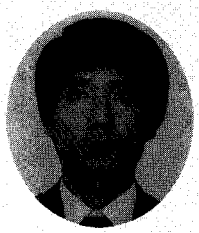
실무자를 위한 용·폐수 처리기술 〈3〉



全炳俊
〈(株)한수 기획부〉

다. 콜로이드의 이해

1827년 영국의 식물학자인 Robert Brown은 수중에 현탁물질로 화분(꽃가루)을 넣어 현미경으로 관찰 연구하여 화분의 입자가 계속적인 불규칙 운동을 하며 가라앉지 않는 현상을 발견하여 이를 「Brown Movement」라고 칭하였다.

콜로이드 입자는 수중에서 전술한 바와 같이 입자의 표면전하가 음전하(−)로 하전되어 있어 전기적 반발력에 의하여 Brown운동을 하는 것이며, 이러한 입자계면의 전기적 특성에 대하여는 Helmholtz, Freundlich, Gouy 등에 의하여 입자계면 주위에 전기적 영동층이 연구되었고 Stern에 의하여 입자표면이 분자막과 같은 표면전하층과 이온성이 고정된층(Stern층), 전기적 확산층(Gouy층) 등으로 구분되었다.

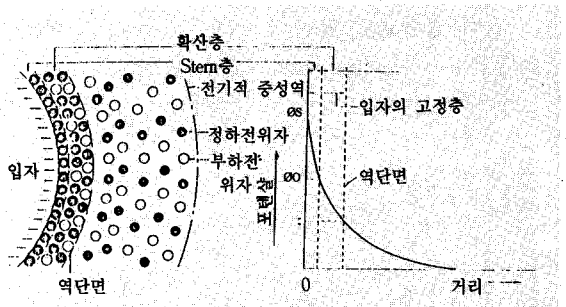


그림 2—6. 입자표면의 전하구조

콜로이드는 내부핵인 양전하와 표면의 음전하로 구성되어 입자끼리는 표면의 음전하끼리 작용하게 되어 반발력이 형성된다는 것으로서, 엄밀하게 구분하면 입자표면의 음전하에 대응하여 주위의 양전하가 일부 편극되고 다시 그 주위에 음전하가 점차적으로 밀도가 낮아지면서 편극된다는 것이다.

이와 같은 입자표면이 음전하로 하전되어 있다는 사실은 수처리 분야에서는 대단히 중요한 사항이며, 이에 기초하여 처리기술이 점진적으로 발전하게 되었다.

즉, 입자표면의 음전하를 전기적으로 중화시키기 위한 많은 시도들이 연구되었으며, 오늘날에는 경제성과 처리효율을 고려하여 무기 응결제로는 알루미늄염계가 주류를 이루고 있는 것이다.

응결에 있어서 음전하의 종류나 입자의 친수성여

[표 2-3. 음전하 물질에 대한 각종 전해질의 응결가]

	전해질온도 (mol / ℓ) (As_2S_3Sol.에 대한)	전해질온도 (mol / ℓ) (Au Sol.에 대한)
NaCl	51 $\times10^{-3}$	24 $\times10^{-3}$
KNO_3	50 $\times10^{-3}$	25 $\times10^{-3}$
K_2SO_4 / 2	65 $\times10^{-3}$	23 $\times10^{-3}$
HCl	31 $\times10^{-3}$	5.5 $\times10^{-3}$
$CaCl_2$	0.65 $\times10^{-3}$	0.41 $\times10^{-3}$
$BaCl_2$	0.69 $\times10^{-3}$	0.35 $\times10^{-3}$
$UO_2(NO_3)_2$	0.64 $\times10^{-3}$	2.8 $\times10^{-3}$
$MgSO_4$	0.81 $\times10^{-3}$	
$Al_2(SO_4)_3$ / 2	0.096$\times10^{-3}$	0.009$\times10^{-3}$
$Ce(NO_3)_3$	0.080$\times10^{-3}$	0.003$\times10^{-3}$

부, 음전하의 량(Zeta potential), 콜로이드의 안정성 등이 중요한 인자로 작용하며, 이를 응용한 다양한 처리방법이 제시되고 있는 것이다.

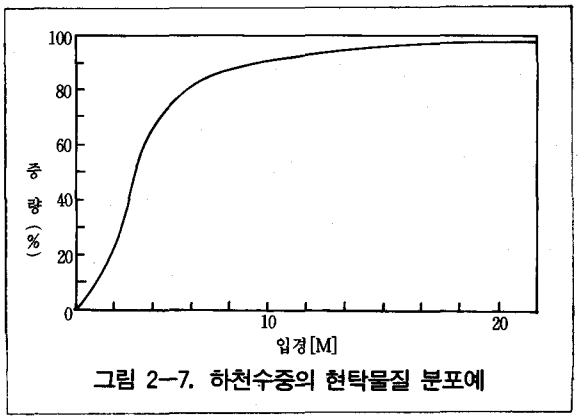


그림 2-7. 하천수중의 현탁물질 분포예

[표 2-4. 응결제 및 응집제의 종류와 작용]

구분	품명	관용적인 명칭	작용
응결제	황산알루미늄 PAC 염화제2철 황산제2철	무기응결제	Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}의 양전하가 현탁입자의 하전을 중화. 동시에 $Al(OH)_3$ 등의 수산화물이 입자를 흡착하여 약간의 floc화 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 cation성	유기응결제 Polycation,	현탁입자의 하전중화와 음이온성 불용해물의 floc화 작용이 있으나, 저분자량이므로 조대 fl-
	고분자응집제	저분자 cation성 polymer	oc형성은 어렵다. 무기응결제 대용으로 이용되기도 한다.
고분자응집제	Anion성, Nonion성 고분자응집제	응집제, polymer	무기·유기응결제에 형성된 미세 floc을 가교작용에 의해 조대 floc화 한다.
	Cation성 고분자응집제	탈수제, Cation성 polymer	현탁입자의 하전중화와 가교에 의해 조대 floc화의 작용. 통상 sludge의 탈수에 사용한다.

[표 2-5. 금속의 원자가]

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

[표 2-6. 석회현탁수(입도 74μm이하, 농도 5%, pH 9.0)에 대한 응결가]

약제		응결가	
분류	종류	(mg / ℓ)	(mM / ℓ)
무기염	NaCl	3,750	64.20
	$BaCl_2$	250	1.20
	$AlCl_3$	40	0.30
계면활성제	Aniline염산염	750	5.79
	Dodecylamine염산염	125	0.56
	Dodecyl-pyridium Chloride	150	0.53

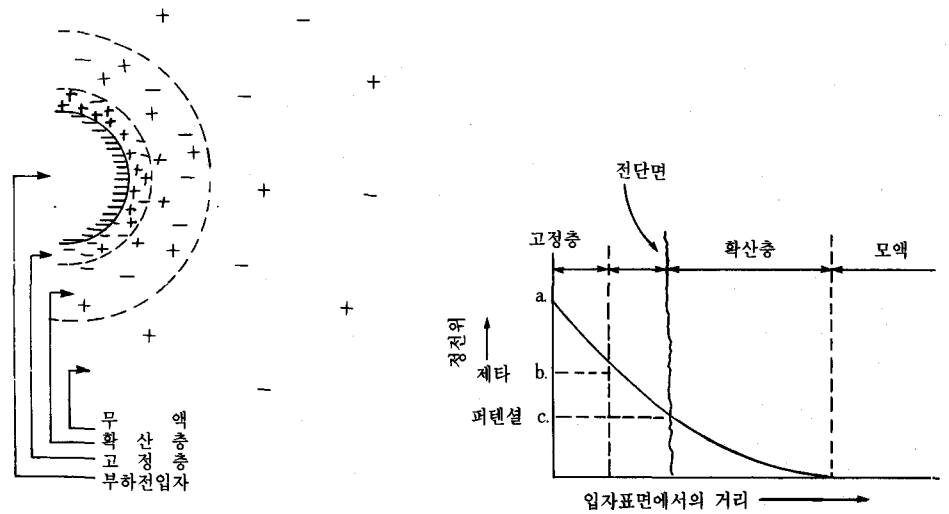
3. 응결과 응집기구

가. 응결기구

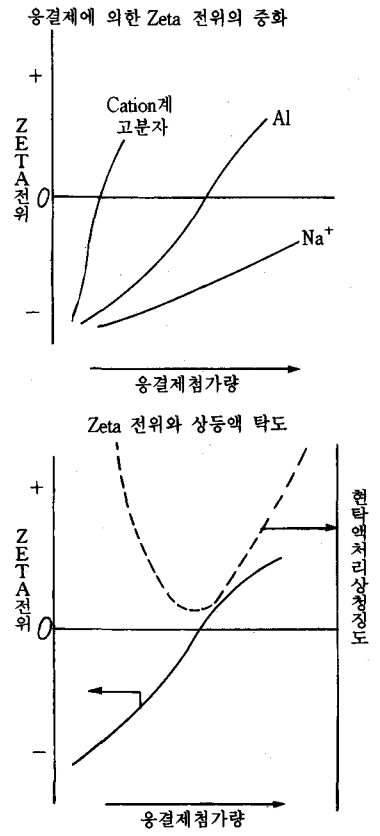
응결은 입자표면의 음전하에 대하여 반대되는 양전하를 가진 약품(무기응결제 등)을 첨가함으로써 부유물질의 반발력을 감소시켜 (하전중화)일단의 부유물질이나 콜로이드 입자 등을 서로 접착시키는 작용을 말한다.

입자 계면 부근의 밀집된 음전하에 의하여 수중에 존재하는 양전하는 당겨지게 되고 반면 음전하는 입자 계면으로 부터 멀리 반발하게 된다.

그결과 입자 계면 부근에는 고정층과 확산층이라는 전기적인 2중층을 구성하게 되며, 확산층의 내부에서 외부방향으로는 양이온의 농도가 점차 엷어지고, 역으로 음이온의 농도는 증대되게 된다.



〈그림 2-8. 입자 계면부근의 전기적 구조〉



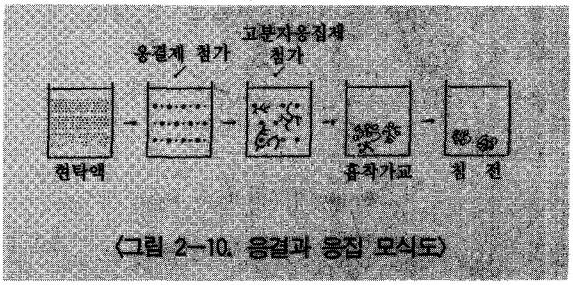
〈그림 2-9. Zeta전위 중화와 처리효과〉

즉, 입자 계면 부근에서는 음이온의 농도가 양이온 농도보다 상대적으로 높게 되므로 입자끼리의 반발력을 나타내게 되고, 이 차이를 Zeta전위라고 말할 수 있다.

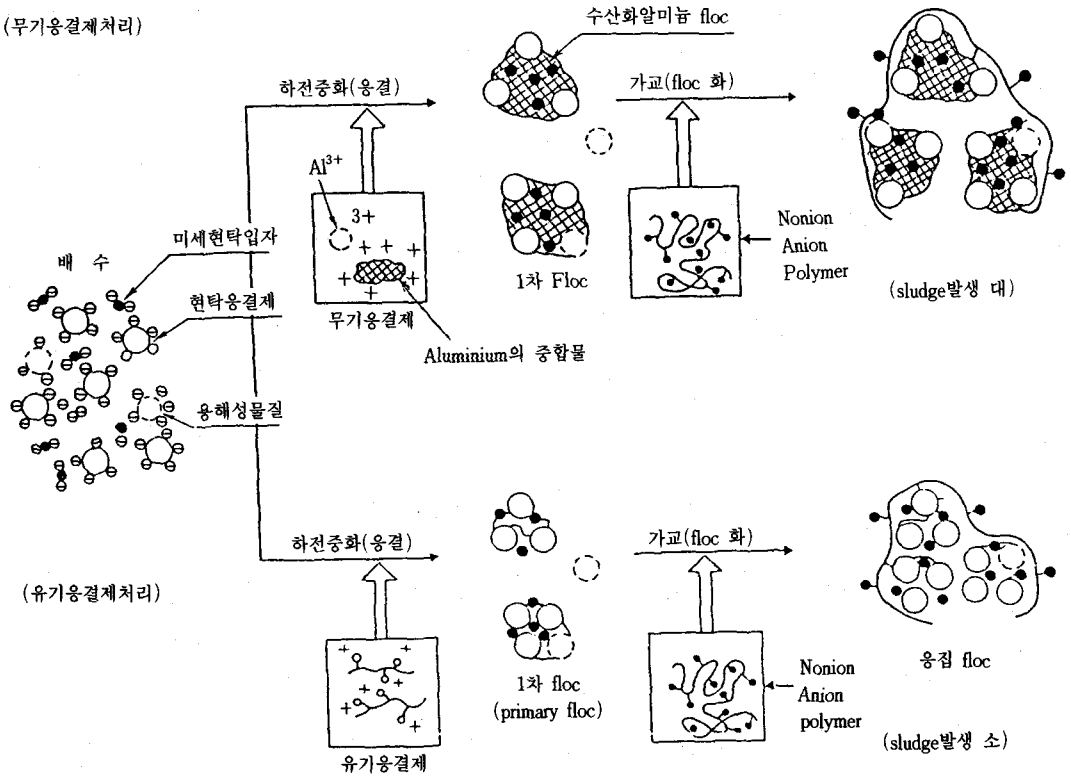
따라서 응결작용은 입자 계면 부근의 음이온을 중화시키는 것이 선행되어져야 하므로 이에 소요되는 유·무기응결제는 양전하가 높은 것이 경제적이다. 그러므로 응결제로서는 Al^{3+}이나 Fe^{3+} 등의 화합물이 보편화되고 있는 것이다.

표 2-7. 알루미늄의 형태와 pH

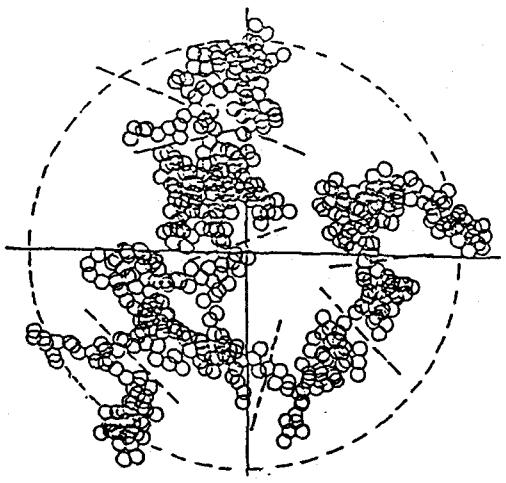
pH	알 루 미 늄 의 형 태
3.0이하	$[Al(OH_2)_6]^{3+}$
3.0~4.0	$[Al(OH_2)_6]^{3+} \rightleftarrows [Al(OH)(OH_2)_5]^{2+} + H^+$
4.0~7.0	$2[Al(OH)(OH_2)_5]^{2+} \rightleftarrows [(H_2O)_4Al\begin{smallmatrix}H\\O\\O\\H\end{smallmatrix}Al(OH_2)_4]^{4+} + 2H_2O$
7.0이상	$\rightleftarrows \cdots \rightleftarrows [Al(OH)_3(OH_2)_3]\infty \downarrow$ $Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows Al(OH)_4^-$



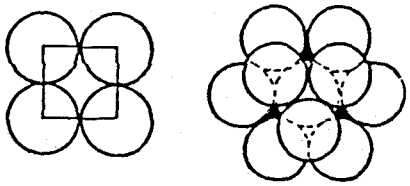
〈그림 2-10. 응결과 응집 모식도〉



A. 응집기구의 Model



B. Sutherland의 응집 floc의 model



(a) 최조충전 (b) 최밀충전

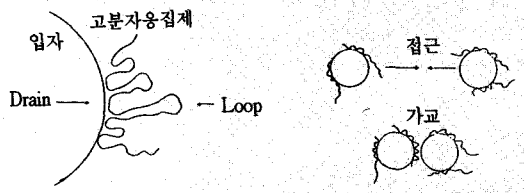
C. floc의 충진 배열 model

〈그림 2—11. 응집기구〉

나. 응집기구

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

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



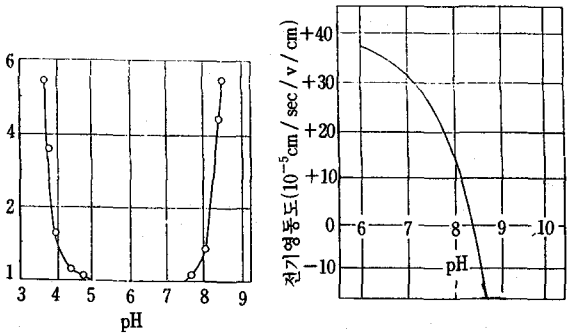
〈그림 2-12. 고분자응집제의 흡착과 가교의 Model〉

고분자응집제는 수용액중에서 마치 실뭉치와 같은 거대한 코일상태로서 수많은 극성기를 가지고 있으므로 현탁입자와 결합되고 또한 현탁입자와 결합된 고분자 상호간의 흡착작용에 의해서도 응집을 일으킨다. 이러한 작용은 수용액에서 LOOP와 같은 상태로 존재하는 고분자의 흡착활성기가 입자의 표면에 흡착하게 되는 과정에서 정전기적 결합과 수소결합도 작용을 하게 된다.

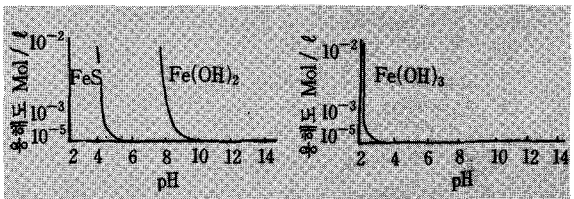
4. 무기응결제

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

용·폐수 처리에 이용되는 무기응결제의 종류와 특징은 다음의 표에 나타낸다.



〈그림 2-13. 수산화알루미늄의 용해도와 전기 영동도〉



〈그림 2-14. 수산화철의 용해도〉

표 2-9. 무기응결제의 유효 pH영역

Types	Effective pH (4 5 6 7 8 9 10 11 12)	Characteristics	
		Advantage	Disadvantage
Alum Liquid type ; Al_2O_3 8% Solid type ; Al_2O_3 16%	Applicable pH range Optimum pH range	Inexpensive High removal of turbidity Less corrosive, not irritangn	 Light floc Not effective over pH 8
Poly-aluminum chloride (Liquid type ; Al_2O_3 10%)		Flocculation is better than alum Need less(or none) alkaline neutralizer	More expensive than alum Light floc Not effective over pH8
Ferric chloride Copperas chloride Ferric sulfate		Heavy floc Also effective in alkaline pH	Much pH adjusting agent(alkali) is needed. Corrosive and more expensive
Ferrous sulfate		Inexpensive Heavy floc	Effective pH range in alkali zone is narrower. Turbidity removal is slightly inferior

표 2-8. 무기응결제의 종류와 특징

종 류	유효pH		특 징		용 도	중화용 NaOH 필요량 (g/kg)	금 속 수산화물 발생량 (g/kg)	용해성 (g/100mℓ)
	적 정 영 역	사 용 영 역	장 점	단 점				
황산알루미늄 (유산반토) 액체품 〈Al_2O_3 16%〉 고체품 〈Al_2O_3 16%〉 〔$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$〕	5-7.5	3.5-8.5	• 안정성이 높다 • 제탁성이 높다 • 부식성이 작다	• floc이 비교적 가볍다 • pH 8이상에서는 효과가 감소한다	• 폐수처리 전반	190 380	122 245	65.3
폴리염화알미늄 〈Al_2O_3 10-11%〉 〔$Al_2(OH)_n \cdot Cl_{6-n}]m$	5-7.5	4-8.5	• 유기성폐수에 효용성이 높다. • 중화제 소용량이 비교적 작다. • 저온에서도 유효	• floc이 가볍다. • 황산알루미늄 보다 가격이 비싸다. • pH 8이상에서는 효과가 감소한다.	• 용수, 폐수처리 전반(음료수 전처리 등)	60	153	-
염화제2철 ($FeCl_3$) 38% $FeCl_3$	5-11.0	3.5-12	• floc이 무겁다(침강성이 좋다) • 알카리성 영역에서도 유효	• 부식성이 높다 • 중화제의 소요량이 많다. • 비교적 고가	• 고 pH폐수의 처리 • 오니 탈수조제	280	250	81.9
황산제1철 ($FeSO_4$) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	9-11.0	8-12	• 안정성이 높다 • floc이 무겁다 (침강성 유효)	• 유효 pH영역이 알칼리에 한정되어 있다. • 적용성이 한정되어 있다.	• 일부의 폐수에 이용(피혁, 염색폐수 등)	290	323	37.5
Cofferas ($FeSO_4 \cdot 7H_2O + \frac{1}{2}Cl_2$)	5-11.0	3.5-12	• floc이 무겁다. • 염화제2철에 비해 부식성이 다소 작다	• 부식성이 있다. • 비교적 고가	• 일부 폐수에 이용(피혁, 염색폐수 등)	-	-	-
암모늄 명반 $Al_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 24H_2O$		5.5-8.5		• 고가품이다.	• 극히 한정된 범위만 사용(공업용도로 이용은 거의 없음)			9.5
PASS 〈Poly Aluminium sulfate silicate〉	5-7.5	4-8	• SiO_2에 의한 용해도 감소 효과가 있다.	• 기존 알루미늄계 무기응결제와 동일 • 회석시 침전물형성(제품안정성이 낮음)	• PAC와 동일	250	153	원액 사용

* 주 1. 무기응결제 1kg을 중화하는데 필요한 NaOH의 양(gr)계산치
2. 무기응결제 1kg에서 발생하는 금속 수산화물 SS량(gr)계산치
3. 물 100ml에 용해되는 무기응결제량(gr)개략치

●무기응결제의 사용방법과 주의점

무기응결제를 사용할 경우, pH나 기타의 사용조건에 의하여 효과가 변화한다.

일반적인 유의사항은 다음과 같다.

A) pH조정

표 2-8.에 나타낸 바와 같이 처리중의 pH범위는 유효 pH영역내에서 운전될 수 있도록 하는 것이 바람직하다.

또한 알루미늄염은 pH 4.5-8.0의 범위내에서 수산화물을 형성하는 것이 통례이며, 산영역에서 현탁입

자의 하전중화 능력 등은 우세하나 역으로 floc형성작용은 중성 또는 약알칼리에서 우세하게 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) 첨가 순서

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

5. 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(리그닌 설폰산, Anion성 계면활성제, Alkyl산, 후민산 등)과 반응하여 불용성의 염을 형성하는 기능을 나타내기도 한다.

이러한 기능들은 유기응결제의 조성에 따라 다르게 나타나며, 유기응결제 자체만으로는 floc화의 작용이 비교적 작기 때문에, 무기응결제와 병용되어 사용되는 것이 일반적이다. 그러나 최근 특수한 조성의 유기응결제는 위생폐수중 소화조 탈리액 등 특정폐수에 대해서는 대단히 뛰어난 처리효과를 얻고 있으며, 유기응결제 분야에 대한 계속적인 연구가 이루어지고 있다.

나. 유기응결제의 적용 예

한편 유기응결제는 무기응결제와는 달리 pH저하를 일으키지 않으며, 금속수산화물을 발생시키지 않기 때문에 알칼리제나 sludge발생량을 급격히 줄이는 것이 가능하다.

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

표 2-10. 유기응결제의 대표적인 종류

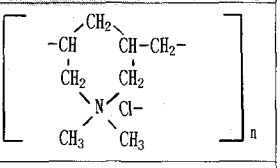
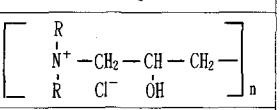
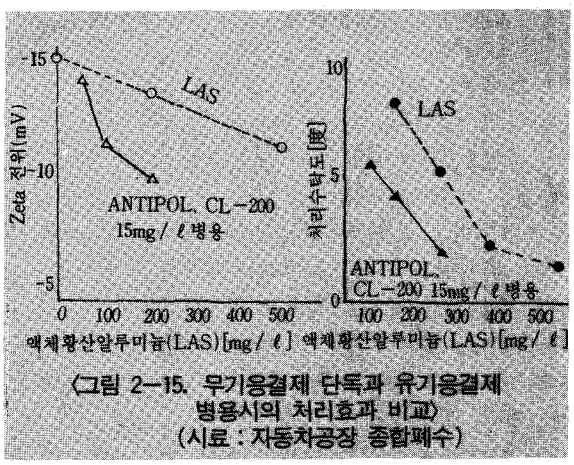
조 성	추 정 구 조 식
Alkylbenzene 및 Alkyl염의 4급 화물	
Alkylamine-Epichlorohydrin 축합물	
Polyethyleneimine	$[-CH_2-CH_2-NH-]_n$
Alkylenedichloride와 Polyalkylenepolyamine의 축합물 등	$[-NH_2^+-R-NH_2^+-R-]_n$ Cl^- Cl^-

표 2-11. 고분자 전해질의 관능기 예

Anion(음이온)기	$-COOH$ $-SO_3H$ $-OSO_3H$
Cation(양이온)기	$-NH_2$ $-NH-$ $-N-$
Nonion(비이온)기	$-OH$ $-CN$ $-CONH$ $-CONH_2$



〈그림 2-15. 무기응결제 단독과 유기응결제 병용시의 처리효과 비교〉
(시료 : 자동차공장 종합폐수)

상담 및 문의전화 553-6491