전 병 준
(주)프라임텍인터내쇼날
기술영업부장

효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술<8>

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. 식품공장의 폐수처리
6. 제철 · 철강공장의 폐수처리
7. 하수 · 위생처리장의 폐수처리
8. 특정 오염물질의 처리기술
9. 폐수처리 신기술에 대한 이해
10. 폐수 재활용기술과 안정관리

〈표 2-15〉 활성오니에 의한 유기물들의 분해 정도

Substances	Aeration Condition		COD_{Mn} Removal				TOC Removal			
			0 Hr	2	4	24	0 Hr	2	4	24
	MLVSS ppm	SVI cm^3/g	(Removal Eff.)				(Removal Eff.)			
Toluene	1310	29.8	ppm 21	8 (62)	7 (67)	7 (67)	ppm 25	12 (52)	12 (52)	10 (60)
2-methyl aniline	1660	32.5	306	285 (7)	273 (11)	273 (11)	82	82 (0)	76 (7)	45 (53)
2,4-diamino toluene	2360	-	105	-	69 (34)	69 (34)	58	44 (24)	32 (45)	-
4-chloro-2-methyl aniline	2300	33.4	225	195 (13)	195 (13)	195 (13)	67	64 (5)	64 (5)	62 (7)
P-toluidine-m-sulfonic acid	1960	13.5	226	225 (0)	232 (0)	232 (0)	94	98 (0)	95 (0)	95 (0)
2-chlorn-5-amino-p-Toulene sulfonic acid	2500	12.7	215	206 (6)	216 (0)	216 (0)	90	102 (0)	95 (0)	95 (0)
Dinitrotoluene	1140	-	76	-	76 (0)	76 (0)	28	-	25 (1)	24 (1)
Phthalic anhydride	2660	12	9	7 (22)	7 (22)	7 (22)	43	33 (23)	28 (35)	5 (88)
Phthalimide	470	14.4	8	7 (13)	3 (63)	3 (63)	82	50 (39)	23 (72)	10 (88)
β-naphthol	2910	13.7	75	72 (4)	70 (7)	70 (7)	36	33 (8)	33 (8)	33 (8)
β-oxynaphthoic acid	400	7.9	534	534 (0)	546 (0)	546 (0)	240	245 (0)	245 (0)	233 (3)
Bisphenol	1660	29.6	105	93 (11)	59 (43)	59 (43)	45	47 (0)	33 (20)	20 (57)
Maleic anhydride	2000	-	140	-	6 (99)	6 (99)	87	9 (90)	2 (98)	-
4,4-dimethyl-1, 3-dioxane	2390	15	128	137 (0)	128 (0)	128 (0)	95	90 (5)	90 (5)	70 (26)
Alkiphenol surfactant	2580	57	117	60 (49)	55 (53)	55 (53)	75	47 (37)	35 (53)	35 (53)
Alkilamine surfactant	4730	21	137	126 (8)	108 (21)	108 (21)	96	88 (7)	80 (16)	70 (26)
Higheralcohol surfactant	3180	33	62	55 (11)	52 (16)	52 (16)	41	38 (7)	36 (12)	36 (12)
Polyethylene glycol	4720	20	162	159 (2)	156 (4)	156 (4)	111	108 (3)	103 (7)	100 (10)
PVA	1510	26	144	143 (1)	141 (2)	141 (2)	81	81 (0)	67 (17)	65 (20)
Olefin oxide surfactant	2200	36	140	88 (38)	87 (37)	87 (37)	104	63 (39)	55 (45)	57 (45)
silicon surfactant	828	40	62	59 (5)	57 (8)	57 (8)	42	38 (10)	38 (10)	38 (10)
Methylcellulose	1580	34	149	142 (5)	137 (5)	137 (5)	104	99 (5)	99 (5)	98 (6)
Glycerin	952	35	238	118 (50)	20 (92)	20 (92)	83	35 (60)	12 (86)	5 (94)
Trichloropropane	582	34	64	46 (28)	28 (57)	28 (57)	55	33 (40)	27 (51)	13 (76)
Epichloro hydrine	3830	15	109	74 (32)	41 (63)	41 (63)	51	40 (22)	27 (46)	17 (67)
n-methy-2-pyrrolidone	765	21	105	72 (31)	64 (39)	64 (39)	92	87 (5)	77 (16)	7 (92)

〈표 2-16〉 석유화학 관련 유기물의 종류에 따른 활성탄 흡착 능력

Compound	MW	Solubility (%)	CODcr		B.P.	
			(g/g)	(%)	(g/g)	(%)
Alcohol						
Methanol	32.0	∞	1,000	964	0.007	3.6
Ethanol	46.1	∞	1,000	901	0.020	10.0
Propanol	60.1	∞	1,000	811	0.038	18.9
Butanol	74.1	7.7	1,000	466	0.107	53.4
n-Anyl Alcohol	88.2	1.7	1,000	282	0.155	71.8
n-Hexanol	102.2	0.58	1,000	45	0.191	95.5
Isobutanol	60.1	∞	1,000	874	0.025	12.6
t-Butanol	58.1	∞	1,000	789	0.024	21.9
2-Ethyl Butanol	74.1	8.5	1,000	581	0.084	41.9
2-Ethyl Hexanol	74.1	∞	1,000	705	0.059	29.5
	102.2	0.43	1,000	145	0.170	85.5
	130.2	0.07	700	10	0.138	98.5
Aldehydes						
Formidehyde	30.0	∞	1,000	908	0.018	9.2
Acetaldehyde	44.1	∞	1,000	881	0.022	11.9
ProPionaldehyde	58.1	22	1,000	723	0.057	27.7
Butylaldehyde	72.1	7.1	1,000	472	0.106	52.8
Acrolein	56.1	20.6	1,000	694	0.061	30.6
Crotonaldehyde	70.1	15.5	1,000	544	0.092	45.6
Benzaldhyde	106.1	0.33	1,000	60	0.188	94.0
Paraldehyde	132.2	10.5	1,000	261	0.148	73.9
Amines						
Di-n-Propylamin	101.2	∞	1,000	198	0.174	80.2
Butylamin	73.1	∞	1,000	480	0.103	52.0
Di-n-Butylamin	129.3	∞	1,000	130	0.174	87.0
Allylamin	57.1	∞	1,000	686	0.063	31.4
Ethlenediamine	60.1	∞	1,000	893	0.021	10.7
Diethylenetriamine	103.2	∞	1,000	706	0.062	29.4
Triethanolamine	61.1	∞	1,012	939	0.015	7.2
Monoisopropanolamine	149.1	95.4	996	722	0.057	27.5
Diisopropanolamine	75.1	∞	1,000	670	0.067	33.0
	133.2	∞	1,000	800	0.040	20.0
		87	1,000	543	0.091	45.7
Puridines & Morpholines						
Pyridine	79.1	∞	1,000	527	0.095	47.3
2-Methyl 5-Ethyl Pyridine	121.2	sl. sol	1,000	107	0.179	89.3
n-Methyl Morpholine	101.2	∞	1,000	575	0.085	42.5
n-Ethyl Morpholine	115.2	∞	1,000	467	0.107	53.3
Aromatics						
Benzene	78.1	0.07	416	21	0.080	95.0
Toluene	92.1	0.047	317	66	0.050	79.2
EthylBenzene	106.2	0.02	115	18	0.019	84.3
Phenol	94	6.7	1,000	194	0.161	80.6
Hydroquinone	110.1	6.0	1,000	167	0.167	83.3
Aniline	93.1	3.4	1,000	251	0.150	74.9
Nitrobenzene	104.2	0.03	180	18	0.028	88.8
	123.1	0.19	1,023	44	0.196	95.6
Esters						
Methyl Acetate	74.1	31.9	1,030	760	0.054	26.5
Ethyl Acetate	88.1	8.7	1,000	495	0.100	50.5

Compound	Molecular weight	Aqueous solubility (%)	Concentration(mg/L)		Adsorbability*	
			Initial(C_o)	Final(C_f)	g compound/ g carbon	Percent redution
Diethylenetramine	103.2	∞	1,000	706	0.062	29.4
Monethanolamine	61.1	∞	1,012	939	0.015	7.2
Diethanolamine	105.1	95.4	996	722	0.057	27.5
Triethanolamine	149.1	∞	1,000	670	0.067	33.0
Monoisopropanolamine	75.1	∞	1,000	800	0.040	20.0
Diisopropanolamine	133.2	87	1,000	543	0.091	45.7
Pyridines & Morpholines						
Pyridine	79.1	∞	1,000	527	0.095	47.3
2-Methyl 5-Ethyl Pyridine	121.2	si. sol	1,000	107	0.179	89.5
n-Methyl Morpholine	101.2	∞	1,000	575	0.085	42.5
n-Ethyl Morpholine	115.2	∞	1,000	467	0.050	53.3
Aromatics						
Benzene	78.1	0.07	146	21	0.080	95.0
Toluene	92.1	0.047	317	66	0.050	79.2
EthylBenzene	106.2	0.02	115	18	0.019	84.3
Phenol	94	6.7	1,000	194	0.161	80.6
Hydroquinone	110.1	6.0	1,000	167	0.167	83.3
Aniline	93.1	3.4	1,000	251	0.150	74.9
Styrene	104.2	0.03	180	18	0.028	88.8
Nitrobenzene	123.1	0.19	1,023	44	0.196	95.6
Esters						
Methyl acetate	74.1	31.9	1,030	760	0.054	26.2
Ethyl acetate	88.1	8.7	1,000	495	0.100	50.5
Propyl acetate	102.1	2	1,000	248	0.149	75.2
Butyl acetate	116.2	0.68	1,000	154	0.169	84.6
Primary amyl acetate	102.1	0.2	985	119	0.175	88.0
Isopropyl acetate	103.2	2.9	1,000	319	0.137	68.1
Isobutyl acetate	116.2	0.63	1,000	180	0.164	82.0
Vinyl acetate	86.1	2.8	1,000	357	0.129	64.3
Ethylene glycol nomoethyl ether actate	132.2	22.9	1,000	342	0.132	65.8
Ethyl acrylate	100.1	2.0	1,015	226	0.157	77.7
Butyl acrylate	128.2	0.2	1,000	43	0.193	95.9
Ethers						
Isopropyl ether	102.2	1.2	1,023	203	0.162	80.0
Buthyl ether	130.2	0.03	197	nil	0.039	100.0
Dichloroisopropyl ether	171.1	0.17	1,008	nil	0.200	100.0
Glycols and glycol ethers						
Ethylene glycol	62.1	∞	1,000	932	0.0136	6.8
Dithyene glycol	106.1	∞	1,000	738	0.053	26.2
Triethylene glycol	150.2	∞	1,000	477	0.105	52.3
Tetraethylene glycol	194.2	∞	1,000	419	0.116	28.1
Propylene glycol	76.1	∞	1,000	884	0.024	11.6
Dispropylene glycol	134.2	∞	1,000	835	0.033	16.5
Hexylene glycol	118.2	∞	1,000	386	0.122	61.4
Ethylene glycol monomethyle ether	76.1	∞	1,024	886	0.028	13.5
Ethylene glycol monoethyle ether	90.1	∞	1,022	705	0.063	31.0
Ethylene glycol monobuthyle ether	118.2	∞	1,000	441	0.112	55.9
Ethylene glycol monohexyl ether	146..2	0.99	995	126	0.170	87.1
Diethylene glycol monoethyle ether	134.2	∞	1,010	570	0.087	43.6
Diethylene glycol monobutyl ether	162.2	∞	1,000	173	0.166	82.7
Ethoxytriglycol	178.2	∞	1,000	303	0.139	69.7

Compound	Molecular weight	Aqueous solubility (%)	Concentration(mg/L)		Adsorbability*	
			Initial(C_o)	Final(C_r)	g compound/ g carbon	Percent redution
Hologenated						
Ethylene dichloride	99.0	0.81	1,000	189	0.163	81.1
Propylene dichloride	113.0	0.30	1,000	71	0.183	92.9
Ketones						
Acetone	58.1	∞	1,000	782	0.043	21.8
Methylethyl ketone	72.1	26.8	1,000	532	0.094	46.8
Methyl propyl ketone	86.1	4.3	1,000	305	0.139	69.5
Methyl isobutyl ketone	100.2	v. sl. sol.	988	191	0.159	80.7
Methyl isoamyl ketone	100.2	1.9	1,000	152	0.169	84.8
Diisobutyl ketone	114.2	0.54	986	146	0.169	85.2
Cyclohezanone	142.2	0.05	300	nil	0.060	100.0
Acetophenone	98.2	2.5	1,000	332	0.134	66.8
Isophorone	120.1	0.55	1,000	28	0.194	97.2
	138.2	1.2	1,000	34	0.193	96.6
Organic Acids						
Formic acid	46.0	∞	1,000	756	0.047	23.5
Acetic acid	60.1	∞	1,000	760	0.048	24.0
Propionic acid	74.1	∞	1,000	674	0.065	32.6
Butyric acid	88.1	∞	1,000	405	0.119	59.5
Valeric acid	102.1	2.4	1,000	203	0.159	79.7
Caprocic acid	116.2	1.1	1,000	30	0.194	97.0
Acrylic acid	72.1	∞	1,000	355	0.129	64.5
Benzoic acid	122.1	0.29	1,000	89	0.183	91.1
Oxides						
Propylene oxide	58.1	40.5	1,000	739	0.052	26.1
Styrene oxide	120.2	0.3	1,000	47	0.190	95.3

III. 제지 · 펄프 공장 폐수처리

1. 공정 및 폐수처리

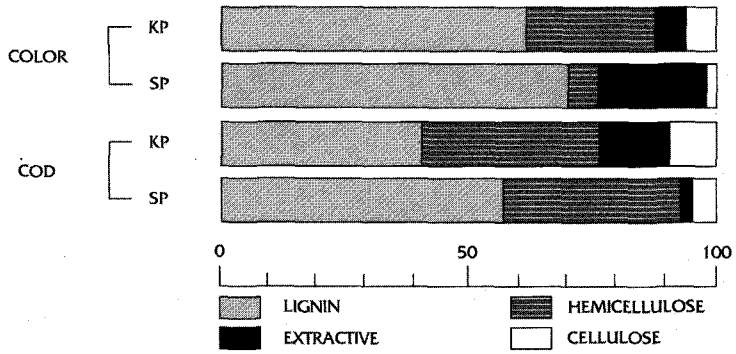
제지 · 펄프의 생산공정은 용수형 산업공정으로서 목재를 파쇄 후 증해하여 Fiber(섬유질)성분을 선별하는 것이 펄프공정이라 할 수 있고, 펄프에 각종 첨가물(Clay 또는 Rubber 등)을 가하여 종이의 형태로 만드는 공정이 제지공정이라고 할 수 있다.

그런데 이들 제지 · 펄프의 거의 모든 공정은 물을 바탕으로서 물에 펄프를 풀어놓거나 첨가물을 녹여서 제품의 형태로 완성될 때까지 순환되므로 최종적으로 이들이 배출될 때는 각종 공정물질이 혼합된 형태로 배출하게 되며, 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 원

〈표 3-1. 제지 · 펄프 제조공정과 특성〉

Process	Contaminants	
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)

【그림 3-1. 증액 폐액중 색도와 COD를 유발하는 목질의 조성】



< 표 3-2. 제지 · 펄프 공정의 발생량과 특성 >

Pulp and Paper Making Process		Wastewater					
		Q'ty m^3/ton Products	pH Value	BOD_5 ppm	COD_{Mn} ppm	SS ppm	
Pulp Mill	Refiner Ground wood Pulp RGP	8 ~ 10	5.2 ~ 5.5	860	1,200	885	
	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	
Paper Mill	Re-Used Pulp	120 ~ 150	9 ~ 10	220	350	300	Waste newspaper is used as raw meterial . Deinking and Bleaching using NaOH, Sodium silicate, detergent and H_2O are performed
	News Print Paper	40 ~ 50	5.8 ~ 6.5	250	270	250	RGP, GP and small quantity of SP are used as raw material
	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	100	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
	White Paper Board	80 ~ 100	5.5 ~ 8.6	130	200	200	BKP is used for surface of paper board and for medium recovered pulp from waste news paper is used CYLINDER machine is operated

료로 하여 종이를 만드는 것이므로 부유물질로서 미세한 섬유질이나 각종의 충진제를 함유하는 것이 특징이나 BOD, COD등은 펄프 폐수처럼 높지는 않다.

2. 폐수처리법

제지 · 펄프공장 폐수는 BOD, COD 및 SS가 높은 것이 특징이므로 이를 제거하는 것이 주요 처리 목적이 된다.

통상 펄프 폐수는 생물학적 처리법에 의해 BOD는 제거되나 COD는 상당량이 잔존하는 경향이 있는데 이는 lignin성분이 미생물에 의해 쉽게 제거하면 COD와 색도가 평행하게 제거되는 경향이 있다.

일반적으로 미생물 처리에 의해서는 90%이상의 BOD 제거율을 기대할 수 있으나, COD는 40%정도 밖에 제거되지 않는 것이 일반적이다. COD 제거를 위해서 응집침전이나 가압 부상법을 적용하여도 제거율은 50%정도 이

〈표 3-3. 활성오니와 응집침전 또는 부상처리에 의한 BOD, COD, SS 제거효과(%)〉

	Activated Sludge Treatment (B)			Flotation or Sedimentation With Chemical Coagulation (A)			(A) + (B)		
	BOD_5	COD_{Mn}	SS	BOD_5	COD_{Mn}	SS	BOD_5	COD_{Mn}	SS
Wastewater from Pulp Mill	80 ~ 90 (85)	30 ~ 55 (40)	60 ~ 75 (67)	20 ~ 40 (30)	40 ~ 60 (50)	60 ~ 80 (70)	85 ~ 92 (90)	65 ~ 80 (70)	75 ~ 92 (85)
Wastewater from Paper Mill	80 ~ 90 (85)	30 ~ 55 (40)	75 ~ 85 (80)	40 ~ 55 (45)	50 ~ 60 (55)	80 ~ 92 (85)	85 ~ 92 (90)	75 ~ 85 (80)	85 ~ 92 (90)

( ) shows mean value

기 때문에 통상 활성오니법과 병용처리하고 필요시 재처리 설비를 갖추기도 한다.

이들 처리법으로도 처리효과가 만족하지 못할 경우에도 고도처리법을 고려할 수 있으나, 이에 앞서 오염물 발생원에서 부하량을 감소시키는 노력이 필요하다. 오염물의 최대 발생원이 증해 폐액이기 때문에 증해 폐액을 폐수에 혼합시키지 않고 농축 소각할 경우에는 BOD, COD 성분을 극히 낮추는 것이 가능한데 SP(Sulfide pulp) SCP(Semi chemical pulp)공장에서는 85%정도가 KP(Kraft paper)공장에서는 97%까지 제거시킬 수 있다.

〈표 3-4. 전형적인 Kraft Pulp Mill 폐수 특성(LBKP)〉

Process Source	pH	BOD_5 (ppm)	COD_{Cr} (ppm)	COD_{Mn} (ppm)	Suspended Solid SS(ppm)
Evaporator Drain	8.5	500	850	370	45
Screening	6.8 ~ 8.7	330	960	370	300
Alkaline Extraction	10.5 ~ 11.5	370	1,150	450	250

〈표 3-5. 전형적인 NBSP(Sulfite Pulp Mill 폐수 특성)〉

Process Source	pH	BOD_5 (ppm)	Suspended Solid SS(ppm)	Wastewater m³/ton Pulp
Blow Tower	2.2 ~ 2.9	7,500	65	7
Condensate	2.3 ~ 3.1	7,500	10	4
Uncollected Liquor	2.2 ~ 2.6	860	340	28
Acid Plant Waste	1.2	-	2,250	1
Boiler Blow Down		50	500	0.4
Screen	5.4 ~ 5.7	160	160	23
Washing and Thickening	2.4 ~ 3.9	290	130	28
Bleaching	2.9 ~ 6.8	200	120	57

〈다음호에 계속〉