

# 효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술 <36>



**전 병준**  
(주)프라이텍인테리어  
기술영업본부 이사

## 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. 임섬·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 인성관리

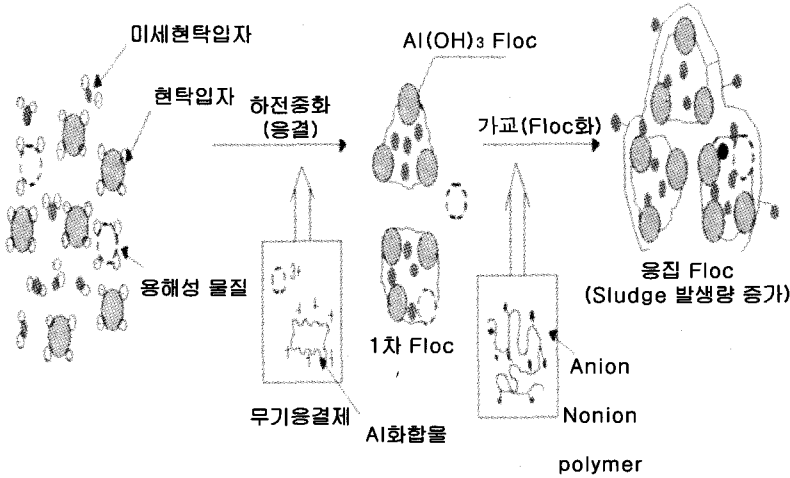
## 5. 산업폐수의 Reuse

### 가. Reuse를 위한 후처리 기술

산업폐수를 Reuse하는 것은 대단히 어려운 것으로서 이는 폐수처리후의 수질이 농업용수의 수질과 유사할 정도로 현격히 개선시키기에는 경제성이 없다는 제한요소가 있기 때문이다. 일반적으로 수중의 각종 오염물을 제거하기 위한 폐수 처리방법은 통상 1차 처리로 현탁입자를 제거하기 위한 응집침전 처리를, 2차처리로는 용해성 유기물을 제거하기 위한 활성오니 처리를 기본으로 하여 구성되어 있으나 최근 환경 규제의 강화와 총량 규제에 대한 대응책으로서 3차 처리(고도처리)를 실시하는 공장 역시 증가하는 추세이다.

폐수처리공정에서 1차적인 응집처리를 위해 사용되는 응결제(Coagulant)로는 알루미늄과 철염 등이 대표적이며 응집제(Flocculant)로는 Poly-acrylamide계

【 그림 10-4. 입자의 응집침전 기본 원리 모식도 】



활성오니 처리(미생물 처리)가 2차처리로 실시되는데, 이 경우에는 미생물에 의해 유발되는 이온은 없으나 최종 생물성물인 미생물 Floc(Bio-floc)을 효과적으로 제거하지 못할 경우에는 Reuse를 위한 후처리 설비가 carry Over된 Bio-floc에 의해 쉽게 오염될 수 있으므로 유의해야 한다.

3차 처리의 주요 대상 오염물질은 수중의 용해성 오염물

고분자 응집제가 적용되고 있는 것은 주지의 사실과도 같다. 이 과정에서 응결제의 투입으로 인하여 현탁입자의 제거 효과를 얻게는 되지만, 응결제에서 발생하는 이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>)은 상대적으로 증가하게 되어 Reuse의 용도를 제한시킬 수 있게 되므로 과도한 응결제의 투입은 지양되어야 한다.

로서 일반적인 활성오니 처리로는 처리가 어려운 인(P)이나 질소(N)를 우선적 처리대상으로 하는 추세이며 이는 환경 규제치를 만족시키기 위한 것이므로, Reuse를 위해서는 목적 용도에 적합하기 위해 여타의 용존이온을 추가로 제거하는 노력이 필요한 것이 일반적이다.

한편, 수중의 용해성 유기물을 제거하는 목적으로

【 그림 10-5. 각종 오염물질의 크기에 따른 처리방법 】

크 기	10 <sup>1</sup>	10 <sup>0</sup> 0.001	10 <sup>0</sup> 0.01	10 <sup>2</sup> 0.1	10 <sup>0</sup> 1	10 <sup>0</sup> 10 <sup>0</sup>	10 <sup>0</sup> 10 <sup>0</sup>	7m(10 <sup>-6</sup> m) μm(10 <sup>-6</sup> m)
Range	Ionic range	Macro molecule	Colloidal	Coarse Suspended Solid				
보 기	Ion	염료, 잉크	박테리아 Bentonite	Micro sand				
(처리방법)								
이온교환	Ion Exchange							
전기영동	Electro-Dialysis							
크기차이	Reverse Osmosis	Ultra Filter	Micro Filter	Fiber Filtration				
비중차이		Ultra Centrifuge	Centrifuge					
중기압	분 별 증 류							
용해도	흡 착 주 출							
								막의 Pore size
								<ul style="list-style-type: none"> <li>Reverse Osmosis</li> <li>Ultra Filter</li> <li>Micro Filter</li> </ul>
								<ul style="list-style-type: none"> <li>0.001 ~ 0.01μm</li> <li>0.001 ~ 0.05μm</li> <li>0.02 ~ 10μm</li> </ul>
								Active Carbone
								10 ~ 100 Å

〈 표 10-10. 고도처리 복합 공정에서의 처리후 예상수질 〉

Treatment process	Typical effluent quality						
	SS mg/	LBOD <sub>5</sub> mg/L	COD mg/L	Total N mg/L	NH <sub>3</sub> -N mg/L	PO <sub>4</sub> as P mg/L	Turbidity NTU
Activated sludge : granular-medium filtration	4~6	<5~10	30~70	15~35	15~25	4~10	0.3~5
Activated sludge : granular-medium filtration + carbon adsorption	3	<1	5~15	15~30	15~25	4~10	0.3~3
Activated sludge/nitrification, single stage	10~25	5~15	20~45	20~30	1~5	6~10	5~15
Activated sludge /nitrification-denitrification, separate stages	10~25	5~15	20~35	5~10	1~2	6~10	5~15
Metal salt addition to activated sludge	10~20	10~20	30~70	15~30	15~25	<2	5~10
Metal salt addition to activated sludge + nitrification/denitrification + filtration	<5~10	<5~10	20~30	3~5	1~2	<1	0.3~3
Mainstream biological phosphorus removal	10~20	5~15	20~35	15~25	5~10	<2	5~10
Mainstream biological nitrogen and phosphorus removal : filtration	<10	<5	20~30	<5	<2	<1	0.3~3

Reuse를 위해 고도처리가 필요한 주요한 이유로는 Reuse Water의 용도가 공업용수의 부족분을 대체하고 이를 통해 배출부과금이나 공업용수비용의 절감을 통한 복합적인 목적을 두기 때문이며, 결국 공업용수로 일부라도 재활용하기 위해서는 공업용수의 주요용도인 냉각수계나 공정용수에서 부식의 문제나 슬라임(미생물)장해, 전열 효율 저하등의 파생되는 문제 발생을 방지하는 것을 우선적인 고려대상으로 하여야 하며, 각종 장해의 원인이 되는 해당이온들을 효과적으로 제거해야만하나 경제적인 방법을 찾기는 대단히 어려운 것이 현실적인 기술수준이다.

폐수의 Reuse를 달성하기 위해 해결해야 하는 가장 어려운 문제들로는 수중에 존재하는 유기물을 장해 유발이 없게 되는 최소한 농도까지 제거하는 부분과, 용존 이온들 중에서 제거대상 이온만 선택적으로 제거하는 것이 불가능하다는 점이다.

따라서 폐수중의 이온을 제거하기 위해서는 무차별적으로 전체 이온을 제거할 수 밖에 없으며 이 경우 채택될 수 있는 방법으로는 증발분리법, 이온교환법, 역삼투막법 등이 있으며, 이들 방법중 증발분리법은 감압 증발법을 적용할 경우에도 Energy 소비가 과도하여 적용상 경제성이 없으며, 이온교환법은 도금공장의 Reuse 등에 일부 적용되는 경우도 있으나, 자연 낙하식의 flow를 갖는 설비 특성 때문에 공업용수 목적의 대용량 처리에는 적용이 사실상 어렵다.

반면, 역삼투막법의 경우에는 고압의 투과압에서 운전되므로 대용량 처리가 가능하여 Reuse의 설비로서 적용 검토가 가능하지만, 실제로는 역삼투막 설비만으로는 오염도가 높은 폐수를 대상으로 처리하는 경우 대단위의 전처리설비가 필요하므로 경제적인 Reuse가 사실상 불가능하게 된다.

그 이유로는 Reuse의 Water Source로 사용되는 폐수 처리수에도 대부분 높은 유기물 농도가 잔존되어 있고 이들은 역삼투막을 파손시키거나 미생물 장해를 유발시키는 등 운전자체를 어렵게 만드는 작용을 하고, 또한 폐수자체의 각종 이온과 폐수 처리과정 중 사용된 무기성 이온염에서 유발된 추가적인 이온 성분들은 모두 역삼투막의 공극 폐쇄의 요인이 되기 때문으로서 고농도의 이온성 물질이 포함된 폐수일 수록 Reuse를 더욱 어렵게 하는 원인이 된다.

따라서 폐수 Reuse의 가장 바람직한 접근 방법으로는 환경 규제 대상 항목이외의 각종 이온항목을 포함하여 용존염류가 높거나 운전자체가 어려운 폐수일 경우에는 단순히 현탁입자만을 제거하여 세척수나 야적장 Spray Water 등의 용도로 적용하는 것이 바람직하며, 오염도가 낮은 처리수를 Reuse를 위한 Water Source로 하는 것이 안정운전을 위해 바람직하다.

일반적으로 용존염류를 제거하는 Reuse 방법으로는 역삼투막법이 채택될 수 있으나, 용존유기물을 제거하는 고도처리 방법으로는 활성탄 흡착이나 Ultra filter(UF막)법이 채택될 수 있다.

특히, 활성탄 여과법에 의해 쉽게 제거될 수 있는 용존 유기물은 물에 녹지 않고 Colloid 형태로 존재하는 석유류 계통의 유기물들이며, UF막에 의해 제거될 수 있는 유기물은 분자량이 큰 유기물(Macro-Molecule)들이나 점을 주지해야 할 사실로서 이미 전술한바 있다.

활성탄은 다공성인 흡착제로서 그 표면적이 500~1,500m<sup>2</sup>/g에 달하는 미세한 공극으로 구성된 물질이다. 내부 공극 표면의 분자는 Vander Waals인력에 의하여 오염물들과 흡착 (Reversible adsorption)을

이루며 활성탄은 불용성 액체에 대해서는 비가역적 흡착(Irreversible adsorption) 성질이 있어 물과 불용성인 액체에 대해서는 효율적인 것이다.

$$X/M = KC^{1/n}$$

단, X : 흡착된 오염물의 양  
 M : 흡착제 질량  
 C : 흡착후의 용액중의 오염물 농도  
 K, n : 상수

$$\therefore \log(X/M) = \log K + (1/n) \cdot \log C$$

《 표 10-11. 중성 pH에서의 각종 오염물질에 대한 Freundlich 흡착 실험 Data 》

- 출처 : Active carbon Adsorption, Jerry R.Perrich -

BATCH ISOTHERM DATA	K(mg/g)	n'
Oil separator(primary) effluent		
Refinery - petrochemical complex no.1	29	1.30
Refinery - petrochemical complex no.2	36	1.25
Refinery no.3	14	2.77
Secondary (activated sludge) effluent		
Refinery - petrochemical complex no.1	6	1.67
Refinery no.3	4	1.00
Refinery secondary effluent	5	1.04
Refinery secondary effluent	4	0.93
Refinery secondary effluent	2	1.45
Single adsorbate		
Phenol	111	0.17
Dichlorethane at pH4	5	0.55

#### 나. 이온성 물질의 분리 기술과 문제점

물속에 완전히 용해되어 이온형태로 존재하는 이온성 물질들은 응집처리나 여과 처리로는 제거되지 않으며 극히 부분적인 물질들만이 흡착이나 가교작용으로 제거될 뿐이므로 이온성 물질을 분리하기 위해서는 이온성 물질만을 선택적으로 흡착하는 이온교환 방법이나 증발되지 않는 무기물의 성질을 이용한 증발농축법, 극히 작은 미세공극을 갖는 Membrane (膜)을 이용하여 물만을 통과시키는 역삼투막법, 이온성 물질의 용해도를 이용한 흡착이나 석출법 등만이 산업용 폐수의 Reuse에서 검토될 수 있는 방법

이다.

〈 표 10-12. 이온성 물질의 분리방법 개요 〉

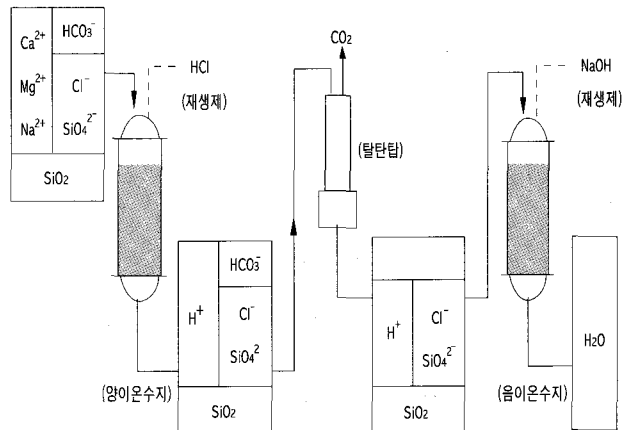
분리방법	구분	처리 방법 개요	특징 및 장·단점
이온교환법 (Ion Exchange)		· 합성 이온교환 수지(resin)층을 통과시켜, 양이온수지 및 음이온 수지의 해당이온을 선택적으로 흡착 포집	· 경제적 비용으로도 순수제조까지 가능 이온성이 없는 미세물질은 제거되지 않으므로 전처리로서 제거 필요 · 통상 대용량 처리보다 보일러용수, 공정 용수등의 중소 용량의 용수처리에 주로 이용 · 처리수의 전기 전도율로서 purity 판단
역삼투막법 (R/O Membrane)		· 물분자의 크기보다 작은 공극을 갖는 막에 고압수를 가해 물분자만 겨우 빠져 나가도록 하여 물속의 이온을 포함한 오염물을 분리	· 고압운전 필요하며 통상 PA막 또는 CA막이 사용됨. · 대용량의 용·폐수 처리가 가능 · 막의 오염을 최소화하기 위해서는 전처리 필요(오염도 높으면 연속운전 곤란) · 설치비가 극히 높음.
증발법 (Evaporation)		· 증발응축이나 분별증류와 같이 상(phase) 변화를 통해 무기물을 분리하는 방법	· 대규모의 Energy 비용이 소요 · 기체상 오염물 등의 분리가 곤란 · 고농도 유기폐수등의 농축 분리에 응용
흡착법 (Adsorption)		· 활성탄, 활성 알루미늄, 활성 실리카 등의 흡착제를 이용하여 이온성 물질을 흡착 분리	· 특정 오염물질의 제거에 주로 이용 · 경제적 비용이 높음. · 오염물질, 흡착제 등의 조건에 따라 흡착 효율의 차이가 높음.
석출법 (Precipitation)		· 주로 금속성 이온물질이 알칼리 조건에서 수산화물로 석출하거나, 황화물과 결합하여 극히 낮은 용해도에 의해 석출하는 용해도 특성을 이용	· 중금속 물질의 제거에 주로 이용 · 주로 알칼리 조건에서 수산화물로 석출시키는 알칼리 공침법이 보편적임. · pH에 따른 금속 용해도 등 용해도에 의해 효율이 좌우됨.
활성오니법 (Active Sludge Treatment)		· 미생물을 이용하여 수중에 존재하는 유기물을 영양원으로 세포 증식하여 현탁성 입자로 전환	· 유기물의 제거에 주로 이용 · 대용량을 경제적으로 처리 가능 · 미생물의 생육조건 조절이 처리효율에 직접

이온교환수지는 『이온교환』 반응에 의해 물속의 이온성물질을 제거하므로 수지말단에 이온성물질이 모두 흡착되면 재생을 통하여 다시 처음 상태로 복구시켜야 한다.

따라서 폐수처리수에 적용할 경우에는 재생주기가 과도하게 짧아지고 처리수량이 한정적임은 물론 미생물문제가 있어 Reuse에서는 통상 거론되지 못하며, 중금속폐수의 Reuse등에 한정적으로 폐수처리에서 이용되고 있다.

반면 역삼투막처리법은 저농도 용액에서

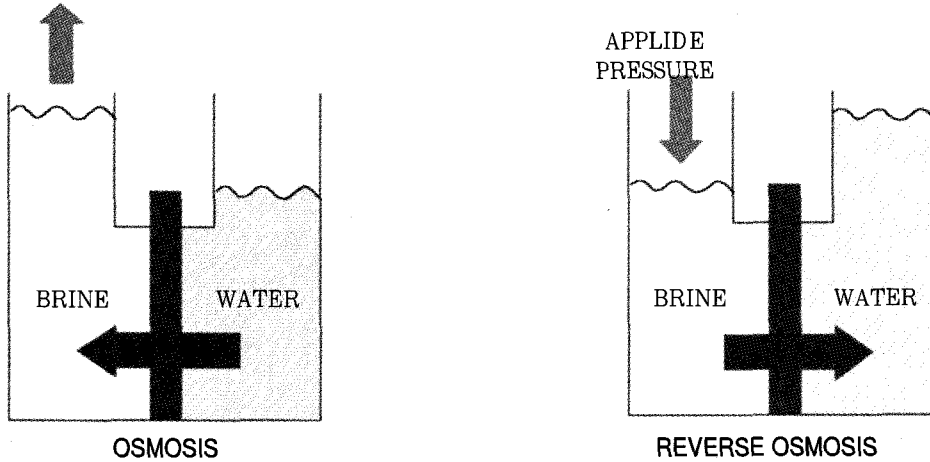
【그림 10-6. 이온교환시스템(3B3T형)의 Flow 개념도】



고농도 용액으로 이동하는 정상적인 삼투현상을 반  
대방향으로 진행되도록 고농도측에서 압력을 가하는

방법을 통해 고농도측의 불순물을 분리해 내는 방법  
이므로 막힘현상만 없다면 적용이 가능한 방법이다.

【 그림 10-7. 삼투작용과 역삼투 작용의 개념도 】



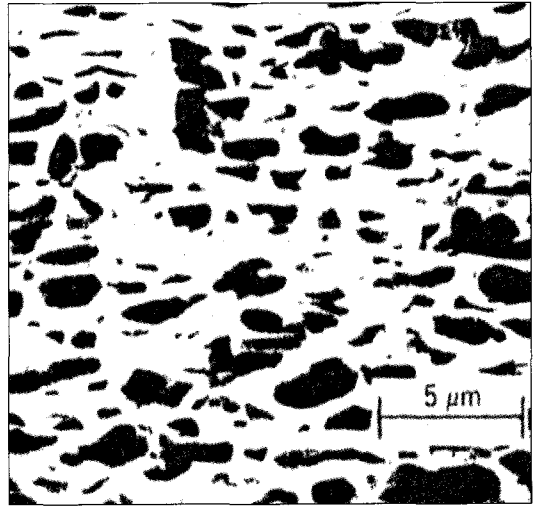
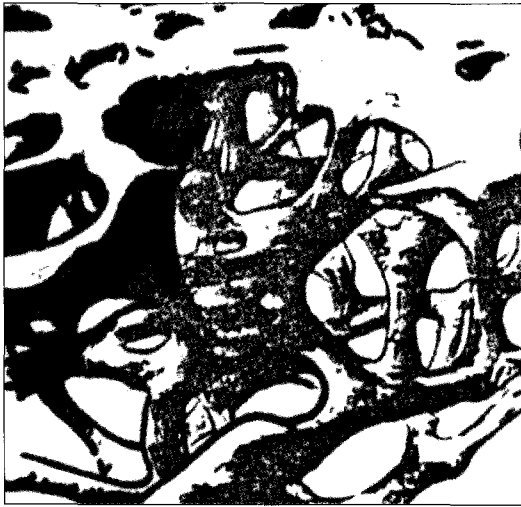
〈 표 10-13. RO모듈별 특징 비교〉

막의 재료	제조회사	막형태	모듈형식	상품명
초 산 셀룰로오즈계 (CA)	U.O.P	비대칭막	SPIRAL, 관형	ROGA
	ENVIROGENICS	"	"	ENRO
	DESALINATION	"	SPIRAL	
	DU PONT	"	"	C-1'
	OSMONICS	"	"	
	DOW	"	HOLLOW FIBER	DOWEX
	TORAY	"	SPIRAL	SC-3100P
	KURITA	"	"	KROC-85
TOYOBO	"	HOLLOW FIBER	HR-5230	
NITTO-ELECTRIC	"	관형		
POLYAMIDE계 (PA)	DU PONT	"	HOLLOW FIBER	PERMASEP B-10
		"	SPIRAL	" B-9 PERMASEP B-15
복소환 POLYMER계	CELLANEASE	"	SPIRAL	
	TELJIN	"	HOLLOW FIBER 관형	PBIL
수용성 POLYMER계 가교계	NORTH STAR	복합막	SPIRAL, 관형	NS-100
	U.O.P		SPIRAL	PA-300 PA-100 LP-300 RO-100
	SMITOMO	"	관형	
중합성 MONOMER계	NORTH STAR	복합막	SPIRAL	NS-200
	ENVIROGENICS		"	SPFA(NS-200)
	OSMONICS	"	"	NS-200
	TORAY	"	"	PEC-1000
	FILM TECH	"	"	FT-30
	F R L	"	HOLLOW FIBER	NS-200
	GULF SOUTH	"	"	
	REARCH INS-	"	"	
	TITUTE	"	SPIRAL	NS-200
	NITTO	"	"	
ELECTRIC	"	"	NTR-7100 NTR-7250	

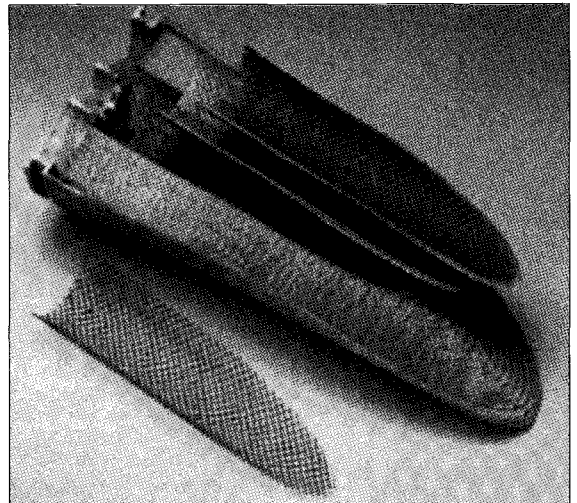
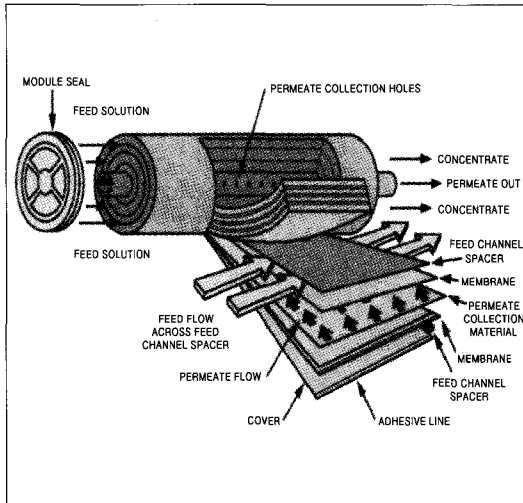
〈 표 10-14. 분리방법에 따른 물질의 분리효과 비교 〉

	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	

【 그림 10-8. 역삼투막표면 공극의 전자현미경 사진 】



【 그림 10-9. 역삼투막 Module구성과 세부 구성 사진 】



다. 효율적인 Reuse를 위한 처리 시스템의 구성

Reuse란 막연하고도 포괄적인 영역의 용도로 사용되는 재활용수로서, 저온의 냉각용으로 사용된 냉각수를 고온의 냉각용수로 재차 사용하는 Intermediate cooling water와 같이 단순한 flow sheet의 변경만으로 가능한 것도 있다.

또한 용수 부족분을 폐수 처리수로 보충하는 적극적인 Reuse방법도 있을 수 있으며 총량 규제로 전환되는 환경보호정책으로 『무방류 시스템』이 공론화되면서 더욱 필요도는 증가되고 있는 실정에 있다.

그러나 사용되고 버리는 물이라는 『waste』라는 조건과 깨끗하고 오염되지 않은 『용수』라는 상반된 조건을 동일한 조건으로 취급하는 것은 무리이며, 따라서 Waste를 최소화시키는 노력이 우선적 과제가 된다.

또한 Waste의 량과 함께 오염농도 또한 가급적 낮게 하려는 노력이 필요하다.

Reuse를 위한 후처리 설비는 Reuse water의 사용 용도에 적합한 수질의 설정과 이를 위한 제거장치로 구성될 수 있다.

각각의 용도에 대한 개략적인 구성 예는 하기와 같다.

《 표 10-15. Reuse 용도별 시스템 구성 예 》

용도	제거대상	시스템 구성
잡용수	· 유기물 · 색도 및 취기 · 현탁오염물	방류수 → 살균처리 → 활성탄흡착 → Micro filter → 세척 및 잡용수 (필요시 자외선 살균)
야적장 Spray water	· 현탁오염물 · 색도 및 취기	방류수 → Sand filter → 활성탄흡착
Boiler 급수	· 용존염류 및 유기물 · 이온	방류수 → 역상류식 Sand filter → Micro filter → Ultra filter → RO → Ion 교환수지
공업용수	· 유기물 · 이온	방류수 → Sand filter → 활성탄흡착 → Micro filter → RO

다음호에 계속