

^{중국환경산업} 주간기술동향

수처리

<KEITI 중국사무소 차목승 연구원>

석탄화학공업 종합 폐수 처리기술 소개

▶ 개요

중국의 석탄화학공업에서 메탄올(methanol, 甲醇)1) 1톤을 생산하는 과정에서 약 20㎡의 화학공업 폐수가 발생한다. 특히 폐수에는 일반적으로 페놀(phenol, 酚)2), 비페닐(biphenyl, 联苯)3) 등 유기 오염물질인 방향족 화합물(aromatic compounds, 芳香族化合物)4)로 구성되어 있으며, 그 성분역시 복잡하여 폐수처리가 비교적 어렵다. 또한 석탄화학공업에서 배출하는 폐수는 강한 독성, 고(高)염분·유독성물질, 고농도로 분해하기 어려운 물질 등으로 구성되어 있기 때문에 미생물분해성(Biodegradability, 可生化性)5)이 떨어진다. 따라서 화학공업 폐수를 처리하기 위해 물리·화학법으로 전처리하고, 생물법을 적용하여 3차 처리 후 배출표준에 부합하여 배출하거나 회수해야 하며, 주로 상류식 무산소 슬러지층(UASB, 上流式厌氧污泥床)6, 생물 유동층(MBFB, 生物流化床)7, 연속 회분식 활성슬러지법(SBR, 序批式活性污泥)8) 등이 적용된다.

MBR 기술은 막 모듈로 2차 침전조에서 진행하는 고액분리를 대체하며, 설비의 용지면적을 감소시킬 수 있다. 또한 막 모듈의 강한 여과 작용은 반응기 내부의 미생물 수를 증가시킬 수 있다. 반응기 내의 슬러지는 부하가 적고, 슬러지 연령이 길어 폐수에 함유되어 있는 질소, 인제거능력이 비교적 뛰어나기기 때문에 MBR 기술은 최근 몇 년 동안 석탄화학공업 등 다양한산업에서 광범위하게 적용되고 있다.

석탄화학공업 생산과정에서 발생하는 폐수의 종류는 기체의 유입으로 생성된 폐수, 석탄으로 제조된 올레핀(olefin, 烯烃)의을 함유한 폐수, 올레핀 생산설비에서 발생하는 폐수, 생활폐수 등으로 다양하다. 이때 일부는 우선적으로 각 발생 구역에서 처리되며, 처리되지 않은 폐수는 생화학시스템(生化系统) 요구에 도달한 후, 각 구역에 연결된 파이프라인을 통해 폐수 생화학처리시스템으로 운송되어 처리된다. 따라서 본 기술동향은 종합 폐수 처리를 위해 'A/O+MBR'을 결합한 공법을 적용한 사례를 통해 오염물질 제거효과가 어떠한지 알아보고자 한다.

⁹⁾ 올레핀(olefin, 烯烃) : 지방족 불포화 탄화수소로서, C=C결합이 있는 화합물의 총칭. 일반적으로 알켄의 동의어로 사용된다.(네이버 지식백과 발췌, 2020.11.17.)



¹⁾ 메탄올(methanol, 甲醇) : ch3oh의 시성식을 갖는 가장 간단한 알코올을 뜻한다.(네이버 지식백과 발췌, 2020.11.16.)

²⁾ 페놀(phenol, 酚) : 석탄산(石炭酸, carbolic acid), 페닐산(phenylic acid), 하이드록시벤젠(hydroxybenzene), 페닉산(phenic acid)으로도 불리고, 페닐기에 하이드록시기가 결합한 방향족 화합물이다.(네이버 지식백과 발췌, 2020.11.16.)

³⁾ 비페닐(biphenyl, 联苯) : 비페닐은 맑은 무색의 액체로 쾌적한 냄새가 난다. 인화점은 180°F이며 물에 불용성이다. 증기는 공기보다 무겁고 다른 화학 물질 제조 및 살균제로 사용된다.(네이버 지식백과 발췌, 2020.11.16.)

⁴⁾ 화합물(aromatic compounds, 芳香族化合物): 분자 속에 벤젠고리를 가진 유기화합물이다.(네이버 지식백과 발췌, 2020.11.16.)

⁵⁾ 미생물 분해성(Biodegradability, 可生化性): 폐수 중의 유기물이 미생물에 의하여 분해를 받는 정도이다.(네이버 지식백과 발췌, 2020.11.16.)

⁶⁾ 상류식 무산소 슬러지층(UASB, 上流式厌氧污泥床): UASB(Up-flow Anaerobic Sludge Bed)로 상류식 혐기성 슬러지층 또는 상류층 혐기성 슬러지 반응기라도고 하며, 폐수를 처리하는 혐기성 생물처리법이다. *(바이두 백과 발췌・번역, 2020.11.16.)*

⁷⁾ 생물 유동층(MBFB, 生物流化床): MBFB(membrane biological fluidized bed)이며 모래, 활성탄, 코코스 등은 비교적 작은 불활성 입자를 운반체로 하여 유동층에 충진되고 운반체 표면이 생물막에 의해 코팅되어 있다. 이때 폐수가 일정한 유속으로 아래에서 위로 흘러 운반체 입자를 유동화 상태로 만든다.(바이두 백과 발췌・번역, 20201.11.16)

⁸⁾ 연속 회분식 활성슬러지법(SBR, 序批式活性污泥) : 회분식 반응조를 연속적으로 운전하여 하수와 폐수를 처리하는 방법. 반응조가 채워지는 유입기를 시작으로, 반응기, 침전기, 유출기, 그리고 다음 공정까지 대기 상태로 존재하는 휴지기로 구성된다.(네이버 국어사전 발췌, 2020.11.16.)



▶ 석탄화학공업에서 배출하는 종합 폐수 처리방법

1) 설계된 유입수(进水) 수질

석탄화학공업에서 발생하는 종합 폐수는 여러 설비에서 배출되는 것으로 성분이 복잡하고 유독성 물질이 많다. 따라서 각 폐수의 수질을 이해해야 이에 따른 적합한 공법을 선택할 수 있으며, 폐수별 수질은 다음과 같다.

·프I, 6십 페무시니글 뒤에 크게진 ㅠ십구 구글/					
구분	폐수 종류				
下正	기체가 유입된 폐수	올레핀 함유 폐수	생활폐수	기타	
유량(㎡/h)	550	250	50	50	
$COD(mg/\ell)$	≤400	≤1,000	≤300	≤350	
암모니아성 질소(mg/ℓ)	≤200	-	-	≤150	
$BOD(mg/\ell)$	200	-	≤200	≤200	
SS(mg/ℓ)	≤100	≤50	-	-	

<표1 조한 떼스처리를 위해 선계되 으인스 스진>

<자료 출처 : 북극성대기망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

 ≤ 30

2) 공정과정

기름(mg/l)

석탄화학공업에서 발생하는 폐수 처리는 다음과 같다.

<그림1. 종합 폐수처리 과정> 생활오수 MBR 각종 공업폐수 조절조 반응조 A/O조 회수이용 침전조 기체화설비에서 유입된폐수 슬러지 농축조 가수분해산화조 조절조 • 석탄으로제조된 슬러지축적조 ▶ 슬러지탈수 → 슬러지 외부반송 올레핀폐수

<자료 출처 : 북극성수처리망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

석탄화학공업의 종합 폐수는 1급 호기성조(一级好氧池)에 유입된 후, 미생물의 동화작용(anabolism, 同化作用)10)을 통해 일부 유기 오염물질을 탄화(carbonization, 碳化)11)시켜 오염물을 일정하게 분해시킨다. 이때 분해된 폐수는 A/O반응조로 들어가 질화-탈질화 반응(硝化反硝化反应)을 통해 암모니아성 질소를 효과적으로 제거하면서 총질소(总氮)을 낮추고, 동시에 폐수 속의 COD와 BOD를 감소시킨다. MBR 반응조와 A/O조의 결합 기술은 질화균을 효과적으로 차단하여 반응조 에서 슬러지의 유실을 방지하고, 분해하기 어려운 대분자 유기 물질을 차단해 반응조에서 체류 시간을 늘려 최대한 분해하도록 한다.

¹¹⁾ 탄화(carbonization, 碳化): 유기 물질을 공기와의 접촉을 차단, 열처리하여 탄소 물질로 전환하는 것. 탄소화라고도 한다. 석탄의 경우는 코크스의 제조에도 탄화조작을 이용하나 그 외에도 목재로부터의 목탄제조에도 예로부터 응용되어 인연이 깊다. 탄화 원료의 성상에 따라 기상 탄화, 액상 탄화, 고상 탄화의 세 가지 방법이 있다. 기상 탄화에서는 1,000°C 전후에서 유기물이 분해하여 탄소(열분해 탄소 등)를 석출한다. 액상 탄화에서는 용융상태의 유기물이 방향족화, 중축합을 거쳐 500℃ 전후에서 탄소 전구체가 된다.(네이버 지식백과 발췌, 2020.11.16.)



¹⁰⁾ 동화작용(anabolism, 同化作用): 생물이 자신에게 필요한 고분자화합물을 합성하는 작용을 뜻한다.(네이버 지식백과 발췌, 2020.11.17.)



3) 주요 구조물 매개변수

폐수는 조절조에서 전처리를 거친 후 차례로 1급 호기성소, A/O조, MBR 반응조로 유입된다. 이때, 1급 호기성조의 슬러지 환류비(reflux ratio, 回流比)¹²⁾는 50~150%, 슬러지 질량농도는 3,000~5,000mg/l로 제한한다. 무산소(Anoxic)조의 용존산소(dissolved oxygen, 溶解氧)13) 0.2~0.5mg/l, 호기성(Oxic)조의 용존산소 $2\sim3mg/\ell$, 슬러지 환류비 $50\sim150\%$ 로 억제한다. MBR 반응조의 슬러지 질량농도는 6,000~10,000mg/l이다.

MBR 기술을 적용 후, COD 제거율 93% 이상, BOD 제거율 100%로 나타났다. 또한 유출수 중의 부유물과 탁도는 거의 제로에 가까우며, 처리 후 수질이 우수하고 안정적이기 때문에 직접 회수하여 폐수를 자원화처리를 할 수 있다. 수몰(水淹)식 MBR 반응조는 증강형(增强型) 폴리(poly) 중공섬유(hollow fiber, 中空纤维) 14) 형태의 커튼식 막 모듈이 설치되어 있으며, 막은 직경 $0.1 \mu m$, 유량 4~7㎡/일이다. 총 6개의 막 조에 각 10개씩 막 모듈세트를 설치하며, 각 막 모듈의 면적은 15㎡로 총면적은 900㎡이다. 막 모듈의 중공섬유막은 폴리 합금 형태 여과막이다.

막의 안쪽과 바깥쪽은 밀폐된 구조로 되어 있어, 오염물질이 막 안으로 들어가지 않도록 하고, 세척 하기 쉽게 유량을 일정하게 해야 한다. 따라서 각 구조물의 매개변수와 규격은 다음과 같다.

NHZ. 구표 T꼬들의 메/II인구/				
구분	규격(m)	유효용적(㎡)	수량(개)	
조절조	140*22*7	20,000	2	
1급 호기성조	26.5*25*7	3,900	4	
A/O 반응조	110*22*7	16,500	4	
MBR 조	9*5*5	216	8	
MBR 물생성조	16*9*5	650	1	
슬러지 농축조	D12*4.5	500	2	
슬러지 양수조	9*6*5	250	1	

<파? 즈요 구조문이 매개벼스>

<자료 출처 : 북극성수처리망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

4) 시스템 운행현황

총 62일간 운행하였으며, 1급 호기성조의 슬러지 환류비는 50~150%로 억제된 것을 확인할 수 있었다. 무산소조의 경우, 용존산소 $0.2\sim0.5$ mg/ ℓ , 산화환원전위(ORP, 氧化还原电位) 15 -1,000 \sim 1,000mV, 슬러지 질량농도 $2,000^4,000 \text{mg/}\ell$ 로 제한한다. 반면에 호기성조의 경우, 용존산소 $2^3 \text{mg/}\ell$, pH 7.5~9, 슬러지 질량농도 3,000~5,000mg/l, 슬러지 환류비 50~150%, 소화액 환류비 400%로 이며, MBR의 슬러지 질량 농도는 6,000~10,000mg/l로 제한한다. 이때, 'A/O+MBR' 공정을 적용한 후, COD, 암모니아성 질소, 총질소, SS 제거효과는 다음과 같다.

① (COD) 조절조로 들어갈 때 유입의수의 COD는 102~315mg/l, 평균 약 165mg/l로 나타났다. 하지만 결합 공법 적용 후 폐수 처리된 유출수의 COD는 일반적으로 21mg/ℓ 미만으로 나타났으며, 이때 COD의 평균 제거율은 약 85%를 보였다.

¹⁵⁾ 산화환원전위(ORP, 氧化还原电位): 어떤 물질이 산화되거나 환원되려는 경향의 세기를 나타내는 것이다.(네이버 지식백과 발췌, 2020.11.16.)



¹²⁾ 환류비(reflux ratio, 回流比) : 증류 조작에서 증류탑의 탑정에서 나오는 증기의 일부 또는 전부가 응축기에서 응축되어 액체가 되고, 액체의 일부는 다시 탑정에서 환류액으로 돌려지고, 나머지는 유출물로 배출된다. 이 때 유출 물량에 대한 환류 액량의 비를 환류비라 한다.*(네이버* 지식백과 발췌, 2020.11.17.)

¹³⁾ 용존산소(dissolved oxygen, 溶解氧) : 물 또는 용액 속에 녹아 있는 분자상태의 산소의 양을 뜻한다.(네이버 지식백과 발췌, 2020.11.16.)

¹⁴⁾ 중공섬유(hollow fiber, 中空纤维) : 섬유 단면 한 가운데 공동이 있는 화학섬유이다.(네이버 지식백과 발췌, 2020.11.16.)



KEITI 주간기술동향

- ② (**암모니아성 질소**) 조절조를 거친 후 유입수의 암모니아성 질소는 181~381mg/l, 평균 250mg/l 이며, 동 공정을 통한 유출수의 암모니아성 질소는 2mg/l 미만으로 평균 제거율 98%이다.
- ③ (총질소) 폐수의 총질소는 암모니아성 질소, 아질소, 질산성 질소(nitrate nitrogen, 硝态氮)16)를 합한 것으로, 유입수의 총질소는 $181~381 mg/\ell$, 평균 $250 mg/\ell$ 이다. 동 공정을 통해 처리된 유출수의 총질소는 160mg/ℓ 미만으로 평균 제거율은 61.2%로 나타났다. 이는 석탄화학공업 에서 발생하는 폐수에 있는 암모니아성 질소와 총질소 제거에 효과가 있는 것으로 나타났다.
- ④ (SS) 조절조를 거친 유입수의 SS는 41~172mg/l, 평균 100mg/l이다. 폐수처리 과정을 거친 유출수의 SS는 보통 23mg/l 미만이며, 평균 제거율은 85%로 나타났다.

<표3.	오염물질	제거효과>
------	------	-------

——————————————————————————————————————				
구분	유입수(mg/ℓ)	유출수(mg/ℓ)	평균 제거율(%)	
COD	102~315	<21	85	
암모니아성 질소	181~381	<2	98	
총질소	181~381	<160	61	
SS	41~172	<23	85	

<자료 출처 : 북극성수처리망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

따라서 'A/O+MBR'을 결합한 공법은 석탄화학공업에서 발생하는 종합 폐수처리에 적합하며, COD, 암모니아성 질소, 탁도, SS, BOD 등 모든 지표가 우수한 것으로 나타났다.

▶ 투자·운영비용

총 공정 19,312만 위안(약 325.6억원)이며, 직접적인 운영원가는 전기비 15위안(약 2,528원)/톤, 슬러지 처리 2위안(약 337원)/톤, 약품첨가비 0.5위안(약 84원)/톤, 인건비 0.3위안(약 50원)/톤, 막 교체 17.2위안(약 2,899원)/톤 등 총 35위안(약 5,900원)/톤으로 나타났다.

<표7. 석탄화학공업 종합 폐수처리를 위한 투자·운영비용>

구분	금액	구분	금액
총 투자비용(만 위안/톤)	19,312	운영비용(위안/톤)	35

<자료 출처 : 북극성수처리망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

▶ 시사점

중국 석탄화학공업에서 배출되는 폐수의 종합처리를 위해 'A/O+MBR'을 결합한 공법을 적용한 사례를 통해 오염물질 제거효과를 살펴보았다. 특히, COD, 암모니아성 질소, 총질소, SS의 오염물질 제거효과가 우수한 것으로 나타났다. 유출수의 각 오염물질별 배출농도는 COD 21mg/l 미만(처리효율 85%), 암모니아성 질소 2mg/ℓ 미만(처리효율 98%), 총질소 160mg/ℓ 미만(처리효율 61%), SS 23mg/l 미만(처리효율 85%)으로 안정적으로 나타났다. 따라서 'A/O+MBR'을 결합한 공법은 지속적인 운행으로 안정적인 유출수의 수질을 보장하며, 특히 전통적인 생화학 처리 공법의 문제점인 넓은 부지면적, 많은 잔여 슬러지량, 낮은 처리효율 등의 문제를 해결할 수 있기 때문에 향후 응용범위가 더욱 확대될 것으로 전망된다.

<환율적용 : 네이버 환율기준, 2020.11.17. 1위안=한화 약 168.69원>북극성수처리망, http://huanbao.bjx.com.cn/news/20201016/1110206.shtml, 2020.11.17.접속※ 기술용어 번역·해석이 일부 상이할 수 있으니 반드시 중문본을 확인하시기 바랍니다.

¹⁶⁾ 질산성 질소(nitrate nitrogen, 硝态氮) : 화학식 NO3-N 질산성 질소화학용어사전 물이나 토양 중의 질소를 함유하는 유기물은 분해되어 암모늄염이 되고 더욱 산화되어 최종적으로 질산염을 생성한다.(네이버 지식백과 발췌, 2020.11.16.)







중국환경산업 주간기술동향

발행

2020년 11월 17일 KEITI 중국사무소

기획총괄

▶ 박재현 소장(korea@keiti.re.kr)

주저자

▷ 차목승(cms0522@keiti.re.kr)

자료제작

▷ 김종균(jaykim@keiti.re.kr)



중국환경산업 주간기술동향은 매주 화요일 발행됩니다. 문의: +86-10-8591-0997~8