

고농도 유기성 산업폐수 처리기술 및 실무

〈1〉



신항식

〈한국과학기술원 토목공학과 교수〉

1. 서 론

급격한 경제성장과 고도산업사회로의 진입은 국민의 복지증진과 더불어 물질적인 풍요를 이루하였으나 반대급부적으로 도시화와 인구집중이 가중된 것도 간과할 수 없는 사실이다. 또한 제반 산업의 발전과 경제 성장의 과정에서 다양한 공업단지의 건설이 증대되었으며, 한편으로 이들 업체에서 발생되는 산업폐수의 양적 증가와 질적 다양화가 초래되었다.

91년 기준으로 발생된 일일 총 오폐수의 양은 18,418 천 m^3 이며, 14,715개의 배출업체에서 발생되는 산업폐수의 양은 전체 발생량의 44%인 8,108천 m^3 /일에 달하고 있다(환경처, 93). 배출업소수와 발생량은 80년에 비해 각각 3.7배와 4.1배의 증가추세를 보이고 있으며, 제7차 경제개발 5개년 계획 등의 다양한 경제정책으로 인하여 이러한 추세는 향후에도 계속 지속될 것으로 예상되어진다. 그러므로 환경보호 측면뿐만 아니라 폐수처리비용의 감소를 통한 산업체의 생산원자율감 측면에서도 발생되는 폐수의 효과적인 처리는 매우 중요한 문제이다.

국내 대부분의 산업폐수처리는 체계적이고 종합적인 분석에 의한 관리보다는 경험 및 이해부족으로 인하여 효율적인 처리의 어려움과 많은 비용이 소모되었다. 그러나 최근 환경분야에 대한 관심 증가와 기술발전으로 인하여 일부 산업체에서는 비용절약적인 폐수처리가 시도되고 있으며, 특히 발생 폐수를 처리하고 나가서 재이용하는 사례가 증가되고 있는 실정이다. 그러나 대부분의 산업체에서는 기존의 처리공정 개선을 통해 경제성 향상 및 안정적인 처리가 가능함에도 불구하고 기존의 처리공정 및 방법을 답습하므로써 처리비용의 증대가 심화되고 있다. 특히 고농도유기성 폐수를 배출하는 업체의 경우는 간단한 공정개선을 통해서 효과적인 폐수처리는 물론이고 동시에 발생하는 부산물을 자원으로 재이용함으로써 경제성 향상과 환경보호에 이바지 할 수 있다.

그러므로 본 고에서는 고농도 유기성 폐수를 발생하는 업체 및 처리현황을 살펴보고 현안 문제점 파악 및 대안 제시를 통해 효율적인 폐수처리방안을 제시하고자 한다. 그리고 고농도 유기성 폐수처리에 적합한 협기성 공정의 기본원리 및 고율 협기성 공정의 일종인 UASB(Upflow anaerobic sludge blanket) 반응조의 공

정설계와 운전기술에 관해 상세히 다루고자 한다.

2. 본론

2.1 고농도 유기성 산업폐수의 발생 및 처리현황

2.1.1 고농도 유기성 폐수 발생현황 및 특성

국내 산업체에서 발생되는 고농도 유기성 폐수는 표 1에 제시되어 있는 것과 같이 산업용화학, 가죽 및 모피제조시설, 식료품 제조시설, 주정 및 맥주제조시설 등에서 배출되고 있으며, 이들 업소에서 배출되는 폐수는 전체 산업체에서 발생되는 배출량의 10% 내외만을 차지하고 있으나(환경처, 93), 고농도의 유기물 함량으로 인하여 전체 부하량의 많은 부분을 차지하고 있다. 현재 국내의 폐수 배출 규제는 농도 기준에 의해 시행되어지고 있으나, 향후 총량 기준을 도입시 이들 업체에서 발생하는 폐수의 효과적인 처리는 매우 중요한 문제로 대두되고 있다.

표 1 다양한 산업체에서 발생하는 고농도 유기성 폐수의 발생량 및 성상

업 종	폐수량(m^3/d)	BOD(mg/L)	COD(mg/L)	SS(mg/L)
산업용화학	유기화학 제품제조 시 설	1~9,000	19~6,700	13~3,100
	농약제조 시 설	1~610	210~18,300	16~9,020
가죽 및 모피 제품 제조시설	4~12	2,000~3,000	1,500~2,500	700~3,500
식료품 제조시설	낙농품제조	11~2,620	160~5,580	60~2,290
	빵, 과자, 국수 제 조	1~1,920	160~5,580	63~26,040
	전분 및 당 류	480~2,850	1,790~2,720	760~1,570
	도 축	11~5,480	240~7,700	190~13,300
	조미료 및 식품첨가물	24~2,700	230~4,070	180~3,830
종이제품 제조시설	판지제조	24~15,600	118~2,746	92~1,760
음료품 제조시설	주정제조	276~804	14,984~38,000	18,232~38,504
	맥주제조	2,450~8,625	1,037~1,550	316~603
				317~617

2.1.2 고농도 유기성 폐수의 배출업체 현황

고농도 유기성 폐수 발생업체 현황은 표 2에 제시되

표 2 고농도 유기성 폐수 발생업체 현황

업 종	총업체수 ⁽¹⁾ (배출량) 천 m^3/d	조사대상 업체수 ⁽²⁾	폐 수 량(m^2/d)			
			1000 m^3/d 이상	500~999 m^3/d	50~499 m^3/d	50 m^3/d 미만
산업용화학	314 (253.6)	35	9	1	8	17
		13	0	1	2	10
가죽 및 모피 제품 제조시설	227 (48.5)					
식료품 제조시설	1,534 (418.5)	27			10	
		46	5	29		12
		5	평균 폐수발생량 : 1,640 m^3/d			
		31				
		9	3	300 m^3/d 미만 : 6개소		
종이제품 제조시설	207 (545.1)	66	31	19	15	1
음료품 제조시설	182 (86.7)	11	0	4	7	0
		4	4	0	0	0

(1) 환경처, 1993

(2) 국립환경연구원, 1987, 1988

어 있는 것과 같이 판지제조 및 맥주제조시설, 전분 및 당류 제조시설 등을 제외하고는 일일 폐수 배출량이 500 m^3/d 미만인 중소업체로 구성되어 있다(국립환경연구원, 1987, 1988).

따라서 대부분의 업체들이 영세성으로 인하여 효율적인 폐수처리가 어려운 실정이다.

그러므로 이들 업체에서 배출되는 폐수의 효율적인 처리를 위해서는 일일 배출량이 500 m^3 이상인 업체의 경우는 자체처리시설을 통해 폐수처리를 시행하고 소규모 영세업체의 경우는 유사한 업체끼리 공단설치를 통해 공동처리를 하는 것도 적은 비용으로 효율적인 폐수처리를 하는 한 방안으로 사료된다.

표 3에 제시되어 있는 것과 같이 고농도 유기성 폐수를 배출하는 산업체의 경우 대부분 활성슬릿지법이 이용되어지고 있으며, 부유물질, 난분해성물질 및 중금속 함량이 높은 유기성 폐수의 경우는 물리화학적처리와 활성슬릿지법이 병행되어 사용되어지고 있다(국립환경연구원, 1987, 1988). 그러나 폐수 발생량이 적은

표 3 고농도 유기성 폐수의 처리현황

		처리방법																		
업종		조사업체 수	CP	CP + F	N + AS	AD + AS	C.P + P.F + RBC	C.P + F + EA	C.P + RBC	C.P + AS	C.P + PF + AS	AS + F	P	PF + C.P	C.P + P.F + F	F + C.P + AS	AS + RBC			
산업용화학	유기화학제품제조시설	34	11							9	1		2	1		1	1	2	4	2
	농약제조시설	12	4							4			2		1					1
가죽 및 모피제품제조시설																				
식료품제조시설	낙농제조	29	1	1						1	2		22	2		1				
	빵, 과자, 국수제조	44	2						1	14		12		14	0	0				
	전분 및 당류	6								1				4		1				
	도축	30								1	2	1	23		3					
	조미료 및 식품첨가물	9								5			3		1					
종이제품제조시설	판지제조	66	8	1			1	1		19		19	1	3		3		3	1	
음료제조시설	주정제조	11				11														
	맥주제조	4			4															

CP: 화학용집, F: 여과, N: 중화, A.S: 활성슬릿지 공정, A.D: 협기성 소화, P.F: 가압부상, E.A: 장기폭기, RBC: 회전원판법, P: 물리적처리, A: 흡착

소규모 영세업체의 경우 폐수처리는 대부분 화학적 처리에 주로 의존하고 있는 실정이다. 표 4에 제시되어 있는 것처럼 일일 폐수량이 50m³ 미만의 업체의 경우

화학적 방법에 의한 폐수처리는 설비투자비의 증대 및 화학약품의 투여로 인한 약품비, 관리인원의 인건비 등으로 인하여 많은 비용이 소요된다. 그러므로 생산

표 4 처리공정에 따른 비용 평가(환경처, 92; 한국과학기술원, 94)

구 분	표준설비투자비(천원/m ³ /d)					평균	처리비(원/m ³ /d)		
	50m ³ 미만	50~500m ³	500~1,000m ³	1,000~3,000m ³	3,000m ³ 이상		인건비	전력비	약품비
물리적 처리	2,480	1,160	150	320	470	2,360	2,214	378	298
화학적 처리	40,980	20,070	1,140	650	290	38,530	4,058	507	1,215
생물학적 처리	5,780	3,310	1,260	550	510	4,420	833	575	367
종합처리	5,930	2,970	1,010	1,120	240	3,690	792	745	690
공동처리	104,370	3,330	500	510	550	66,520	90	90	406
									154

공정의 이해를 통해 발생 오염원의 저감 및 기존 처리 공정의 최적화를 통해 안정적이고 효율적인 폐수처리 방안의 모색이 필요한 실정이다.

2.2 문제점 및 대안제시

국내에서 발생되는 고농도 유기성 폐수는 소규모업체의 화학적 처리방법을 제외하고는 대부분 활성슬러지법에 의해 처리되어지고 있다. 고농도의 유기성 폐수를 처리하는데 효과적인 협기성 공정은 주정폐수 이외에는 사용되어지지 않고 있으나, 최근에는 주정폐수 및 맥주제조 공정에서 발생하는 폐수 처리에 고율 협기성 공정의 일종인 UASB반응조가 일부업체에서 이용되어지고 있다. 그리고 소규모업체에서 발생되는 폐수처리시 이용되어지고 있는 화학적 처리의 경우도 경험 및 이해부족으로 인하여 비경제적인 폐수처리가 수행되어지고 있다. 국내 대부분 고농도 유기성 폐수 처리에 이용되는 활성슬러지법은 적절한 처리를 위해 희석이 필요하며, 폭기 등에 사용되는 동력비로 인해 고가의 운전비용이 소모되어지고 있다. 활성슬러지법에 의한 폐수처리시 부적절한 운전으로 인해 발생되는 슬러지 팽화현상(Bulking)은 대부분의 산업폐수 처리 시 발생되는 주요한 문제점이다. 슬러지 팽화 현상의 원인이 되는 사상성균은 슬러지 침강성 악화와 반응조 내의 MLSS(Mixed liquor suspended solids) 농도를 감소시켜 처리효율의 저하 및 안정적인 처리를 저해하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 슬러지 팽화 현상 발생시 생물학적 처리시스템의 환경조건의 변화, Step feed, sludge reaeration 및 염소주입을 통해 사상성균을 감소시키는 방안이 이용되어지고 있다(Daigge et al., 1992). 그림 1과 표 5에서는 저농도의 용존

산소로 인한 슬러지 팽화 현상을 억제하기 위한 F/M비와 용존산소와의 관계 및 폐수처리장의 침전조와 폭기조에서 발생 가능한 문제점 및 대책을 제시하고 있다.

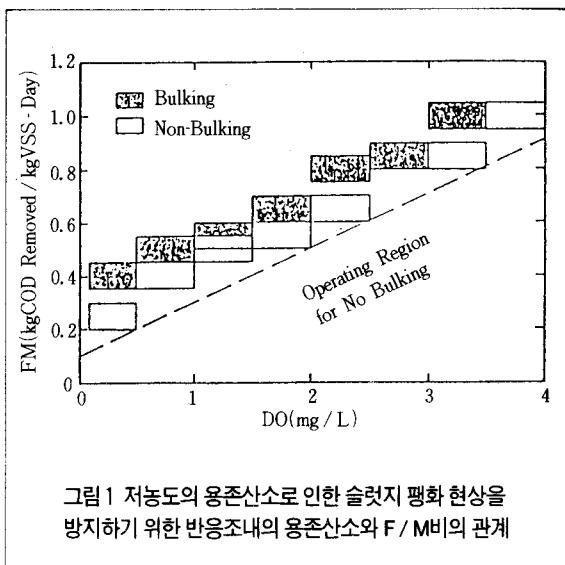


그림 1 저농도의 용존산소로 인한 슬러지 팽화 현상을 방지하기 위한 반응조내의 용존산소와 F/M비의 관계

대부분의 산업체에서 이용되어지는 폐수처리는 end of pipe 개념에 의존함으로 처리비용의 증가와 과도한 부하로 인한 공정상의 문제점을 유발하고 있다. 그러므로 처리비용의 절감과 발생 가능한 문제점을 저감하기 위해서는 청정기술(clean technology) 개념에 이한 폐수처리가 도입되어야 한다. 즉 산업체에서 발생하는 폐수의 경우 세척수, 냉각수 등의 오염부하가 적은 폐수가 대다수를 차지하므로 이를 폐수를 생산공정에서 발생하는 고농도의 폐수 및 저해물질과 분리하는

방안의 도입이 필요하다. 그리고 생산공정의 개선을 통한 오염원의 저감 및 발생폐수의 재이용을 통한 폐수배출량을 최소화하는 방안의 도입도 필요한 실정이다.

표 5 침전지와 폭기조의 문제점 및 대책

공정	현상	원인	대책
침전조	-슬러지부패	-슬러지의 장기퇴적, 배출불량	-슬러지수집 및 배출
	-제거효율저하	-부하과다	-시설증대, 부하량 감소
	-악취발생	-슬러지이상 퇴적 -폐수내 악취발생물 질 함유	-슬러지 수집 및 배출 -악취발생원 제거
팽화현상 (Bulking)	-유기물 부하 변동	-유기물 부하 감소 또는 유기물 부하의 균등화(Step feed)	
	-유량 변동	-조정조 설치 (폭기조의 1/3~1/4 용량)	
	-유지의 함량이 높고	-전처리를 통한 독성 물질 제거	
	독성물질 또는 세제 등		
	의 농도가 높은 경우		
	-DO가 부족한 경우 -영양물의 불균형	-폭기량 증가 -BOD : N : P 균형 유지 (유출수 Inorganic N > 0.1mg / L, ortho P > 0.5mg / L 유지)	
생물학적 반응조 (활성슬러지)	-MLSS과다	-MLSS량 감소 (F / M비 0.35이하 유지)	
		-염소화 (사상성 미생물의 활성 감소)	
부상현상 (Sludge rising)	-탈질화에 의한 N ₂ 가스	-폭기량 감소, 오니반 송량 증가, 침전조 체류시간 단축	
	-Pin floc발생	-적정 F / M비 유지 (0.2~0.4) 원인 현상	
	성 상태, 폭기조 과부하, 질소, 인 부족, 과도한 난류에 의한 전단력)	제거	
	-침전조 오니의 협기성 부패	-폭기량 증가 (DO = 2~3mg / L 유지)	
	-높은 침전조 부하		

표 6 폐수처리 공정상의 문제점 및 처리대안

업종	오염물질 및 처리공정 ⁽¹⁾	문제점	대안
식품제조	BOD, COD, SS, 응집→침전→생물학적 처리	-성상 변화가 심함 -습액, 진탕 공정에서 발생되는 고농도 폐수의 세척수와의 분리 필요 -단백질을 함유하는 폐수의 경우 절소제 거 방안 모색	-유량조정조 설치 / 발생원의 분리 필요 / 질산화 공정 도입 (반송슬러지양 증감→SRT증대)
업체	BOD, COD, SS, n-H, 유수분리→응집→부상→생물학적 처리	-고농도의 SS, Cr, Sulfur 침사→유수분리→환원→응집→부상(침전)→생물학적 처리	-저해물질에 대한 저감책 -집수조 설치 -공정자동화 또는 관리대책 필요
제약업체	BOD, COD, SS 응집→침전→생물학적 처리	-성상, 부하면동이 큼	-공정에서 발생하는 유기용매의 회수→농도 감소 -부하면동에 강한 고정화 미생물을 이용한 공법 사용/집수조설치
석유화학	BOD, COD, SS, n-H 유수분리→응집→부상→생물학적처리→여과	-공정에 따라 난분 해성 물질 함유	-물리화학적 처리방안 도입
펄프, 종이 제조업체	BOD, COD, SS 백상지, 위생용지 응집→침전→여과 판지, 인쇄용지, 신문제조용지 응집→침전→생물학적처리 골판지, 라이너지 제조 응집→부상→생물학적처리	-난분해성 물질 함유	-물리화학적 처리 도입 -혐기/호기 공정에 의한 생물학적 제거 방안 도입

(1) 첨단환경기술, 1993

그리고 처리공정의 선택시는 효율적인 폐수 처리 및 비용절감을 다음과 같은 사항을 고려하여 처리방법과 설비규모를 결정하여야 한다.

- 1) 폐수중에 함유되어 있는 오염물질의 종류
- 2) 물속에서의 존재상태
- 3) 폐수의 배출특성
- 4) 폐수의 농도와 처리목표
- 5) 유지관리와 조작의 편이성

표 6은 다양한 고농도 유기성 폐수처리시 발생 가능

한 문제점과 대책을 제시하고 있다.

2.3 국내외 처리기술 동향

2.3.1 물리화학적 처리

고농도의 유기성 폐수처리시 물리화학적 처리는 유기물의 제거보다는 폐수내에 함유하고 있는 중금속, SS, 유분, 색도 등을 제거하는데 사용되어지고 있다. 특히 폐수에는 고농도의 고형물 및 황화물, 크롬 등이 함유하고 있으므로, 이를 물질이 효과적으로 제거되지 않는 경우 후속 처리공정인 생물학적 처리에 영향을 미치므로 물리화학적 처리공정을 통해 우선적으로 제거하여야 한다. 펠프제지 폐수의 경우 색도제거를 위해 lime 첨가를 통한 침전법이 사용되어지고 있으며, 발생되는 슬러지의 감소를 위해 enzyme laccase를 이용하여 전처리를 수행하기도 한다. 특히 펠프제지 폐수의 경우는 표백공정에서 발생하는 염소계 화합물의 생분해성 향상과 색도제거를 위해 오존처리가 이용되어지고 있다. 최근에는 산업폐수에 함유된 난분해성 물질의 제거방안으로 O_3 / H_2O_2 , O_3 / UV 시스템, H_2O_2 / UV 시스템, H_2O_2 / Fe 등의 고급산화법(Advanced oxidation process)에 관한 연구가 진행되어지고 있으며, 처리된 폐수의 재사용을 위해 막공정이 사용되어지고 있다.

2.3.2 생물학적 처리방안

고농도 유기성 폐수의 효과적인 처리를 위해서 이용되는 공정은 협기성 또는 호기성 공정이 있으며, 유입 폐수의 성상과 처리비용 등 다양한 인자를 고려하여 선정하여야 한다. 특히 최근에는 반응조의 수리학적 특성을 고려하여 설계된 시스템과 고정화 시스템에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 미생물 고정화 방법을 이용한 폐수처리는 고농도의 미생물을 반응조내에 보유함으로 고농도의 유기성 폐수의 효율적인 처리를 가능하게 한다.

1) 유동상 반응조(Fluidized bed reactors)

그림 2에 제시된 유동상 반응조는 미세한 모래 및 슬래그, 입상활성탄(granular activated carbon), 플라스틱, 지오라이트(zeolite) 등과 같은 매개물질 표면에 미생물을 부착시키거나 공극내에 포획시켜 반응조내에 고농도의 미생물을 배양하는 시스템이다. 폐수특성에 따라 매개물질의 종류 및 크기를 결정하는 것이 중요하다. 입자의 침전속도와 유속간의 관계가 매우

막형 생물반응조는 혼탁증식형

생물반응조와 한외여과막을 결합한

반응조로서 기존의 활성슬러지법에 고농도 폐수 처리가 가능하다. 막형 생물 반응조 이용시 장점은 막분리에 의해 SS를 100% 제거할 수 있으므로 처리수질이 슬러지의 침강성에 의해 영향을 받지 않으며, 높은 SRT를 유지할 수 있으며, 질화균과 같은 증식속도가 느린 미생물을 반응조내에 고농도로 유지하여 활성을 높일 수 있다.

민감하므로 정상상태의 운전이 어렵지만 혼합이 잘되어 물질전달이 양호하며 막힘문제가 없다. 그러나 유출수는 침전성이 불량하므로 여과 후 방류하여야 한다.

2) 호기성 상향류 슬러지 블랭킷(Aerobic upflow sludge blanket) 반응조

그림 3에 제시된 순산소 상향류 슬러지 블랭킷 방법은 압력탱크에 순산소를 유입수에 용존시킨 후 상향류식으로 반응조에 유입시켜 처리하는 공법으로 미생물의 자기고정화에 의해 형성되는 호기성 입상슬러지가 반응조내에 형성되어 고농도의 유기성 폐수를 처리하는 공법이다. 폭기조와 침전조를 한 반응조에 입체화 시킴으로써 소요부지 면적을 감소할 수 있으며, 유입수의 수질 및 유량변동에 대해 안전하고 고부하에서도 처리효율이 우수하다.

3) 막형 생물 반응조(Membrane bioreactor)

그림 4에 제시된 막형 생물반응조는 혼탁증식형 생물반응조와 한외여과막을 결합한 반응조로서 기존의 활성슬러지법에 고농도 폐수 처리가 가능하다. 막형 생물 반응조 이용시 장점은 막분리에 의해 SS를 100% 제거할 수 있으므로 처리수질이 슬러지의 침강성에 의해 영향을 받지 않으며, 높은 SRT를 유지할 수 있으며, 질화균과 같은 증식속도가 느린 미생물을 반응조내에 고농도로 유지하여 활성을 높일 수 있다. 일본의

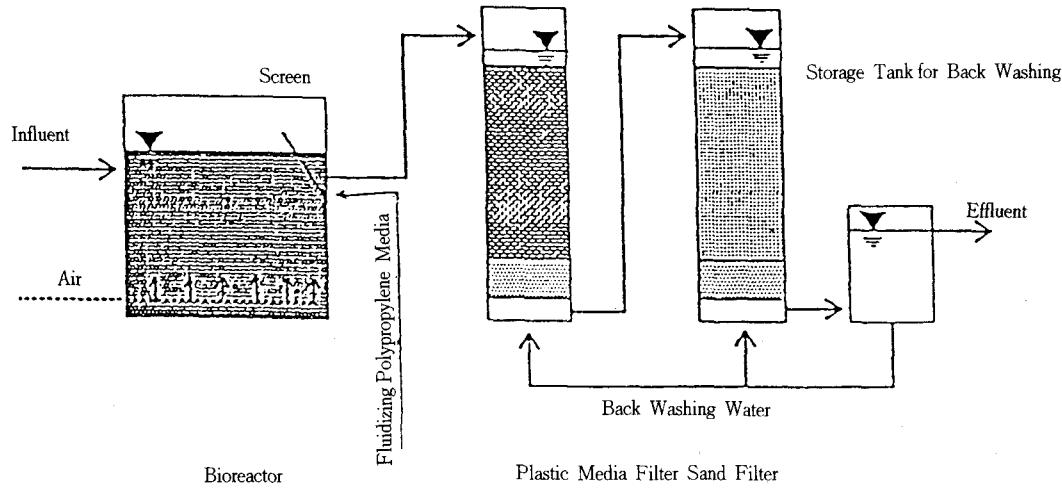


그림 2 호기성 유동상 반응조

표 7 K분뇨처리장의 처리수질

	pH	SS	BOD	COD _{Mn}	T-N	T-P	Cl ⁻
a) 원심분리후	7.6	6,700	5,300	4,700	2,500	220	1,900
b) 생물반응조처리수	6.8	18,000	17.8	439			
c) 1단막 여과수	7.1	ND	2.6	330	29	0.5	1,400
d) 2단막 여과수	4.6	ND	<1	70	13	<0.1	2,000
e) 활성탄 여과수	5.0	ND	<1	<1	3.8	<0.1	1,800

단위 : mg / L(pH제외)

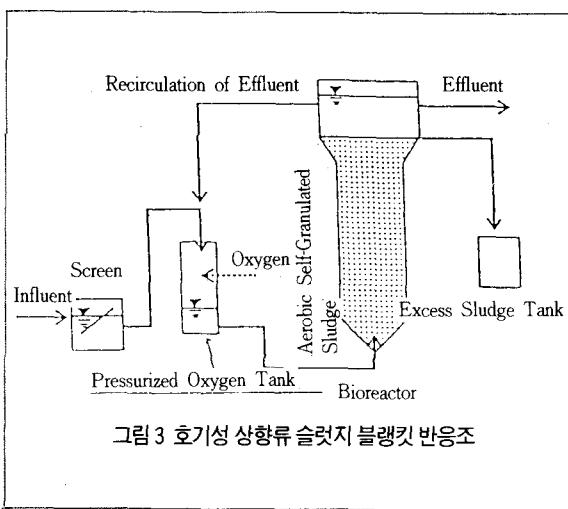


그림 3 호기성 상향류 슬러먼트 반응조

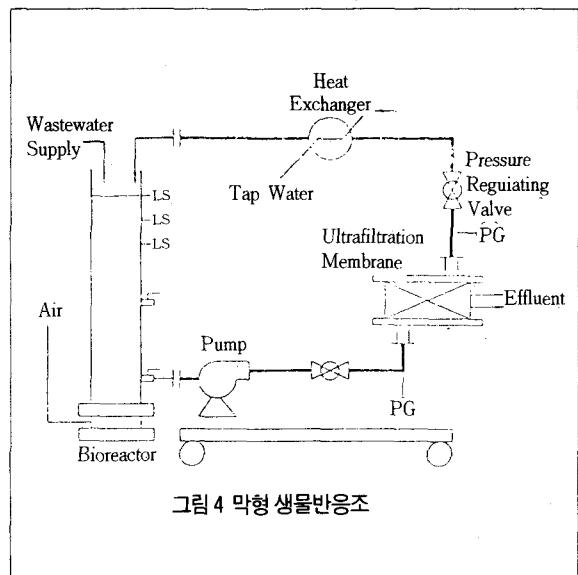


그림 4 막형 생물반응조

경우 분뇨처리에 막형 생물반응조를 이용하여 효과적인 처리를 하고 있으며, 표 7에 처리결과가 제시되어 있다.