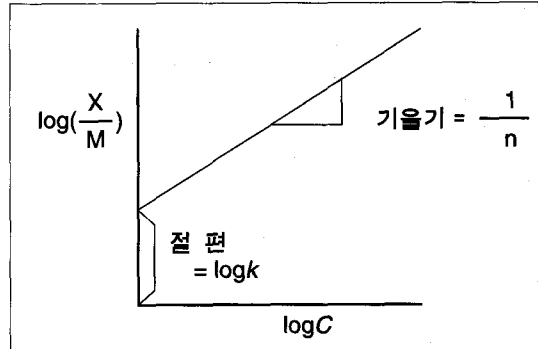


그림 6 -6. Freundlich 흡착 등온곡선

표 6 -5. 활성탄의 구조와 기능

모식도	영역구분	공극	기능
	A	Micro - pore	흡착 포집 (Capturing)
	B	Meso - pore	분산(Diffusion)
	C	Micro - pore	포집 · 축적(Stock)

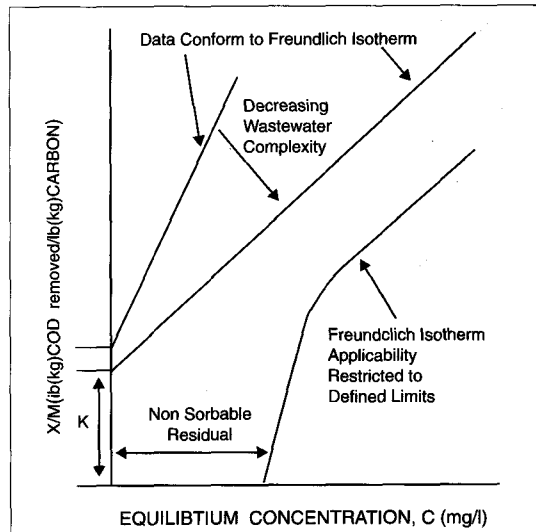


그림 6 -7. Freundlich 등은 흡착식의 적용

표 6 -6. 중성 pH에서의 각종 오염물질에 대한 Freundlich 흡착 실험 Data

출전 : Active carbon Adsorption, Jerry R. Perrich

	K(mg/g)	n ⁻¹
Batch isotherm data		
Oil separator(primary) effluent		
Refinery - petrochemical complex no.1	29	1.30
Refinery - petrochemical complex no.2	36	1.25
Refinery no.3	14	2.77
Secondary(activated sludge) effluent		
Refinery - petrochemical complex no.1	6	1.67
Refinery no.3	4	1.00
refinery secondary effluent	5	1.04
Refinery secondary effluent	4	0.93
Refinery secondary effluent	2	1.45
Single adsorbate		
Phenol	111	0.17
Dichlorethane at pH4	5	0.55

폐수 Reuse의 가장 바람직한 접근 방법으로는 환경 규제 대상 항목이외의 각종 이온항목을 포함하여 용존염류가 높거나 운전자체가 어려운 폐수일 경우에는 단순히 현탁입자만을 제거하여 세척수나 야적장 Spray Water 등의 용도로 적용하는 것이 바람직하며, 오염도가 낮은 처리수를 Reuse를 위한 Water Source로 하는 것이 안정운전을 위해 바람직하다.

표 6 -6. 중성 pH에서의 각종 오염물질에 대한 Freundlich 흡착실험 DATA
BATCH ISOTHERM DATA AND FREUNDLICH PARAMETERS AT NEUTRAL PH

	K(mg/g)	n ⁻¹		K(mg/g)	n ⁻¹
Dichlorethane at pH6	4	0.60	a - Xylene	85	0.16
Dichlorethane at pH10	4	0.67	Acetophenone	74	0.44
Freundlich parameters at neutral pH			1,2,3,4 - Tetrahydronaphthalene	74	0.81
Hexachlorobutadiene	360	0.63	Adenine	71	0.38
Anethole	300	0.42	Nitrobenzene	68	0.43
Phenyl mercuric acetate	270	0.44	Dibromochloromethane	63	0.93
P - Nonylphenol	250	0.37	Ethylbenzene	53	0.79
Acridine yellow	230	0.12	0 - Anisidine	50	0.34
Benzidine dihydrochloride	220	0.37	5 - Bromouracil	44	0.47
n - Butylphthalate	220*	0.45	Carbon tetrachloride	40	0.84
N - Nitrosodiphenylamine	220	0.37	Ethyl Chloride	36	1.5
Dimethylphenylcarbinol	210	0.33	2,4 - Dinitrophenol	33	0.61
Bromoform	200	0.83	Thymine	27	0.51
β - Naphthol	100	0.26	5 - Chlorouracil	25	0.58
Acridine orange	180	0.29	Phenol	21	0.51
α - Naphthol	180	0.31	Trichloroethylene	21	0.50
α - Naphthylamine	160	0.34	Adinic Acid	20*	0.47
Pentachlorophenol	150	0.42	Bromodichloromethane	19	0.76
p - Nitroaniline	140	0.27	bis - 2 Chloroethylether	11	0.94
1 - Chloro - 2 - nitrobenzene	130	0.46	Chloroform	11	0.84
Benzothiazole	120	0.27	Uracil	11	0.63
Diphenylamine	120	0.31	Cyclohexanone	6.2	0.75
Guanine	120	0.40	5 - Fluorouracil	5.5	1.0
Styrene	120	0.56	Cytosine	1.1	1.6
Dimethyl phthalate	97	0.41	EDTA	0.86	1.5
Cholobenzene	93	0.98	Benzoic Acid	0.80	1.8
Hydroquinone	90	0.25	Benzene	0.70	2.9

* a : K at C0=1 mg / l , b : Adsorption Capacities at pH3

표 6 - 7. 활성탄의 공극 구성과 특성 개요

항목	구분	목질계 활성탄	석탄계 활성탄
공극의 분포	Macro	10%	30%
	Meso	10%	20%
	Micro	80%	50%
특징	<ul style="list-style-type: none"> · 10~20ppm pore · 코코넛 껍질을 태운 것을 주로 이용 · 화학처리 공정에 주로 사용(가격이 높아 수처리 용도에 적용은 비교적 낮음) 	<ul style="list-style-type: none"> · 1~100ppm pore · 갈탄을 가공한 것이 주로 사용됨. · PACT 시스템으로 응용 · 수처리 여과제 용도로 주로 적용 	
요오드가 (Micro pore의 크기)	900~1,100	800~1,200	
Solvent(Benzene, Toluene) 흡착력 비교 계략치	40%	30%	
대표적 Maker의 예	<ul style="list-style-type: none"> · (주)삼천리 · Calgon · UCC 	<ul style="list-style-type: none"> · (주)삼천리 · Norit · Calgon · UCC 	
공극 면적	500~1,500m ² /gr		

었다. 그러나 내구성과 원료의 확보가 쉬운 석탄계(갈탄 또는 역청탄) 활성탄을 가공처리하여 오늘날 상용화하는 실정이며 수처리에 사용되는 활성탄의 공극은 외부 Macro pore의 직경이 100~1,000nm, 1~100nm의 Micro pore로 이루어진 활성탄이 주로 사용된다.

활성탄의 흡착능력은 제거하고자 하는 오염물이 종류에 따라 차이가 있으므로 실제 활성탄을 이용한 처리 공법을 검토하고자 할 경우에는 <표6 -6>에 나타난 물질별 흡착Parameter를 이용한다.

활성탄의 물질별 흡착 Parameter는 분자량이 큰 물질과 물과 잘 섞이지 않는 물질에 대해서는 흡착력이 큰 것을 의미한다.

또한 활성탄은 온도, 습도가 증가할수록 흡착 효율이 감소하는 특성을 갖고 있다.

활성탄은 기공을 갖는 탄소 덩어리로서, 흡착성은

은 공극(pore)의 분포와 공극의 크기에 의존한다.

Reuse를 위한 활성탄의 용도는 석유화합물과 같은 물에 잘 녹지 않는 유기물을 손쉽게 제거하는 용도가 최적 사용처가 될 수 있으며, 이때 필요한 활성탄의 양이나 교체 주기등은 전술한 등온흡착식과 처리 대상 유기물의 양과의 관계식에서 검토되어야 한다.