



전 병준

(주)프라임텍인터내쇼날
기술영업부장

효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술<19>

목차

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·철강공장의 폐수처리

7. 하수·위생처리장의 폐수처리

8. 특정 오염물질의 처리기술

9. 폐수처리 신기술에 대한 이해

10. 폐수 재활용기술과 인정관리

8. 특정 오염물질의 처리기술

1. 특정 유해물질의 처리

가. 유해물질의 영향성과 처리방법의 개요

오염인자의 환경에 대한 영향은 주지의 사실과도 같이 대단히 심각하게 나타날 수 있다.

특히, 환경오염에 대한 규제가 강화되고 있는 현실에서, 각종 유해물질에 대한 별도의 처리방안이 요구되기도 한다.

《표 1-1. 오염인자의 환경에 대한 영향》

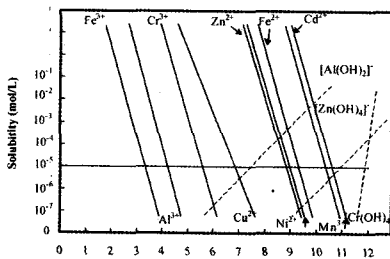
항 목	영 향
유 기 물 (B O D, C O D)	▶ 특별한 독성은 없으나, 분해(산화)과정에서 수중의 산소를 소비하여 혐기성 부패를 일으키는 원인이 된다.
시 안 (C N) P h e n o l	▶ 급성 독성물질. 시안은 세포 호흡저해를 일으켜 단시간에 인체, 동물을 사멸케 한다.
중 급 속 류 비 소, P C B	▶ 축적성이 있으며, 저농도에서 만성 중독증상을 일으킨다. ▶ 알킬 수은(수은병), 카드뮴(이따이 이따이 병)
현 탁 물 질 (S S) 탁 질	▶ 수층의 바닥부에 퇴적되며, 동시에 SS중의 유기물이 부패됨. ▶ 탁질(탁색, 색도)은 수중의 관량을 감소시켜, 탄소동화작용을 하는 식물의 생육을 저해한다.



유분	수면에 부상하여 미관상 불결하며, 냄새발생의 원인이 됨. 또한 식물에 부착하여 사멸에 이르게 한다. 동 식물성 유분은 부패성이 있어 부패의 원인이 된다.
산, 알칼리	생물피해와 동시에 시설, 기물의 부식을 일으킨다.
온도	온수의 방류는 수역의 생태계 변화를 일으킨다.
냄새	수중의 유기물이나 무기물이 산화되면서 발생하는 형태로 주로 위생상의 문제와 함께 민원을 야기 시키는 주요한 원인이 된다.

《 표 1-2. 특정 유해물질의 발생원과 처리법 》

유해 물질	배출 허용기준 (ppm)		유 해 내 용	처 리 방 법
	청정지역	일반		
Hg	불검출	0.005이하	· 만성중독, 언어장애, 시력 이상	▶활화물 침전, 이온교환, 활성탄 흡착, 산화, 분해법
Cd	0.02	0.1	· 골연화증, 만성중독, 위장장애	▶침전분리법, 흡착분리법
유기인	0.2	1	· 독성이 있음. (TLM ₅₀ =0.5-1.8 ppm)	▶응집침전처리, 흡착법, 생물학적처리
As	0.1	0.5	· 수족의 자각 장애	▶흡착법, 이온교환법, 황화물 침전법, 수산화물공침법
Pd	0.2	1	· 복통, 구토, 정신과란, 적혈구장애	▶침전법, 이온교환법
Cr ⁶⁺	0.1	0.5	· 피부의 부식, 독성이 있음	▶원원중화법, 이온교환법
Mn	2	10	· 빈혈 등의 장애 유발	▶침전법
Cu	0.5	3	· 독성이 있음. [유산동의 경구 치사량 = 300mg/kg(LD ₅₀)]	▶침전법, 이온교환법
Zn	1	5	· 다량 흡입시 구토 증상	▶중화 응집침전, 알칼리 공침법
Cn	0.2	1	· 흡입시 질식, 목극물	▶알칼리염소법, 오존산화법
PCB	불검출	0.003	· 체내에 축적되어 간장 장애 유발	▶침전법, 이온교환법
F	3	15	· 급격한 부식성, 중추 유발 등	▶소석회를 이용한 알칼리 공침법



【 그림 1-1. 금속이온의 용해도와 pH의 관계 】

유해물질중 용해성 물질은 pH의 변화에 의하여 불용성 물질로 석출하는 성질을 갖는 것들도 있다.

이러한 성질을 갖는 대표적인 물질은 카드뮴, 크롬 등이 있으며 pH를 조정함으로써 금속 수산화물로 석출시켜 분리하는 방법이다. 이러한 방법들은 통상 응집 침전처리의 방법을 채택하고 있으며, pH가 높은 알칼리 영역에서 대부분 침전물을 형성하므로 알칼리 공침이라고도 부른다.

《 표 1-3. 대표적인 중금속 포집제 ZOACHEM MP-8000의 처리 효과 예(경남 K플랜트의 경우) 》

투입순서	포집제 종류		ZOACHEM MP-8000	
	원폐수	응결제 단독 처리		
포집제(ppm)	-	-	30	
Alum(ppm)	-	180	180	
Cofferas(ppm)	-	880	880	
조정 후 pH	-	-	-	
응집제 (ppm) MOREFLOC AP-211	-	8	8	
상등액 분석결과 (ppm) < ICP >	Hg	0.028	0.08(71.4%)	검출안됨 (약 100%)
	Cd	0.10	0.03(70%)	0.01 이하 (90%)
	Cr	0.73	0.04(94.5%)	0.01 이하 (98% 이상)
	Si	25.48	15.2(40.3%)	13.77 (46%)
	Zn	7.81	3.42(56.2%)	1.75 (77.6%)
	Fe	25.33	32.29(-27.5%)	7.65 (68.8%)
	Pb	25.44	2.95(88.4%)	0.24 (99.1%)
Cu	3.17	2.64(16.7%)	0.01 (99.7%)	

《 표 1-4. 수중의 오염물 분리 방법의 분류와 개요 》

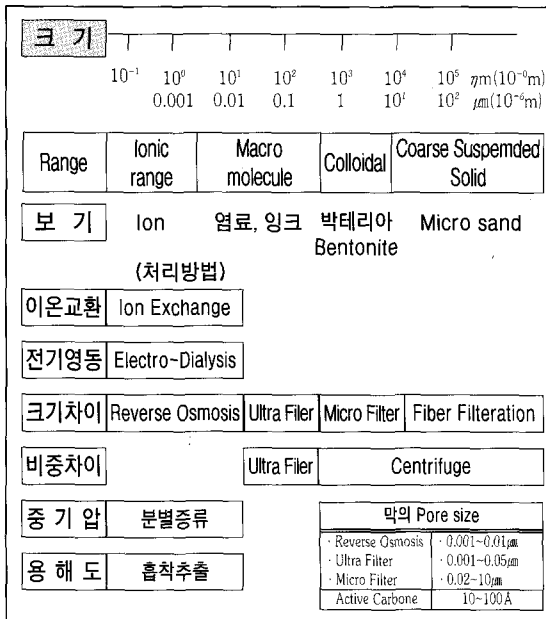
방 법	세 부 사 항
<ul style="list-style-type: none"> • 흡수, 흡착 • 원심분리 • 응결, 응집 • 응축 (Condensation) • 투석(Dialysis) 	<ul style="list-style-type: none"> • 활성탄과 같은 다공성 여재를 이용 • Centrifuge에 의한 원심력 이용 • 응집제에 의한 입자경 증가 • 증기의 응축에 의한 순수제조 • 반투막에 의한 농축분리



<ul style="list-style-type: none"> • 전기영동 • 여과(Filtration) • 침전, 부상처리 • 중력침강 (Gravity Settling) • 이온교환 (Ion Exchange) • 막투과분리 (Membrane Permeation) 	<ul style="list-style-type: none"> • 이온성 물질의 분리 • 현탁성 조대입자의 제거 • 가장 일반적인 처리방법 • 밀도가 큰 물질의 분리제거 • 이온 교환체에 의한 이온성 물질의 흡착제거 • 순수 성분의 물리적 강제분리, 대용량 처리가능, 초기 투자비가 큰 분체
---	--

나. 오염물질의 분리기술

오염물질의 분리는 입자의 무게와 크기에 의한 침전법으로부터 여과방법까지 실로 다양한 방법들이 사용되고 있으나 공업적으로 이용되고 있는 용·폐수 분야의 오염물질 분리방법들은 경제성과 처리효율 및 처리용량들을 고려하여 다음과 같은 방법들이 주류를 이루고 있으며 이들 오염물질의 분리방법들을 처리대상이 되는 오염물질의 크기와 비교하면 비교적 쉽게 처리 방법을 이해할 수 있다.



【그림 1-2 오염물질의 크기에 따른 분류와 처리방법】

이들 처리법들 중에서 여과의 방법은 소재의 발달과 함께 다양한 형태로 발전하여 현재에는 오염물 중에서 가장 작은 크기에 속하는 이온까지도 분리해내는 방법으로까지 발전한 단계이며 이러한 방법이 R/O(Reverse Osmosis)를 이용한 처리방법이다. 그러나 이러한 방법들 역시 제한적인 요소가 있어 처리수의 목적에 맞도록 사전에 충분한 검토가 필요하며 아울러 처리효율과 운전비용에 대한 검토 또한 필요함은 주지의 사실과도 같다.

2. R/O Membrane의 처리 소개

최근의 용·폐수처리방법은 고염류 수질의 처리 및 일반적인 처리법으로는 처리가 극히 어려운 경우에 이르기까지, 처리기술이 급진적으로 발전하고 있다. 이러한 최근의 용폐수 처리방법중의 하나가 이온교환수지 이용방법과 막분리방법으로써 이온교환수지 방법은 보일러 용수 처리 등에 이미 보편화되어 있는 실정이다.

한편, 막분리 방법은 1980년대 이후에 급진적으로 발전하여 최근에는 국내의 여러 Plant에도 설치 가능하고 있는 실정이다. 통상 이온교환수지 방법은 처리수량이 비교적 적은 규모에 사용되며 막분리 방법은 대용량의 처리에도 이용되며 처리효율을 어느 정도까지 조절할 수 있어 용·폐수처리에 이용되는 추세가 증가되는 실정이다.

본란에서는 막분리 방법을 이용한 용 폐수 처리방안을 간략히 소개하고자 한다.

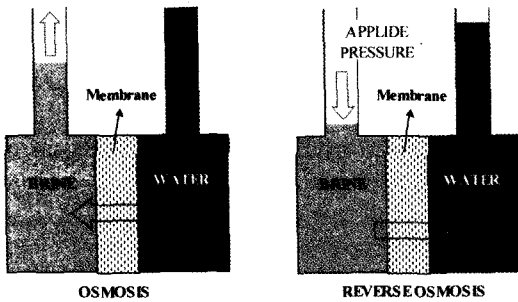
가. 분리막의 개요

분리막의 기술은 1900년대 막 투과현상을 인식하게 된 이래, 1960년대에 공업적 이용의 초기단계로서 MF, UF, RO막이 도입되었다. 이후 1980년대를 넘어 서면서 고도분리 기능을 가진 막(Membrane)이 개발



되는 등 새로운 용도로써 개척되고 있다. Membrane (막) Filter의 개념은 일반 Filter의 기능에서 더 나아가 액체에 용해된 용질(Dissolved Solids)이나 혼합기체의 분리까지도 가능한 특수기능이 포함되어 있다.

☞ Membrane Filter의 원리 : 잘 알려져 있는 삼투압작용을 역으로 이용하는 것으로써 불순물을 함유한 용액쪽에 삼투압보다 큰 외압을 가하여 용액중의 물은 막을 통과하여 빠져 나옴, 불순물은 통과시키지 못하도록 하는 것으로써, 이러한 공정을 역삼투, 즉 REVERSE OSMOSIS(RO)라고 부른다.



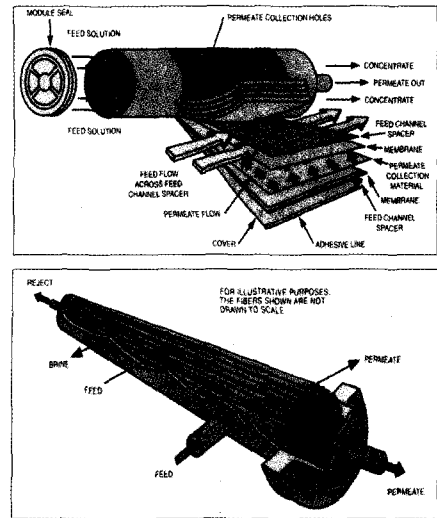
【 그림 2-1. REVERSE OSMOSIS 의 원리 모식도 】

《 표 2-1. 분리방법에 따른 물질의 분리 효과 》

	Ion	Organic	Pyrogen	Microbe	Particle	판정기준
Evaporation	OO	OO	OO	OO	OO	
Micro filter	X	X	X	OX	OO	OO : 효과 우수
Membrane	O	OO	OO	OO	OO	O : 효과 양호
Active Carbon	XX	O	OX	X	X	OX : 효과 보통
Ion Exchange	OO	X	X	X	X	X : 처리 불량
RO+Ion Exchange	OO	OO	OO	OO	OO	

나. R/O Membrane 분류 및 구조

- 1) Membrane Chemistry에 따른 분류
 - Cellulose Acetate
 - Linear Aromatic Polyamide
 - Aryl/Alkyl Polyamide
 - Cross Linked Aromatic Polyamide
- 2) Membrane Geometry에 따른 분류
 - Thin Film Composite (TFC)
 - Assymetric - Flat Sheet Membrane
 - Hollow Fiber Membrane
- 3) 분리막의 형태상에 따른 분류
 - 평판막 (Flat - Sheet Membrane, Spiral Wound Type)
 - 중공사막 (Hollow Fiber Membrane)
 - 관상막 (Tubular Membrane)



【 그림 2-2. R/O Membrane 모듈의 구조(Spiral Wound형(좌) 및 Hollow Fiber형(우)) 】

다. R/O Membrane의 적용범위 및 기타



1) R/O의 적용범위

R/O처리는 국내에서도 최근 반도체 공업의 초순수 장치에서부터 인쇄 공장의 대규모 정수처리(일일 5만 ton정도의 처리규모)에 이르기까지 적용범위가 확대되고 있으며 일부 공장에서는 특정 유해물질의 처리를 위하여 이용하기도 한다. 이러한 R/O 처리의 적용은 용수 처리에 한정된 것이 아니고 공정중의 특정물질의 분리농축의 용도는 물론, 폐수처리 전반에 걸쳐서도 이용이 가능하나 연속운전을 위해서는 막의 오염에 관한 충분한 검토와 이를 방지할 강력한 대비책의 검토가 신중히 이뤄져야만 할 것이다.

<ul style="list-style-type: none"> • 대용량을 단시간에 처리가 가능하다. • 장치 및 조작 방법이 단순하다. • 순수에 가까운 처리 수질을 얻을 수 있다. 막과 고압 Pump의 • 기술개발에 의한 담수생산가격의 저렴화가 기대됨. 	<ul style="list-style-type: none"> • 물의 제거를 위한 세정이 필요함. • 고압운전을 요구하므로 운전 비용이 높다. 	냉동법 (LNG이용)	약3
		전기투석법	약18

▲ 역삼투막법의 장단점

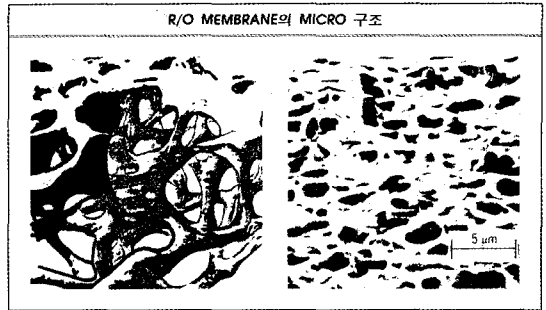
▲ 처리방법에 따른 에너지 소비량(해수처리기준)

2) R/O의 운전과 관련사항

R/O Membrane은 반영구적인 것으로 알려져 있으나 Membrane은 이온 교환수지와 마찬가지로 자체가 오염되게 되므로 주기적인 재생이 필요하다.

R/O로 처리된 용수는 순수에 준하는 상태이며, R/O 설비는 건설비가 많이 드나 운전시의 유지비는 상대적으로 낮으며 비교적 대용량의 용수처리 등에 이용되는 것이 일반적이다.

R/O의 재생은 특수한 화학 세정제를 사용하여 R/O Membrane에 손상을 주지 않고도 Membrane에 부착된 오염물을 제거하는 기능을 가져야만 한다.



【 그림 2-3. R/O Membrane 구조의 단면도 및 사진 】

R/O장치의 연속운전시 가장 큰 문제점은 막표면의 오염과 이로 인한 운전압의 증가, 처리수량의 감소 등으로 요약될 수 있으며, 이러한 장애가 심할 경우에는 연속운전 자체가 불가능한 경우까지 나타나기 때문에 막표면의 오염을 방지하기 위한 스케일 방지제의 적용과 함께 주기적인 세정을 통하여 막표면의 Fouling을 제거해 주어야만 한다.

또한 세정제는 반드시 막(Membrane)에 손상을 주지 말아야하며 세정제의 적용이 잘못된 경우에는 극단적인 경우 막자체의 손상으로 설비의 운전이 불가능한 경우까지 발생할 수 있으므로 주의하여야 한다.

《 표 2-2. R/O SYSTEM의 장단점 》

장 점	단 점	방식 (Process)	에너지소비량 (kwh/m ³)
<ul style="list-style-type: none"> • 단위 담수량당 에너지 소비가 적다. • 상변환 (Phase Exchange) 없이 분리되므로 용질의 변성, Scale화 및 재질의 부식을 막을 수 있다. 	<ul style="list-style-type: none"> • 막(Membrane)의 분리화학적 강도가 약하다. • 설비가 대단히 높아 초기 투자비가 높다. • 막오염이 있고 막의 수명이 비교적 짧아 막교환 비용이 높다. • 주기적 정기적 막오염 	증발법	약 25
		역삼투막법	약 7



3. R/O의 스케일 방지제의 종류와 특징

구분	제 1 방안	제 2 방안
CHEMICAL명	PURECHEM D-260	PURECHEM D-260 PURECHEM D-260
주성분	유기합성 저분자 POLYMER	Ultra Hexameta Phosphate
구조식 및 화학식	$- [- CH_2 - CH -]_n -$ $COONa$	$[MO - [- P - \overset{O}{\underset{O}{\parallel}} - P -] - O - P -]_n$ $\overset{O}{\parallel} \quad \overset{O}{\parallel}$
스케일 방지기능	1) Scale Dispersant effect (분산효과) 2) Threshold effect (결정핵 생성방지) 3) Crystal Distortion (결정의 성장방지)	1) Chelate effect - 킬레이트효과 (결정핵 생성방지)
특징	1) CaCO ₃ , CaSO ₄ , BaSO ₄ , SrSO ₄ 등의 스케일 방지효과가 대단히 뛰어나. 2) 1-5ppm의 적은 투입량으로 스케일방지 효과가 뛰어나. 3) 각 Membrane 제조업체의 사용 승인 획득 4) Fe에 대한 분석효과 및 스케일 방지 효과가 매우 뛰어나. 5) 운전시 pH조정을 위한 Acid투입이 필요 없음. 6) 액체제품으로 회색 또는 원액사용이 가능하여 사용이 편리함. 7) EPA 등의 각종 환경규제에서 음용수 생산에 사용승인 획득	1) D-110은 분말제품으로 용해 작업이 필요함. (Agitator설치 필요) ※ D-120은 액체제품임. 2) 통상 10~15ppm정도를 사용함. 3) 용해 후 1~2일 이내 사용이 필수 단, D-120은 약 30~40일 사용. 4) 용해 Tank내부에 슬라임 발생 가능성이 높음. (철저한 관리필요) 5) 적정량의 투입관리가 어려움. 6) 저가로서 경제적인.

특징	4) N-900 투입에 따른 Membrane의 부하가 SES에 비하여 상대적으로 매우 적음. 5) 따라서 처리수의 수질이 좋아짐. 6) 불순물에 의한 불용잔사 미발생 7) 동력비 절감효과
----	---

4. 기타 R/O 세정제의 소개

구분	유기물 세정제	무기물 세정제
CHEMICAL명	PURECHEM MC-400	PURECHEM MC-100(액체) PURECHEM MC-150(분말)
용도	R/O Membrane에 발생한 Organic Fouling 물질제거	R/O Membrane에 발생한 Organic Fouling 물질제거
특징	1) R/O 유기물 Fouling 제거 용도의 R/O Membrane 세정제로서 대단히 우수한 세정효과를 나타냄. 2) MC-400은 분말제품으로 각종 Chemical의 용해와 혼합이 필요 없음. 3) pH조정 등이 필요 없음. 4) 세정시의 Total 보유수량에 대하여 3~5%를 사용함. 5) 국내 사용실적이 풍부함.	1) CaCO ₃ , CaSO ₄ , BaSO ₄ 등의 무기물 세정에 효과적임. 2) CaCO ₃ , CaSO ₄ , BaSO ₄ 및 Fe, Al 등의 금속염 무기물 세정에 효과적임. 2) R/O 무기물 Fouling 제거 용도의 R/O 전용 Membrane 세정제로서 대단히 우수한 세정효과를 나타냄. 3) 액체 및 분말 제품으로 종류가 다양함. 4) 각종 Chemical의 용해와 혼합이 필요 없음. 5) 1% 주입으로 pH조정 등이 필요 없이 세정 가능. 6) 사용량은 세정시의 Total 보유수량에 대하여 액체제품 3~5%, 분말제품 3~5%를 사용함. 7) 국내 사용실적이 풍부함.

《 표 4-1. R/O Membrane의 세정 예(서산지역 H공장) 》

■ 기타 R/O CHEMICAL(잔류염소 제거제)

구분	제 1 방안
CHEMICAL명	PURECHEM N-900
용도	-R/O Feed Water중의 잔류염소 중화제거
특징	1) 액체 제품으로 사용이 편리함. 2) 잔류염소 1ppm 에 대하여 3ppm투입으로 완전 제거가 가능함. 3) 잔류염소와의 반응 시간이 빨라 제거 효율이 높음.

구분	세부사항
세정전의 문제점	• 운전압력의 증가 및 처리수량의 급격한 감소
세정약품 및 농도	• PURECHEM MC-400 : 3~5% (유기물 세정) • PURECHEM MC-150 : 3~5% (무기물 세정)
세정질시 결과	• 운전압력의 감소 • 처리수량의 증가 • Module 해체 후 육안 관찰 결과 Membrane에 부착된 오염물질이 완전히 제거된 것이 관찰됨.
세정의 주기	• 1회 / 3~6개월 실시



5. 특정물질의 처리방법 소개

최근의 국내 폐수처리 기술은 비약적인 발전의 단계에 있어 많은 가능성을 제시하고 있다. 이러한 노력으로 함유폐수의 효율적인 제거나 기존의 처리 방법으로는 처리가 불가능하였던 많은 부분까지도 해결의 방안을 제시하고 있다.

일례로 금속가공 공장이면 어느 곳이나 필연적으로 발생하는 수용성 절삭유의 폐기처분에 있어 국내에서는 현재까지 알려져 있는 바로는 다량일 경우 유류를 연소시켜 소각 처리하는 소각법을 채택하고 있고, 소규모 공장일 경우에는 매각, 매립 또는 미량일 경우에는 희석 방류하고 있다.

따라서 소각처리의 경우에는 엄청난 설비투자 규모와 운영경비가 소요되므로 부단한 처리기술의 개발을 통하여 현재는 완전한 폐수처리 방식으로 전환되었으

며 순수 운전비만도 1억원 이상(보수비 제외)의 에너지 절감효과를 얻을 수 있었다.

(소각 처리시 m3당 2만원선 소요, 폐수 처리시 m3당 5000원 미만 소요)

《표 5-1. 울산소재 H공장의 절삭유 처리의 예》

구 분	내 용
처리전 절삭유 성상	CODMn : 19,608ppm 전기 전도율 : 3,010 μ S/cm Total Solid : 3.49 % n-Haxane ext. : 1.74 %
적용 약품	CLEANPOL OC-201 (유화상 파괴 및 응집)
처리설비	기압부상장치 (MOREFLOC AP-201 : 10~15ppm 투입처리)
처리수 수질	CODMn : 2,618ppm (제거율 : 87%) 탁도 : 16.5 degree n-Haxane ext. : 97ppm (제거율 : 99.5%)

다음호에 계속...

환경기술정보총람3 발간

원고 및 광고문의 : (02)852-2291