

# 실무자를 위한 용·폐수처리 기술

(17)



全炳俊

《(주)한수기획부 대리》

### 3. 제지·펄프 공장 폐수처리

#### 가. 공정 및 폐수 특성

제지·펄프의 생산공정은 목재를 파쇄 후 증해하여 Fiber(섬유질)성분을 선별하는 것이 펄프공정이라 할 수 있고, 펄프에 각종 첨가물(Clay 또는 Rubber 등)을 가하여 종이의 형태로 만드는 공정이 제지공정이라고 할 수 있다.

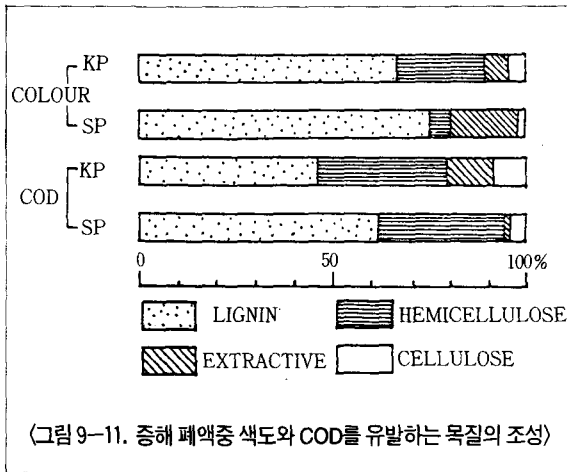
그런데 이들 제지·펄프의 거의 모든 공정은 물을 바탕으로서, 물에 펄프를 풀어놓거나 첨가물을 녹여서 제품의 형태로 완성될 때까지 순환되므로 최종적으로 이들이 배출될 때는 각종 공정물질이 혼합된 형태로 배출되게 되고 그 농도 또한 상당히 높게 된다. 특히 펄프 생산공정에서는 섬유이외의 성분은 폐수로 배출된다고 볼 수 있으며, 증해에 사용된 약제의 종류에 따라 폐수 특성이 상당폭 변화하고 pH나 황화물 농도도 이에 따라 변화하는 특징을 갖게 된다. 제지 생산공정에서는 펄프나 폐지를 원료로 하여 종이를 만드는 것이므로 부유물질로서 미세한 섬유질이나 각종의 충전제를 함유하는 것이 특징이나 BOD, COD 등은 펄프 폐수처럼 높지는 않다.

표 9-18 제지·펄프 제조공정과 폐수특성

Process	Contaminants	
Wood preparation (barker and chipper)	Bark, wood chips and wood dust	SS, colour
Digestion (screen, decker)	Lignin and other organic substances	BOD, COD, colour
Recovery (condensed water of an evaporator)	Acetic acid and methanol	BOD
Cleaning	Knot, fiber	BOD, COD and SS
Bleaching	Lignin chloride, reducing sugar and organic acid	BOD, COD, SS and colour
Paper making (Paper machine)	Fine fiber fillings such as clay and asbestos	SS(colour)

#### 나. 폐수 처리법

제지·펄프공장 폐수는 BOD, COD 및 SS가 높은 것이 특징이므로 이를 제거하는 것이 주요처리 목적이 된다. 통상 펄프 폐수는 생물학적 처리법에 의해 BOD



〈그림 9-11. 증해 폐액중 색도와 COD를 유발하는 목질의 조성〉

표 9-20 활성오니와 응집침전 또는 부상처리에 의한 BOD, COD, SS제거 효과(%)

	Activated Sludge Treatment (B)			Flotation or Sedimentation with Chemical Coagulation (A)			(A)+(B)		
	BOD <sub>5</sub>	COD <sub>Mn</sub>	SS	BOD <sub>5</sub>	COD <sub>Mn</sub>	SS	BOD <sub>5</sub>	COD <sub>Mn</sub>	SS
Wastewater from Pulp Mill	80~90 (85)	30~55 (40)	60~75 (67)	20~40 (30)	40~60 (50)	60~80 (70)	85~92 (90)	65~80 (70)	75~92 (85)
Wastewater from Pulp Mill	80~90 (85)	30~55 (40)	75~85 (80)	40~55 (45)	50~65 (55)	80~92 (85)	85~92 (90)	75~85 (80)	85~92 (90)

( ) shows mean value.

는 제거되나 COD는 상당량이 잔존하는 경향이 있는데 이는 lignin 성분이 미생물에 의해 쉽게 제거되지 않기 때문이다. 또한 lignin은 흑색의 색도성분도 있기 때문에 lignin을 제거하면 COD와 색도가 평행하게 제거되는 경향이 있다. 일반적으로 미생물 처리에 의해서는 90%이상의 BOD제거율을 기대할 수 있으나, COD는 40% 정도 밖에 제거되지 않는 것이 일반적이다. COD 제거를 위해서 응집침전이나 가압부상법을 적용하여도 제거율은 50%정도이기 때문에 통상 활성오니법과 병용처리하고 필요시 재처리 설비를 갖추기도 한다.

이들 처리법으로도 처리효과가 만족하지 못할 경우에는 고도처리법을 고려할 수 있으나, 이에 앞서 오염물 발생원에서 부하량을 감소시키는 노력이 필요하다. 오염물의 최대 발생원이 증해 폐액이기 때문에, 증해 폐액을 폐수에 혼합시키지 않고 농축 소각할 경

표 9-19 제지·펄프 공정의 폐수 발생량과 특성

Pulp and Paper Making Process	Wastewater					
	Qty m <sup>3</sup> / ton Products	pH Value	BOD <sub>5</sub> ppm	COD <sub>Mn</sub> ppm	SS ppm	
Refiner Ground Wood Pulp RGP	8~10	5.2~5.5	860	1,200	885	
Unbleached Sulphite Pulp USP	90~110	2.5~5.5	790	645	140	
Bleached Sulphite Pulp BSP	140~160	3~6.5	870	730	180	Approx. 97~98% of cooking wash liquor is recovered by distillation.
Unbleached Kraft Pulp UKP	80~100	7~8	120	220	150	- - -
Bleached Kraft Pulp BKP	120~160	8~11	220	320	120	
Re-used Pulp	120~150	9~10	220	350	300	Waste newspaper is used as raw material. Deinking and Bleaching Using NaOH, Sodium Silicate, detergent and H <sub>2</sub> O are performed.
News Print Paper	40~50	5.8~6.5	250	270	250	RGP, GP and small quantity of SP are used as raw material.
Kraft Paper for Paper Bag	110~140	5.8~6.5	40	20	75	Raw material is UKP.
Printing Paper	100~140	5.8~6.5	30	60	100	Wastewater from coater is not included.
Rice Paper	140~170	5.5~6.5	40	30	80	
Paper Board for Paper Box	70~100	5.5~6.5	75	110	80	Raw material is UKP and waste paper board
White Paper Board	80~100	5.5~6.6	130	200	200	BKP is used for surface of paper board and for medium recovered pulp from waste news paper is used. CYLINDER machine is operated.

우에는 BOD, COD성분을 극히 낮추는 것이 가능한

데, SP(Sulfide pulp) SCP(Semi chemical pulp) 공장에서는 85%정도가 KP(Kraft paper) 공장에서는 97%까지 제거시킬 수 있다.

표 9-21 전형적인 Kraft Pulp Mill폐수 특성(LBKP)

Process Source	pH	BOD <sub>5</sub> ppm	COD <sub>Cr</sub> ppm	COD <sub>Mn</sub> ppm	Suspended Solid ss ppm
Evaporator Drain	8.5	500	850	370	45
Screening	6.8~8.7	330	960	370	300
Alkaline Extraction	10.5~11.5	370	1,150	450	250

표 9-22 전형적인 NBSP(Sulfite Pulp Mill)폐수 특성

Process Source	pH	BOD <sub>5</sub> ppm	Suspended	
			Solid ss ppm	Wastewater m <sup>3</sup> /ton Pulp
Blow Tower	2.2~2.9	7,500	65	7
Condensate	2.3~3.1	7,500	10	4
Uncollected Liquor	2.2~2.6	860	340	28
Acid Plant Waste	1.2	-	2,250	1
Boiler Blow Down		50	500	0.4
Screen	5.4~5.7	160	160	23
Washing and Thickening	2.4~3.9	290	130	28
Bleaching	2.9~6.8	200	120	57

#### 4. 섬유·염색공장의 폐수처리

섬유·염색공장에서 발생하는 폐수의 가장 큰 특징은 색도의 발생이 대단히 높다는 것이다. 그러나 폐수 발생 공정에 따라 산·알카리 폐수가 발생하거나 BOD 또는 COD, 냄새 등이 문제가 될 수도 있지만 가장 큰 문제는 역시 공정 중 사용된 염료에 의한 색도의 문제다. 색도는 미관상의 문제 뿐아니라 수중의 일광 투과를 차단하여 탄소동화작용을 방해하고, 또한 용해성 유기물이 다량 존재하는 경우가 많으며 공정에 따라 다양한 종류의 폐수가 발생하게 된다.

##### 가. 염색폐수의 특성

염색의 방법으로는 섬유를 「염료·조제·물」이 공존하는 혼합염욕에서 균일하게 염색하는 침염법과 일정한 모양을 섬유에 염색하는 날염법이 있다. 날염은 병염이라고도 하는데, 염료를 침염과 같이 용해시켜

사용하는 것이 아니라, 염료를 호료와 같이 점도가 높은 Colloid에 혼합 확산하는 방법으로 염색용액을 Roller 등으로 섬유의 표면에 인쇄한 후 증기열을 가하는 등의 후처리로 염료를 섬유에 고착시켜 무늬모양을 염착시킨 후 물로 세척하여 나머지의 염색여액은 제거하는 방법이다.

따라서 염색폐수는 염색방법이나 섬유, 염료조제, 염색장치 등의 종류나 성상에 따라 다양한 변화를 나타낸다. 아울러 염색공장은 대단위의 폐수가 발생하고 국내의 경우 염색공장들이 대부분 집중되어 있어 통합 처리장들이 운영되고 있는 실정이다.

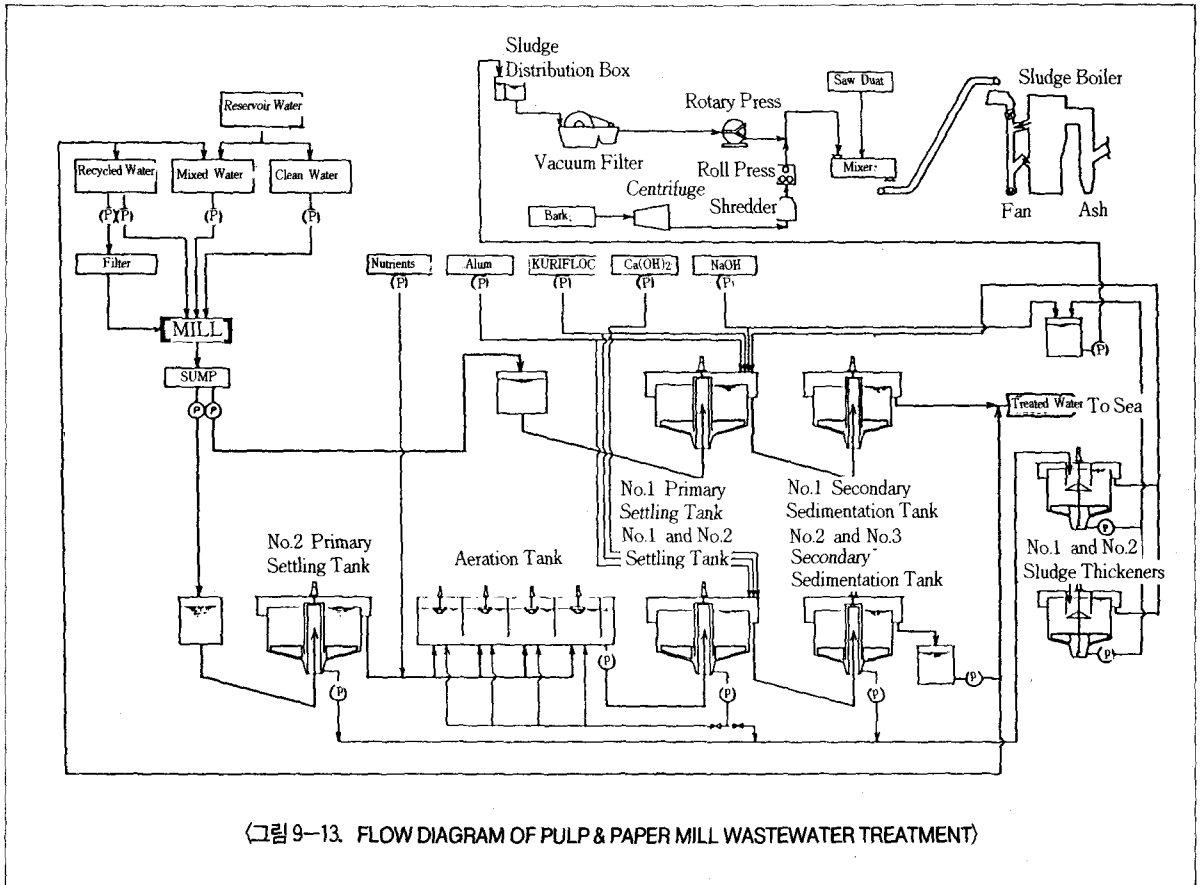
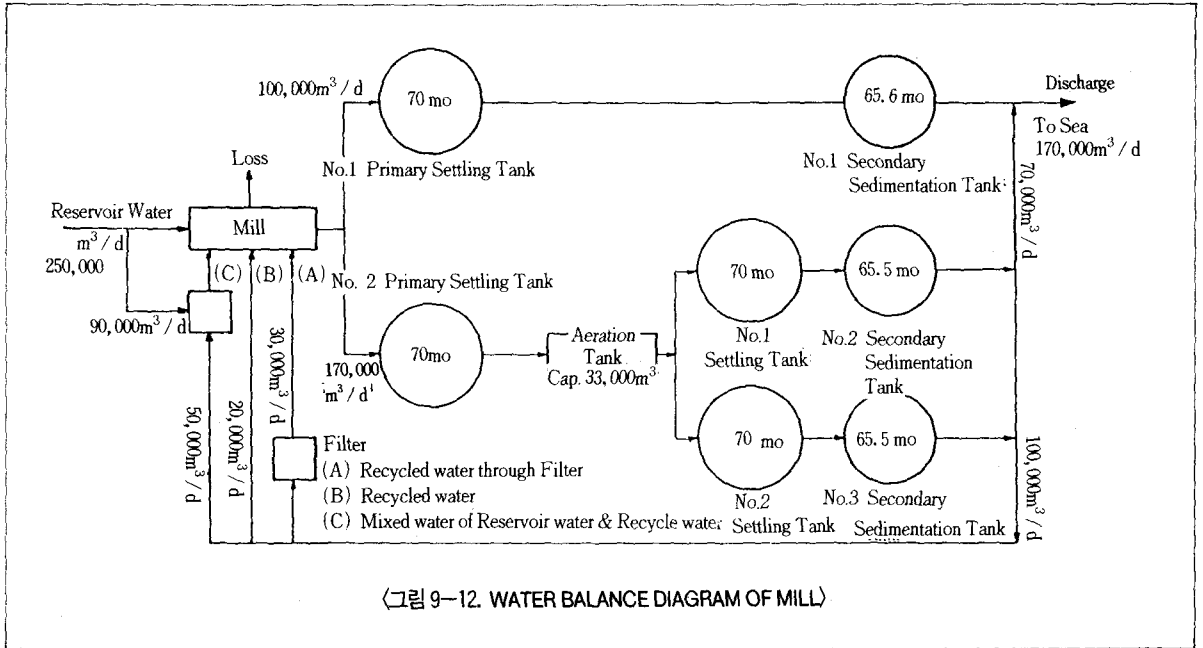
통상 색도가 문제시되는 염색폐수는 [표9-24]에 나타난 것과 염료의 종류에 따라 착색정도가 다르므로 폐수중의 농도도 상당폭 차이를 보일 수 있으며, 공정

표 9-23 염색폐수 1일간의 폐수분석 예

	7시	10시	13시	14.5시	16시	19시	혼합
수온(°C)	22.2	26.0	28.0	27.2	26.2	23.2	24.2
외상	백탁	황갈색탁	황색탁	황색탁	담녹색탁	적색탁	담황색탁
pH	10.65	12.19	12.17	12.41	12.52	11.82	12.21
냄새	염소취, 초산취	알카리취	약한염소취	약한염소취	석회취	염소취	염소취
탁도(도)	130	180	75	240	70	17	120
투시도	5.5	5.5	8.0	4.3	7.1	6.1	6.0
DO(ppm)	11.2	1.0	11.2	10.2	6.1	5.2	4.2
BOD(ppm)	69.3	196.7	59.0	361.6	50.3	50.2	47.8
COD(ppm)	166	330	138	535	171	93	230
부유물질(ppm)	88.6	180.6	131.4	294.7	122.9	115.9	131.7
염소이온(ppm)	171.0	123.9	132.9	111.0	182.1	724.0	211.0
중발견류물(ppm)	1,101	2,153	1,705	2,474	3,300	3,396	2,017
경도(ppm)	50.3	41.4	46.4	49.5	49.3	68.5	39.2
Ether가용물(ppm)	18.0	59.8	12.5	22.0	17.6	14.1	20.1

표 9-24 각종 염료의 염착률

염료의 종류	염착률(%)
직접염료	20~90
반응성 염료	70~92
산성 염료	90~100
매염, 산성 매염염료	90~100
CATION 염료	90~100
유화 염료	20~60
유화 건염 염료	30~70
건염 염료	60~90
분산 염료	90



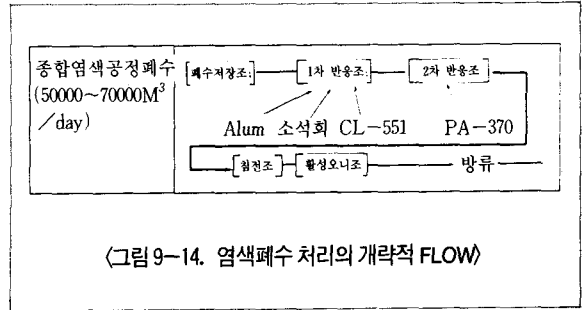
방법(연속식 또는 회분식)과 작업 내용등도 변수가 되며 사용염료의 첨가물(염료조제)에 따라 변동되기도 한다. 염료조제인 첨가물 중 활성오니 등 미생물에 영향인자가 될 수 있는 것은 유화소다, 중크롬산소다, 황산동, 페놀류 등이 있으며 pH는 높은 경우가 많다. 특히 유화염료와 건염료의 경우는 pH가 10이상을 나타낸다. 한편, 염료자체의 BOD는 특별한 경우 이외에는 일반적으로 낮으며, 주로 유기산과 계면활성제가 BOD 유발원으로 작용한다. 아울러 염료의 BOD는 500ppm미만 정도가 대부분인 반면 COD는 현격히 높으며 SS는 일반적으로 낮다.

표 9-25 염료의 종류에 따른 폐수중의 주요 화학성분

염료의 종류	폐수중의 주요 화학성분
직접염료	염료, 망초, 식염, 탄산소다, 계면활성제
반응성 염료	염료, 가성소다, 인산소다, 중조, 망초, 요소, 계면활성제
산성 염료	염료, 망초, 황산암모늄, 초산, 황산, 계면활성제
산성매염 염료	염료, 초산, 망초, 중크롬산소다, 계면활성제
금속매염 염료	염료, 황산 초산소다, 황산암모늄, 망초, 계면활성제
CATION 염료	염료, 초산소다, 탄산소다, 초산암모늄, 망초, 계면활성제
황화 염료	염료, 초산소다, 탄산소다, 망초
건염 염료	염료, 가성소다, 하이드로 설파이드, 망초
나프톨 염료	염료, 가성소다, 염산, 아초산소다, 초산소다, 계면활성제
분산 염료	염료, 흑매(각종), 하이드로 설파이드, 계면활성제
안료	안료, 암모니아, 알긴산소다, 수지, 팽물유

나. 섬유·염색폐수의 처리방법

섬유·염색폐수의 처리에 이용되는 처리법으로는 응집처리(침강, 부상), 활성오니처리, 흡착처리, 산화처리 등 여러가지 방법이 있으나 단독으로는 충분한 처리가 곤란하여 대부분 복합처리공정으로 처리되고 있다. 처리 방법들 중 응집처리법에 의해서는 현탁성 입자나 소수성 물질의 제거는 가능하지만 수용성 물질이나 색도물질의 제거는 거의 불가능하다. 한편 미생물 처리로는 수용성 유기물의 제거는 가능하지만 염료나 계면활성제의 제거가 어렵고, 활성탄 처리는 많은 오염물질에 대해 흡착 제거기능이 있지만 Collid성을 나타내는 건염계 염료는 처리가 어렵다.



〈그림 9-14. 염색폐수 처리의 개략적 FLOW〉

표 9-4 응집침전에 의한 염색폐수 처리에

	약품첨가량(ppm)				수 질					제 거 율			
	Alum	소석회	CL-551	PA-370	외상	pH	도전율 ( $\mu s/cm$ )	탁도 (도)	색도 (도)	COD (ppm)	탁도 (%)	색도 (%)	COD (%)
1	-	-	-	-	암적색 탁함	9.2	2,350	230	1,200	130	-	-	-
2	500	200		2.0	적색	6.6	2,650	54	700	90	77	42	31
3	500	200	10	20		6.6	2,650	22	190	64	90	84	51

한편 최근에는 활성탄과 오존발생기를 결합시킨 활성탄 오존산화처리방법이 적용되기도 하는데 이는 오존산화를 통하여 탈색을 실시하고 활성탄에 유기물을 흡착시키는 방법으로서 대규모의 오존발생기를 설치하여야 하는것이 문제점이 될 수 있다.

한편, 염색폐수중에 무기 염료의 폐액이 혼합된 경우에는 중금속이 문제될 수 있으므로 이 경우에는 중금속을 선택적으로 제거하는 중금속 포집제를 별도로 사용하기도 하며, 폐수가 처리된 후에도 색도가 다량 잔존하는 경우에는 색도제거제를 PAC 등의 응결제(Coagulant)와 함께 병용하므로 색도 유발원인 염료 물질을 제거하기도 한다.

색도 제거제는 통상 아마이드 및 알데하이드계 폴리머로 중합된 것이 사용되며 단독 적용시 염료와 결합한 생성입자가 Colloid 정도로 극히 미세한 크기이기 때문에 침전 또는 부상 분리가 어려워 Alum의 응결제와 병용하는 것이 일반적이다. 일반적인 사용농도는 20~100ppm 정도로서 색도의 정도에 따라 다소 차이가 있다. 한편, 무기 응결제로는 색도제거가 어렵지만 현탁성 입자의 표면전하의 중화나 응집처리를 위한 Primary floc을 형성하는 역할을 한다.

최근에는 염색폐수의 신 처리공법으로 계면활성제를 이용한 방법도 러시아의 학자들을 주체로 제시되고

있지만 경제적 비용의 증가나, 용해성 유기물의 제거 효과가 낮고, 다량의 거품발생 등의 부수적 문제와 처리공법자체를 부상처리방법으로 전환하여야 하는 문

제 등이 제기되고 있다.

[상담 및 문의전화 553-6491]

게시판

1995년도

## 기술계(환경관리) 국가기술자격검정시행일정

### ● 기술사

종 목	회 별	원서접수	필기시험	필기시험 합격(예정) 자 발표	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 필기시험면제자 원서접수</li> <li>● 응시자격 서류제출 및 필기시험 합격자결정</li> <li>● 면접시험 실비 납부</li> </ul>	면접시험	합 격 자 발 표 (예정)
대 기 수 질 소음·진동 폐 기 물	제44회	5월 2일~ 5월 4일	5월 28일	8월 7일	8월 7일~8월 10일	9월 18일~ 9월 24일	10월 16일
대 기 수 질 소음·진동 폐 기 물	제45회	7월 24일~ 7월 26일	8월 20일	10월 30일	10월 30일~11월 2일	12월 4일~ 12월 10일	12월 26일

### ● 기사

종 목	회 별	원서접수	필기시험	필기시험 합격(예정) 자 발표	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 필기시험면제자 원서접수</li> <li>● 응시자격 서류제출 및 필기시험 합격자결정</li> <li>● 실기시험 실비 납부</li> </ul>	실기시험	합 격 자 발 표 (예정)
대기·수질 폐기물 (1, 2급)	제 1 회	필기시험면제자 검정			1월 4일~1월 7일	1월 22일	2월 27일
소음·진동 (1, 2급)	제 2 회	3월 6일~ 3월 8일	3월 26일	4월 17일	4월 17일~ 4월 20일	5월 7일~ 5월 13일	6월 12일
대 기 (1, 2급)	제 3 회	3월 20일~ 3월 22일	4월 23일	5월 22일	5월 22일~ 5월 25일	6월 11일~ 6월 17일	7월 18일
수질·폐기물 (1, 2급)	제 4 회	4월 24일~ 4월 26일	5월 14일	6월 12일	6월 12일~ 6월 15일	7월 9일~ 7월 15일	8월 21일
소음·진동 (1, 2급)	제 5 회	7월 10일~ 7월 12일	7월 30일	8월 21일	8월 21일~ 8월 24일	9월 24일~ 9월 30일	10월 30일
대기·폐기물 (1, 2급)	제 6 회	7월 31일~ 8월 2일	8월 27일	9월 18일	9월 18일~ 9월 21일	10월 15일~ 10월 21일	11월 20일
수 질 (1, 2급)	제 7 회	9월 18일~ 9월 20일	10월 8일	10월 30일	10월 30일~11월 2일	11월 19일~ 11월 25일	12월 26일