

## 정유공장폐수처리용 Bio/UF 복합공정에 관한 연구

이호창, 최성부\*, 상병인\*\*, 황종식\*\*, 이규현\*\*\*, 김병식  
동국대학교 화학공학과, 용인대학교 환경보건학과\*,  
경인에너지 연구소\*\*, 선경건설 연구소\*\*\*

### The Study on the Biological/Ultrafiltration Hybrid System for the Treatment of Refinery Wastewater

H.C. Lee, S.B. Choi\*, B.I. Sang\*\*, J.S. Hwang\*\*, K.H. Lee\*\*\* and B.S. Kim  
Dongguk Univ., Yong-in Univ.\*, Kyung-in Energy Co\*\*, Sunkyung Construction Co.\*\*\*

#### 서론

산업폐수중 정유공장폐수는 평균 COD가 50 ppm정도로 도시하수에 비해 수질이 양호하여 폐수처리가 쉽고 재활용이 가능하나 다른 산업폐수와 달리 부유상태 또는 유화된 기름성분이 포함되어 있어 유분처리가 필수적이다. 따라서 일반적인 수처리방법인 생물학적 처리방법으로는 유류의 생물학적 처리가 불완전하고 짧은 시간에 처리하기 어려우므로 다른 처리방법이 요구된다. 이와 같은 유분함유폐수의 처리에 시도되고 있는 최신기술 중의 하나가 한외여과막공정이다. 이 공정은 친수성 소재의 한외여과막을 사용하여 유분과 물을 분리시킬 수 있다.

본 연구에서는 정유공장 최종방류수로 부터 양질의 재생수를 생산하기 위하여, 생물반응조와 한외여과막공정을 복합시킨 Bio/UF복합공정을 이용하여 수질개선효과 및 처리효율을 조사하였다.

#### 이론

폐수처리를 위한 Bio/UF 복합공정을 그림 1에 나타내었다. 본 공정에서 한외여과막의 역할은 생물학적 반응조에서 분해하지 못한 유분을 배제하여 생물반응조내로 재순환 시켜 반응조내의 유분농도를 증가시켜 유분 분해성 미생물생장

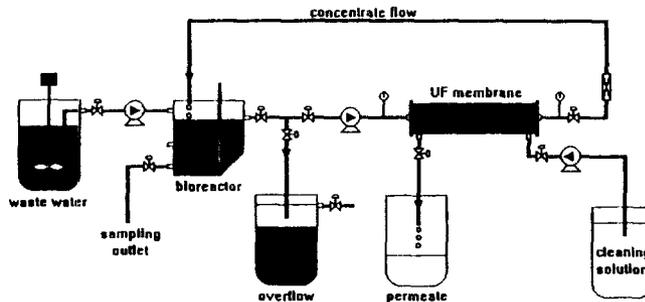


Fig. 1 Diagram of Bio/UF hybrid system

에 도움이 되며, 효과적인 고-액분리를 수행하여 현탁물질 뿐만 아니라 용존된 고분자화합물까지 함께 배제시켜 생물반응조로 되돌림으로서 미생물의 성장에 도움이 되는 영양분을 제공하여 미생물의 성장을 촉진시킨다. 방류수 측면으로는 한외여과막은 이러한 유분성분, 현탁물질 및 용존된 고분자물질을 제거하여 수질을 향상시키는 역할을 한다. 한편 생물반응조는 생물학적처리에 의해 유기물을 분해시키고 무기물질을 슬러지화하며, 한외여과막의 배제수 용질농도를 일정하게 하여 막의 오염을 최소화 시켜준다. 따라서 Bio/UF복합공정은 단일공정보다 ① 유출수 수질을 보다 향상시키고, ② 잉여슬러지 생산량 감소시키고, ③ 충격부하(upset)에 민감하지 않고 ④ 고농도, 복합산업폐수를 처리할 수 있으며 ⑤ 모듈 단위로 제작 가능한 특징을 갖고 있다.

**실험**

실험에 사용된 폐수는 폐수의 수송에 따른 변질을 막기 위하여 정유공장폐수와 유사한 합성폐수를 제조하여 사용하였다. 폐수저수조에서 충분히 교반된 합성폐수는 펌프를 통해 2L/hr로 폭기조에 공급되고, 폭기조에서 미생물에 의해 처리된 폐수는 침전조로 공급되며, 침전조의 상층의 유출수는 펌프를 통해 직접 중공사형의 한외여과막에 공급된다. 막모듈 뒷면에 설치된 압력조절밸브를 이용하여 압력차를 일정하게 조정후 폐수가 한외여과막을 투과하도록 설계하였다. 한외여과막을 투과되지 못한 농축수는 재분해를 위해 폭기조로 다시 유입되고, 투과된 투과수는 방출된다. 한외여과막은 선경인더스터리사의 superane 0810을 사용하였고, 미생물 반응조의 HRT를 12시간으로 하였으며, UF투과장치의 효율을 평가하기 위하여 막양단의 압력차를 0.25-2.5 atm에서 시간에 따른 플럭스 변화량을 측정하고, 1N-NaOH 용액을 이용하여 막세정을 한후 투과유량도 측정였다. 한편 수질은 COD<sub>cr</sub>, BOD<sub>5</sub>, 유분, MLSS, SVI등을 측정하여 평가하였다.

**결과 및 토론**

회분식 생물반응조에서 중량천 하수처리장의 활성슬러지와 K정유공장폐수 중

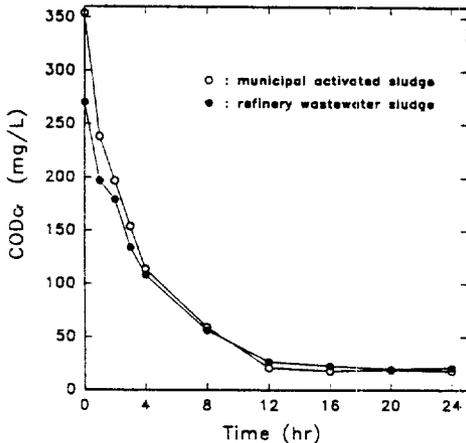


Fig. 2 The effect of time on COD<sub>cr</sub> in the activated sludge batch reactor.

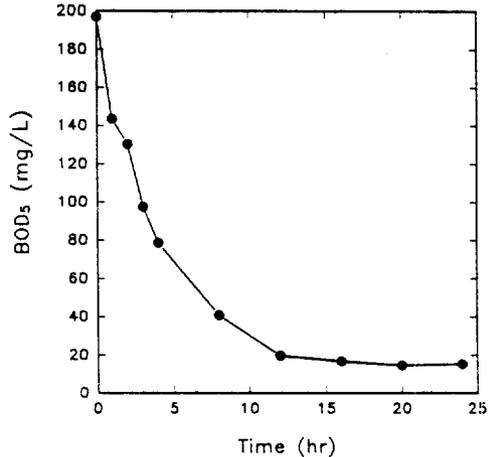


Fig. 3 The effect of time on BOD<sub>5</sub> in the activated sludge batch reactor

의 활성슬러지를 이용하여 시간에 따른 합성폐수의 COD변화를 그림 2에 나타내었다. 합성폐수는 초기 10시간 동안에 급격한 분해반응을 일으켜 COD농도가 급격히 감소하고 12시간이 지난에 따라 평형상태에 도달하였으며, 중량천의 활성슬러지를 이용한 분해결과가 K정유공장 활성슬러지보다 다소 우수한 결과를 나타내고 있다. 중량천 활성슬러지에 의한 COD의 제거율은 12시간 이후 94%이상이었으며 16시간 이후의 COD농도는 20 ppm 이하로서 약 95%의 제거율을 나타내었다. 이 결과를 토대로 연속식 미생물 반응조의 반응기내 체류시간은 12시간이 적당한 것으로 나타났다. 그림 3에는 시간에 따른 BOD의 변화를 나타내었으며, COD변화와 유사한 결과를 얻었다.

Bio/UF복합공정에 있어서 시간에 따른 합성폐수의 COD와 BOD의 변화량을 그림 4와 5에 각각 도시하였다. 약200ppm의 COD를 갖는 합성폐수로부터 미생

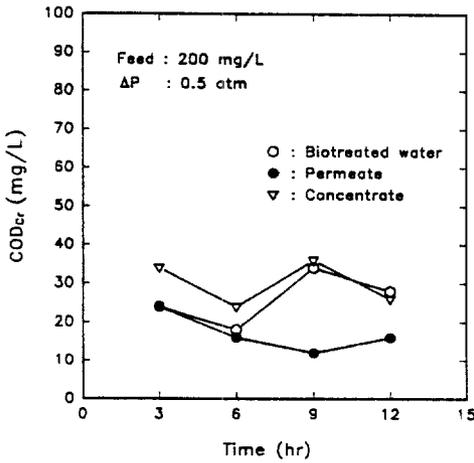


Fig. 4 The effect of time on COD<sub>cr</sub> in Bio/UF hybrid system.

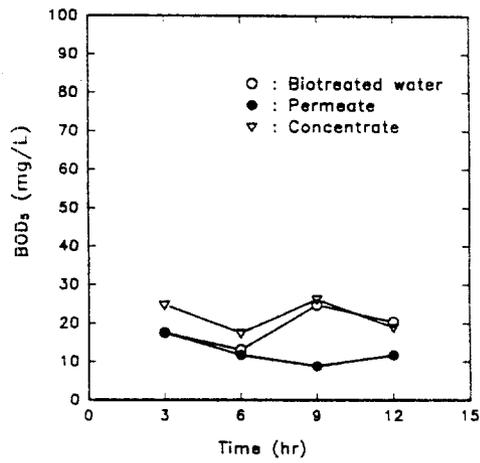


Fig. 5 The effect of time on BOD<sub>5</sub> in the continuous activated sludge reactor

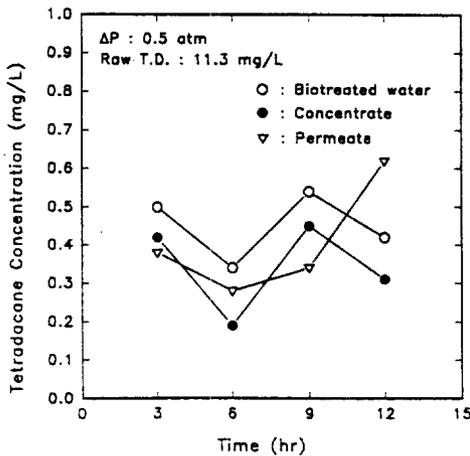


Fig. 6 The effect of time on tetradecane concentration in Bio/UF hybrid system

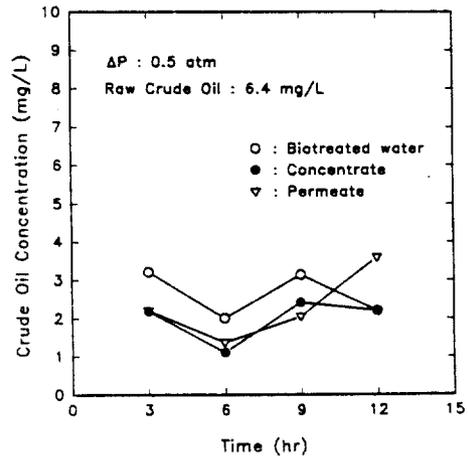


Fig.7 The effect of time crude oil tetradecane concentration in Bio/UF hybrid System

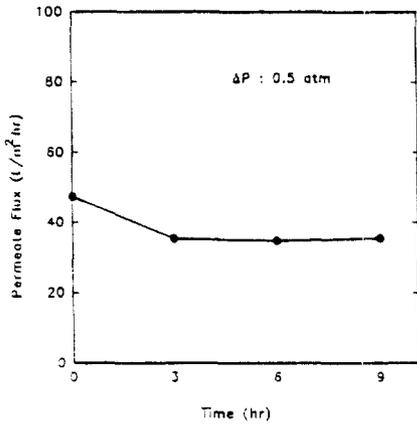


Fig. 8 The effect of time on permeate flux at 0.5 atm.

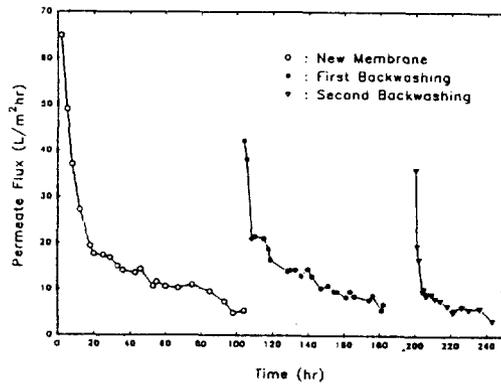


Fig. 9 The effect of time on permeate flux by backwashing

물반응조 유출수의 COD는 20~35ppm으로 유동적이며, 한외여과막을 통한 투과수의 COD는 13~25ppm으로 폐수의 93%까지의 COD 제거율을 보이고 있다.

정유공장폐수의 특성성분인 유분의 제거효율을 평가하기 위하여 tetradecane 및 crude oil을 각각 11.5 ppm 및 6.5 ppm을 함유한 합성폐수를 제조하여 Bio/UF복합공정의 성능을 조사하였다. 그림 6 에는 tetradecane의 제거효율은 미생물 반응조보다 한외여과막공정이 높게 나타나고 있으며 처리수질의 tetradecane농도는 0.3ppm-0.5ppm범위를 나타내고 있다. 그림7은 crude oil에 대한 처리결과로서 원유의 제거율도 한외여과공정이 미생물반응조 보다 높게 나타나고 있으며 처리수질의 crude oil의 농도는 1.7ppm-2.5ppm을 나타내고 있다.

Bio/UF 복합공정에서 압력변화에 따른 막 투과수의 유량을 측정하기 위하여 짧은 시간내에 실험하여 오염의 영향을 최소화 하였다. 유량은 압력변화에 따라 선형적으로 증가하였으며, 0.25~2.00atm으로 압력이 변화하는 동안 투과유량은 20~105ml 로 변화하였다. 그림 8에 압력차 0.5atm하에서 시간에 따른 투과유량의 변화를 나타내었다. 초기에 급격히 감소한 flux는 3시간 이후 안정화 되어 있음을 알 수 있다. 그림 9에 각세정 전후의 투과효율을 나타내었다. 이때의 막양단의 압력차는 1atm이다. 한외여과막은 초기 10시간 동안 급격한 플럭스 감소를 나타내고 있다. 그 이후 20 시간 이후 서서히 감소함을 나타내고 있으며, 막의 backwashing 효과를 관찰하기 위해 100시간이후 backwashing을 하였다. backwashing이후의 투과유량은 초기유량의 70%를 나타내었으며, 시간에 따른 감소경향은 초기와 같았으나 유량의 감소주기가 점차 짧아짐을 나타내어 역세척의 방법에 대한 연구가 보다 필요할 것으로 판단된다.

**참고문헌**

1. D.Bhattachryya, A.B.Jumawan Jr., R.B.Grieves, S.O.Witherup, "Ultrafiltration of Complex Wastewaters: Recycling for Nonpotable Use", *J of WPCF*, 846-861, May 1978.
2. 이철, "첨단기술을 이용한 폐수처리", *화학공업과 기술*, 11, 3 (1993).