



전 병 준

(주)프라임텍인터내쇼날

사업지원본부장

효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술<14>

목 차

1. 산업폐수 처리를 위한 기초 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) 정유공장의 폐수처리
- (2) 일반 석유화학 공장의 폐수처리

3. 제지 · 펄프공장의 폐수처리

4. 합섬 · 염색공장의 폐수처리

5. 식품공장의 폐수처리

6. 제철 · 설강공장의 폐수처리

7. 하수 · 위생처리장의 폐수처리

8. 특정 오염물질의 처리기술

9. 폐수처리 신기술에 대한 이해

10. 폐수 재활용기술과 안정관리

<표10. 폐수에 들어 있는 전형적 화학성분과 그 영향>

성분	영향	입계농도(mg/L)	
무기물	암모니아	염소요구량을 증가시킨다. 물고기에 독성이 있다. 질산염으로 변화시킬 수 있으며 이때 산소를 고갈시킨다. 인과 함께 바람직하지 못한 수생 식물을 성장시킨다.	모든 농도 변동 모든 농도
	칼슘과 마그네슘	경도와 전체 용존 고형분을 증가시킨다.	
	염화물	짠맛을 낸다. 농업과 산업 공정에 방해가 된다.	250
	수은	인간과 수생 생물에 독성이 있다.	75 ~ 200
	질산염	조류와 수생 식물의 증식을 촉진한다. 유아의 청백증의 원인이 된다.	0.3 10
	인	조류와 수생 식물의 증식을 촉진한다. 응집을 방해한다.	0.015 0.2 ~ 0.4
유기물	황산염	석회 - 소다 연화를 방해한다.	0.3
	실사		600 ~ 1,000
	DDT	물고기와 기타 수생생물에 독성이 있다.	0.001
	해시클로라이드	발암성이 있고, 맛과 냄새의 원인이 된다.	0.02
분류	석유화학제품		0.005 ~ 0.1
	페놀화합물		0.0005 ~ 0.001
계면활성제	거품을 발생하고 응집을 방해한다.	1.0 ~ 3.0	

<표11. 고도처리 복합 공정에서의 처리경도>

Treatment process	Typical effluent quality							
	SS	BOD ₅	COD	Total N	NH ₄ -N	PO ₄ -P	as Turbidity	NTU
Activated sludge + granular-medium filtration	4-6	<5-10	30-70	15-35	15-25	4-10	0.3-5	
Activated sludge + granular-medium filtration + carbon adsorption	<3	<1	5-15	15-30	15-25	4-10	0.3-3	
Activated sludge/nitrification, single stage 1	0-25	5-15	20-45	20-30	1-5	6-10	5-15	
Activated sludge/nitrification-denitrification, separate stages	10-25	5-15	20-35	5-10	1-2	6-10	5-15	
Metal salt addition to activated sludge	10-20	10-20	30-70	15-30	15-25	<2	5-10	
Metal salt addition to activated sludge + nitrification/denitrification + filtration	<5-10	<5-10	20-30	3-5	1-2	<1	0.3-3	
Mainstream biological phosphorus removal	10-20	5-15	20-35	15-25	5-10	<2	5-10	
Mainstream biological nitrogen and phosphorus removal + filtration	10	<5	20-30	<5	<2	<1	0.3-3	

불화물을 함유한 폐수처리는 소석회 또는 염화칼슘을 첨가해 불화칼슘을 생성시키는 응집침전법이 일반적으로 실시되고 있지만 불화칼슘의 용해도가 10~15mg/l 정도라는 것과 공존하는 이온의 영향을 받기 쉽기 때문에 환경기준에 있는 15ppm을 달성하는 것은 가능해도 1~8ppm의 상승된 기준을 달성하기 위해서는 2차 처리가 필요하게 된다.

(2) 응집침전에 의한 불소처리

함불소폐수에 칼슘염을 첨가해 대부분의 불소를 침전 분리한 후 그 상징액에 과잉의 황산알루미늄 용액 또는 인산을 첨가해 pH 6~8로 중화함으로써 난용성의 침전을 생성시켜 여과분리하는 것으로 1~4ppm 정도의 불소농도로 처리하는 것이 가능하다.

알루미늄염의 첨가는 중화에 의해 생성되는 Gel상의 수산화알루미늄에 불소이온이 흡착함으로써 또는 인산과 인산칼슘과의 공침에 의한 $Ca_5(PO_4)_3F$, $Ca_3(PO_4)_2$, CaF_2 의 생성반

응을 이용하고 있다. 또 공존하는 $SiF_6(2-)$, $AlF_6(3-)$ 은 과산화수소와 차아 염소산나트륨등의 산화제를 병용해 착이온을 분해함으로써 처리성을 향상시킨 경우도 있다.

그러나 어느 방법도 용존상태의 불소농도에 대해 50~수백 배의 침전제를 필요로 하기 때문에 폐기물 슬러지가 많고 또 반응조와 여과시설도 거대해지고 뒤에 언급할 흡착법과 비교해도 Process화에 어려움이 있다.

(3) 흡착법에 의한 불소처리

불소이온 흡착을 위해서는 예로부터 다공질 알루미늄나 조립체가 사용되어 왔다.

그러나 이 흡착제는 흡착용량이 낮고 또 재생시에 용해가 일어나 흡착제의 수명이 짧기 때문에 최근에는 별로 사용되지 않는다.

음이온교환수지는 다른 음이온이 공존하는 경우 불소이온의 흡착선택성이 낮기 때문에 유효한 처리가 불가능하다. 그러나 불소이온은 규소, 알루미늄, 지르코늄(Zr) 등의 금속이온과 수용성의 착이온을 형성하는 성질이 있기 때문에 이 성질을 이용하여 다가(多價)의 불소착이온으로 변환시켜 음이온 교환 수지에 대한 흡착성을 높일 수 있다.

또 이 특성을 이용해 유기 규소화합물을 활성탄 등의 고체물질에 담지시킨 흡착제와 함불소폐수를 접촉시켜 불소이온을 불용성의 착이온으로 고체 흡착제에 고정시키는 방법도 검토되었다. 같은 형태의 착안으로부터 금속이온과 배위결합(配位結合)을 형성하는 킬레이트수지, 예를 들면 아미노인산기, Methylenephospho산 등에 금속을 담지시킨 금속 담지 킬레이트수지가 개발되어 불소이온에 대한 선택성 흡착제로서 실용화되어 있다.

이 흡착제는 수지에 흡착시킨 불소를 알카리로 탈착(OH형)해 계속해서 산처리(예를 들면 Cl형)함으로써 흡착형으로 재생하는 것으로 장기간 반복 사용이 가능하다. 이러한 수지계 흡착제에 대해 필자 등은 무기이온 교환체에 대한 연구로부터 희토류 원소의 화합물이 불소이온에 대해 매우 낮은 선택 흡착성을 나타내는 것으로 발표하였다.

< 표 13. 불소함유폐수의 고도처리기술 >

처리 방법		기술의 개요
응 집 침 전 법	황산알루미늄	황산알루미늄을 산성하에 첨가시킨 후 알카리로 pH 6~8로 조절해 불소를 공침
	인산칼슘	인산과 칼슘이온을 첨가한 산성액에 알카리를 첨가시켜 부딪침 공침 $5Ca(3+) + 3PO(3-) + F(-) \rightarrow Ca_5(PO_4)_3F$
흡 착 법	활성알루미나	다공질의 알루미나계 흡착제를 사용해 pH 4~6에서 흡착
	음이온 교환수지	불소함유폐수에 규소화합물을 첨가해 폐수중의 불소를 규소화합물로 변화시켜 음이온 교환수지에 흡착 폐수에 알루미늄, 지르코늄, 철 화합물을 첨가해 플루오르 착이온으로 변화시켜 흡착
	실린화합물	R1, R2, R3, SX를 고체흡착체에 담지 R1, R2, R3는 수소, 알루미늄, X는 Cl, OH 흡착: $R1, R2, R3, SX + HF \rightarrow R1, R2, R3, SF + HX$ 재생: $R1, R2, R3, SX + MOH \rightarrow R1, R2, R3, SOH + MF$
	금속담지 킬레이트수지	금속이온을 담지시킨 아미노인산형 킬레이트수지로부터 나온 불소흡착제 금속이온을 담지시킨 Methylenephospho산기를 가진 페놀킬레이트수지
	금속함수산화물 담지제	지르코늄, 희토류 금속함수산화물을 수지에 담지시킨 불소흡착제

이 가운데 특히 산에 매우 난용성인 산화세륨주체의 신규 흡착제의 경우 그 간편성과 경제성 때문에 반도체 Process 폐수의 2차 처리기술에서 이미 실용화되었고 1ppm이하의 안전처리가 가능하다는 호평을 얻고 있다.

칼슘 응집침전법으로 1차 처리한 후 5~20ppm의 불소이온을 함유한 반도체 Process 폐수를 이 흡착법 Process로 2차 처리한 운전 데이터의 한 예를 《표. 13》에 나타내었다.

흡착처리 후의 수질은 흡착전에 비해 불소농도가 0.3ppm으로 저하된 것 이외에는 변화가 없고 1ppm 파과시(破過時)의 흡착용량도 25mg-F/l로 흡착효율이 높고 안정한 고도처리가 가능하다.

화조의 분리수거 및 하수관거시설의 미비로 유입수의 수질이 설계치보다 낮게 유입되어 처리 효율의 저감요인으로 작용하고 있으며 하수관거시설이 더욱 부실한 중소규모지역의 경우 이로 인한 문제점이 더욱 커질 것으로 예상된다

중소규모 배출지역은 그 지역의 지형적 특성이나 기후, 생활 방식 등에 따라 배출되는 폐수의 특성이 상이하므로 지역의 특성에 맞고 운전관리가 용이하며 또한 영양염류를 효과적으로 제거하기 위한 중소규모 하수처리시스템을 개발하는 것도 하나의 과제가 되고 있다.

전형적인 도시하수의 부유물 조성은 하기와 같다.

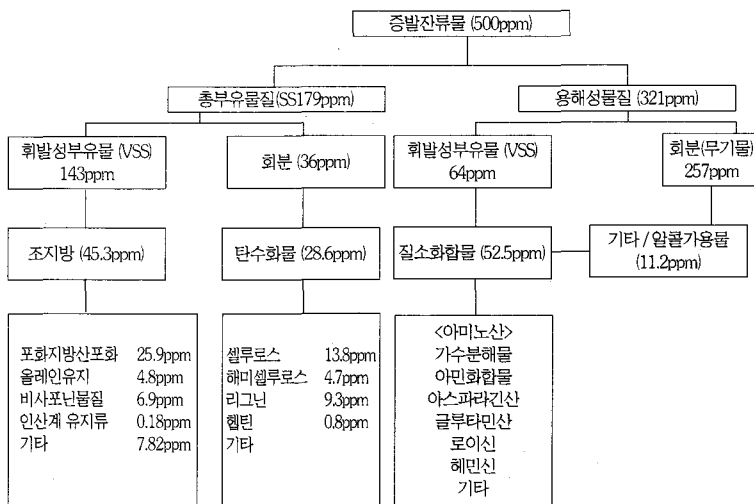
VII. 하수처리 및 위생 폐수 처리

1. 하수처리

산업폐수는 생산제품이나 생산공정에 의하여 특징적인 오염물질이 집중되어 배출되는 특징이 있는 것에 비하여 도시하수와 같은 하수나 분뇨와 같은 위생폐수는 일상의 생활과 밀접한 관계가 있고, 국민적 습성이나 습관 등 생활양식에 기인한 차이가 보편적인 특성이 될 수 있다. 또한 대도시를 중심으로 대부분 종말처리장 형식의 일괄 처리를 기본적으로 하고 있기 때문에 여기서는 운전과 관련된 기본적인 개념과 주요한 부분만을 언급하려고 한다.

가. 하수처리의 특징 개요

전형적인 우리나라의 하수처리공정은 표준 활성슬러지법이 76%, 장기폭기법이 11.2%를 차지하여 이 두가지 법이 하수처리공정의 대부분을 차지하고 있다. 여기에 최근 문제시되고 있는 영양염류인 질소와 인을 처리할 수 있는 고도처리방법이 다양하게 검토되고 있는 실정이다. 국내의 경우 분뇨, 정



나. 하수처리장의 특징

전형적인 하수처리 공정은 하수관을 통하여 유입되어 전처리, 1차침전, 호기성미생물처리, 2차침전, 살균, 방류의 과정을 거치는 전형적인 활성슬러지처리의 과정을 거치게 되어 있다. 활성오니법도 각종 변법이 사용될 수 있으며, 처리방법은 하수처리장의 입지조건, 건설비, 유지비, 관리의 편이성, 처리 효율, 악취발생정도 등 제반사항을 고려하여 결정하는 것이 일반적이다. 특히 하수처리장의 주요한 처리대상이 유기물과 영양염류를 고려시 최근에는 이러한 유기물과 영양염류를 동시에 제거할 수 있는 공정효율의 개선방안이나 생물반응조

를 위한 고효율 폭기(Aeration)기술 및 생물담체의 개발, 에너지절감 및 부지이용을 최소화할 수 있는 패키지 형태 및 유지관리가 용이한 설비의 개발에 많은 노력이 기울여지고 있다.

또한 지표수의 오염을 최소화하기 위한 방지하기 위한 다양한 노력이 전개되고 있으나, 정부 및 자치단체를 중심으로 설비의 건설이 추진되고 있어 산업폐수처리부분에 비하여 다소 변화의 속도가 보수적인 편이라고 할 수 있다.

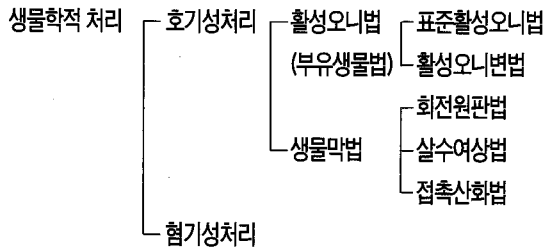
하수처리에서 주요한 부분을 차지하는 생물학적 처리는 폐수중의 유기물을 미생물(원생동물, Bacteria 등)을 이용하여 분해시킴으로써 오염물을 제거하고 물을 정화시키는 방법이다. 이들 미생물은 수중에 존재하는 유기물을 이용하여 생체대사 에너지원으로 이용하거나 세포증식을 통하여 유기물을 현탁입자화하는 기능을 나타내게 된다.

통상의 경우 미생물은 산소를 필요로 하는 호기성미생물과 혐기성조건에서 생육하는 혐기성미생물로 분류되며 이들 미생물을 이용하는 처리방법에 따라 생물학적 처리방법도 호기성처리(활성오니법)와 혐기성처리로 분류되게 된다. 호기성 처리는 가장 일반적인 활성오니처리법이 이에 해당하며, 혐기성처리에는 혐기성 소화조처리 등이 대표적인 예가 된다.

한편, 미생물은 호기성반응이 혐기성반응보다 우선하는 것이 일반적이므로, 혐기성처리법은 호기성처리법에 비하여 운전조작이 상당폭 까다로우며 분뇨와 같은 고농도의 유기성 폐수처리에만 이용되는 것이 일반적이다.

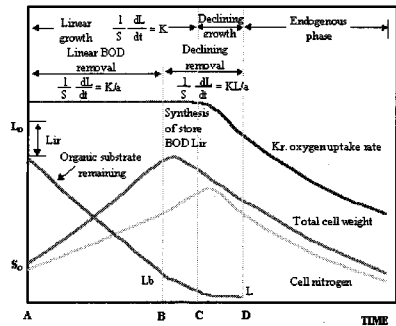
다. 생물학적 처리의 개요

생물학적 처리방법은 호기성처리와 혐기성처리로 크게 구분된다.



하수처리에서는 일반적으로 호기성 처리방법중 활성오니처리가 가장 보편화되어 있는 실정이며, 위생폐수중 분뇨와 같은 고농도의 유기성폐수(BOD 10,000 ppm이상정도)에서만 혐기성소화조가 이용되는 것으로 이해될 수 있다.

호기성 미생물처리는 미생물의 유기물질을 이용한 세포증식과 신진대사(Metabolism)를 통하여 CO₂와 H₂O 등으로 전환시키는 과정을 이용하며 이때 흡착 분해되는 유기물은 주로 용해성 유기물에 해당된다.



< 그림 7-1. BOD제거와 미생물성장, Sludge산화 개념도 >

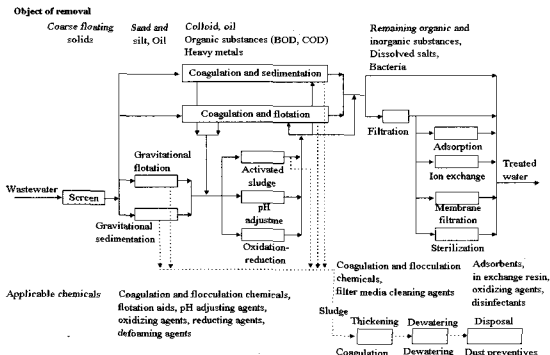
<그림. 7-1>의 Time [A-B]영역은 BOD농도가 높아 미생물의 성장은 유기물 농도에 의존하므로 세포증식이 대단히 왕성하게 진행되나, Time [B-C]영역은 연속적인 산소공급 조건에서도 용액중의 유기물 농도의 감소에 의하여 세포의 성장율은 감소하기 시작한다.

이와 함께 세포중의 탄소사용은 증가하게 되어 전체 세포량은 감소하는 경향을 보이게 된다.

< 표7-2. 미생물처리가능 여부의 계략적인 판단지표 >

A) COD _{Cr} 을 이용하는 경우	
· BOD > COD :	미생물 처리 가능
· BOD = COD :	폐수중에 분해가 어려운 유기물 존재, 오니배양 등 별도방안 필요
· BOD < COD :	미생물 처리 곤란, 물리적, 화학적처리 필요
B) COD ₀ 을 이용하는 경우	
· BOD/COD가 0.6 이상 :	미생물처리 가능
· BOD/COD가 0.6 이하 :	미생물처리 곤란

Time [C-D]영역에서는 유기물 제거효율과 세포증식을 모두 급격히 감소하게 되며 이후에는 질산화반응 등이 일어나게 된다.



< 그림 7-2. 폐수처리Flow와 적용약품의 일례 >

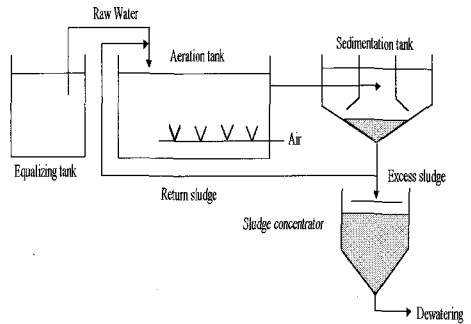
라. 활성오니 처리법의 개요

생물학적 처리는 근본적으로 폐수중의 유기물 성분을 미생물이 분해 섭취함으로써 미생물 세포증식의 형태로 전환되고 동시에 미생물의 대사에너지로 활용되는 과정을 이용하는 것이다.

즉 폐수중의 유기물은 미생물에 의해 분해 섭취됨으로써 대부분, 미생물 세포의 형태로 전환하게 되고 일부는 대사에너지로 활용하게 된다. 이처럼 생물학적 처리는 폐수중의 유기물을 미생물이라는 매체를 통하여 분리가 가능한 현탁입자로 전환하는 과정을 의미하므로 생물학적 처리에서는 중간매체인 미생물의 생육에 보다 양호한 환경조건을 조성하는 것이 가장 중요한 것이다.

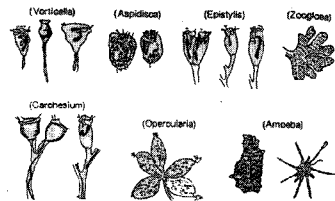
생물학적 처리중 공업 폐수처리에 가장 널리 사용하는 것은 역시 활성오니법으로써 호기성 미생물을 매체로 하여 처리하는 방법이다. (그림7-3 참조)

활성오니법은 상기 모식도에 나타난 바와 같이 미생물과 폐수를 폭기조에 혼합하여 공기(산소공급)를 계속적으로 보급해 줌으로써, 유기물이 미생물의 영양원이 되어 미생물의 증



< 그림 7-3. 활성오니 처리공정의 전형적인 Flow-Sheet >

식을 촉진시키는 것이다. 이처럼 미생물의 증식형태로 전환된 유기물의 고액분리(침전분리)를 통하여 처리수를 얻게 된다.



< 그림 7-4. 활성오니 폭기조의 미생물 예 >

이와 같이 폭기조에서 처리된 폐수는 침전조에서 고액분리가 되고, 침전된 슬러지의 일부는 다시 폭기조로 반송되어(반송슬러지 또는 반송오니로 통칭됨) 폭기조내의 미생물 농도를 안정하게 유지시키는 역할을 하게 되며, 나머지 대부분의 슬러지는 모두 농축 탈수되게 된다.

따라서 활성오니 처리에서는 미생물이 활동하는데 최적의 환경조건을 유지하는 것이 중요하며, 만일 환경이 악화되면 미생물의 활동이 둔화되어 유기물의 제거효율이 저하되거나, 활성오니가 Bulking 상태에 이르게 되어 고액분리가 어렵게 된다.

결국 활성오니의 처리(Activated Sludge Process)에서는 최적의 환경조건을 유지해 주기 위하여 산소요구량이나 예상되는 세포증식량, 산소의 농도 등의 제반조건들을 적절히 조절해 주는 배려가 필수적이 된다.

다음호에 계속