



전 병 준

(주)프라이텍인터내쇼날  
기술영업부장

# 효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술<13>

## 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. 미수·위생처리장의 폐수처리

### 8. 특정 오염물질의 처리기술

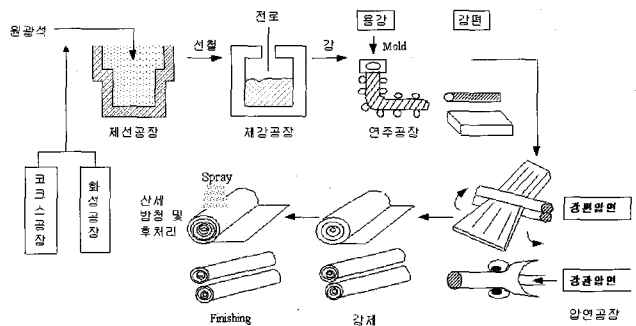
### 9. 폐수처리 신기술에 대한 이해

### 10. 폐수 재활용기술과 안정관리

## VI. 제철·철강공장의 폐수처리

### 1. 철강공장의 폐수처리

철강공장은 광석으로부터 선철을 제조하는 고로(高爐)제철소와 고철을 코크스와 함께 다시 용해시켜 강철을 만드는 제강공장으로 분류할 수 있다. 제철산업은 조강(粗鋼) 1톤당 용수사용량이 100~200톤 규모에 달하는 용수형 산업으로서 대부분 재순환되어 사용되고 있지만 결국은 배출되어 폐수가 되게 된다. 따라서 각종 기기설비의 냉각이나 세척 및 집진수로 사용된 용수는 최종적으로 폐수로 유입되므로 공정 조업 특성과 폐수의 오염성분은 밀접한 관계를 갖게 된다.



【그림 1. 고로설비를 갖춘 종합제철소의 개략적 공정 Flow】

**가. 철강폐수의 특징 개요**

철강 공장폐수는 코크스공장, 화성공장, 원광석 야적장의 우수에 의한 폐수 유입 등도 문제될 수 있으나 일반적으로는 각 공정에서 발생하는 각종 오염물질은 주 처리 대상으로 하게 된다. 코크스공장(소결공장)에서는 소결공정의 DUST(분진)를 집진하는 공정이나 배출가스의 탈황처리, 광석수분 조정 등에 용수가 사용되며, 코크스공정중에는 기계설비의 냉각용과 폐가스 냉각 등에 용수가 사용되어 코크스 공장에서 발생하는 폐수에서는 폐가스액이 가장 큰 오염원으로 문제가 된다.

한편 화성공장에서는 폐가스액에 다량의 암모니아 성분이나 타르성분이 함유되어 문제될 수 있으며, 연주공장에서는 Grease와 같은 유분(油分)이나 불소성분이, Finishing공정에서는 산세척에 의한 중금속이온의 용출이나 산용액이 문제될 수도 있다. 또한 로체의 배기가스 집진수에 포함된 각종 Dust도 폐수처리의 대상이 된다.

**나. 코크스공장의 가스액과 집진수의 폐수처리**

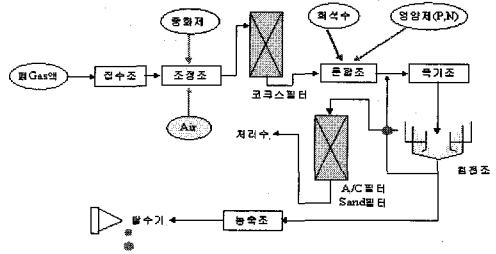
코크스공장의 배출가스액은 석회의 건류공정에서 발생하는 폐가스가 응축된 것으로, Phenol · CN · NH<sub>3</sub> · 황화물 등의 유해물질이 포함되어 있어 다갈색의 색도를 띠고 강한 암모니아 냄새를 갖는 특징이 있다. 따라서 안수(安水)라고도 하며, 처리법으로는 일반적으로 활성오니법이 채택되고 있다. 활성오니 처리시에는 Phenol의 부하량이 0.2kg/MLSS·kg 정도가 바람직하며, MLSS농도는 3,500~4,000ppm 부근이 바람직한 것으로 알려져 있다.

《 표 1. 코크스공장 폐가스액 희석폐수 예 》

pH	SS(ppm)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ppm)	Phenol(ppm)	CN(ppm)
9~9.5	10~120	30~70	600~1,000	40~100

제선공장의 고로나, 전로, Pellet공장, 소결공장 등에 다수 설치되어 있는 집진기는 통상 다량의 분진(Dust)

과 집진수가 Cross Counter형태로 접촉되어 집진수에 Dust가 포집되므로 집진수처리에는 고분자 응집제의 일종인 고속 침강제를 사용하여 처리효율을 높이는 방법이 적용되고 있다.



【 그림 2 코크스공장 폐가스액 처리 개략도 】

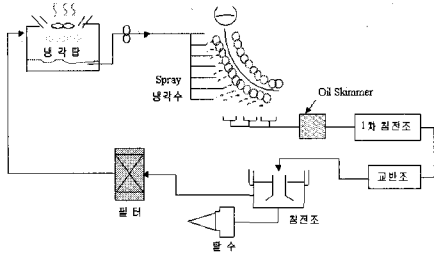
한편, 침전된 집진슬러지는 밀도가 대단히 높은 형태이기 때문에 이송 배관 내부에 압밀 침전되면 배관 폐쇄 등의 문제를 야기 시킬 수 있으므로 이송 라인이나 침전조 하단부 등에는 고압공기 접속구 등을 사전에 설치하여 「Trouble Shooting」에 대비하는 것이 바람직하다.

**다. 연주 및 압연공장의 폐수처리**

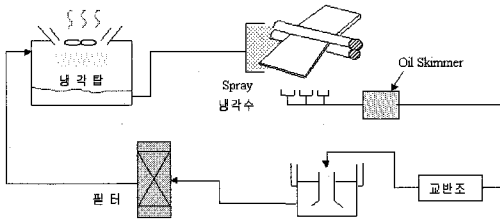
연주 및 압연공장에서의 특징은 설비나 제품냉각에 사용되는 냉각수가 일반적인 냉각방식인 간접냉각수시스템이외에 냉각수가 제품이나 설비에 직접 spray되어 냉각시키는 직접 냉각수계가 존재한다는 점이다. 이처럼 제품에 직접 냉각수가 접촉되게 되면 냉각수계에 각종 오염물이 유입되게 되므로 냉각수 시스템 내에 오염물을 제거하는 설비를 포함하게 되며, 처리수는 재차 냉각수로 재순환 되게 된다.

직접 냉각수계에 유입되는 오염물로는 Grease 성분이나 소량의 유분 및 압축공정에서 발생하는 파편(철조각 입자)들로서 탁도가 대단히 높게 된다. 또한 연주공장에서는 빙점강하를 위하여 사용되는 Mold Powder에 불소가 함유되어 있어 이를 별도로 처리하여야 한다. (불소는 전기음성도가 크기 때문에 부식성이 높은

이온성분임) 직접 냉각수계의 수처리 방법은 주로 응집처리와 여과처리에 의하여 이루어지며, 이때 부식방지를 위해 사용되는 방식제 성분도 일부는 흡착하여 응집되므로 이를 보충해 주어야 한다.



【 그림 3. 연주공장 직접수계의 개략적 Flow-Sheet 】



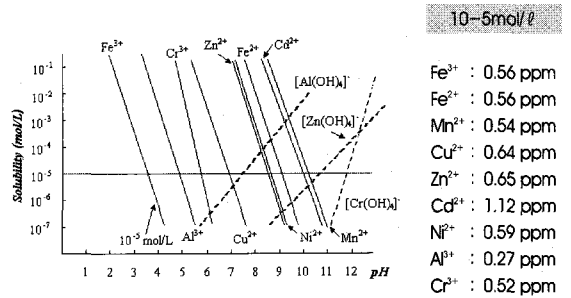
【 그림 4. 압연공장 직접수계의 개략적 Flow-Sheet 】

**라. 비철금속**

비철금속인 동·아연·납 등은 원광석에서 정련에 이르기까지 함유된 중금속 이온이 토양이나 수계에 배출되지 않도록 대책을 강구해 두지 않으면 예상외로 심각한 사회문제 등을 일으킬 수 있다. 따라서 이러한 오염성분들을 제거하기 위해서는 일반적으로 금속성분을 제거하는 방법들이 적용되며, 대표적으로는 다음과 같은 방법들이 있다.

- ① 수산화물, 황화물 또는 착화합물로서 침전, 분리시키는 방법
- ② 이온교환이나 킬레이트 등의 금속흡착제에 의한 제거 방법
- ③ Ferrite법 등의 고정화 방법

이들 방법중 수산화물 침전법(알칼리 공침법)이 가장 일반적인 방법이나 pH에 따른 금속수산화물의 용해도에 의존하므로 pH조정에 주의할 필요가 있으며, 아울러 착염 형성방지도 주의해야 한다.



【 그림 5. 금속이온의 용해도와 pH의 관계 】

《 표 2. 각종 금속수산화물의 침전생성의 pH범위 (이론치) 》

금속원소	침전pH	금속원소	침전pH
Al(III)	3.7~10	Zn(II)	7.0이상
Be(II)	5.2~13	Cd(II)	8.0이상
Fe(II)	7.5이상	Cu(II)	6.0~9.0
Fe(III)	2.0이상	Pb(II)	7.5~13.0
Cr(III)	4.7이상	Bi(III)	4.3이상
Ti(III)	3.0이상	Sb(III)	2~10
In(III)	3.9이상	Sn(II)	2~13
Mn(II)	8.0이상	Sn(IV)	0.5이상
Mn(III)	2.7이상	V(IV)	4.1~8.5
Ni(II)	8.0이상	Ag(I)	8.5이상
Co(II)	7.0이상	Tl(III)	0.3이상

**마. 철강공장폐수중의 중금속제거법**

**(1) 알칼리 공침법 (Alkaline Precipitation Treatment)**

물 속의 이온성분중 금속이온은 알칼리이온과 반응하여 석출하는 경향이 있으므로 통상 중금속이온을 제거하는데 석출분리법이 사용된다.

특히 중금속성분은 pH에 따른 용해도가 달라 알칼리 조건에서 수산화물로 대부분 침전석출하는 성질이 있어 이를 알칼리 공침법이라고도 한다.

통상 용해도가 낮은 소석회(Lime)를 투입하여 pH를 상승시켜 금속이온을 석출시키는 방법이 많이 사용되며, 무기응집제를 황산알루미늄, 황산철 및 염화철 등이 병용될 수 있다.

제거효율을 높이기 위해서는 소석회 투입 후 20분 이상의 교반이 필요하며, 유효 pH로의 유지, 고분자 응집제의 병용 등이 바람직하다.

《표 3. 각종 금속 수산화물의 침전개시 pH》

pH	금속이온
5	Al <sup>3+</sup>
6	Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>
7	Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup>
8	Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>
9	Mn <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>
11	Mg <sup>2+</sup>

또한 철강 공장에서 처리대상이 되는 불소이온 역시 소석회 투입시에는 pH상승과 함께 불화칼슘 형태로 침전 제거되는 효과를 얻을 수 있기 때문에, 중금속과 불소성분이 주처리 대상이 되는 폐수에는 가성소다보다는 소석회의 사용이 보다 효과적이다.

소석회는 용해도가 낮은 단점이 있고 교반에 의해 pH 상승이 동반되므로 현장 적용상 불편한 점이 많으므로 최근에는 Slurry 형태의 액상 소석회를 적용하는 경우가 증가하는 실정이다.

[그림. 5]은 금속이온의 용해도와 pH관계를 표시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 수산화물로 침전되기 쉬운 것을 순서대로 보면 Fe<sup>3+</sup>, Al, Cu, Zn, Ni, Fe<sup>2+</sup>, Cd, Mn으로 된다.

용액의 pH가 높을수록 잔류하는 금속이온 농도는 낮아지나 강알칼리성으로 되면 금속 수산화물은 다음 반응에 의하여 착이온을 형성하고, 수산화물의 침전이 재

용해를 하게 된다.



따라서 중금속을 수산화물로 하여 제거할 경우에는 pH가 매우 중요한 지표가 된다. 또한 폐수중에 시안, 암모늄이온 등이 존재하여 금속착염을 생성할 경우에는 수산화물로의 침전생성이 곤란하므로 전처리를 거쳐 시안 및 착염생성 유기물의 제거가 필요하다.

《표 4. 각종 유해물질의 비교와 처리방법 개요》

유해물질	배출허용기준(ppm)		유해내용	처리방법
	창정지역	일반		
Hg	불검출	0.005 (이하)	만성중독, 언어장애, 시력이상	황화물침전, 이온교환, 활성탄흡착, 산화분해법
Cd	0.02	0.1	골연화증, 만성중독, 위장장애	침전분리법, 흡착분리법
유기인	0.2	1	독성이 있음(TLM <sub>48</sub> =0.5~1.8ppm)	응집침전처리, 흡착법, 생물학적 처리
As	0.1	0.5	수족의 지각 장애	흡착법, 이온교환법, 황화물침전법, 수산화물 공침법
Pb	0.2	1	복통, 구토, 정신착란, 적혈구장애	침전법, 이온교환법
Cu <sup>2+</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 경구치사량=300mg/kg(LD <sub>50</sub> ))	침전법, 이온교환법
Zn	1	5	다량 흡입시 구토증상	중화 응집 침전
CN	0.2	1	흡입시 질식, 독극물	알칼리 염소법, 오존산화법
PCB	불검출	0.003	체내에 축적되어 간장장애 유발	응집침전법, 흡착법, 용제추출법
F	3	15	급격한 부식성, 충치유발 등	소석회를 이용한 알칼리 공침법

《표 5. 금속 수산화물의 용해도적》

금속이온	해리반응	용해도적(K <sub>sp</sub> )
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> +2OH <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>-38</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>

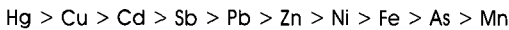
《 표 6. 대표적인 양성금속의 반응 》

금속종류	반응
Pb	$Pb^{2+} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Pb(OH)_2 \downarrow$ (pH=9) or $Pb^{2+} + 2OH^{-} \rightleftharpoons PbO \downarrow + H_2O$ $Pb(OH)_2 + 2OH^{-} \rightleftharpoons [Pb(OH)_4]^{2-}$ (pH>10)
Zn	$Zn^{2+} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \downarrow$ (pH=9) $Zn(OH)_2 + 2OH^{-} \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$ (pH>10)

(2) 황화물 공침법

Na<sub>2</sub>S(황화소다), H<sub>2</sub>S(황화수소) 등은 금속이온과 반응하여 난용성 염을 형성하는데 금속수산화물에 비해 극히 낮은 용해도적을 갖기 때문에, 알칼리 공침법보다 낮은 농도의 처리수를 얻는 것이 가능하다.

특히 금속이온들은 황이온(S<sup>2-</sup>)과 친화력이 크며, 용해도가 낮은 순서는 다음과 같다.



《 표 7. 금속 황화물의 용해도적 》

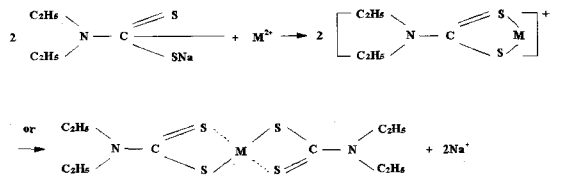
금속이온	해리반응	용해도적(Ksp)
Zn <sup>2+</sup>	$ZnS \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-}$	$7.0 \times 10^{-16}$
Cd <sup>2+</sup>	$CdS \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-}$	$1.0 \times 10^{-26}$
Hg <sup>+</sup>	$Hg_2S \rightleftharpoons 2Hg^{+} + S^{2-}$	$1.0 \times 10^{-46}$
Hg <sup>2+</sup>	$HgS \rightleftharpoons Hg^{2+} + S^{2-}$	$1.6 \times 10^{-14}$
Cu <sup>2+</sup>	$CuS \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$	$8.0 \times 10^{-17}$
Ni <sup>2+</sup>	$NiS \rightleftharpoons Ni^{2+} + S^{2-}$	$3.0 \times 10^{-21}$
Pb <sup>2+</sup>	$PbS \rightleftharpoons Pb^{2+} + S^{2-}$	$7.0 \times 10^{-29}$

황화물 침전법은 금속 황화합물의 용해도적이 낮은 장점이 있으나 실제 반응시 Colloid상의 Floc이 형성되어 고액분리가 어려운 단점이 있다. 따라서 이러한 문제를 개선하여 잉여 화합물의 유출을 최소화하고 재용출의 문제 또한 최소화한 것이 상용 중금속 포집제이며, 무기 응결제와 병용 되기도 한다.

이들 중금속 포집제는 수중의 금속이온과 선택적으로

반응하여 물에 불용성인 금속착체를 형성하는 성질이 있으며, 대표적인 금속착체 형성 물질인 DDTC (Dimethyldithiocarbamate sodium salt)와 금속이온(M<sup>2+</sup>)과의 착체 형성을 [그림. 6]에 나타내었다.

《 그림 6. DDTC와 금속이온의 반응 》



《 표 8. 중금속 포집제 일반적 구조 》

화합물명	화합구조식
Sodium poly-N-ethylene glycinate	$\left[ \begin{array}{c} NH - CH - CO \\   \\ (CH_2)_2 \\   \\ COONa \end{array} \right]_n$
2-Vinylpyridene methacrylate Copolymer	$\left[ \begin{array}{c} CH_2 - CH \\   \\ \text{Pyridine ring} \end{array} \right]_m \left[ \begin{array}{c} CH_2 - C(CH_3) \\   \\ COOH \end{array} \right]_n$
Cellulose-Sodium dithiocarbamate	(Cellulose) - O - C(=S) - SNa
Starch-Sodium dithiocarbamate	(Starch) - O - C(=S) - SNa
Sodium dithiocarbamate polyethyleneimine	$\left[ \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 - N \\   \\ C = S \\   \\ SNa \end{array} \right]_n$
Phosphonated PVA	$\left[ \begin{array}{c} CH_2 - CH \\   \\ O \\   \\ P - OH \\   \\ OH \end{array} \right]_n$
Sodium polyglutamate	$\left[ \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 - N \\   \\ CH_2 \\   \\ COONa \end{array} \right]_n$
Chitosan	$\left[ \begin{array}{c} CH_2OH \\   \\ H \\   \\ OH \\   \\ H \\   \\ NH_2 \end{array} \right]_n \left[ \begin{array}{c} H \\   \\ OH \\   \\ H \\   \\ CH_2OH \end{array} \right]_m$

《 표 9. 중금속 처리제 ZOACHEM MP-8000의 처리효과 예 》

투입순서	포집제 종류	원액수	응집제 단독처리	ZOACHEM MP-8000
	포집제 (ppm)	-	-	30
	Alum (ppm)	-	180	180
	Cofferas (ppm)	-	880	880
	조정 후 pH	-	-	-
	응집제 (ppm) MOREFLOC AP-510	-	8	8
상 등 액 분석결과 (ppm) <IPC>	Hg	0.28	0.08(71.4%)	검출안됨(약100%)
	Cd	0.10	0.03(70%)	0.01이하(90%)
	Cr	0.73	0.04(94.5%)	0.01이하(98%이상)
	Si	25.48	15.2(40.3%)	13.77(46%)
	Zn	7.81	3.42(56.2%)	1.75(77.6%)
	Fe	25.33	32.29(-27.5%)	7.65(69.8%)
	Pb	25.44	2.95(88.4%)	0.24(99.1%)
	Cu	3.17	2.64(16.7%)	0.01(99.7%)

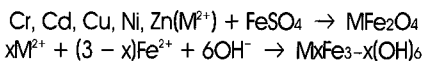
( ) : 제거효율 %

(경남 K플랜트의 경우)

### (3) Ferrite법

Ferrite는  $M_xFe_{3-x}O_4$ 의 복합 산화물의 총칭으로 그 결정구조는 Spinel형, Carnet형, 정육방계형 등이 있으나 중금속 폐수처리에 사용되는 것은 Spinel형 Ferrite로서, 금속의 원자가는 2개로 Cu, Zn, Ni, Fe, Co, Mg, Mn 등이 포함된다. 따라서 음이온의 면심 입방 충전격자를 하고 있으며, 틸새형 위치에 양이온 금속이 채워져 제거된다.

Ferrite 생성의 기본반응은 수용액중의 2가 금속이온과 2가 철이온을 혼합하여 상당량의 알칼리성 이온을 첨가하면 혼합 수산화물 또는 이들의 고형물인 슬러지가 생성되고 이 수산화물 현탁액을 60~70℃로 가열해 공기를 통하면 제 1철이 산화 즉 Ferrite화 하여 침



전 제거된다.

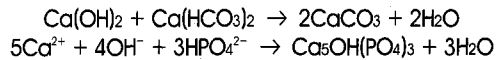
따라서 중금속이온의 처리 원리는 격자 치환, 철산화물과의 공침에 의한 물리화학적 흡착 등에 의하여 중금속 이온이 처리된다. Ferrite법에 의하여 제거 가능한 금속은 Cu·Mg·Ti·V·Cr·Mn·Fe·Co·Ni·Zn·As·Ag·Cd·In·Sn·Ba·Pb 등이며, 제거 불가능한 금속은 Na·Cs·Ca·Mo·Hg·B 등이고 Ferrite형성을 방해하는 금속은 Al·P·Si 등이다.

### (4) 기타 석출분리 방법

기타의 방법으로는 물속의 M-alkalinity를 증가시켜 경도성분 등을 탄산염으로 침전시키는 방법들이 있다.

통상  $NaHCO_3$ 와 같은 알칼리도 유입물질을 투입하여 칼슘 또는 마그네슘 성분을 제거하는 처리에 이용된다.

한편, 부영양화 원인물질로서 문제시 되는 인(Phosphate)의 제거 방법으로도 소석회(Lime) 투입법이 사용된다.



통상 인(Phosphate)의 처리는 pH = 9.5에서 대부분 제거되나 탁도가 높아  $MgCO_3$ 를 병용하기도 하며 이 경우에는 pH = 10~11까지 관리 pH를 높여서 침전 처리하여야 청정한 처리수를 얻을 수 있다. 아울러 적용되는 고분자 응집제 역시 고 pH 조건(강알칼리 조건)에서도 양호한 응집효과가 발휘하는 것은 적용하여야 한다.

→ 다음호에 계속