

# 실무자를 위한 용·폐수 처리기술

## 〈1〉



全炳俊  
《株》한수·기술부

### I. 용폐수 처리의 기본이론

최근 환경오염의 문제는 모든 생물의 삶의 터전이 되어온 생태계 환경의 파괴라는 문제로 대두됨으로써, 공업화의 부산물로 심각화되어 가는 각종 용수나 폐수의 보다 효율적인 처리기술이 널리 보편화되어야 할 필요성이 고조되었다. 따라서 보다 개선된 용·폐수처리 방법이나 사용되는 기기·약제의 특성 등을 고찰해 봄으로써 향후 용·폐수처리 기술이 필요한 모든 부분에 조금이라도 도움이 되었으면 한다.

#### 1. 용폐수 처리와 응집의 기본개요

용폐수 처리와 같이 대용량의 규모를 단시간내에 오염물을 제거하는 방안으로써 가장 보편적으로 실용화된 방법은 응집침전 처리 방법이다.

응집침전 방법은 수중의 현탁입자를 효율적으로 제거하는 방법으로써, 현탁입자만을 제거하는 것으로 생각되기 쉬우나, 실제로 유기물이나 기타

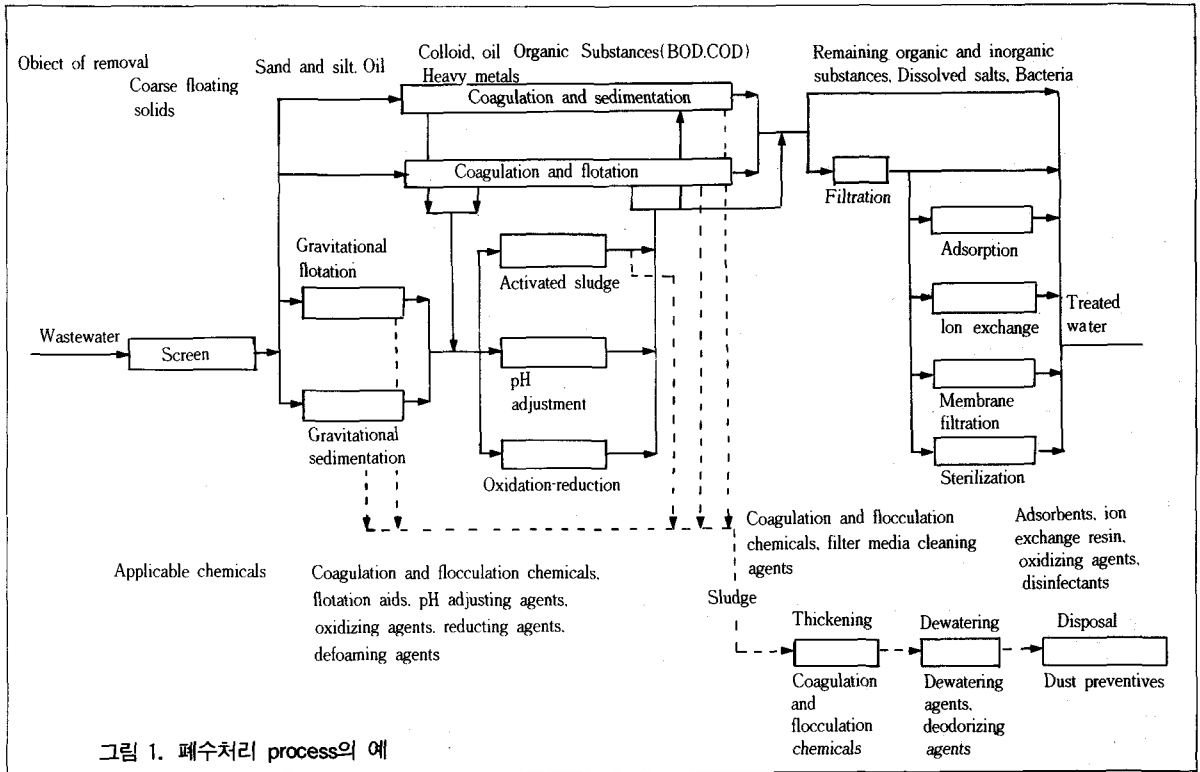
용존성 물질들을 제거하기 위해 사용되는 활성오니법 역시 응집침전을 거치므로써 최종적인 처리효과를 얻을 수 있기 때문에 용·폐수처리에 있어서 응집처리는 가장 기본적인 사항인 것이다.

이러한 응집처리의 기본개념은 과거시대에 흙탕물 상태인 우물을 깨끗하게 만들기 위해 백반(명반)이나 숯 등을 우물속에 넣던 지혜가 오늘날 공업적으로도 이용되는 것이라고 이해하면 될 것이다.

이는 오늘날, 응집처리를 위해 보편적으로 사용되는 황산 알루미늄(통상 유산반토라고 칭함. 이하 황산 알루미늄이라함)과 주성분면에서 동일하며, 오늘날 공업적으로 보편화된 sand filter의 활성탄 성분이 숯과 동일한 카본성분 이며 기능상 같기 때문이다.

반면 오늘날에는 과거의 방법을 보완시키면서 대부분 고분자 응집제를 추가함으로써 보다 급속한 처리속도를 얻을 수 있게 된 것이다.

이러한 방법들은 응집이 효율적으로 이루어져 청정한 처리수를 얻고자 하는 노력으로써 기본적



인 처리방법의 개요가 된다.

## 2. 용·폐수의 응집처리

가. 응집처리와 그의 기구

### 1) 응집처리의 필요성

용·폐수 처리에 있어서는 여러가지 현탁물질과 청등수를 분리하는 고액분리의 효율이 통상 전체 처리 효율을 좌우하게 된다.

현탁물질은 입자가 크고 밀도가 클수록 쉽게 분리할 수 있으며 입자가 작을수록 분리는 어렵게 된다.

이러한 부유물질이 침강하는 속도는 입자의 크기나 stokes의 식에 의해 계산되어질 수 있다.

$$V = \frac{gD^2(p_p - P)}{18\mu}$$

V: 침강속도

g: 중력가속도

D: 입자의 직경

( $P_p$ :P): 입자와 물의 밀도차

$\mu$ : 물의 점도

예로 입자경 0.01mm, 밀도가 2g/cm<sup>3</sup>인 입자가 1m 침강하는데 약 5.8시간이 걸리는 것에 비하여, 입자크기가 0.1mm로 증가한 입자는 1m 침강되는데 불과 3분 30초 정도밖에 걸리지 않아 입자가 클수록 분리속도는 급격히 증가함을 알 수 있다.

활성오니의 처리에 있어서도, 수중의 유기물을 미생물이 분해시켜 영양원으로 섭취함으로써 유기물은 활성오니라는 현탁입자화되게 된다. 따라서 이러한 활성오니를 침전처리함으로써 최종적으로 수중의 용존성 유기물을 제거하는 효과를 얻

표1. 입경과 침강속도의 관계(Stokes의 식에 의거)

입자경(mm)	침강속도(cm/s) at 15°C	
	밀도: 2g/cm <sup>3</sup>	밀도: 1.02g/cm <sup>3</sup>
0.1	0.478	0.00957
0.05	0.1195	0.002392
0.01	0.00478	0.0000957
0.005	0.001195	0.00002392
0.001(μm)	0.0000478	0.000000957

표2. 응결제 및 응집제의 종류와 작용

	품명	관용적인 명칭	작용
응결제	황산알루미늄 PAC 염화 제2철 황산 제2철	무기응결제	$Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Fe^{2+}$ 의 양전하가 현탁입자의 하전을 중화. 동시에 $Al(OH)_3$ 등의 수산화물이 입자를 흡착하여 약간의 flocc 작용을 나타낸다.
	소석회	-	알칼리성 중화제로 주로 사용되며, 부가적으로 $Ca^{2+}$ 의 하전중화 작용도 기대할 수 있다.
	해수	-	해수중의 $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ 가 무기응결제와 유사한 작용을 한다. pulp 등의 폐수처리에 이용되는 예가 있다.
	저분자량의 Ca-성 고분자 응집제	유기응결제, polycation, 저분자 Cation성 polymer	현탁입자의 하전중화와 음이온성 불용해물의 flocc 작용이 있으나, 저분자량이므로 조대 flocc 형성은 어렵다. 무기응결제 대용으로 이용되기도 한다.
고분자 응집제	Anion 성, Nonion 성 고분자응집제	응집제, Polymer	무기, 유기 응결제에 형성된 미세 flocc을 가교작용에 의해 조대 flocc화 한다.
	Cation 성 고분자 응집제	탈수제, Cation성 polymer	현탁입자의 하전중화와 가교에 의해 조대 flocc화의 작용. 통상 sludge의 탈수에 사용한다.

게되는 것이다.

결국 용·폐수 처리에 있어 응집처리는 필수 불가결한 과정으로 채택되어 있으므로 처리효율 상승을 위해서는 무엇보다도 입자의 조대화가 선행되어야 한다.

2) 응결과 응집(Coagulation and flocculation)

현탁입자는 일반적으로 표면이 음전하(-)로 하전되어 있으므로 입자간에는 서로 상호반발을 하게 되어 침전이 아닌 부유상태가 되거나 대단히 낮은 침전속도를 나타내게 된다.

따라서 현탁입자를 응집시키기 위해서는 입자의 표면하전을 중화시키는 것이 불가피하다.

부유물질 및 콜로이드 입자의 표면전하가 음전하이므로 하전중화를 시키기 위해서는 통상 양전하(+)를 띠는 물질 즉, 알루미늄( $Al^{3+}$ ) 등의 물질을 사용하게 된다. 양전하의 물질을 첨가하면 하전중화로(통상  $\pm 0.5mV$  이내)인하여 반발력은 없어지고 Culong 인력, Vander Waals 인력에 의하여 소규모의 flocc(primary flocc)이 형성되게 되는데, 이 작용을 응결작용(Coagulation) 이라고 하며, 이때 첨가된 약제를 무기·유기 응결제라고 한다.

한편 응결작용에 의해 형성된 미세한 flocc은 입

자크기 및 침강속도가 상당히 증가되게되나 공업적으로 이용되기에는 여전히 입자경이 상대적으로 작은 상태이므로, 가교에 의한 보다 조대화된 flocc의 형성이 필요하다. 이 작용을 응집작용(flocculation)이라고 하며, 이때 첨가되는 약제가 고분자 응집제(주로 Anion 성, Nonion성)이다.

가) 응결기구

응결은 입자표면의 음전하에 대하여 반대되는 양전하를 가진 약품(무기응결제 등)을 첨가함으로써 부유물질의 반발력을 감소시켜(하전중화) 일단의 부유물질이나 콜로이드 입자 등을 서로 접촉시키는 작용을 말한다.

입자 계면부근의 밀집된 음전하에 의하여, 수중에 존재하는 양전하는 당겨지게 되고 반면 음전하는 입자 계면으로부터 멀리 반발하게 된다.

그결과, 입자 계면 부근에는 고정층과 확산층이라는 전기적인 2중 층을 구성하게 되며 확산층의 내부에서 외부방향으로는 양 이온의 농도가 점차 줄어들고, 역으로 음이온의 농도는 증대되게 된다.

즉, 입자 계면 부근에서는 음이온의 농도가 양이온 농도보다 상대적으로 높게되므로 입자끼리의 반발력을 나타내게 되고, 이차이를 Zeta 전위라고 말할 수 있다.

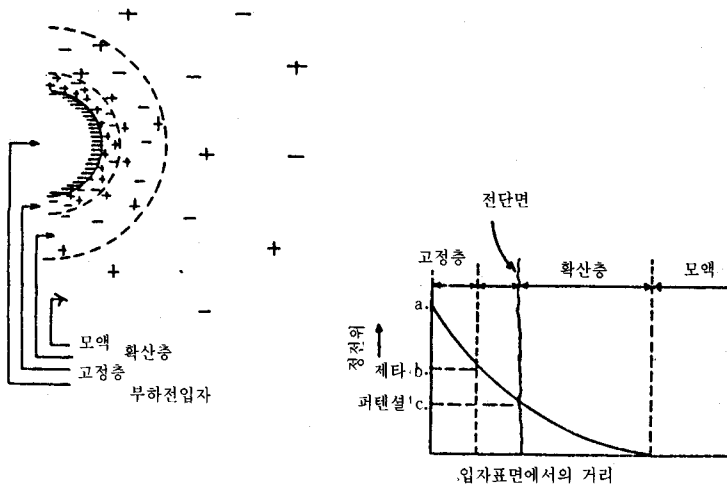
표3. 금속의 원자가

1가	$Na^+$ , $K^+$
2가	$Mg^{++}$ , $Ca^{++}$ , $Sr^{++}$ , $Ba^{++}$ , $Zn^{++}$ , $Fe^{++}$ , $Ni^{++}$ , $Co^{++}$ , $Pb^{++}$ , $Cu^{++}$ , $Sn^{++}$ , $Mn^{++}$
3가	$Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Sb^{3+}$
4가	$Pb^{4+}$ , $Ti^{4+}$ , $Sn^{4+}$

표4. 석회현탁수(입도  $74\mu m$ 이하, 농도5%, pH 9.0)에 대한 응결가

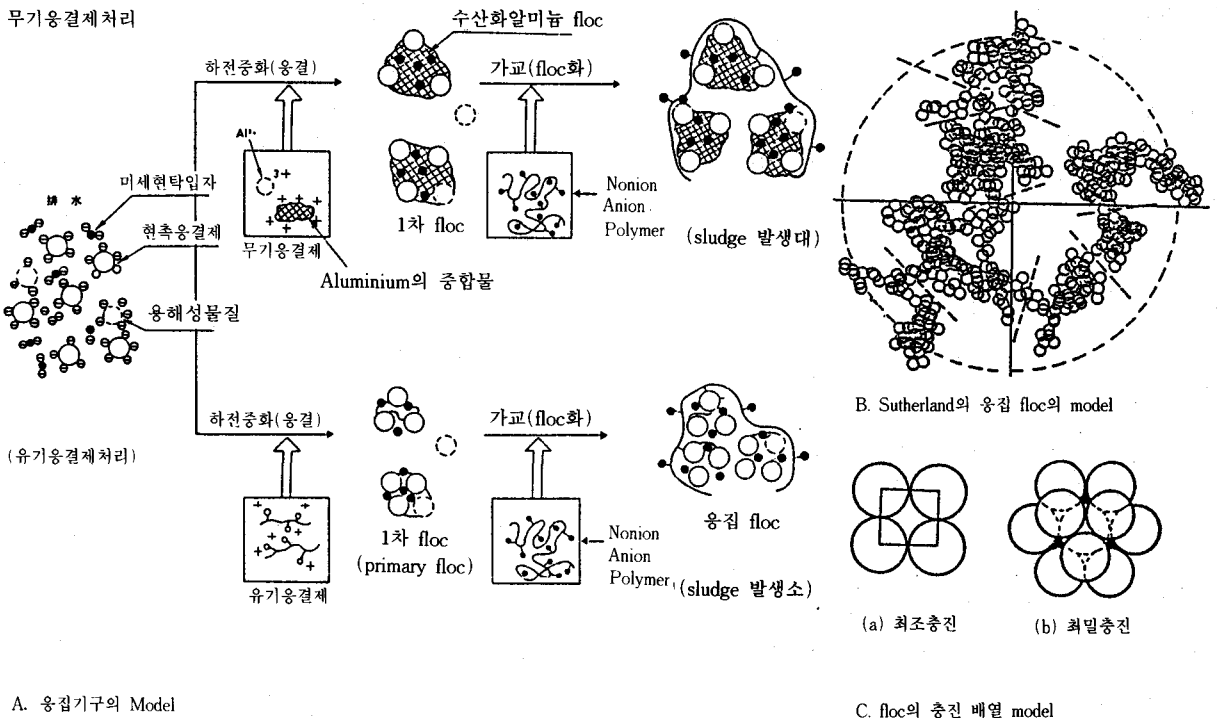
분류	약제	응결가	
		(mg/l)	(mM/l)
무기염	NaCl	3,750	64.2
	BaCl <sub>2</sub>	250	1.20
	AlCl <sub>3</sub>	40	0.30
계면활성제	Anyline	750	5.79
	Dodecylamine	125	0.56
	Dodecylpyridium Chloride	150	0.53

그림 2 입자 계면 부근의 전기적 구조



용·폐수 처리에 있어  
응집처리는  
필수 불가결한 과정으로  
채택되어 있으므로  
처리효율 상승을  
위해서는 무엇보다도  
입자의 조대화가  
선행되어야 한다.

그림 3 응집기구



A. 응집기구의 Model

C. floc의 충전 배열 model

따라서 응결작용은 입자 계면 부근의 음이온을 중화시키는 것이 선행되어야 하므로 이에 소요되는 유기응결제는 양전하가 높은 것이 경제적이다. 그러므로 응결제로써는  $Al^{3+}$ 이나  $Fe^{3+}$  등의 화합물이 보편화되고 있는 것이다.

#### 나) 응집기구

응결제에 의하여 하전중화됨으로써 형성된 1차 floc은 응집작용에 의하여 조대한 floc으로 성장하게 된다. 이러한 조대 floc화를 위한 목적으로 Nonion 성이나 Anion성 고분자 응집제가 사용되어 진다.

고분자응집제의 응집기능은 흡착 활성기에 있는 카르보닐기나 아마이드기에 입자가 흡착되고, 입자간의 가교에 이루어지는 것으로 알려져 있다.

고분자응집제는 수용액중에서 마치 실뭉치와 같은 거대한 코일상태로써 수많은 극성기를 가지고 있으므로 현탁입자와 결합되고 또한 현탁입자와 결합된 고분자 상호간의 흡착작용에 의해서도

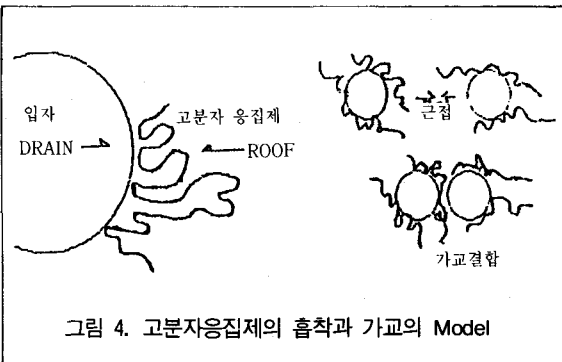


그림 4. 고분자응집제의 흡착과 가교의 Model

응집을 일으킨다. 이러한 작용은 수용액에서 ROOF와 같은 상태로 존재하는 고분자의 흡착활성기가 입자의 표면에 흡착하게 되는 과정에서 정전기적 결합과 수소결합도 작용을 하게 된다.

#### 3) 무기 응결제

가) 무기응집제라고도 불리우며, 철, 알루미늄 등의 금속염들이 일반적으로 이용되고 있다. 이러한 것들은 하전중화력이 강하고 불용성 수산화물을 형성할 때 현탁입자를 포집하여 1차 floc화 하는 성질을 가지고 있다.

용폐수 처리에 이용되는 무기응결제의 종류와

특징은 다음의 표에 나타낸다.

#### 나) 무기응결제의 사용방법과 주의점

무기응결제를 사용할 경우, pH나 기타의 사용조건에 의하여 효과가 변화한다.

일반적인 유의사항은 다음과 같다.

##### a) pH 조정

표5에 나타낸 바와 같이 처리중의 pH 범위는 유효 pH 영역내에서 운전될 수 있도록 하는 것이 바람직하다.

또한 알루미늄염은 pH 4.5-8.0의 범위내에서 수산화물을 형성하는 것이 통례이며 산성영역에서 현탁입자의 하전중화 능력 등은 우수하나, 역으로 floc 형성작용은 중성 또는 약알칼리에서 우수하게 나타나므로 폐수의 성상에 따라 참조하는 것이 좋다.

##### b) 응집교반

현탁물질과 응결제의 충분한 반응을 위해서는 교반을 강하게 하는 것이 좋다. 충분한 현탁입자와 응결제간의 접촉을 통해 충분한 하전중화가 이루어지기 위해서는 교반강도나 시간이 중요하다. 응결제에 의해 floc화 되는 것은 통상 현탁물질의 농도의 제곱에 비례하므로 현탁물질의 농도가 낮은 경우에는 교반시간을 연장하는 것이 필요하다.

##### c) 첨가순서

무기응결제, pH 조정제(알칼리제), 고분자응집제의 순서가 바람직하다. 알칼리제를 먼저 첨가하는 경우에는 무기응결제의 하전중화가 충분히 발휘되기 어렵기 때문에 효과가 떨어질 수 있다.

#### 4) 유기응결제

##### 가) 유기응결제의 종류와 특징

통상 polycation이라고 칭하는 유기응결제는 무기응결제와 동일하게 현탁물질의 하전중화를 목적으로 사용되며 무기응결제에 비하여 양이온전하의 밀도가 높기 때문에 응결기능이 더 크게 된다.

또한 유기응결제는 음이온으로 하전되어 있는 용해성물질(리그닌설포산, Anion 설 계면활성제, Alkyl 산, 후민산 등)과 반응하여 불용성의 염을 형성하는 기능을 나타내기도 한다.

이러한 기능들은 유기응결제의 조성에 따라 다

표5. 무기응결제의 종류와 특징

종 류	유효pH		특 징		용 도	중화용 NaOH 필요량 (g/kg)	금속수산화물 발생량 (g/kg)	용해성 (g/100 ml)
	적정영역	사용영역	장 점	단 점				
황산알루미늄(유산반토) 액체품 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8% 고체품 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 16% (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O)	5-7.5	3.5-8.5	· 안정성이 높다. · 제탁성이 높다. · 부식성이 작다.	· flocc이 비교적 가 볍다. · pH 8 이상에서는 효과가 감소한다.	· 폐수처리 전반	190 380	122 245	65.3
폴리염화알루미늄(PAC) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10-11% [Al <sub>2</sub> (OH) <sub>n</sub> Cl <sub>6-n</sub> ] <sub>m</sub>	5-7.5	4-8.5	· 유기성폐수에 효용 성이 높다. · 중화제 소용량이 비교적 작다. · 저온에서도 유효	· flocc이 가볍다 · 황산알루미늄 보다 가격이 비싸다. · pH 8 이상에서는 효과가 감소한다.	· 용수, 폐수처리 전반(음료수 전 처리 등)	60	153	-
염화제2철(FeCl <sub>3</sub> ) 38% FeCl <sub>3</sub>	5-11.0	3.5-12	· flocc이 무겁다.(침 강성이 좋다) · 알칼리성 영역에서 도 유효	· 부식성이 높다. · 중화제의 소요량이 많다. · 비교적 고가	· 고 pH 폐수의 처리 · 오탁수조제	280	250	81.9
황산제1철(FeSO <sub>4</sub> ) FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	9-11.0	8-12	· 안정성이 높다. · flocc이 무겁다(침강 성 양호)	· 유효 pH 영역이 알 칼리에 한정되어 있다. · 적용성이 한정되어 있다.	· 일부의 폐수에 이용(피혁, 염색 폐수 등)	290	323	37.5
Cofiras Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · FeCl <sub>3</sub>	5-11.0	3.5-12	· flocc이 무겁다. · 염화제2철에 비해 부식성이 다소 작다.	· 부식성이 있다. · 비교적 고가	· 일부 폐수에 이 용(피혁, 염색 폐수 등)	-	-	-
암모늄 명반 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 24H <sub>2</sub> O		5.5-8.5		· 고가품이다.	· 극히 한정된 범 위만 사용(공업 용도로 이용은 거의 없음)			9.5

- \* 주. 1. 무기응결제 1kg을 중화하는데 필요한 NaOH의 량(gr) 계산치  
2. 무기응결제 1kg에서 발생되는 금속 수산화물 ss량(gr) 계산치  
3. 물 100ml에 용해되는 무기응결제 량(gr) 개략치

표6. 유기응결제의 대표적인 종류

조 성	추정 구조식
Alkylbenzene 및 Alkyl 염의 4 급 화물	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \quad \diagdown \\ \text{---CH} \quad \text{CH---CH}_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{N}^+ \text{Cl}^- \text{---} ]_n$
Alkylamine, Epichlorohydrin 축 합물	$\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{---N}^+ \text{---CH}_2 \text{---CH---CH}_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{OH} \\ \text{Cl}^- \end{array} \right] ]_n$
Ethyleneimide	(-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Alkylenedichloride 와 polyal- kylenepolyamine의 축합물 등	$\left[ \begin{array}{c} + \\ \text{---NH}_2 \text{---R---NH}_2 \text{---R---} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{Cl}^- \quad \quad \quad \text{Cl}^- \end{array} \right] ]_n$

르게 나타나며 유기응결제 자체만으로는 flocc화의 작용이 비교적 작기 때문에, 무기응결제와 병용되

어 사용되는 것이 일반적이다. 그러나 최근 특수한 조성의 유기응결제는 위생 폐수중 소화조 탈여액 등 특정폐수에 대해서는 대단히 뛰어난 처리효과를 얻고 있으며 유기응결제 분야에 대한 계속적인 연구가 이루어지고 있다.

나) 유기응결제의 적용예

한편 유기응결제는 무기응결제와는 달리 pH 저하를 일으키지 않으며 금속수산화물을 발생시키지 않기 때문에 알칼리제나 sludge 발생량을 급격히 줄이는 것이 가능하다.

또한 고분자응집제와 유사하면서도 무기응결제의 기능을 나타냄으로써 특정폐수에 대해서는 무기응결제와는 비교할 수 없을 정도의 개선효과를 나타내기도 한다.

나. 고분자응집제 개론

응집처리는 그림 6과 같이 현탁입자간의 반발력

표7. 대표적인 유기응결제 ANTIPOLE CL-100의 적용효과 예  
(A지역 위생소화조 탈여액 경우)

처 리 법	약품 및 첨가량(ppm)			처 리 효 과	
	응결제	NaOH	응집제	COD제거율(%) (처리전-처리후)	탁도 제거율(%) (처리전-처리후)
황상 알루미늄 사용시	10,000	4,000	180	처리가 불가능 (급격한 발포 및 sludge과다)	
ANTIPOLE CL-100 처리시	1,200	0	60	92.9 (28,000-2,000)	99.5 (151,180-267)

을 유·무기 응결제를 첨가함으로써 1차 flocc화(응결작용)하고, 이러한 1차 flocc을 다시 조대 flocc으로 증가시키는 작용(응집작용)을 위하여 고분자 응집제가 사용된다.

이러한 성질을 가진 고분자응집제의 종류에는 유기 합성계나 천연계의 것 등 다수가 있으며 일반적으로 응집을 위해서는 소량의 첨가로도 효과적인 처리가 가능한 음이온성(Anionic) 또는 비이온성(Nonionic) 고분자응집제가 사용된다.

고분자응집제의 활성기로는 -COOH, -OH, =CO, CONH<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub> 등을 한 종류 또는 여러개를 갖고 있어 수소이온 결합과 정전기식 인력에 의한 응집을 일으키게 한다.

아울러 가교흡착에 의한 응집작용은 입자의 zeta 전위에 상관없이 응집력을 가속시키므로 polymer는 선형 중합도가 높을수록 응집작용이 우수한 것으로 알려져 있다.

한편 고분자 응집제의 적정 투입량은 통상 0.1-3ppm 정도이며 현탁 입자의 양에 비례하여 투입되는 것이 일반적이다. (다음호에 계속)

상담 및 문의 전화 553-6491

그림 5. 무기응결제 단독과 유기응결제 병용시의 처리효과 비교 (시료: 자동차 공장 종합 폐수)

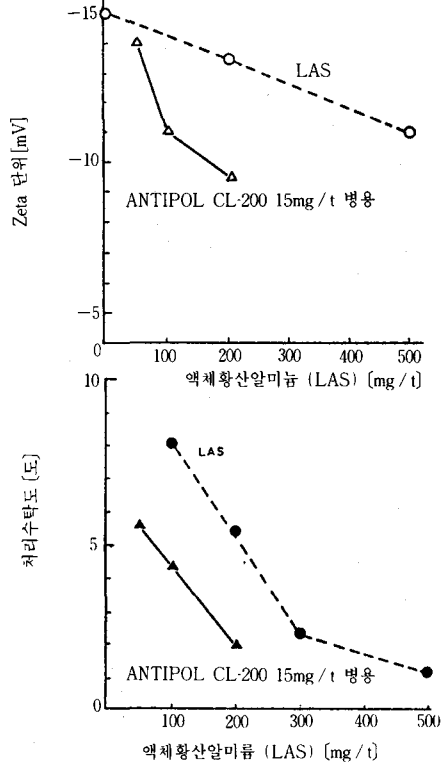


그림 7. 각종 고분자응집제의 침강속도 비교에

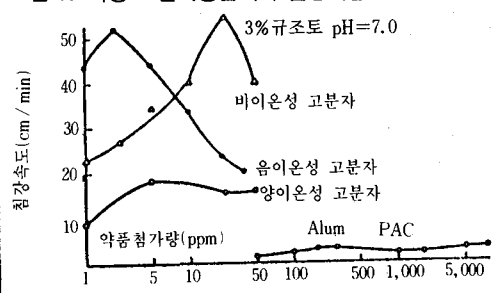


그림 6. 응집처리의 기본 원리 모식도

