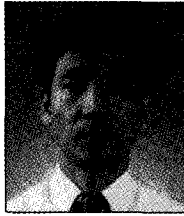


효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술 <38>



전 병 준

(주)프라이텍인터내셔널
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. 합섬·염색공장의 폐수처리
5. 식음료공장의 폐수처리
6. 제철·철강공장의 폐수처리
7. 미수·위생처리장의 폐수처리
8. 특정 오염물질의 처리기술
9. 폐수처리 신기술에 대한 이해
10. 폐수 재활용기술과 안정관리

가. 처리공정에 따른 예상수질

주지의 사실과도 같이 산업폐수를 Reuse하는 것은 대단히 어려운 것으로서 재활용을 위한 처리공법의 결정에 앞서 주요 오염원에 대한 정확한 파악과 처리방법의 검토가 선행되어야 올바른 처리공정이 결정되어질 수 있다. 또한 처리 공정은 사용처의 요구수질 허용 기준치의 80%이하로 최종처리수가 될 수 있도록 설계되어져야 안정적인 재활용이 가능하며, 향후 장기적인 관리 및 운전관리에 필요한 추가적인 부분도 고려하는 것이 바람직하다. 물론 처리비용에 대한 경제성은 처리공정의 결정에 있어 중요한 인자가 되지만 처리수의 재활용을 위해 요구되는 허용기준이 가장 기본적인 고려 인자가 되어야 한다.

하기에 고도처리 복합 공정별로 구분하여 예상처리수질을 명기하였다. [표10-26 참조]

이들 다양한 오염물의 처리중 가장 어려운 부분은 역시 물과 크기가 유사하거나 물보다 작은 분자나 이온의 처리가 특히 어려운 처리대상이다.

본란에서는 처리가 어려운 이온성분에 대한 처리방법에 대하여, 특히 이온교환처리법에 관한 추가적인 세부 사항들을 소개함으로써 재활용을 위해 이온교환처리를 통해 고도수질을 만드는 경우 등에 활용되기를 바라는 바이다. 이와 함께 각 산업체의 「업종별 산업폐수의 일

〈표 10-26. 고도처리 복합 공정의 예상 처리수질〉

Treatment process	Typical effluent quality						
	SS, mg/L	BOD ₅ , mg/L	COD, mg/L	Total N, mg/L	NH ₃ -N, mg/L	PO ₄ 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

반적 배출농도」를 별첨에 나타내었다.

나. 이온성 물질의 처리

물 속에 완전히 용해되어 이온형태로 존재하는 이온성 물질들은 물과 함께 자유로운 이동성을 갖기 때문에 응집처리나 여과처리로는 제거되지 않으며, 극히 부분적인 물질들만이 흡착이나 가교작용으로 제거될 뿐이다.

따라서 물 속에 존재하는 이온성 물질을 분리하기 위해서는 이온성 물질만을 선택적으로 흡착하는 이온교환 방법이나 증발되지 않는 무기물의 성질을 이용한 증발 농축법, 극히 작은 미세공극을 갖는 Membrane(膜)을 이용하여 물만을 통과시키는 역삼투막법, 이온성 물질의 용해도를 이용한 흡착이나 석출법 등이 실제 산업용 폐수처리에서 이용되고 있다.

〈표 10-27. 이온성 물질의 분리방법 개요〉

분리방법	구분	처리 방법 개요	특징 및 장단점
이온교환법 (Ion Exchange)		· 합성 이온교환수지 (resin) 층을 통과시켜, 양이온수지 및 음이온수지의 해당 이온을 선택적으로 흡착 포집	· 경제적 비용으로도 순수제조까지 가능 · 이온성이 없는 미세물질은 제거되지 않으므로 전처리로서 제거 필요 · 통상 대용량 처리보다 보일러 용수 공정 용수등의 중소용량의 용수 처리에 주로 이용 · 처리수의 전기 전도율로서 Purity 판단
역삼투막법 (R/O Membrane)		· 물분자의 크기보다 작은 공극을 갖는 막에 고압수를 가해 물분자만 겨우 빠져나가도록 하여 물 속의 이온을 포함한 오염물을 분리	· 고압운전 필요하며 통상 CA막 또는 PA막이 사용됨 · 대용량의 용 폐수처리가 가능 · 막의 오염을 최소화하기 위해서는 전처리 필요 · 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 유기폐수 등의 농축분리에 응용

구분 분리방법	처리 방법 개요	특징 및 장단점
흡착법 (Adsorption)	· 활성탄, 활성알루미늄, 활성 실리카 등의 흡착제를 이용하여 이온성 물질을 흡착분리	· 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 처리 효율에 직결

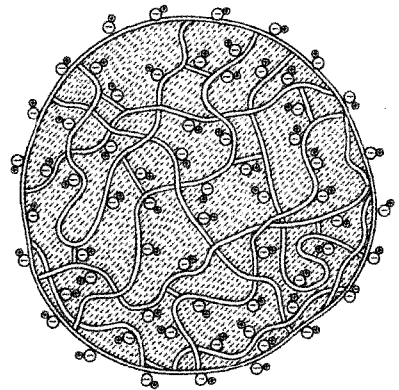
다. 이온교환법(Ion Exchange Treatment)

이온교환법의 시초는 역사적으로는 산업혁명시기로 거슬러 올라간다. 증기기관의 발명을 개기로 산업의 전환점을 맞게된 산업혁명은 유럽지역의 수질특성이 비교적 경도가 높은 지역이라는 수질특성과 맞물려 경도성분(특히 칼슘성분)이 고착화된 스케일 문제로 발전하고, 발생스케일에 의한 압력용기의 균열이나 파열까지 초래하는 문제로 귀결되었다.

이는 물 속의 이온성분중 하나인 경도성분은 주로 칼슘이온이며, 이것은 저온보다 고온에서 용해도가 감소하는 역용해도 성질을 갖고 있어 스케일이 발생한 것에 기인한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 대량의 탄산염을 투입하거나 석회를 투입하여 칼슘염을 제거하는 방법들이(Softning Treatment) 고안되었다.

그러나 보다 획기적인 방법으로 Zeolite라는 광석을 이용하는 방법이 제안되었는데 Zeolite는 알루미늄 광석에 불순물로서 Na^+ , K^+ 등과 같은 이온화경향이 높은 금속이온이 포함되어 있어 물 속의 칼슘과 접촉하게 되면 광석중의 Na^+ 성분은 용출하고 물 속의 칼슘성분은 광석과 흡착하는 이온교환적 특성을 갖는 광석이다. 근세에 들어 미국의 Rohm and Haas사에서 Zeolite 광석을 화학적으로 합성수지로 재현하여 상업화함으로써 보편화되기 시작하였다.

합성 Zeolite수지(이온교환수지)는 칼슘성분과 같은 물속의 양이온성 이온과 수지에 부착된 Na^+ 성분이 서로 교환되는 "Give and Take"반응을 수행하여 스케일 발생의 주요 원인물질을 스케일발생 가능성이 낮은 물질로 전환시키는 효과를 주는 기능을 수행한다. 그러나 오늘날의 합성 이온교환수지는 Na^+ 이온이 부착된 양이온 교환수지에 산(Acid)을 가하여 H^+ 형태로 전환시킨 양이온교환수지, 말단기에 OH^- 를 결합시킨 음이온교환수지 까지 상용화되어 이온성물질의 제거에 이용되고 있다.



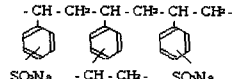
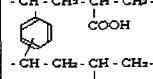
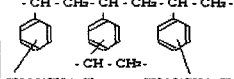
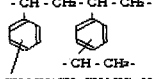
- ⊖ Fixed anion exchange radical SO_3^- , etc.
- ⊕ Corresponding cation, Na^+ , etc.
- Styrene chain
- Divinylbenzene cross-link
- ⋮ Water of hydration

〈그림10-10. 양이온 교환수지의 구조에〉

이온교환수지는 『Give and Take』 반응에 의해 물 속의 이온성물질을 제거하므로 수지말단에 이온성물질이 모

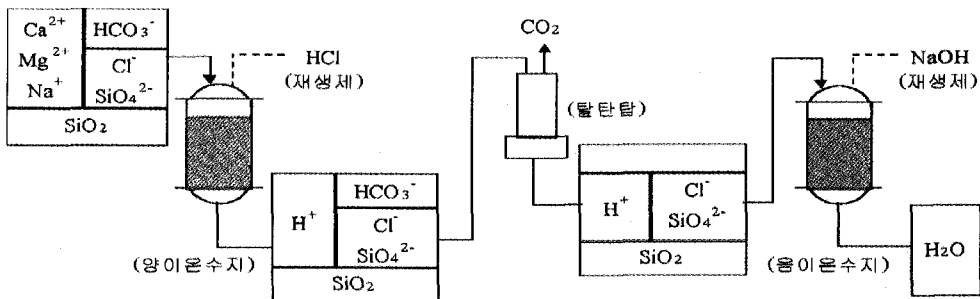
두 흡착되면 재생을 통하여 다시 처음상태로 복구시켜야 한다.

〈표 10-28. 각종 이온교환수지의 물성〉

항 목	Cation exchange resin		Anion exchange resin	
	Strong acid	Weak acid	Strong basic	Weak basic
Structural formula	$\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$  SO_3Na $\text{-CH-CH}_2\text{-}$ SO_3Na	$\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$  COOH $\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$ COOH	$\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$  $\text{CH}_2\text{N(CH}_3)_2\text{Cl}$ $\text{-CH-CH}_2\text{-}$ $\text{CH}_2\text{N(CH}_3)_2\text{Cl}$	$\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$  $\text{CH}_2\text{NH(CH}_2\text{CH}_2\text{NH)}_2\text{H}$ $\text{-CH-CH}_2\text{-}$
Ion-form of commodity	Na-form	H-form	Cl-form	OH-form
Color and form	Light brown translucent beads	White opaque beads	Light brown translucent beads	Light yellow opaque beads
Apparent density(g/L) (reference value)	825	690	685	650
Moisture [%]	43 ~ 50	40 ~ 46	43 ~ 47	39 ~ 45
Exchange capacity (meq/L)	above 1.9	above 3.5	above 1.3	above 2.5
do [gCaCO ₃ /L]	above 95	-	above 65	-
Effective diameter	0.4 ~ 0.6	0.35 ~ 0.55	0.35 ~ 0.55	0.35 ~ 0.55
Uniformity coefficient	below 1.6	below 1.6	below 1.6	below 1.6
Size range [μ] (below 297μ : below 1%)	1,190 ~ 297	1,190 ~ 297	1,190 ~ 297	1,190 ~ 297
Durable temperature [°C]	below 120 (Na, H-form)	120 (H, Na-form)	below 60 (OH-form), below 80 (Cl-form)	100 (OH-form)
Effective pH range	0 ~ 14	4 ~ 14	0 ~ 14	0 ~ 9

재생은 통상 연수장치(Softner)의 경우에는 소금(NaCl)을 사용하며, 순수장치의 양이온 교환수지의 경우에는 염산(HCl)이나 황산(H₂SO₄)을, 음이온 교환수지[가성소다(NaOH)]를 5~10% 농도로 침적시켜 재생하게 된다. 재생반응은 농도차에 의해 진행되므로 재

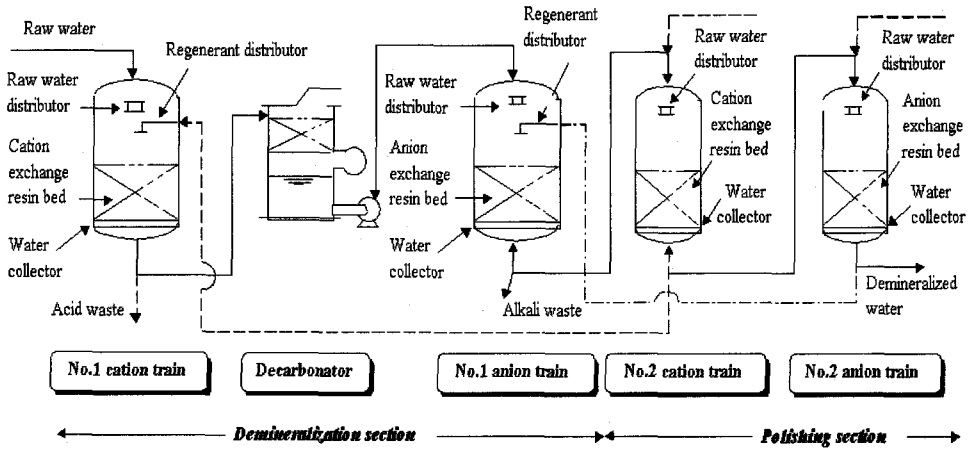
생제의 농도는 5% 이상이 적합하다. 물 속의 이온성물질을 제거하는 이온교환수지의 이용은 오염물 농도가 높을수록 재생주기가 단축되기 때문에 주로 공정용수의 순수제조나 보일러용수의 제조 등에 주로 이용되고, 폐수처리에서는 중금속의 제거 등에 이용되고 있다.



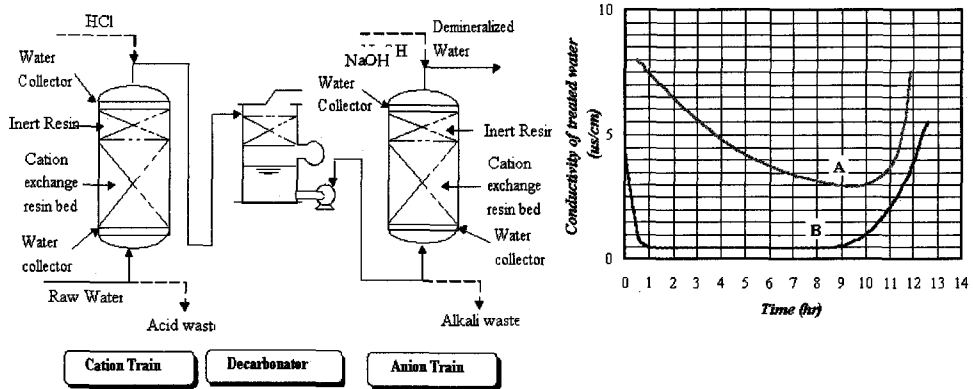
〈그림 10-11. 순수 제거 처리장치(3B3T형)의 Flow 개념도〉

〈표 10-29. 재생반응의 예〉

구분	반응식	재생제
순수장치	$(R-SO_3)_2Ca + 2H^+ \leftrightarrow 2R-SO_3H + Ca^{2+}$ $(R-N)_2SO_4 + 2OH^- \leftrightarrow 2R-NOH + SO_4^{2-}$	· 염산(황산) (HCl, H ₂ SO ₄) · 가성소다 (NaOH)
연수장치	$(R-SO_3)_2Ca + 2NaCl \leftrightarrow 2R-SO_3Na + CaCl_2$	· 소금 (NaCl)



〈그림 10-11. 4Bed-1 탈기탑 구성형태의 순수장치 Flow〉

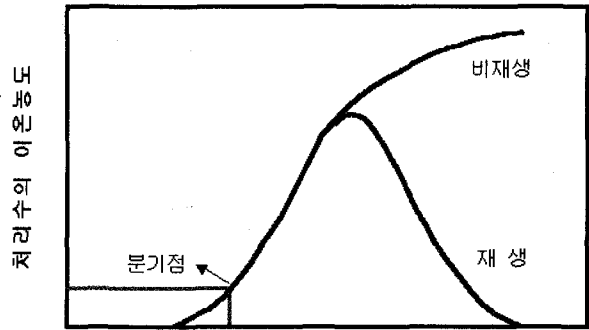


〈그림 10-12. 항류재생식 순수장치와 처리 수질 예〉

이온교환수지를 이용한 폐수처리 방법은 폐수중에 함유된 유해 이온물질을 물 속의 이온물질을 모두 제거하면서 해당이온을 제거하게 된다. 결국, 이온교환수지에 의한 폐수처리는 선택적인 이온제거는 불가능하며, 이온교환수지가 이온성분에 의해 포화되면 재생해야 한다.

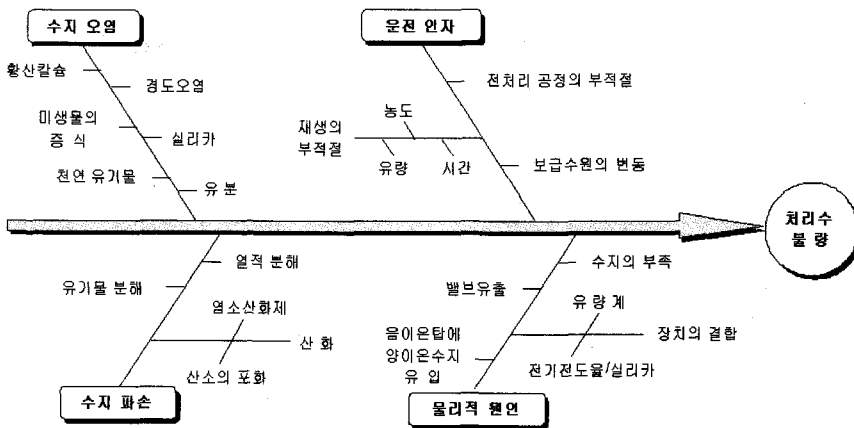
또한 배출처리의 경우 배출수중의 기준 농도이상에 달하게 되면 재생이 필요하게 되며 이점을 Beak-point(파과점)라고 한다.

통상, 이온교환수지의 완벽한 오염물 제거 효과를 얻기 위해서는 전처리를 통한 Suspended Solid의 제거, 미생물의 살균제거, 가급적 기타 오염원이 낮은 폐수의 공급 등 예비처리가 필요하다. 또한, 이온교환 처리시의 처리수질이 불량하거나 처리수 채수량이 감소될 경우에는 재반 조건과 운전상황의 검토가 필요하다.

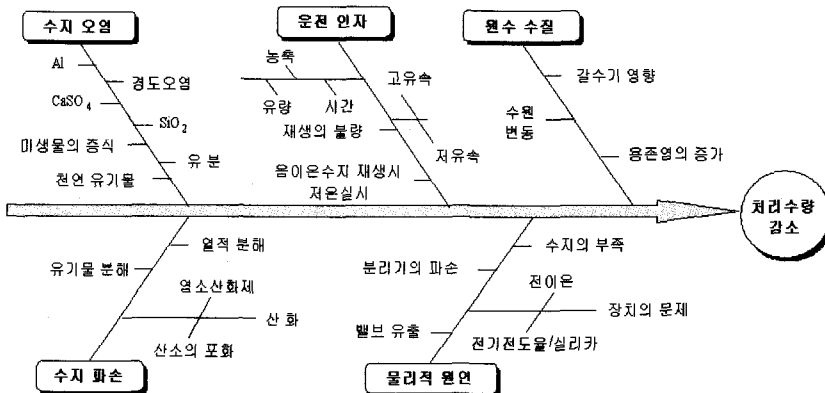


처리수 부피

〈그림 10-13. 이온교환수지의 파과곡선〉



〈표 10-29. 처리수질 불량시 Trouble Shooting〉



〈표 10-30. 처리수량 감소(재생주기 단축) 원인 고찰〉

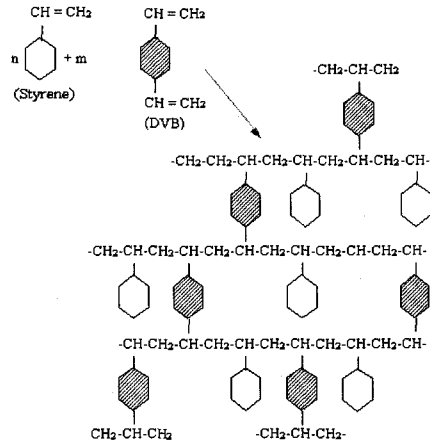
이온교환수지중 양이온수지를 이용하는 연수장치의 경우 용수처리를 기준으로한 재생 주기와 필요 수지의 양은 다 음 식에 의해 계산될 수 있다.

이와 함께 이온교환수지는 자연분해 및 산 염기에 의한

가수분해로 인하여 연간 약 5~10%의 감소가 발생하기 때문에 실제 운전시에는 이를 감안하여 보충 해주는 배려 가 필요하다.

$$\text{수지량}(\ell) = \frac{\text{시간당채수량}(\text{m}^3/\text{hr}) \times \text{Cycle시간}(\text{hr}) \times \text{전경도} \times \text{안전계수}}{\text{BTC}}$$

- Cycle시간 : 세정주기시간. 재생 후 운전 개시점으로부터 다음 재생까지 도달하는 시간
- 전 경 도 : 통상 Total Hardness 농도 (ppm as CaCO₃)
- 안전계수 : 1.1 ~ 1.25
- BTC : 수지의 관류용량, 제품회사의 factor로서 일반적으로 51~53 에 해당



<그림 10-14. 고분자 이온교환수지>

(Copolymer of Styrene and divinylbenzene)

별첨자료

◎ 업종별 산업폐수의 일반적 배출농도

(단위 : mg/ℓ)

업종	PH	BOD	COD	SS	N - H
1. 유기화학물제조시설	3~12	300~6500	2000~1300		
2. 비료제조시설					
● 요소비료	7~8		100~200	100~200	
● 인산, 복합비료	2~4			100~150	10~30
3. 합성고무 제조시설	4~8	100~500	100~500	100~800	
4. 의약품 제조시설	5~9	500~700	500~700	200~300	
5. 비누, 세정제 제품 제조시설					
● 비누	12		830	290	
● 계면활성제	6~8.5		100~300	10~50	10~50
6. 고무제품 및 플라스틱					
● 제품제조시설					
● 타이어	5~7		300~600	150~300	5~8
7. 종이제품 제조시설					
● 골판지	6~7	1050	900	1100	20
● 단교류지	5~7	1180	960	1800	28
● 한지	8~11	110	60	320	
● 지판용지, 보류지, 순백지	6	800	700	900	

업종	PH	BOD	COD	SS	N-H
● 화장지(원단)	7				
	7	465	560	278	4.5
● 생리대, 기저귀	6-7	700	400	750	40
● 초지	4-8	500	480	800	
● 단보류지	5-7	400-500	500-550	800-1800	
● 마닐라지	6-7	900	520	640	28
● 백상지	6-7	800	720	1200	
● 중심지	6-8	1250	900	1100	
● 백라이나	5	110	950	950	40
● 한지, 장판		510	425	380	
		200	170	180	40
8. 식료품제조시설					
● 도시락, 김치	7-8	760	300	300	20
● 양념볼고기					
● 건농산물	4-10	1000	700	750	50
● 밀사을, 경마량	7.5	550		470	
● 두부	6-7	900		350	20
● 어분사료, 연육	7	47000	34000	52000	6500
● 쇼팅, 케찹, 초코렛	5-6	1500		500	1000
● 단무지, 오이지	4	570	530	340	22
● 도계(닭가공)	6-7	600	480	620	60
● 유지밀, 전지밀	4	1250	1400	2100	340
● 정어링통조림	7-8	2900	1700	860	200
● 전분, 구루텐	4	2700	2500	1700	7
● 우유, 치즈, 버터	8	1200	720	340	75
● 라면	7.5	310	150	130	5
● 스펙공장	6-8	500	460	490	42
● 식빵, 피자	7	800	700	500	50
● 카스테라					
● 조미어패류	6-8	3400	1400	950	20
● 쿠키, 비스킷	5	2300	2100	420-1500	40
● 새우, 피조개, 참치	8	2000	1800	970	9
● 굴, 홍합, 건굴	6-8	2000	1500		150
● 통조림				60000	
● 주정	4.2	60000	43000		80
			-80000	22000	
● 주정(정재용)	3-4	25000	24000	-30000	40-50-
	7	-35000	-30000	700	
● 맥주, 맥가	5	12000	-610	200	

업종	PH	BOD	COD	SS	N - H	
● 만두, 햄버거	6-8	530	500		60	
● 돈까스, 튀김				400		
● 진미오징어	7-8	1000	550		40	
● 홍게살				300		
● 두유	9-10	1020	780	770	30	
● 오징어, 가지미	7	3200	1500		210	
● 명태, 연육				370		
● 간장, 된장, 고추장	6-8	450	520		28	
● 짜장						
● 우유류, 발효유	7	440	220	240	120	
● 커피, 프리마	5-6.5	2200-2700	1500-1700	1100	170-300	
● 전분, 물엿, 포도당	7	900	810	190		
● 포도주, 보드카	10	2400	1900	260		
9. 가죽, 모피제품제조시설						
● 우피	4-12	1200-	800-1600	1200-	70-150	
		2000		3500	1000	Cr ⁺³ 40-100
● 돈피	4-10	1500-2500	1100-	1800-	210-280	
● 양피	4-11	200-400	2400	3200	260	Cr ⁺³ 15-30
● 오리털	8-10	1200	220-420	290-360	20-50	Cr ⁺³ 50
● 멩크, 여우, 토끼	3-5		110	860	45	
● 비바		2000				
● 의류지, 샌생지	12	3000	1800	2500	440	Cr ⁺³ 50
● 신발가죽	3-5		1600	470	55	Cr ⁺³ 14
10. 1차금속제조시설	1-5	200-300	200-300	1000-	5	Cr ⁺⁶ 65-20
11. 금속광업시설	3-8	250-300	250-300	500-800	9	
12. 비금속광업시설	3-8			5000-8000		
13. 비금속광물제조시설	6-7	200-300	200-300	1500-		Pb 10-30
14. 인쇄, 출판시설	2-12	400-600	400-600	100-400		
15. 사진처리시설	6-8	200-300	200-300	250-300	20-30	
16. 병원시설	4-8	250-300	250-300	250-300		CN, Cr ⁺⁶ 대장균
17. 이화학시험시설	3-12	100-300	100-300	100-200	5	중금속류
18. 가공, 금속제조시설						
● 인쇄회로기판	2-3	200	200	50	12	Zn, Cr ⁺⁶ , Pb, C
● 알루미늄(AL) 샷시	2-3		60-100	40-90	5	Cu, Cr
	6-7		250-320	310-410	7	Zn, Cr ⁺⁶ , Pb, Cu
● 차량	4-10	600-800	300-900	150-300	15-40	Zn, Cr ⁺⁶ , Pb
● 주조, 엔진기어	6-10	500	500	220	150	
● 반도체	1-3		200	300	40	Zn, Fe

업종	PH	BOD	COD	SS	N - H	
● 볼트	4		180	440	10	Zn, Cr ⁶⁺
● 금속비스무스						
● 산화	2-12		180	250	5	Cd, Cr ⁶⁺ , Pb, As, Cu
● 몰리브덴						Mn, F
● 세라믹콘덴서	3-13		90-180	60	4	Sn, Ni, Pb
● 관 이음쇠	4-5		250-300	370-530	8	Zn, F
● 자동차부품						
19. 섬유제품제조시설						온도, 색도
● 아크릴사염색	3	490	310	120	6	
● 염색, 표백	4-12	410	350	160	8	
● 화섬염색	11	240	220	240	8	
● 화섬, 혼방염색	11	340	310	240	42	
● 나이론염색	9	510	410	260	50	
● 폴리에스테르염색	12	1100	1300	850	42	
● 나이론사염색	8	180	180	100	600	
● 세모가공	10	6000	6000	4000		
● 면, T/C, 면사염물	10-11	1600	1180	730	30	
● 자연섬유사	6-12	180	190	130	160	
● 혼방, 면, 아크릴직물	9-12	600	400	300	5	
● 방직사, 합연사, 가공사	12	350	300	200		
● 직물	10	760	610	460	58	
● T/C, 직물	9-12	410	430	380	20	

다음호에 계속

인터넷을 통해 환경기술 · 정책을
업그레이드 시킵시다.

빠른 환경기술종합커뮤니티는

www.keef.or.kr (한국환경기술인연합회)로