

효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술 <37>



진 병 준

(주)프라임텍인터내쇼날
기술영업본부, 이사

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. 폐지·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 인정관리

6. 산업폐수의 Reuse 사례

가. Reuse와 설비의 안전성

Reuse의 처리 설비가 경제성을 고려하여 비교적 간단히 구성되어 수중의 이온은 제거하지 못한 경우에는 이온성분이 Reuse되는 수계에서 장해를 유발시킬 가능성이 높게 된다.

특히, 염소이온(Cl⁻ 이온)이나 황산이온(SO₄²⁻ 이온)의 경우에는 설비의 부식 원인으로 작용하게 되므로 주의하여야 하며, 특히 Cl⁻ 이온의 농도가 높을 경우 스텐레스 재질에서도 부식균열이 발생할 수 있는 점은 유의하여야 한다.

고염류의 물을 냉각용수로 Reuse하는 것이 불가피할 경우에는 냉각수계의 부식이나 스케일 발생이 높게 되므로 이들에 대한 방지 강화가 필요하다.

특히, 부식 방지를 위해서는 단순한 인산염계 방식제의 적용보다는 Zinc염을 병용처리 하는 것이 부식방지를 위해서는 바람직하다.

아울러 Reuse Water의 용존 유기물에 의한 미생물 장해 또한 대단히 높게 되어 열교환 설비의 전열효율을 저하시키기도 한다.

〈표 10-16. 안전관리를 위한 reuse Water의 관찰 항목〉

항목	냉각수	냉각수	
유기물	CODmn	10ppm 미만	· 미생물에 의한 Bio-fouling의 원인으로 작용
	균수	10 ⁴ 개/ml 미만	· 일반 냉각수에 비해 강화된 살균처리 필요
	SS	10ppm 미만	· 슬러지 퇴적 방지 대체 필요
무기물	Cl ⁻ 이온	500ppm 이하	· Cl + SO ₄ 이온이 1,500ppm이상의 경우 일반 처리로는 관리 곤란
	Ca ²⁺ 경도	500ppm 이하	· 고염류계는 부식방지 강화 필요
	기타 이온	NH ₄ , SiO ₂ , Mg, Zn 등의 이온은 가능한 낮을 것.	· 경도성분 과도시에는 별도의 스케일 방지대책 필요

안정적인 운전을 위해서는 설비의 중요도와 Reuse Water 사용으로 발생 가능한 장애 현상에 대한 충분한 사전 Study가 선행되는 것이 바람직하며 이는 설비 장애에 따른 운전저해를 방지하기 위한 목적이다.

고염류 조건에서의 부식속도는 일반 공업용수 적용시에 비해 3~10배 정도로 높게 나타나는 것이 일반적이므로 강화된 수처리 대책이 필요하다. 하기에 고염류 냉각수계의 부식방지에 대한 Case Study를 나타내었다.

이 경우 Condensate의 Fe농도가 제한요소로 작용하게 되며 온도가 과도하게 높은 Condensate는 냉각수의 수온 자체를 상승시킬 수 있다. Condensate를 냉각수계의 보급수로 사용하는 것이 가장 바람직한 경우로는 지하수와 같은 높은 경도 성분을 Condensate에 의해 완화시키는 효과를 얻는 경우나, RO Water를 냉각수의 보급수로 사용하므로 용수 비용이 극히 높은 경우, 또는 고염

나. Waste Condensate의 Reuse Case Study

전술한 바와 같이 Waste condensate는 Boiler Feed Water로 공급될 수 있으나 공업용수의 부족분을 보충하기 위해 냉각수의 보급수로 사용될 수도 있다.

〈표 10-17. 대만 P공장의 High Chloride 냉각수 Case Study〉

§ 생산품목 : EO/EG
 § 냉각수 RR : 5,000m³/hr
 § 보급수종 : RO Water에서 Blackish Water로 변경
 § 순환수중 Cl⁻ : Max. 1,000ppm (600 ~ 900)
 § H/E Type : Carbon steel & U-tube (SUS)

☞ 처리 내역
 : 보급수를 전처리하는 RO System이 Corrosion Trouble로 장기간 down됨에 따라 Blackish Water가 보급수로 사용됨.
 Blackish Water 사용이후 순환수중 Cl⁻ 농도가 최대 1,000ppm까지 상승하여, SUS의 SCC 발생 가능성 증가.
 Carbon steel의 부식도 역시 상승(5~10 → 70~90mdd)하여 Zinc 적용농도 상향조정 및 Biocide 강화(POLYCRIN A-495)로 부식도 5mdd이하로 방지 관리

RO WATER 사용시 처리내역	BLACKISH WATER 사용후	
· T-PO ₄ : 12~15ppm	· T-PO ₄ : 12~15ppm	· T-PO ₄ : 13~17ppm
· Zn : 1~2ppm	· Zn : 1~2ppm	· Zn : 2~4ppm
· Ca-H : 30~50ppm CaCO ₃	· Ca-H : 30~50ppm CaCO ₃	· Ca-H : 100~200ppm CaCO ₃
부식도 : 5 ~ 10 mdd	부식도 : 70 ~ 90 mdd	부식도 : 2 ~ 4 mdd

☞ RO Trouble 이유
 : RO의 미생물 방지제로 N사의 CuSO₄ base의 chemical을 적용하여 Cu에 의한 Fe의 selective corrosion이 발행.

☞ RO Trouble Shooting (by KURITA)
 : Slime control 약제 변경(NaOCl) 및 Active carbon filter 설치 및 NaHSO₃ 주입(잔류염소 잉여분 제거)이후 정상화

류의 농도를 희석시키는 용도 등이 있다. [표10-18]참조
 다. 제지공장의 Reuse 예
 용수부족시 부족용수를 공급하기 위하여 기존의 침전
 처리 및 활성오니 처리에 각종 filter 및 RO막 처리를 추
 가한 제지공장의 Reuse예이다. 최종 처리수인 순수를

열병합의 보일러 보급수로 사용하도록 설치되었으나
 RO막에 잦은 미생물 Trouble이 발생하여 잦은 Shut
 down을 초래하였으며, 이후 설비보강을 실시한 후 다
 소 개선되었으나 Feed Water의 COD가 높아 계속적인
 Trouble의 발생과 공업용수의 안정확보로 현재 운전은

〈표 10-18. Condensate를 냉각탑 보급수로 사용하는 예(국내 S공장)〉

§생산품목 : Ethylene, SM
 §냉각수 RR : 25,000m³/hr
 §보급수종 : RO Water + Filtered Water + Condensate Water

☞ 처리 내역
 : 보급수로 사용하는 RO수의 용수 비용 절감 및 염류 농도의 완화를 목적으로 100m³/hr 규모(보급수 총량 중 20 ~ 30%)

☞ 효 과
 : 용수 비용 Saving 효과 및 염류 농도의 완화 효과
 설비의 부식성이 염류농도의 상승으로 가시화되어 부가효과를 위해 혼합사용.
 과도한 량의 적용은 수온 상승으로 곤란(냉각탑Pond에 유입시 온도는 50℃이하가 적합)

☞ 응축수 수질

항 목	Cond.(μ s/cm)	pH	T-Fe(ppm)	Ca-H(ppm)	알칼리도(ppm)
농 도	21	9.0	0.04	0	Trace

〈표 10-19. H제지의 폐수 Reuse 시스템의 예〉

§생산품목 : 신문 용지
 §처리수량 : 10,000 m³/hr
 §보급수종 : 폐수 처리수(응집 침전처리 및 활성오니 처리수)
 §Reuse 용도 : 보일러 급수 및 공업용수

☞ 시스템 구성
 : 원수조 → 반응침전조 → Sand Float → 냉각탑 → Auto filter → RO처리 → 이온교환수지

☞ RO 시스템
 - Membrane 종류 : Poly Amide 재질, Spiral wounded type
 - Brine water 처리 : 증발 농축기(감압 증발 농축)
 - 최종 슬러지 : 소각 처리

☞ 수질상황(후처리)

항 목	유 입 수	처 리 수
pH	6 ~ 8	6.9
CODMn (ppm)	100	10 이하
BOD5 (ppm)	450	30 이하
Cond. (μ s/cm)	3,000	600 이하
경도 (ppm)	400	22
SS (ppm)	100	-
온 도(℃)	-	25 ~ 45

Stop 되어 휴지중인 상태로 알려지고 있다. 폐수처리 용량은 1일 10,000m³ 규모로 폐수전량을 Reuse하기 위해 설치하였으며 투자비용은 기존 폐수장의 후처리 설비로서 100억원 규모로 알려지고 있다. [표10-19]참조

라. 전자공장의 Reuse

국내 S전자의 경우 오수 처리수와 반도체 세척수를 공업용수 부족분에 대체 충당하여 Reuse를 부분적으로 실시하고 있다.

폐수에 비하여 오수 처리수는 수질 오염도가 비교적 작

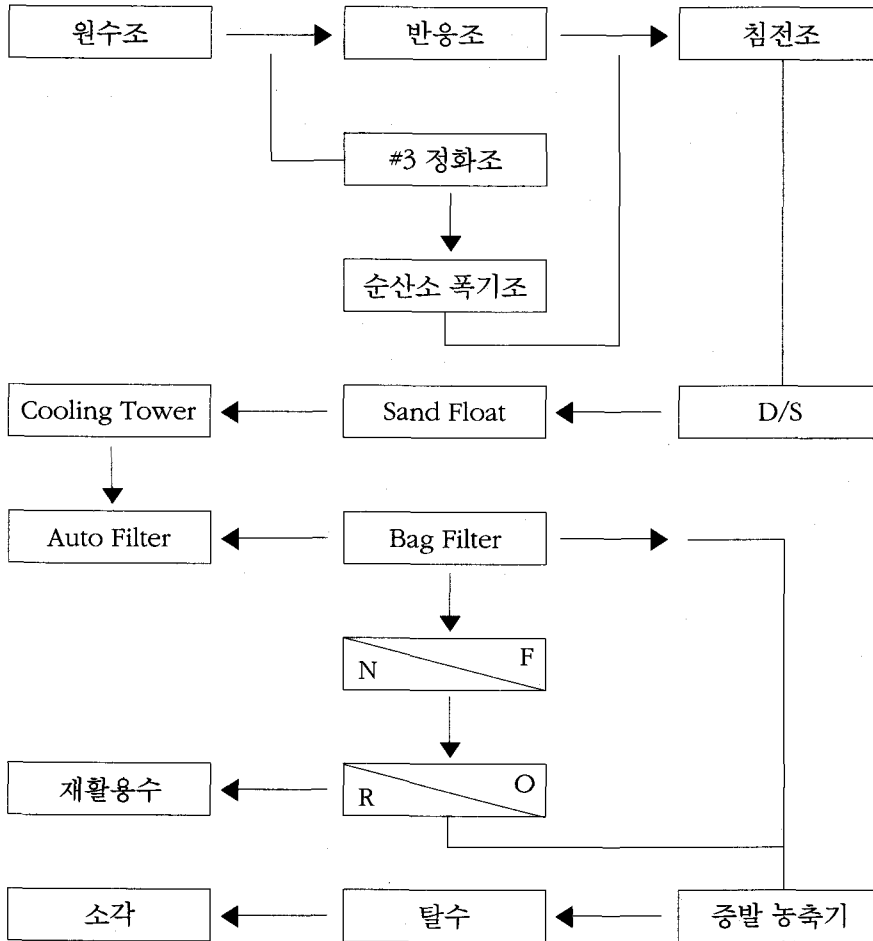
기 때문에 Reuse에 활용하고 있으나, 공업용수 단독 사용시에 비하여 슬러지의 설비 배관 내부 퇴적 장애는 높게 나타나는 것으로 알려지고 있다. [표10-21]참조

반도체 공장에서 요구되는 공정용수의 수질은 초순수로서 폐수의 직접적인 순수 장치유입은 순수 제조설비의 장애를 유발시키게 되므로 공업용수를 사용하고 있으며, 비교적 오염도가 낮은 세척수와 오수 처리수를 일반 용도의 냉각용수로 공업용수와 혼합 보급하고 있다.

일본의 경우에는 반도체 공장 폐수의 적극적 Reuse를

추진하고 있는 것으로 알려지고 있으며 폐수 발생량이 비교적 많은 실리콘 연마 폐수를 Reuse 대상으로 하는 등 적극적인 접근을 보이고 있다. 실리콘 연마 폐수의 수질과 Reuse System의 Flow sheet 및 예상수질은 다음과 같다.

※ R/O SYSTEM처리 FLOW



〈표 10-20. A제지의 Reuse 시스템 운전관련 사항〉

ITEM	DESCRIPTION	REMARKS
MAKERS MATERIAL ELEMENT TYPE No. of Block No. of Stage Array (x : y : z)	Desal (U.S.A) Polyamide aromatic Spiral wound 6 3 13 : 7 : 3 138(23 × 6)	Element length = 1m Element dia = 8 inch Vessel length = 6.5m 5block 가동 1block stand by
CAPACITY ▶ Feed water ▶ Brine water ▶ Permeated water	10,000~12,000m ³ /day (100m ³ /hr) 1,800 m ³ /day (15m ³ /hr) 10,200 m ³ /day (85m ³ /hr)	※ Recovery ratio = 85 % ※ Rejection ratio = 45~50 %
OPERATING PRESS ▶ Feed press ▶ 1st press ▶ 2nd press ▶ 3rd press	ΔP 25 kg/cm ² - 7~15kg/cm ² (1.2) 5.5~13.5 kg/cm ² (1.0) 5~12kg/cm ² (0.5) Total ΔP (2.7)	※ 세정주기 = 1회/주 ※ Chemical 사용내역 ▶ 전처리 Chemical · Alum 200~250ppm · Polymer(Anion) 0.5~1.0ppm · 살균제(ClO ₂) 2ppm ▶ R/O System · PG · Polymer(Anion) 1~2ppm · 잔류염소계거 10ppm(SBS)
수 질 조 건	FEED WATER • pH 5.5~7.0 • SS 5mg 이하 • 탁도 10(FTU) 이하 • 도전율 2,500~3,500 μ s/cm • T-Hard. 650~800 ppm as CaCO ₃ • SiO ₂ 20 ppm • CODCr 150 ppm • 세균수 100,000EA/ml	PERMEATED WTR • pH 5.5~7.0 • SS & 탁도 0 • 도전율 1,000~1,500 μ s/cm • T-Hard. 50~150 ppm as CaCO ₃ • SiO ₂ 10 ppm • CODMn 5 ppm
기 타	• 운전시간 = 24HR 연속가동 • 운전상 문제점 - Bag filter : ΔP 상승 Δ 2nd & 3rd : Scale 생성 ☞ 상기 조사 Data는 N/F System 가동시의 Data임.	

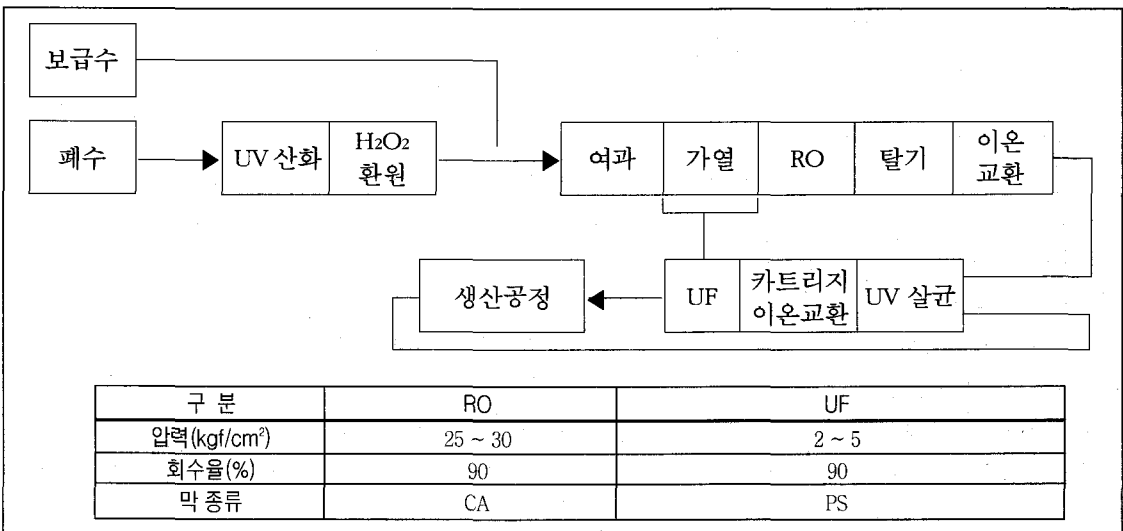
〈표 10-21. 반도체 공장의 폐수 조성의 예〉

항목	종합폐수	반도체 1차 세척수	반도체 2차 세척수
pH	1.9 ~ 2.5	2 ~ 3	4 ~ 6
Cond. ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	3 ~ 10,000	500 ~ 1,500	50 이하
Na + K (ppm CaCO ₃)	10 ~ 30	5 이하	1 이하
NH ₄ (ppm)	10 ~ 20	5 ~ 20	1 이하
Cl ⁻ (ppm)	10 ~ 30	10 이하	1 이하
SO ₄ ²⁻ (ppm)	50 ~ 500	10 ~ 100	1 이하
NO ₃ ⁻ (ppm)	150 ~ 400	5 ~ 10	1 이하
PO ₄ ³⁻ (ppm)	5 ~ 20	5 ~ 20	1 이하
F ⁻ (ppm)	100 ~ 200	10 ~ 30	1 이하
T.O.C (ppm)	5 ~ 10	1 ~ 5	0.5 ~ 2

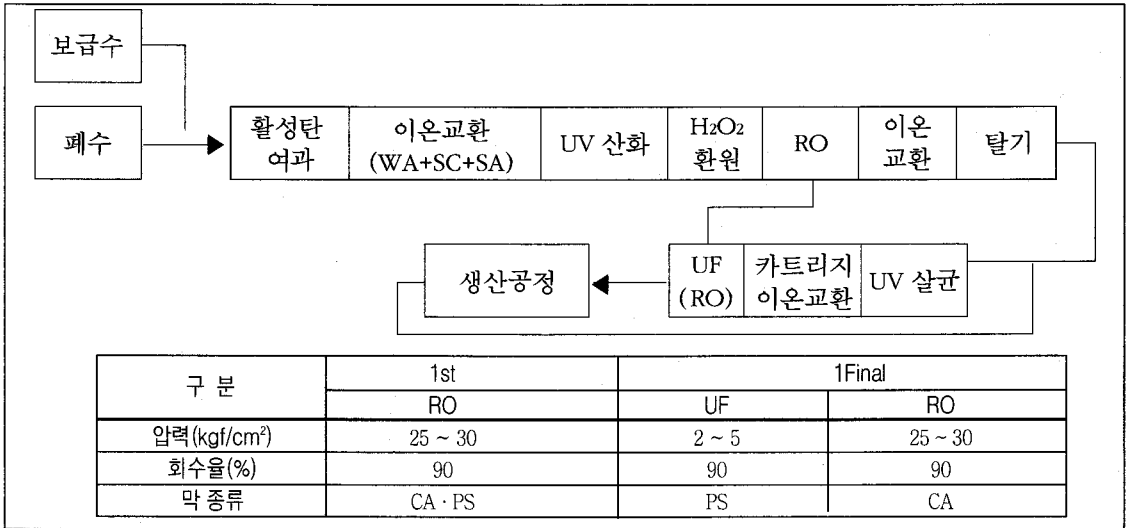
〈표 10-22. 실리콘 연마 폐수의 수질 예〉

항 목	분 석 치	비 고	
pH	5.5 ~ 6.0	-	
SS	Total SS (ppm)	20 이하	15,000 RPM 측정
	MF (ppm)	2 이하	0.45 μm 로 측정
	SS (ppm)	2 이하	JIS 기준
Cond. ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	4 ~ 5	-	
T.O.C (ppm)	1 이하	습식 산화법	
생 균 (개/m ³)	16×10^6 이상	배양법	
미립자수 (개/m ³)	$2 \sim 9 \times 10^6$	현미경 0.2 μm 이상	

〈표 10-23. 반도체 세척수의 Reuse flow sheet 예〉



〈표 10-24. 반도체 세척수의 Reuse flow sheet 예〉



〈표 10-25. 반도체 공장의 폐수 조성의 예〉

구분	비저항 (MΩ·cm)	미립자수 (N/cm ³ , 0.2μ)	Bacteria 수 (N/cm ³)	TOC (ppm)	SiO ² (ppb)
세척폐수	500 ~ 1,500 (μs/cm)	104 ~ 106	1 ~ 10	1 ~ 5	1 ~ 10 (ppm)
ACF 출구	500 ~ 1,500 (μs/cm)	103 ~ 106	1 ~ 10	0.5 ~ 3	1 ~ 10 (ppm)
I · Ex 출구	0.1 ~ 1	102 ~ 103	1 ~ 10	0.3 ~ 2	200 이하
UV 산화 출구	0.3 이하	102 ~ 103	0 ~ 1	0.5 이하	200 이하
RO 출구	0.2 ~ 1	10 ~ 102	0 ~ 1	0.3 이하	100 이하
MB 출구	5 ~ 15	102 ~ 103	1 ~ 10	0.3 이하	100 이하
UV 출구	5 ~ 15	102 ~ 103	0	0.3 이하	100 이하
DI 출구	17 ~ 18	102	0 ~ 1	0.3 이하	20 이하
UF 출구	16 ~ 18	101	0 ~ 0.5	0.3 이하	20 이하

다. 기타 공장의 Reuse

국내 공장의 Reuse 실태는 부분적으로 시행되는 단계이며 투자비를 고려하여 비교적 중요도가 낮은 잡용수나 기타 용수로 사용되고 있는 실정이다.

이는 공업용수로 Reuse하기 위해서는 폐수중의 각종 이온을 제거하여야만 Reuse water에 의한 장애 현상을 방지할 수 있고 결국 이를 만족시키기 위해서는 대규모 투자를 요구하기 때문이다. 따라서 이온성분을 허용할 수 있는 용도에 국한시켜 사용하는 것이 대부분의 실정이다.

다음호에 계속