

전병준

(주)프라임텍 인터내셔널
기술영업부장

효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술 <5>

목 차

1. 산업폐수 처리를 위한 기본 개념

- (1) 현탁 입자의 제거방법
- (2) 슬러지의 침전 부상처리
- (3) 용해성 물질의 제거방법
- (4) 저농도 유기물의 제거방법
- (5) 무기성 오염물의 제거방법

2. 석유화학공장의 폐수처리

- (1) 정유공장의 폐수처리
- (2) 일반 석유화학공장의 폐수처리

3. 지. 필프공장의 폐수처리

4. 합섬. 염색공장의 폐수처리

5. 식음공장의 폐수처리

6. 제철. 철강공장의 폐수처리

7. 하수. 위생처리장의 폐수처리

8. 특정오염물질의 처리기술

9. 폐수처리기술에 대한 이해

10. 폐수 재활용 기술과 인공호수

2. 석유화학공장의 폐수처리

1. 정유공장의 폐수처리

[표 2-2. 폐수의 발생량과 농도의 단위 공정별 분류]

Process	Waste -water Q'ty (1/kl)	BOD ₅ (kl/kl)	Phenol (kl/kl)	Sulphides (kl/kl)	Other Contaminants
Crude oil storage	95	0.0028	-	-	Oil
Desalting of crude oil	48	0.0056	0.2849	0.0056	Chloride and oil
Rectification	1,190	0.0006	2.8490	0.0028	Ammonia and oil
Pyrolysis	48	0.0028	5.6980	0.0028	Oil
Catalytic cracking	714	0.0285	56.9800	0.0085	Heavy metals, ammonia and oil
Reforming	143	tr	1.9943	0.0028	Ammonia
Polymerization	33	0.0085	1.1396	0.2849	
Alkylation	1,428	0.0028	0.2849	0.0285	Heavy metals, chloride and acid
Solvent refining	190	-	8.5470	tr	
Dewaxing	547	1.4245	4.2735	tr	Oil
Hydro-treating	24	0.0056	0.0285	0.0056	
Drying and sweetening	925	0.1425	28.4900	-	Ammonia and oil

【표 2-3. 기타 공정 폐수】

	Ballast water	Storage tank drain 폐수	냉각수, 보일러수	우수
pH	6.5 ~ 7.5	6.5 ~ 7.5	7 ~ 9	6.5 ~ 7.5
Oil	10 ~ 50	100 ~ 1,000	-	5 ~ 30
특성	오일 함량 낮음 나염류 농도가 높음 화학적 처리 효과 저하	대원유의 200 ~ 2,000ppm 오일 함량이 높고 여러 물질에 의해 유화 오일이 많다	인산염 함유로 약품 처리하지 않고, Bio-reactor로 직접 유입시켜 영양제로 활용	바다 유출 오일의 함유

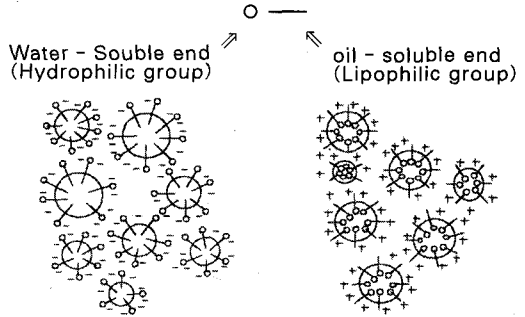
나. 정유공장 폐수처리 방법의 개요

정유공장의 주요처리 대상은 유분(油分)이고, 이들 유분의 대부분은 활성오니와 같은 미생물에 의해 분해가 어려운 경우가 많다. 특히 중질유 성분과 같은 Heavy Oil 들은 미생물 세포벽에 흡착되어 호흡 저해를 유발시키는 경우가 많아 미생물에 의한 처리효율 자체를 극히 낮게 만드는 요인으로 알려지고 있다. 따라서 정유공장의 폐수처리에서는 활성오니 처리보다는 물리·화학적 처리방법에 주로 의존하고 있는 실정이다.

유분의 주요 특징이 물보다 가볍고 물과 섞이지 않는다는 특성을 이용하여 처리법은 부상분리법을 주로 이용하게 되며, 물리적 장치로는 Oil Separator가 Heavy Oil 제거에 주로 사용된다. 이와 함께 물리·화학적 처리장치로 Air Flotation(IAF, DAF)장치가 사용되고 Emulsion Oil 을 제거하기 위해 Emulsion Breaker가 사용되는 것이 일반적이다.

한편, 정유공장에서는 공정에 따라 폐수성상이 일부 다른 것이 유입될 수 있으며, 이것을 처리하기 위해서는 오염물질인 H₂S·NH₃·Mercaptan·Phenol류 등을 처리해야 한다. 이들 중 황 및 질소화합물은 수소화 탈유공정이나, 탑정 응축수, 접촉분해 공정, 감압 증류 공정 등에서 주로 발생하고 Phenol류는 접촉분해 공정에서 주로 발생한다. 발생된 폐수 중의 오일은 부유성 및 분산성(油 직경 1~100μm) 유분과 같은 Heavy Oil 주체의 현탁성 형태와

완전히 유화(Emulsion형)된 형태(油 직경 1μm 이하)로 구분될 수 있는데 폐수처리에서 문제가 되는 것은 유화된 유분이다. 유화된 유분의 형태는 Oil in Water(O/W형)으로 그 개략적 구조는 【그림. 2-1】와 같다.

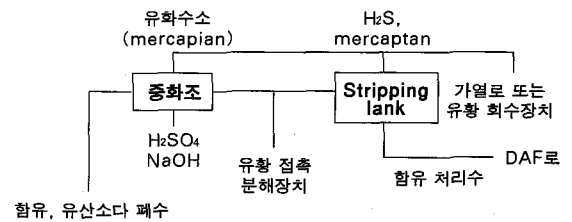


【그림 2-1. O/W형 Emulsion(좌측)과 W/O형 Emulsion의 모식도】

그리고 유분 이외의 NH₃, H₂S 성분이 수소화 탈유장치에서 발생되며, 이를 제거하기 위해 가열 증류에 의한 Stripping 장치를 폐수처리장으로 유입되기 전에 거치게 된다.

가열 Stripping에 의해 탑정에서 분리된 유화수소와 암모니아는 가열로에 보내 연소시키는 것이 가장 간단한 방법이나 증류수소화 탈황장치에서 나오는 폐수중의 H₂S, NH₃는 발생량이 많기 때문에 연소법으로 처리가 곤란하다.

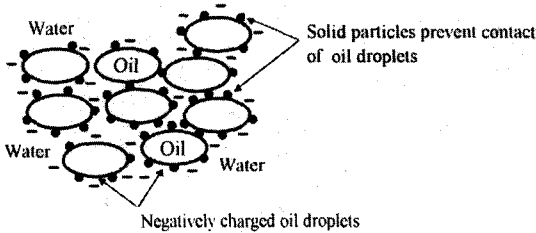
따라서 이때는 유황회수 장치로 처리하는 방법과 (2단 연소법) H₂S, NH₃ 를 각각 따로 분리시켜 회수하는 방법을 사용한다. 이외 Phenol류는 활성탄 흡착에 의해 제거시키거나 Bio처리, 산화제에 의한 산화처리로 처리해 준다.



【그림 2-2. NH₃, H₂S 제거를 위한 Stripping 장치 Flow】

특히, 유분폐수에 있어서 Na₂S, MgS 등의 황화합물,

질소화합물, 유기아민, Sodium naphthene 등이 유화제로 작용하기 때문에 이들을 사전에 충분히 제거하는 것이 바람직하다. 유화폐수의 안정화 인자로는 현탁성 미세입자 또한 포함시킬 수 있는데 이는 「기름-물」 경계면에서 흡착형태로 존재하며, 외부 영향인자가 기름층에 근접하는 것을 방해하는 피막층을 형성하기 때문으로 이해되고 있다. 【그림 2-3】에 미세입자가 Emulsion을 안정화시키는 작용기구를 모식도로 나타내고 있다.



【그림 2-3. 미세입자에 의한 물리적인 Emulsion 안정화 모식도】

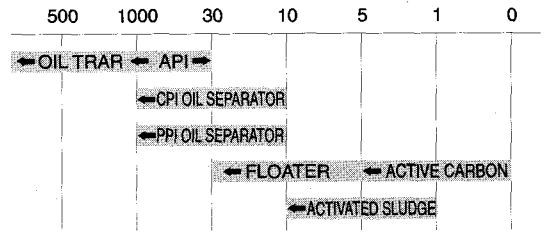
특히 유화된 형태인 O/W형 Emulsion 폐수는 각종 혼합폐수의 성격을 갖는 것이 일반적이며, 유적의 크기에 따라 부상성이 큰 부상유, 분산유(D=1~100 μ m), 유화유(D<1 μ m, 안정화 요소 함유)로 분류될 수 있는 것들이 혼합되어 있다.

다. Emulsion Oil 폐수의 처리

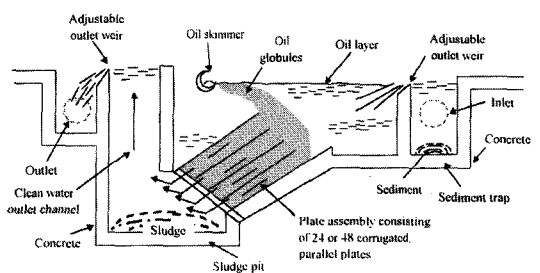
유분 함유폐수의 일반적 처리 방법으로는 부유성 유분과 같은 비교적 Heavy한 Oil성분은 비중이 가벼운 기름 특성을 이용한 물리적인 중력 부상장치(API, CPI, PPI 등)가 많이 이용되고 Emulsion 형태로 유화되어 있는 유분은 별도의 처리방법을 이용하여야만 처리가 가능하다.

유분의 입자크기나 농도의 관계와 처리법은 일반적으로 【그림 2-4】의 분류에 의해 선별될 수 있다. 기름입자의 크기가 커서 비교적 부상성이 큰 부상유의 경우에는 유수분류기(Coalapsor)에서 물리적인 유적 입자간의 충돌과 결집에 의하여 대부분 제거될 수 있으며, 대표적인 유수분류기로는 API·CPI·PPI가 있다.

Oil Content in Wastewater (ppm)

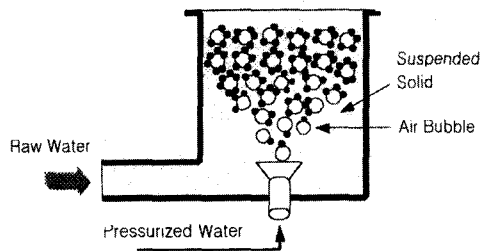
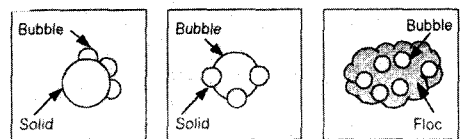


【그림 2-4. 유분농도에 따른 유수분리 장치 선별도】



【그림 2-5. CPI(Corrugated Plate Interceptor) 유수분리기 구조】

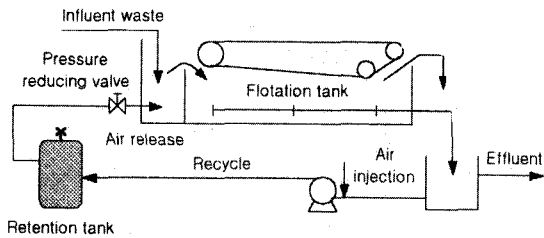
또한 비중이 작은 기름입자의 물리적 특성을 최대한 이용하기 위한 부상처리방법으로는 IAF, DAF 처리 방법이 있으나, 이들 처리방법들은 유화유와 같은 미세입자로 안정화된 Emulsion에서는 효과가 거의 없기 때문에 Emulsion을 미리 파괴하여야 폐수처리가 가능하다.



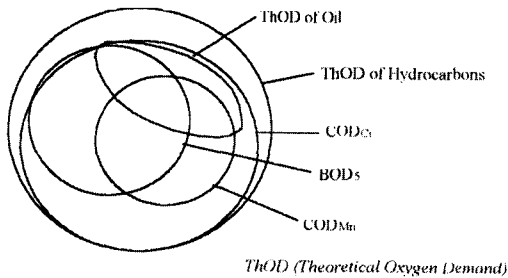
【그림 2-6. 부상처리 개념도】

전술한 바와 같이 부상처리는 현탁입자가 보통 물보다

가벼운 밀도를 갖는 제지 또는 유분폐수 등의 경우에 적용되며, 입자표면에 기포를 부착시켜 그 부력에 의해 현탁입자들을 부상시키며 물과 분리시키는 처리방법이다. 부상처리에 이용되는 방법으로는 ①직접 공기를 주입하는 IAF (Induced Air Flotation)법과 ②공기를 기압수에 용해시킨 후 폐수와 함께 혼합시키는 DAF (Dissolved Air Flotation)법이 있으며 처리효율 측면에서는 DAF처리가 유리하다.



【그림 2-7. 순환식 DAF 설비의 FLOW】



【그림 2-8. 정유공장 폐수의 분석치와 유분 및 탄화수소 관계】

Emulsion 폐수의 Emulsion상태를 파괴(Emulsion

breaking)시키는 방법으로는 화학약품첨가법이나 전기적 방법, 가온 등의 물리적 방법이 있다. 또한, Emulsion상태를 파괴시키는 것을 가용화(Resolution)라고도 하며, 화학적 방법과 물리적 방법들이 병용되기도 한다.

Emulsion 파괴에 있어 가장 중요한 것은 유화안정화 인자를 약화시키거나 제거시켜야 한다는 것으로서, 유화된 유적입자 주위의 전하를 중화시키거나 유화제(Emulsifier)의 HLB값을 변형시키는 방법들이 사용된다. 함유폐수의 처리에 있어서 O/W형 Emulsion상태를 파괴하여 처리하는 단계로는 통상 다음과 같은 두 단계로 분류한다.

- i) Coagulation(응결): 유적입자 주위의 전하를 중화시키거나 유화제의 물성을 파괴시키는 과정
- ii) Flocculation(응집): 중화된 유적입들이 결집되어 분리가 가능한 조대화 크기로 성장하는 과정

Emulsion파괴법 중 황산 등과 같은 산(Acid)을 이용한 재래적 방법은 첫번째 단계에 해당되며, 그 작용기구는 산에 의하여 계면활성제의 Carboxyl이온(Hydrophilic Group)을 Caboxyl Acid(Oil Souble Group)로 전환시켜 유적입자들을 결집시키는 것에 기초한다.

한편, 철염이나 알루미늄염과 같은 무기응집제(Inorganic Coagulants) 역시 유적입자 주위의 전하를 중화시켜 유적입자간의 반발력을 감소시킴으로서 입자간의 결집과 Emulsion파괴 효과를 얻게된다.또한, 일부 양이온성 고분자 응집제중에는 친유성 분자 말단기를 갖고 있어

【표 2-4. Emulsion 파괴제의 종류와 특징】

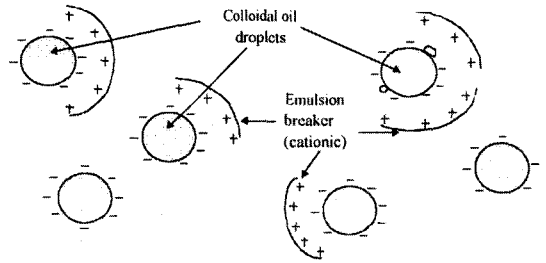
Main type	Description	Charge	Used for
Inorganic	Polyvalent metal salts such as alum.		
	$AlCl_3, FeCl_3, Fe_2(SO_4)_3$	Cationic	O/W
	Mineral acids such as H_2SO_4, HCl, HNO_3	Cationic	O/W and W/O
	Adsorbents(adding solids)- pulverized clay, lime	none	W/O
Organic	Polyamines, polyacrylates and their substituted copolymers	Cationic	O/W
	Alkyl substituted benzene sulfonic acids and their salts	Anionic	W/O
	Alkyl phenolic resins, substituted polyalcohols	Nonionic	W/O

유적입자들을 결집시켜 유수분리를 촉진시키는 효과를 얻게하는데 이는 두번째 단계에 해당된다. 【표. 2-4】에 상기에 언급된 사항중 첫번째 단계에 해당되는 Coagulant 형태의 Emulsion파괴제들의 종류와 특징을 나타내었다.

또한, 양이온성 고분자 전해질도 무기응집제와 유사한 Emulsion파괴 효과를 얻을 수 있다.

특히 무기응집제에 비해 단위 투입량당 입자표면의 음전하를 중화시키는 능력 즉, 양전하 밀도(Cation degree)가 상대적으로 높고 분자량이 크기 때문에 단위 분자당 흡착이 가능한 친유성 말단을 다수 보유할 수 있다. 그러므로 경우에 따라서는 저농도로도 양호한 Emulsion파괴 효과를 기대할 수도 있다.

그러나 Chemical비용이 높고, 함유폐수의 성상에 따라 요구되는 양전하 밀도도 달라지므로 폐수성상과 함께 Emulsion파괴제의 특성과약도 중요한 인자가 된다. 【그림. 2-9】에 고분자 전해질에 의한 Emulsion파괴의 기구를 모식도로 나타내었다.



【그림 2-9. 양이온성 고분자 전해질의 유적 표면전하 중화에 의한 Emulsion파괴 모식도】

Emulsion 파괴제로 사용되는 고분자 전해질(Organic Coagulants)로는 Alkyl Ammonium Chloride Polymer 유도체 등이 사용될 수 있으며, 통상 강음이온성 계면활성제에 의하여 안정화된 Emulsion 폐수의 처리에 유효한 것으로 알려지고 있다.

반면, Emulsion폐수 처리의 두번째 단계인 Flocculation에 사용되는 고분자응집제로는 친유성인 Diphenyl-amine 유도체들이 사용되고 있으며, 이들은 파괴된 Emulsion폐수의 미세유분 입자들과 흡착·가교작용을 통하여 미세입

【표 2-5(1). 유수분리 처리법과 그 특징 및 문제점】

	기름 함유 폐수처리법	적합한 기름방울 직경(유적경)	방법의 개요	비고
중 력 분 리 법	① Slop Tank법	> 200 μ m	• 탱크 정지 - 기름층 검지에 의한 쿼터 제어장치	• 고농도, 고점성유 함유 폐수 대상
	② API (아메리카석유협회)방식	> 150 μ m	• 자연부상법	• 장치 규모가 크고 고농도 대상
	③ PPI (평행판 인터셉터)방식	> 100 μ m	• 경사 평행판법으로 간격은 약 100mm · 판의 간격은 20~40mm	"
	④ CPI (물결판 인터셉터)방식	> 60 μ m		"
	Coalapser(조립화)법	> 10~20 μ m	세관통과에 의한 조립화	가압통수가 필요, 세관재료의 조합 방법에 따라 성능이 다르다. 막힘(폐쇄)이 문제, 100mg/l 정도가 적당.
	가압부상법	> 10~20 μ m	가압하에서 공기 용해, 상압에서 10 μ m 정도의 미세기포 발생	무약주에서는 제거율 50% 정도, 약주에 의해 Flocc부상에 많이 이용된다.
	흡착법	> 3 μ m	흡착제(고분자 복합재료)의 사용이 주류	흡착량이 비교적 적다. 흡착제 교환 및 폐기가 문제점, 10mg/l 이하의 저농도 대상
	기포부상법	> 1~3 μ m	통기에 의해 지름 1~10mm의 기포 발생	무약주에서는 효과가 작다. 유수분리제의 첨가로 99% 이상의 신속 처리 가능. 1,000mg/l 이하가 적당
	활성탄 흡착법	-	활성탄층에 의한 흡착	활성탄의 교환, 비용이 문제 10mg/l 이하가 적당

자들을 걸집시켜 유적의 크기를 증가시키는 물론 결과적으로 유수분리를 촉진시키는 작용을 하게 된다.

이러한 특성은 일반 고분자응집제인 아크릴 아마이드계

에서는 얻을 수 없는 효과이며, 분자량이 100만 이상인 경우가 저분자 물질보다 효과적인 것으로 알려져 있다.

[표 2-5(2). 유수분리 처리법과 그 특징 및 문제점]

기름함유 폐수처리법	적합한 기름방울직경	방법의 개요	비고
Emulsion Break 법	① 다기금속염첨가법	• Al, Fe, Flocc에 의한 Emulsion 공침응집법	• Sludge 다량 발생에 의한 Flocc처리가 문제
	② 유기 약품법	• 반대전하의 활성제에 의한 Emulsion 파괴	• 활성제(Cation계) 가격 및 독성이 문제
	③ 가열법	• pH 조절, 70℃ 이상으로 가열하여 Emulsion 파괴	• 에너지 비용이 문제, 고농도, 소량 폐수 대상
전해법	< 1 μ m	용해성 Al 전극을 사용 10,000 mg/l 이하의 폐액 대상	• 생성 Flocc은 비교적 작다. • 탈색효과도 있다. • 전극 간격의 제한이 있으므로 장치의 대형화가 문제
생물학적처리	< 1 μ m	활성 슬러지에 의한 포기 처리	• 영양염류의 첨가, Sludge 다량발생 및 체류 기간이 긴 것이 문제 • 광물유의 경우는 유적에 미생물의 부착에 의한 제거가 중심 • 동식물유를 포함한 유기성 폐수 대상
농축소각법	< 1 μ m	증발 농축 (수분75% 이하) - 연소로에 의한 소각	• 스케일발생 문제 및 보조연료유의 사용이 문제

라. 정유공장 각공정별 폐수특성 및 처리시스템 구성

	상압증류장치 계통		수소화탈황 장치계통	감압증류 장치계통	접촉분해 장치계통	수소제조 장치계통
	탈염설비계	탑정응축수				
pH	7.5~8.5	6.5~7.5	7.0~7.5	6~7	8~9.5	4.5~5
Oil	100~1,000	1~10	10~100	50~500	1~10	-
Cl ⁻	100~500	5~20	-	-	-	-
NH ₄ ⁺	-	10~100	6,000~20,000	-	1,000~7,000	-
S ₂ ⁻	-	5~50	10,000~40,000	10~100	100~1,000	-
페놀류	-	-	-	-	10~500	-
유 량 (대원유)	5%	0.5~3%	2~4%	1~5%	3~7%	원유나프타의 2~3배
특성	전체 폐수중 비율이 높고 유화 오일을 다량함유	탑정 pH 관리로 암모니아 주입	황, 암모니아 다량 함유 중유 비중이 물과 비슷해 유화가 잘됨 상압 증류의 동유, 경유공정에 잘발생	중질원료유의 분해로 머캅탄, 암모니아, 황화수소용해 악취 유분이 응축수와 반응해 유화가 잘됨 처리곤란	암모니아, 유화수소, 페놀류 생성	