전병준
(주)프라임텍인터내쇼날
기술지원부장

효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술<29>

목 차

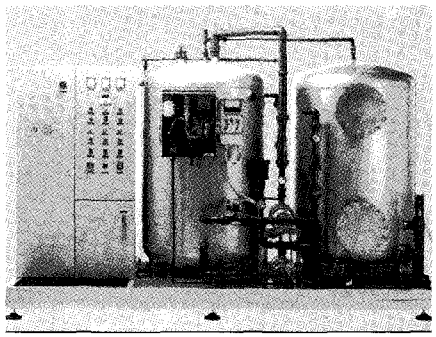
1. 산업폐수 처리를 위한 기초 개념
(1)현탁 입자의 제거방법
(2)슬러지의 침전 부상처리
(3)용해성 물질의 제거방법
(4)저농도 유기물의 제거방법
(5)무기성 오염물의 제거방법
2. 석유화학 공장의 폐수처리
(1)정유공장의 폐수처리
(2)일반 석유화학 공장의 폐수처리
3. 제지 · 펄프공장의 폐수처리
4. 합섬 · 염색공장의 폐수처리
5. 식품공장의 폐수처리
6. 제철 · 철강공장의 폐수처리
7. 하수 · 위생처리장의 폐수처리
8. 특정 오염물질의 처리기술
9. 폐수처리 신기술에 대한 이해
10. 폐수 재활용기술과 안정관리

4-2) 오존을 이용한 산화처리

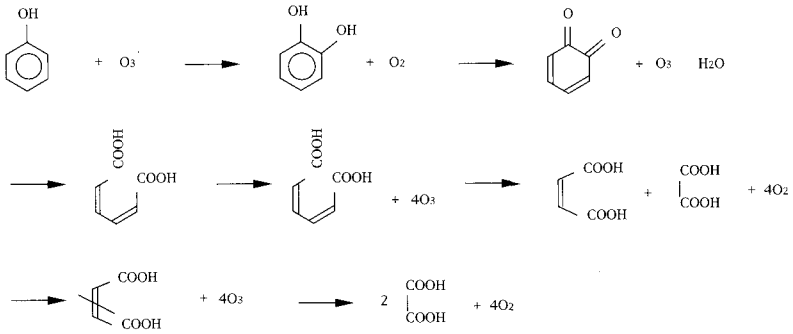
오존은 불소 다음으로 강한 산화력을 가진 천연물질이다. 또한 오존발생장치만 있으면 공기중의 산소를 이용하여 항상 오존을 생성할 수 있으므로 어떠한 경우라도 사용이 가능한 장점을 가진다.

오존은 탈색, 탈취는 물론 시안이나 페놀에 대해서도 강력한 산화력을 발휘하므로 유해물질의 처리에도 효과적이며, 수중에서 산소로 방출되므로 2차적인 오염의 염려가 없다.

오존의 효과에 대한 대표적인 예로 페놀의 산화과정을 설명하면 다음과 같다.



오존발생장치



〔그림〕 페놀의 산화과정

(페놀은 대표적인 난분해성 유해물질)

오존처리를 효과적으로 하려면 다음과 같은 설비가 요구된다.

· 오존발생장치

앞에 언급한 그림과 같은 구조이며, 오존의 생성은 다음의 반응에 의거한다.

$O_2 + e \rightarrow 2O + e$, $O_2 + e \rightarrow O_2^+ + 2e$,

$O_2^+ + e \rightarrow 2O$

$O + O_2^{(+M)} \rightarrow O_3^{(+M)}$

M : 제3의 물질, 공기의 경우 N_2, 器壁 등

고전압에서 방전시켜 오존을 생성시키며, 방전전압은 10-20 kV, 주파수는 50-500 Hz로 유지하며, 산소를 이용할 경우 1-12%, 공기를 이용할 경우 0.5-6% 가량의 오존을 얻을 수 있다.

· 접촉장치

산화효율은 오존과 처리수를 얼마만큼 효과적으로 접촉시키는 가에 달려있다. 접촉방식은 크게 Diffuser에 의한 방식과 Injection type에 의한 방식으로 구분할 수 있는데 前者는 처리수가 구조물 내부의 판 사이를 지나며 각 판 사이에 있는 散氣板에서 접촉하는 방식이며, 後者는 접촉조에서 가압펌프를 통하여 오존을 공급 접촉시키는 방법이다.

전자의 경우 오염물 부하가 높은 물을 처리하는데 효과적이며, 후자는 대규모의 물을 처리하는 공정에서 유효한 것으로 밝혀져 있다.

오존산화처리는 상수처리, 시안폐수, 페놀폐수, 하수의 고도처리, 염색폐수의 처리 등에 효과적인 방법으로 추천되고 있다.

4-3) 과산화수소를 이용한 FENTON 산화처리

과산화수소에 의한 산화처리(FENTON 산화)는 철(Fe) 촉매 하에서 과산화수소가 Hydroxyl Radical(· OH)을 형성하며 이때 형성된 · OH는 산화력이 매우 강하여 모든 유기물질을 무차별적으로 공격하는 성질을 이용하여 산화시키는 방법으로 유기물에 의한 COD제거에 효과적인 것으로 알려져 있다. 이 반응으로 유기물은 분해되어 최종 생성물 CO_2와 H_2O로 되므로 환경에 전혀 무해한 것이 특징이다.

다만 이 방법을 적용하려면 과산화수소와 황산철 투입 후 pH를 3~4 가량으로 유지시켜야 하는 점에 유의하여야 한다.

FENTON 산화처리에는 다음과 같은 약품이 주로 사용된다.

품명	농도	외상	사용용해농도
황산제일철	철 19% 이상	녹색분말	10 %
과산화수소	H2O2 35%	투명액체	원액사용
pH 조정제 (황산,가성소다)	관계없음	액체 또는 고체	관계없음
POLYMER	90 %이상	흰색분말	0.1 %

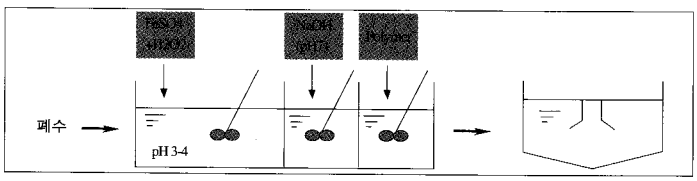
FENTON 산화처리는 다음과 같은 설비가 요구된다.

· 산화반응조 (pH 3~4 유지)
과산화수소와 황산제일철을 투입하여 교반 시킬 수 있는 반응조로 폐수유량에 대해 30분~1시간 이상의 체류시간을 가질 수 있는 용량이 필요.

· pH조정조
산화반응은 pH 3~4 가량에서 진행되므로 고분자응집제로 응집시키려면 다시 pH를 중화할 수 있는 설비가 필요.

· 응집조
고분자응집제를 투입하여 최종 응집시키는 설비로 산화처리 후 pH중화된 폐수가 침전조에 도달하기 전에 투입하여 침전이 용이하도록 보조.

· 약품 용해, 투입 설비 (용해 TANK, PUMP)
산화처리에 사용되는 약품을 농도에 맞게 희석하여 정량적으로 투입할 수 있는 설비
과산화수소와 황산철의 투입량은 COD농도 및 기타 수질요건에 따라 변동되나 일반적으로 과산화수소는 CODMn의 2~3배 가량 투입하며, 황산제일철은 과산화수소의 2배 가량 투입한다.
이때 과산화수소가 과량으로 투입되면 COD가 상승하며 침전조의 FLOC이 부상하는 현상이 발생할 수 있으므로 유의하여야 한다.

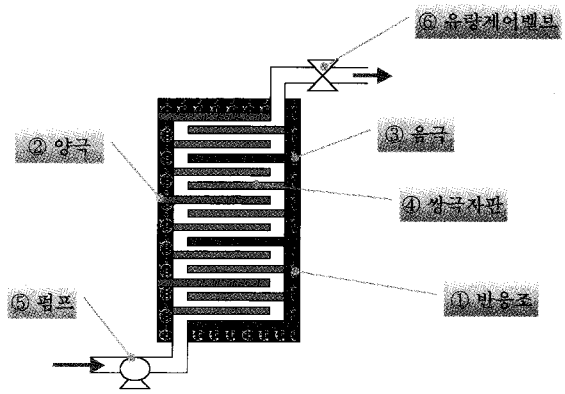


4-4). 기타 산화처리 방법

■ 공기 산화법
염화제일철을 산화시켜 염화제이철을 형성하며 일부 유기물을 산화시키는 역할을 할 수 있으나 산화력이 매우 약하여 산화제보다는 미생물 처리에서 호기성 미생물의 호흡원으로 산화되는 경우가 많다.

■ 전해산화(電解酸化)
주로 전해도금공장에서 사용하는 방법으로 시안화합물의 분해에 사용되며, 유효금속을 회수할 수 있는 장점이 있다. 시안화합물의 산화에는 고온, 저 pH, 고전류밀도의 조건이 요구되며 도금조내에서 특별한 장치없이 사용할 수 있다.

■ 과망간산염 또는 중크롬산염을 이용한 산화법은 강한 산화력을 얻을 수 있으나 고가 이며, 슬러지 발생량도 증가하므로 적용되는 예는 없다.



〈그림. 전기 분해장치의 예〉

〈표. 업종별 · 용도별 공업용수의 적정 표준수질(공업시험원 임의제정)〉

업종	용도별	탁도 (degree)	pH	알칼리도 (ppm as $CaCO_3$)	경도 (ppm as $CaCO_3$)	증발잔류물 (ppm)	염소이온 (ppm as/CT)	철 (ppm as/Fe)	망간 (ppm as/Mn)
식품제조업	냉각용	10	7.0	35	50	75	30	0.10	0.10
	세척용	5	7.0	35	50	75	20	0.10	0.10
	원료용	1	7.0	60	60	80	20	0.10	0.10
	온습조정용	10	7.0	50	50	80	30	0.10	0.10
	제품처리용	1	7.0	40	30	80	10	0.10	0.10
섬유공업 (염색 · 제외) 의류 기타 섬유제조업	냉각용	20	7.0	60	50	200	30	0.10	0.10
	세척용	20	7.0	50	50	200	20	0.10	0.10
	온습조정용	20	7.0	60	60	150	20	0.10	0.10
	제품처리용	20	7.0	50	50	150	15	0.10	0.10
염색가공업	냉각용	20	7.0	50	50	100	100	0.10	0.10
	세척용	1	7.0	50	100	50	20	0.05	0.05
	원료용	1	7.0	50	10	50	10	0.10	0.01
	온습조정용	1	7.0	50	20	50	10	0.05	0.05
	제품처리용	1	7.0	50	10	50	10	0.05	0.05
펄프제조 종이가공품 제조업	냉각용	10	7.5	50	100	150	30	0.05	0.02
	세척용	5	7.5	30	30	100	10	0.05	0.02
	원료용	5	7.0	50	80	80	30	0.05	0.02
	온습조정용	2	7.0	50	50	100	10	0.05	0.02
	제품처리용	5	7.5	40	50	100	50	0.05	0.02
화학공업	냉각용	20	7.0	50	50	200	80	0.10	0.05
	세척용	10	7.0	50	50	80	20	0.10	0.05
	원료용	10	7.0	40	40	70	10	0.10	0.05
	온습조정용	15	7.0	70	60	130	20	0.10	0.05
	제품처리용	10	7.0	50	50	100	15	0.10	0.05
석유 · 석탄 제품제조업	냉각용	30	7.0	40	50	200	10	0.10	0.05
	세척용	6	7.0	40	50	200	5	0.05	0.01
	원료용	6	7.0	40	50	150	5	0.05	0.01
	온습조정용	6	7.0	90	80	200	5	0.10	0.01
	제품처리용	1	7.0	50	50	100	5	0.05	0.01
고무 · 제혁 · 모피제조 동제품제조업	냉각용	20	7.0	60	50	200	30	0.10	0.10
	세척용	20	7.0	50	50	200	20	0.10	0.10
	온습조정용	20	7.0	60	60	150	20	0.10	0.10
	제품처리용	20	7.0	50	50	150	15	0.10	0.10
철강업	냉각용	30	7.0	100	200	300	100	-	-
	세척용	30	7.0	100	200	300	100	-	-
	온습조정용	20	7.0	100	100	200	50	-	-
	제품처리용	20	7.0	100	100	300	50	-	-
비철금속 금속제품 가공업	냉각용	20	7.0	40	60	300	20	0.10	0.10
	세척용	16	7.0	40	50	300	10	0.10	0.10
	원료용	20	7.0	40	60	200	10	0.10	0.10
	온습조정용	20	7.0	40	60	200	10	0.10	0.10
	제품처리	20	7.0	40	50	300	10	0.10	0.10

9. 폐수처리 신기술에 대한 이해

폐수처리를 포함한 환경기술의 발전은 최근까지 대단히 빠른 속도로 진행되어 왔으며, 이제 급격한 신규의 개발보다는 개량과 같은 기술의 부가적인 응용분야에서 발전을 지속하는 추세에 있다고 볼 수 있다.

따라서, 본 란에서는 특정 오염물을 제거하기 위한 신기술이나 개량기술들을 일부 소개하여 실제 산업체에서 효율 개선을 목표로 하는 경우에 응용될 수 있도록 간략히 정리하고자 한다.

1. 개량형 미생물 처리기술

가. 순산소 활성슬러지법(순산소 폭기법)

1) 기술의 개요

본 기술은 일반적인 활성 슬러지 처리법이 공기중의 산소를 이용하여 미생물을 처리하는 방법임에 비하여 수중의 산소농도를 순산소를 투입함으로서 수중의 산소농도를 높이고 이를 통해 미생물의 성장이나 활동성 증가를 통하여 처리 효율을 높이는 것에 있다.

2) 처리기술의 주요 내용

수중의 산소포화 농도는 약 10mg/L 정도가 되나 순산소를 사용하면 포화농도는 40mg/L 이상 되므로 일반 공기 주입법에 비해서 약 4배 이상의 농도를 유지할 수 있다. 따라서 단위 용적당 유기물 분해능력을 높게 유지할 수 있기 때문에 공기법에 비하여 폭기조의 반응시간을 단축시킬 수 있어서 폭기조의 용량을 축소하는 것이 가능하다. 또 유기물 처리능력이 큰 장점을 살려서 최초 침전지의 공정을 생략하는 것도 가능하게 된다. 본 공정에서는 오염된 원수는 침사, 스크린 공정을 거친 후, 드럼 스크린에서 미세 부유물질이 제거되고 폭기조로 유입되며, 폭기조에서 반응된 혼합액은 최종 침전조에서 미생물과 처리수가 분리되고, 처리수는 방류된다.

폭기조에 필요한 순산소의 공급은 반송슬러지 펌프 출구측의 배관에 주입하며, 순산소-슬러지 혼합액이 폭기조 내에 분사되므로 슬러지가 침전해서 부패되는 것을 최소화 할 수 있다는 장점이 있다.

본 처리방법은 일반적인 활성오니 처리법을 개량하여 산소 공급 능력을 증진시킨 것에 있으며, 최종적으로 유기물의 분해속도나 처리 효율의 개선을 시킨 것에 있다.

적용이 가능한 분야로는 ① 하 · 폐수의 고도 처리 ② 하 · 폐수의 질소 · 인 제거 ③ 하 · 폐수 처리용량 증대 및 수질개선 공정 등에 있다.

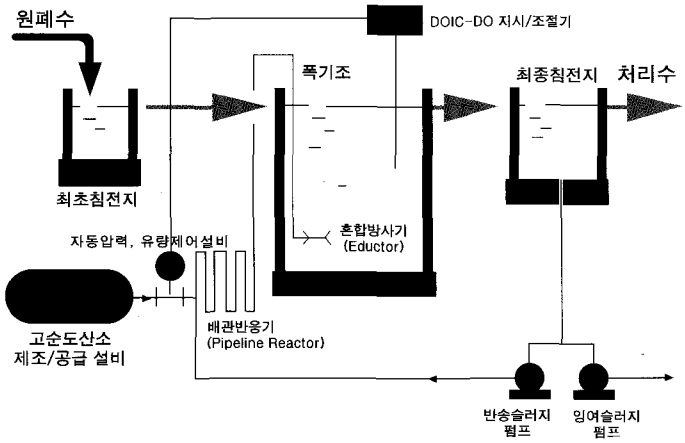
3) 기술의 장 단점

순산소 폭기법은 표준 활성오니 처리법과 비교시 획기적인 처리기술로 인식되기는 어렵지만 일반적인 활성오니 처리법을 개량하여 산소 공급 능력을 증진시킨 것에 있으므로, 활성오니에 이해 용량의 부족으로 유기물의 분해가 미처 완결되지 못한 제지공장의 폐수 등 폐수의 유량 변화가 심하고 유기오염물의 발생량이 높은 폐수의 개선 처리에 적합한 특성이 있다.

또한, 생산설비의 증설에 대해 폐수처리장의 부지 확보나 활성오니 폭기조의 용량 확보가 어려운 경우 처리속도나 오염물 제거 효율을 높이고자 할 경우에 응용될 수 있다.

단점으로는 초기투자비와 Maintenance유지비가 높다는 점이 있다. 순산소폭기법은 산소를 공급하는 방법이므로 기존의 단순한 Blower에 의한 공기의 주입법과는 달리 별도의 산소를 발생시킬수 있는 설비나 산소를 대량으로 공급받아야 하므로 초기의 대규모 투자를 요하게 된다.

구분	표준 활성오니법	순산소 폭기법
장점	-가장 보편적인 처리 -적용이 간편 -저렴한 운영비	- 처리시간의 단축이 가능 - 활성슬러지의 부패방지가 용이 - 처리 용적의 축소가 가능 - MLSS농도 4,000~8,000까지 상향 운전 - F/M비를 상향 운전가능 - 미생물 Floc의 밀도가 높다
단점	- 처리효율이 고정되어 있어 처리용량의 증가를 위해서는 증설이 불가피함 - 부분적인 슬러지의 침전 등 공기의 확산이 어려운 부분의 부패	- 높은 초기 투자비 - Maintance cost가 높다
기타	◆ 산소 1Kg 용해 1.4 ~ 2.0 Kw소요 ◆ 폭기 소요 동력 ◆ 산소 공급비용 70 ~ 100 원/Kg	◆산소 1Kg 생산 0.35~0.8Kw소요 ◆ PSA산소 제조 설비의 설치 필요 (초기 투자비가 높음) ◆ 산소 생산비용이 추가적으로 필요 (약 75~90 원/Kg)



【 그림. 순산소 폭기법의 개요 】

항목	순산소폭기법	표준활성오니법
용존산소농도 [mg/l]	4 ~ 10	1 ~ 2
체류시간 (유입수 유량기준) [시간]	1 ~ 3	6 ~ 8
MLSS 농도 [mg/l]	3,000 ~ 4,000	1,500 ~ 2,000
BOD 용적 부하 [Kg.BOD/m^3.일]	0.9 ~ 2.4	0.3 ~ 0.8
BOD 슬러지부하 [Kg.BOD/Kg.MLSS.일]	0.3 ~ 0.6	0.2 ~ 0.4
슬러지반송 농도 [mg/l]	12,000 ~ 18,000	7,000 ~ 9,000
슬러지 반송률 [%]	20 ~ 50	20 ~ 30
슬러지지표 (SVI) [mg/l]	30 ~ 70	100 ~ 150
폭기조 송기량 [m^3.공기/m^3.하수]	0.1 ~ 0.2	3 ~ 7
폭기조 배기 가스량 [m^3.공기/m^3.하수]	0.02 ~ 0.05	3 ~ 7

【 표. 순산소 폭기법과 표준 활성오니법의 운영인자 비교】

나. 여재이용 미생물막(Biofilter)법

1) 기술의 개요

본 기술은 일반적인 활성 슬러지 처리법이 전형적으로 대규모의 노출형 Pool의 형태를 하고 있는 것을 개량하여 미생물을 막의 형태이거나 여재내에 충진시키는 형태를 갖게하고 오염수를 통과시키는 과정을 통하여 미생물이 흡착하고 분해하는 과정을 진행할 수 있도록 하므로 오염물을 제거하는 기술이다. 대표적인 유사한 설비로는 RDC(Rotation Disk Contact)법과 같은 것이 있으나, 동절기의 생육이 곤란한 문제점들을 보완하는 형태로 발전하여 최근에는 Vessel내에 미생물을 충진시켜 오폐수를 처리하는 방법으로 발전한 상태이다. 생물막의 형태는 여러 가지로 달라질 수 있으나 대부분 미생물과 오염수의 접촉방법과 산소의 공급방법의 차이일 뿐 실제 미생물을 이용하는 오염물의 제거방법에서는 커다란 차이를 두기는 어렵다.

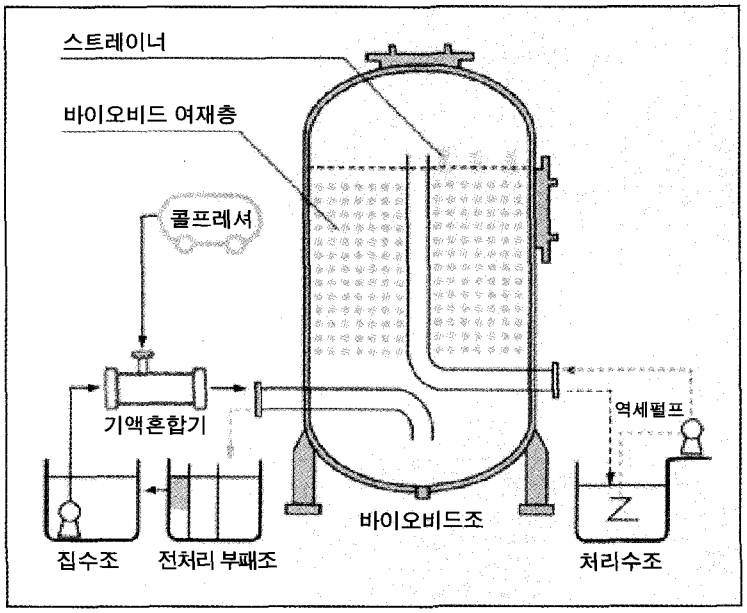
2) 처리기술의 주요 내용

미생물을 이용하여 오 · 폐수를 처리하는 기술 중 하나로서, 미생물의 부착성장이 용이한 여재를 반응조의 약 2/3를 차지하도록 설치하여 오 · 폐수의 처리에 이용한 방법이다.

오 · 폐수 중의 유기성 오염물질(BOD성분)이 Vessel의 하부에서 상부로 통과하면서 여재의 표면에 부착 성장한 미생물에 의해 분해되면서 정화되는 상향류방식의 Flow를 갖는다.

미생물 처리를 위한 산소의 공급은 순산소 또는 공기를 1~2기압 정도의 압력하에서 오 · 폐수와 완전히 용해된 상태로 투입하게 되며 일반 공기를 Blowing하는 방법에 비하여 높은 용존산소를 유지할 수 있도록 하였다.

오염물질의 투입을 위한 하부 배관 및 처리수의 배출을 위한 상부 배관이 각각 설치되며 오염물질이 투입되는 하부 배관에 직각으로 산소를 투입하여 산소가 유입배관에서 오염물질과 함께 용해되어 투입되도록 제작된 것이 상업적으로는 시판되는 형태이다.



【 그림. 바이오비드조의 형태 및 처리공정 】

Vessel형 Biofilter의 경우에는 생물학적인 분해 기능과 물리적인 여과 기능이 동시에 일어나는데 여재층의 하부는 주로 물리적인 여과기능을 담당하고 상부는 생물학적인 분해 기능을 담당하게 된다. 또한 처리수조에 설치된 역세펌프의 가동에 의해 바이오비드조가 역세척 되면 여과조 여재층에 의해 여과된 부유물질 및 오염물질의 분해 활동에 의해 발생한 미생물 슬러지가 바이오비드조 외부로 유출되어 항상 여재층의 미생물층이 얇게 유지되도록 하였으나 유기물의 농도가 높거나 유량의 변동이 높은 경우에는 미생물의 안정적인 운영이 어려워 적용에 상당한 제한적인 부분이 따른다.

여재의 크기는 2~3mm로서 여재층을 이루게 하였고 부분적으로는 여과작용에 의해 오 · 폐수에 포함된 부유물질(SS)도 동시에 제거하는 부수 기능을 얻을 수도 있게 된다. 또한 처리수의 일부를 유량 조정조로 되돌려 보내는 방식을 채택하여 오염 물질의 급격한 농도 변화 및 유량 변동을 줄일 수 있도록 하였다.

미생물 Filter Vessel의 형태는 매우 간단하여 반응기 내부에 2/3정도 부유여재층이 존재하고 부유여재층의 상부는 스트레이너층이 있어 여재의 이탈을 방지하도록 되어 있다.

3) 기술의 장 · 단점

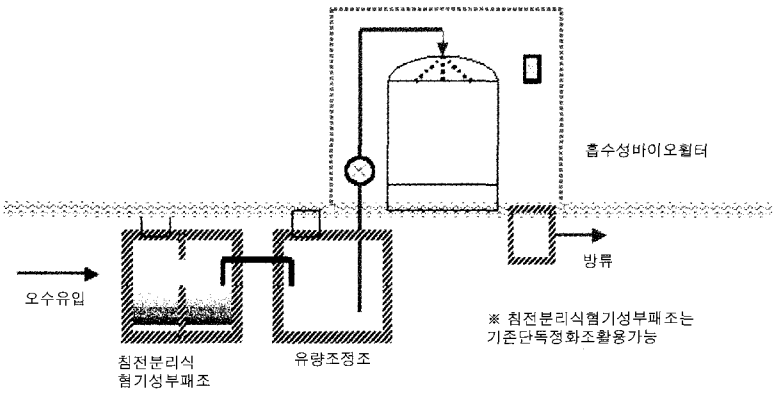
소규모의 유기폐수처리에는 적합하나 대용량의 폐수처리에는 적용자체가 어렵고 또한 체류시간이 단축된다고는 하나 대부분 단독처리보다는 후처리를 필요로 하는 경우가 많다.

따라서, 정화조의 대체나 기존 설비의 보완측면에서 상당한 효율개선을 기대할 수 있다. 전처리로서 소화협기조를 채택하는 경우 후단 보완설비로 응용하는 경우도 있다. 비교적 간단한 설비에 해당되므로 초기 투자비나 유지비는 저렴하므로 간이형의 처리방법으로 검토하는 경우 유용할 수 있다.

다. 흡수성 여재를 이용한 생물막(Biofilter)처리법

1) 기술의 개요

본 기술은 일반적인 생물막법에 사용되는 여재를 Open Cell Type으로 가공한 여재를 사용함 으로써, 여재 내부를 통해 오폐수가 통과할 수 있어 매우 높은 미생물 비표면적(Specific Surface Area) 을 보유하게 하므로 처리효율을 높이도록 한 방법으로서, 생활오수의 경우 방류수 수질을 BOD 10mg/L 이하로 처리할 수 있다고 소개되고 있는 기술이다.



【 그림. 흡수성 여재를 이용한 바이오 필터 형태 및 처리공정 】

2) 처리기술의 주요 내용

본 처리방법에서 사용되는 미생물의 부착 생육을 위한 여재는 Open Cell Type의 폴리우레탄 발포재이며, 오폐수는 자연유하 식으로 여재층을 통과하는데 이때 여재 표면층 및 심층까지 통과할 수 있도록 하여 유기물의 분해효율을 높이고 성장한 미생물Film층이 탈락하는 것을 최소화시킨 것이 핵심내용이라고 할 수 있다.

미생물의 호흡을 위한 산소의 공급은 Air Fan에 의해 반응기 내부에 공기를 circulation시키므로 35W 저용량의 Air Fan으로도 가능하여, 소모동력이 기존 접촉산화방식에 비해 적게 든다.

그러나, 미생물막이 원활하고 균일하게 형성되지 못한 경우에는 바이오필터 처리법의 특성상 미생물에 산소의 접촉이 일부 방해되어 미생물의 성장이 원활하지 못하거나 Tunneling효과(미생물과 오수가 접촉되지 않고 형성된 유로로 바로 빠져나가는 현상)로 처리수질이 악화되는 단점이 발생될 수 있다.

본 처리방법의 특징은 다음과 같이 요약될 수 있다.

(1) 공정이 간단하며, 슬러지 반송이 없어 유지관리가 용이
- ▶ 오니 반송 등의 농도 조절이 없어 전문 인력이 불필요
- ▶ 대형 블로와 대신 소형 AIR FAN (35W)으로 공기를 투입

(2) 운전비용이 매우 적음.

3) 기술의 장 단점

본 처리방법 역시 표준 활성오니 처리법과 비교시 획기적인 처리기술로 인식되기는 어렵지만 생물막법에서 발생되는 단점을 보완한 개량기술에 속하며, 운전과 관리가 용이한 특징이 있어 소규모 처리에 비교적 손쉽게 적용이 가능한 특징이 있다.

또한, 여타의 생물막법과 마찬가지로 본 처리법 또한 소규모의 유기폐수처리에는 적합하나 대용량의 폐수처리에는 적용자체가 어렵고 또한 체류시간이 단축된다고는 하나 대부분 단독처리보다는 후처리를 필요로 하는 경우가 많은 동일한 장점과 단점을 갖는다.

다음호에 계속…