

Spent Sulfidic Caustic(SSC) 폐수처리를 위한 흡착광산화 시스템(APS) 특허10-1109423호, 특허10-1508954호

Adsorption & Photocatalysis System(APS) for Spent Sulfidic Caustic(SSC) wastewater treatment

이민희 | Min hee Lee | 공학박사, ㈜에스비이엔이 대표이사 **최준성** | Jun Sung Choi | 공학박사, ㈜에스비이엔이 기술연구소 선임연구원
 김종규 | Jong Kyu Kim | 공학박사, ㈜에스비이엔이 기술자문위원, 경남대학교 토목공학과 교수

1. 신기술 개발 배경

석유 화학공장에서 발생하는 Spent Sulfidic Caustic (SSC) 폐수는 액화석유가스(LPG)나 천연가스(NG)의 정제과정에서 발생하는 것으로 고농도의 sulfide와 cresylic, phenolic 그리고 mercaptan 등이 포함된 독성과 냄새를 유발하는 물질이다. 이러한 물질들은 LPG나 NG의 정제과정에서 높은 산도를 가진 휘발성 황화합 물질을 제거하기 위해 사용된 NaOH가 H₂S와 반응하여 발생하는 것이다. 진한 갈색 또는 검은색을 띠는 SSC 폐수는 12 이상의 높은 pH를 가지고 있으며 5~12wt%의 높은 염분도를 가지고 있다. 또한 강한 부식성과 독성을 가진 황화합물의 농도가 1~4wt%이며, 방향족 탄화수소 물질 (i.e. methanethiol, benzene, toluene and phenol)들도 다양

함유되어 있다. 따라서 이러한 유해 물질들은 기존의 하수처리 공정으로 방류하기 전에 완벽하게 처리해야만 하수처리 공정의 오염 부하량을 줄일 수 있다. 습식산화공정은 SSC 폐수를 처리하기 위해 흔히 사용되고 있는 물리-화학적 처리 공정이지만 고비용, 고에너지가 필요하며, 고온 및 고압에서만 작동되어 안전상의 문제점을 갖고 있다. 또한 습식산화공정을 거친 폐수는 배출허용기준을 만족하기 위해 생물학적 2차 처리가 반드시 필요하다. 철-과산화수소를 이용하는 펜톤산화 공정, 그리고 sulfide를 sulfate로 전환시키는 생물학적 처리 공정은 황화합물의 완전한 무기물화가 힘들며, 현장 적용 시 기술적 경제적 부담이 크다.



그림 1. 석유화학공장 및 SSC 폐수 처리공정

처리 기술	주요 장점 및 단점
펜톤산화 (Fenton oxidation)	<ul style="list-style-type: none"> SSC 폐수 처리를 위한 pH 조정 (최적 1.8~2.4) 필수 pH 조정을 위한 중화 반응 시 용존 가스 H₂S 의 90% 이상이 가스상으로 전환 중화반응 종료 후 펜톤시약 (Fe₂+/H₂O₂) 시약을 이용하여 산화 (유기물과 황화합물 산화) 반응시간 50분, 온도 90℃, Fe₂+ = 100mg/L, 화학 양론적 H₂O₂:COD=1:1 조건 성립 시 COD 제거율 99.5%, 황화합물 0.1mg/L 이하 유지 펜톤시약은 COD 농도 대비 소모량이 크고, 철 (Fe₂+)에 의한 금속축매의 활동도 저하 현장 적용 시 기술적, 경제적 부담이 큼
습식공기산화 (wet air oxidation)	<ul style="list-style-type: none"> 화학적 산소요구량 (COD),총유기 탄소 (TOC)와 총 휘발성 고체 (TVS)의 감소 금속 함유 폐기물과 살충제, 폐기물에 함유된 시안화물, 폐농화합물을 포함하고 있는 부식성 폐수, 대체 톨루엔, 질소 및 아미노 화합물등을 포함하고 있는 곳에 적용 가능 고온 고압에 의한 안전사고 발생, 고비용 고에너지 소모 습식공기 산화과정을 거친 폐수나 폐액은 배출허용기준을 만족하기 위해 생물학적 2차 처리가 필요
액상 소각법 (ERWMS)	<ul style="list-style-type: none"> 증발 축열식 폐수소각로 이용 소각로 내 직접분사 및 보조연료 이용하여 폐수내 존재하는 물질을 산화 소각로 운전비용 가중, 약취와 백연 등의 2차 오염물질 발생 장기간 운전시 소각로 설비의 부식

표 1. 기존 기술의 장·단점

2. 기술의 개요

본 기술은 고농도의 SSC 폐수를 시스템 내부로 유입하여 오염물질을 시스템 내부에 고정되어 있는 흡착광산화제에 흡착시키고, 흡착된 오염물질은 UV광원과 흡착광산화제 표면에 침착된 나노금속 광촉매에 의해 산화되어 최종적으로 오염물질이 H₂O, CO₂로 환원되는 수질정화기술이다. 흡착광산화제의 지지체로 사용되어진 바텀애쉬(Bottom ash)는 석탄을 연료로 사용하는 화력

발전소에서 발생하는 부산물로, 800°C이상의 높은 소성온도를 가진 화로에서 생성된 물질이기 때문에 높은 탄소 성분과 균질한 무기질 성분을 가지고 있어서 흡착제로 사용가능하며, 표면에는 광촉매 능력을 가진 나노금속 촉매를 침착하여 흡착광산화제를 제조하였다.

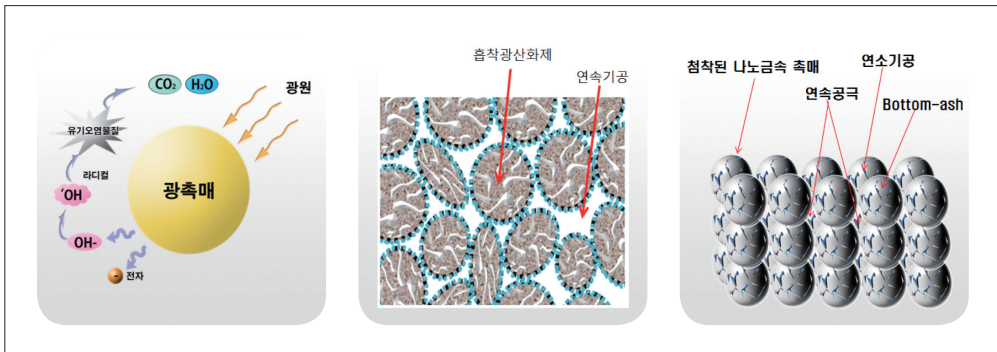


그림 2. 흡착광산화제 메카니즘

▶ 흡착광산화 반응구조체

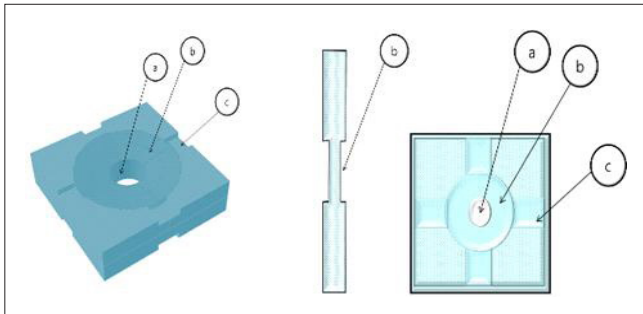


그림 3. 흡착광산화 반응구조체 설명

- 반응 구조체의 ㉠은 직경 3cm의 UV램프가 삽입되는 관통부이다.
- 반응 구조체의 ㉡는 2도의 경사를 갖는 지름 9cm의 형상으로 양면 음각되어 있다.
- 반응 구조체의 ㉢의 형상은 단자이며, 가로 2cm, 세로 2cm, 깊이 0.25cm로 오염수의 주 유입·유출 경로이다.
- 반응 구조체는 흡착제 2~8mm 범위의 단립도 입자를 이용하여 성형한 연속공극 구조를 갖음.
- 반응 구조체의 형상은 가로 12cm, 세로 12cm, 두께 2.4cm

▶ 흡착광산화 반응구조체

Spent Caustic의 Sulfidic compound(R-SH, H₂S)를 흡착, 그리고 나노금속 촉매에서 생성된 수산화라디칼(·OH)을 이용하여 Sulfide를 Sulfate로 산화 처리함.



그림 4. 반응구조체가 삽입된 반응조 내부

▶ 흡착광산화 반응구조체

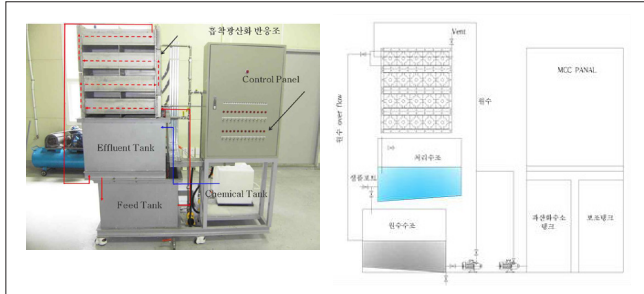


그림 5. 흡착광산화 시스템

Classification	Size	UV Lamp	APS composites	Capacity
Content	1.75×1.8×9.0m	40W, 20EA	12×12× 2.4cm	1.2m ³ /day

Pump	Tank		Flow meter	Cooling Fan
	Waste Water	Chem.		
0.75kW	300L	30L	5L/min	>3300rpm

3. 적용성 검증

본 기술의 성능평가를 위해 인천 소재 S사에서 발생한 SSC 폐수를 직접 적용 하였으며 그 결과는 아래와 같다.

개발된 흡착광산화 시스템에 의해 SSC 폐수를 처리한 결과, 반응 5시간 경과 후, COD 86.4%, 탁도 98.4%, 그리고 S2- 99.99%의 높은 처리효율을 보여주고 있다. 따라서 흡착광산화 시스템을 이용하여 강한 부식성과 독성 그리고 높은 농도를 가지고 있는 SSC 폐수를 효과적으로 처리할 수 있다.

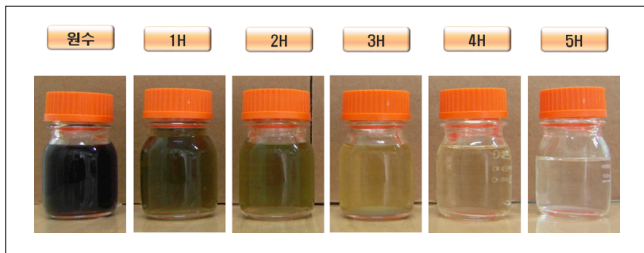


그림 6. 실제 SSC 폐수를 흡착광산화 시스템에 적용한 후 처리 결과

Classification	pH	Turbidity	COD	S2-	
unit	-	NTU	mg/L	mg/L	
SSC Wastewater (Initial condition)	13.1	122.0	64,000	7,296	
After APS Treatment	1hr	12.2	26.4 (78.7%)	28,700 (55.2%)	2,589 (64.5%)
	2hr	11.9	17.6 (85.6%)	18,700 (70.8%)	1,570 (78.5%)
	3hr	10.8	8.2 (93.3%)	11,600 (81.9%)	760 (89.6%)
	4hr	10.0	2.6 (97.9%)	8,900 (86.1%)	0.2 (99.9%)
	5hr	10.0	1.9 (98.4%)	8,700 (86.4%)	0.01 (99.99%)

4. 현장 적용 및 향후 전망

본 기술은 현재 인천에 소재한 원유 정제 및 석유 제품을 생산하는 S사에 설치되어 시험운전 중에 있다. 다량의 난분해성 유해 오염물질이 발생하는 사업적 특성상 본 기술의 적용은 국내는 물론 해외의 석유 및 천연가스를 소재로 다양한 제품을 생산하는 사업장에 적용이 가능하다. 또한 유독물, 관찰물질, 발암물질 등 독성을 가지고 있는 폐수를 효과적으로 처리할 수 있어 환경오염을 최소화할 수 있다. 본 기술의 향후 전망은 다음과 같다.

- SSC 폐수 및 각종 난분해성 유기오염 폐수의 수처리 기술 확보
- 나노금속 촉매 첨가 기술의 적용에 따른 난분해성 유기오염인자의 선택적 흡착 및 분해 제거 기술 확보
- 화력발전소에서 발생하는 부산물인 바텀애쉬를 반응구조체의 지지체로 사용함으로써, 환경오염물질 재이용 및 오염부하량 저감
- 다양한 환경분야에서 발생하는 난분해성 물질 및 독성물질, VOC 등을 효과적으로 처리함으로써, 수자원의 효율적인 관리 및 확보 가능
- 기술 및 설비의 판매에 따른 매출 증대와 관련 설비 제작과 부품소재 생산을 위한 고용 창출