

전병준

(주)프라임텍 인터내셔널
기술영업부장

효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술 <6>

목 차

1. 산업폐수 처리를 위한 기본 개념

- (1) 현탁 입자의 제거방법
- (2) 슬러지의 침전 부상처리
- (3) 용해성 물질의 제거방법
- (4) 저농도 유기물의 제거방법
- (5) 무기성 오염물의 제거방법

2. 석유화학 공장의 폐수처리

- (1) 정유 공장의 폐수처리
- (2) 일반 석유화학 공장의 폐수처리

3. 지·플라스틱 공장의 폐수처리

4. 합성 염색공장의 폐수처리

5. 식음료 공장의 폐수처리

6. 제철·철강공장의 폐수처리

7. 미수·위생처리장의 폐수처리

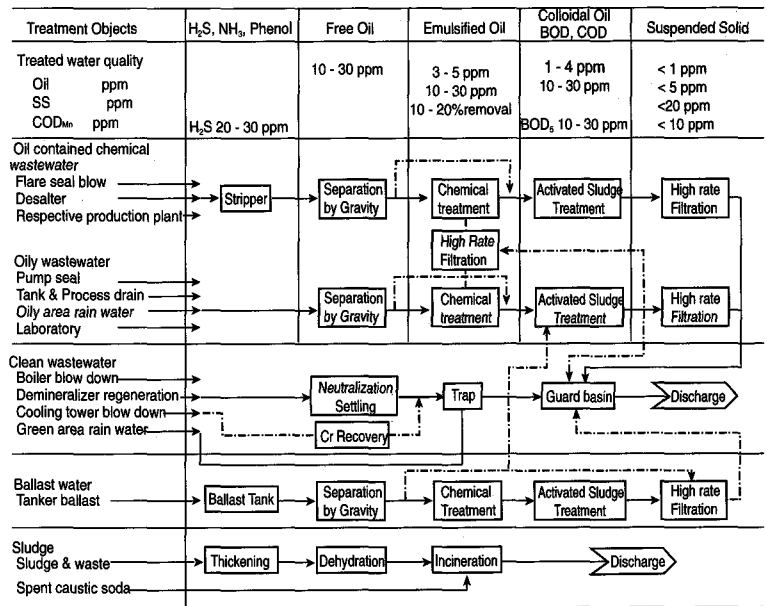
8. 폐수오염물질의 처리기술

9. 폐수처리 신기술에 대한 이해

10. 폐수 재활용 기술과 인공호수

2. 석유 화학 공장의 폐수처리

표2-6. 정유공장의 폐수처리 시스템의 구성 및 처리장치



마. 유기물질 종류에 따른 THOD, BOD, COD, DATA-SHEET

CHEMICAL		THOD	BOD		CDO	
CHEMICAL NAME	IUPAC NAME	g/g	g/g	% of THOD	g/g	% of THOD
ALCOHOLS						
ALLYL ALCOHOL	2-PROPENOL	2.21	1.79	81	2.12	96
i-BUTYL ALCOHOL	2-METHYL-1-PROPANOL	2.59	0.41	16	2.46	95

CHEMICAL		THOD	BOD		CDO	
CHEMICAL NAME	IUPAC NAME	g/g	g/g	% of THOD	g/g	% of THOD
i-BUTYL ALCOHOL *		2.59	1.63	63		
n-BUTYL ALCOHOL	1-BUTANOL	2.59	1.71	66	2.46	95
SEC-BUTYL ALCOHOL	2-BUTANOL	2.59	2.15	83	2.49	96
TERT-BUTYL ALCOHOL	2-METHYL-2-PROPANOL	2.59	0.02	1	2.49	96
3-CHLORO-1-PROPANOL	3-CHLORO-1-PROPANOL	1.35	0.06	4	1.36	101
3-CHLORO-1-PROPANOL *		1.35	0.43	32		
3-CHLORO-1,2-PROPANEDIOL	3-CHLORO-1,2-PROPANEDIOL	1.01	0.01	1	0.98	97
DIACETONE ALCOHOL	4-HYDROXY-4-METHYL-2-PENTANONE	2.21	0.07	3	2.11	95
DIACETONE ALCOHOL *		2.21	0.68	31		
1,3-DICHLORO-2-PROPANOL	1,3-DICHLORO-2-PROPANOL	0.87	0.01	1	0.84	96
GLYCERIN	1,2,3-PROPANETRIOL	1.22	1.00	82	1.16	95
GLYCOL	1,2-ETHANEDIOL	1.29	0.47	36	1.29	100
GLYCOL*		1.29	0.81	63		
METHYLISOBUTYL CARBINOL *	4-METHYL-2-PENTANOL	2.82	2.37	84	2.60	92
2-METHYL-2,4-PENTANEDIOL	2-METHYL-2,4-PENTANEDIOL	2.31	0.02	1	2.20	95
i-NONYL-ALCOHOL *	3,5,5-TRIMETHYL-1-HEXANOL	3.00	0.49	16	2.80	93
1,2-PROPANEDIOL	1,2-PROPANEDIOL	1.68	1.08	64	1.63	97
1,3-PROPANEDIOL	1,3-PROPANEDIOL	1.68	0.18	11	1.64	98
1,3-PROPANEDIOL *		1.68	0.27	16		
i-PROPYL ALCOHOL	2-PROPANOL	2.40	1.19	49	2.23	93
i-PROPYL ALCOHO *		2.40	1.72	72		
AMINES						
DIALLYLAMINE	BIS(2-PROPENYL)AMINE	2.64	0.06	2	2.50	95
DIETHANOLAMINE	BIS(2-HYDROXYETHYL)AMINE	1.52	0.03	2	1.52	100
DIETHANOLAMINE *		1.52	1.17	77		
DIISOPROPANOLAMINE	BIS(2-HYDROXYPROPYL)AMINE	1.92	0.02	1	1.90	99
DIISOPROPANOLAMINE *		1.92	0.81	43		
MONOALLYLAMINE	2-PROPENYLAMINE	2.25	0.00	0	2.12	94
MONOETHANOLAMINE	2-AMINOETHANOL	1.31	0.93	71	1.28	98
MONOISOPROPANOLAMINE	1-AMINO-2-PROPANOL	1.71	0.06	4	1.66	96
MONOISOPROPANOLAMINE *	1-AMINO-2-PROPANOL	1.71	0.73	43		
TRIETHANOLAMINE	TRIS(2-HYDROXYETHYL)AMINE	1.61	0.08	5	1.53	96
TRIETHANOLAMINE *		1.61	0.45	28		
CARBOXYLIC ACIDS						
p-TERT-BUTYLBENZOIC ACID *	p-TERT-BUTYLBENZOIC ACID	2.43	0.26	11	2.37	98
β -n-DODECENYLSUCCINIC ANHYDRIDE	1-DODECEN-2-YLSUCCINIC ACID ANHYDRIDE	2.53	1.02	40	2.44	97
β -n-DODECENYLSUCCINIC ANHYDRIDE *		2.53	1.82	72		
β -n-NONENYLSUCCINIC ANHYDRIDE	1-NONEN-2-YLSUCCINIC ACID ANHYDRIDE	2.36	0.25	11	2.23	94
β -n-NONENYLSUCCINIC ANHYDRIDE *		2.36	1.30	55		

CHEMICAL		THOD	BOD		CDO	
CHEMICAL NAME	IUPAC NAME	g/g	g/g	% of THOD	g/g	% of THOD
PIVALIC ACID	TRIMETHYLACETIC ACID	2.04	0.21	10	1.94	95
EPOXY COMPOUNDS						
ALLYL GLYCIDYL ETHER	2-PROPENYLOXY-2,3-EPOXYPROPANE	2.11	0.06	3	1.99	94
EPICHLOROHYDRIN	1-CHLORO-2,3-EPOXYPROPANE	1.21	0.03	3	1.16	96
EPICHLOROHYDRIN *		1.21	0.16	14		
ETHYLENE OXIDE	EPOXYETHANE	1.82	0.06	3	1.74	96
PHENYL GLYCIDYL ETHER *	1-PHENOXY-2,3-EPOXYPROPANE	2.24	0.14	6	2.18	97
PROPYLENE OXIDE	EPOXYPROPANE	2.21	0.17	8	1.77	80
PROPYLENE OXIDE *		2.21	0.20	9		
GLYCOLS						
DIETHYLENE GLYCOL	BIS(2-HYDROXYETHYL)ETHER	1.51	0.05	3	1.51	100
DIETHYLENE GLYCOL*		1.51	0.10	6		
DIPROPYLENE GLYCOL	BIS(3-HYDROXYPROPYL)ETHER	1.91	0.09	5	1.84	97
ETHYLENE GLYCOL	1,2-ETHANEDIOL	1.29	0.47	36	1.29	100
ETHYLENE GLYCOL*		1.29	0.81	63		
HEXYLENE GLYCOL	2-METHYL-2,4-PENTANEDIOL	2.31	0.02	1	2.20	95
POLYETHYLENE GLYCOLS IN MOL. WT.						
RANGE 200-6000		1.8	0.01	1	1.77	98
PROPYLENE GLYCOL	1,2-PROPANEDIOL	1.68	1.08	64	1.63	97
TRIETHYLENE GLYCOL	3,6-DIOXAUCTANE-1,8-DIOL	1.60	0.03	2	1.57	98
TRIMETHYLENE GLYCOL	1,3-PROPANEDIOL	1.68	0.18	11	1.64	98
TRIMETHYLENE GLYCOL*		1.68	0.27	16		
GLYCOL ETHERS						
DIETHYLENE GLYCOL MONO-n-BUTYL ETHER	1-n-BUTOXY-OXABUTAN-5-OL	2.17	0.25	11	2.08	96
DIETHYLENE GLYCOL MONOETHYL ETHER	1-ETHOXY-3-OXABUTAN-5-OL	1.91	0.20	11	1.85	97
DIETHYLENE GLYCOL MONOETHYL ETHER*		1.91	0.58	30		
DIETHYLENE GLYCOL MONOETHYL ETHER	1-METHOXY-3-OXABUTAN-5-O-OL	1.73	0.12	7	1.71	99
ETHYLENE GLYCOL MONO-n-BUTYL ETHER	2-n-BUTOXYETHANOL	2.31	0.71	31	2.20	95
ETHYLENE GLYCOL MONO-n-BUTYL ETHER*		2.31	1.68	73		
ETHYLENE GLYCOL MONOETHYL ETHER	2-ETHOXYETHANOL	1.96	1.03	53	1.92	98
ETHYLENE GLYCOL MONOETHYL ETHER*		1.96	1.27	65		
ETHYLENE GLYCOL MONOETHYL ETHER ACETATE	2-ETHOXYETHYL ACETATE	1.82	0.74	41	1.76	96
ETHYLENE GLYCOL MONO-n-PROPYL ETHER	2-METHOXYETHANOL	1.68	0.12	7	1.69	101
TRIETHYLENE GLYCOL MONOETHYL ETHER*		1.68	0.50	30		
ETHYLENE GLYCOL MONOETHYL ETHER ACETATE	2-METHOXYETHYL ACETATE	1.63	0.49	30	1.60	98
ETHYLENE GLYCOL MONO-n-PROPYL ETHER	2-(2-PROPOXY)ETHANOL	2.15	0.18	8	2.08	97
TRIETHYLENE GLYCOL MONOETHYL ETHER	1-METHOXY-3,6-DIOXAUCTAN-8-OL	1.89	0.05	3	1.84	97

CHEMICAL		THOD	BOD		CDO	
CHEMICAL NAME	IUPAC NAME	g/g	g/g	% of THOD	g/g	% of THOD
HALOGEATED HYDROCARBONS						
ALLYL BROMIDE *	3-BROMOPROPENE	1.06	0.59	56	0.72	68
ALLYL BROMIDE **		1.06	0.78	74		
ALLYL CHLORIDE *	3-CHLOROPROPENE	1.67	0.23	14	0.86	51
ALLYL CHLORIDE **		0.81	0.42	25		
1-CHLORO-3-BROMOPROPANE *	1-CHLORO-3-BROMOPROPANE	1.13	0.02	3	0.84	104
1,3-DICHLOROPROPANE *	1,3-DICHLOROPROPANE	1.94	0.19	16	0.84	74
METHALLYL CHLORIDE *	3-CHLORO-2-METHYLPROPENE		0.81	42	0.18	61
HYDROCARBONS						
BENZENE*	BENZENE	3.08	2.18	71	2.15	70
BICYCLO(2.2.1)HEPTA-2,5-DIENE *	BICYCLO(2.2.1)HEPTA-2,5-DIENE	3.13	0.23	7	2.36	75
P-TERT-BUTYL TOLUENE *	1-METHYL-4-TERT-BUTYLBENZENE	3.24	0.06	2	2.56	79
P-TERT-BUTYL TOSUENE **		3.24	0.19	6		
1,5,9-CYCLODODECATRIENE *	1,5,9-CYCLODODECATRIENE	3.26	0.02	1	3.02	93
1,3,5-CYCLOHEPTATRIENE *	1,3,5-CYCLOHEPTATRIENE	3.13	0.10	3	2.30	74
1,5-CYCLOOCTADIENE *	1,5-CYCLOOCTADIENE	3.26	0.19	6	2.62	80
STYRENE *	VINYLBENZENE	3.08	1.29	42	2.80	91
STYRENE **		3.08	2.45	80		
TOLUENE *	METHYLBENZENE	3.13	2.15	69	2.52	81
o-XYLENE *	1,2-DIMETHYLBENZENE	3.17	1.64	52	2.91	92
o-XYLENE **		3.17	1.80	57		
m-XYLENE *	1,3-DIMETHYLBENZENE	3.17	2.53	80	2.62	83
p-XYLENE *	1,4-DIMETHYLBENZENE	3.17	1.40	44	2.56	81
p-XYLENE **		3.17	2.35	74		
KETONES						
ACETONE	2-PROPANONE	2.21	1.85	84	1.92	87
DIETHYL KETONE	3-PENTANONE	2.60	1.98	76	2.31	89
ETHYL AMYL KETONE*	5-METHYL-3-HEPTANONE	2.88	2.20	77	1.94	67
MESITYL OXIDE	4-METHYL-3-PENTONE-2-ONE	2.61	1.91	74	2.40	92
4-METHOXY-4-METHYL-2-PENTANONE	4-METHOXY-4-METHYL-2-PENTANON	2.34	0.11	5	2.24	96
METHYL ETHYL KETONE	2-BUTANONE	2.44	2.03	83	2.31	95
METHYL ISOBUTYL KETONE*	4-METHYL-2-PENTANONE	2.72	2.06	76	2.16	79
PHORONE*	2,6-DIMETHYL-2,5-HEPTADIEN-4-ONE	2.78	0.19	7	2.68	97
OTHER INDUSTRIAL CHEMICALS						
ACROLEIN	PROPENAL	2.00	0.00	0	1.72	86
ACRYLAMIDE	PROPENAMIDE	1.35	0.05	4	1.33	99
ACRYLAMIDE *		1.35	0.92	69		

CHEMICAL		THOD	BOD		CDO	
CHEMICAL NAME	IUPAC NAME	g/g	g/g	% of THOD	g/g	% of THOD
o-BROMONITROBENZENE*	1,2-BROMONITROBENZENE	1.11	0.10	9	1.11	100
o-BROMONITROBENZENE**		1.11	0.26	24		
N-n-BUTYLIMIDAZOLE	N-n-BUTYLIMIDAZOLE	2.19	0.09	4	2.12	97
DISOPROPYL ETHER*	2-ISOPROPOXYPROPANE	2.82	0.19	7	1.75	62
EPICHLOROHYDRIN	1-CHLORO-2,3-EPOXYPROPANE	1.21	0.03	3	1.16	96
EPICHLOROHYDRIN*		1.21	0.16	14		
2-ETHYLHEXYL GLYCIDYL ETHER*	1(2,3-EPOXYPROPOXY)-2-ETHYLHEXANE	2.67	0.14	5	2.46	92
GLYCIDYL TRIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE	2,3 EPOXYPROPYLTRIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE	1.69	0.00	0	0.53	31
GLYCERIN-n-ALLYL ETHER	3-PROPENOXY-1,2-PROPANEDIOL	1.82	0.01	1	1.75	97
PENTAERYTHRITOL TRIALLYL ETHER*	3-PROPENOXY-2,2-BIS(PROPENXYMETHYL) PROPAN-1-OL	2.25	0.43	19	2.17	97
PHENOL	HYDROXYBENZENE	2.38	1.63	70	2.33	98
SULFOLANE	2,3,4,5-TETRAHYDROTHIOPHENE-1,1-DIOXIDE	1.73	0.00	0	1.75	101
3,5-XYLENOL	3,5-DIMETHYLHDROXYBENZENE	2.60	0.10	4	2.66	102

☆ Seeding adapted ★ Stirring applied

2. 일반 석유공장의 폐수처리

정유공장에서 정제된 Hydro-Carbon을 기본으로 하여 혼합된 Naphtha를 원료로 하여 NCC공장에서 이를 분해하고 분해된 단위 순물질들을 분리하여 연계공장의 원료로 이송하여 각종 플라스틱류 및 합성고무나 섬유에 이르기까지 다양하고 방대한 관련제품을 생산하는 공장을 일반 석유화학공장 또는 NCC(Naphtha Cracking Center)와 Down Stream 공장이라고 한다.

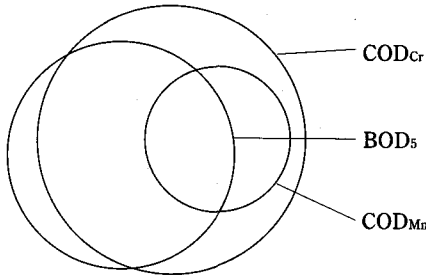
따라서 다양한 제품을 생산하는 각 공정에서 발생하는 폐수들은 유분이나 용해성 유기물 등과 공정에 사용된 여타의 부원료들이 수중에 포함된 경우가 많기 때문에 처리 대상 물질에 따라 처리 방법이 결정되어야 하고, 최적화를 위한 제반 검토가 추가되어야 한다.

합성섬유, 플라스틱 Monomer 등을 포함한 석유화학 제품을 생산하는 공장의 폐수 중에서는 유기물질과 질소를 포함하고 쉽게 분해되지 않을 뿐 아니라 생물에 대한 독성물질이 높아 활성오니처리의 적용성이 낮은 문제점을 갖는 경우도 있다.

따라서 발생폐수의 특성을 고려하여 응집 가압 부상법이나 활성슬러지법, 활성탄흡착법 등을 활용할 수 있을 것이다.

표 2-7. 처리대상 물질과 처리 공정 분류

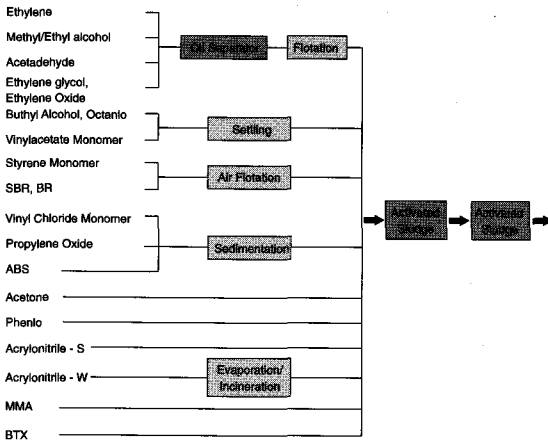
Contaminants	Treatment Unit Process
Suspended-Solid	-Screening, Settling or Flotation with/without Coagulation, Filtration
Colour	-Settling or Flotation with Coagulation Adsorption by Activated Carbon, Oxydating or Reduction
Odour	-Aeration, Adsorption by Activated Carbon, Oxydation or Reduction
BOD	-Biological Treatment, Adsorption by Activated Carbon
COD	-Settling or Flotation with Coagulation Biological Treatment, Oxydation, Adsorption by Activated Carbon
Oil	-Adsorption, Filtration, Biological Treatment, Flotation
Heavy Metals	-pH Adjustment followed by Coagulation and Settling, Adsorption by Resin, Oxydation or Reduction



【그림 2-10. 석유화학공장 폐수중의 COD, BOD 관계】

가. 폐수처리 시스템의 일반구성

유기성 오염물이 주처리 대상인 석유화학 공장에서는, 유분이 높게 함유되어 있을 경우에는 1차 처리로서 중력 부상에 의한 Oil Separator와 2차처리인 Air Flootation 처리가 채택되어 진다. 한편, 용해성 유기물 함량이 높고 미생물 분해가 용이한 경우에는 활성오니 처리를 실시하게 되며 최종적인 석유화학 공장 폐수처리 시스템을 【그림. 2-11】에 나타내었다.



【그림 2-11. 전형적인 석유화학 공장의 폐수처리 시스템의 구성도】

석유화학 공장에서 폐수처리에 활성오니 처리법을 적용하기 위해서는 우선 폐수중의 주요 성분이 미생물에 의해 얼마나 분해되고 제거효율이 어느 정도 인가를 사전에 충분히 검토하여야 한다. 많은 경우에 있어 석유화학 공장의

폐수중에는 미생물 분해가 어려운 Hydro-Carbon을 함유하고 있어 활성오니가 빈부하의 조건이 되는 경우가 있으므로 영양 Balance와 같은 부분에도 주의하여야 한다.

【표 2-8. 활성오니 처리에 의한 주요 석유화학 폐수의 제거효율】

Production	Removal Rate %					
	COD _{Mn}	COD _{Cr}	BOD	Oil	Phenol	CN
Methyl Alcohol, Formaldehyde	94	93	99			
Ethylene	80	85	96	95	99.5	
Polyethylene	90	95	99			
Vinyl Chloride Monomer	90	90	96			
Ethylene Oxide	80	94	98			
Styrene Monomer	65	60	90	95	99.5	
Acetaldehyde	50	60	96			
EPR	50	50	80			
Acrylonitrile-S	65	75	96			98
Polypropylene	92	95	99			
Propylene Oxide	80	92	97			
Octanol	70	85	98			
BR	42	45	80			
BTX	88	90	90			

산업폐수인 석유화학 폐수는 유기물이나 무기물 성분중 미생물 분해가 불가능하거나 활성오니의 활성을 저해시키는 저해인자가 포함될 수 있으므로 이에 대한 사전 검토가 필요하며, 활성오니의 Accumulation에 의해 간접적인 평가나 활성오니에 의한 석유화학 주요물질의 분해정도를 표에 나타내었다.

【표 2-9. Accumulation of Substances to Activated Sludge】

	Influent (mg/l)	Effluent (mg/l)	Sludge** (mg/l)
CN ⁻	0.006	0.013	0.019
Alkyl-Hg	N.D.*	N.D.	N.D.
Total-Hg	0.0023	0.0030	0.21
Organic	N.D.	N.D.	N.D.
Phosphate			
Cd	0.005	0.000	0.152
Pb	0.05	0.000	1.22
Total-Cr	0.395	0.000	120

Cr (VI)	< 0.04	< 0.04	< 0.04
As	0.000	0.000	0.006
Ni	0.33	0.080	42.8
Zn	0.0490	0.0250	33.5
Cu	0.15	0.12	239
Phenol	2.23	0.04	1.49
F ⁻	< 0.3	< 0.3	14.1
Mn	0.00	0.00	23.8
Fe	7.87	6.05	780
ABS	0.2	0.4	0.6
S ⁻	5.9	1.3	390
B	0.2	0.2	0.4
NH ₃ -N	74.6	143	901
Org-N	17.1	8.0	292
PO ₄ ³⁻	4.0	2.3	3,000

☞ * N.D. means not detectable.

☞ ** Sludge contains water of 92.3% weight.

Oil Separator는 물리적인 충돌현상과 흡착현상을 통하여 유적입자간의 포집현상을 유발하므로써 유분을 분리하는 장치로 자연 부상법의 일종에 해당된다고 할 수 있다.

반면, Emulsion 형태로 유화된 유분은 물리적 방법으로 제거가 거의 불가능하기 때문에 미세기포를 강제로 유분과 충돌하게 하고, 또한 유분과 흡착성이 강한 약제를 첨가하여 효과를 증진시키는 물리·화학적 방법이 채택되고 있다. 이를 위한 설비로는 DAF(Dissolved Air Floatation)와 IAF(Induced Air Floatation) 시스템이 있다. 실제 현장에서는 Oil Separator가 전처리 용도에 분해되고 본처리에 Air Floatation 시스템이 후처리에 Activated Carbon 시스템이 적용되는 경우가 일반적이다.

【표 2-10. DAF System에 있어서 PAC와 CLEANPOL OC-121 적용효과 비교】

구 분	무기응결제(PAC) 적용시	유기응결제 (CLEANPOL OC-121 적용시)
약품 투입량 (ppm)	470	60
Floc 부상속도	Slow (일부는 침전특적)	Fast
CODMn 제거율 (%)	31	53
N-Hexane (Inlet-Outlet)	50ppm ~ 11.3ppm (평균치)	50ppm ~ 2.3ppm (평균치)
N-Hexane 제거율 (%)	77	95.4

Sludge 발생비	12	1
탈수조제(규조토) 사용비	7	1
탈수후 Cake 발생비	7	1
Spent-Caustic 폐수	처리 불가능	처리 양호함
MDU 폐수	"	"

(울산소재 Y석유화학)

* 고분자응집제 3.5ppm 동일 조건

【표 2-11. IAF System에 있어서 유화파괴제 적용효과 비교】

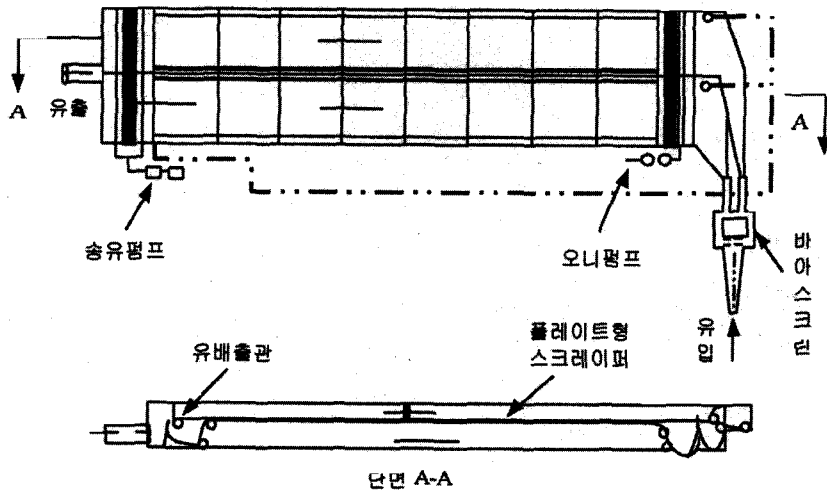
유입폐수 조 건	Oil 농도 (N-Hexane)	51ppm	659ppm *	125ppm
탁 도 (degree)		67	92	45
유화파괴용 응집제		10ppm	20ppm	20ppm
처리후 수 질	Oil 농도 (N-Hexane)	1.4ppm	6.4ppm	-
탁 도 (degree)		1.2	17	7.4
외 관		투명	약간 흐림	투명
처리효율	Oil 농도 제거율 (%)	97.3 (%)	99.0 (%)	99.8 (%)
	탁도 제거율 (%)	98.2 (%)	81.5 (%)	83.6 (%)

비 고

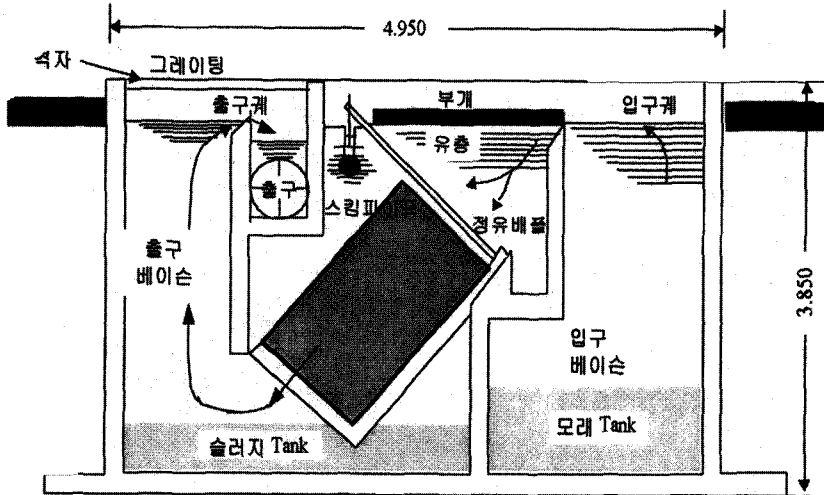
*High sulfur의 악성폐수

나. 합유폐수 처리 세부고찰

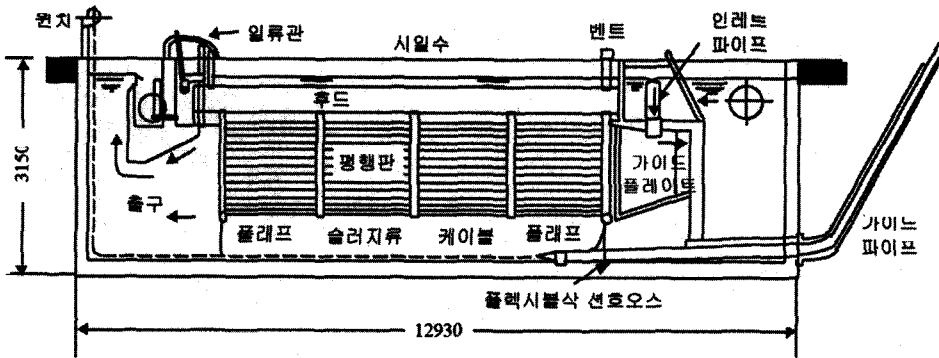
석유화학 공장 역시 정유공장과 마찬가지로 유분을 제거하기 위해 물리적·화학적 부상처리 방법이 적용된다. 물리적 부상처리 방법으로는 전술한 바와 같이 부유성 또는 분산성 유분, 즉 Heavy 오일을 주로 처리하는 목적에 적용되고 처리 설비로는 Oil Separator가 적용되게 된다.



API Oil Separator



CPI Oil Separator



PPI Oil Separator

[그림 2-12. Oil Separator의 구조 모식도]