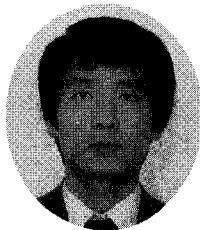


실무자를 위한 용·폐수 처리기술

〈4〉



全炳俊
((株)한수·기술부)

IV. 석유화학 PLANT의 폐수처리

1. 석유화학 PLANT의 폐수처리 개요 및 문제점

석유화학 공장의 폐수는 일반 산업폐수와는 달리 주 문제점이 oil 성분의 효율적인 분리제거로써 이를 위하여 여러 단계의 유수분리 장치가 설치되어 있는 것이 일반적이다.

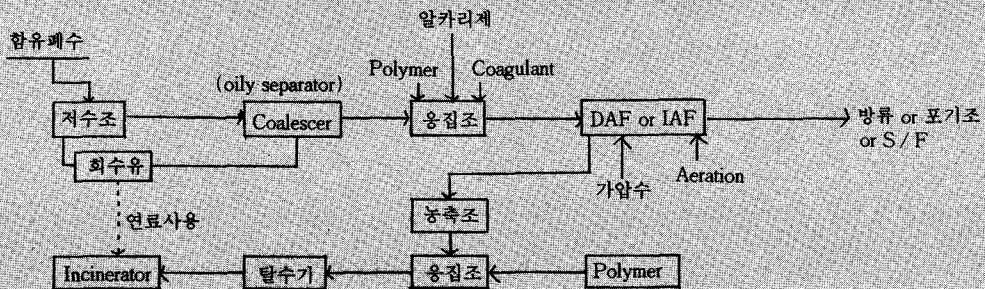
이러한 유분의 효율적인 분리제거가 석유화학 plant의 폐수처리에 있어 가장 주요한 과제임은 물론 이를

위해서는 유분의 비중이 작은 성질을 이용하여 주로 oil 성분을 부상시켜 처리되도록 설계되어 있다.

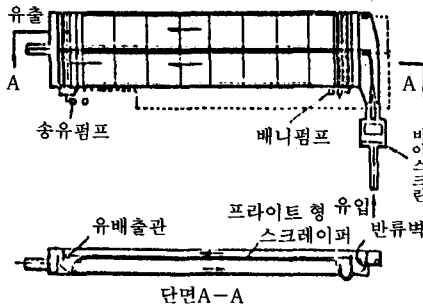
그러나 oily water 중의 일반적인 현탁 분산형태의 oil은 비교적 제거가 가능하지만 이송 pump 등의 가동이나 기타의 물리적 작용에 의하여 emulsion 형태로 유화된 oil 성분들은 수중의 colloid 상태로 안정하게 존재하기 때문에 분리제거가 어려운 문제점이 있다.

또한 oily water의 sludge는 일반폐수의 sludge와는 달리 유분의 주체가 되므로 탈수처리가 어려운 문제점이 상존한다.

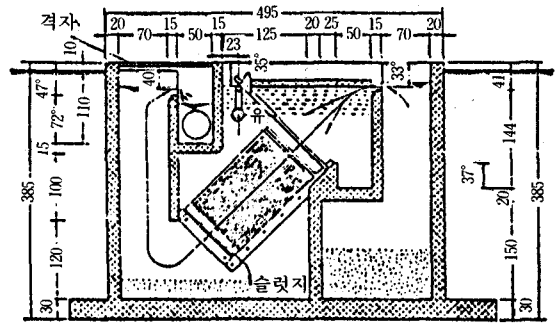
[그림 1] 대표적 유화 plant 폐수처리 flow-sheet



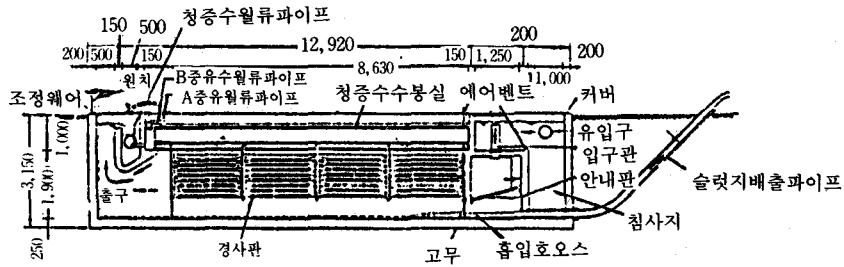
[그림 2] Oil Separator의 모식도



[API Oil Separator]



[CPI Oil Separator]



[PPI Oil Separator]

2. 전처리 단계-Oil Separator의 종류 및 특징

3. 가압 부상조의 수처리에 대한 고찰

종류	특징
API	<ul style="list-style-type: none"> 유입 Oil 함유페수는 장방형의 조를 종류로써 흐르며, oil skimmer에 의해 oil Scum 제거 수중의 입자는 초대화될수록 부상속도 증가 설비 면적이 대형 비교적 큰 유적(15μm 이상)은 100% 포집가능 Refinery plant에 적용시 30ppm 이하 관리가능
PPI (Parallel plate interceptor)	<ul style="list-style-type: none"> shell사에서 개발 평행판을 흐름방향에 대해 측방향 45° 각도로 설치 설비 면적은 API 식에 비해 1/4로 축소 가능 포집유적경은 50μm까지 가능 (입구 유분 1,000ppm → 출구유분 10ppm)
CPI (Corrugated plate interceptor)	<ul style="list-style-type: none"> shell사에서 개발 흐름방향에 대해 45° 각도로 파형의 평행판 설치 효율이 우수하여 API, PPI에 비해 Oil Separation의 기능이 크다

가. 부상조의 기본 원리

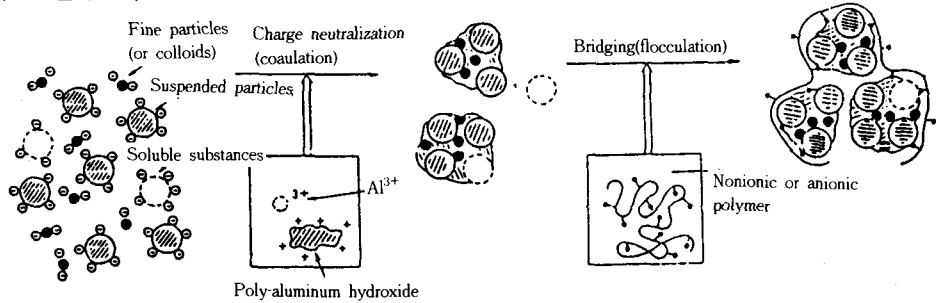
본 설비는 유입되는 폐수의 걸보기 비중이 비교적 작은 현탁성 부유물과, 유분, 기타 유기물 등 용존 불순물의 일부를 기포의 계면에 농축시켜 표면에 떠올려 분리하는 거품에 의한 분리법(Flotation)으로서 비중이 작은 유기물, 특히 기름방울 등 비중이 작은 현탁성 부유물의 처리시에 보다 효과적이다.

이러한 가압 부상조의 처리효과는 응집침전 처리에서와 같이 floc의 크기와 직접적인 상관관계에 있으며, 일반적으로 입자(floc)의 크기의 제곱에 비례한다.

따라서 부상조의 처리효과를 증진시키기 위해서는 입자의 크기와 강도가 선결조건이 된다.

한편 최근 석유화학 plant의 일부에서는 oil 제거 효과가 일반적인 무기 응집제 사용시에 비하여 현격히 뛰어난 Polymer를 적용하는 경우가 증가하고 있는데 이는 기존의 무기응결제(Coagulant-Alum, PAC등) 사용시의 단점과 낮은 Oil 제거효과를 극복하기 위한 것으로서

그림 3. 응집처리의 기본원리 모식도



국내의 대규모 석유화학 plant에서는 이미 보편화되고 있는 실정이다.

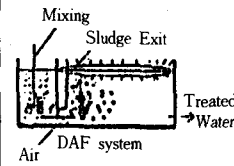
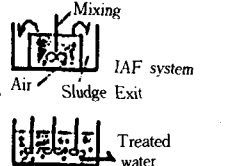
나. DAF와 IAF system에 대한 고찰

함유폐수중 유분을 분리하기 위해서 oil separator 처리를 실시함으로써 1차적으로 유분농도를 감소시킨 후에는 본 처리단계로써 가압부상 분리설비를 거치게 되는데 통상 DAF system이나 IAF system으로 구성된다.

각 system의 개요와 특징은 하기와 같다.

[표 1 참조]

[표 1] DAF와 IAF system의 개요와 특징

system	DAF (Dissolved Air Flootation)	IAF (Induced Air Flootation)
개요	일반 폐수처리와 동일하게 교반조에서 응결제 및 pH 조정제로써 기초 floc을 형성시킨 후 응집제를 첨가하여 조대 floc을 형성시켜 부상 분리시키는 방법	· 유입폐수와 고분자응집제를 line-mixing을 통하여 직접 접촉시켜 부상 분리시키는 방법으로써, 교반이 단시간에 이루어 지고 체류시간이 짧은 특징이 있다. · 처리효율이 적용 고분자응집제에 의하여 전적으로 좌우된다.
개략적인 구조		
장점	· 처리효과 우수, 특히 oil 분리효과가 뛰어나다. · IAF system에 비하여 높은 oil 제거 효과를 갖는다. · 안정적인 처리효과를 기대할 수 있다. · 최근 유기응결제 적용방법이 소개되어 강력한 oil 제거 기능이 보강되었다.	· 설비 요구면적이 작다. · 처리시간이 단시간이 소요되므로 소규모 면적으로도 다량의 폐수처리 가능
단점	· 설비 요구면적이 크다. · 무기응결제 투입량이 비교적 oil 농도와 비례관계에 있으며, 무기응결제 자체의 무게에 의하여 floc이 침강하므로 처리효율이 감소된다.	· DAF system에 비하여 oil 제거효율이 낮다. · 고분자응집제의 부적합, 운전조건의 부적절시에는 처리효과를 기대하기 어렵다. · 단시간내에 처리가 이루어져야 하고 고분자응집제의 처리효과에 의존하는 처리방법이므로, 부적절한 고분자응집제 처리시에는 처리수 수질이 악화되므로 재처리를 실시하게 되는 등의 단점이 있다.
대표적인 적용약품 예	· 무기응결제 : PAC, 황산알루미늄 · 유기응결제 : ANTIPOL CL-105 · 고분자응집제 : KURIFLOCK PA-328	· 고분자응집제 : KURITOP CP-671 ANTIPOL CL-101 ANTIPOL CE-1101

[표 2] 각종무기응결제의 종류와 기능

Coagulants or flocculants	functions
Alum, PAC, Ferric chloride, Ferrous sulfate	Polyvalent cations(Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , etc.) neutralize the charges of suspended particles and the metal hydroxides (Al (OH) ₃ , etc.) adsorb particles to cause partial flocculation.
Calcium hydroxide	Mainly used as a pH adjusting agent. Ca ²⁺ has the function of charge neutralization (function as inorganic coagulant).
Seawater	Mg ²⁺ and Ca ²⁺ in seawater function as inorganic coagulant. There is a practice in pulp wastewater treatment.
Anionic or nonionic polymer flocculant	Bridges the particles unstabilized by inorganic coagulants and makes large floc.
Cationic polymer flocculant	Has the functions of charge neutralization of suspended solids and of making large floc by bridging. Mostly used for the biological sludge dewatering.
Poly-cation	Cationic polyelectrolyte with low molecular weight, having the functions of charge neutralization of suspended particles and of making anionic soluble substances insoluble, but the flocculation power is small. Used as dewatering chemicals for specific dehydrators(vacuum)and substitutes for inorganic coagulants.

*PAC: Poly aluminum chloride

[표 3] 각종 무기 응결제의 유효 pH 범위와 특징

Types	Effective pH		Characteristics								
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Advantage	Disadvantage
Alum Liquid type: Al ₂ O ₃ 8% Solid type: Al ₂ O ₃ 16%										Inexpensive High removal of turbidity Less corrosive, not irritating	Light floc Not effective over pH 8
Poly-aluminum-chloride (Liquid type: Al ₂ O ₃ 10%)										Flocculation is better than alum Need less (or none) alkaline neutralizer	More expensive than alum Light floc Not effective over pH 8
Ferric chloride Copperas chloride Ferric sulfate										Heavy floc Also effective in alkaline pH	Much pH adjusting agent (alkali) is needed. Corrosive and more expensive
Ferrous sulfate										Inexpensive Heavy floc	Effective pH range in alkali zone is narrower. Turbidity removal is slightly inferior

* 세부사항은 무기응결제란 참조.

[표 4] 대표적인 고분자 응집제의 유효 pH 범위와 적용상 특징

Types	0.1% solution viscosity (cps)	Concentration of dissolution (%)	Effective pH		Features and applicable wastewater				
			2	4		6	8	10	12
Nonionic	10~100	0.1~0.3							Effective at low pH Effective for wastewater from pulp, textile dyeing and tertiary treatment of night soil Coagulation-flocculation of wastewater from aluminum surface treatment, emulsion discharge, etc. Dewatering of aluminum sludge
Weakly anionic	50~200	0.05~0.2							Effective in neutral pH range Flocculation speed is high
Anionic	150~400	0.05~0.1							Effective in neutral to high pH range Treatment of wastewater containing inorganic SS (gravel, steel, metallic hydroxide) High flocculation speed and good clarification of treated water Dewatering of aluminum sludge
Anionic terpolymer	50~150	0.05~0.2							Effective in low to neutral pH range Less affected by variation of wastewater quality and stable effects are obtainable Strong floc and a small dosage

다. 부상조 설비의 운전중 문제점과 대책

1) DAF system

부상조 설비중 DAF system은 통상 응결제로써 PAC를 사용하는 것이 일반적인 실정이다. 그러나 일반적인 폐수처리에서도 통용되고 있는 PAC*1의 기능은 aluminum chloride에 의한 하전중화가 주기능이므로 oily

water의 처리에서는 현탁입자만을 포집하게 되어 이에 흡착되는 유분의 제거만이 가능하므로 oil의 제거효율이 비교적 낮고, sulfur 성분이 높은 폐수 등 부분적으로는 처리효과를 전혀 기대하기 어려운 경우도 있다.

또한 가압 부상 설비에서는 floc의 신속한 부상이 처리효과를 상승시키나 Oil 제거효율 상승을 위해 PAC의

[표 5] 무기응집제에 의하여 발생하는 sludge (dry base) 및 cake량(wet base)

품명	농도	비중	반응식	무기응집제 1000kg에서 발생하는		
				금속물량 (kg)	ss량 (kg-ds)	탈수 케익량 (kg-wet)
황산 반토 (고형)	Al ₂ O ₃ 16%		Al ₂ O ₃ ·2Al(OH) ₃ 분자량(102, 156)	Al ₂ O ₃ 160	245	1,633
황산 반토 (액형)	Al ₂ O ₃ 8%	1.3	동상	Al ₂ O ₃ 100	122	813
PAC	Al ₂ O ₃ 10%	1.2	동상	Al ₂ O ₃ 100	153	1,020
염화 제2철	FeCl ₃ 38%	1.4	FeCl ₃ ·Fe(OH) ₃ 분자량 (162.3, 106.8)	FeCl ₃ 380	250	1,667

* 탈수케익의 발생량은 케익 함유율 85%로 하는 경우의 값이다. 85% 이

의 함유율에서 계산할 때에는 다음식을 이용한다.

$$\text{탈수케익량(kg-wet)} = \frac{\text{ss (kg-ds)}}{\frac{100-w}{100}} \quad w: \text{함수율}(\%)$$

투입량을 증가시키게 되면, 무기응결제 자체의 무게 때문에 대용량 처리시에는 floc이 오히려 퇴적되는 문제도 나타나는 단점이 있다.

최근에는 oil 제거에 적합한 유기응결제가 소개되어, 제반 문제점의 해결은 물론 oil 제거효율의 상승, 발생 sludge의 대폭적인 감소, pH 조정제 소요량의 감소 또는 불필요 등 상당히 고무적인 개선효과를 얻고 있다.

[표6] DAF system에 있어서의 무기응결제 (PAC)와 유기응결제 (ANTIPOLO CL-105)의 적용효과 비교(울산소재 Y석유화학 공장의 경우)

* 고분자 응집제 3.5ppm 동일 조건

항목	무기응결제(PAC)적용시	유기응결제 (ANTIPOLO CL-105 적용시)
약품 투입량(ppm)	470	60
floc 부상속도	slow(일부는 침전퇴적)	fast
COD _{Mn} 제거율(%)	31	53
N-Hexane (Inlet-Outlet)	49ppm-11.3ppm (평균치)	49ppm-2.9ppm(평균치)
N-Hexane 제거율(%)	77	94.1
sludge 발생비	12	1
탈수조제(규조토)사용비	7	1
탈수후 cake 발생비	7	1
spent caustic 폐수	처리 불가능	처리 양호함
MDU 폐수	“	“

주1. PAC

Poly-Aluminium Chloride를 말함(통상 Al₂O₃로써 10% 정도임)

Al(OH)₃를 염산에 녹여 가운, 가압반응을 시키고 soda ash 및 기타 조정제를 투입하여 제품화 하며, 무기응결제의 용도로 사용됨.

AlCl₃의 polymer 형태(비교적 낮은 중합도)로써 유기성 폐수에 주로 사용된다.

합성 염산을 사용한 것은 정수용으로 사용됨.

2) IAF system(통칭 depurator)

DAF system에서는 일반 폐수처리에서와 같이 응결제 및 고분자응집제를 병용함으로써 충분히 floc 형성을 시킬 수 있도록 구성되어 있고, 단지 일반 폐수처리에서는 침전 분리를 실시하는 반면 DAF system에서는 유분의 비중이 가벼운 성질을 이용한 부상 분리법이라는 점이 설비구조상의 특징이었다.

그러나 IAF system에서는 설비가 소규모 package로 구성되어 있으며 유입폐수 라인 중에서 고분자응집제를 접촉시켜 부상시키게 되므로 단시간내의 처리가 이루어져야 한다.

이처럼 단시간내의 처리를 위해서는 고분자응집제가 가장 중요한 인자로서 처리효율에 직접적인 영향을 미치게 된다.

최근 환경문제가 사회문제로 부각됨으로써 폐수의 방류수 규제가 심화되고 있으므로 IAF system에서의 부적절한 고분자응집제의 적용은 처리수의 상태악화와 직결되게 된다.

따라서 이러한 경우에는 IAF 처리수를 재차 처리하는 등의 추가적인 보완처리가 불가피하게 되므로 IAF system에서는 효과적인 고분자의 적용이 무엇보다도 중요하다.

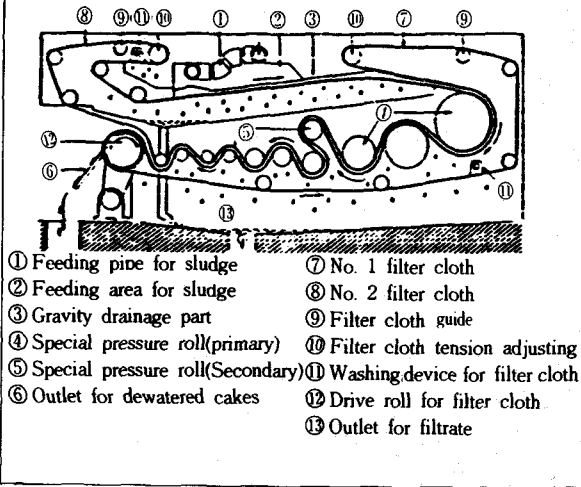
[표7] IAF system에 있어서의 대표적 고분자 응집제 KURITOP CP-671 적용효과 (여천 석유단지내 H 석유화학 공장의 경우)

유입폐수 조건	oil 농도 (N-Hexane)	51ppm	*악성폐수 659ppm	1250ppm
		탁도(degree)	67	92
고분자 응집제 KURITOP CP-671 투입농도		10ppm	20ppm	20ppm
처리 후 수질	oil 농도 (N-Hexane)	1.4ppm	6.4	2.4ppm
	탁도(degree)	1.2	17	7.4
	외관	투명	약간 흐림	투명
처리 효율	oil 농도 제거율 (%)	97.3(%)	99.0(%)	99.8(%)
	탁도 제거율(%)	98.2(%)	81.5(%)	83.6(%)
비고		-	*High sulfur 의 악성 폐수	-

4. 함유폐수 sludge의 탈수시 문제점과 대책

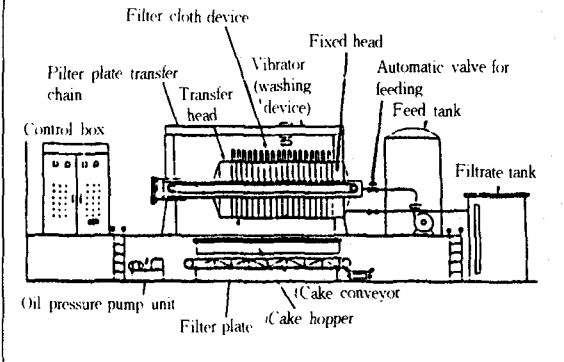
앞에서 살펴본 바와 같이(슬러지의 처리기술란 참조), 최근 보편화된 탈수기로서는 belt press 및 screw press 등이 있고 용도에 따라 vacuum filter 탈수기, filter press, decanter 등이 있다.

[그림 4] Structure of belt-press filter



- | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| ① Feeding pipe for sludge | ⑦ No. 1 filter cloth |
| ② Feeding area for sludge | ⑧ No. 2 filter cloth |
| ③ Gravity drainage part | ⑨ Filter cloth guide |
| ④ Special pressure roll(primary) | ⑩ Filter cloth tension adjusting |
| ⑤ Special pressure roll(Secondary) | ⑪ Washing device for filter cloth |
| ⑥ Outlet for dewatered cakes | ⑫ Drive roll for filter cloth |
| | ⑬ Outlet for filtrate |

[그림 5] Layout of filter press



이들 기기중 석유화학 plant에서 사용되는 기종은 주로 belt press이며 아울러 vaccum filter 탈수기와 filter press 탈수기 등이 사용되고 있다.

잘 알려져 있는 바와 같이 상기의 탈수기들은 여포사이 에 sludge를 넣어 압착시켜 탈수하게 되므로 탈수여 포에서의 cake의 박리성이 무엇보다도 중요하게 된다.

유분이 다량 함유된 sludge를 belt press 등과 같은 여 포를 이용한 탈수기에 적용시에는 우선적으로 유분에 의한 여포의 오염이 가장 문제시되며 특히 고압력하에서 수분이 효과적으로 제거되지 못하고 sludge와 함께 유분이 여포사이에 끼어 탈수효율의 저하는 물론 연속 운전을 불가능하게 하는 경우는 많이 알려져 있다. 이러한 경우, 연속운전을 보조하기 위하여 규조토 또는 환경관리인. 1991. 9

“

실제적으로 함유 sludge 단독 처리시에는 유분 제거를 위한 첨가물의 소요량이 과도하게 되나, 활성오니 슬러지 등 박리성이 양호한 sludge와 혼합하여 탈수시에는 비교적 소량의 첨가물 만이 필요하게 된다.

반면 decanter의 경우에는 여포 오염의 저해요인이 작기 때문에 함유 sludge 단독 처리시에는 비교적 소량의 첨가물로서도 양호한 탈수효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

”

소석회 등이 병용되어 유분을 흡수하여 탈수효과를 증진시키게 되는데 규조토 등과 같은 첨가물의 소요량이 많아(통상 sludge의 1-3% 정도) 경제적인 문제점을 발생시킬 수 있다.

또한 filter press에서도 유사한 여포 오염의 문제가 발생될 수 있으며 이경우 역시 유분흡수 및 박리효과 상승을 위한 첨가물이 통상 사용되는 실정이다.

그러나 실제적으로 함유 sludge 단독 처리시에는 유분 제거를 위한 첨가물의 소요량이 과도하게 되나, 활성오니 슬러지 등 박리성이 양호한 sludge와 혼합하여 탈수시에는 비교적 소량의 첨가물 만이 필요하게 된다.

반면 decanter의 경우에는 여포 오염의 저해요인이 작기 때문에 함유 sludge 단독 처리시에는 비교적 소량의 첨가물로서도 양호한 탈수효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

Belt press나 filter press의 사용을 위해서는 활성오니와 함유 sludge의 혼합 처리방안이나, 함유 sludge 단독 탈수시에는 유분 흡수를 위한 규조토, 소석회 등과의 병용 처리방안이 필요하다.