



전 병준

(주)프라임텍인터내쇼날

기술영업부장

# 효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술<22>

## 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. 합성·염색공장의 폐수처리

### 5. 식품공장의 폐수처리

### 6. 제철·철강공장의 폐수처리

### 7. 이수·위생처리장의 폐수처리

### 8. 특정 오염물질의 처리기술

### 9. 폐수처리 신기술에 대한 이해

### 10. 폐수 재활용 기술과 안정관리

### 라. COD유발물질의 기타 처리방법

폐수처리에 있어, 최종적인 처리결과와 판별은 제거를 목적으로 한 항목의 제거효율에 의해 결정되겠지만 대부분의 경우 법적인 규제대상의 주요항목으로 COD나 BOD가 주요하게 취급되는 것이 일반적이며 특히 비교적 단시간에 측정이 가능하고 시험의 재현성이 높은 COD를 가장 중요한 지표로 삼는 것이 현실이다.

COD의 발생원으로는 폐수중에 혼입되는 각종 유기물성분과 무기물중 불완전 산화된 성분이 산화되면서 COD를 나타낼 수 있다.

무기물중 불완전 산화물(예로서  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 와 같은 성분)은 대부분 공기와 같은 강제 접촉법으로 산화되나 농도가 높을 경우에는 단시간에 완전 산화에 이르기 어렵기 때문에 별도의 처리를 실시해야 하며 이는 특별한 경우에 속하며, 대부분의 경우에는 수중의 유기물에 의해 COD가 유발되는 것이 일반적이다.

한편 수중의 COD성분을 제거하는 가장 경제적이고 일반적인 방법은 “모든 자연계에서 진행되는 미생물에 의한 유기물의 분해”를 폐수에 적용하는 방법으로서 폐수처리공정중에서 채택되는 활성오니처리 방법이다. 『표준활성오니처리법』(세부내용은 기존의 하수처리 자료참조)은 표준적으로 미생물을 수조에 배양시켜 폐수중의 유기물을 섭취하여 미생물이 세포증식에 활용하고 최종적으로 현탁화되므로



이를 자연침전시켜 슬러지로 배출시키는 방법을 통한 수중에 용해되어 있는 유기물을 제거하는 방법이다.

이러한 활성오니방법은 처리장의 규모나 효율을 고려하여 슬러지의 체류시간을 통상 5일 이내로 유지하기 때문에 유기물이 과량이거나 활성오니가 우선적으로 분해하기 어려운 유기물의 경우는 처리수에 그대로 잔존하므로 결국 COD를 상승시키는 결과를 유발시키게 된다.

따라서 이를 보완하기 위한 첫번째 대안으로 채택되는 방법들이 활성탄을 이용한 흡착법이며, 활성탄이 물에 잘 녹지 않는 물질일수록 흡착성이 강하다는 흡착특성을 이용하는 것으로서 활성탄 여과장치나 활성오니조에 활성탄을 2~5ppm 정도를 연속 투입하는 PACT(Power Active-Carbon Contact Treatment) PROCESS법이 여기에 속한다.

그러나 이 방법 역시 물에 잘 녹는 유기물에 대한 제거효율을 기대하기 어려워 COD제거능력에 단점이 되고 있으며, 설비투자비가 요구되기 때문에 문제점을 지니고 있다.

이밖에 오존, 염소, 과산화수소 등에 의한 화학적 산화방식 등이 사용되기도 하는데 대표적인 예로는 FENTON산화법이 있다.

FENTON 산화법은 다량의 과산화 수소를 투입하고 동시에  $FeSO_4$ 를 투입하며 이들 두 물질들이 반응하여 분해되는 과산화수소의 산화력에 의해 무차별적으로 산화시키는 방식이다.

최적조건은 pH=4.0정도이므로 이를 위해 요구되는  $FeSO_4$ 의 투입량이 많아 다량의 슬러지가 발생하고 처리비용도 대단히 고가에 속하는 단점과 반응조의 체류시간이 30분 이상을 소요하므로 부지의 요구면적 또한 큰 단점이 있다.

따라서 수중의 유기물 특히 정상적인 활성오니의 처리로는 안정적인 처리효과를 얻기가 어려운 폐수 처리장일수록 경제적이고 간편한 COD제거가 가능한 방법이 요구된다. 기존의 설비를 크게 변경하지 않고 COD제거 효과를 상승시키는 방법으로는 다음과 같은 방법들이 소개되고 있으며, 이들의 특징은 각각 다음과 같다.

### ① 활성오니의 활성도 상승에 의한 효율 증진 방법

유기물을 섭취하는 미생물의 활성도와 성장속도를 증진시켜 분해효율을 높임으로서 결과적으로 COD제거 효율을 상승시키는 방법

☞ 미생물 활성화제로는 Vitamin B complex / Folic acid계가 추천되며 추천농도는 0.1~3ppm(대 유입폐수량)정도이다. 또한 기대 효과는 활성오니의 COD제거능력 20~30% 상승정도이다.

☞ Vitamine류는 질소원이 많은 경우에는 효과가 저하되는 경향이 있으므로 이 경우에는 사전에 Lab. Test를 통해 추천이 바람직함.

### ② 응집침전처리시 유기물과 흡착하여 불용화물을 형성하여 응집침전 또는 가압 부상처리하는 방법

☞ 침전조에서 COD를 저하시키는 방법으로는 응집처리시 Cationic Organic Coagulant를 병용하는 방법으로서 추천되는 약품은 CLEANPOL OC-241이고 추천농도는 약80ppm, 기대효과는 COD제거효율 10~30% 수준이다.

☞ CLEANPOL OC-241은 폐수중에 COD유발물질이 oil성분이거나 발색단 또는 fiber 성분 등에 유효하고 황화물에 의해서는 효과저해가 나타날 수 있으므로 실제 폐수에 대하여 확인 실험을 실시하는 것이 바람직하다.

### ③ 산화제를 사용하여 강제산화를 이용한 COD제거방법 (Fenton처리법 및 기타)

### ④ 입자가속기와 같은 전기적인 처리를 이용한 분해방법 (Electric Beam Accelator)

#### 1) 미생물 활성화제를 이용한 활성오니의 효율 상승방법

활성오니를 이용한 폐수처리 기술은 수질오염을 처리하는 기본기술의 일부분이다.

활성오니 처리는 미생물의 발육 정도에 따라 그 처리 효율이 결정된다고 할 수 있는데 미생물계의 도입은 이러한 미



생물의 폐수처리 효율과 안정 조업을 유도하여 고효율의 처리를 가져올 수 있게 한다.

특히 산업폐수에 대한 활성오니처리의 어려움은 폐수자체가 일정한 성상을 갖지않고 조업생산조건별로 불규칙한 특성을 나타내고, 폐수중에 활성오니의 생육을 저해시키는 유해물질이 유입될 가능성이 높기 때문에 처리방법이 획일적으로 규격화 되기 어렵고 관리방법 또한 일정치 않은 것이 현실이다. 이러한 산업폐수에 대한 활성오니처리의 관리를 보다 쉽고 고효율로 운전하기 위해서는 무엇보다도 미생물의 안정적인 성장 발육이 선행되어야 하므로 결국 처리기간의 단축이나 효율의 개선 모두 미생물의 생육환경과 직결된 것이라고 할 수 있다.

이러한 미생물의 성장촉진의 관점에서 효율을 개선시키고자 한 기술이 『미생물 활성화제』로서 처리기간의 단축, 효율의 증진, 난분해성 폐수에 대한 분해 효율의 증진, Bulking Trouble의 최소화 등의 현격한 개선을 통해 활성오니의 안정적인 고효율 운전을 가능케하고 또한 부수적인 비용(중균제의 투입 등)을 절감을 통하여 경제성을 증진시키는 효과를 얻을 수 있는 응용기술에 해당된다.

### 1-1) 미생물 활성화제의 활성오니 개선효과 작용기구

미생물계 활성화제는 활성오니 처리 불량시 흔히 볼 수 있는 Bulking현상의 해결과 과부하(overload)나 독성 물질에 대한 안정성 증가 등의 효과를 얻을 수 있으므로 폐수 처리 용량을 증가시킬 수 있다. 또한 향후 개발되어질 난분해성 물질 분해균주에도 활성을 증가시켜 처리 효율상승 시킬 수 있다.

사용될 수 있는 미생물활성화제는 비타민B Complex의 일종으로서 세포조직안에서 효소에 의해 환원되어 활성 보조 효소형인 Tetrahydrofolic acid (THF)로 되어서 세포성장 및 재생에 관여하고, 특히 1-탄소기(one-carbon group)의 중간운반체로 작용하는 신진대사반응에 관여하는 것으로 알려져 있으며, 활성화제의 첨가로 인해 폐수내 오염물

질을 제거해주는 미생물의 종류가 다양해지고, 숫자도 증가하며, 활성도(activity)도 증가하여 처리효과도 개선시키는 것으로 나타났다.

또한, 활성화제에 의해 난분해성 폐수의 처리효율이나 유기물질의 분해속도가 현격히 개선되어 기존의 미생물 중균제의 사용을 최소화 또는 배제하면서도 활성오니의 처리 효율을 최대로 상승 시킬 수 있다는 특징을 갖는다.

### 1-2) 미생물 활성화제의 효과 측정결과

일례로 독성물질인 phenol이 포함된 폐수에 대해 미생물 활성화제를 투입시에는 미생물의 성장촉진 및 유기물의 분해촉진에 미치는 영향을 조사하였다.

E.coli 경우 정상적인 활성오니조의 조건에서의 성장속도를 나타내는 척도인 대수성장율(specific growth rate,  $\mu$ )은  $0.867hr^{-1}$ 이었고, 미생물 활성화제(BIORIT 200)를 투입했을 때의 대수성장율(specific growth rate)은 15~20% 증가하는 것을 확인 할 수 있으며, 이러한 결과는 활성오니조에서 일반적으로 관찰되는 활성오니의 한 종류인 Zoogloea ramigera의 경우에서도 동일한 경향을 나타내어 exponential성장영역에서  $\mu$ 의 값은 정상운전조건에서  $0.294hr^{-1}$ 이었던 성장속도가 활성화제를 첨가했을 때  $0.293\sim 0.318hr^{-1}$ 로 확인되어 성장율( $\mu$ 의 값)은 별 차이가 없었지만 lag time이 약 20hr에서 10~15hr로 줄어서 최종 세포농도에 이르는 시간이 약 20% 단축됨을 관찰할 수 있다.

《 표 미생물활성화제 첨가에 따른 E. coli의 성장 증진효과》

BIORIT 200 Active 농도 (ppm)	$\mu(hr^{-1})$	$Y_{x/s}(g/g)$	$q_s(hr^{-1})$
0.000	0.867	0.375	2.312
0.025	0.931	0.361	2.579
0.050	1.008	0.374	2.695
0.200	1.031	0.361	2.856
0.400	1.028	0.387	2.656
2.000	1.014	0.350	2.897



《 표 미생물활성화제 첨가에 따른 Zoogloea ramigera의 성장 증진효과》

BIORIT 200 Active 농도 (ppm)	$u$ (hr <sup>-1</sup> )	$Y_{x/s}$ (g/g)	$q_s$ (hr <sup>-1</sup> )
0.000	0.294	0.448	0.656
0.025	0.293	0.439	0.667
0.050	0.310	0.454	0.683
0.200	0.299	0.456	0.656
0.400	0.314	0.442	0.710
2.000	0.318	0.442	0.719

결국 미생물 활성화제에 의해 활성오니는 처리시간이 약 15~25%정도가 단축될 수 있음은 물론, 저해물질에 대해서도 분해속도면에서 현격한 개선 효과를 얻을 수 있어 안정적인 활성오니의 운전관리가 가능토록 하는 새로운 기술이 된다.

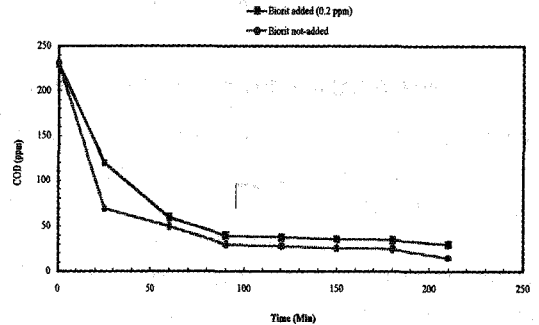
미생물 활성화제의 투입에 의한 난분해성 독성물질인 페놀, 크레졸, Pentachlorophenol(PCP), Polychlorinated biphenyl(PCB) 등의 유기성 독성물질에 대한 처리개선효과를 하기 표에 나타내었으며, 미생물활성화제를 첨가하지 않은 경우는 최종 세포농도에 도달하는 시간이 41~44hr였고, 활성화제를 첨가했을때는 최종 세포에 도달하는 시간이 약 30hr정도로 난분해성 독성물질인 페놀산의 분해시간에서 현격한 처리개선 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

《 표 페놀함유 폐수에 대한 미생물 활성화제(BIORIT 200) 첨가여부에 따른 E.coli의 성장속도 변화》

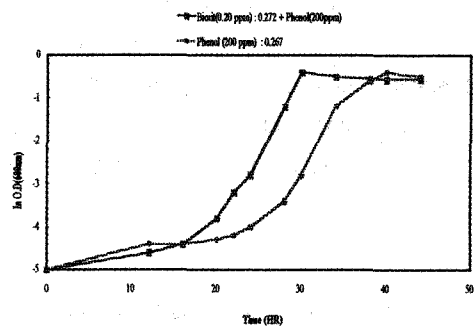
BIORIT 200 Active 농도 (ppm)	$u$ (hr <sup>-1</sup> )	$Y_{x/s}$ (g/g)	$q_s$ (hr <sup>-1</sup> )
Phenol(500ppm)첨가	0.518	0.295	1.756
활성화제(0.2ppm as Active)+phenol(500ppm)첨가	0.575	0.291	1.976

《 표 페놀함유 폐수에 대한 미생물 활성화제(BIORIT 200) 첨가여부에 따른 Zoogloea ramigera의 성장 속도 변화》

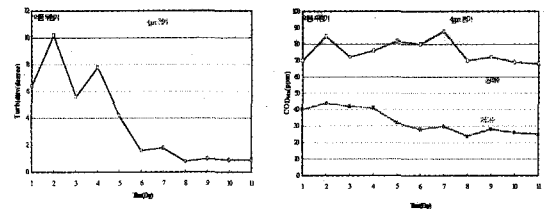
Medium	$u$ (hr <sup>-1</sup> )	$Y_{x/s}$ (g/g)	$q_s$ (hr <sup>-1</sup> )
Phenol(200ppm)첨가	0.267	0.419	0.637
활성화제(0.2ppm as Active)+phenol(200ppm)첨가	0.272	0.425	0.640



【 그림. BIORIT 200 적용시 수질 변화 추이(좌: 탁도, 우: CODMn) 】



【 그림. BIORIT 200 적용시 수질 변화 추이(좌: 탁도, 우: CODMn) 】



【 그림. BIORIT 200 적용시 수질 변화 추이(좌: 탁도, 우: CODMn) 】

2) 유기 응결제 병용처리에 의한 COD제거 효율상승 방법

일반적으로 응집처리는 입자성물질의 제거방법으로서 수중의 용해성 유기물의 제거효과는 기대하기 어렵다. 이는 응집처리의 작용기구가 입자의 표면전하의 중화와 흡착가교에 의한 조대화를 기본으로 하기 때문에 다량의 응결제를 투입시 형성되는 Floc자체의 점성(Sweep Floc)에 흡착된 유기물성분의 극히 일부만이 제거되는 정도이다.

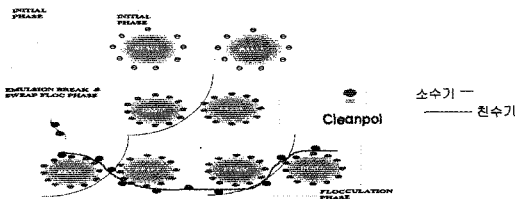


그러나 COD를 유발하는 다양한 유기물중 상당부분은 유기물의 말단기에 발색단을 갖거나 계면활성제 성분, 오일성분 등을 갖고 있으며 경우에 따라서는 거대 분자 구조를 갖는 것도 있다. 이들은 유기응결제중 폴리아민 유도체의 일부와 『불수용성 화합물』을 형성하는 특징이 있으며, 이를 이용한 것이 Organic coagulant(CLEANPOL OC-241/OC-452)로서 무기응결제와 병용하여 COD성분을 제거하며 특히 활성오니처리로는 어려운 계면활성제, 아조화합물, Hydrocarbon계의 화합물 등에 대해서 기대효과가 높다.

응집침전법은 이미 대부분의 폐수처리장에서 사용되고 있기 때문에 응결제투입지점인 1차 반응조에 부가적으로 투입하여 입자가 조대화 될 때 수용성 유기물도 동시에 입자로 조대화하여 화학적응집침전에 의해 COD성분까지 제거되는 방법이다.

2-1) 특징과 작용기구

응집처리에 사용되는 COD제거제인 Organic coagulant는 수중의 유기물성분의 말단기와 작용하여 흡착후 불용성의 소수기가 유기오염성분의 표면을 둘러싸고 이들이 불용성의 콜로이드를 형성하므로 용해성 유기물이 입자로 전환되는 효과를 나타낸다. 결국 특정의 Organic Coagulant는 불용화물질로 전환시키는 AID의 역할을 하며 최종생성물이 불용성 콜로이드이므로 무기 응결제와 병용하는 것이 침전 또는 부상처리의 효율을 상승시키는 역할을 한다.



【그림. EVERCRIN CD-400의 유기물 불수용화 작용 모식도】

특히 Cleanpol기름성분이나 조색단을 갖는 물질 비이온성 계면활성제 등이 COD를 유발하는 주요원인일 경우에는 대단히 효과적이다. 따라서 기존의 응집침전처리공정의 1차 반응조에 병용투입하는 것만으로도 유기물의 현탁화가 가능하게 되는 장점이 있어, 별도의 추가 설비가 요구되지 않는 장점이 있다. [그림참조]

상기 그림에서와 같이 특정 Organic coagulant(CLEANPOL OC-241)은 합성고무페수나 색도페수, 유분페수, 계면활성제 페수등의 오염성분과 작용하여 불수용성의 콜로이드를 형성하므로 COD성분의 침전제거가 가능하게 되며 그 특성은 다음과 같이 요약 될 수 있다.

- ① 용해성 COD 성분의 불용화에 의한 COD level의 제거 상승효과
- ② Nonionic type COD유발물질 (starch, PEG (Poly Ethylene Glycol), PVA)의 부분적 제거
- ③ 별도의 추가 설비가 불필요하므로 사용 용이
- ④ 범용성이 없는 한계성

2-2) 유기응결제 형태의 COD제거제의 적용에

무기응집제로서 제거하기 힘들고 수용성이 높은 PVA나 PEG등과 같은 성분들은 생물학적 처리공정으로도 제거하기 힘든 고분자 물질로서 이들 오염물질에 대하여도 제거 처리효율이 매우 우수한 것으로 확인되었다.

《 표 각종 COD성분에 대한 제거성능 》

COD component Chemical	ANIONIC			NONIONIC			
	Sodium Lignosulphonate	Anionic Low Polymer	Starch Oxide	Raw Starch	PEG (Poly Ethylene Glycol)	PVA (Poly Vinyl Alcohol)	Surfactant (Nonyl Phenylether)
CLEANPOL OC-241	○	○	○	○	○	○	○
ALUM	○	○	○	△	×	×	×
Poly Aluminum Chloride (PAC)	○	○	△-x	×	×	×	×

\* COD removal effect - ○ : Good (제거효율 20%이상)  
 △ : Better (제거효율 5 - 20%)  
 × : Poor (제거효율 5%이하)



하기 표에 각종 COD성분에 대한 Organic Coagulant (CLEANPOL-241)의 COD제거효율의 정도를 나타내었다. 또한 하기표는 제지공장 폐수에 대한 COD제거 효율을 나타낸 것으로서 수용성COD성분들에 대하여 특정의 유기응결제가 부분적인 범용성을 갖는 것을 보여준다.

《 표. COD성분 제거효율 비교 》

구분		I <sup>*)</sup>	II	III	IV	합	
R 제지	원수	CODMn(ppm)	121	38	35	40	234
		구성비(%)	52	16	15	17	100
	처리수 (ppm) 제거율 (%)	ALUM처리	81 (33) <sup>*)</sup>	22 (43)	33 (5)	40 (0)	DOD 176ppm 제거율 22%
		CLEANPOL OC-241처리	64 (47)	1.5 (96)	32 (10)	40 (0)	DOD 137ppm 제거율 40.2%
R 제지	원수	CODMn(ppm)	34.1	8.1	8.2	6.3	56.7
		구성비(%)	60	14	15	11	100
	처리수 (ppm) 제거율 (%)	ALUM처리	13 (62)	6.8 (16)	8.2 (0)	6.3 (0)	DOD 34.3ppm 제거율 39.5%
		CLEANPOL OC-241처리	5.8 (83)	3.6 (56)	8.2 (0)	6.3 (0)	DOD 23.9ppm 제거율 57.8%

주 1) COD성분의 분자량 1000이상: I (anion성), II (nonion성)  
 COD성분의 분자량 1000이하: III (anion성), IV (nonion성)  
 주 2) ( )의 내용은 각각의 성분에 대한 COD제거율(%)을 나타냄.

2-3) 산화제에 의한 유기응결체 형태의 COD제거방법

주지의 사실과도 같이 유기물의 생분해가 대단히 어려운 경우에는 산화제를 사용한 처리법을 사용하는 경우도 있으며, 대표적인 것으로는 전술한 바와 같이 오존, 염소, 과산화수소 등에 의한 화학적 산화방식이다.

이들 중 대표적인 예로는 FENTON산화법이 있으며, SBR/NBR Latex 등과 같이 난분해성 폐수에 대해서 적용하는 경우가 일반적이다.

FENTON 산화법은 다량의 과산화 수소를 투입하고 동시에 FeSO<sub>4</sub>를 투입하며 이들 두 물질들이 반응하여 분해되는 과산화수소의 산화력에 의해 무차별적으로 산화시키는

방식이며 최적조건은 pH=4.0정도(경우에 따라 다소 차이 있음)이므로 이를 위해 요구되는 FeSO<sub>4</sub>의 투입량이 많고 다량의 슬러지가 발생하고 반응조의 체류시간이 30분 이상을 소요하므로 여러 가지 단점도 있다.

하기에 Fenton처리에 의한 처리 결과의 예(최대 제거율 약 53%)를 나타내었다.

산화제를 이용하는 다른 방법으로는, 오존처리법이 있으나 현재까지 초기투자비가 높아 쉽게 폐수처리의 기본법으로 채택되기는 어려운 실정이다. 그러나, 유럽이나 선진국을 중심으로 오존을 이용하는 처리법이 점진적으로 증가하는 실정이므로 향후 오존을 병용하는 방법에 대한 신기술도 계속 경제성을 증진시켜 소개될 전망으로 판단되어 진다.

《 표. Fenton 산화법에 의한 Glycol성분 COD물질의 제거 효과 예 》

황화제일철투입량 (ppm)	1000	1500	2000	2500
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 투입량(ppm)	500			
pH	2.5 (반응시간 1.5~4.0 HR)			
중화제	pH 7.5로 조정			
ANION POLYMER (ppm)	4			
COD (ppm)	285	232	211	225

황화제일철투입량 (ppm)	2000			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 투입량(ppm)	500	1000	1500	2000
pH	2.5 (반응시간 1.5~4.0 HR)			
중화제	pH 7.5로 조정			
ANION POLYMER (ppm)	4			
COD (ppm)	211	208	263	290

다음호에 계속...

환경특강은 연합회 내부사정으로 당분간 게재를 중단합니다.