

총 설

비전통자원개발에 따른 수처리 최신 기술

김극태 · 정건용* · 박정규**†

한남대학교 화학공학과
305-811 대전광역시 유성구 유성대로 1646
*서울과학기술대학교 화공생명공학과
139-743 서울시 노원구 공릉길 232
**한국지질자원연구원 미래정책연구실
305-350 대전광역시 유성구 과학로 124

(2014년 1월 20일 접수, 2014년 2월 20일 수정본 접수, 2014년 2월 23일 채택)

Recent Water Treatment Technology for Unconventional Natural Resource Development

Geug Tae Kim, Kun Yong Chung* and Jung Kyu Park**†

Department of Chemical Engineering, Hannam University, 1646 Yuseong-daero, Yuseong-gu, Daejeon 305-811, Korea

*Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology,
232 Gongneung-gil, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea

**Future R&D Policy Department, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
124 Gwahang-no, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

(Received 20 January 2014; Received in revised form 20 February 2014; accepted 23 February 2014)

요 약

최근 수평시추, 수압파쇄 등의 기술발전에 따라 셰일가스, 셰일오일, 석탄층 메탄가스 등 비전통자원개발이 활성화 되었다. 이러한 기술발전으로 생산성이 향상되었지만, 화학약품이 포함된 수압파쇄 유체와 오일, 가스와 고농도의 염과 방사성 물질을 함유하는 생산수가 가스 생산중 발생하게 된다. 이같이 생성된 대량의 폐수에 따른 부정적인 환경적 요인은 비전통자원개발에 주요 장애요소로 급격히 대두되고 있다. 본 연구에서는 비전통자원개발에 따른 회수수와 생산수의 처리방법에 대한 융합적인 토대를 제시하고, 새롭게 떠오르는 다양한 수처리 기술을 총설하고자 한다. 비전통 자원개발 현장에 적용 가능한 기본적인 분리공정인 막분리, 증발, 결정화, 탈염공정 기술을 소개하고 또한 대량의 수자원을 사용하는 비전통자원개발의 특성상 물의 재이용 및 재활용이 가능한 기술을 소개하고자 한다.

Abstract – Development of unconventional natural resources such as shale gas, shale oil and coal bed methane, has been activated and improved the productivity due to the recent technology advance in horizontal drilling and hydraulic fracturing. However, the flowback water mixed with chemical additives, and the brine water containing oil, gas, high levels of salts and radioactive metals is produced during the gas production. Potential negative environmental impact due to large volumes of the produced wastewater is increasingly seen as the major obstacles to the unconventional natural resource development. In this study an integrated framework for the flowback and brine water treatment is proposed, and we reviewed the upcoming state of the art technology in water treatment. Basic separation processes which include not only membrane, evaporation, crystallization and desalination processes, but the potential water reuse and recycling techniques can be applied for the unconventional natural resource industry.

Key words: Unconventional Resources, Shale Gas, Water Treatment

1. 서 론

비전통자원은 오일샌드, 오일셰일, 셰일오일과 같은 비전통석유와 셰일가스, 치밀가스, 석탄층메탄가스, 가스하이드레이드와 같은 비

전통가스자원으로 크게 분류된다. 특히, 셰일가스는 근원암 내 잔류된 탄화수소와 유기물이 열분해 또는 생분해되어 미세공극 내 가스 또는 유기물이나 광물입자에 흡착상태로 존재하는 가스로, 10% 이하의 공극률, 0.001~100 mD의 낮은 투과도를 가지고 있어서 셰일 가스전을 일반적인 시추기술로는 경제적인 생산이 어렵다. 수평시추와 더불어 수압파쇄 기술은 1940년대 말부터 개발되어 현재까지 꾸준히 진보해 왔으며 대형 전통유전의 발굴 감소 및 기존 유전의 생산성 향상 방안 모색, 고유가에 따른 비전통자원개발의 경제성 확

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jxpark@kigam.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

보 등으로 2000년대 들어서 현장에 활발히 적용되고 있다. 이러한 수평시추, 수압파쇄 기술의 발전으로 최근 비전통자원개발이 전 세계적으로 급성장하고 있다. 비전통자원개발은 전통자원개발과 비교하여 회수수(flowback water) 및 생산수(produced water)의 환경오염 가능성이 높고 대량의 용수를 사용하므로 수처리 및 물 관리 기술개발이 중요한 이슈로 떠오르고 있다. 미국의 경우 석유가스 매장량의 30%에 대하여 수압파쇄 기술을 적용하면 67억 배럴의 석유와 660조 입방피트의 천연가스가 추가적으로 생산이 가능하다[1]. 현재까지 100만 개 이상의 미국 내 유정 개발에서 이러한 수압파쇄 기술이 이용되어 원유와 가스 회수율을 높임으로써 그 효율성을 검증 받았고, 향후 10년간 미국에서 개발될 예정인 가스유정 중 최대 80%에 수압파쇄 기술이 적용될 것으로 예측되고 있다[2]. 그러나 비전통자원개발을 가능하게 하고 또한 기존 유전의 생산성 증대라는 수압파쇄의 장점에도 불구하고, 수압파쇄 기술을 적용하는데 운영비가 많이 들고, 대량의 수자원과 화학물질이 포함된 파쇄유액의

사용으로 추가적인 환경비용을 고려하여야 하는 단점도 있다[3].

환경오염 측면에서 수압파쇄 기술을 살펴보면, 수평 시추로 목표 지점까지 도달한 후 물과 모래, 유체 등의 혼합물(파쇄유액)을 강제 주입하거나 충전(充填)하여, 500~1,000기압으로 세일층 등에 분사해 균열을 일으키고 유지시켜 원유, 가스를 채취하는 기술로서 전통적인 개발방법과 비교하여 사용되는 용수가 50~100배 이상이 필요할 수 있어 막대한 수자원이 소요되는 문제점이 있다(Table 1). 또한 수압파쇄가 끝나면 회수수를 처리하는 과정을 거치게 되는데 파쇄유액에 첨가된 화학물질과 유류 등이 회수수에 포함되어 함수층을 오염시키는 등 환경오염을 유발할 가능성이 높아 오염원을 처리하는 절차가 반드시 필요하다.

이에 따라 최근 국내에서도 비전통자원개발을 위한 핵심기술 개발 뿐 아니라 현재로서는 미흡한 수준이지만 비전통자원개발의 환경문제에 대한 연구 및 연구기획도 진행되고 있다. ‘친환경 CBM 개발에 따른 수처리 기술개발 타당성 조사’를 수행한 한국광해관리공단의 연구[5]에서는 석탄층메탄가스 개발 국가(러시아, 북미, 중국, 인도네시아 등)의 매장량과 석탄층 메탄가스 개발 시 환경적인 측면에서 생산수 처리 기술과 시장을 조사하였다. 한국에너지기술평가원에서는 ETI-8 과제도출을 위하여 후보 과제중 하나로 ‘CBM 개발현장 오염원 제어 및 관리 서비스기술 실증화’ 기술을 기획하였다. 한편 비전통자원개발 수처리와 연관된 산업분야로 플랜트 엔지니어링 분야에서는 2013년 산업통상부에서 해수, 담수, 공정수 처리에 대한 핵심기술의 소개와 로드맵을 제시하였다. 해수 영역에서는 증발분리, 막분리 기술을 소개하였으며 관련한 융복합 및 미래 기술을 제시하였다. 담수 영역에서는 패키징 기술, 막분리 무인자동화시스템, 전처리용 고효율 연속필터 기술, 미래 융합기술로 저에너지 소비형 수처리 기술을 제시하였고 공정수 영역에서는 저가형 산

Table 1. Amounts of water required for developments of natural resources [4]

Natural resource	Required volume of water (m ³)
Conventional oil	200 m ³
Conventional gas	500 m ³
Coal (vertical fracturing)	1,000 m ³
Coal (horizontal fracturing)	5,000 m ³
Tight sands gas (vertical fracturing)	2,000 m ³
Shale gas (vertical fracturing)	2,000 m ³
Tight sands gas (horizontal fracturing)	15,000 m ³
Shale gas (horizontal fracturing)	25,000 m ³
Geothermal	5,000 m ³

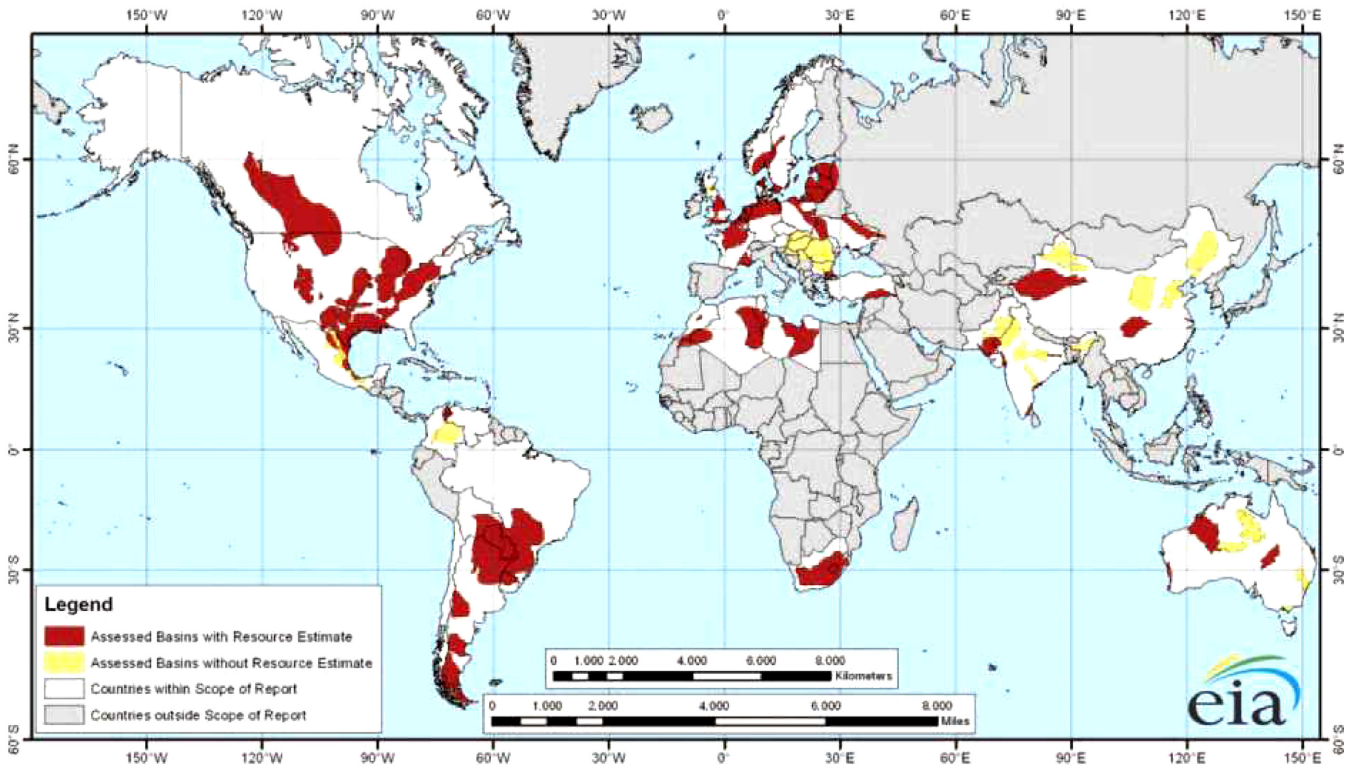


Fig. 1. Map of world shale gas resources assessed by the United States Energy Information Administration[7,8].

업폐수의 재이용 기술, 대용량 고효율 초순수 제조 기술 등을 제시하는 [6] 등 미흡하지만 자원개발 분야의 환경오염 방지와 관련된 연구기획이 최근 추진되고 있다. 전통유전과 달리 전 세계적으로 골고루 분포되어(Fig. 1)있는 비전통자원개발 시장에 우리나라가 진출하기 위하여 수평시추, 수압파쇄 등의 기술개발과 동시에 비전통자원개발 현장에 적용 가능한 환경오염 방지기술 및 수자원 관리 기술의 확보가 필요할 것이다.

위와 같이 비전통자원개발 시장이 급속히 확대되고 있으며 향후에도 지속될 전망이다. 이와 관련된 환경오염방지, 수처리 및 수자원 관리 등 환경문제의 중요성은 비전통자원개발에 높은 비중을 차지할 것으로 판단된다. 그러나 최근까지 셰일가스 개발 수처리 기술 및 수자원 관리와 관련된 국내의 기술정보가 체계적으로 보고되지 않은 실정으로 본 연구에서는 비전통자원개발을 위한 수처리 기술을 최신 해외 사례연구를 통하여 조사하여 보고하고자 한다.

2. 수압파쇄

본 연구에서는 주로 수압파쇄와 관련한 수처리 기술을 주로 다루고자 한다. 수압파쇄에 사용되는 수압파쇄유체는 주로 물과 모래로 구성되어 있는데, 이러한 유체를 상당히 높은 고압으로 주입시켜야 저류층의 균열을 만들고, 투과도를 증가시킬 수 있다. 수압파쇄유체의 99%는 액상의 물로 구성되어 있으며, 일부 파쇄유체는 겔 유체를 포함시켜, 유체의 점성도를 높이고, 모래를 같이 운반하도록 한다. 모래의 기능은 균열이 생성된 공간으로 흘러 들어가서 균열을

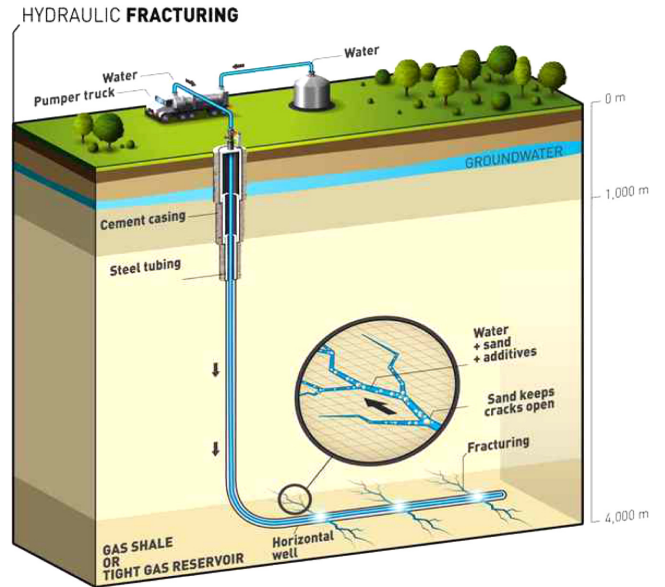


Fig. 2. Schematic Representation of a Hydraulic Fracturing Operation [9].

유지하여 석유나 가스가 유정이나 가스정으로 흘러나올 수 있도록 한다. 수압파쇄 이후 회수수는 재활용, 현장에서 방출, 또는 상용시설을 이용하여 처분하기도 한다. Fig. 2과 Fig. 3은 각각 전형적인 수압파쇄 작업과 수압파쇄공정을 도식화한 것이다. 수압파쇄로 야

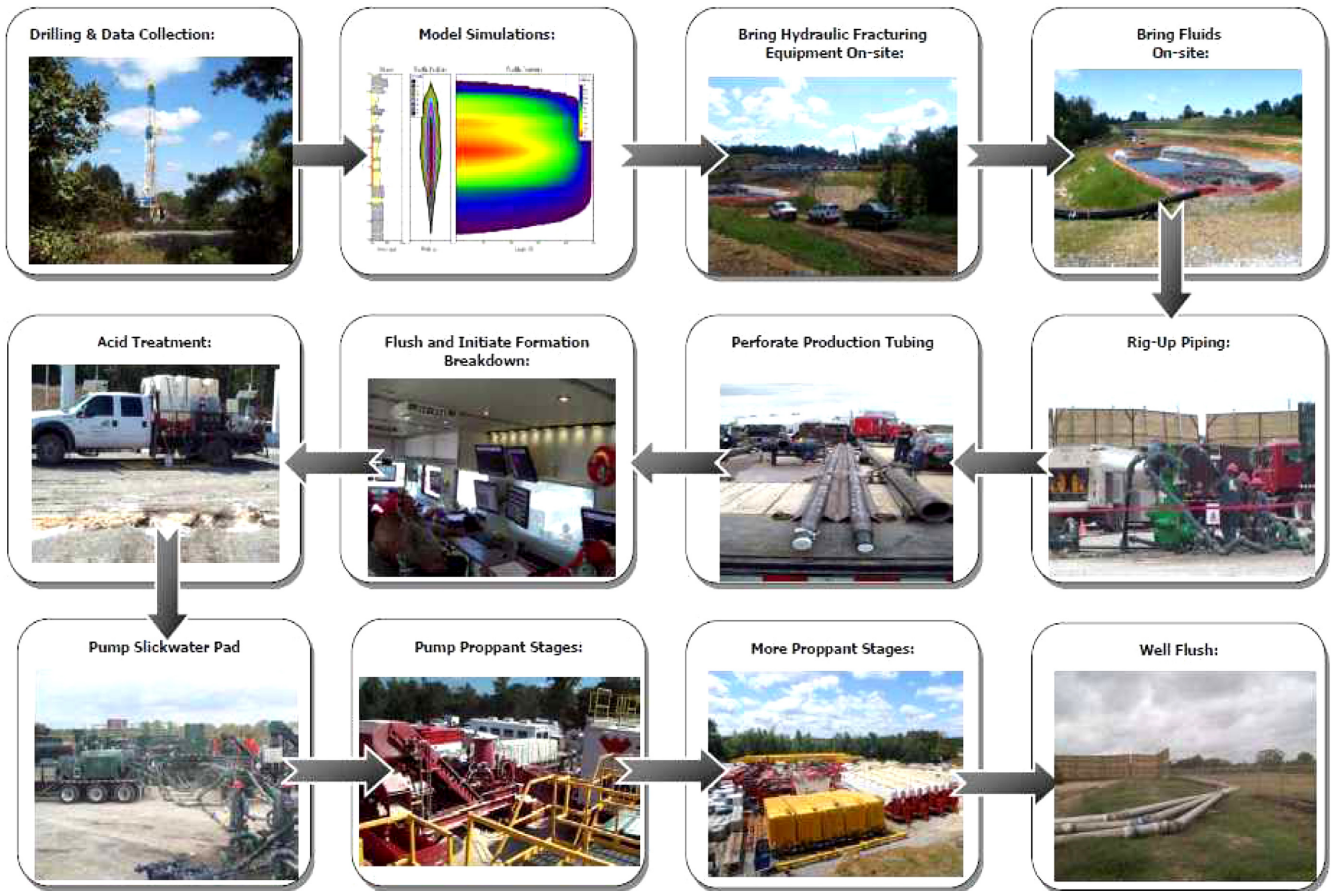


Fig. 3. Process flow diagram for a hydraulic fracture treatment [10].

기될 수 있는 환경문제로 인해 지난 50년 동안 미국에서는 수압파쇄에 대한 주정부 규칙을 제정하여, 효과적으로 지표수와 수원지를 보호할 수 있도록 하고 있다. 산업체에서는 주정부에서 요구하는 수질 기준에 따라 석유가스 개발 및 생산 산업으로부터 지하수를 보호하고 있으나 시민단체를 중심으로 수압파쇄에 따른 환경오염 문제를 제기하고 그 위험성을 지속적으로 경고하고 있는 실정이다. 2010년 미국석유협회(American Petroleum Institute: API)에서 수압파쇄와 관련된 물 관리의 지침서를 제정하였다[11]. 본 장에서는 환경오염을 야기할 수 있는 수압파쇄 유체의 유형과 수압파쇄유체 첨가제 종류와 특성에 대해 살펴본다.

2-1. 수압파쇄유체

비전통자원개발 현장에서는 수압파쇄를 위하여 각 현장별 저류층의 특성, 물리, 지질학적 조건에 따라 다양한 수압파쇄유체를 개발하여 사용하고 있다. 수압파쇄 유체는 용도별에 따라 다음과 같이 구분한다[4].

- 저점도 유체
- 가교유체(낮은 pH)
- 봉산염 가교유체(높은 pH, 회복 가능전단, 높은 온도)
- 금속이온가교 유체(전단 내성, 고저 pH, 높은 온도)
- 지연가교 유체(시간 또는 온도 활성화)
- 에너지강화 유체(가스 53 vol% 이하)
- 발포와 에멀전유체(과잉 가스 53 vol%)
- 점탄성 계면활성 유체
- 점탄성 계면활성 발포
- 수용성메탄올기반 이산화탄소 에멀전
- 가교발포
- 비수용성메탄올 유체

- 액체 이산화탄소기반 발포
- 액체 이산화탄소기반 발포유체(발포유체기반 액체CO₂: 고농도 질소함유 액체CO₂)
- 산성 파쇄유체(탄산 형성용)
- 겔타입 액화석유가스
- 자기부유 프로판트(proppant)

2-2. 첨가제의 종류와 특성

일반적으로, 수압파쇄유체는 물 성분(90.6%), 모래(8.95%), 화학약품 첨가제(0.44%)으로 구성되어 있다(Fig. 4). 수압파쇄유체의 기능에 따라 산, 마찰 감소제, 계면활성제, 염, 스케일 억제제, pH 조절제, 철분 조절제, 부식억제제, 살충제, 브레이커, 가교제, 고형화제(또는 겔화제) 등과 같은 화학약품첨가제를 사용한다. 화학약품의 첨가제의 기능에 대한 상세한 정보는 참고문헌[4,12]에 수록되어 있다. Table 2는 전형적인 수압파쇄유체의 전형적인 성분비와 기능을 나타낸다.

3. 회수수 및 생산수 처리 기술

3-1. 수처리 기술

회수수는 수압파쇄 진행 중 또는 완료 후 지상으로 다시 되돌아 흘러나오는 유체를 말하며 점토, 화학 첨가제, 용해된 금속 이온, 총 용존 고형물(Total Dissolved solids: TDS) 등을 포함하고 있다. 특히 부유 입자가 많아서 외관상의 색상이 어둡다. 대부분 회수수는 수압파쇄 후 처음 7~10일 동안 발생하며, 나머지는 3~4주에 걸쳐 발생한다. Fig. 5은 미국 우드포드 셰일가스정에서 14일간 시간에 따라 수압파쇄 유체액이 회수되는 속도를 보여준다[14].

지층 내 암석들은 물, 오일, 가스 등의 혼합물의 유체로 포화되어 있으며, 대부분의 함유층들은 오일이 침투하기 전에 물로 포화되어

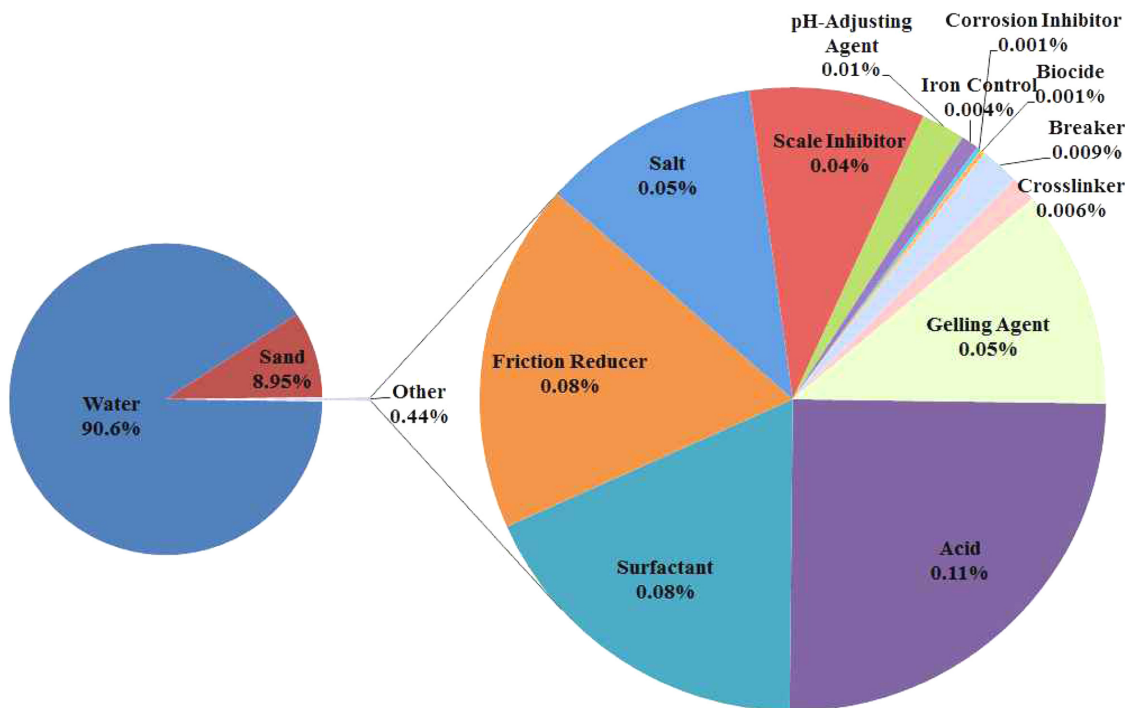
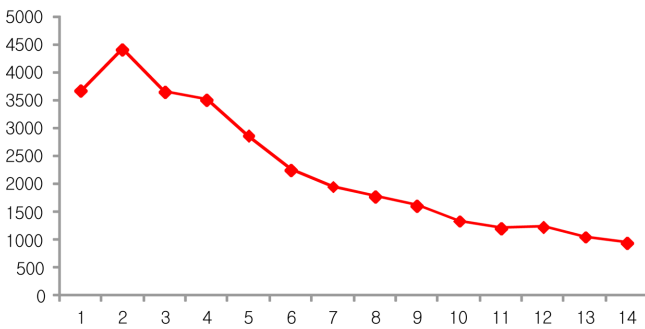


Fig. 4. Composition of a proppant laden fracture fluid [10].

Table 2. Volumetric compositions and purposes of typical constituents of the hydraulic fracturing fluid[13]

Constituent	Composition (% by vol)	Example	Purpose
Water	90.6	Supply water	· Provides supply of water
Sand	8.95	Sand suspension	· Proppant sand grains hold microfractures open
Acid	0.11	Hydrochloride or muriatic acid	· Dissolves minerals and initiates cracks in the rock
Friction reducer	0.08	Polyacrylamide or mineral oil	· Minimizes friction between the fluid and the pipe
Surfactant	0.08	Isopropanol	· Increases the viscosity of the fracture fluid
Salt	0.05	Potassium chloride	· Creates a brine carrier fluid
Scale inhibitor	0.04	Ethylene glycol	· Prevents scale deposits in pipe
pH-adjusting agent	0.01	Sodium or potassium carbonate	· Maintains effectiveness of chemical additives
Iron control	0.004	Citric acid	· Prevents precipitation of metal oxides
Corrosion inhibitor	0.001	n,n-dimethyl formamide	· Prevents pipe corrosion
Biocide	0.001	Glutaraldehyde	· Minimizes growth of bacteria that produce corrosive and toxic by-products
Breaker	0.009	-	· Removes proppant inside fractures, decrease in viscosity of fluid to enhance the recovery of oil
Crosslinker	0.006	-	· Uses Metals and their associated phosphate ester to increase the fluid viscosity · Owes metal to crosslinking roles, increases viscosity of fracturing fluid leading to transport of much more proppant
Gelling agent	0.05	-	· Increases the fracturing fluid viscosity, leading transport of much more proppant

Avg Load Recovery/day**Fig. 5. Recovery of flowback water over time for a Woodford shale wells [14].**

있으며, 오일이 이동하면서 지층 내 물을 대체함에 따라 오일 저류층으로 바뀐다. 이 때 저류층 내에 존재하는 물이 셰일가스 생산 과정에서 오일 및 가스와 함께 지표면으로 방출될 때 발생하는 지층수(formation water)인 염수(brine, saltwater)를 생산수라 한다. 이러한 생산수는 매우 독성이 강하고 보통 오일, 유지 및 메탄, 에탄 및 프로판과 같은 용해된 탄화수소뿐만 아니라, 다량의 염, 바륨, 칼슘, 철, 마그네슘 등을 포함하고 있는 폐수이다. 또한, 높은 총 용존 고형물의 과 라듐 동위 원소와 같은 방사성 물질(naturally occurring radioactive materials: NORM)도 생산수에 포함되어 있다. 생산수는 오일과 가스의 탐사 및 생산과 관련된 폐기물중에서 가장 많은 비중을 차지한다. 유정 또는 유전의 수명동안 생산수와 생산오일의 비율은 대략 1: 3~6배 이상이다. 미국의 경우 매년 약 100만 개의 유정에서 생산되는 배출수는 약 150~201억 배럴로서 전체 탐사 및 생산과정에서 발생하는 폐기물의 98%를 차지한다. 현재 전 세계적으로 물-오일비율은 3:1로 추정되고, 성숙 유전의 경우에는 7:1~9.5:1 정도 되며, 일부 노후 유전에서는 50:1 이상인 경우도 있다. 따라서 천연가스 생산자의 입장에서 보면 생산수의 관리에 많은 비용부담이 발생하며, 인간의 건강과 환경 보호를 해야 하기 때문에, 셰일가스 효율적인 생산으로 인한 경제성 확보와 환경적 측면에서의 수처

Table 3. Composition ranges of Barnett and Marcellus flowback water [15]

Component	Marcellus (19 locations)	Barnett (5 locations)
	Range(mg/L)	Range(mg/L)
Total Dissolved solids	38,500-238,000	23,600-98,900
Total Suspended solids	10.8-3,220	36.8-253
Alkalinity (CaCO ₃)	48.8-327	238-1630
Total organic carbon	3.7-323	9.5-99.1
Biochemical oxygen demand	6.2-1950	92.6-1,480
Chloride	26,400-148,000	16,500-72,400
Bicarbonate (CaCO ₃)	29.8-162	145-994
Sulfate	<0.031-106	145-1,300
Calcium	1440-23,500	454-6,680
Barium	21.4-13,900	1.5-16.8
Iron	10.8-180	11.8-76.7
Sodium	10,700-65,100	7420-25,300
Magnesium	135-1550	75.3-757

리 기술이 매우 중요하다. Table 3은 미국 Barnett와 Marcellus 유전지대에서 얻어진 회수수의 성분과 주요한 성분 구성비를 나타내고 있다.

생산수 속에는 오일 성분과 같은 폐수가 포함되어 있기 때문에 농업, 식용에는 사용될 수 없으며, 환경오염방지를 위해서 반드시 수처리 기술을 적용하여야 한다. 생산수 처리방법에는 크게 물리적과 화학적 그리고 생물학적 처리방법 등이 있다[16]. 이 중에서 물리적 처리방법이 가장 많이 사용되고 있는 방법이며, 생물학적 처리방법과 화학적 처리방법은 분리효율이 높은 방법이다. 최근에는 전기를 이용한 전기화학적 방법과 광분해 처리기술도 이용된다.

대표적인 물리적 처리기술로는 여과, 수착, 중력침강, 원심분리, 중력분리, 흡수/흡착, 막분리, 증류, 스키머, 부유법 등이 있다. 여과와 수착의 재료비는 적은 비용으로 쉽게 구할 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 중력침강은 장치건조비가 여과나 수착에 비해 비싸지만 유지비가 적게 든다는 장점이 있다. 일반적으로 물리적 처리기

술은 화학적 처리기술이나 생물학적 처리기술보다 제어하기는 쉽지만, 분리 효율이 낮다. 따라서 생산수 속에 포함된 유기물을 대부분 제거하기 위해서는 화학반응이나 생물학적반응을 이용한 처리기술을 혼합 조합하여 사용하는 것이 필요하다.

화학적 처리기술에는 산화, 응집, 응결, 항유화제법 등이 있으며, 산화법은 강산화제, 촉매, 조사 등을 이용하여, 주로 내화물질을 분해하는 데 이용된다. 응집과 응결법은 킬레이트화합물, 계면활성제, 분산공중합체 등을 이용한다. 응결은 주로 부유물질이나 콜로이드입자 등을 제거하는 용도로 사용되며, 용해되어 있는 물질을 제거하는 것에는 비효율적이다. 고급산화공정 기술은 방전 램프에 자외선 파장과 오존 생성파장을 동시 발생시켜 공기 중의 산소와 결합하여 광분해하는 과정에서 다량의 OH 라디칼을 생성, 산화 처리하는 기술이다.

생물학적 처리방법에는 미생물에 의한 처리방법과 활성슬러지를 이용한 처리방법으로 분류할 수 있다. 미생물에 의한 처리방법은 호기성 미생물법과 혐기성 미생물법으로 나눌 수 있다. 생물학적 처리방법 중 호기성미생물법에 의한 처리방법이 가장 많이 사용되며, 살수여상, 미생물 반응조, 생물 산화 여과공정 등이 있다. 혐기성미생물에 의한 처리방법은 오염물질의 농도가 낮을 때 사용하면 비용대비 효율이 높은 장점이 있다. 갈대여과 방법이 많이 이용되며 3,000

m³/day의 생산수 처리에서 평균 96%의 탄화수소 분리효율을 보인다. 활성슬러지는 호기성 미생물법의 일종으로 수처리 공정에서 가장 많이 사용되는 기술 중 하나다. 주로 스키머 기술과 함께 사용되며, 20일의 고체체류시간에서 약 98~99%의 분리효율을 보이는 것으로 보고된 바 있다.

회수수와 생산수는 Table 4과 같이 특징이 서로 달라 처리방법이 다르게 적용된다. 회수수는 수압과채유액으로 인하여 다양한 화학첨가제, 프로판트 등의 성분이 있어 물리적 분리, 호기성 생물여과살균, 산화, 막분리 등의 방법이 사용되는 반면, 생산수는 고염분의 특징을 갖고 있어 고압막분리, 증발/증류, 역삼투압 기반의 상용처리 등의 처리 방법이 적용된다. 그러나 이와 같은 처리 방법의 적용은 비전통자원개발 현장 즉 지역별 수질특성에 따라 다양하게 적용되고 있다. Table 5에서는 수처리 단위 공정별 핵심기술을 설명하고 Table 6에서는 회수수 오염원 별 처리제거가 가능한 핵심기술을 정리 요약하였다.

3-2. 총 용존 고형물(TDS)

물에 녹아 있는 총 고형물에는 용해성과 부유성 고형물을 합한 것으로, 단위는 단위 부피 리터당 밀리그램인 mg/L로 표시된다. 용존 고형물의 공극 크기가 2 m 이하의 여과지를 통과한 여과수에 포

Table 4. Distinction between flowback and produced water

Distinction	Characteristics	Treatment
Flowback water	· Waste water occurring by hydraulic fracturing, which includes chemical additives, proppant etc.	· Biological aerated filter · Physical treatment(sand filtration, agglomeration, precipitation etc.) · pH adjustment, oxidation, sterilization treatment · Membrane(nano-filtration, reverse osmosis etc.)
Produced water	· Oilfield brine, accounting for the largest volume of by product generated during oil and gas recovery operations. · Oil/water volume ratio of 1:3	· High pressure membrane · Evaporation, distillation/evaporation enhancement · Pressure-driven recovery enhancement · Reverse osmosis commercial technology · IX commercial technology

Table 5. Typical unit processes of chemical engineering in applications for flowback water treatments[17]

Treatment Method	De-Oiling	Suspended Solids Removal	Iron Removal	Ca & Mg Removal Softening	Soluble Organic Removal	Trace Organics Removal	Desalination & Brine Volume Red	Adjustment of SAR*	Silicate & Boron Removal
API Separator	✓	✓							
Deep Bed Filter	✓	✓							
Hydroclone	✓	✓							
Induced Gas Flotation	✓	✓							
Ultra-filtration	✓	✓							
Sand Filtration		✓							
Aeration & Sedimentation		✓	✓						
Precipitation Softening				✓					✓
Ion Exchange			✓	✓					✓
Biological Treatment					✓				
Ozonation	✓		✓		✓	✓			
Activated Carbon						✓			
Reverse Osmosis							✓		
Distillation							✓		
Freeze Thaw Evaporation					✓		✓		
Electrodialysis					✓		✓		
Chemical Addition								✓	

✓=Indicates that the technology is applicable as a potential remedy as indicated by data collected from pilot or commercial scale units.

*SAR=Sodium Absorption Ratio= $Na^+ / ((Ca^{+2} + Mg^{+2}) / 2)^{0.5}$

Table 6. Recommended water treatment technology in applications for unconventional oil and gas[18]

Treatment Technology	Characteristics		
Reuse	Biological aerated filters	<ul style="list-style-type: none"> · 75~85% removal of TSS · Effective within waste water of chloride 6,600 mg/l · Power requirement of 1~4 kWh 	
	Hydroclone	<ul style="list-style-type: none"> · Removal of oil and grease up to 10 mg/l · High recovery of water 	
	Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> · 80% removal of heavy metals · Applications to all TDS concentrations regardless of salt type and concentration 	
	Flotation	<ul style="list-style-type: none"> · 93% removal of oil · 90% removal of H₂S 	
	Settling	<ul style="list-style-type: none"> · Without supply of water for water treatment · Reduction of water volume because of evaporation in holding time and settling place 	
	Media filtration	<ul style="list-style-type: none"> · 90% Removal of oil and grease · Some filtrate may be used for backwashes · Applications to all TDS concentrations regardless of salt type and concentration 	
	Ultraviolet Disinfection	<ul style="list-style-type: none"> · 90~99 % removal of inactivated disinfection · Inappropriate for high turbidity 	
	Oxidation	<ul style="list-style-type: none"> · Depending on oxidation chemicals · Most applicable TDS concentrations regardless of salt type and concentration 	
	Recycling	Ceramic and polymer MF,UF	<ul style="list-style-type: none"> · Removal of suspended solids · 10% removal of dissolved organic carbon · Removal of nearly all non-dissolved organic carbon
		Pressure driven membrane	<ul style="list-style-type: none"> · Application to desalination process (seawater, brine) by NF, RO - water: TDS 50,000 mg/l - brine: TDS 500~40,000 mg/l
<ul style="list-style-type: none"> · NF(Nanofiltration): TDS 500~25000 mg/l · SWRO(Seawater Reverse Osmosis): TDS 100~400 mg/l · BWRO(Brackish Water Reverse Osmosis): TDS 100~1,500 mg/l · FO(Forward Osmosis): TDS 500~35,000 mg/l · HERO(High Efficiency Reverse Osmosis): TDS 500~10,000 mg/l 			
Thermal Technologies			<ul style="list-style-type: none"> · Distillation based membrane: TDS 500~50,000 mg/l
Crystallization	<ul style="list-style-type: none"> · TDS 260,000~1,000,000 mg/l · After pretreatment of Marcellus flowback water, production of dried NaCl and liquid CaCl₂[21] 		
Wastewater treatment (Well injection)	<ul style="list-style-type: none"> · Disposal of flowback water in depth underground · Inexpensive cost · Minimization of environmental pollution to disposal of wastewater into at least 1,200 m underground · High cost of transportation up to injection well · Impossible reuse of disposal water · Occurrence of earthquake due to weakening geological matrix · Difficulty in countries with high environmental regulations 		

함된 고형물로는 칼슘, 염화물, 질산염, 인, 철, 황, 기타 이온 입자 등이 있으며, 부유물로는 실트, 점토 입자, 플랑크톤, 해조류, 미세 유기물, 기타 고체입자 등이 있다. 총 용존 고형물은 일반적으로 수질과 물의 순도에 직접적인 영향을 미치지만, 주요 오염 물질은 아니다. TDS의 농도에 따른 재이용과 재활용처리 비용측면을 Fig. 6에 도식화 하였다[19]. TDS의 제거를 하지 않고 재이용하는 기술이 비용측면에서 가장 경제적이며, 역삼투압(RO)공정, 증발법, 결정화 기술 순으로 처리비용이 증가하게 되면서 경제성이 악화된다. 따라서, TDS의 농도 범위와 처리비용을 고려하여 최적의 조건을 도출하도록 설계하는 것이 바람직하다.

3-2-1. 막분리

해수담수화나 탈염화기술로서는 가장 널리 사용되고 있는 것은 증발법이지만, 많은 에너지를 필요로 하는 증발법보다는 저비용 에너지절약형 기술이 막분리 공정이다. 막분리공정은 정밀여과(MF), 한외여과(UF), 나노여과(NF), 역삼투압공정 등으로 크게 분류된다. 세일가스 수처리 기술에서 회수수의 부유 물질과 용존 물질인 염수

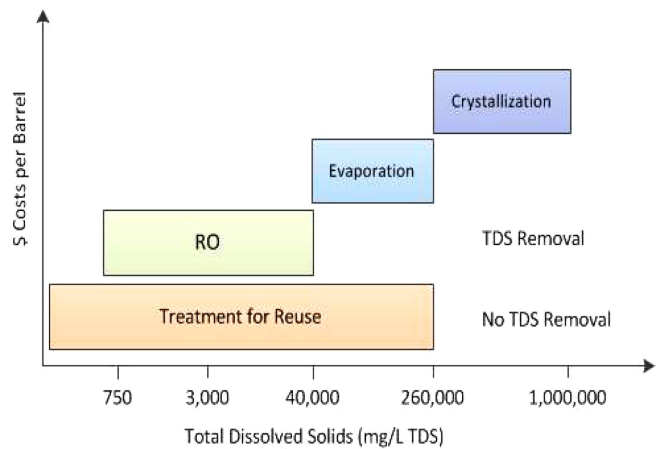


Fig. 6. Economical Assessment of water treatment technologies with and without removal of TDS [19].

를 제거하기 위해 모두 반투과성 막분리를 사용하는 나노여과와 역삼투압 공정을 과거부터 오랫동안 사용되어 왔다. 나노여과와 역삼

투압공정은 100~1,000 psig의 압력 범위에서 전형적인 공급 공정을 요구하는 고압 막기술 공법으로 간주된다. 이들 모두는 아주 유사한 이론을 갖고 있으며, 모놀식 디자인과 소형 설비, 그리고 우수한 수질로 회수수를 처리하기에 알맞은 조건을 갖추고 있다. 그러나 제거되는 물질 성상에 따라 차이점이 존재한다. 세라믹 나노여과와 한외여과 기술은 알루미늄, 지르코니아, 티타니아와 같은 전형적 산화물, 질화물, 탄화물의 금속을 제거하는 데 적합하며, 높은 기계적 강도, 높은 화학적합성, 장시간 운전수명, 열안정성, 잠재적으로 낮은 교체주기의 비용, 높은 플럭스 등과 같은 장점도 있으나 높은 투자비용, 낮은 패키징 밀도 등의 단점이 존재한다.

나노여과기술에 대해서는, 정밀여과(최대 기공 크기 0.1~3 μm)와 한외여과(기공 크기 0.01~0.1 μm)는 일반적인 분리 메커니즘이 체가름인 것에 비해, 주로 체가름과 용액 내 확산 메커니즘과 배제의 메커니즘이 동시에 작용한다. 일반적으로, 나노여과기술은 역삼투압기술에 비하여 낮고, 한외여과기술에 비해서는 큰 압력의 운전범위를 가지며 “느슨하게 막힌” 역삼투압이라고도 불린다. 나노여과막은 칼슘이나 마그네슘 같은 다원자가 이온의 제거에 높은 효율을 갖는다. 또한, 연수화나 용존 유기탄소의 제거와 같은 처리법에서 요구되는 낮은 압력 때문에, 제1가 이온을 제거하는 역삼투압막과 비교하여 뚜렷하게 낮은 제거효율을 갖는다. 하지만 나노여과법은 제2가 내지 다중 이온의 제거 효율은 80~90%에 달한다. 나노여과막의 기공 크기는 0.001~0.01 μm 정도 크기로 막을 통과한 투과수는 물, 매우 작은 분자, 이온물질로 구성된다. 나노여과는 무기 및 유기물질과 바이러스, 박테리아 등을 제거할 수 있어서, 소독 최소화가 가능하다. 이러한 이유 때문에 석회연수화에 비해 가장 엄격한 재이용 수질조건에도 적합한 물을 생산해낼 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 대부분의 나노여과기술은 나선형 모양의 폴리이미드 복합박막을 사용하지만, 그 외에도 10개 이상의 다른 유형의 막들도 사용된다. 또 다른 막에는 폴리이미드 중공사, 나선형의 폴리비닐 아세테이트, 관형의 비대칭 셀룰로오스 아세테이트 등이 사용되고 있다[5].

막분리기술은 시스템 유입수에 압력을 가해 막을 통해 염분을 제외한 물이 통과하도록 유도하여 염분을 분리해내는 것이다. 역삼투압기술은 용매(물)는 통과하지만 용질은 통과하지 않는 반투막 성질을 이용하는 기술로, 용존 염류와 미네랄에 대해 99% 이상의 높은 제거 효율을 갖는다. 막은 이온을 제거하나, 이온이 제거된 물을 생산하기 위해서는 삼투압보다 높은 압력이 필요하다. 나노여과와 역삼투압 공정은 제1가 염분에 대한 제거 효율과 요구압력의 차이로 구분할 수 있다. 일반적으로 나노여과공정보다 역삼투압공정에서 요구 압력이 높게 나타난다. 따라서 회수수를 처리할 때의 나노여과공정과 역삼투압공정 사용의 적합성은 급수의 화학 성분 및 구성, 그리고 수질에 따라 결정된다. 나노여과법은 역삼투압공정 이전 단계에서 전처리로서 이용될 수 있고, 이를 통해 역삼투압공정에 걸리는 요구 압력을 낮출 뿐만 아니라 다원자가 이온의 제거도 가능하다. 역삼투압공정은 TDS나 비소 같은 성분의 제거에 있어서 효과적으로 증명된 처리 공정이다. 역삼투압공정은 기수 및 해수, 염수를 식수로 변환시키거나 다양한 산업 공정으로부터 용존 염분을 회수하는 데에 광범위하게 이용되어 왔다. 역삼투압공정은 셀로판 막 같은 반투과성 막을 통과하는 회수수로부터 용존 물질과 다양한 성질의 물질들을 분리해낸다. 역삼투압은 시스템의 효율성을 보다 오래 유지하고 막오염을 방지하기 위해서 생산수의 전처리가

필수적이다. 일반적으로 지표수와 해수, 폐수 등은 관정 내 물보다 좀 더 엄격한 전처리를 요구한다. 전처리 공정으로는 응집, 침전, 한외여과, pH 조정, 자유염소의 제거 등이 있다. 분리막의 효율성은 처리수의 구성과 농도, 막의 종류, 온도, 그리고 운영 방식에 따라 달라진다. 역삼투압공정처리 후 양질의 물은 다양하게 다시 재이용될 수 있다.

역삼투압은 회수수의 TDS 농도의 범위는 대략 600~40,000 mg/L이고, 최대 80,000 mg/L까지 처리가능하다. 역삼투압기술은 증류나 동결공정이 용매를 제거하는 것과 달리 상변화 없이 상온에서 조작될 수 있는 장점이 있다. 따라서 역삼투압의 에너지 비용은 증발 조작 비용의 1/10~1/15 정도 소모로 에너지 효율적이다. 운영 압력은 최대 1,200 psig이며, 다중 막분리 시스템을 이용한다. 회수수의 역삼투압 처리 기술에서 칼슘 경도, 철 성분, 바륨, 스트론튬, 실리카, 생물학적 성장, 유기물, 부유 고형물 등으로부터 발생하는 오염물질과 껍질과 조개 형태의 고형물로 인한 효과적인 수처리가 이루어지지 않고 있다.

정삼투압기술(FO)은 삼투압을 이용하는 막분리기술이다. 최근 저에너지 기술에 대한 관심 고조로 역삼투압공정보다는 에너지소모가 적어서 정삼투압공정 분야에 대한 연구 관심이 높아지고 있다. 즉 역삼투압공정의 1/10에 해당되는 에너지 비용이 소요된다. 정삼투압공정은 용존된 용질로부터 물을 분리하기 위해 반투막과 삼투압 구배를 이용한다. 정삼투압공정에서는 공급수에 포함된 물만이 막을 통과하도록 공급수에 비해 고농도의 용액인 유도용액을 사용한다. 유도용액은 우선 공급액보다 삼투압이 높아야 하며, 정삼투압 과정에서 희석된 유도용액은 재농축이 가능해야 한다. 유도용액에 사용하는 용질로는 이산화황, 지방족 알코올, 황산알루미늄, 글루코오스, 프락토오스, 질산칼륨, 탄산수소암모늄 등이 있다. 수압을 이용하는 역삼투압공정과 또 다른 특징으로는 시스템으로 공급되는 흐름과 배출되는 흐름이 각각 2개씩이라는 점이다. 정삼투압기술은 TDS 500~35,000 mg/L의 공급액에 대하여 운전 가능하며, 대부분 용존 성분의 95% 이상을 제거한다.

최근 고효율 역삼투압(High Efficiency Reverse Osmosis)공정은 역삼투압법을 개량한 특허기술로서, 역삼투압 시스템의 가장 큰 문제점인 막 오염을 최소화하고 처리수 회수율을 95% 이상으로 증가시키기 위해 중래 역삼투압 시스템에 이온교환수지와 가스탈착 장치를 추가한 복합 처리시스템이다. 이 처리시스템의 장점은 자가 청소 장치가 부착되어 시스템 세척을 위해 운전 중 정지가 필요하지 않고 막의 오염을 유발하는 기름, 유기물질, 실리카, 콜로이드 물질 등을 어느 정도 제어할 수 있다는 점이다. 반면, 이 처리시스템은 여러 가지 장치들이 복합되어 있어 운영이 쉽지 않고 설치비용이 높다는 단점이 있다.

분리막 증류법은 저비용이면서 내구성이 강하여, 회수수나 생산수 처리 분야에서도 매우 경쟁성 있는 기술이다. 역삼투압공정과 비교해 볼 때, 분리막 증류법은 매우 간단한 전처리만을 필요로 하며, 공급수의 염 농도에 크게 의존하지 않을 뿐만 아니라, 99% 이상의 높은 제거 효율을 가지는 장점이 있다.

3-2-2. 증발

용액을 열을 이용하여 가열, 비등시켜서 보통 용매인 수분만을 기화시켜 용액을 분리, 농축하는 조작을 증발이라고 하는데 특히 휘발성 용매와 비휘발성 용질의 혼합용액에서 휘발성 물질을 분리, 제

거하고 용액을 농축하는 조작을 의미하며, 회수수 증발조작에서 발생한 증기는 물과 같이 거의 무시해도 되는 친환경적 물질이다. 증발장치는 취급처리량 용액의 물리적 성질, 예를 들면, 점도, 열량 등, 관석의 석출 정도 및 제거 방법, 열원의 비용 및 조작 방법에 따라 가장 적합한 형식을 선택한다. 가장 일반적인 가열방식은 수증기를 열원으로 하는 수증기 가열식 증발법이 공업적으로 선택하고 있으며, 가열관의 배치방법에 따라 수평관식과 수직관식으로 나누어지며, 액의 순환방식에 따라 자연 순환과 강제순환방식이 있다[20]. 열증발관 이용에 적절한 총 용존 고형물의 범위는 40,000~120,000 mg/L이다. 열증발관은 고품질의 증류액과 염수액으로 분리하며, 총 용존 고형물의 최대 농도가 260,000 mg/L이면 추가적인 염수액 수 처리 또는 처분이 요구된다.

3-2-3. 결정화

결정화기술은 고체와 액체의 분리조작으로 불순한 용액으로부터 순수한 고체 결정을 얻기 위한 방법이며, 확산조작의 일종이지만 정량적으로 취급하기 어려운 점이 있다. 결정화장치는 결정을 석출하기 위해 용액을 과포화로 만드는 방식에 따라 냉각 결정화장치, 증발 결정화 장치, 진공증발 결정화 장치가 있지만, 회수수 수처리 기술에서는 주로 가열에 의하여 결정을 석출시키는 증발결정화 장치가 주로 이용된다. 이에 가장 보편적인 증발 결정화 장치의 예는 염석 증발관이며, 증발관에 정치조를 연결한 형태로서, 증발관에서 생성하는 마그마(용액에 떠 있는 결정)를 정치조에 보내어 모액과 결정을 분리한다. 분리된 모액을 다시 증발관으로 보내고, 결정은 원심분리하여 잔여 모액을 제거하는 장치이다[20]. 회수수의 수처리 방식에서는 회수수를 증발관에서 가열함으로써 회수수를 증발시켜 생산수 내 염분의 농도를 높여 결정화를 유도하는 증발 결정화는 수질이 매우 양호한 처리수를 생산한다는 점에서 그 효율성이 입증되었다. 증발결정화법을 통해 생산되는 처리수는 대체적으로 하천 방류나 다른 용도로 활용이 가능할 만큼 양호한 수질을 가지는 것으로 알려져 있으나, 증발을 위한 기계적인 장치의 구동을 위해 많은 에너지를 필요로 하고 초기 시설비용이 높다는 단점이 있다. 그리고 이온교환법이나 역삼투압법의 경우와는 달리 회수수의 수질 변화에 따라 시스템의 효율이 매우 가변적이며 회수수 내의 과다염분에 의한 열교환기의 오염물질 생성을 방지하기 위한 전처리 과정이

필요하다[5]. TDS 농도의 범위가 260,000~1,000,000 mg/L일 때 적용될 수 있다.

3-3. 재이용과 재활용

비전통자원개발에 사용된 수자원을 재이용하기 위해서는 유기물/무기물 제거 단위 공정기술을 통해 오일, 경도, 박테리아를 처리한다. 유기물 제거 기술에는 API, 분리막, 용해공기부유, 화학적 산화, 생물학적 공정, 활성탄, 유기물-진흙 흡착제, 공기탈착제 등이 이용되며, 무기물 제거 기술에는 화학침전, 석회/소다수 유연제, 정화기, 침전 연못, 이온교환, 다중 매체 모래 여과 등이 이용된다.

Fig. 7은 일반적인 회수수의 재이용 처리기술의 단계별 공정을 나타낸 것으로 다음과 같은 순으로 수처리과정이 이루어진다. 1단계에서는 강산 이산화염소를 사용하여 선택적인 화학적 산화처리를 통해 오일이나 기름형태의 에멀전을 제거하며, 또한 마찰 감소제와 기타 화학첨가제를 분해시킨다. 2단계에서는 용존 공기 부유처리기술을 이용하여 오일과 같은 탄화수소를 제거한다. 3단계에서는 액상의 활성탄을 이용하여 대부분의 석유성분과 기타 유기물을 제거한다. 4단계에서는 화학적 침전과 정수 기술을 이용하여 무기질 스케일 형성 화합물(바륨, 스트론튬, 금속, 경도 등)을 제거하며, 5단계에서는 전통적인 모래여과장치를 이용하여 재이용하기 전에 총 부유물질을 제거한다.

Fig. 8에서처럼 TDS 제거 기술의 적용 시에는 회수수 및 생산수 처리기술을 마친 후에, 방류 처리 시스템으로 설계하여 운용하며, 재이용 시스템의 설계에서는 총 용존 고형물제거 기술을 고려하지 않아도 된다. 재이용 처리기술에서는 총 용존 고형물 최대 농도는 260,000 mg/L이다. 회수수 재활용 내지 청정화 기술의 핵심기술은 TDS 제거 기술인데, 이는 막분리 기술과 증발기술을 통하여 가능하다. 회수수 처리 기술용 막분리기술에는 주로 나노여과, 역삼투압 기술이 적용된다. 증발법에는 열증발기술과 결정화기술이 있다. Fig. 9은 세일 가스개발 시 오염폐수처리와 환경보호를 위한 총괄적인 수처리과정을 도식적으로 표시한 것이다. 오일생산과정에서 발생하는 생산수를 수처리기술을 거쳐서 재활용하며, 또한 회수수도 복합 수처리기술을 이용하며, 주로 증발법과 막분리공정(정밀여과와 역삼투압법)을 이용한 복합 TDS 제거 수처리기술을 이용하여 재활용하게 된다. 오일생산 시에는 시추머드첨가제를 포함하

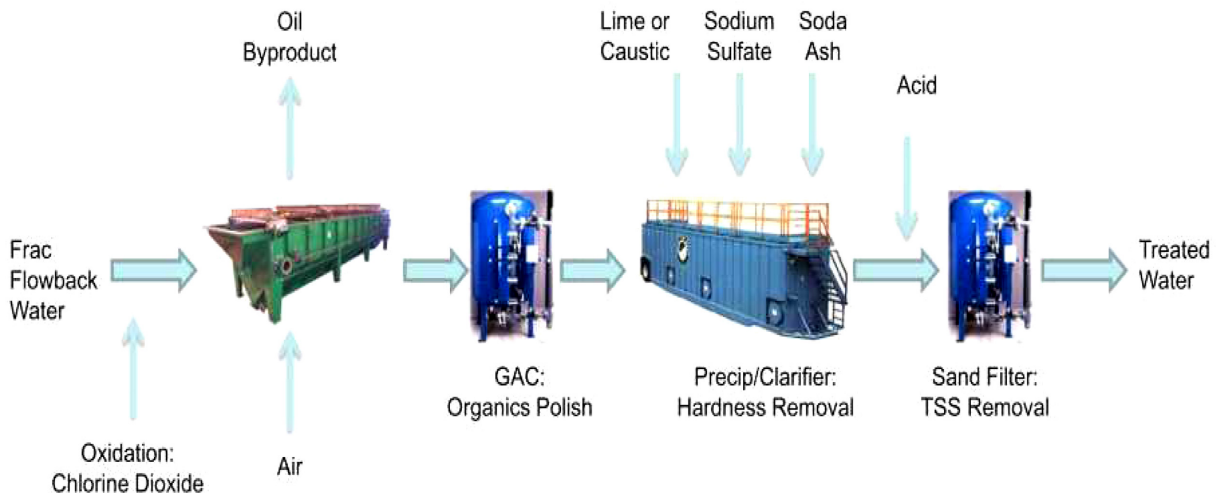


Fig. 7. Recommended reuse treatment solution [21].

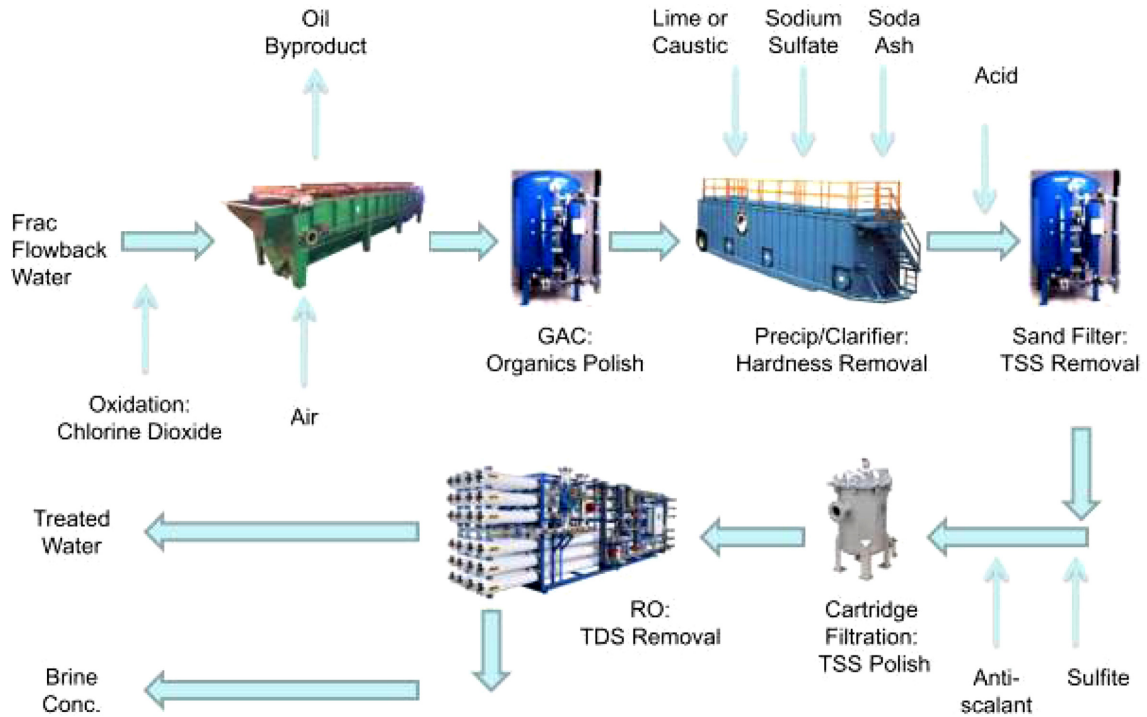


Fig. 8. Typical treatment solution for removal of TDS [21].

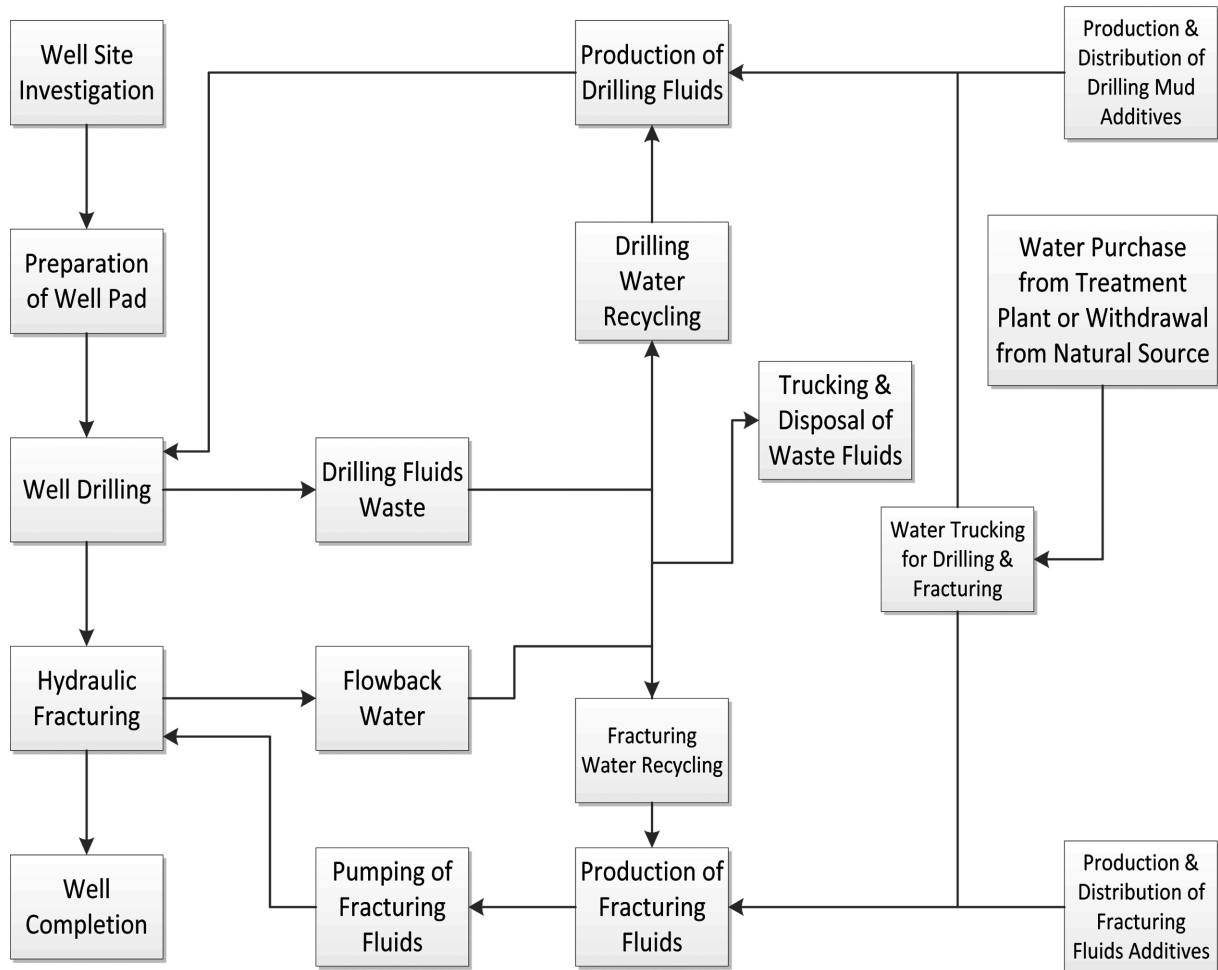


Fig. 9. Recycling and disposal of water in applications of development of shale gas [22].

고 있는 유액을 사용하므로, 오일 생산수에는 시추머드유액이 포함되어 있다.

지역 환경과 지질에 따른 다양한 회수수의 수질을 재이용하기 전에 특별한 처리가 요구되므로, 회수수의 초기배출과 재이용의 목적에 따라 매우 다양한 수처리기술을 적용하는 것이 필요하다. 회수수 처리기술과 에너지 소비비용을 동시에 고려하여 최적 효율을 낼 수 있는 수처리 시스템을 도출하여야 한다. 이러한 처리기술으로는 ① 수질 모듈 기법, ② 수처리 기술의 선택 모듈, ③ 용도별 스크린 모듈, ④ 경제성에 기초한 모듈 등이 있을 수 있다. 수질모듈기법은 용존산소(DO), 생화학적 산소요구량(BOD), 총 유기탄소(TOC), 화학적 산소요구량(COD), 총 부유 물질(TSS) 등에 따라 결정한다. 수처리 기술의 선택 모듈과 용도별 스크린 모듈은 각각 Table 5와 6에 제시하는 단위공정들을 복합적으로 선택 및 설계하여 결정된다. 경제성에 기초한 모듈은 재이용과 재활용 시스템을 이용하는 것이며, 가능한 재이용 시스템 위주로 운용하는 것이 비용측면에서 보다 경제적이다. 또한, 미국의 오일과 가스 생산에서 생성된 물을 지하주입기술을 이용하여 폐수 처리한다[24]. 지하주입 작업은 미국환경보호국(EPA)의 지침에 따라 정의된 클래스 II(처분)의 지하주입 제어 웰을 사용하여 실행하지만, 용량이 많은 깊은 웰 처리의 경우에는 가스 개발에 주요한 제약요인이 된다. Marcellus 셰일층에서 염수(최대 TDS 300,000 mg/L), 바륨과 같은 독성물질, 방사능 성분 등을 포함하는 생산수와 회수수 처리는 깊은 지하주입기술을 통하여 처분한다.

4. 최신 수처리 기술

최근 미국 콜로라도대학교(Colorado School of Mines) 수처리 연구센터에서 제공하는 비전통자원개발관련 최신 수처리 기술은 다음과 같다[24].

4-1. 전기화학기반 분리공정(Electrochemical Charge Driven Separation Processes)

전기화학의 전하에 기초한 분리공정은 전형적으로 기수(brackish water)(역전기투석법에서는 최대 TDS 8,000 mg/l)의 탈염 공정에 사용되지만, 고농도의 염수에는 사용하지는 않는다. TDS 농도와 염농도의 증가는 이러한 공정의 에너지 소비 증가와 운용비용 증가를 발생시킨다. 전기투석법은 이온에 대한 선택투과성을 갖고 있는 양이온 교환막(양이온 막)과 음이온 교환막(음이온 막)의 양단에 직류전원을 인가하여 발생하는 전위차를 이용하여 수용액과 비하전된 성분으로부터 이온종을 분리하는 전기화학적 분리공정이다. 원리는 해수의 담수화, 초순수의 제조, 전기투석조에 직류전원을 연결하면 Na와 같은 양이온은 음전하를 갖는 양이온 막에서는 투과되지만, 양전하를 갖는 음이온 막에서는 투과되지 못하며, Cl 등의 음이온은 양전하를 갖는 음이온 막에서는 투과되지만, 음전하를 갖는 양이온 막에서는 투과되지 못한다. 따라서 양이온은 양이온 막을, 음이온은 음이온 막만을 통과하면서 용존 이온물질과 용매가 분리된다. 역전기투석법에서는 불용성 염의 형성으로 인하여 탈염능력이 저하되는 것을 방지하기 위하여 전류의 극성을 바꾸어 주고, 탈염과 농축실로부터의 수압흐름의 방향을 바꾸어 준다. 이러한 공정에 따라 이온 교환막을 통한 이온의 이동방향을 바꾸어 불용성 염의 생성을 방지한다.

4-2. 복합 핵심기술

최근 복합핵심기술에는 증류증발, 압력기반 회수증진, RO상용처리, IX기반으로 한 MF, UF, NF, RO의 복합 공정상용처리기술 등이 있다. 증류증발기술에는 GE 회사의 MVC(Mechanical Vapor Compression), Aquatech 회사의 MVC, Aqua-Pure 회사의 MVR(Mechanical Vapor Recompression), 212 Resources 회사의 MVR, Intevras 회사의 EVRAS(Evaporative reduction and solidification), Total Separation Solutions 회사의 SPR-Pyros 등이 있다. 압력기반 회수증진 기술에는 이중 RO 물/화학침식, 이중 RO 물/SPARRO, FO/RO 하이브리드, 이중 NF, 이중 RO 물/HEROTM 등이 있다. RO기반 상용처리기술에는 CDM 회사, Veolia 회사의 OPUS, Eco-Sphere 회사의 Ozonix, GeoPure Water Technologies 회사 기술 등이 있다. IX 상용처리기술에는 EMIT의 Higgins Loop, Drake 회사의 연속선택적 IX공정, Eco-Tech 회사의 Recoflo, Catalyx/RGBL IX compressed-bed IX process 등이 있다.

5. 결 론

비전통석유 분야에서 수압파쇄로 석유, 가스 개발로 발생하는 회수수 및 생산수의 오염을 해결하여 친환경적으로 처리하기 위한 종래의 기술과 최근 연구 개발되는 방법을 서술하였다. 이러한 수처리 기술은 오일제거, 탈염, 탈가스화, 부유물질 제거, 유기화합물 제거, 중금속과 방사성물질 제거, 살균 등을 포함한다. 재이용과 재활용과 폐수처리 기술을 이루기 위해서는 물리적, 화학적, 생물학적 공정을 포함하는 복합적 기술이 필요하다. 특히, 용존 유기화합물 제거를 위해서는 활성탄, 오가노진흙, methyl methacrylate(MMA), divinyl benzene(DVB) copolymer, 기능성제올라이트, 기능성 고분자 화이버 및 수지, 용존 공기 침식, 화학적(즉, 오존화, 펜톤 공정) 산화, 전기화학 또는 광촉매(산화티타늄) 산화, 생물학적 저하, 나노여과 또는 역삼투 기술 등을 이용한다. 금속 제거 기술은 에어레이션(폭기), 침강, 모래 여과에 기초한 복합기술, 또는 이온교환, 역삼투압 기술 등이 있다. 부유물질 제거 기술에는 응집/침전, 침강, 여과에 기초한 복합기술, 정밀여과 또는 한외여과 등이 있다. 지금까지는 역삼투압기술로 탈염과 대부분의 유기화합물을 높은 효율로 제거하는 것이 가능하지만, 생산수에 존재하는 용존유기화합물의 독성에 대해서 충분히 평가하여 문제를 해결해야 한다. 최대 오염농도에 대한 안정성 확보를 위한 살균부산물의 잠재적 생성(potential formation of disinfection byproducts: DBPs)을 평가하여야 한다. 지금까지는 지표수, 지하수, 재생 폐수 등에 대해서는 DBPs가 시행되었으나, 회수수나 생성수에 대한 DBPs 연구가 많이 이루어지지 않았다. 역삼투압공정으로 처리된 생성수의 총 유기물 탄소농도는 낮지만, 요오드와 브롬의 존재는 염소화된 DBPs 보다 더 독성이 강한 DBPs를 생성하는 경향이 있다.

회수수에 대한 처리 기술과 관리 전략은 정치적, 경제적, 기술성과와 특정한 물에 대한 기술의 적정성에 따른 제약 조건에 기초로 하고 있기 때문에, 종래의 수처리 기술과 물 관리 경험을 새로운 셰일가스 생산 지역에서의 응용하는 것이 중요하다[25]. 현재 가장 큰 장애요인은 인간의 건강과 환경에 미치는 악영향에 대한 우려이다. 특히, 미지의 독성 화합물과 독성화합물의 영향에 대해서는 충분한 독성시험을 비롯한 연구개발을 하여 걱정과 불안을 불식시켜야 한다.

감 사

본 연구는 2013년 한국산업기술진흥원의 ‘2013년 국제공동기술 개발사업 창의혁신형 타당성과제’ 사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. <http://www.eia.gov/totalenergy/data/annual/showtext.cfm?t=ptb0401>.
2. Lee, G. S. and Kim, H. T., *Management of Produced Water in Oil Fields*, Gumi publisher, Seoul(2010).
3. Kaiser, M. J., “Haynesville Shale Play Economic Analysis,” *J. Pet. Sci. Eng.*, **82-83**, 75-89(2012).
4. Campin, D., “Environmental Regulation of Hydraulic Fracturing in Queensland,” *Society of Petroleum Engineers*, 1-47(2013).
5. Kwon, S. D., Hong, J. H., Kim, D. M. and Park, M. J., “The Development of Environmental CBM with Feasibility Study of Water Treatment Technologies,” Mine Reclamation Corp., Research Report, 2013-123(2013).
6. KIAT, “2011 Roadmap of Industrial Technology(Plant/Engineering),” Korea Institute for Advancement of Technology, 126(2012).
7. EIA, “Annual Energy Outlook 2011,” United States Department of Energy, Energy Information Administration, DOE/EIA-0383 (2011). <http://www.eia.gov/forecasts/archive/aeo11/index.cfm>.
8. Gregory, K. B., Vidic, R. D. and Dzombak, D. A., “Water Management Challenges Associated with the Production of Shale Gas by Hydraulic Fracturing,” *Element*, **7**, 181(2011).
9. <http://www.skifergas.dl>.
10. Arthur, J. D., Bohm, B., Coughlin, B. J. and Layne, M., “Evaluating the Environmental Implications of Hydraulic Fracturing in shale Gas Reservoirs,” All Consulting(2008b).
11. API, “Water Management Associated with Hydraulic Fracturing,” American Petroleum Institute, API Guidance Document HF2, 1st Ed(2010).
12. McCurdy, R., “High Rate Hydraulic Fracturing additives in Non-Marcellus Unconventional Shales,” From Processing of the Technical Workshops for the Hydraulic Fracturing Study: Chemical and Analytical Methods, EPA 600/R-11, US EPA, Washington DC (2011).
13. Arthur, J. D., Bohm, B., Coughlin, B. J. and Layne, M., “Evaluating the Environmental Implications of Hydraulic Fracturing in shale Gas Reservoirs,” All Consulting(2008a).
14. Horn, A. D., “Breakthrough Mobile Water Treatment Converts 75% of Fracturing Flowback Fluid to Fresh Water and Lowers CO Emissions,” *Society of Petroleum Engineers*, SPE 121104, 1(2009).
15. McCloskey, B. D., Park, H. B., Ju, H., Rowe, B. W., Miller, D. J. and Freeman, B. D., “A Bioinspired Fouling-Resistant Surface Modification for Water Purification Membranes,” *J. Memb. Sci.*, **413-414**, 82(2012).
16. Yoon, S. M., Park, K., Kim, J. Y., Han, H. J., Kim, T. I., Kang, K. S., Bae, W. and Rhee, Y. W., “Technology Trend of Oil Treatment for Produced Water by the Patent Analysis,” *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**(6), 681-687(2011).
17. Gaudlip, A. W. and Paugh, L. O., “Marcellus Shale Water Management Challenges in Pennsylvania,” Society of Petroleum Engineers, SPE 119898, 1(2008).
18. Shin, Y. S., Kwak, D. J., Park, K. S., Jeong, Y. S., Yoo, J. H. and Lee, J. Y., “The Impacts of Shale Gas Revolution on Korea Industries and Implications,” Korea Institute for Industrial Economics & Trade, Research Report 2013-656(2013).
19. Na, K. W., Kim, K. W. and Park, H. W., *Introduction to the Environmental Aspects of Shale Gas Development*, CIR publisher, Seoul(2013).
20. Ko, W. S., Shim, H. H., Yoo, I. J., Lee, J. J. and Heo, K. S., “Unit Operations of Chemical Engineering,” 3rd (ed.), Bomoondang, Seoul, 421(2003b).
21. Kimball, B. (2011) Key Considerations for Frac Flowback/Produced Water Reuse and Treatment. NJWEA Annul Conference, Atlantic City, NJ, USA, May 9-13, 2011.
22. Jing, M., Griffin, W. M., Hendrickson, C., Jaramillo, P., Briesen, J. V. and Venkatesh, A., “Life Cycle Greenhouse Gas Emissions of Marcellus Shale Gas,” *Environ. Res. Lett.*, **6**(034014), 1(2011).
23. http://www.veilenvironmental.com/produced_water.html.
24. http://aqwatec.mines.edu/produced_water/treat/index.htm.
25. Kargbo, D. M., Wilhelm, R. G. and Campbell, D. J., “Natural Gas Plays in the Marcellus Shale: Challenges and Potential Opportunities,” *Environ. Sci. Technol.*, **44**(15), 5679(2010).