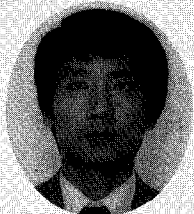


실무자를 위한 용·폐수 처리기술

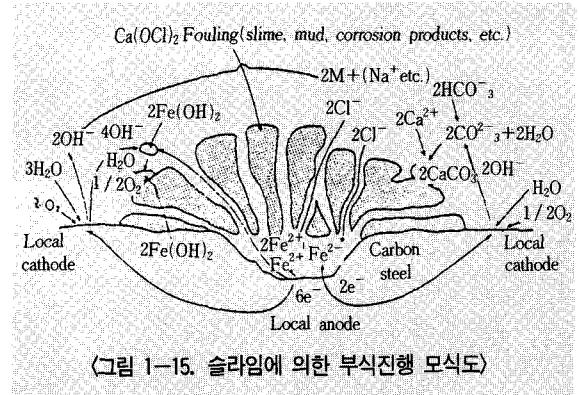
②



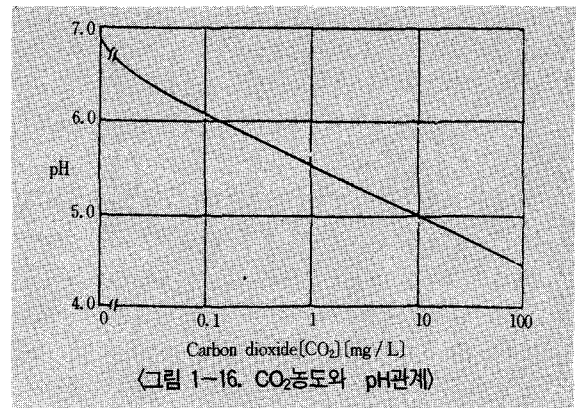
全炳俊
((株)한수 기획부)

3) 슬라임 장해

물속에 존재하는 각종 염류와 함께 영양원이 될 수 있는 유기물이 존재할 경우에는 조류나 이끼류(Fungi, Algae)와 같은 미생물의 증식이 발생하게 된다. 이러한 미생물의 증식은 세균 등과 함께 통상 공존하므로 부패의 원인이 되거나 설비의 2차 부식등을 야기시키게 된다.



〈그림 1-15. 슬라임에 의한 부식진행 모식도〉



〈그림 1-16. CO₂농도와 pH관계〉

따라서 슬라임 미생물 장해를 방지하기 위해서 살균 처리를 실시하게 되며, 살균제로는 염소계(NaOCl, ClO₂, Cl₂ Gas)나 과산화물계(O₃, H₂O₂ 등)가 적용되고 있다.

한편, 음용수 용도로 과거에는 염소계 소독제(Cl₂ Gas, NaOCl)가 사용되어 왔으나, 발암성 물질형성(THM=Tri-Halo-Methane)논란이후 ClO₂계의 적용이 확산된 추세이며, 이들 염소계 소독제의 살균능력은 잔류염소(Residual-Chlorine)의 함량으로서 구분하는 것이 통례이다.

이들 염소계 소독제는 안정성이 다소 낮은 특징이 있으나 낮은 농도로도 가장 즉각적인 살균력이 있어 용폐수계의 살균제로 보편화되어 있으며, 잔류독성이 있는 이소시아졸린계(-SCN 계) 살균제나 NaBr계, Glutaldehyde계, 4급 암모늄염(계면활성계)계 등의 약제도 냉각수처리 등의 특수용도에 적용되고 있다.

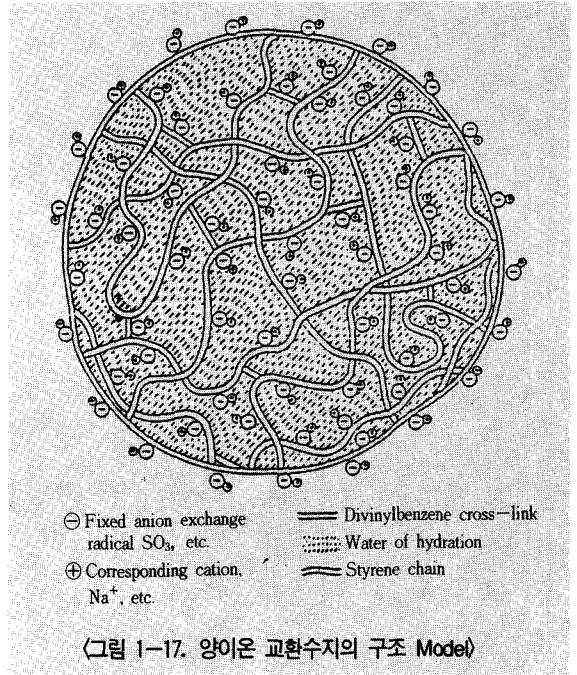
4. 물에 기인한 장애방지 기초론

물에 기인한 각종 장애를 방지하기 위해서는 용수의 사용목적에 적합한 처리방법을 채택하여야 하며, 이와 함께 처리방법의 경제성 역시 고려되어야 한다.

용수처리 분야에서 가장 많이 채택되고 있는 전처리 방법으로는 현탁성 물질을 제거하기 위한 응집침전과 Sand Filter처리, 보일러의 용수처리 단계에서 스케일 원인 물질을 제거하기 위한 Ion exchanger처리, 급수 계통의 부식을 방지하기 위한 인산염계 부식방지제의 적용 등이 있다.

응집침전과 Sand-Filter는 이온성 물질이나 용존 유기물의 제거가 어렵기 때문에 통상 용수의 사용목적에 따라 2차 처리를 실시하는 것이 일반적이며, R/O (Reverse Osmosis) 처리수의 경우에는 처리수질이 순

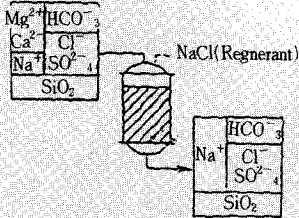
수와 같은 상태이므로 직접 순수로 사용하는 경우도 있다.



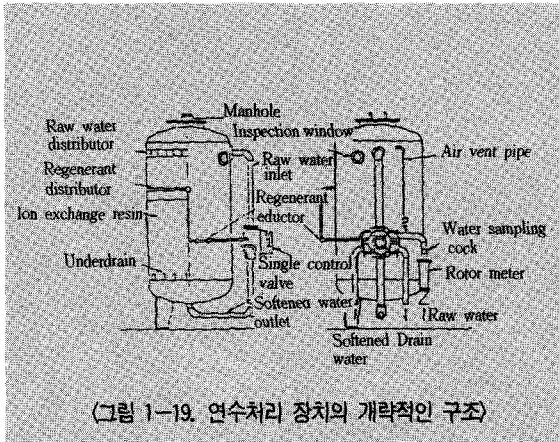
[표 1-14. 각종 이온교환수지의 종류와 특성]

	Cation exchange resin		Anion exchange resin	
	Strong acid	Weak acid	Strong basic	Weak basic
Structural formula	$\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ SO_3Na	$\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ COOH $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ COOH	$\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	$\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ $\text{CH}-\text{CH}_2$ $\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}1n\text{H}$
Ion-form of commodity	Na-form	H-form	Cl-form	OH-form
Color and form	Light brown translucent beads	White opaque beads	Light brown translucent beads	Light yellow opaque beads
Apparent density [g / L] (reference value)	825	690	685	650
Moisture [%]	43~50	40~46	43~47	39~45
Exchange capacity [meq / L]	above 1.9	above 3.5	above 1.3	above 2.5
do [gCaCO ₃ / L]	above 95	-	above 65	-
Effective diameter [mm]	0.4~0.6	0.35~0.55	0.35~0.55	0.35~0.55
Uniformity coefficient	below 1.6	below 1.6	below 1.6	below 1.6
Size range [μ] (below 297 μ : below 1%)	1190~297	1190~297	1190~297	1190~297
Durable temperature [°C]	below 120 (Na, H-form)	120 (H, Na-form)	below 60 (OH-form), below 80 (Cl-form)	100 (OH-form)
Effective pH range	0~14	4~14	0~14	0~9

(Softening reactions)



(그림 1-18. 연수처리 개념도)



(그림 1-19. 연수처리 장치의 개략적인 구조)

II. 용폐수 처리의 기본 이론

인체는 80%이상의 수분으로 구성되어 있으며, 인간이 생활하는데 물을 배제시키고는 생명 자체를 유지할 수 없는 필수 불가결한 요소이다.

물을 섭취하기 위해서는 탁한 경우나 세균에 의한 오염 등 불쾌감이나 질병의 원인물질을 제거하기 위해 수중의 각종 오염원을 제거하여야 한다.

인류가 일상적으로 사용하는 물을 얻기 위하여 지표수를 정화시켜 처리한 것은 청동한 지표수가 적은 중국이나 인도 등에서 수천년 전부터 적용한 것으로 알려지고 있으며, 물의 탁도를 제거하기 위해 약제를 사용한 것은 약 2,000년전 중국에서 백반(명반)을 사용한 것이 최초인 것으로 알려지고 있다.

이러한 과거시대의 백반을 첨가한 처리방법 및 응집처리의 기본적인 개념은 과거시대에 흙탕물 상태인 우

[표 1-15. 용수처리용 각종 살균제의 종류와 특징]

종 류	화학식	잔류염소함량(%)	비 고
액화염소	Cl ₂	100	고압가스설비 필요 가장 경제적
차이염소산나트륨	NaOCl	8-10	액체형태로 취급용이
이산화염소	ClO ₂	5-8	THM형성이 없음 안정성이 다소 낮음
과산화수소	H ₂ O ₂	10-30 (as H ₂ O ₂)	-고가
오존	O ₃	-	오존발생장치 필요 소규모처리에 이용
차이염소산칼슘	Ca(OCl) ₂	60-70	고체 (Tablet) 형태로 취급이 간편

[표 1-16. 수중의 주요한 침전 반응]

반 응 식	비 고
$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 \downarrow + CO_2 + H_2O$	-알칼리도(Alkalinity)와 경도성분의 반응(백색의 침전물)
$Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH = CaCO_3 \downarrow + Na_2CO_3 + 2H_2O$	
$Mg(HCO_3)_2 + 4NaOH = Mg(OH)_2 \downarrow + 2Na_2CO_3 + 2H_2O$	
$Fe(HCO_3)_2 + 4NaOH = Fe(OH)_2 \downarrow + 2Na_2CO_3 + 2H_2O$	-Alkalinity와 철분의 반응(적색의 침전물)
$2Fe(OH)_2 + H_2O + 1/2 O_2 = 2Fe(OH)_3 \downarrow$	
$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + 2NaCl$	-경도성분과 용존염류의 반응(통상 백색의 분필과 같은 침전물)
$MgCl_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2 \downarrow + 2NaCl$	
$CaCl_2 + Na_2SO_4 = CaSO_4 \downarrow + 2NaCl$	
$3CaCl_2 + 2Na_2PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \downarrow + 6NaCl$	-경도성분과 인산염의 반응(미색의 침전물)
$CaCl_2 + Na_3PO_4 + NaOH \rightarrow 3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2 + NaCl$	
$Ca^{2+} + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$	-규산칼슘 형태의 침전(계란 껍질과 같은 침전물)

물을 깨끗하게 만들기 위해 백반(명반)이나 숯 등을 우물속에 넣던 지혜가 오늘날에도 그대로 이용되는 것이라고 이해하면 될 것이며, 이는 오늘날 응집처리를 위해 보편적으로 사용되는 황산 알루미늄(통상 유산반토라고 칭함. 이하 황산 알루미늄이라 함)과 주성분면에서 동일하며, 오늘날 공업적으로 보편화된 Sand-Filter의 활성탄 성분이 숯과 동일한 카본성분이며 기능

상 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 노력으로서 기본적인 처리방법의 개요가 된다.

한편, 현대사회의 용·폐수처리와 같이 대용량의 규모를 단시간내에 오염물을 제거하는 방안으로 가장 보편적으로 실용화된 방법은 응집침전 처리방법이며, 이 방법은 수중의 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.

결국 용·폐수처리의 기본적인 처리방법은 입자의 크기를 증가시켜 분리속도를 급격히 높이는 단순한 원리가 적용되는 것이며, 이를 위해 응결제와 응집제가 사용되는 것이다.

1. 응집과 응집제의 역사

수중의 미세한 입자를 제거하기 위해 황산알루미늄(통칭 황산반토 $Al_2SO_4 \cdot \chi H_2O$)이 현대에 사용되기 시작한 것은 1885년 미국 New Jersey주의 Somerville 정수장이 건설되어 대량의 물을 능률적으로 정화하기 위해 적용하기 시작한 것으로 그후 현재까지 적용되고 있으며, 각종 처리법이 급속한 발전을 보이고 있다.

천연수중의 미세한 현탁물을 제거하기 위한 방법으로는 현재 응집침강법이 가장 보편적으로 사용되고 있으며, 1885년 Somerville 정수장에서 황산알루미늄을 적용한 것을 효시로 응집을 촉진시키기 위한 약제의 사용은 본격화되었다.

약제의 적용과 함께 응집조와 침강분리조의 설비장치도 1935년 개량형의 Spaulding precipitator가 고안된 이후 Behrman Applebaum가 개량한 Package 형태의 응집침강 분리장치가 광범위하게 사용되고 있다.

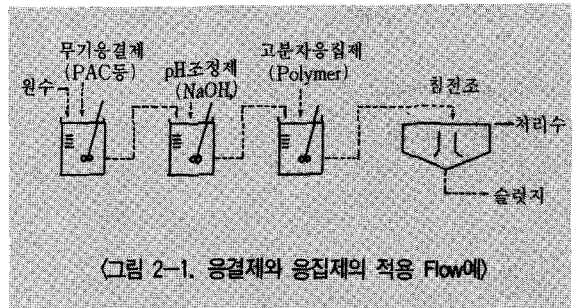
이러한 응집을 위한 약제의 적용은 알루미늄, 철과 같은 무기물을 기초로 하여 적용되어 왔으나, 1951년 미국의 MONSANTO Chem., Co. 에서 폴리아크릴로니트릴의 부분 가수분해물과 Vinyl Acetate, 무수 말레인산(Maleic Acid Anhydride)을 공중합시켜 이것이 환경관리인. 1993. 6

토양입자에 대한 응집작용이 극히 우수한 것을 발표한 것을 계기로 합성 고분자응집제의 역사가 시작되었다.

이후 미국의 ACC(American Cyanamide), Dow Chem 등이 뒤를 이어 합성고분자 응집제를 생산하기 시작하였으며, 1955년을 전후하여 프랑스, 일본, 영국 등에서도 생산을 시작하였다.

응집제는 이와 같이 무기염계와 합성고분자의 크게 두 종류로 분류되게 되어, 이들을 각각 응결제(Coagulant)와 응집제(Flocculant)로 분류하여 호칭한다.

즉, 응결제는 입자를 응결하는데 사용되는 알루미늄염계(Alum, PAC, PAS, PASS)와 철염계($FeSO_4$, $FeCl_3$)를 말하며, 응집제는 이들 응결제를 적용하여 Coagulation된 입자를 재차 거대 Floc으로 변화시키는 고분자 응집제를 칭하는 것이다.

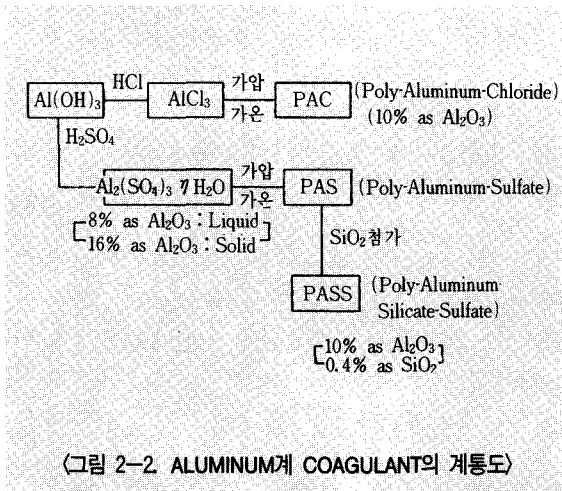


가. 무기응결제(Inorganic Coagulant)의 개요
2,000년전 중국에서 명반을 사용한 이래 명반의 유효성분만을 분리이용한 황산알루미늄 등의 무기응결제 사용이 오늘날에는 용·폐수처리 분야와 각종 제조 Process에서 널리 사용되고 있다.

무기응결제는 통상 Aluminum Hydroxide [$Al(OH)_3$] 형태의 원광석으로 수입하여 이를 황산이나 염산에 용해시켜 제품화하며, 이를 각각 $Al_2SO_4 \cdot \chi H_2O$ (황산알루미늄), $AlCl_3$ (염화알루미늄)으로 칭하는 알루미늄계 무기응결제와 고철등 철산화물을 파쇄하여 염산이나 황산에 용해시킨 $FeCl_3$ (염화철), $FeSO_4$ (황산철) 등이 상품화되고 있다.

또한 이들 알루미늄염을 기초로 가운가압 반응을 시킨 PAC(Poly aluminum Chloride) PAS(Poly Aluminum Sulfate) 등이나 SiO_2 이온을 미량 첨가시킨 PASS(Poly Aluminum Sulfite-Silicate) 등이 있으며,

이들은 모두 Aluminum계 응결제의 작용기구인 Aluminum ion에 의한 하전 중화(Zeta-Potential의 감소)에 의존한다는 점에서 작용기구가 동일하다.

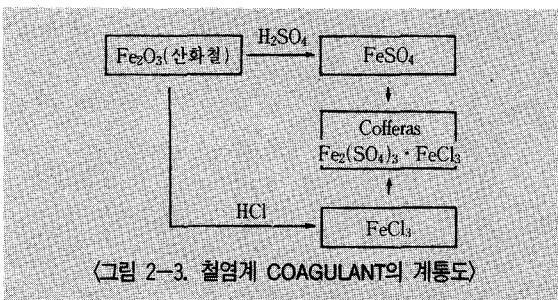


(그림 2-2 ALUMINUM계 COAGULANT의 계통도)

[표 2-1. PASS와 PAC의 개략적 물성치 비교]

PASS의 물성치	PAC의 물성치
외상 : 무색투명액체	외상 : 무색 또는 미황색액체
비중 : 1.34	비중 : 1.19이상
점도 : 11cps(25°C)	점도 : 4.9cps(20°C)
pH(원액) : 3.6	pH(원액) : 3.5-5.0
염기도 : 50%	염기도 : 45-60%
Al ₂ O ₃ : 10%	Al ₂ O ₃ : 10%
SiO ₂ : 0.4%	SiO ₂ : none
추정분자량 : 100-2,000	추정분자량 : 100-1,000

알루미늄염과 유사한 +3가 금속인 철의 경우도 무기응결제로 이용이 가능하나 적색의 색도를 띠고 있고 또한 강한 산소(Acidity)의 높은 부식성향으로 용수처리분야보다는 폐수처리중 처리가 어려운 피혁폐수에 응결제로 사용되고 있다.



(그림 2-3. 철염계 COAGULANT의 계통도)

이들 무기응결제중 공정용의 응결제로 사용되는 것은 대부분 알루미늄계 응결제(황산알루미늄)로 제지공정에서 원료물질을 포집하는 용도로서 사용되는 것이 대표적이다. 또한 수처리분야에서는 용수 및 폐수처리 전반에 걸쳐 가장 보편적으로 적용되고 있는 실정이다.

나. 고분자 응집제(Flocculant)의 개요

1951년 미국 Monsanto Chemica Co에서 합성고분자 응집제를 개발한 이래, 현대에는 고액분리가 필요한 각종 프로세스에는 거의 모두 합성고분자가 응용되고 있다.

용·폐수 분야에서는 현탁물질을 제거하는 용도(무기응결제에 의하여 형성된 비교적 미세한 floc을 보다 거대 floc으로 변화시키는 용도)로 사용되고 있으며, 제조공정에서도 시간적 단축을 위해 사용되고 있다. 1960년경 수산화 알루미늄의 침강농축에 소요되는 시간이 5시간정도 이던 것을 경제적인 채산성을 높이기 위해 고분자응집제를 적용한 후에는 1.5-2시간으로 단축된 것을 비롯하여 여러 제조공정의 능률화, 합리화에 합성고분자 응집제가 널리 사용되고 있다. 이러한 제조공정으로는 알루미늄, 아연, 마그네슘, 티탄의 정련공정, 제당공정, 제지공정, 스테이트 제조공정, 가성소다의 제조공정 등이 대표적이다.

고분자 응집제의 적용은 대용량을 단시간에 처리할 수 있도록 하는 경제적 측면과 효율성에 기초하고 있으며 처리방법으로는 응집침강법과 부상법이 채용되고 있다.

부상법은 비교적 가벼운 물질을 포집하는 제지공정의 백수공정, 부유물질을 제거하는 부유선광 공정이나 함유폐수, 전착도장 등에 이용되고 있으며 최근에는 정수처리 공정에 부상법을 응용하려는 연구가 계속되고 있는 실정이다.

2. 응집의 기초적 원리

가. 응집처리의 필요성

용·폐수 처리에 있어서는 여러가지 현탁물질과 침등수를 분리하는 고액분리의 효율이 통상 전체 처리효율을 좌우하게 된다. 현탁물질은 입자가 크고 밀도가 클수록 쉽게 분리할 수 있으며 입자가 작을수록 분리하는 어렵게 된다. 이러한 부유물질이 침강하는 속도는 입자의 크기가 클수록 빨라지며, 침강속도는 STOC-

KS의 식에 의해 계산되어 질 수 있다.

FLOC 입경과
침강속도

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

V : 침강속도 D : 입자의 직경
g : 중력가속도 M : 물의 점도
($P_p - P$) : 입자와 물의 밀도차

예로 입자경 0.01mm, 밀도가 2g/cm³인 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.

[표 2-2 입경과 침강속도의 관계(STOCKES의 식에 의거)]

입자경(mm)	침강속도(cm/S)at 15°C	
	밀도 : 2g/cm ³	밀도 : 1.02g/cm ³
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(1μm)	0.0000478	0.000000957

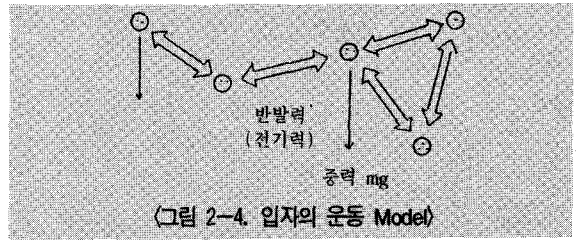
활성오니의 처리에 있어서도, 수중의 유기물을 미생물이 분해시켜 영양원으로 섭취함으로써 유기물은 활성오니라는 현탁입자화 되게 된다. 따라서 이러한 활성오니를 침전·처리함으로써 최종적으로 수중의 용존성 유기물을 제거하는 효과를 얻게되는 것이다.

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

나. 응결과 응집(Coagulation and flocculation)

현탁입자는 일반적으로 내부핵(양전하)을 중심으로 표면이 음전하(-)로 하전되어 있으므로 입자간에는 서로 표면 음전하에 의한 상호반발을 하게 되며, 침전이 아닌 부유상태가 되거나 대단히 낮은 침전속도를 나타내게 된다.

잉크와 같이 미세한 입자는 반발력이 중력보다 크기 때문에 영원히 가라앉지 않고 Brown 운동을 하는 대표적 예이며, 이와 같이 미세한 입자를 콜로이드 입자



(Colloid particle)라고 한다. 진흙탕물과 같은 경우 큰 입자는 쉽게 가라앉지만 작은 입자는 상대적으로 장시간 후에야 침전되는데 이 역시, 중력과 반발력과의 힘의 균형이나 힘의 크기가 얼마나 차이가 있는가의 문제로 바꾸어 생각할 수 있다.

즉, 미세한 입자간의 반발력을 최소화할 경우 중력의 지배가 커지게 되며, 입자의 크기는 증가시켜 중력의 크기가 증가하게 되면 침강속도 역시 급격히 증가하게 됨을 추론할 수 있다.

따라서 현탁입자를 응집시키기 위해서는 입자의 표면전하를 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 Coulomb인력, Vander wals인력에 의하여 소규모의 Floc(Primary floc)이 형성되게 되는데, 이 작용을 응결작용(Coagulation)이라고 하며, 이때 첨가된 약제를 무기·유기 응결제라고 한다. 한편 응결작용에 의해 형성된 미세한 floc은 입자크기 및 침강속도가 상당히 증가되게 되나 공업적으로 이용되기에는 여전히 입자경이 상대적으로 작은 상태이므로, 가교에 의한 보다 조대화된 floc의 형성이 필요하다. 이 작용을 응집작용(flocculation)이라고 하며, 이때 첨가되는 약제가 고분자 응집제(주로 Anion성, Nonion성)이다.

1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷ (cm)	Particle diameter
10mm	1mm	100μm	10μm	1μm	100nm	10nm	1nm	
Coarse particles		Suspended solids			Colloid		Molecules	
Plastic pieces		Fibers	Bacteria		Proteins	Dyes		Contaminants
		Sand	Pigment	Bentonite	Surface-active agents			

(그림 2-5. 부유입자의 크기에 따른 분류)

상담 및 문의전화 553-6491