

바닷물을 이용한 알칼리성 산업폐수처리방법

이상일

충북대학교 환경공학과 부교수

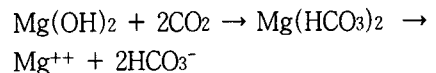
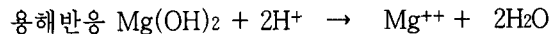
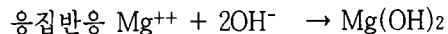


산업폐수는 도시생활폐수와는 달리 많은 현탁물(suspended solids 및 colloidal substance) 및 유기물을 포함하며, 강산성 혹은 강알칼리성을 보이기도 한다. 또한, 경우에따라서는 인체 및 자연 생태계에 치명적인 중금속 및 독성물질을 함유하기도 하며, 질소나 인 등이 많이 포함되어 하천이나 연안바다의 부영양화의 원인이 되기도 한다. 산업폐수의 처리는 산업별 특성과 공정과정에 따라 폐수특성이 다르기 때문에 도시생활폐수보다 처리공정이 훨씬 까다롭고 복잡하며, 운영상 많은 문제점을 보이고 있다. 즉 과도한 부유현탁물과 유기물의 유입과 이들의 불규칙적 충격 부하(shock loading), 생물학적 난분해성 유기물 및 중금속이나 독성유기물의 유입등은 물리적, 화학적 혹은 생물학적 처리과정의 효율을 감소시킨다. 많은 산업중, 특히 유지산업, 섬유염색업, 고무생산업, 피혁생산업, 제지산업 및 일부 식품산업의 폐수는 공정상의 차이는 있으나 일반적으로 알칼리성 폐수이다. 이들의 수소이온농도는 pH 10 이상을 유지하기도하며, 이들은 또한 많은 양의 유기성 부유물을 갖고 있다.

알칼리성 응집은 오염물질의 제거에 상당히 효과적이다. 제거되는 물질은 입자성물질(biological floc 등), 콜로이드성 물질(virus 등), 그리고 용존물질(heavy metals 등)등이며, 이러한 물질은 상승된 pH 에서 형성된 불용성의 CaCO_3 와 Mg(OH)_2 와 공침하게 된다.

pH 가 높을때 Mg^{++} ion 으로부터 형성되는 불용성의 침전물인 Mg(OH)_2 의 표면이 양전하로 대전되어 있어 폐수중에서 음전하로 대전되어 있는 부유고형물질과의 반응을 촉진한다. 일반적으로 pH 조정후에 후속되는 처리를 행하는 알칼리성 산업폐수처리시 pH 조정없이 알칼리성 상태에서 효과적인 응집처리를 행한다면 경제적인 처리방법이 될 것이다.

바닷물중의 Mg^{++} ion은 수소이온 농도가 높을때 Mg(OH)_2 형태로 침전하게 된다. 이때 Mg(OH)_2 침전물에 강산의 주입이나 CO_2 gas 를 넣어넣어주면 마그네슘을 분리 할 수 있으며 반응식은 다음과 같다.



$\text{Mg(HCO}_3)_2$ 의 형성은 CO_2 의 첨가량에 따른 pH에 따라 크게 좌우된다. 넣어 넣어주는 CO_2 gas 의 양이 증가하면 pH 는 감소하게 되며, pH 가 9.3 정도에서는 MgCO_3 와 $\text{Mg(HCO}_3)_2$ 가 형성되며, pH 가 9.3 이하로 감소하게 되면 MgCO_3 는 감소하고 $\text{Mg(HCO}_3)_2$ 가 증가하게 된다. 이때 형성된 $\text{Mg(HCO}_3)_2$ 는 물속에서 Mg^{++} 이온과 HCO_3^- 이온으로 쉽게 해리하게 된다.

따라서 응집물에 산이나 배기 gas 중의 CO₂ gas 를 불어 넣음에 의해 마그네슘의 분리 및 재사용은 외부로부터 첨가되는 마그네슘의 양을 감소시킨다. 특히, 내륙에 위치한 알칼리성 폐수 배출시설은 염전에서 소금생산후 얻어지는 부산물인 마그네슘 이온 농도가 높은 간수와 응집마그네슘의 재사용으로 바닷물의 운송비를 절감시킬 수 있어 응집 처리시 더욱 경제적인 방법으로 사료된다.

본 연구에서는 바닷물 및 간수를 이용한 알칼리성 산업폐수 처리가능성에 대한연구, 바닷물 응집침전물의 재사용기법개발과 운전경비 절감에 관한 연구, 응집반응시 미치는 영향인자 규명 및 최적화에 관한 연구, 바닷물 및 간수를 이용한알칼리성 산업폐수의 처리후 후속된 생물학적 반응조에 미치는 영향 및 최적운전조건에 관한 연구, 유동매체 및 삼상포기조를 이용한 compact한 처리공정에 관한 연구 그리고 침전조 최적설계를 위한 유체거동파악 및 침전조 구조가 미치는 영향에 관한 전산유체역학적 해석등으로 이루어졌다.

본 보고서에서는 응집 및 생물학적 처리에 관해 간략하게 요약하고자 한다.

알칼리성 산업폐수로 (C)시의 공단에 위치한 (C)염색공장, (J)식품가공공장, (C)피혁제조공장, (H)레미콘공장, (D)시의 (J) 및 (S)염색공장, (B)시의 염색단지로부터 채수하여 사용하였다. 또한 미세조류에 의해 양돈폐수를 처리하기 위해 충북대학교 교내에 설치하였던 산화지로부터 광합성 작용에 의해 알칼리성화된 유출수를 채수하여 사용하였다. 바닷물은 부산 해운대에서 채수하여 사용하였으며 바닷물의 염분도는 35‰ 이었고, 이때 바닷물중에 Mg⁺⁺ ion 과 Ca⁺⁺ ion 의 양은 각각 1200mg/L, 345mg/L 이었다. 농축바닷물은 서해안의 염전에서 소금을 생산 후 부산물인 상등수 2가지 종류(A 및 B)를 채수하여 사용하였다. 이때 간수 A와 간수 B에 함유되어 있는 Mg⁺⁺ ion 과 Ca⁺⁺ ion 은 각각 166,848 mg Mg⁺⁺/L, 521 mg Ca⁺⁺/L 와 4,006 mg Mg⁺⁺/L, 1,002 mg Ca⁺⁺/L 이었다.

I. 알칼리성 산업폐수의 응집처리

(1) 염색폐수

알칼리성인 (C) 및 (D)시의 염색공장 폐수에 적당량의 바닷물을 첨가함으로써부유고형물과 질소성분의 제거효율이 높았으며, 상당량의 색도도 제거 하였다. 바닷물을 주입하지 않았을 때는 응집현상이 없었다. 10%(v/v)의 바닷물을 주입시 염색폐수의 부유고형물 질이 85%, 총질소가 93%, 색도가 62% 제거되었다. (D)시의 염색공장폐수는 초기 pH 가 12.06 이었으며 TCOD_{Cr} 의 농도는 3611mg/L 이었다. 15%(v/v)의 바닷물 첨가로 90% 의 부유고형물질이 제거되었으며, 70% 정도의 색도도 제거하였다. 바닷가에 위치한 (B)시의 염색단지로부터 채수한 염색폐수는 바닷물과 농축바닷물이 각각 5%(v/v) 및 2%(v/v)첨가 되었을때 TCOD_{Cr}는 약 55%가 제거되었다.

(2) 식품가공공장폐수

C시의 J회사 식품가공공장 폐수에 5%(v/v)의 바닷물을 주입하여 TSS 및 turbidity를 효과적으로 제거하였다. Mg⁺⁺ ion 의 농도가 16,848mg/L 인 농축바닷물(A) 및 마그네슘염을 이용한 실험에서도 효과적인 부유고형물질 제거가 이루어졌다.

(3) 레미콘폐수

레미콘 제조산업의 응집처리시 염색공장폐수나 식품가공공장 폐수보다 매우 작은 양의 바닷물이 필요하였다. 0.2%(v/v)의 바닷물 첨가로 약 92% 정도의 탁도가 제거되었기 때문에 효과적으로 적용이 가능한 방법이 될 수 있다.

(4) 산화지 유출수

탄소동화작용이 왕성한 산화지 유출수에 단지 2%의 바닷물주입으로 대부분의 조류가 응집 제거(83%)되었다. 10%(v/v) 이상의 바닷물 주입으로는 90% 이상의 조류를 제거 하였다.

(5) 피혁폐수

피혁폐수의 응집처리시, 본 실험에서 사용한 바닷물, 농축바닷물(A, B) 및 마그네슘염등은 응집제 종류 및 성상에 따라 주입량은 다르지만 알칼리성 산업폐수인 피혁폐수는 바닷물 또는 농축바닷물로 처리가 가능함을 보여준다. 바닷물을 이용하여 유입 피혁폐수의 부유고형성분(TSS)의 농도가 각각 3400 및 820 mg/L인 것을 제거하기 위한 실험에서 3400 mg TSS/L의 피혁폐수중 95% 이상의 부유고형물질(TSS)을 제거키 위해 필요한 주입량은 25%(v/v) 이었고, 820 mg TSS/L인 경우는 16.6%(v/v) 이었다. 농축바닷물(A)을 사용한 경우 단순바닷물 주입량의 11.8- 12.0 %에 불과하였으며, 농축바닷물(B)인 경우는 바닷물 주입량의 28.7-32.0% 이었다. 이는 내륙에 위치한 고농도 알칼리성 산업폐수의 처리시 농축바닷물을 이용하여 운송비 지출을 절감 시키면서 처리할 수 있음을 보여주고 있다.

II. 바닷물 응집슬러지의 용해 및 재사용

식품가공공장 폐수와 피혁가공공장 폐수의 바닷물 응집 후 생성된 슬러지에 H_2SO_4 나 CO_2 gas 를 불어 넣음에 의해 마그네슘을 용해하여 마그네슘원으로 재사용하는 경우, 슬러지의 pH 가 10.5-9.5 범위에서 급격하게 용해되기 시작하여 슬러지의 pH 가 9 이하에서는 첨가된 마그네슘 이온의 약 90% 이상이 용해되었다. 따라서 응집되지 않고 유출수로 나간 마그네슘의 양을 고려하면 거의 대부분의 마그네슘이 용해되었다. 따라서 바닷물 응집침전 슬러지로부터 마그네슘을 재사용할때 슬러지의 pH 를 9 이하로 유지하여야 한다는 것을 알 수 있다.

바닷물을 이용한 응집처리시 생산된 슬러지에 CO_2 gas를 불어 넣음에 의해 응집제로 재사용할때, 1차 재사용은 비교적 높은 제거 효율을 얻었다. 만약 값싼 CO_2 gas 인 굴뚝배기가스(flue gas)를 이용하여 슬러지를 용해시킨다면 대기오염의 문제도 감소시키고, 무한

의 자연재인 바닷물을 이용한 처리가 더욱 효과적인 방법이 될 것이라고 사료된다.

III. 바닷물 응집공정과 활성슬러지공정의 조합

알칼리성 산업폐수중 용존유기물이 존재하는 경우에 있어서는 응집처리를 한 후에도 다량의 유기물이 존재하여 이를 제거키 위한 생물학적 공정이 쓰이고 있다. 하지만, 본 연구에서는 응집처리에 이용한 응집제가 기존에 활용되고 있는 일반응집제(철염, 알루미늄염등)를 사용한 것이 아니고 농축바닷물(bittern)를 이용하였기 때문에 농축바닷물(bittern)응집처리 유출수를 후속되는 생물학적인 처리가능성을 검토하고자 유입부터 최종방류까지 총체적인 처리를 연구하였다.

3.1 피혁폐수 처리를 위한 pilot plant 운영

바닷물 응집공정 및 활성슬러지 반응조를 조합하여 고농도인 피혁폐수를 pilot 규모로 처리하였다. 활성슬러지 공정은 2 ton 이었으며, 수리학적체류시간(HRT)는 24시간이었다. 유입폐수에 대한 성상은 pH가 12.35로서 강알칼리성이고 원폐수의 TCODcr 농도는 평균 10,700 mg/L 이었다. 응집처리를 위해 주입시켜주는 간수(bittern)량은 응집효율을 높여주기 위하여 적정주입량(0.6%(v/v))보다 약간 많은 유입유량의 0.7%(v/v, 마그네슘 함량 28,000 mg/L)를 첨가하여 응집시킨 결과 TCODcr는 약 4,800mg/L 로 감소하였다. Pilot plant는 약 110일간 운전하였으며, 70일 이후에는 미생물의 농축을 위해 유동매체(LINPOR@)를 10%(v/v)의 비율로 주입해 주었다. Pilot plant 운영중 생물학적 반응조로 유입되는 유입수의 평균 TSS는 680 mg/L 이었으며, 유출수의 평균 TSS 는 246 mg/L 로 나타나 SS 의 제거효율은 64 % 이었다. 포기조내의 운영기간 중 70 일까지의 반응조내의 미생물 농도는 평균 MLSS 가 4,900 mg/L, MLVSS 는 3,200 mg/L 로

MLVSS/MLSS 비율은 65 %로 일반적인 활성슬러지의 경우보다는 약간 낮은 수치를 보였다.

운영기간중 응집처리전의 원수내 유기물량은 COD_{Cr}으로 평균값이 8,300 mg/L로 유입되었으며, 연속 응집처리반응조를 거쳐 pH 조정조 및 인산염 주입조내로 유입되는 유기물 평균농도는 COD_{Cr}로 대략 4,200 mg/L 이었다. pH 와 인산염의 주입후 활성슬러지조를 거친 유출수내의 유기물은 유동매체를 주입하기 전에는 1,500 mg COD_{Cr}/L 정도 이었으며, 70일 운영후 매체주입이 이루어진 다음에는 1,300 mg COD_{Cr}/L으로 약간 낮게 유출되었다. 바닷물 응집 및 활성슬러지 총괄처리시스템에서 제거되는 유기물의 제거율은 유동매체를 주입전인 70일 동안에는 81.5 %의 제거효율을 보였으며, 유동매체 주입후에는 84.8 %로 나타나 유동매체의 주입이 효과가 있는 것으로 나타났으며 응집제를 간수(bittern)으로하여 처리하여도 후속되는 생물학적 처리에 영향이 없었다.

3.2 염색폐수의 총괄처리를 위한 현장적용

염색폐수의 총괄처리를 위한 현장규모의 plant는 K방적회사에서 운영하였으며, 반응조의 규모는 2000 ton이며, 유입유량은 1700 - 1900 ton/day 이었다. 적응단계인 3개월을 거친후 약 3개월간에 걸쳐 자료수집이 이루어졌으며 현재에도 계속적으로 운영되고 있다.

폐수처리장으로 유입되는 폐수는 크게 두가지로 구분되며, 이중 색도가 매우 높고 유량이 많은 농염폐수만을 간수처리한 후 상등수를 유량이 적고 색도도 낮은 정련폐수와 혼합하여 활성슬러지를 이용하는 후속된 생물학적 반응조로 유입처리를 행하였다.

간수로 응집전처리한 후의 농염폐수와 응집처리과정을 거치지 않은 정련폐수를 혼합한 후 후속되는 생물학적처리인 활성슬러지 공법을 도입한 K방적에서는 HRT를 24시간으로하여 운영하였으며, 유입 및 유출되는 폐수의 유기물 농도는 간수응집 처리후의 농염폐수 평균농도는 CODMn으로 460 mg/L 이었으며, 응

집처리과정을 거치지 않은 정련폐수의 유기물 평균농도는 CODMn 2,000 mg/L이었다. 간수를 이용한 응집처리후의 농염폐수와 응집처리를 거치지 않은 정련폐수를 혼합하여 유입시킬 경우 농염폐수의 유량은 정련폐수의 유량에 약 11 - 13 배 가량 되어 간수응집처리된 농염폐수와 정염폐수를 혼합하면 활성슬러지 반응조로 유입되는 유기물의 량은 590 mg CODMn/L 이었다. 응집처리를 거친 폐수내에는 인산염이 극히 미량 존재하고, 이는 미생물의 활동에 저해농도로 작용하게 된다. 따라서, 공업용 시약인 인산염(Potassium phosphate)을 유기물농도와 비교하여 100 : 1의 비로 농염폐수와 정련폐수의 혼합후 pH 조정 이후에 주입시켜 주었다. 이러한 과정을 거친 후 후속된 생물학적 반응이 끝난 유출수내의 유기물의 농도는 100 mg CODMn /L을 나타내었으며, 최종 방류수의 유기물 농도 평균값은 85 mg CODMn /L 이었다. K방적의 폐수에 대한 생물학적 처리는 용이하였으며 간수(bittern)를 이용하여 처리한 결과는 유기물 제거효율의 경우 75 - 89 %의 높은 제거효율을 얻을 수 있었다. 이는 기존 공정으로 제거할 수 있는 유기물 제거율과 거의 차이가 없음을 알 수 있었다. 따라서, 알칼리성 산업폐수중 염색폐수의 경우 응집전처리에 사용되는 화학응집제를 간수로 대체할 경우에 후속적인 생물학적인 처리에 영향이 없음을 알 수 있다. 화학약품으로 MgCl₂와 비교하면 같은 양의 Mg량으로 환산할때 약 품구입비의 절감효과는 약 96%이상이 되며, 철염과 비교한다고 해도 대략 80 % 정도의 절감효과를 볼 수 있어 전체 처리비용을 70%가량 대폭적으로 절감함으로써 간수를 이용시 매우 경제적인 것을 알 수 있다.

IV. 결론

본 연구를 통해 얻은 결론은 강알칼리성 산업폐수의 경우 기존에 사용하고 있는 화학응집제 대신 마그네슘 이온이 고농도로 함유된 소금제조공정 부산물인

기획시리즈 - 2

간수(bittern)를 이용하여 응집침전시키고 후속되는 생물학적 처리를 행하였을 경우에 기존의 공정과 비교하여 유기물 제거효율면에 있어서는 거의 차이가 없었으며, 응집제 구입비를 대폭 절감함과 동시에 기존 공정 변화없이 활용할 수 있는 것으로 매우 경제적인임을 알 수 있었다.

본 연구는 정부에서 시행한 선도기술개발 사업의 일환으로 이루어진 것입니다.

ps: 본 연구결과는 환경부에서 주관하는 선도기술개발사업(G-7) 1단계에서 진행된 것으로 현장도입하는데 성공한 과제로 경제적인 폐수처리기술을 세계 최초로 보유한 성과물로 지목되고 있다.

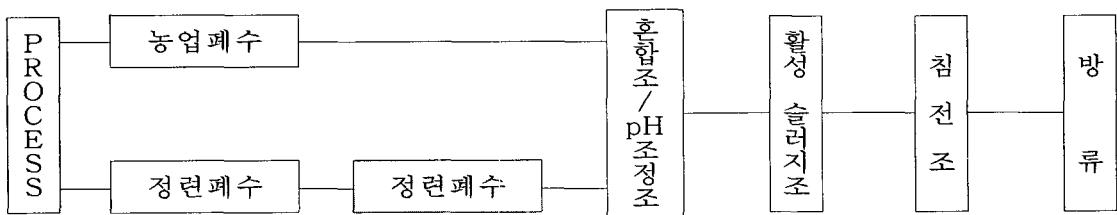
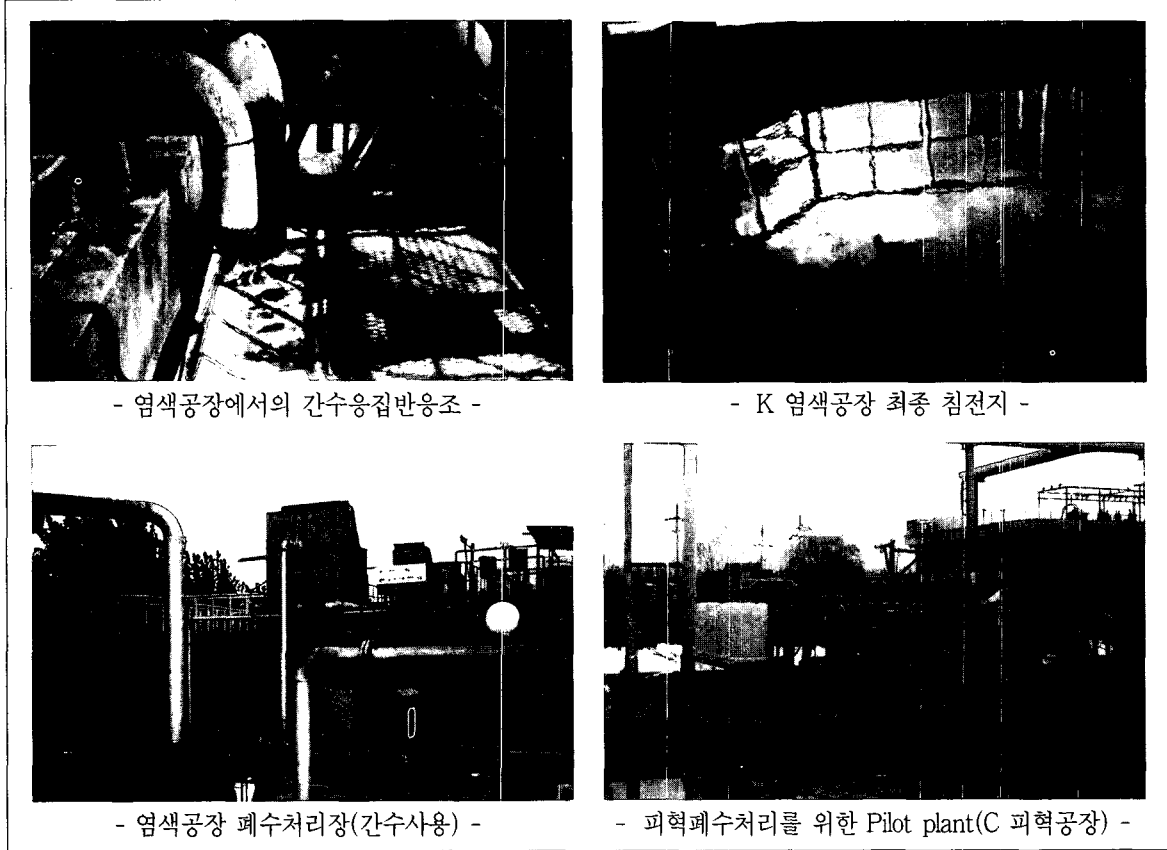


Fig 1 . Foowsheet of full scale activated sludge system using bittern in K

기력시리즈 - 2

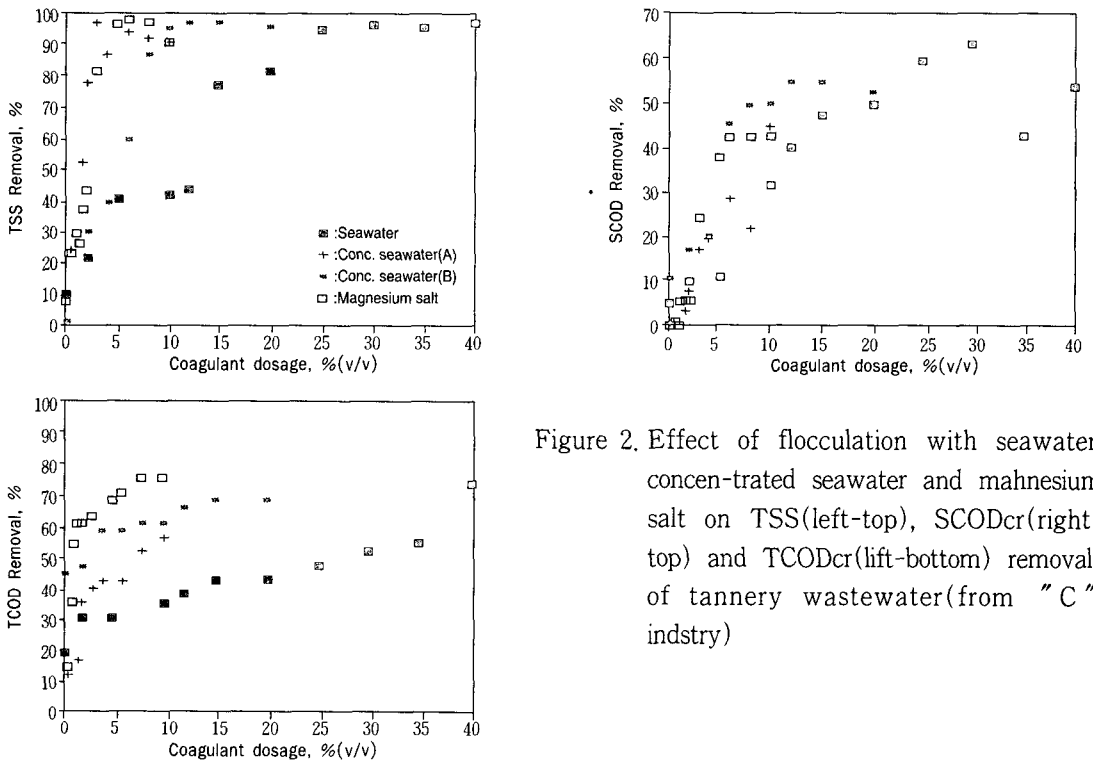


Figure 2. Effect of flocculation with seawater, concentrated seawater and magnesium salt on TSS(left-top), SCOD_{Cr}(right-top) and TCOD_{Cr}(left-bottom) removals of tannery wastewater (from "C" industry)

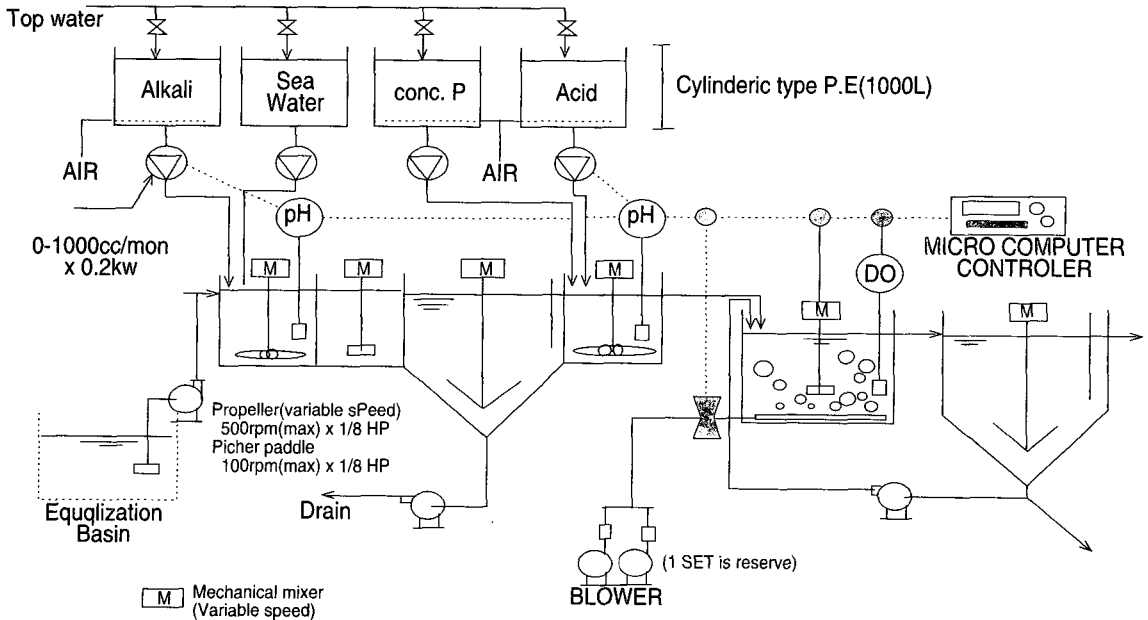


Fig 3 . Schematic diagram of pilot activated sludge system using bittern