

전병준

(주)프라임텍 인터내셔널  
기술영업부장

## 효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술 <4>

### 목 차

1. 산업폐수 처리를 위한 기준 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) 정유 공장의 폐수처리
  - (2) 일반 석유화학 공장의 폐수처리
3. 지·철광공장의 폐수처리
4. 합성·염색공장의 폐수처리
5. 식품공장의 폐수처리
6. 제철·철강공장의 폐수처리
7. 하수·위생처리장의 폐수처리
8. 특정 오염물질의 처리기술
9. 폐수처리 기술에 대한 이해
10. 폐수 재활용 기술과 인명관리

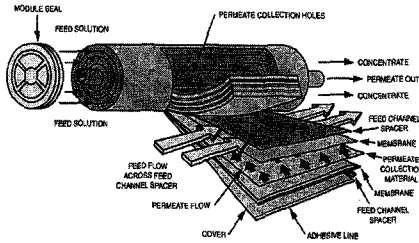
### 5) 무기성 오염물의 제거방법

#### 나. 역삼투막법

역삼투막법(R/O법)에 사용되는 Membrane은 단순한 여과포의 공극을 더욱 미세하게 하려는 시도에서 비롯되었다고 이해될 수 있으며 미세한 여과포는 Micro filter와 같은 섬유 filter(막의 pore size 0.02~10 $\mu$ m)로, 다시 한 외여과막(Ultra filter, pore size 0.001~0.05 $\mu$ m)으로 발전하고 역삼투막법(R/O Membrane, pore size 0.001~0.01 $\mu$ m)로 까지 발전한 것으로서, 1950년대 C.E REID가 Cellulose Acetate막을 발견한 것이 실용화 단계의 출발이다. 이후 산업체에서 사용되는 실용적인 반투막이 최초로 개발된 것은 1960년 LOEB와 SOURIRAJAN에 의한 비대칭 초산 셀룰로오즈(ASYMMETRIC ACETATE CELLULOSE) 막이었으며, 이 막은 막 표면이 1 $\mu$ m 정도의 얇은 박층이고 나머지는 투과저항이 적은 다공성층으로 구성되어 있다.

그후 많은 연구가 이루어져 초산 셀룰로오즈계 이외의 폴리아마이드계 막도 개발되었으나, 둘다 LOEB-SOURIRAJAN막이 모체로 되고 있다. 이런 막들은 탈염 성능과 장치의 미비로 실용화에 이르지 못하고 염분농도가 낮은 염수(BRACKISH WATER)의 탈염에 사용되어 왔다. 염분농도 35,000ppm, 삼투압 약 25기압의 해수로

부터 염분농도 500ppm 이하의 담수를 얻을 수 있는 막장치의 개발은 기술적으로도 큰 목표가 되어 왔다. 1958년부터 반투막 연구를 시작한 미국의 DUPONT社가 1970년 AROMATIC POLYAMIDE 중공사(HOLLOW FIBER) 막을 이용한 염수처리용 역삼투 모듈(MODULE) PERMASE B-9을 시판하였고, 1973년에는 1단으로 해수를 담수화 할 수 있는 중공사막 모듈을 상품화하였으며 막재질은 POLYAMIDE계이며, PERMASEP B-10이라 불리고 있다.



(그림-16. Spiral Wound Type R/O 모듈의 예)

R/O처리는 국내에서도 최근 반도체 공업의 초순수 장치에서부터 임해 공장의 대규모 정수처리(일일 5만ton 정도의 처리규모)에 이르기 까지 적용범위가 확대되고 있으며, 일부 공장에서는 특정 유해물질의 처리를 위하여 이용하기도 한다. 이러한 R/O처리의 적용은 용수처리에 한정된 것이 아니고 공정중의 특정물질의 분리 농축의 용도는 물론, 폐수처리 전반에 걸쳐서도 이용이 가능하다. 그러나 설비의 설치비용과 운전비용이 아직은 높아 범용화되고 있지는 못하지만 향후 R/O설비는 용수의 재활용이나 폐수의 총량규제 등에 의하여 이용율이 높아질 것으로 예상된다. 한편, R/O설비의 운영을 위해서는 R/O Membrane의 오염을 최소화하고 손상을 주지 않도록 전처리를 하는 배려가 필요하다.

(표-19. 분리방법에 따른 물질의 분리효과 비교)

	Ion	Organic	Pyrogen	Microbe	particle	판정 기준
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 : 처리불량
RO+Ion Exchange	OO	OO	OO	OO	OO	

(표-20. Membrane 운전시의 고려인자)

구 분	세 부 사 항
처리효율 관련인자	<ul style="list-style-type: none"> <li>오염물의 농도 -막의 미세공극에 Scale 형성</li> <li>부유물입자(SS)-막의 공극을 폐쇄</li> <li>미생물-점액질에 의한 공극의 폐쇄</li> </ul>
영향인자	<ul style="list-style-type: none"> <li>TDS -10,000ppm 이하에 적용 가능</li> <li>용액의 pH - 막의 손상에 영향 CA막이 적정 pH는 5-6, PA는 영향이 작음</li> <li>압력-일반적인 운전압력은 10-40kg/cm<sup>2</sup>으로 알려지고 있음</li> <li>온도-38℃이상에서는 막손상이 증가하며, 표준온도는 21 이하</li> <li>탁도-통상 2ppm이하로 관리, 입자크기는 25μm이하 관리</li> <li>공급유속 -1.2~76.2cm/sec</li> </ul>
전처리 역세	<ul style="list-style-type: none"> <li>Scale 성분의 제거 -탄산칼슘, 황산칼슘, 철, 망간 등의 Scale 발생물질을 Alkalinity 첨가방법으로 수산화물 공침시킴. 별도의 스케일 방지제를 사용하여 방지</li> <li>pH 조정</li> <li>역세주기 - 24~48hr(공정수의 1~5%가 손실)</li> <li>화학약품세정 - 막에 고착화된 오염물을 제거하기 위해 적용 3~6개월에 1회 정도 빈도로 적용</li> </ul>

#### 다. 각종 무기성 유해물질의 처리 개요

(표-21. 분리방법에 따른 물질의 분리효과 비교)

유해 물질	배출허용기준(ppm)		유해내용	처리방법
	정정지역	일 반		
Hg	불검출	0.005 (이하)	만성중독, 언어장애 시력 이상	황화물침전, 이온교환 활성탄 흡착, 산화분해법
Cd	0.02	0.1	골연화중, 만성중독, 위장 장애	침전분리법, 흡착분리법
유기인	0.2	1	독성이 있음. (TLM <sub>49</sub> =0.5~1.8ppm)	응집침전처리 흡착법 생물학적 처리
As	0.1	0.5	수족의 지각 장애	흡착법, 이온교환법, 황화물 침전법, 수산화물 공침법
pb	0.2	1	복통, 구토, 정신착란, 적혈구 장애	침전법, 이온교환법
C <sup>6+</sup>	0.1	0.5	피부의 부식, 독성이 있음	환원중화법, 이온교환법
Mn	2	10	빈혈 등의 장애유발	침전법
Cu	0.5	3	독성이 있음.(유산동의 경구치 사량=300mg/kg(LLD <sub>50</sub> ))	침전법, 이온교환법

Zn	1	5	다량 흡입시 구토 증상	중화 응집 침전
CN	0.2	1	흡입시 질식, 독극물	알칼리 염소법, 오존 산화법
PCB	불검출	0.003	체내에 축적되어 간장장애 유발	응집침전법, 흡착법, 응제, 추출법
F	3	15	급격한 부식성, 총지유발 등	소석회를 이용한 알칼리 공침법

[표-22. 금속 수산화물의 용해도적]

금속이온	해리반응	용해도적(Ksp)
Cu <sup>2+</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub> ⇌ Cu <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup>	1.6 × 10 <sup>-19</sup>
Zn <sup>2+</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub> ⇌ Zn <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup>	4.5 × 10 <sup>-17</sup>
Pb <sup>2+</sup>	Pb(OH) <sub>2</sub> ⇌ Pb <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup>	4.2 × 10 <sup>-15</sup>
Fe <sup>2+</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub> ⇌ Fe <sup>2+</sup> + 3OH <sup>-</sup>	1.8 × 10 <sup>-15</sup>
Fe <sup>3+</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub> ⇌ Fe <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup>	6.0 × 10 <sup>-33</sup>
Cd <sup>2+</sup>	Cd(OH) <sub>2</sub> ⇌ Cd <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup>	4.0 × 10 <sup>-14</sup>
Ni <sup>2+</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub> ⇌ Ni <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup>	1.6 × 10 <sup>-15</sup>
Mg <sup>2+</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub> ⇌ Mg <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup>	8.0 × 10 <sup>-12</sup>
Al <sup>3+</sup>	Al(OH) <sub>3</sub> ⇌ Al <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup>	5.0 × 10 <sup>-33</sup>
Mn <sup>2+</sup>	Mn(OH) <sub>2</sub> ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup>	2.0 × 10 <sup>-13</sup>
Cr <sup>3+</sup>	Cr(OH) <sub>3</sub> ⇌ Cr <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup>	1.0 × 10 <sup>-17</sup>
Sn <sup>2+</sup>	Sn(OH) <sub>2</sub> ⇌ Sn <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup>	3.0 × 10 <sup>-17</sup>

[표-24. 고도처리 복합 공정에서의 처리정도]

Treatment process	Typical effluent quality						
	SS, mg/L	BOD <sup>5</sup> , 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	0.3~5
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

[표-23. 폐수에 들어 있는 전형적 화학성분과 그 영향]

성분	영향	임계농도(mg/L)
암모니아	염소 요구량을 증가시킨다 : 물고기에게 독성이 있다. 질산염으로 변화시킬 수 있으며 이때 산소를 고갈시킨다. 인과 함께 바람직하지 못한 수생 식물을 성장시킨다.	모든 농도 변동 모든 농도
칼슘과 마그네슘	경도와 전체 용존 고형물을 증가시킨다.	
염화물	짠맛을 낸다 : 농업과 산업 공정에 방해가 된다.	250
수은	인간과 수생 생물에 독성이 있다.	75~200
질산염	조류와 수생 식물의 증식을 촉진한다. 유아의 청백증의 원인이 된다.	0.3 10
인	조류와 수생 식물의 증식을 촉진한다. 응집을 방해한다.	0.015 0.2~0.4
황산염	석회 - 소다 연화를 방해한다.	0.3
DDT	물고기 및 기타 수생 생물에 독성이 있다.	600~1,000 0.001
hexachlorocyclopentadiene	발암성이 있고, 맛과 냄새의 원인이 된다.	0.02
석유화학제품		0.005~0.1
페놀 화합물		0.0005~0.001
계면활성제	거품을 발생하고 응집을 방해한다.	1.0~3.0

## 2. 석유화학 공장의 폐수처리

산업폐수는 배출되는 성분이나 농도를 표준적으로 나타내기 어렵고 특히 생산공정에서 발생하는 다양한 종류의 오염물이 처리대상이 되기 때문에 플랜트의 특성이나 생산제품 등을 충분히 고려하여 발생된 폐수의 처리방안을 수립해야만 한다.

석유화학 공장은 크게 원유를 정제하는 정유공장과 정제된 일부분에 해당되는 기초원료 Naphtha를 재가공하여 석유화학 제품으로 생산하는 Down Stream 석유화학 공장으로 분류될 수 있다.

### 1. 정유공장의 폐수처리

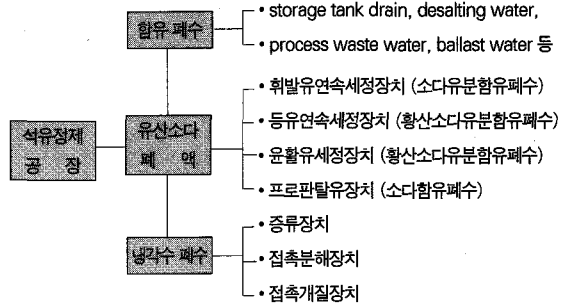
#### 가. 폐수의 오염원 분류

정유공장 폐수는 Oil성분이 주요처리 대상(Down Stream의 경우는 공정에 따라 유동적)이 되며, Heavy Oil은 미생물 세포벽에 흡착하여 호흡저해를 유발하므로 미생물 처리가 어렵게 된다. 또한 Emulsion(유화) 형태로 Oil성분

【표 2-1. Quality of Wastewater from Refinery(ppm)】

Wastewater	Oil	Phenols	S	NH <sub>3</sub>	BOD <sub>5</sub>	CODMn	SS	pH	Temp.(°C)
Process wastewater	3~5	100	275	200	80	400	1~5	7~10	40
"	-	-	45,000	25,000	80	6,000	1~5	7~10	40
"	100	25	150	100	80	100~150	30	4~9	40
"	100~200	-	20	-	50	40	20	5~9	30~50
Process area rain water	20~50	-	-	-	10	10	30~70	6~8	Ambient
Crude oil tank yard rain water	0~30	-	-	-	10	10	10	6~8	"
Crude oil tank roof drain	0~30	-	-	-	10	10	20~50	6~8	"
Product tank yard rain water	0~30	-	-	-	10	10	20~50	6~8	"
LPG tank yard rain water	-	-	-	-	10	10	10	6~8	"
Shipment area rain water	20~50	-	-	-	10	10	10	6~8	"
Crude oil tank separated water	150~1,00	-	2~55	-	70	100	100~200	5~9	"
Product tank separated water	100~150	-	2~55	-	30	50	20	6~9	"
Wastewater from laboratory	100	-	-	-	350	250	50~70	3~10	"
Deminerizer regeneration waste	-	-	-	-	70	100	100~200	3~12	"
Spent caustic soda	-	-	-	-	Total Na : 1.45 wt%, Total S : 2.58 wt%, Others : 14.97 wt%				-
Sewage	-	-	-	-	200	120	70~90	6~8	"
Green area rain water	-	-	-	-	10	10	10	6~8	"
Cooling water blowdown	-	-	-	-	10	10	-	6~8	40

이 존재하는 경우가 많아 분리가 어려운 경우가 많고, 원유 저장탱크에서부터 탈염공정, 정제공정, 탈황공정, 촉매화분해(Catalytic cracking) 공정 등의 많은 부분에서 폐수가 발생하게 된다.



그중 주요 부분으로는 원유(Crude Oil) 저장탱크의 탈염 공정에서 발생하는 부분과 탈황 및 용제 공제공정 및 Devaxing 공정 등의 유분(油分) 폐수가 있으며, 설비의 운전보조 요소인 냉각수나 응축수가 배출되어 폐수로 함유되게 한다.