

전병준

(주)프라임텍 인터내셔널  
기술영업부장

# 효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술 <3>

## 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. 식육화장 공장의 폐수처리

### 3. 지·폴프공장의 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 안팎관리

## 나. 각종 활성오니법의 조작조건과 유해물질의 한계농도

[표-14. 각종 활성오니법의 일반적 관리기준]

조건	BOD 부하		폭기조내 혼입액의 부유농도 (MLSS)	오니량 (일)	송기량 (폐수량의 배수)	폭기 시간	오니 반송비 (%)	SVI (ml/g)	BOD 제거율 (%)
	BOD-SS 부하 (kg/kg ss/일)	BOD-SS 부하 (kg/ml/일)							
표준법	0.2~ 0.4	0.3~ 0.8	1,500~ 2,000	2~4	3~7	6~8	20~ 30	60~ 120	95
단 계 폭기법	0.2~ 0.4	0.4~ 1.4	2,000~ 3,000	2~4	3~7	4~6	20~ 30	100~ 200	95
점 촉 인정화법	0.2	0.8~ 1.4	2,000~ 8,000	4	12 이상	5 이상	50~ 150	50~ 100	90
장시간 폭기법	0.03~ 0.05	0.15~ 0.25	3,000~ 6,000	15~ 30	15 이상	16~ 24	50~ 150	40~ 60	75~ 90
Modified 폭기법	1.5~ 3.0	0.6~ 2.4	400~ 800	0.3~ 0.5	2~4	1.5~ 2.5	5~ 10	50	70
고속폭기 침전법	0.2~ 0.4	0.6~ 2.4	3,000~ 6,000	2~4	5~8	2~ 3	50~ 150	-	-
산 화 Ditch법	0.03~ 0.05	0.1~ 0.2	3,000~ 4,000	15~ 30	-	24~ 48	50~ 150	-	-
폭기식 라군법	0.02~ 0.2	0.1~ 0.5	2,000~ 4,000	-	-	5~ 10일	-	170~ 240	98

주) 폭기조의 크기는 BOD 총량과 유지오니 농도에 따라 다르지만, 오니부하 0.2~0.4kg BOD/kg-MLSS/일, 오니농도 4,000~6,000 mg/l (단위 용적부하는 0.6~1.6kg BOD/m<sup>3</sup>/일을 산업폐수처리의 표준으로 하고있다.)

[표-15. 폐수의 생물학적 처리에서 유해물질의 한계농도]

독성물질명	하기 기호의 량으로서 숫자를 표시	슬러지 처리	활성오니법	살수여상법	자정작용
염소	Cl <sub>2</sub>	-	0	-	0
비소	As	-	> 0.7	0.7	-
염산·인산·초산·황산	pH치	< 6.8	5	-	< 5
황화수소·황화물	S <sup>2-</sup>	70~200	5~25	> 1000	-
가성소다·가성카리·소석회	pH치	8	9~9.5	-	-
염화나트륨	NaCl	5~10g/l	8~9g/l	> 10g/l	10g/l
황산나트륨	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1g/l	3g/l	-	> 0.1g/l
아황산나트륨	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	200	300	-	-
치오황산나트륨	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5g/l	-	-	-
염화칼슘	CaCl <sub>2</sub>	20g/l	-	-	7~12g/l
염화마그네슘	MgCl <sub>2</sub>	-	> 16g/l	-	-
황산마그네슘	MgSO <sub>4</sub>	1g/l	10g/l	-	-
철화합물	Fe	-	100	> 35	F
동화합물	Cu	약 1000	1	1	0.01
황산반토	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	-	-
니켈화합물	Ni	200~500	6	-	0.1
아연화합물	Zn	-	13	-	0.1
납화합물	Pb	-	-	5	0.1
크롬산·크롬산염·황산크롬	Cr	200	2~5	-	0.3
카드뮴화합물	Cd	-	1~5	-	0.1
시아나산	CN	2~10 (A.25까지)	1~1.6	1~2 (A.25까지)	-
시아나카리	SCN	180	36	-	180
포름알데히드	HCHO	100	800	-	-
초산	pH치	5.0	-	-	-
유산	pH치	5.0	-	-	-
주석산	pH치	5.0	-	-	-
메틸알콜	CH <sub>3</sub> OH	800	-	-	-
에틸알콜	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.6g/l	15g/l	-	-
에틸에테르	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	3.6g/l	-	-	-
이소아밀알콜	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	8000	-	-	-
키시롤	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	870	-	-	-
페놀	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	-	> 250	> 50	A.2g/l
파라크실렌	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	-	A.600	-	-
레졸린	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	-	2.5g/l	-	-
피로카롤	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>	-	500	-	-
크레졸	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	-	-	> 50	-
아닐린	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	-	독작용	-	-
다니트로페놀	(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OH	-	-	20	-

독성물질명	하랑 기호의 량으로서 숫자를 표시	슬러지 처리	활성 오니법	살수 여상법	자정 작용
피그린산	(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OH	-	-	20~30	-
트리니트로메틸페놀	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	> 40	-
B.H.C.	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> 2-Isomer	-	독작용	-	-
D.D.T	(ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CHCl <sub>3</sub>	-	독작용	-	-
파라치렌	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> SPN	-	-	-	-
로테논	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	-	독작용	-	-
양이온성세제	-	100	9~100	10	0.2~0.4
비이온성세제	-	500	-	5.0	100
벤젠	-	400	-	-	-
모타오일	-	25g/l	-	100	-
가스공장폐수	체적의 %로서	-	0.5~1.0%	0.4~1.0%	-
가스공장폐수	페놀의 PPM	-	50	70	-

#### 4. 저농도 유기물의 제거방법

용해성 유기물중 난분해성 유기물의 경우에는 미생물처리 자체가 곤란한 경우가 많고 또한 낮은 유기물 농도가 폐수중에 유입될 경우에는 미생물 처리시 영양원의 부족에 의한 빈부하(Food/Micro-organism 비율의 부족) 경향을 나타낼 수 있어 운전이 어렵게 된다.

따라서 이러한 경우에 우선적으로 고려할 수 있는 처리법으로는 활성탄 흡착법과 화학적 산화방법이 있으며, 오염물의 농도와 구성분에 따라 막분리처리(Membrane Treatment)까지 고려할 수도 있겠으나 폐수처리에서 막분리처리를 이용한다는 것은 현실적으로 많은 어려움이 있으므로 신중히 고려하여야 할 것이다.

##### 가. 활성탄 흡착법

활성탄은 다공성인 흡착체로서 그 표면적이 500~1,500m<sup>2</sup>/g에 달하는 내부구조가 미세 공극으로 구성된 물질이다. 내부 공극 표면의 분자는 Vander Waals력에 의하여 오염물들과 흡착(reversible adsorption)을 이루며, 활성탄은 불용성 액체에 대해서는 비가역적 흡착(irreversible adsorption) 성질이 있어 물과 불용성인 액

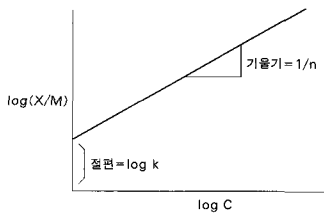
체에 대해서는 효율적인 것이다.

활성탄과 같은 흡착제에 흡착되는 오염물의 양은 농도와 온도에 의해 결정되며 통상 Langmuir식, Freundlich식 및 BET식이 이용된다.

이들 중, Freundlich의 등은 흡착식이 실험식으로 많이 이용되며, 다음과 같이 표현된다.

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

단, X: 흡착된 오염물의 양  
M: 흡착제 질량  
C: 흡착 후의 용액중 오염물 농도  
K, n: 상수(∴  $\log(X/M) = \log K + (1/n) \log C$ )



(그림-13. Freundlich 흡착 등온곡선)

이를 Graph로 표현하면 위와 같으며 실험을 통하여 절편과 기울기로부터 상수 K와 n을 구할 수 있다.

이들의 흡착성능은 활성탄의 공극크기와 공극분포에 의존하므로 수많은 모세관과 같은 형상의 pore(공극)을 갖는 목질계 활성탄(일종의 숯)이 주로 이용되었다.

그러나 내구성과 원료의 확보가 쉬운 석탄계(갈탄 또는 역청탄) 활성탄을 가공처리하여 오늘날 상용화하는 실정이며, 수처리에 사용되는 활성탄의 공극은 외부 Macro pore의 직경이 100~10,000nm, 1~100nm의 Micro pore로 이루어진 활성탄이 주로 이용된다.

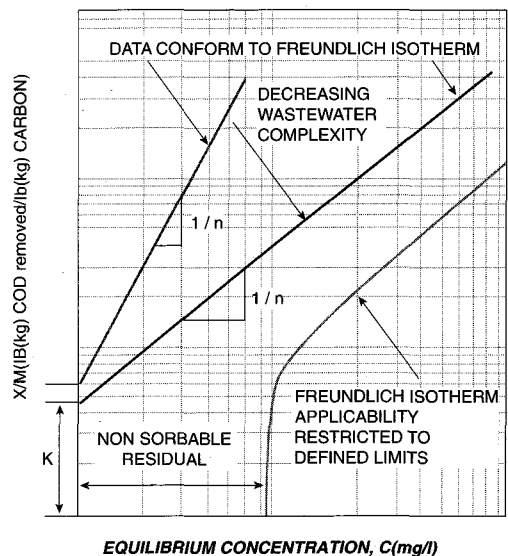
(표-16. 활성탄의 구조와 기능)

모식도	영역구분	공극	기능
	A	Micro-pore	흡착포집(Capturing)
	B	Meso-pore	분산(Diffusion)
	C	Micro-pore	포집 축적(Stock)

활성탄의 흡착능력은 제거하고자 하는 오염물이 종류에

따라 차이가 있으므로 실제 활성탄을 이용한 처리공법을 검토하고자 할 경우에는 물질별 흡착 Parameter를 이용한다. 활성탄의 물질별 흡착 Parameter는 분자량이 큰 물질과 물과 잘 섞이지 않는 물질에 대해서는 흡착력이 큰 것을 의미한다.

또한 활성탄은 온도, 습도가 증가할수록 흡착 효율이 감소하는 특성을 갖고 있다. 활성탄은 기공을 갖는 탄소 덩어리로서, 흡착 성능은 공극(pore)의 분포와 공극의 크기에 의존한다.



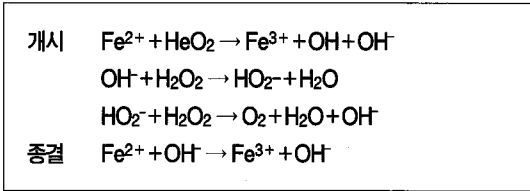
(그림-14. Freundlich 등온흡착식의 적용)

결론적으로, 활성탄은 물에 섞이지 않을수록 흡착 제거율이 높으면 물에 잘 녹는 물질일수록 흡착 제거율이 낮은 특성을 가지므로 이를 고려하여 폐수처리에 이용하여야만 한다.

#### 나. 화학적 산화방법

유기물을 강제로 산화시키는 방법으로는 과산화수소에 의한 분해법과 염소주입법, 오존처리법으로 대표될 수 있으며, 이들 중 과산화수소에 의한 처리법은 국내 난분해성 폐수처리에 일부 이용되고 있으나, 염소주입법과 오존처리법은 극히 일부에 국한되어 사용되는 실정에 있다. 일반적으로 과산화수소 산화법은 Haber와 Weiss가 제안한 펜

탄산화 반응이 Bard등에 의해 수정되어 응용되는 방법으로서 반응식은 다음과 같다.



이때 적정비율은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1Mole에 대해 Fe<sup>2+</sup>는 2Mole 필요하다. 문헌에 의하면 COD를 50~100 mg/L 함유하는 단백질 합성 폐수 처리에 관한 연구결과에서 철의 주입량 14mg Fe<sup>2+</sup>/L과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 대 COD 중량비 0.5를 사용하여 적어도 50% 이상의 COD가 제거되었음을 보여주고 있으며, Fe<sup>2+</sup>를 매우 적게 사용하거나 과산화수소를 극히 많이 사용하면 COD 제거율은 떨어지는 것으로 알려지고 있다.

한 EPA 연구보고서는 ferric-ion-ferrous hydrogen peroxide system으로 pH 3~5에서 COD를 함유한 혼합폐수중 생물학적으로 처리되지 않는 잔류 유기물의 2/3까지 제거될 수 있다는 결론을 내렸다. 이 연구에 의하면 Fe<sup>3+</sup> 촉매를 사용할 경우 Fe<sup>2+</sup> 촉매와 같은 효과를 얻기 위해서는 높은 반응 온도(65℃)가 필요하였으며, Eisenhauer는 생물학적 난분해성 물질인 ABS(alkyl benzene sulfonate)를 펜틴

시약으로 98%까지 분해시킬 수 있음을 보여주었다.

그는 두 가지 주목할 만한 사실을 발견하였는데 첫째는 비교적 많은 양의 약품이 필요하다는 것이다.(과산화수소 : Fe<sub>2</sub> + : ABS=9 : 6 : 1, 몰비) 이는 ABS의 분자량이 크고 라디칼의 공격을 받을 수 있는 곳이 많이 있기 때문에 놀라운 일은 아니라고 설명하였다.

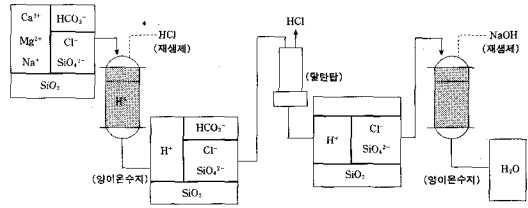
둘째는 ABS의 약 80%가 처음 10분 정도에서 제거되고 99%까지 제거되기 위해서는 15 내지 20시간이 필요하다는 것이다. 펜틴 시약의 분해 반응은 급속히 진행되기 때문에 초기 단계에서만 상당한 양의 시약이 존재한다는

[표-17. 이온성 물질의 분리방법 개요]

구분 분리방법	처리 방법 개요	특징 및 장단점
이온교환법 (Ion Exchange)	<ul style="list-style-type: none"> <li>합성 이온교환수지(resin)층을 통과 시켜, 양이온수지 및 음이온수지의 해당 이온을 선택적으로 흡수 포집</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>경제적 비용으로도 순수제조차지 가능</li> <li>이온성이 없는 미세물질은 제거되지 않으므로 전처리로서 제거 필요</li> <li>통상 대용량 처리보다 보일러 응수·공정 응수 등의 중·소 용량의 응수처리에 주로 이용</li> <li>처리 수의 전기 전도율로서 Purity 판단</li> </ul>
역삼투막법 (R/O Membrane)	<ul style="list-style-type: none"> <li>물분자의 크기보다 작은 공극을 갖는 막에 고압수를 가해 물분자만 겨우 빠져 나가도록 하여 녹속의 이온을 포함한 오염물을 분리</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>고압 운전 필요하며 통상 CA막 또는 PA막이 사용됨</li> <li>대용량의 응·폐수처리가 가능</li> <li>막의 오염을 최소화하기 위해서는 전처리 필요</li> <li>설치비가 극히 높음</li> </ul>
증발법 (Evaporation)	<ul style="list-style-type: none"> <li>증발응축이나 분별증류와 같이 상(phase)변화를 통해 무기물을 분리하는 방법</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>대규모의 Energy 비용이 소모</li> <li>기체상 오염물 등의 분리가 곤란</li> <li>고농도 유기폐수 등의 농축분리에 응용</li> </ul>
흡착법 (Adsorption)	<ul style="list-style-type: none"> <li>활성탄, 활성 알루미나, 활성 실리카 등의 흡착제를 이용하여 이온성 물질을 흡착 분리</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>특정 오염물질의 제거에 주로 이용</li> <li>경제적 비용이 높음</li> <li>오염물질, 흡착제 등의 조건에 따라 흡착효율의 차이가 높음</li> </ul>
석출법 (precipitation)	<ul style="list-style-type: none"> <li>주로 금속성 이온물질이 알칼리 조건에서 수산화물로 석출하거나, 황화물과 결합하여 극히 낮은 용해도에 의해 석출하는 용해도 특성을 이용</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>중금속 물질의 제거에 주로 이용</li> <li>주로 알칼리 조건에서 수산화물로 석출시키는 알칼리 공침법이 보편적임</li> <li>pH에 따른 금속 용해도 등 용해도에 의해 효율이 좌우됨</li> </ul>
활성오니법 (Active sludge Treatment)	<ul style="list-style-type: none"> <li>미생물을 이용하여 수중에 존재하는 유기물을 영양원으로 세포 증식하여 현탁성 입자로 전환</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>유기물의 제거에 주로 이용</li> <li>대용량을 경제적으로 처리 가능</li> <li>미생물의 생육조건 조절이 처리 효율에 직접</li> </ul>

것을 이해하면 이러한 현상도 예측이 가능하다.

그러나 펜턴 산화법은 초기투자비나 운전경비가 높아 효율성과 경제성을 우선적으로 고려하여 최적화시키는 것이 바람직하다.



(그림-15. 순수 제거 처리장치(2B3T형)의 Flow 개념도)

## 5. 무기성 오염물의 제거방법

물 속에 용해되어있는 무기성분의 대표적 형태는 이온으로서 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 증발농축법, 극히 작은 미세공극을 갖는 Membrane(膜)을 이용하

여 물만을 통과시키는 역삼투막법, 이온성 물질의 용해도를 이용한 흡착이나 석출법 등이 실제 산업용 폐수처리에서 이용되고 있다.

### 가. 이온 교환법

이온교환수지는『Give and Take』반응에 의해 물 속의 이온성물질을 제거하므로 수지말단에 이온성물질이 모두 흡착되면 재생을 통하여 다시 처음상태로 복구시켜야 한다.

재생은 통상 연수장치(Softner)의 경우에는 소금

[표-18. 각종 이온교환수지의 물성]

구분	cation exchange resin		Anion exchange resin	
	Strong acid	Weak acid	Strong basic	Weak basic
structural formula	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{H}) \end{array}$
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 <sub>3</sub> /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 279 : 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(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을, 음이온 교환수지 [가성소다(NaOH)]를 5~10% 농도로 침적시켜 재생하게 된다. 재생반응은 농도차에 의해 진행되므로 재생제의 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 증류속의 제거 등에 이용되고 있다.