



전병준

(주)프라이텍인터내셔널  
기술지원부장

# 효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술<31>

## 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 재활용 기술과 안정관리

## 나. 생물막 여과 폐수처리법

### 1) 기술의 개요

이 기술은 하향류식 생물산화 여과지에 점토 혼합 광물을 소결시킨 세라믹 여재를 충전하여 연속적으로 공기를 공급하면서 여재에 형성되는 생물막에 의해 질산화 및 유기물을 제거하도록 하며, 생물산화여과지 하부에 모래여과층 및 하부 집수장치(Super-Type)를 설치하여 폐수중의 부유 물질을 제거하도록 고안하고, 상향류식 무산소 여과지에서는 세라믹 여재에 형성된 탈질 생물막에 의해 질소오염물을 부가적으로 제거하도록 한 생물막을 첨가한 개량형 여과 폐수처리법이다.

### 2) 처리기술의 주요 내용

본 기술의 특징은 단순한 여과기장치의 기능을 개량하여 미생물의 성장에 필요한 산소를 공급토록 하고 미생물의 부착성장이 용이하도록 세라믹 여재를 충전시킴으로서 미생물의 성장부착과 이들 미생물과 접촉하는 유기물들이 분해될 수 있도록 한 장치로서 3차처리를 필요로 하는 경우 기존의 설비에서 일부 설비의 개량을 통하여 추가적인 효과를 얻는 것이 가능토록 한 기술이다.

특히, 저농도의 유기물이 유입되는 경우 정상적인 활성오니 처리의 운전이 힘들고 또한 높은 유지비가 드는 점을 고려해 볼 때 저농도 유기물의 처리나 간헐적인 처리에 적합한 특징을 갖는다.

또한, 생물막여과(Bio Filter) 공법에서는 활성슬러지법과는 달리 비표면적이 큰 여체에 생물막이 부착·고정되어 있기 때문에 반응조 외부로의 미생물의 유출이 없어 미생물을 고농도로 유지할 수 있게 된다. 따라서 여체표면의 생물막에는 유기물을 분해하는 균 뿐만 아니라 질산화균과 같이 증식속도가 느린 미생물도 다량으로 증식 가능하게 되므로 부수적으로 탈질반응과 같은 고도처리가 부분적으로 가능하게 된다.

아울러, 생물막여과법에서는 활성슬러지법과는 다르게 최종침전지가 필요 없으며, 증식한 생물막은 역세를 통하여 배출되고 유입원수와 혼합하여 처리되는 특징을 갖는다.

### 3) SBF 공법의 원리 및 특징

본 공법을 이용한 수처리의 기본 원리는 물리화학적인 처리방법과 생물학적 처리방법이다. 고속침전지에서 역활은 유입원내의 인을 제거함이 주요목적이며, 과량의 부유물질이 유입되었을 경우 일부의 SS 제거 효과도 있다. 또한 각각의 생물막 반응조는 여과기능을 가지고 있어서 입자성 물질의 여과기능이 수행되어진다.

생물학적 처리공정에서는 유입된 유기물질의 산화가 발생되며, 순차적으로 유입 암모니아성 질소의 산화가 발생하게 된다. 이렇게 산화된 질소성분은 영양원으로서 무기탄소원과 전자수용체로서 황을 이용하는 독립 영양 탈질미생물인 *thiobacillus denitrificans*.에 의해서 질소가스와 이산화탄소의 형태로 분해되어 질소가 제거된다.

생물막의 가장 큰 장점 중의 하나는 안정적인 처리수

질을 유지할 수 있는 장점이 있으나 비교적 저부하 조건에서만 가능하며 고농도의 유기물이 유입되는 경우에는 처리가 상대적으로 어렵다는 단점이 있다.

생물막 공법의 특징은 생물막의 표면적이 넓기 때문에 여기에 부착되어 사는 미생물의 수가 활성슬러지 미생물에 보다 훨씬 높게 서식하고 있으며, 또한 다양한 종류의 미생물이 분포한다는 사실이다. 결과적으로 고농도의 미생물 농도를 유지함으로써 처리시간의 일부 단축을 가능하게 해줄 수도 있으며, 활성슬러지 공법에 비해 운전조작이 상대적으로 용이하다는 점이다.

### 4) 기술의 장·단점

오염물질의 처리에 있어 생물막 여과(Bio Filter) 공법은 기존의 살수여상법, 회전원판법, 접촉산화법과 동일한 방법(산소를 인위적으로 미생물에게 공급하여)을 이용하여 미생물을 생육시키고 여체의 표면에 생물막을 부착시켜, 이 생물막에 의해 원수중의 유기물 및 질소성분을 분해·제거하는 것이다.

따라서, 특별한 관리의 어려움이나 까다로운 운전 특성을 갖지 않으며, 생물막여과(Bio Filter) 공법의 여체층내에서는 하강하는 수류와 상승하는 기상류(호기조인 경우는 공기, 무산소조인 경우는 탈질된 질소가스)의 혼상류를 이루게 된다.

이러한 혼상류는 특히 호기성 생물막여과법에서는 기포의 체류시간을 길게 하는 원인이 되어 미생물의 산소이용효율을 높일 수가 있게 된다. 이와 같이 생물막여과(Bio Filter) 공법은 생물막법과 여과법의 장점을 조합한 처리방식이라고 할 수 있다.

그러나, 본 처리방법은 오염부하가 높은 경우에는 여체 사이의 공극이 미생물의 급격한 성장으로 폐쇄되거나 처리효율이 저하되는 등 치명적인 단점을 갖고 있으므로 폐수처리전체를 본 공법에 의존하기 어려운 한계점을 갖고 있다.

따라서, 본 처리법은 간이적인 처리나 기존의 처리설비에 추가적으로 방류수를 대상으로한 고도처리등의 목적으로 적용되는 것이 오히려 적합할 수도 있다.

5) 생물학적 인 제거에 대한 생물막법의 응용

인(Phosphorus) 제거방법에는 생물학적 처리법과 물리·화학적 처리법으로 나눌 수 있으며, 생물학적 처리법의 기본원리는 유입폐수중의 인성분을 슬러지 내의 미생물이 흡수하고, 인을 함유한 슬러지의 일부를 처분함으로써 수중의 인 농도를 낮추게 된다.

폐수내 인은 Orthophosphate, Polyphosphate, 유기인의 형태로 나타나며, Polyphosphate 및 유기인이 전체인(P)의 70%를 차지하고 있는데, 기존 활성슬러지공정에서도 유기물 구성성분인 인이 세포합성으로 제거되기는 하나 그 양은 생체량의 1.5~2.0% 정도 뿐이다.

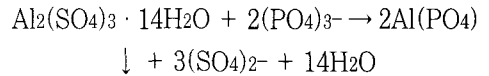
그러나, 본 공법에서는 화학침전을 통해 인의 대부분이 처리되고 잔여하는 미량의 인에 대하여 생물막여과 반응조에서 2차적으로 인을 처리함으로써 인의 잔류 농도를 더욱 낮게 처리할 수 있게 된다.

가). 화학적 인제거의 원리

화학적 인제거의 원리는 이미 오래 전부터 적용되어온 방법으로 수중에 용존되어있는 인화합물에 황산알루미늄을 주입하여 인산알루미늄형태의 침전물을 형성시켜 제거하는 원리로서 반응은 전형적인 물리·화학적 처리법에 속한다.

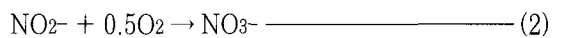
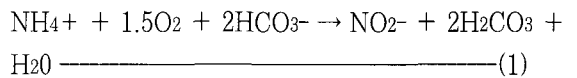
전통적으로 인의 제거방법으로는 금속이온을 첨가하여 금속염으로 침전시켜 제거하는 방법과 Lime을 첨가하여 처리하는 방법이 있는데, 주로 사용되는 약품으로는 Aluminium Sulfate(일명 Alum), Ferric Chloride, Ferric Sulfate, Lime 등이 있으며, 가장

효율적인 방법으로 Aluminium Sulfate를 이용하는 방법이 보편적으로 사용된다.

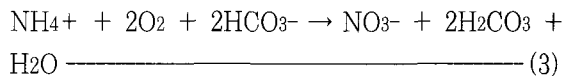


나) 생물학적 질산화 효과

질산화공정은 여재사이에 존재하는 생물막에 부착되어 있는 질산화균의 산화작용에 의해 수행된다고 할 수 있으며, 일반적으로 표현되는 반응식은 다음과 같다.



(1) + (2)



상기의 식으로부터 구해지는 질산화에 필요한 이론적 인 산소요구량과 알카리도 필요량은 다음과 같다.

$$\Delta\text{DO}(\text{산소 필요량})(\text{mg/l}) = 4.6 \times \Delta\text{NH}_4\text{-N}(\text{mg/l})$$

$$\Delta\text{Alk}(\text{알카리도 필요량})(\text{mg/l}) = 7.1 \times \Delta\text{NH}_4\text{-N}(\text{mg/l})$$

질산화에 관여하는 Nitrobacter sp., Nitrosomonas sp. 등의 미생물은 담체에 대한 부착성이 양호하므로 생물막 여과법을 사용할 경우 비교적 낮은 농도의 암모니아성 질소의 산화에 대해서는 적용이 가능하다.

다. 상향류식 다층 생물반응조 폐수처리법

1) 기술의 개요

UMBR (Upflow Multi-layer Bio-Reactor)은 상향류 다층 생물 반응조로 구성된 개량식 반응조에 의한 폐수처리의 고도처리 공법으로서 작동원리는 원수와 반송슬러지의 혼합액이 UMBR 상부로 유입되

어 분배관을 타고 하부로 흐른 후 하단에서 분배관을 통해 단면적에 고르게 분배되어 상향류를 형성한다. 이때 혼압액이 UMBR하부에서 상부로 흐르면서 잉여슬러지 증축, 유기물 및 질소/인 제거를 수행토록 구성된 폐수처리 장치이다

UMBR의 구성은 「1차 침전조 + 혐기조 + 무산소조 + 농축조」가 전형적이며, 상향류 압출형 반응조로 자연 유하식 혼합 방식의 유체흐름을 갖는다.

## 2) 처리기술의 주요 내용 및 장단점

본 처리기술은 전술한 생물막 폐수처리법과 거의 일치하는 형태로서 특징적인 차이는 생물반응조를 다단식으로 구성했다는 점이나 효과나 기능은 모두 유사하며, 적용범위는 폐수발생 용량으로 100m<sup>3</sup>/day 이하의 소규모 오수 처리에 적용하는 정도로서 관리는 용이하나 오염부하가 낮은 경우에만 적용이 가능한 단점이 있다.

## 라. 특정폐수(제지)에 대한 습식산화법 이용 기술

### 1) 기술의 개요

제지산업은 다량의 용수가 필요하기 때문에 대부분의 경우 폐수 처리수의 일부를 재이용 한다.

이러한 경우 재활용율을 높이기 위해서는 수중에 존재하는 수용성 유기물의 효과적인 제거나 산화처리가 필요하며 이를 위해 고급산화법(Advanced oxidation processes, AOPs)과 같은 인위적인 방법으로 hydroxyl radical을 생성시켜 오염물질을 제거하는 방법이 있다.

여타의 산화법과 마찬가지로 고급산화법(AOP) 역시 유기물 제거율을 50-70%에 이르도록 하는 과정에 에너지 소모가 많고 산화제가 필요해 실제 공정에서는

저농도 유기물 폐수에만 적용성이 있는 것으로 알려지고 있기도 하다.

따라서, 제지폐수와 같이 고농도 유기물 폐수의 경우에는 습식산화법(Wet Oxidation)이 더 효용성이 있는 경우도 있어 간략히 소개해 본다.

습식산화법은 water phase에서 고온(150-370°C), 고압(2-20 MPa)으로 유기물을 산화시키는 방법인데 이러한 고온, 고압 조건 하에서 산소가 물에 용해되어 수중의 유기물과 반응하여 최종적으로는 이산화탄소와 물로 처리하게 된다. 제지폐수를 대상으로 한 습식산화 실험에 따르면 200°C에서 COD의 50%와 SS의 70% 이상이 20분 이내에 제거되었다고 한다.

습식산화법의 단점은 산화반응을 일으키기 위해서 고온, 고압의 조건이 필요하기 때문에 높은 초기 투자비용과 운영비용이 든다는 점인데 이 것은 촉매의 사용으로 보완될 수 있다. 실제로 모든 금속은 원자가를 쉽게 바꿀 수 있어 산화환원의 촉매로 적합하다.

습식산화의 용도로 여러 가지 금속이 연구되었는데 그 결과 Cu(copper)가 대체적으로 우수한 것으로 알려지고 있으며 Ciba-Geige사에서 개발한 공정의 경우에도 폐수처리에 구리촉매를 사용한 예가 있다.

폐수의 습식산화 처리시 촉매로 이용될 수 있는 금속 염으로는 Co-Bi, Ru-Rh, Pt-Pd, Mn-Zn-Cr 등이 있으며, 촉매로 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 사용하기도 하는데 페놀폐수를 대상으로 한 실험에서 2가 철이온이 존재하는 온도 160°C의 조건에서 COD의 90%가 처리되었다는 보고도 있는 실정이므로 향후 이러한 부분에 대해서는 활발한 추가적인 연구가 있을 전망이다.

### 2) 제지 폐수에서의 응용과 기술의 장·단점

제지공정 농축폐수를 대상으로 습식산화법을 이용하여 유기물의 농도를 저감시키고 생분해성을 증가시키기 위하여 여러 가지 형태로 검토된 결과 다음과 같은 경향이 알려지고 있다.

#### 가) 온도의 영향

회분식 반응기에서 습식산화시 온도를 130에서 180℃로 증가시킨 경우에 COD와 TOC의 제거율이 각각 1%, 0%에서 30%, 35%로 증가하였다.

생분해성 역시 온도가 증가하면서 향상되었는데 180℃ 이상의 고온에서는 오히려 생분해성이 감소하는 것으로 나타났다.

#### 나) 단일 및 복합 촉매의 영향성

CuSO<sub>4</sub>를 이용한 촉매의 영향성 실험 결과에서는, 예상한 바와 같이 촉매를 투입한 경우에 유기물 처리율이 증가하였다.

예를 들어 막분리 농축폐수를 대상으로 한 실험(온도 130℃)에서 촉매를 사용한 경우, 하지 않은 경우에 비해 COD 저감이 3배, TOC 저감은 7배에 이르렀다.

생분해성도 유사한 경향을 보여 막분리 농축폐수의 경우 촉매를 투입한 결과 30에서 53%로 향상되었다.

그러나 유기물 분해율, 생분해성 모두 더 높은 온도에서는 촉매의 투입효과가 감소하는 결과를 보이는 것으로 알려지고 있다.

복합촉매를 이용한 실험결과로는 Cu/Co/Bi-Al, Cu/Co/Bi-C, Co/Bi-Al, Co/Bi-C, Fe/Mn-Al, Fe/Mn-C를 이용한 실험 결과 복합촉매의 적용 효과의 차이는 그리 크지 않았는데 그 중에서는 Cu/Co/Bi-C의 COD 제거율이 가장 높았다. 이는 Cu가 포함되어 있고, carrier로 탄소를 사용한 것이 이유로 여겨진다.

#### 다) pH의 영향

pH의 영향을 조사하기 위하여 온도 150℃, pH 2, 5, 10에서 실험을 실시하였다. 그 결과 pH가 증가할수록 유기물 분해와 생분해성이 감소하는 경향이 나타났다.

pH가 증가함에 따라 습식산화의 효율이 감소하는 원인에 대해서는 아직 밝혀진 바가 없으나 free radical 반응의 특성과 연관이 있을 것으로 추측되고 있다.

다음호에 계속 ...

환경기술인연합회의 홈페이지 주소가 www.keef.or.kr로 변경되었습니다.