

나. 석유화학 공장의 폐수 특성

통상 정제된 Naphtha를 원료로하여 NCC 공장에서 이를 분해한 뒤 단위 순물질로 분리하고 이를 Down Stream이라고 할 수 있는 연계 공장의 원료로 이송하여 각종 플라스틱류 및 합성고무나 섬유 등의 원료에 이르기까지 방대한 형태의 관련 제품을 생산하게 된다.

결국 이러한 방대한 영역 제품을 생산하는

# 용수사용량 절감 및 폐수 재활용 방안 (4)

전 병 준

(주) 한수 기술부 부장 대행

각종 공정에서 발생하는 석유화학 공정의 폐수들은 유분을 함유하거나 용해성 유기물의 형태로 수중에 포함된 경우가 많다.

따라서 주요한 처리 대상물질에 따라 처리 방법이 결정되어야 하며 대표적 예를 <표 5-3>

( 표 5-3. 처리대상 물질과 처리 공정 분류 )

Contaminants	Treatment Unit Process
Suspended Solid	Screening, Settling of Flotation with / without Coagulation, Filtration
Colour	Settling of Flotation with Coagulation Adsorption by Activated Carbon, Oxydation or Reduction
Odour	Aeration, Adsorption by Activated Carbon, Oxydation or Reduction
BOD	Biological treatment, Adsorption by Activated Carbon
COD	Settling or flotation with Coagulation Biological Treatment, Oxydation, Adsorption by Activated Carbon
Oil	Adsorption, Filtration, Biological treatment, Flotation
Heavy Metals	pH Adjustment followed by Coagulation and Settling, Adsorption by resin, Oxydation or Reduction

에 나타내었고 주요특성은 <표 5-4>에, 유기물의 종류별 COD, BOD를 <표 5-5>에 각각 나타내었다.

[ 표 5-4. 석유화학 공장들의 주요 생산 품목별 폐수 특성 ]

Facilities	Process	Production Capacity ton/year	Wastewater(Figures are indicated with ppm except Q'ty and pH Value.)									
			Q'ty m/d	pH value	BOD <sub>5</sub>	COD <sub>mn</sub>	SS	Oil	Phenol	Others	Note	
Ethylene		500,000	3,750	8	300	400	50	30	20	Na <sub>2</sub> S 8%	Wastewater	
Ammonia	Braun	330,000	100	13~14	10,000	15,000	100	300		NaSH 3%	Waste soda	
Methyl Alcohol		100,000	60	7	1,500	300	10	1				
Vinylchloride Monomer	Oxychlorination	150,000	750	6		100	100				Stripped water	
Polyvinylchloride		75,000	750	6		20~70	50	2				
Low Density Polyethylene		70,000	1,400	7.4	10	5	5	2				
High Density Polyethylene	Ziegler	75,000	900	7.5		60	1,150	10				
Styrene Monomer		100,000	250	7		150	40	5	2			
Ethylene Oxide		60,000	15	7	3,100	3,000	100	1				
Ethylene Glycol		50,000	1,750	7	710	700	4	1				
Acetaldehyde	Wacker	100,000	480	7	1,200	800	100	2			Neutralized Water	
Ethyl Alcohol		50,000	1,000	11	150	50	3	1				
Ethylene Propylene Diene copolymer(EPDM)			4,500	7	100	50	100	5			Oil separated water	
Octanol	Oxosynthesis	40,000	500	10	2,800	1,400	40	10			Oil separated water	
Acetic Acid		70,000	40	3		1,000						
Vinyl Acetate Monomer		100,000	100	6		400						
Propylene Oxide		50,000	500	7~8		50,000	100	1				
Acrylonitrile			1,000	6		13,500	50	15		CN 30	From An stripper	
		75,000	1,000	6.5		16,000	50			CN 600	From Ammonium sulfate recovery	
Cumene, Phenol, Acetone	CU	140,000										
	PHE.											
	ACE.	100,000	1,900	5~6		190	300	7	2			
		60,000										
Methylmethacrylate		55,000	1,200	2		90	5			CN 25		
Isoprene		25,000	500	8		400	30					
Terephthalic Acid		30,000	220	11	7,000	3,700	290	3				
Phthalic Anhydride	Oxoxylene	30,000	60	7		29,200	100	1				
Alkylbenzene		25,000	180	5~9	420	225	30	25				
SBR, NBR		100,000	5,000	6~7.5	280	210	140	30				
Polybutadiene		50,000	3,500	6.5	80	50	8	10			Supernatant of settling	
ABR Resin	Emulsion Polymerization	50,000	1,000	7.5	2,000	2,000	1,500	50			Neutralized water	

[ 표 5-5. 유기물 종류에 따른 ThOD, COD, BOD ]

Substance	Formula	B.P (°C)	ThOD (g/g)	COD(Cr)		COD(Mn)		BOD <sub>5</sub>	
				(g/g)	(%)	(g/g)	(%)	(g/g)	(%)
Formic acid	HCOOH	100.80	0.348	0.343	98.7	0.049	14(16)	0.24	68
Acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	117.80	1.070	1.010	94.7	0.074	7(9)	0.76	71
Propionic acid	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	140.80	1.510	1.460	96.7	0.130	8(10)	1.22	81
Butyric acid	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	163.50	1.820	1.780	97.8	0.079	4(5)	-	-
Valeric acid	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	187.00	2.040	1.900	93.1	0.079	4(5)	-	-
Stearic acid	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	238.00	0.930	2.700	92.2	0	0(0)	-	-
Iso-butylic acid	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH	154.50	1.820	1.760	96.7	0.120	7(8)	1.03	57
Iso-valeric acid	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COOH	176.50	2.040	1.900	93.1	0.086	4(6)	-	-
Lactic acid	CH <sub>3</sub> CH(OH)COOH	-	1.070	0.937	87.6	0.420	40	-	-
Malic acid	HOOC · CH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	-	0.716	0.684	95.5	0.550	77	-	-
Tartaric acid	(CH(OH)COOH) <sub>2</sub>	-	0.533	0.519	97.4	0.490	93	-	-
Citric acid	COOH · CH <sub>2</sub> · C(CH <sub>3</sub> )COOH CH <sub>2</sub> · COOH	-	0.686	0.543	79.2	0.400	60	-	-
Form aldehyde	HCHO	-21.00	1.070	0.499	-	0.190	-	0.30	-
				(0.813)	76	0.46	43	0.38	36)
Acetaldehyde	CH <sub>3</sub> CHO	20.20	1.820	1.05	57.8	0.19	10	0.80	44
Acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	56.30	2.210	1.880	85.1	0	0	0.46	21
Methyl ethyl ketone	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	79.60	2.410	1.900	77.9	0.008	< 1	0.32	13
Ethyl ether	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · O · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	34.38	2.590	0.840	32.4	0.010	< 1	0	0
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	64.65	1.500	1.430	95.3	0.400	27(33)	1.02	68
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78.30	2.090	1.980	94.7	0.230	11(14)	1.60	72
1-propanol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	97.15	2.400	2.240	93.3	0.310	13(12)	1.54	59
1-butanol	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	117.50	2.590	2.400	92.7	0.280	11(12)	-	-
2-propanol	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	82.40	2.400	2.240	93.3	0.064	3(5)	-	-
2-butanol	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	98.50	2.590	2.290	83.4	0.240	9(12)	-	-
Glycerin	HO · CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	290.00	1.220	1.170	95.9	0.630	52	0.81	66
Ethyl acetate	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	76.82	1.820	1.420	78.0	0.075	4	0.97	53
Iso-butyl acetate	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	108.00	2.210	1.870	84.6	0.048	2	0.40	18
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80.13	3.080	0.526	-	0	0	0	0
Toluene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	110.80	3.130	0.679	-	< 1.000	1	0.02	1
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	182.20	2.330	2.350	98.7	1.73~1.49	63~73	1.86	78
Aniline	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	184.55	2.410	3.090	128.0	2.07~2.60	86~108	0.07	3
Benzoic acid	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	-	1.970	1.950	99.0	0.085	4	1.25	64
Cresol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )OH	191~203	2.520	2.470	98.0	1.280	51	1.29	52
Glycine	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-	0.639	0.642	100.0	0.020	3	0.10	15
Glutamic acid	HOOC · CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH	-	0.980	1.010	103.0	0.060	6	1.57	77
Alanine	CH <sub>3</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH	-	1.080	1.050	97.2	0.007	< 1	-	-
Methionine	CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH	-	1.290	1.160	89.9	0.045	4	-	-
Valine	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH(NH <sub>2</sub> )COOH	-	1.640	1.650	101.0	-	-	-	-
Aspartic acid	HOOC · CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH	-	0.722	0.720	99.7	-	-	0.36	50

다. 제지 · 펄프 공장 폐수처리

제지 · 펄프의 생산공정은 목재를 파쇄 후 증

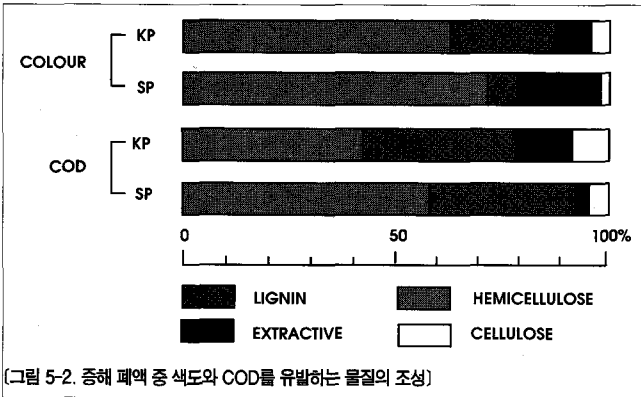
해하여 Fiber(섬유질)성분을 선별하는 것이 펄프공정이라 할 수 있고, 펄프에 각종 첨가물

[ 표 5-6. 제지 펄프 제조공정과 폐수 특성 ]

Process	Contaminants	Remark
Wood preparation (barker and chipper)	Bark, wood chips and wood dust	SS, colour
Digestion (screen, decker)	Lignin and other organic substances	BOD, COD, colour
Recovery (condensed water of an evaporator)	Acetic acid and methanol	BOD
Cleaning	Knot, fiber	BOD, COD, and SS
Bleaching	Lignin chloride, reducing sugar and organic acid	BOD, COD SS and colour
Paper making (Paper machine)	Fine fiber fillings such as clay and asbestos	SS (colour)

(Clay 또는 Rubber 등)을 가하여 종이의 형태로 만드는 공정이 제지공정이라고 할 수 있다.

그런데 이들 제지·펄프의 거의 모든 공정은 물을 바탕으로서, 물에 펄프를 풀어 놓거나 첨가물을 녹여서 제품의 형태로 완성될 때까지 순환되므로 최종적으로 이들이 배출될 때는 각종 공정물질이 혼합된 형태로 배출되게 되고



[ 그림 5-2. 증해 폐액 중 색도와 COD를 유발하는 물질의 조성 ]

그 농도 또한 상당히 높게 된다.

특히 펄프 생산공정에서는 섬유이외의 성분은 폐수로 배출된다고 볼 수 있으며, 증해에 사용된 약제의 종류에 따라 폐수 특성이 상당폭 변화하고 pH나 황화물 농도도 이에 따라 변화하는 특징을 갖게 된다. 제지 생산공정에서는

펄프나 폐지를 원료로하여 종이를 만드는 것이므로 부유물질로서 미세한 섬유질이나 각종의 충전제를 함유하는 것이 특징이나 BOD, COD 등은 펄프 폐수처럼 높지는 않다.

### 라. 섬유·염색공장의 폐수처리

섬유·염색공장에서 발생하는 폐수의 가장 큰 특징은 색도의 발생이 대단히 높다는 것이다. 그러나 폐수 발생 공정에 따라 산·알칼리 폐수가 발생하거나 BOD 또는 COD, 냄새 등이 문제가 될 수도 있지만 가장 큰 문제는 역시 공정 중 사용된 염료에 의한 색도의 문제다. 색도는 미관상의 문제 뿐 아니라 수중의 일광 투과를 차단하여 탄소동화작용을 방해하고, 또한 용해성 유기물이 다량 존재하는 경우가 많으며 공정에 따라 다양한 종류의 폐수가 발생하게 된다.

염색의 방법으로는 섬유를 「염료·조제물」이 공존하는 혼합염욕에서 균일하게 염색하는 침염법과 일정한 모양을 섬유에 염색하는 날염법이 있다. 날염은 병염이라고도 하는데, 염료를 침염과 같이 용해시켜 사용하는 것이 아니라, 염료를 호료와 같이 점도가 높은 Colloid에 혼합 확산하는 방법으로 염색용액을 Roller등으로 섬유의 표면에 인쇄한 후 증기열을 가하는 등의 후처리로 염료를 섬유에 고착시켜 무늬모양을 염착시킨 후 물로 세척하여 나머지의 염색여액은 제거하는 방법이다.

따라서 염색폐수는 염색방법이나 섬유, 염료 조제, 염색장치 등의 종류나 성상에 따라 다양한 변화를 나타낸다. 아울러 염색공정은 대단위의 폐수가 발생하고 국내의 경우 염색공장들이 대부분 집중되어 있어 통합 처리장들이 운영되고 있는 실정이다.

[ 표 5-7. 제지·필프 공정의 폐수 발생량과 특성 ]

Pulp and Paper Making Process	Wastewater					Remarks	
	Qty (m <sup>3</sup> /ton Products)	pH Value	BOD <sub>5</sub> (PP <sub>m</sub> )	COD <sub>Mn</sub> (PP <sub>m</sub> )	SS (PP <sub>m</sub> )		
Pulp Refiner Ground Wood Pulp RGP	8~10	5.2~5.5	860	1,200	885		
Mill	Unbleached Sulphite Pulp USP	90~110	2.5~5.5	790	645	140	
	Bleached Sulphite Pulp BSP	140~160	3~6.5	870	730	180	Approx. 97~98% of cooking wash liquor is recovered by distillation.
	Unbleached Kraft Pulp UKP	80~100	7~8	120	220	150	
	Bleached Kraft Pulp BKP	120~160	8~11	220	320	120	
	Re-used Pulp	120~150	9~10	220	350	300	Waste newspaper is used as raw material. Deinking and Bleaching using NaOH, Sodium Silicate, detergent and H <sub>2</sub> O are performed.
Paper	News Print Paper	40~50	5.8~6.5	250	270	250	RGP, GP and small quantity of SP are used as raw material.
Mill	Kraft Paper for Paper Bag	110~140	5.8~6.5	40	20	75	Raw material is UKP.
	Printing Paper	100~140	5.8~6.5	30	60	10	Wastewater from coater is not included.
	Rice Paper	140~170	5.5~6.5	40	30	80	
	Paper Board for Paper Box	70~100	5.5~6.5	75	110	80	Raw material is UKP and waste paper board. BKP is used for surface of paper board and for medium recovered pulp from waste news paper is used.
	White Paper Board	80~100	5.5~8.6	130	200	200	CYLINDER machine is operated.

[ 표 5-8. 염색폐수 1일간의 폐수분석 예 ]

	7 시	10 시	13 시	14.5 시	16 시	19 시	혼 합
수온(°C)	22.2	26.0	28.0	27.2	26.2	23.2	24.2
외상	백탁	황갈색탁	황색탁	황색탁	담녹색탁	적색탁	담황색탁
pH	10.65	12.19	12.17	12.41	12.52	11.82	12.21
냄새	염소취, 초산취	알카리취	약한 염소취	약한 염소취	석회취	염소취	염소취
탁도(도)	130	180	75	240	70	17	120
투시도	5.5	5.5	8.0	4.3	7.1	6.1	6.0
DO(ppm)	11.2	1.0	11.2	10.2	6.1	5.2	4.2
BOD(ppm)	69.3	196.7	59.0	361.6	50.3	50.2	47.8
COD(ppm)	166	330	138	535	171	93	230
부유물질(ppm)	88.6	180.6	131.4	294.7	122.9	115.9	131.7
염소이온(ppm)	171.0	123.9	132.9	111.0	182.1	724.0	211.0
중발잔류물(ppm)	1,101	2,153	1,705	2,474	3,300	3,396	2,017
경도(ppm)	50.3	41.4	46.4	49.5	49.3	68.5	39.2
Ether기용물(ppm)	18.0	59.8	12.5	22.0	17.6	14.1	20.1

통상 색도가 문제시되는 염색폐수는 <표 5-9>에 나타낸 것과 같이 염료의 종류에 따라 착색정도가 다르므로 폐수중의 농도도 상당폭 차이를 보일 수 있으며, 공정방법(연속식 또는 회분식)과 작업내용등도 변수가 되며 사용염료의 첨가물(염료조제)에 따라 변동되기도 한다. 염료조제인 첨가물 중 활성오니등 미생물에 영향인자가 될 수 있는 것은 유화소다, 중크롬산소다, 황산동, 페놀류 등이 있으며 pH는 높은 경우가 많다. 특히 유화염료와 건염료의 경우는 pH가 10이상을 나타낸다. 한편, 염료자체의 BOD는 특별한 경우 이외에는 일반적으로 낮으며, 주로 유기산과 계면활성제가 BOD 유발원으로 작용한다. 아울러 염료의 BOD는 500ppm미만정도가 대부분인 반면 COD는 현저히 높으며 SS는 일반적으로 낮다.

#### 마. 식품공장의 폐수처리

식품공장은 업종이 다양하고, 원료물질도 다양한 성상을 갖고 있으므로 폐수 또한 다양한 특성을 갖고 있다. 그러나 유기물을 주체로 하기 때문에 수중에 용해성으로 존재하는 경우가 많다.

식품공장의 폐수는 소규모 공장일 경우는 일반 표준활성오법으로도 무난히 처리되는 것이 일반적이지만 알콜 발효폐수와 같이 용해성이 대단히 높거나 어류 가공공장과 같이 고농도의 단백질이나 지방분이 높은 경우에는 일반 처리법으로는 처리가 곤란한 경우도 있다. <표 5-11, 12>에 대표적인 식품공장 폐수의 수질을 나타내었다.

[ 표 5-9. 각종 염료의 염착율 ]

염료의 종류	염착율(%)
직접염료	20~90
반응성 염료	70~92
산성 염료	90~100
매염, 산성 매염염료	90~100
CATION 염료	90~100
유화 염료	20~60
유화 건염 염료	30~70
건염 염료	60~90
분산 염료	90

[ 표 5-10. 염료의 종류에 따른 폐수중의 주요 화학성분 ]

염료의 종류	폐수중의 주요 화학성분
직접염료	염료, 망초, 식염, 탄산소다, 계면활성제
반응성 염료	염료, 가성소다, 인산소다, 중조, 망초, 요소, 계면활성제
산성 염료	염료, 망초, 황산암모늄, 초산, 황산, 계면활성제
산성매염 염료	염료, 초산, 망초, 중크롬산소다, 계면활성제
금속매염 염료	염료, 황산 초산소다, 황산암모늄, 망초, 계면활성제
CATION 염료	염료, 초산소다, 탄산소다, 초산암모늄, 망초, 계면활성제
황하 염료	염료, 초산소다, 탄산소다, 망초
건염 염료	염료, 가성소다, 하이드로 설파이드, 망초
나프롤 염료	염료, 가성소다, 염산, 이초산소다, 초산소다, 계면활성제
분산 염료	염료, 촉매(각종), 하이드로 설파이드, 계면활성제
안 료	안료, 암모니아, 알긴산소다, 수지, 광물유

[ 표 5-11. 통조림 가공 공장의 폐수 수질 예 ]

항목	공장구분	해동공장	증기운제	절 단	세 척	기 타	부산물 가 공
SS(ppm)	490~	550	50~100	480~1,340	10~40	800~1,100	100~ 600
CODMn(ppm)	800~1,000	-	-	800~1,500	40~60	200~ 400	400~1,000
BOD(ppm)	2,500~3,000	-	-	1,700~3,000	60~120	500~ 850	800~2,000

[ 표 5-12. 맥주발효 폐수의 수질 예 ]

항목	공장구분	보리세정	HOP Gas	맥아 Gas	세정폐수	세정폐수	혼합폐수
	공	정	폐	수	폐	수	(용
	정	수	수	(효	모)	(용	기)
TDS(ppm)	760	2300	7200	17000	800	2400	
유기물(%)	55	93	96	95	60	85.0	
용해분(ppm)	640	1300	800	12000	700	1420	
SS(ppm)	120	1000	6400	4500	100	1000	
pH	6.5	4	4	4	10.5	7.1	
BOD(ppm)	400	3400	850	20000	230	1700	