



전 병준

(주)프라이텍인터내셔널  
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. 미수·위생처리장의 폐수처리

### 8. 특정 오염물질의 처리기술

### 9. 폐수처리 신기술에 대한 이해

### 10. 폐수 재활용 기술과 안정관리

## 6. 특정물질의 처리방법 세부사항

가. 인산염의 유해물질의 영향성과 처리방법의 개요  
 폐수처리 과정 중에서 문제가 되는 특정 유해물질 중에는 수생환경 중에 서식하고 있는 조류의 과잉번식에 의해 초래되는 부영양화현상도 문제가 된다. 조류의 과잉번식에 의해 결국 수중의 용존산소(Desolved Oxygen)의 부족현상을 일으키고 이로 인해 수생 생물들을 사멸시켜 일으키는 현상인 부영양화 현상은 사회적 문제를 야기시키는 단계에 도달하고 있으며, 이러한 조류의 증식은 인, 질소, 미량 원소, 비타민류 등이 원인이 되지만 그중 조류증식의 제한요인이 되는 것은 인이라고 보고되고 있다. 따라서 적어도 폐수중에 함유되어 있는 인을 제거할 수 있다면 부영양화의 진행은 최소한으로 억제가능할 것으로 판단된다.

현재까지 알려진 인(P)을 제거하는 기술은 크게 화학적 방법과 생물학적 방법으로 분류되며, 화학적 방법은 화학적 금속염과 인산염을 결합시켜 난용성의 염으로 침전 제거시키거나 특정 작용기를 가진 Coagulant를 이용하여 제거시키는 방법이 소개되고 있다.

한편 생물학적인 제거과정은 생체량(Bio-mass)의



분해에 무기인(Inorganic-P)이 소모되면서 제거되는 것으로 기존의 활성오니 처리방법을 개선하여 고효율화 하는 단계로 깔디에르, 레빈등에 의해 처리공정이 개발 제안되고 있는 실정이다.

아울러 최근에는 기존의 화학적 금속염에 의한 처리 방법이 비경제적이라는 단점을 보완하기 위해 특수 작용기의 Polymer 들에 의한 인(P) 제거 방법이 연구 되어 일본등에서는 상품화 단계에 있어, 이러한 기술적 동향에 접근하여 실용화하기 위해서는 보다 다각적인 정보의 흡수와 연구 및 정책차원의 지원이 수반 되어져야 하며, 환경 문제에 대한 불신감등을 해소하고 부족한 용수자원을 최대한 보호할 수 있는 길이라고 사료된다.

### 1) 부영양화의 원인과 특성

부영양화(Eutrophication)는 빈영양화(Oligotrophic)와 다르게 수계의 물리적, 화학적, 생물학적 특성이 변화되는데 그 내용은 다음과 같다.

▶ 질소(N<sub>2</sub>)와 (P)의 농도가 높아져서 총인(T-P)이 0.025mg/l, 총질소(T-N)가 0.6mg/l 이상으로 증가할 때 부영양화가 진행된다.

▶ 식물체에 약 0.5% 정도 들어있는 클로로필-a 의 양이 12mg/m<sup>2</sup> 이상으로 증가하게 된다.

▶ 조류의 과잉증식에 의하여 물의 색이 탁해져 투명도가 매우 낮다. 표층조류의 광합성작용으로 용존 탄화수소(HCO<sub>3</sub>-)를 다량 소비하여 수질의 pH가 심한 경우에는 10 이상이 되기도 한다.

▶ 생물종의 다양성이 줄어들고, 악화된 수질에 적응할 수 있는 특정 종이 증가한다.

▶ 호소저질 부분의 용존산소 결핍현상이 심해지면 저질의 영양염류(인, 비타민류)와 금속류(철, 망간, 비소) 등이 환원 용출되며, 특히 봄과 가을에 표층과 하

층의 물이 수온차에 의해 바뀌어질 때 부상하여 수질을 크게 악화시킨다.

이와 같은 부영양화 현상을 일으키는 도시하수 및 폐수중의 인산염은 정인산염(Orthophosphate), 중합인산염(Polyphosphate), 유기인산염(Organic phosphate)의 형태로 존재한다.

도시 및 공장과 축산 폐수중에 함유된 인의 전형적인 원인물질은 3인산염(Na<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>10</sub>)이 인산염 함량의 10~12% 차지하는 연성세제와 분뇨정화조, 축산세척수, 농약, 비료등에 존재하는 무기인산염 화합물의 사용에 원인이 있다.

인(P)의 특징은 탄소(C), 질소(N), 황(S)과는 달리 어떠한 산화 환원체인 경우에도 대기중으로 방출되지 않고, 고체와 용해성의 형태로 순환한다. 또한 모든 중합인산염은 높은 수온과 낮은 pH에서 빠르게 가수분해되어 정인산염으로 산화된다.

대개 폐수처리 과정에서 약 10% 정도의 불용성 인(p)이 1차 침전조에서 제거되지만, 미생물의 세포조직에 동화된 양을 제외하고는 많은 양이 거의 용해상태로 존재한다.

폐수중의 인(P)을 효과적으로 제거하는 방법은 2차 침전조에 금속염을 첨가하여 용해성 인을 중력 침강시켜 불용성 침전물로 제거하는 화학적 방법과 혐기성조의 탈질화 미생물에 의한 인(P)의 방출과 방출된 인(P)의 흡수가 호기성조에 일어나는 생물학적 방법으로 크게 나눈다.

### 2) 화학적 금속염에 의한 인산염의 제거

현재까지 알려져 있는 인의 제거방법중 알루미늄염(Al)과 철염(Fe)의 금속염(Metal salts)에 의한 응집침전이 가장 많이 쓰이며, 이때에 난용성 인화합물이 형



성되어 침전, 제거된다.

대표적인 예로는 칼슘염과 결합시켜 불용성 인산염이 되는 Calcium hydroxy apatite가 있으며, 일반적으로 알칼리 조건에서 반응이 쉽게 촉진되는 특징이 있다.

2-1) 알루미늄염에 의한 인산염의 제거

알루미늄이온(Al<sup>3+</sup>)은 인산이온(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)과 결합하여 알루미늄 인산염(AlPO<sub>4</sub>)이 되어 침전된다.



즉, 1몰의 알루미늄은 1몰의 PO<sub>4</sub>(또는 P)와 반응하며 무게량으로 나타내면 27g의 PO<sub>4</sub>(또는 P로 31g)와 반응하여 122g의 인산 알루미늄을 형성한다.

이 때의 알루미늄 : 인의 무게는 27/31(0.87:1)이므로 1g의 인을 제거하기 위한 알루미늄의 화학적 이론양은 0.87g 이다.

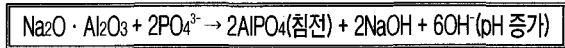
일반적으로 많이 쓰이는 Alum(공업적으로는 유산 반토로 칭함)은 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>).14H<sub>2</sub>O 이고, 그중 용해성의 알루미늄이온(Al<sup>3+</sup>)이 9.1% (54/594)이고, 용해성 Al<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>이 17%(102/594)을 차지한다. 또한 인산염과 Alum의 반응식은 다음과 같다.



Alum 1몰(594g)은 2몰의 인산염(199g)과 반응하여 2몰의 AlPO<sub>4</sub>(244g)를 형성하여 침전시킨다. 그러므로 Alum : 인의 무게는 594/62이므로 9.6 : 1이다. 그러나 실제 필요한 양은 화학양론상 계산된 것보다 훨씬 많은 양이 요구된다. 또한, 인 제거를 위한 Alum의 최적 pH는 주지의 사실과도 같이 5.0 ~ 7.5의 범위가 가장 좋다.

Alum사용시 초래되는 pH 저하범위는 폐수의 알카리도와 Alum사용량에 의존한다.

인 제거를 위해 첨가되는 알루미늄산나트륨의 화학식은 Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (또는 NaAlO<sub>2</sub>) 이고 그 반응식은 다음과 같다.

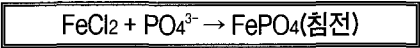


이 때의 알루미늄과 인의 물비가 1 : 2 이고, 무게비로는 3.52 : 1 (218/62)이므로 인 1g을 제거하기 위해 첨가되는 알루미늄은 3.25g이 필요하다.

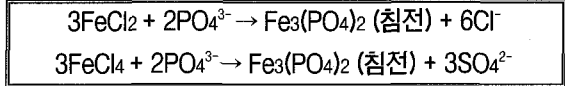
2-2) 철화합물에 의한 인산염의 제거

도시 하수중의 인 화합물을 응집, 침전하여 제거하는 가장 보편적인 금속염은 철염이다.

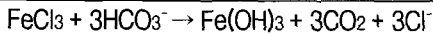
제 1철(Fe<sup>2+</sup>)과 제 2철(Fe<sup>3+</sup>) 이온은 염화 제1철(FeCl<sub>2</sub>), 염화 제2철(FeCl<sub>3</sub>), 및 황산 제1철(FeSO<sub>4</sub>), 황산 제2철(Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)을 형성할 때 이용된다. 염화 제2철(FeCl<sub>3</sub>)과 인산염과의 전형적인 반응은 다음과 같다.



이 때에 철 : 인의 물비는 1 : 1 이고, 염화제 2철 : 인의 중량비는 162.3g : 95g = 5.2 : 1 이다. 그러나 명반과 같이 이러한 반응 메카니즘은 실제에 있어서는 훨씬 복잡하게 진행되어 1g의 인산염을 제거하기 위한 염화제 2철염은 5.2g 이상이 필요하다. 다음은 염화제 1철과 인산염의 반응메카니즘이다.



이 때의 염화제 1철 : 인의 물비는 3 : 2 이고, 중량비는 6.1 : 1 이지만 알칼리이온과 반응하면 다음과 같이 분해되기도 한다.



인 제거를 위한 최적 pH범위는 제 2철이온( $\text{Fe}^{2+}$ )이 4.5~5.0이지만, 제 1철이온( $\text{Fe}^{3+}$ )을 포함한 다른 금속 염의 최적 pH범위는 7 ~ 8 정도이다.

효율적인 인의 침전, 제거반응은 제 1철이온( $\text{Fe}^{2+}$ )이 제 2철이온( $\text{Fe}^{3+}$ )으로 완전 산화되기까지는 일어날 수 없다는 연구결과들이 보고되고 있으며, 이는 폐수의 1차 처리과정 중에서 제 1철 염을 사용하여 인을 제거하는 것이 비효율적임을 나타내고 있다.

인 제거를 위해 첨가되는 금속염의 투입지점은,

- ▶ 1차 침전조의 앞부분
- ▶ 2차 침전조의 앞부분
- ▶ 여러 공정에 동시 첨가하는 선택적인 지점등으로 크게 나누어진다.

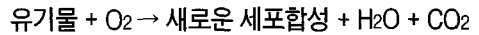
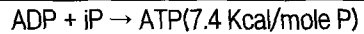
1차 처리지점 투입하는 장점은 적절히 혼합되어 응집 침전될 수 있는 기회가 크며, 2차 침전조에 유입되는 BOD와 SS의 유기물질을 일부 제거하여 처리효율의 증가에 도움이 된다. 반면에 쉽게 침전되지 않는 불완전한 인산염의 형성으로 실질적으로는 인의 제거효율이 낮아진다는 단점도 있다.

일반적으로 고도의 인 제거효율을 기대할 경우는 2차, 3차 처리공정이 이어질 때만이 가능하다.

### 3) 생물학적 방법에 의한 인산염의 제거

#### 3-1) 생물학적 인 제거 공정의 개요

생물학적 인 제거과정은 생체량(Biomass)의 분해에 무기인(iP)이 소모되면서 제거되는 것으로, 활성슬러지 생체량보다는 더 많은 인을 함유하고 있는 미생물 개체군의 생체반응에 흡수되어 제거된다. 즉, 아데노신 2인산염(ADP)과 무기인산염(iP)이 결합하여 아데노신 3인산염(ATP)이 형성되고, 최종적으로 유기물과 작용하면 새로운 세포가 형성되는 반응이 진행된다.



이러한 무기인(iP)은 미생물의 에너지 전달과 인산지질, 뉴클레오티드 및 핵산과 같은 세포성분에 중요한 원소로 작용한다. 전형적인 미생물 생체량중의 인 함량은 건조무게로 1.5~2% 정도이고, 리보핵산(또는 디옥실리보핵산) 중량의 약 10~12% 정도로 평가된다.

쉬리레쓰는 활성슬러지를 왕성하게 폭기시켜, 교반하면 유출수의 용해성 인의 농도를 1mg/l 이하로 감소시킬 수 있다고 하였고, 레빈과 사피로는 화학적 응집제를 전혀 사용하지 않은 상태에서 활성슬러지에 대한 왕성한 폭기만으로 80% 이상의 생물학적 인 제거를 관찰했다.

혐기성-호기성 접촉조의 분리실험결과, 혐기성 단계에서는 용해성 생물학적 산소요구량(BOD)이 감소되고 정인산염의 방출이 증가되며, 호기성 단계에서는 증가된 정인산염이 미생물에 흡수되어 제거된 것으로 알려지고 있다.

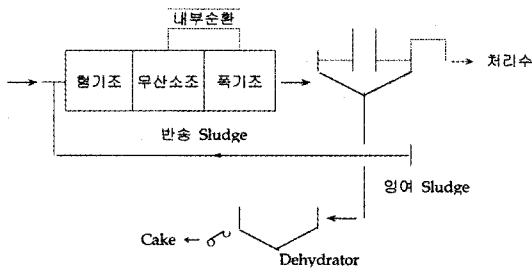
일반적으로, 활성슬러지 공법중의 혐기성-호기성 접촉조에 생물학적 인의 방출과 흡수에 직접 관여하는 미생물이 아시네토박테리아라고 알려졌으며, 혐기성 단계의 탈질화 반응에서 슈도모나스, 에어모나스, 아시네토박테리아 세포조직내에 빠르게 인(P)을 흡수시켜 제거한다.

또한, 중합인산염이 감소됨에 따라 아시네토박테리아 세포내에 폴리하이드로부틸레이트 (PHB) 가 증가되는 원인은 수소이온(H<sup>+</sup>)을 받아들이는 아세트아세테이트의 작용으로 미생물세포내에서 PHB의 합성과 분해가 진행되기 때문이다.



3-2) 생물학적인 제거 공정의 운영 조건

활성슬러지법에 의한 생물학적인 제거공정을 효율적으로 가동시키기 위해서는 【그림 1】과 같은 혐기-무산소-폭기(A<sub>2</sub>O) 공정을 이용하여 몇 가지 조건이 만족되어야 한다.



【그림 6-1. 혐기-무산소-폭기조에 의한 탈인공정 Flow-sheet】

\* Reference : Environmental Economics & Industry '92. 9 Journal

유입수의 유기물농도는 생화학적 산소요구량(BOD)이 적어도 50mg/l 이상의 고농도이어야 알맞다. BOD 부하량과의 균형도 있지만, 일반적으로 용존산소(DO)는 혐기조에서는 검출되지 않는 것이 바람직하고, 폭기조에서는 약 2mg/l 이상이면 충분하다. BOD 부하가 낮고 폭기시간이 길어지면, 활성오니의 내생 호흡으로 인이 용출되므로 장기간 폭기하는 것은 바람직하지 않다. 활성슬러지에 의해 폭기조에서 인의 과잉섭취는 pH 7 ~ 8 부근에서 높다. 슬러지 체류시간(SRT)이 짧은 만큼, 인의 제거량이 높아진다고 생각되지만 실제로는 인 제거량이 SRT만으로 좌우되지 않고, 수리학적 체류시간, 반응조내의 미생물의 농도(MLSS)등의 다른 인자에 좌우된다(또한, 스톱등은 화학적 산소요구량(COD)과 인의 비가 다른 인공하수를 이용한 실험에서 슬러지 체류시간이 4일 이하이면 높

은 인 제거율을 얻을 수 있지만, 인에 비해 화학적 산소요구량이 높아지면 슬러지 체류시간에 그다지 관계 없이 인 제거율이 높아진다는 것을 보고하고 있다. 침전지에 장시간 슬러지를 체류시키면 인의 방출이 늘어나므로 침전지의 체류시간은 가능한 짧게 하고, 동시에 비점측 영역이 생기지 않아야 한다.

나. 중금속의 세부 처리방법

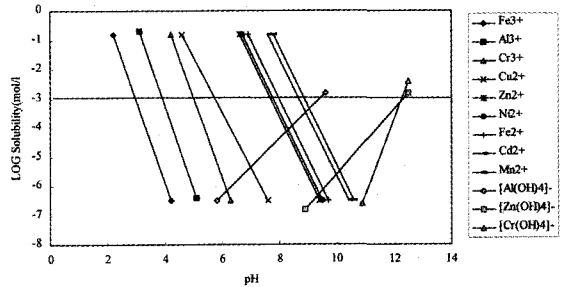
중금속의 처리에 관한 사항들은 전술한 제철·철강공장의 폐수처리에서 언급된바 있다. 따라서 주요사항만을 언급키로 하며, 중금속의 제거방법은 다음과 같은 것들이 있다.

<표 6-1 중금속 제거 방법의 요약>

Method	Source	Reagents	Concentration	pH Range	Ions
Extraction	Water	Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate, methylisobutylketone, chloroform	Several ppb	4.5-6	Cu, Pb, Ni, Zn, Cd, Co, Mn, Mo, V
Foam separation	Industrial processes	N <sub>2</sub> , surfactant	0.06g/l & lower	5.5-6	Ni, Cr, Co, Sr
Autoclaving	Biological samples	Steam	ppb	-	Ti, Cr, Cu, Pb, Mn, Sn
Absorption on alumina	Radioactive rinse water	-	Up to 1×10 <sup>-2</sup> moles/l	8.0	Sr
Aeration	Municipal & industrial water supplies	KMnO <sub>4</sub> , activated carbon	0.2 mg/l	-	Mn, Fe
Manganese zeolite bed	Municipal & industrial water	KMnO <sub>4</sub> , anthracite	0.2 mg/l	-	Mn, Fe
Ultraviolet radiation & magnetic field	Seawater, freshwater industrial streams	-	-	-	All
Paper chromatographic separation	-	Mixture of chloroform, methanol, acetone, isopentanol & formic acid, TNOA-HCl	ppb	-	Cu, Pb, Cd, Bi, Hg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Fe
Rotating electrodes	Process streams, seawater	-	-	-	All
Biological	a. Acid mine waters b. Municipal & industrial water streams	Yeasts, sulfur, glucose Bacteria	10s of mg/l	3.5	Cu Fe, Mn
Ion Exchange	Sea & fresh water, process waters	HCl	Varies	5-6	Cu, Pb, Cr, Ni, Zn, Co, Cd, Mn
Chitosan	Salt water	EDTA	ppb (varies)	-	Mn, Ti, Cr

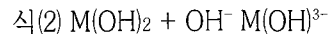


Amberlite	Process liquid	Eluant	Varies	-	Pb Cd, Co, Cu, Pb, V, Zn,
Titanium arsenate		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +HNO <sub>3</sub>	Varies	-	Ni Pb, Cu, Cd, Sr, Zn, Mn, Ni, Co
Permutit-S1005	Seawater	Eluant	ppb	7.6 5.0(Mn, Cr) 6.0(M) 9.0(Mn)	Cd, Co, Cu, Pb, Ni, Zn, Cr
DeAcidite FF +dibromo-oxine	Seawater, cooling tower blowdown	HCl or H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ppb 200ppm		Co, Zn, Cr
Zeo-Karb Z25	Process streams, rain water	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ppb		Sr
Dowex	Water, process streams	Eluant	100ppm	Varies	Ti, Sr, Mo Cd, Cr, Cu, Zn, Pb
Precipitation Thioacetamide		HCl	ppb(varies)	0.75 8.0	Cd, Cu, Pb, Cr, Ti, Zn, Mo
Metal sulfides	Cooling tower blow-down	HCl	15-200ppm	2.3	Cr, Mo, Sr, Cu, Ni, Co
Dibromo-oxine	Seawater	Acetone	ppb	8.0	Cu, Zn, Co, Mn, Pb, Cr Pb, Sn, Cd, Zn, Fe, Ni, Co, Zn, Cu, Fe
Potassium Ferrocyanide	Electroplating solutions	Activated carbon	-	-	
Dialkyldithio-carbamates	Process streams	-	70 ppm	4.2	
Oxalate or sulfate	Radioactive rinse water	-	40 ppb		Sr, Cu, Cd, Zn
Polyelectrolytes	Process solvents	Polygalacturonic & alginic acids	mg/l	4.0-4.5	Ni, Cr Pb, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni
Aluminum sulfates	industrial & municipal water	-	0.20mg/l	6.8-7.0	
Lime	Industrial & municipal water	-	0.26mg/l	9.6	Mn & others
Carbonates	Industrial & municipal water	CaO or NaOH	0.2 mg/l	9.5	Mn & others
Hydroxides	a. Industrial & municipal water	Ca(OH) <sub>2</sub>	100s of mg/l	>9.5	Pb, Cu, Cr, Ni, Co, Mn, Zn
	b. seawater	Th(OH) <sub>4</sub>	24μs/l		
	c. seawater	Mg(OH) <sub>2</sub>	60μs/l	6.0	Mo
	d. Process solutions	Mg(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	g/l	-	Co
	e. Municipal & industrial water	Ca(OH) <sub>2</sub> NaOH	100s of mg/l >9.5	-	Sn, Pb Mn & others



<그림 6-2 금속이온의 용해도와 pH의 관계

<그림 6-2>는 금속이온의 용해도와 pH관계를 표시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 수산화물이 침전되기 쉬운 것으로는 Fe<sup>3+</sup>, Al, Cu, Zn, Ni, Fe<sup>3+</sup>, Cd, Mn의 수순이다. 용액의 pH가 높을수록 잔류하는 금속이온의 농도는 낮아지나 강알칼리성이 되면 금속 수산화물은 착이온을 형성, 수산화물의 침전이 재 용해하게 된다.



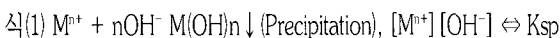
따라서 중금속을 수산화물로 하여 제거할 경우 pH는 매우 중요한 지표가 된다. 또한 폐수중 시안, 암모늄이온등이 존재하여 금속염을 생성할 경우에는 수산화물로의 침전 생성이 곤란하므로 전처리를 거쳐 시안 및 착염 생성 유기물의 제거가 필요하다.

<표 6-2 대표적 양성금속의 반응>

금속 종류	대표적인 양성금속의 반응
납(Pb)	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb(OH)}_2 \downarrow$ or $\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ (pH = 9) $\text{Pb(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Pb(OH)}_4]^{2-}$ (pH > 10)
아연(Zn)	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb(OH)}_2 \downarrow$ (pH = 9) $\text{Zn(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ (pH > 10)

### 1). 중화 응집 침전법

산성 액중의 금속이온은 알칼리의 첨가로 금속 (이하 M) 수산화물이 되어 침전하게 된다. 이때 금속이온을 일정 수준이하로 유지하게 되는 pH는 금속 수산화물의 용해도적(K<sub>sp</sub>)에 따라 추정된다.



다음호에 계속...