

산업계실례발표 II

分離膜에 의한 難分解性 有機溶劑 廢水의 分流 處理 工程 開發

황영하, 이은영, 추종만
동안엔지니어링(주)수질연구소

序 言

환경오염이 심각해 질수록 수자원에 대하여, 생산공정에서 발생하는 폐수를 환경오염 기준치 이내로 처리후 단순 방류하는 소극적인 방법에서 보다 효과적이며 경제적인 처리 방법으로 개선하는 적극적인 인식의 전환을 요청받게 된다. 이것은 생산성에 직결되는 중요한 문제이며 기업의 경쟁력을 강화하는 조건이라 아니 할 수 없다. 더욱이 정부에서는 수자원의 고갈로 상수도 과다 수요업체를 대상으로 하는 오,폐수의 중수도화 정책을 시행할 예정이며, 세급및 상수도로 감면 혜택등으로 실질적인 상수도 절감을 유도하고 있으며, 금년 12월 부터 시행키로 발표된 바 있어, 이와 관련되는 기술의 관심이 그 어느때 보다 높아 지고 있다. 오,폐수 재사용의 기술은, 분류 처리 기술과 고도 처리 기술, 난분해성 폐수의 처리 기술로 크게 나누어 지는데, 당사가 반도체 도금 공장인 A 산업체에 적용한 분리막에 의한 난분해성 유기 용제 폐수의 처리 공법에 대한 연구 개발 실례를 소개하고자 한다.

分類 處理 및 再利用

재사용을 위한 폐수의 고도 처리 및 분류 처리의 특징 및 장점은 다음과 같다.

- , 폐수처리장에 유입되기 전에 폐수를 농도별, 특성별로 분류함으로써, 처리 프로세스별로 중복 처리를 피할 수 있는 효과적이고 경제적인 처리 기법이다.
- , 시대적으로 수자원에 대한 인식이 향상되고 있으며, 향후 시행될 오,폐수 재사용 설비에 대한 정부의 세제 지원 및 각종 혜택의 정책에 부응할 수 있다.
- , 폐수 배출의 감소화로써, 점차 강화되는 환경처의 총량규제에 대응할 수 있다.
- , 용수 재사용으로 인한 자원화로 그 경제성을 획득함으로써, 원가 절감에 기여한다.
- , 설치 면적의 최소화로 부지절감 효과를 부차적으로 기대 할 수 있다.
- , 타 폐수에 비하여 도금폐수는 근원적으로 폐수의 분류 및 오염원의 추적과 설계 적용이 용이하며 오염물질의 특성이 확실하게 구분됨으로써 분류처리가 가능하며 재사용할 수 있으므로 타 업체에 비하여 손쉽게 경제성을 획득할 수 있다.

廢水 排出 現況

단일 품목의 생산 규모로는 세계 최대의 반도체 조립 회사인 A사의 경우, 폐수의 대부분이 그림-1 과 같이 도금 공정에서 배출되며, CHEMICAL DEFLUSH, SOLDERING, TIN PLATING, SOLDER PLATE 등의 공정으로 대별된다. 단위 공정별로 폐수의 특성은 매우 상이하나, 오염물질의 특성상으로 분류하면, 농후 Cu 함유 폐수(STREAM #1)와, 저농도의 중금속 함유 폐수(STREAM #2), 유기성 폐수 및 잠배수(STREAM #3)로 구분할 수 있으며, 당초 설비시 부터 폐수 배출 배관 라인을 특성별로 구별 설치하였다.

이 분류 배관은 폐수 재사용 공법이나 효과적인 분류 처리에 있어서 매우 중요한 설비사항으로써 사전에 생산라인의 오염물질에 대한 철저한 분석과 평가 없이는 불가능한 것이다. 한편, 생산폐수의 농도별, 특성별로 최종 구분된 혼합 폐수의 농도 및 폐수량은 표-1과 같다.

그림-1 생산공정도

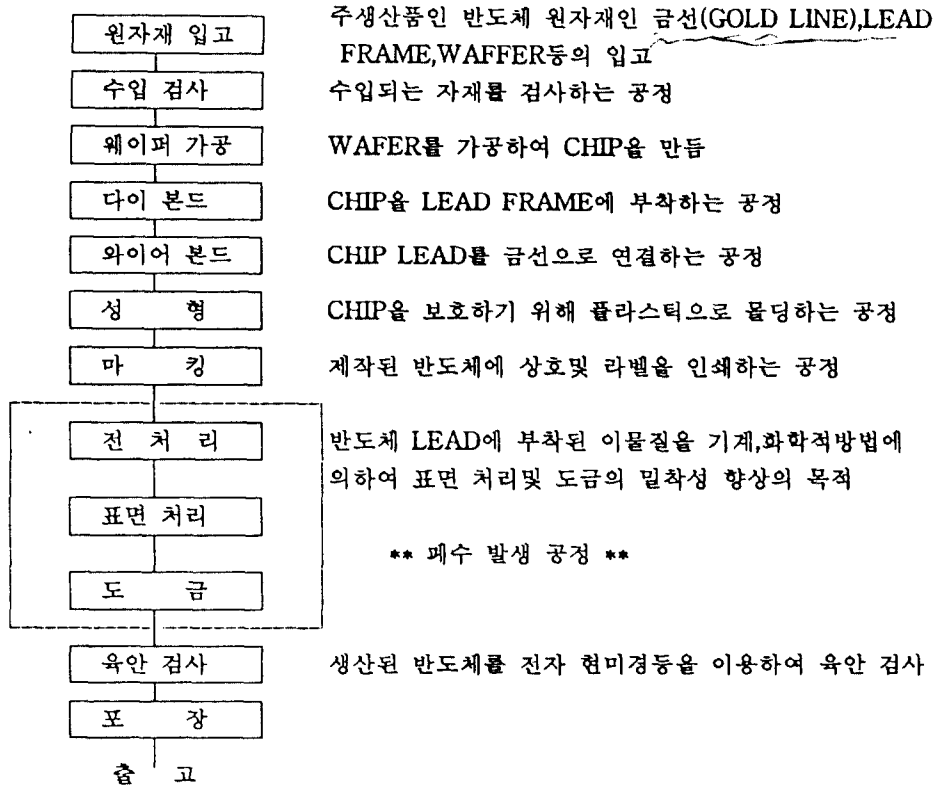


표- 1 폐수의 특성별 농도(중합)

STREAM	METHOD	GPM	COD mg/l	Cu ppm	Pb ppm	Sn ppm	Fe ppm	Zn ppm	TDS ppm	pH
# 1	IX/ER	82	263	87.7	-	-	1.68	1.29	4574	
# 2-1	MEMBRANE	33	-	-	0.5	3.03	-	-	230	
# 2-2	MEMBRANE	91	-	-	5.9	53.7	-	-	753	
# 3	T/T	28	138	-	-	-	0.45	-	-	
TOTAL		234	108	30.7	2.4	21.3	0.64	0.45	1928	

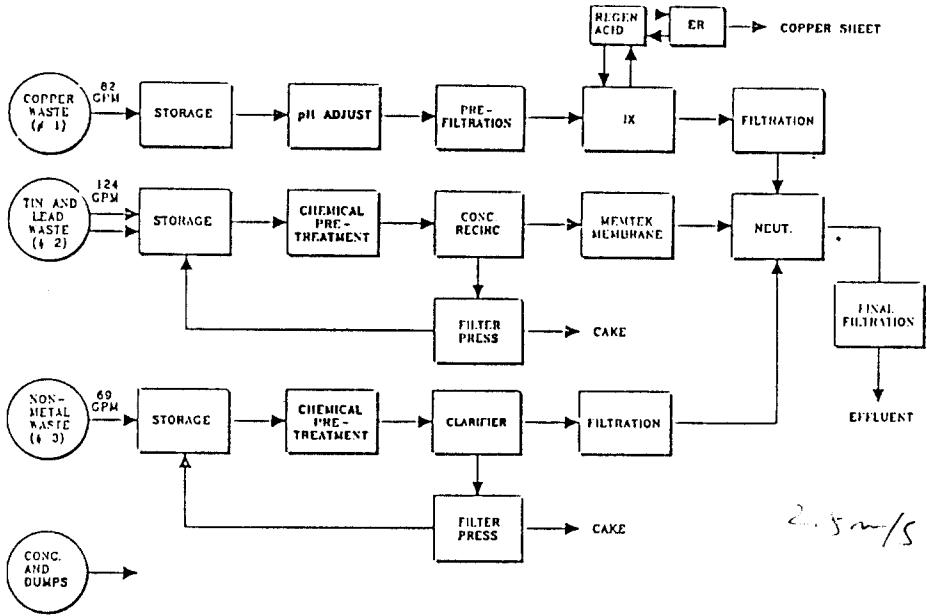
자료근거 ; 도금 농후 폐액을 감안한 설계치임. COD 측정방법; 중크롬산법

Handwritten signature

分流 處理 概要

A 산업의 반도체 도금 폐수에 대한 분류 처리 설비는 위치적 입지조건, 방지시설의 안전성, 폐수 재사용으로 인한 경제성 획득, 분류 처리로 인한 효과적 처리, 향후 환경정책을 감안하는 미래 지향형의 관점에서 설계 시공되었다. 각 처리공법은 그림-2와 같이 중금속 함유 폐수인 STREAM #1,2는 미국의 MEMTEK사에 의한 분류 처리 기법인 IX/ER과, MEMBRANE SYSTEM으로 처리하며, 유기성 잡폐수인 STREM #3은 화학적 응집 침전법과 최종 물리적 여과처리하여, 처리후 전체 혼합 후 방류한다.

그림-2 분류 폐수처리 공정도



重金屬 回收 裝置 (IX/ER SYSTEM)

구리가 함유된 폐수를 약품에 의한 침전분리 및 전처리 공정을 거치지 않고 pH 조정 후 PRE FILTER, CARBON FILTER 및 이온교환 수지탑을 통과한 다음, 전기 분해에 의해 구리(전기동)를 재사용이 가능한 금속판으로 회수한다. 따라서, 유해한 SLUDGE의 발생이 전혀없는 동시에 재활용 가능한 깨끗한 처리수를 얻을수 있다.

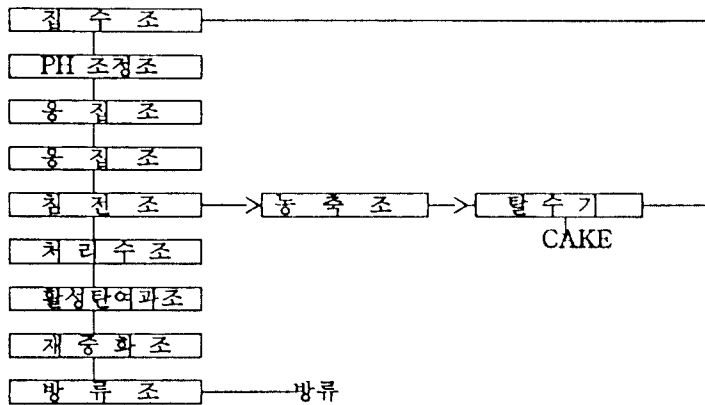
膜分離 裝置 (MEMBRANE SYSTEM)

주석 또는 납이 함유된 폐수를 MEMTEK TUBULAR MEMBRANE (0.1 마이크론)의 분리 조건에 맞도록 화학적 전처리를 한 다음, 고형물(SUSPENDED SOLIDS)의 농도를 일정하게 유지하면서 막 모듈(MEMBRANE MODULE)내로 빠른속도(난류, 12-15 FT/SEC)로 통과시키고 농폐액은 계속해서 재 순환시켜서 고형물질이 일정농도(2-5%) 이상이 될 경우, 슬러지 저장조로 이송후 탈수 처리하는 분리막을 응용하는 신기술 공법이다.

物理,化學的 處理 裝置(TOTALTREAT SYSTEM)

중금속을 함유하지 않은 유기성 폐수와 기타 잡배수는 재래식 방법인 물리,화학적으로 처리된다. 그러나 이 부분의 폐수는 대부분이 유기용제 세척 폐수임을 감안 한다면 별도의 생물학적 처리공정을 통한 효과적인 공정개발이 요망되고 있으며, 많은 개선의 여지가 있는 공정이라 할 수 있다. 한편, 각 도금조에서 주기적으로 배출되는 도금 폐액은 별도의 저장조에 저류되어 폐기물 업체에 위탁 처리토록 하였다.

그림- 3 반도체 도금공장의 재래식 폐수처리 계통도



本 論

이러한 분류 처리 공법으로써 폐수를 재사용 할 수 없지만, 효과적이며 경제적인 공법이다. 그러나, STREAM #3에서 강력한 유기성 오염원의 공정이 # CDF LINE의 독립 공정으로써, 유기용제의 세척 폐수폐수가 일정하게 유출되는 특징을 가지고 있으며 일반적으로 난분해성 물질로 인식하여 대개의 경우 합병 회석 처리 하고 있다. 그러나 이 폐수를 효과적으로 분리 처리하여 안전하게 방류시킬 수 있는 공법이 개발된다면 폐수 재사용이 획기적으로 이루어 질수 있음과 동시에 경제성을 획득할 수 있는 중요한 과제라고 할 수 있다. 그에 대한 처리 공정의 상세한 공법의 연구 개발 내용은 다음과 같다.

1, 有機溶劑 洗滌 廢水의 分析 및 特性

COD(Mn) ; 700 ppm	COD(Cr) ; 1,800 ppm	BOD1 ; ZERO
BOD5 ; 720 ppm	pH ; 7.3	NH4-N ; 0.156 ppm
NO2-N ; 0.017 ppm	NO3-N ; 1.15 ppm	T-P ; 0.044 ppm
SS ; NEGLIGIBLE		

2, 生物學的 難分解度

BOD5/COD(Cr) ; 0.4 ,일반적으로 * BOD5/COD(Cr)의 비가 0.3이상이면 미생물에 의해 분해가능한 것으로 사전 평가함.이 폐수는 0.4이므로 미생물의 분해가 가능하나 난 분해성임을 알수 있다.

3, 自然 沈澱 (6時間)및 凝集 實驗

	침전 전 COD	침전 후 COD
원 수	480 ppm	480 ppm
생물학적 처리수	370 ppm	360 ppm

PH 6.5에서 ALUM 1.5 ppm,응집제 3 ppm을 첨가시 가장 양호한 응집 침전이 일어났으나 처리 전후의 COD에 차이가 전혀 없었다. 한편, 혐기성 분해 실험으로써, 플라스크에 시료를 가득 채우고 실온에 4일간 방치한 다음 COD 변화를 보았으나, COD(최초); 480 ppm COD(4일후); 480 ppm 이었다.

4, 蒸發法(EVAPORATION)

유기용제 원액을 TAP WATER로 희석하여 COD 600 PPM으로 조정 한 후,최초의 원액량 150 ML를 실험기구 증발기를 이용하여 증발시켜 그 농축액의 량과 COD량을 연속 4회에 걸쳐 측정하였다. 그 결과 표-2와 같이 농축 배수는 최소 3 배에서 최대 6.8 배였으며 증발 농축수의 COD농도는 최소 44.7 PPM에서 최대 124.3 PPM으로 나타났으며, COD 제거율은 최고 92.55%, 최저 79.28%, 평균 88 %의 제거율을 보였다.

표- 2 증발법에 의한 처리효과

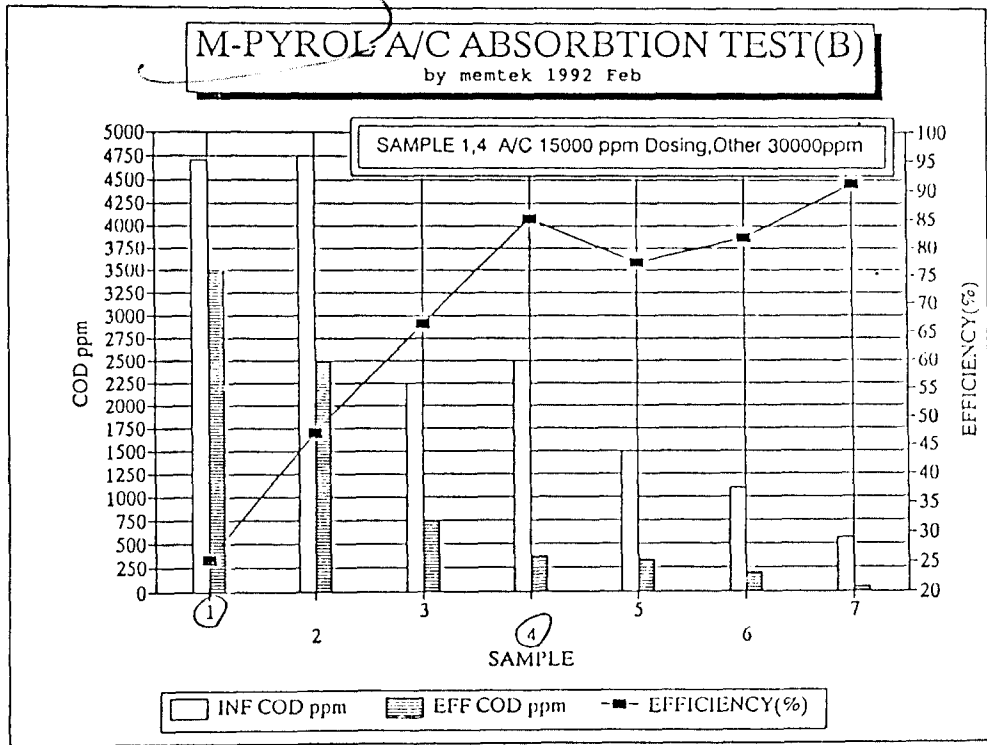
	원 폐수	처리후	기 타	최종처분방법
VOLUME (TON/DAY)	81.7	12	농축수, 농축율 6.8배	별도 폐기물 처리
		69.7	응축수	방 류
COD, ppm	1,000	120	제거율 88 %	
		6,111	농축수	

실제 생산라인 CDF #1에서 배출되는 유기 용제 세척 폐수에 적용한다면, COD의 농도및 량의 예상치는 1,000 ppm,15 GPM 이므로, 그 처리 효과는 표- 2와 같다.

5, 활성탄 흡착법(ABSORTION)

유기용제 원액을 희석하여 조제한 SAMPLE을 여러가지 농도로 조성하여 활성탄을 15g/l와 30g/l를 투입한 후 흡착 효과를 살펴보았다. 그 결과 원액의 COD 농도가 COD 196,000 ppm에서 활성탄 15 g/l를 투입한 경우, 약 18.36%로써 고농도에서 활성탄 흡착은 제거 효과가 매우 미미한 것으로 나타났다. 또한 원액수의 COD농도가 낮을수록 활성탄 흡착에 의한 COD 제거율이 높아졌으며, 활성탄 투입율을 15g/l보다는 30g/l가 더 효율이 좋았다.

그래프-2 활성탄 흡착 실험의 결과(저농도)



6, 오존 처리법(OZONATION)

오존에 의한 유기용제 폐수에 대한 처리효율에 대하여 180ppm의 오존 투입율과 용량 10 liter를 가지고 각각 3,5,8 시간에 걸쳐 연속적으로 COD 제거 실험을 하였다. 그 결과 제거 효율은 매우 미미하였다. 그것은 이 유기용제의 결합 구조가 매우 안정된 구조로써 오존에 의하여 분해가 전혀 일어나지 않음을 알 수 있다.

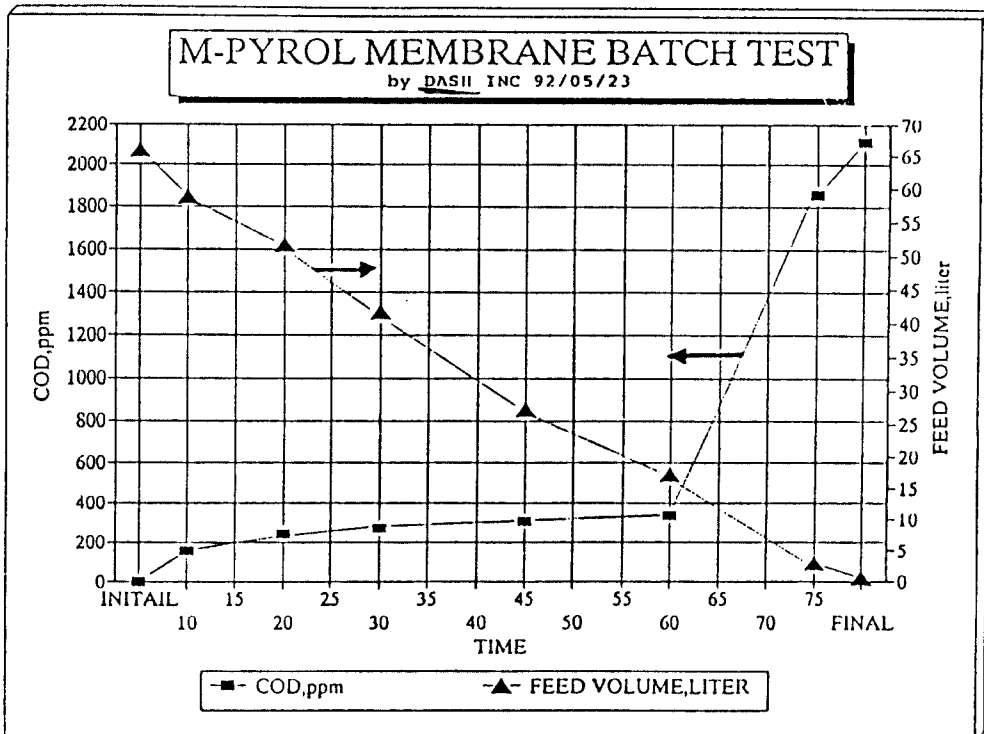
6, 逆滲透法(REVERSE OSMOSIS)

유기용제 원액을 희석하여 COD 2038.9 ppm으로 조성한후, 원수조에 66 리터를 최초의 원액량으로 하고 역삼투압 실험장치를 약 75분 정도 BATCH TYPE으로 연속 가동하면서, 최초 원수액의 변화량, 투과수량, 투과수의 COD 농도, 농축수의 양 및 COD 농도등을 측정하였다.

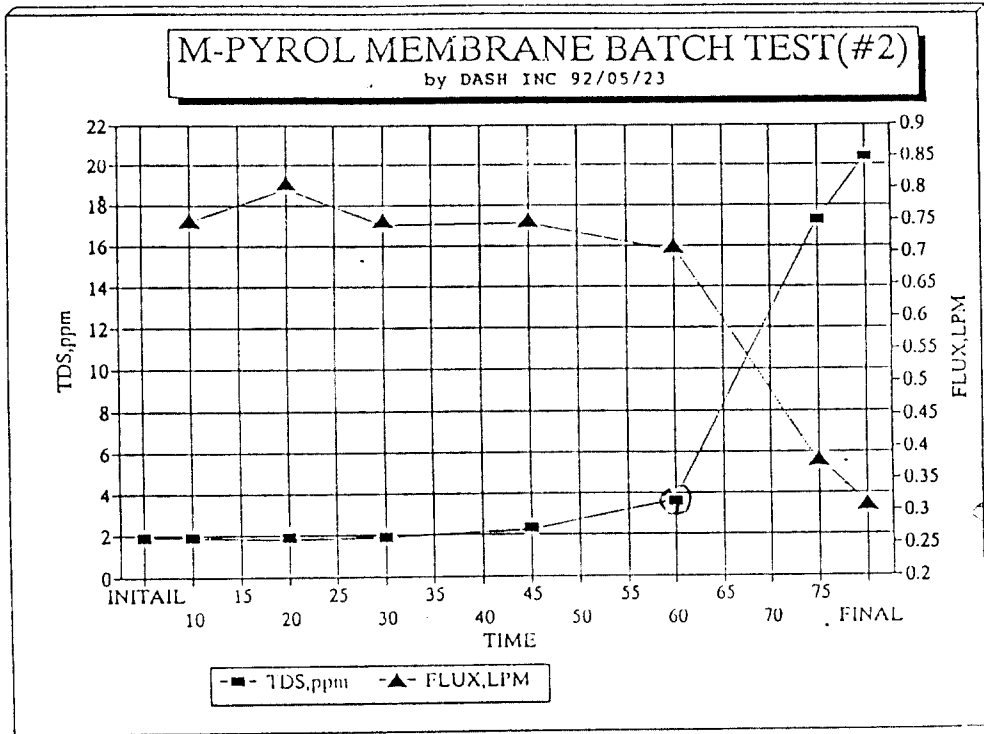
MEMBRANE ; APPLIED INC 1504, 57 mm DIAMETER x 300 mm Length
 TYPE ; SPIRAL WOUND TFC DESIGN FLUX RATE ; 100 GPD
 OPERATION PRESSURE ; 250 PSI 실험 방법 ; BATCH TYPE

그 결과 그래프-3 과 같이 투과수량은 1 시간 이내에서 0.71 - 0.81 LPM 으로서 거의 동일한 수량으로 투과되었고, COD 또한 153.4 - 330.1 ppm 으로서 제거율은 92.4 - 83.8 % 로써 높은 제거율을 보였다. 그러나 1 시간 이후(농축배수 약 4.5배)에는 급격히 처리수의 COD 증가 및 TDS의 급격 증가, FLUX의 감소현상을 보였다. 이 실험에서 농축한제는 약 4.5배이며, COD 제거율은 상당히 안정적으로 얻을 수 있다.

그래프-3 MEMBRANE BATCH TEST(1)



그래프- 4. MEMBRANE BATCH TEST(2)



7, 生物學的 處理

처리공법 ; 섬모상 접촉 여재를 이용하는 생물막법과 보통 침전조를 사용하는 연속 실험
 REACTOR VOLUME/Q'TY ; 15.4 L/L SET
 체류 시간 ; 24 시간(Q=10.7 ml/min)또는 0.5일, 2일
 PH=7.9, DO=2.5 mg/L, TEMP= 26.5C'

실험 결과

-, 슬러지 호흡율 변화 측정으로 독성 실험한 결과 무독성으로 판정되었으며, 유입수의 COD가 700-800 ppm 일 경우, 체류시간 1일이면 처리 효율을 80-90% 이었으나, 0.5 일의 체류시간이면, 40%이하로 저하되며, 500-1,700 ppm 까지 상승하면, 체류시간에 관계없이 30-40% 정도로써 낮은 제거 효율을 보였다. ?

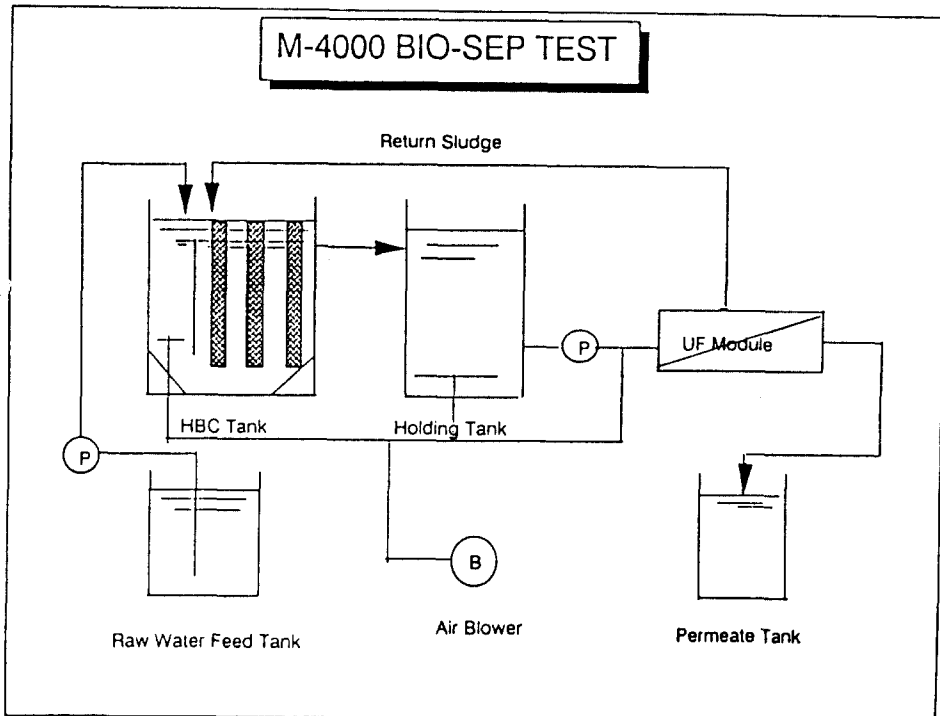
-, N(요소,UREA), P(인산 용액)의 첨가는 미생물 증식이 향상되어 처리효율이 증가하였으며, 실제 적용시 적정 공급이 요망된다. 한편, 폭기조내 미생물 상을 보면 섬모상 생물막에는 세균과 고착성 섬모충류가 많이 출현하고 있어 섬모상막이 COD 처리효율에 크게 기여하는 것으로 추정된다. 세균류는 선상 세균이 출현하였고, 원생동물류는 소형 편모충류가 우점종이었으며, 섬모충류, NEMATODA, 원생동물의 활동이 활발하였음. 또한, 생물막 사이의 혼합액에는 부유세균만이 출현하고 있어 방류수가 자연히 백탁된다.

그러므로 이 부유균을 제거하는데 방류수를 0.45um FLITER로 여과하면 부유균이 제거되어 COD제거 효율이 향상되었다. 그것은 본 폐수가 생물학적으로 유기 오염 물질이 분해가 되었으나 처리수에서의 효과적인 균체의 분리가 제거 효율에 매우 큰 영향을 초래함을 알 수 있고, 침전 분리가 곤란한 폐수의 특성을 알 수 있다.

8, "BIO-SEP" 연속 실험

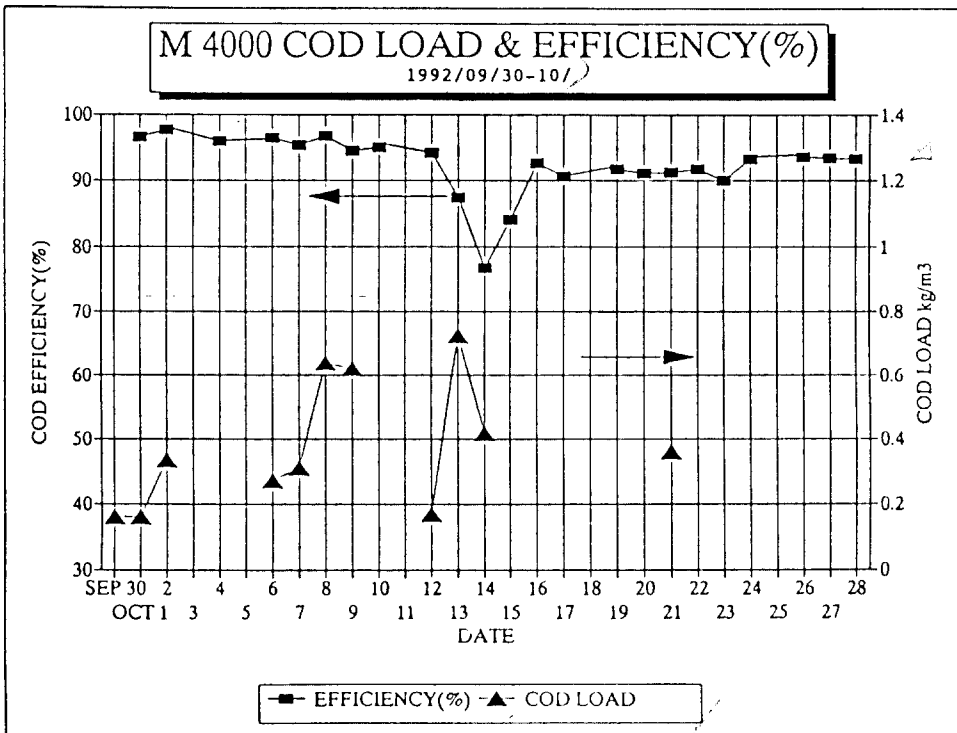
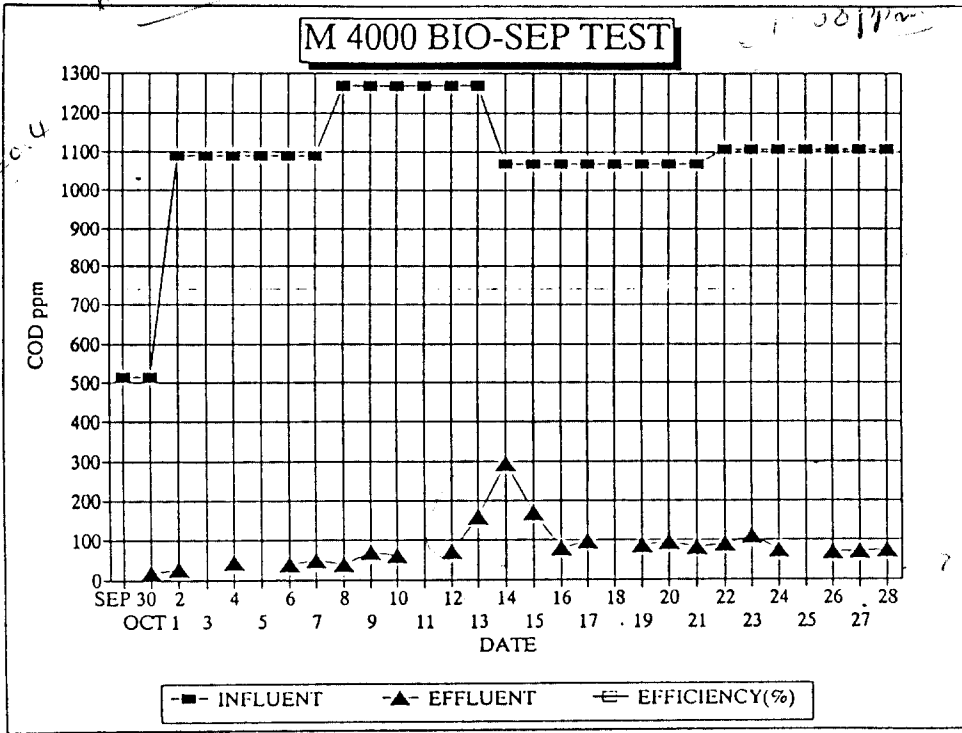
- , 본 실험은 난분해성 폐수인 유기용제 세척 폐수를 HBC의 생물막의 분해 반응조와 분리막을 침전조로 처리키 위한 공법 개발의 실험이다. 장치의 구조는 사각 아크릴 단일조로 제작, HBC폭기조와 1차 처리수조, 그리고 분리막 처리 장치로 구성하였고, 폭기조의 하부에는 유체의 흐름을 원활및 혐기화를 방지키 위한 경사부를 두었으며, 폭기부에는 방해판을 설치하여 폭기기포에 의한 접촉제의 부착생물막(BIO-FLIM)이 깨지지 않도록 하였으며, 접촉 여재의 길이는 30 cm의 길이로 된 것 3조를 1열로 하여 3개열로 배치하였다. MEMBRANE은 UF, N-사 제품을 사용하였다.

- , 공기 공급은 별도의 AIR COMPRESSOR에 의하여 3kg/cm의 압력으로 인조세라믹 DIFFUSER에 의하였으며, 1차 처리수조는 전기발생식 DIFFUSER를 이용하여 폭기하였으며, 온도는 간헐적인 측정에 의하여 반응조내에서 20°C 정도가 유지되었다. 한편, HBC 조에 대한 COD 용적부하는 0.4를 기준하였으며 1차 처리수조는 폭기를 겸하였는데 2 일의 체류 시간으로 하였고, 종균제 ENVIRO-ZYME 216(수입완제품)을 1 스푼(65mg)정도 사용하였고, APM(무기 영양소)을 300ppm을 주입하여 효과를 관찰하였다.



* Potomac

BOD
COD_u



結 論

- 1, 본 유기 용제 폐수의 분류 처리 필요성은 폐수 재사용 성패 여부에 중요한 판단이다. 이것은 난분해성이기 때문에 종래의 회석 방류 방식으로는 재사용이 불가능하다.
- 2, 이 폐수의 특성은 생물학적으로 분해는 잘 이루어지나, 부유물질이 거의 없는 특성과, 기여 미생물의 난침전 특성 때문에 COD의 제거 효과가 매우 저하된다. 따라서 난 침전성 미생물을 효과적으로 분리하는 방법이 별도로 적용되지 않는 한 좋은 처리 효율을 기대할 수 없다.
- 3, 당사가 순수 자체 개발한 분리막을 고액 분리로 이용하는 난분해성 유기용제 폐수의 생물학적 처리 공법("BIO-SEP")은 연속적이고 안정적인 방법으로 85% 이상의 COD 제거율의 높은 성과를 얻었다.
- 4, "BIO-SEP"은 가장 경제적인 유지 경비로써 난 분해성 유기 용제 폐수를 안정적으로 처리 할 수 있는 공법이다.
- 5, A 산업에 BIO-SEP을 적용할 경우, 약 1300톤/일의 폐수중 약 800톤/일 이상 저렴한 가격으로 재사용이 가능하여져서 시설 투자비가 2.5년 이내로 회수 될 것으로 기대된다.
- 6, 적용 대상으로 검토한 공법의 순수 유지 경비는 중발법일 경우, 연간 8.9억 원, 활성탄 일 경우 5.1억, 역삼투 농축법 2.7억, "BIO-SEP"은 약 1.0억 이었다.
- 7, MEMBRANE FOULING문제는 당사 고유의 AUTOMATIC TIME SCHEDULE에 의하여 MLSS 5,000ppm의 조건하에서 3개월간의 화학적 세정방법 없이 연속적으로 처리하였다.
- 8, "BIO-SEP"은 재사용을 위한 고도 처리 및 분류 처리시에 파생되는 난분해성 COD 폐수 처리 공법으로써 이 분야에 많은 보급이 기대된다.
- 9, 역삼투 분리막 법에 의한 유기 용제 폐수의 농축 분리 방식은 경과 시간에 따른 MEMBRANE의 파손등의 영향은 파악하지 못하였으나, 타 공법에 비하여 비교적 우수한 공법으로 판정되었다. 특히 처리장 부지가 협소한 경우에는 본 공법을 적극 고려하여 할 필요가 있다고 판단된다.
- 10, "BIO-SEP"은 초기 세균의 번식에서도 유기물질이 잘 분해되며 BIO-MODULE에 서식하는 미생물군의 종이 매우 다양하므로 환경적 충격(온도, 유기물질 부하, 화학적 영향)으로부터 영향을 덜 받으며, 슬러지 팽화 현상에 의한 난침전성에 대하여 문제가 발생되지 않는다.
- 11, 잉여오니의 양이 매우 적어지며, 탈수 경비 및 폐기물 처분비가 획기적으로 감소된다.
- 12, 일반 폐수의 경우, 원수의 부유물질은 최종 침전조에서 미생물 FLOC과 공침 현상으로 상등액의 투시도가 좋아지는 경향이 있으나 유기용제 폐수는 부유물질이 거의 없는 상태이므로 기여 미생물이 난침전성임과 미세 세균임을 알수 있다. 따라서 이러한 폐수는 종래의 물리적 침전 분리 방식을 채택하는 HBC공법이나 접촉식 방식이나 활성오니 처리나 그 일반적인 공법으로는 높은 처리 효율을 기대하기가 어려운 폐수이다. 따라서 분리막을 침전 분리조 대응으로 이용하는 본 "BIO-SEP" 프로세스는 그러한 문제를 해결하였다.