

실무자를 위한 용·폐수 처리기술

〈4〉



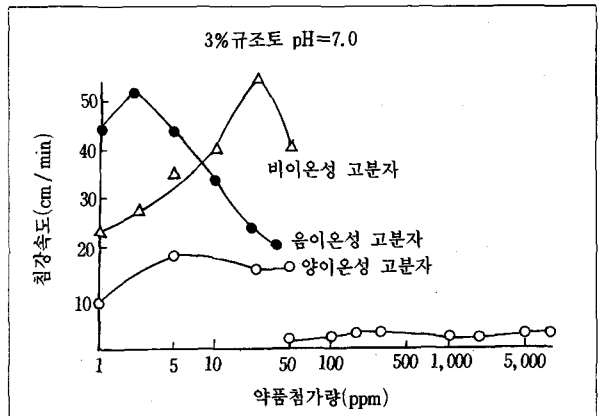
全炳俊
((株)한수 기획부)

6. 고분자응집제 개론

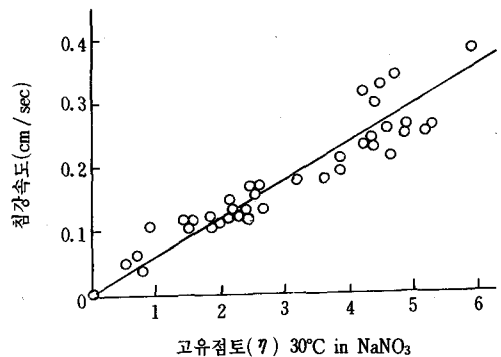
응집처리는 그림 2-16과 같이 현탁입자간의 반발력을 유·무기 응결제를 첨가함으로써 1차 flocc화(응결작용)하고, 이러한 1차 flocc을 다시 조대 flocc으로 증가시키는 작용(응집작용)을 위하여 고분자응집제가 사용된다.

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.

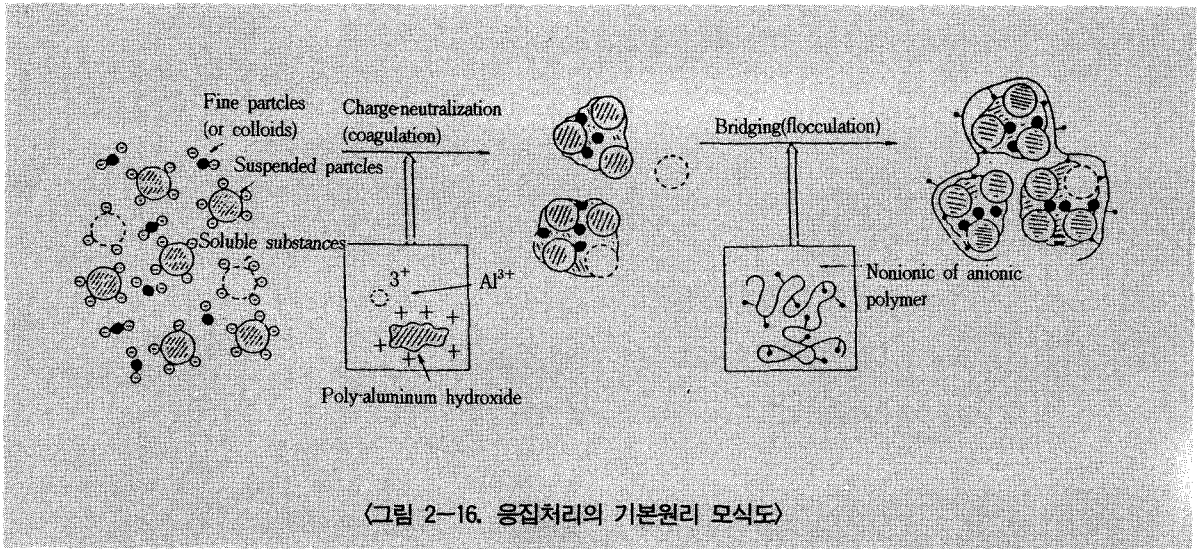
고분자응집제의 활성기로는 $-COOH$, $-OH$, $=CO$, $CONH_2$, $-NR_2$ 등을 한 종류 또는 여러 개를 갖고 있어 수소결합과 정전기적 인력에 의한 응집을 일



〈그림 2-17. 각종 고분자응집제의 침강촉진 효과 비교 예〉



〈그림 2-18. 첨가량 200ppm(대 점토)에서의 응집제의 고유점토(분자량)와 침강속도의 관계〉



기술메모 : HS-920715-4

제 목 : 용수처리 약품 사용시의 적용재질

종 류	화 학 식	적용재질(Tank, Pump, 배관 등)
황산 알루미늄	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	SUS (304, 316), Carpenter 20 ³ , Copper Titan 납, Plastic, rubber lining
PAC ³	$4AlCl_3 \cdot 2Al(OH)_3$	Hastelloy C ² , 티타늄, Plastic, Rubber lining
황산 제1철	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Carpenter 20, 티타늄, 납, Plastic
황산 제2철	$Fe_2(SO_4)_3$	SUS (316), Hastelloy c, 티타늄, 납, Plastic, rubber lining
염화 제2철	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	티타늄, Plastic, Rubber lining, Glass
MIC	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ $Fe_2(SO_4)_3$	납, Plastic, Rubber lining
알루미늄산 나트륨	$NaAlO_2$	납, Plastic, Rubber lining
소석회	$Ca(OH)_2$	일반탄소강(Plastic lining)
수산화나트륨(가성소다)	$NaOH$	일반탄소강(Plastic lining)
탄산나트륨(탄산소다)	Na_2CO_3	
황 산	H_2SO_4	납, Carpenter 20, SS-41 Plastic
염 산	HCl	Plastic
Bentonite		일반탄소강(Plastic lining)

Remark. * 1. Carpenter 20(화학조성 Cr 19, Ni 29, Mo 3, Cu 4, Fe, 기타)
 * 2. Hastelloy C(화학조성 Cr 14.5~17.5, Ni 54, Mo 15~18, Co 25, Fe 4~7, 기타)
 * 3. PAC는 염소(Cl⁻이온)를 함유하고 있기 때문에 SUS의 사용은 부적합하며 pump, 배관 등도 plastic류의 사용이 바람직함.
 - 염소이온 농도가 극히 높아 SUS의 SCC(Stress Corrosion Cracking)발생 원인이 된다.

으키게 한다.

아울러 가교흡착에 의한 응집작용은 입자의 Zeta전위에 상관없이 응집력을 가속시키므로 Polymer는 선형 중합도가 높을수록 응집작용이 우수한 것으로 알려져 있다.

한편 고분자응집제의 적정 투입량은 통상 0.1~3ppm 정도이며, 현탁입자의 양에 비례하여 투입되는 것이 일반적이다.

III. 고분자 응집제

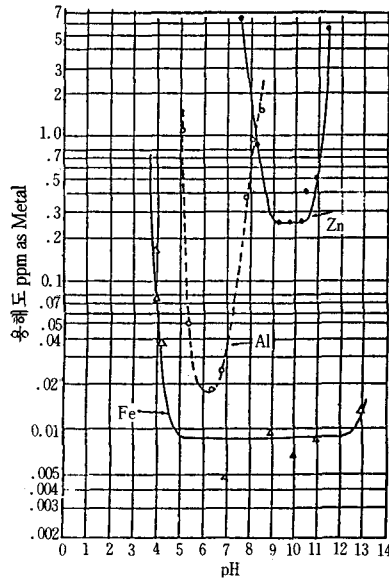
합성 고분자응집제의 역사는 1951년 미국의 MON-SANTO CO.에서 폴리 아크릴로니트릴의 부분 가수분해물을 토양 단입제로 사용한 것을 시작으로 하여, 아크릴 아마이드계의 고분자 응집제가 광산업에서 사용되기 시작하였다. 이후 현재와 같이 고분자 응집제가 널리 보편화되었으며 고분자 응집제의 용도 또한 용폐수 처리는 물론 공정용 등으로 확대, 응용되어 사용되고 있다. 이러한 고분자 응집제의 종류는 물에 용해되어 해리된 결합 전해기의 이온성에 따라 각각 양이온성, 음이온성, 비이온성의 3종류로 대별되며, 각 이온성의 강·약 정도에 따라 강·중·약이온성 Polymer로 세분되게 된다.

통상 사용되고 있는 고분자 응집제의 평균적인 분자량은 100~1500만 정도로써 합성기술에 따라 다소 차이가 있으며, 선상(Linear Type)Polymer의 결합도가

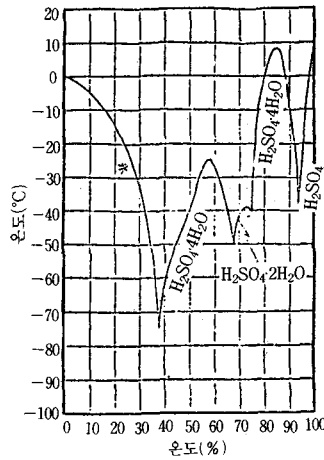
기술메모 : HS-930126-1

- 황산, 가성소다의 동결(응결)점

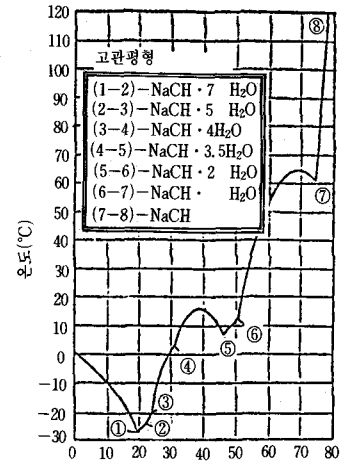
제 목 : - 각종 금속수산화물의 용해도



(각종 금속수산화물의 용해도)



<황산의 농도에 따른 동결점> <가성소다(NaOH)의 농도에 따른 동결점>



기술메모 : HS-930216-2

제 목 : 물에 대한 각종 기체의 용해도

● Solubility of gases in water

(Litres of gas at NTP per litre of Water under an atmosphere of the pure gas at a pressure of 1 bar)

Temperature°C	Gas									
	Air	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂	H ₂ S	Cl ₂	NH ₃	SO ₂	O ₃
0	0.0373	0.0489	0.0235	0.0215	1.713	4.621	4.61	1.135	75.00	0.640
5	0.0330	0.0429	0.0208	0.0204	1.424	3.935	3.75	1.005	62.97	0.571
10	0.0293	0.038	0.0186	0.0196	1.194	3.362	3.095	881	52.52	0.502
15	0.0265	0.0342	0.0168	0.0188	1.019	2.913	2.635	778	43.45	0.432
20	0.0242	0.0310	0.0154	0.0182	0.878	2.554	2.260	681	36.31	0.331
25	0.0223	0.0283	0.0143	0.0175	0.759	2.257	1.985	595	30.50	0.273
30	0.0208	0.0216	0.0134	0.0170	0.665	2.014	1.769	521	25.87	0.207
35	0.0195	0.0244	0.0125	0.0167	0.592	1.811	1.570	460	22.00	0.151
40	0.0184	0.0231	0.0118	0.0164	0.533	1.642	1.414	395	18.91	0.103
50	0.0168	0.0209	0.0109	0.0161	0.437	1.376	1.204	294	15.02	0.045
60	0.0157	0.0195	0.0102	0.0160	0.365	1.176	1.006	198	11.09	
70	0.0150	0.0183	0.0097	0.0160	0.319	1.010	0.848		8.91	

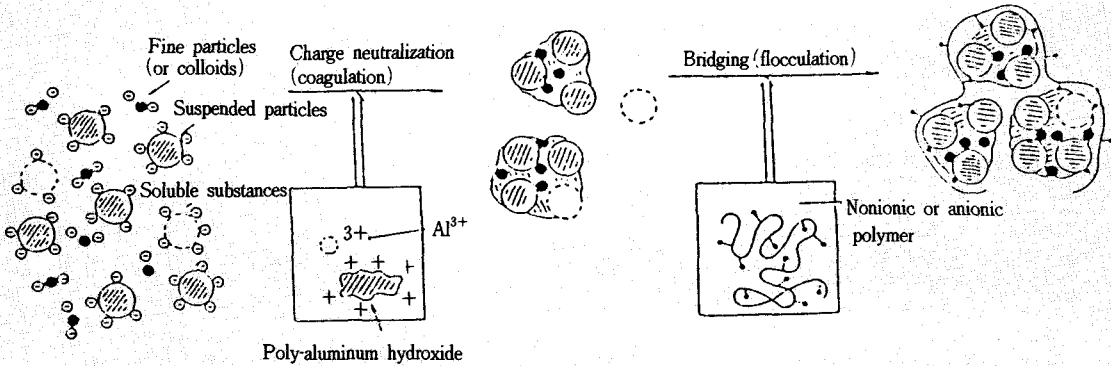
Temperature°C	Gas									
	Air	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂	H ₂ S	Cl ₂	NH ₃	SO ₂	O ₃
80	0.0146	0.0176	0.0096	0.0160	0.275	0.906	0.672		7.27	
90	0.0144	0.0172	0.0095	0.0160	0.246	0.835	0.380		6.16	
100	0.0144	0.0170	0.0095	0.0160	0.220	0.800				
110		0.0168			0.204					
120		0.0169			0.194					
130		0.0170								
140		0.0172								

출전 : Degreant Hand Book

길수록 처리효율이 상승하는 것이 통례이므로 Linear Type의 분자량이 클수록 처리효율도 상승하는 것으로 알려져 있다.

1. 고분자 응집제의 특성 및 작용기구

고분자응집제는 고분자 상에 전기적 특성을 갖는 활성기가 작용하여 수중의 현탁입자를 결합시켜 조대화 함으로써 고속침전이 가능하도록 하는 Chemical이므로



〈그림 3-1. 고분자 응집제의 작용기구 모식도〉

로 수중에서 우수한 효과(가교 작용)를 발휘하기 위해서는 다음과 같은 성질을 갖고 있는 것이 필요하다.

가. 수용성 일 것

수중의 현탁입자 전체에 대하여 균일하게 작용하기 위해서는 물에 균일하게 분산, 용해되는 성질이 필요하다.

나. 흡착 활성기를 갖고 있는 것

흡착 활성기에 의해 현탁입자나 1차 Floc에 부착 혹

은 반응하여 입자를 집합화(Agglomeration)한다. 활성기의 종류는 비이온성, 양이온성, 음이온성이 있다.

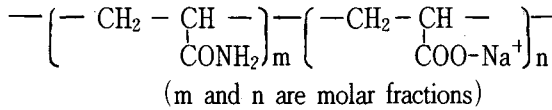
다. 수중에서 크게 퍼지는 성질을 갖고 있는 것
 될수록 많은 입자를 집합화하여 조대 Floc을 만들기 위해서는 고분자응집제 자체가 수중에서 크게 퍼지는 성질을 갖는 것이 필요하다.

이와 같은 성질을 가진 유기 고분자의 종류에는 합

[표 3-1. 비이온, 음이온성 고분자응집제의 일반적 성질]

Types	0.1% solution viscosity (cps)	Concentration of dissolution (%)	Effective pH	Features and applicable wastewater
			2 4 6 8 10 12	
Nonionic	10~100	0.1~0.3	<p>Applicable pH range</p> <p>Optimum pH range</p>	<p>Effective at low pH</p> <p>Effective for wastewater from pulp, textile dyeing and tertiary treatment of night soil</p> <p>Coagulation-flocculation of wastewater from aluminum surface treatment, emulsion discharge, etc.</p> <p>Dewatering of aluminum sludge</p>
Weakly anionic	50~200	0.05~0.2		<p>Effective in neutral pH range</p> <p>Flocculation speed is high</p>
Anionic	150~400	0.05~0.1		<p>Effective in neutral to high pH range</p> <p>Treatment of wastewater containing inorganic SS(gravel, steel, metallic hydroxide)</p> <p>High flocculation speed and good clarification of treated water</p> <p>Dewatering of aluminum sludge</p>
Anionic terpolymer	50~150	0.05~0.2		<p>Effective in low to neutral pH range</p> <p>Less affected by variation of wastewater quality and stable effects are obtainable</p> <p>Strong floc and a small dosage</p>

성계나 천연계의 것이 다소 있으나 현재 폐수처리 분야에서 가장 많이 사용되고 있는 것은 Ploy Acryl Amide계의 합성 고분자이다. 비이온성 및 음이온성의 Poly Acryl Amide계 고분자응집제의 기본구조는 다음과 같다.



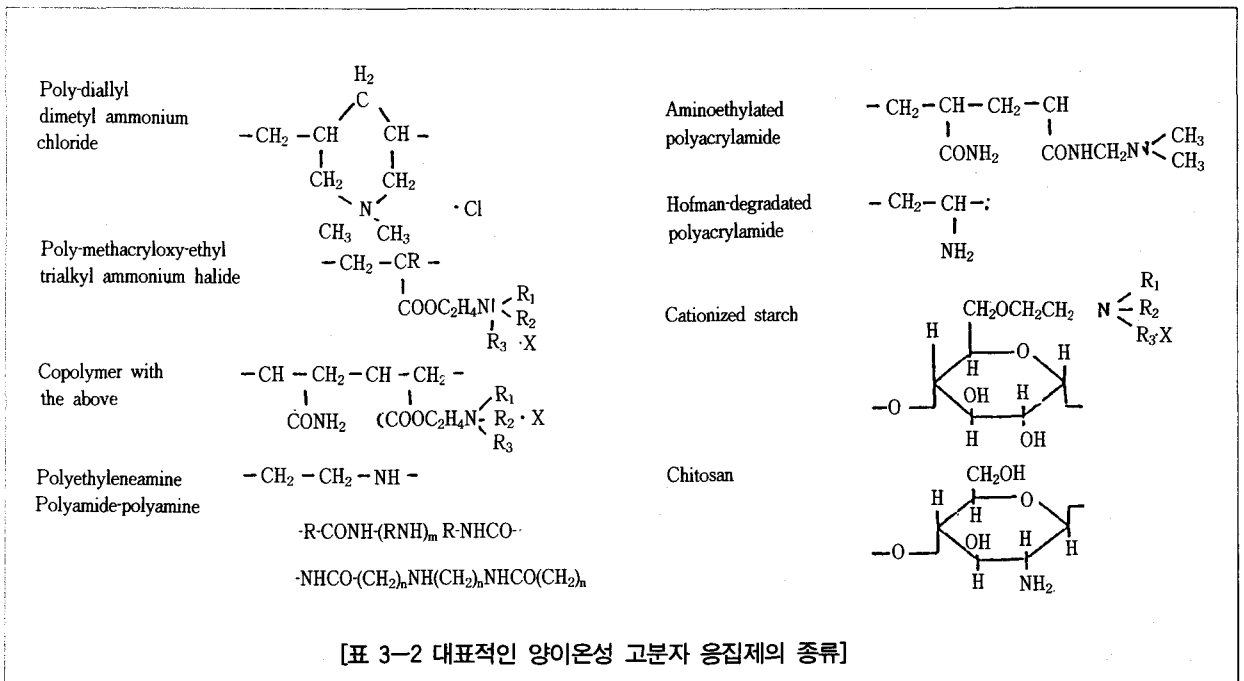
여기서 $100n / (m+n)$ 을 가수분해율(Degree of Hydrolysis)라 칭하며 음이온성의 강도의 지표로 한다. 또한 가수분해율이 0-5%인 것은 일반적으로 비이온성(Nonionic), 5-15%의 것은 약 음이온성(Anionic)고분자 응집제라 한다. 상기의 기존 구조의 것에 다시 다른 활성기를 공중합시킨 3원공중합물도 시판되고 있다.

이들 고분자응집제의 일반적인 성질과 특징을 하기 표에 나타낸다. <표 3-1 참조>

응집처리는 용·폐수 중에 안정되게 분산되어 있는 미세입자나 Colloid를 응집제에 의해 집합(응집)시켜 커다란 입경을 가진 Floc으로 만들어 분리하는 방법으로 통상 Alum, FeCl₃ 등과 같은 무기응집제에 병용되어 사용되며 Nonionic(비이온성), Anionic(음이온성) Polymer가 통용된다. 반면 활성오니 sludge 등과 같은

응집처리는 용·폐수 중에 안정되게 분산되어 있는 미세입자나 Colloid를 응집제에 의해 집합(응집)시켜 커다란 입경을 가진 Floc으로 만들어 분리하는 방법으로 통상 Alum, FeCl₃ 등과 같은 무기응집제에 병용되어 사용되며 Nonionic(비이온성), Anionic(음이온성) Polymer가 통용된다. 반면 활성오니 sludge 등과 같은 오니의 주 구성물인 미생물 Floc은 음전하로 되어 있어 이것을 응집시키는데 양이온을 가진 고분자응집제가 적용될 수 있으며, 또한 응집 Floc의 탈수처리에는 주로 양이온성의 고분자응집제가 적용되게 된다.

오니의 주 구성물인 미생물 Floc은 음전하로 되어 있어 이것을 응집시키는데 양이온을 가진 고분자응집제가 적용될 수 있으며, 또한 응집 Floc의 탈수처리에는



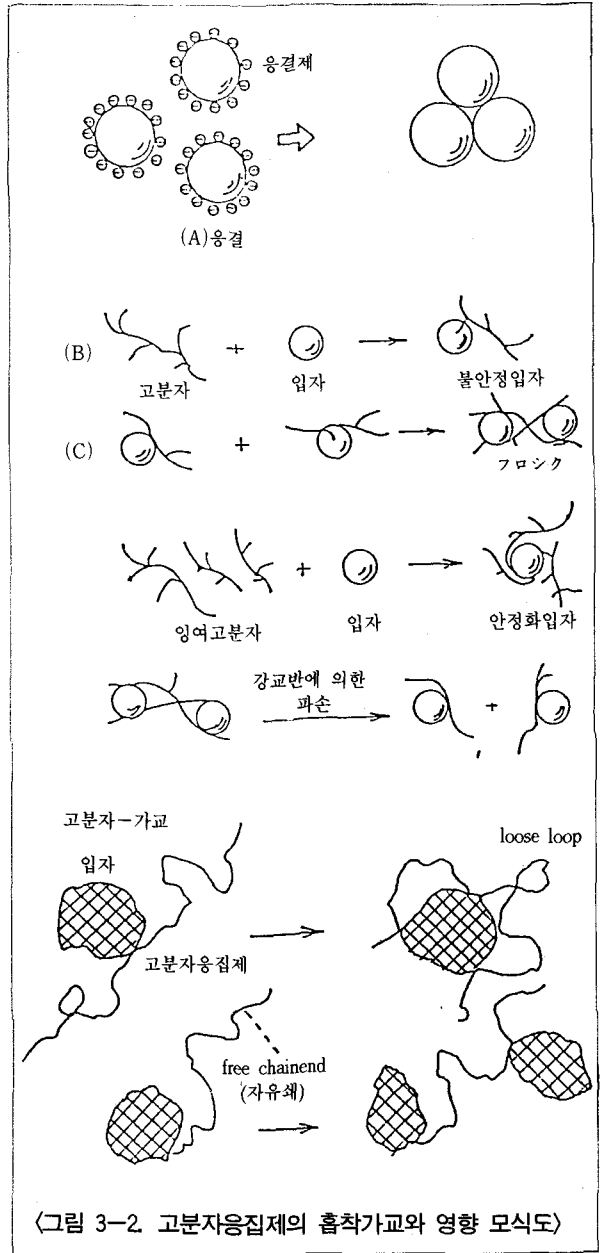
[표 3-2 대표적인 양이온성 고분자 응집제의 종류]

주로 양이온성의 고분자응집제가 적용되게 된다. 또한 원심 탈수기나 Belt Press형 탈수기로 처리 가능한 크기가 되고 아울러 파괴되지 않는 Floc을 형성하기 위해서는 100만 이상의 분자량이 필요하다. 일반적으로 알려져 있는 양이온계 고분자는 하기표에 나타낸다. <표 3-2 참조>

고분자응집제의 효과에 영향을 미치는 인자는 다음과 같은 것들이 있다.

[표 3-3. 고분자응집제에 영향을 미치는 인자 및 대책]

현상	대책
무기 응결제	* 투입량 부족 또는 과잉 첨가시 응집효과 불 * 투입량의 급변시 효과 급변
pH	* 유효 pH 범위의 운전시 응집 효과 감소 * 응결제 및 응집제의 적정 pH 범위에서 운전 * 응집반응의 가장 지배적인 영향인자
체류시간	* 교반 부족시는 응집효과 불량 * 체류시간 부족시 고액 분리효과 감소 * 충분한 교반 필요 * 적정량 처리로써 적정 체류시간 유도 필요
운전조건 변경	* 운전 pH의 변화 등 운전 조건 변화에 의한 효과 감소 * 운전조건에 적합한 처리 방안 모색(응결제 응집제의 투입량조정 변경 등)
폐수 조건변동	① 고염류 폐수의 유입시 효과 감소 ② 폐수성상의 변화시 효과 변동 ③ 특정물질의 처리목적
설비 조건	* 급격하거나 과잉의 교반시 floc 파괴에 의한 효과 감소 * 과도한 낙차 등에 의해 형성된 floc 파괴 * 안정적인 처리효과를 얻기 위한 설비개조



<그림 3-2 고분자응집제의 흡착가교와 영향 모식도>

(Anion 중합, Cation 중합) 등이 많이 이용되고 있는데, 중합방법을 잘 선택하는 것은 고분자응집제의 효과에 많은 영향을 줄 수 있는 요소가 된다.

왜냐하면 중합방법에 따라 분자량의 분포나 말단기의 작용특성 등이 주로 결정되기 때문에 결국 효과상의 문제로 귀결되기 때문이다.

통상 액상중합은 피상중합(Bulk polymerization),

2. 용폐수처리용 고분자응집제의 제조방식에 대한 기초

액상 고분자응집제를 제조하는 중합방법에는 여러 가지가 있으나 특히, 래디컬(Radical)중합, 이온중합

용액중합(Solution polymerization), 현탁중합(Suspension polymerization), 유화중합(Emulsion polymerization) 등으로 나뉘지게 되며, 고분자용집체의 중합체 조에서는 용액중합, 현탁중합, 유화중합이나, 이들을 병용한 방법들이 주로 사용되고 있다.

A. 용액중합

—용액중합은 용매의 존재하에서 행하는 중합을 말하며, 용매로는 모노머 폴리머 양자에 대하여 용해성이 있는 경우와(균일계 중합)용해성이 없는 경우(불균일계 중합)가 있다. 용액중합은 반응온도 조절이 용이하하다는 이점이 있으나 용매가 성장반응의 정치작용이나 연쇄이동의 작용을 하여 고분자량의 Polymer를 얻기 어려울 때가 많으므로 현재에는 사양화되고 있는 추세이다.

B. 현탁중합

—현탁중합은 모노머를 물속에서 격렬히 교반하여 분산(현탁)시키고 물에는 녹지 않으나 모노머에는 용해하는 반응 개시제를 가하여 반응개시 온도이상의 일정 반응열을 조절하면서 중합하는 방법으로 보통 분산한 모노머 입자(0.1-0.3mm 정도)를 안정화시키기 위하여 입상 안정제(Stabilizer)를 첨가하게 한다.

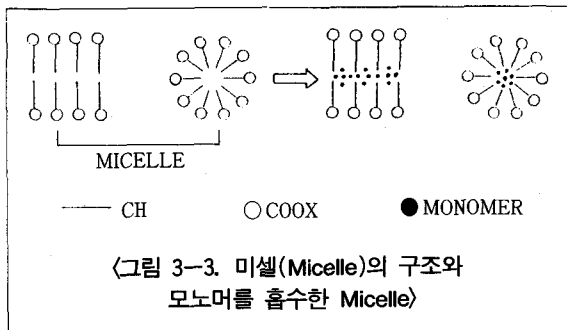
현탁중합의 특징은 형태상 취급하기 쉬운 Polymer가 얻어질 뿐 아니라 중합도가 크고 순도가 높은 것이 얻어진다는 점이며, 일부의 중합 변성과정을 통하면 진주상의 입자를 얻을 수 있어 특히 이와 같은 경우를 진주중합(Pearl polymerization)이라고도 불리우고 있다.

C. 유화 중합

—한편 유화중합은 유화제(Emulsifier)를 물에 녹인 것에 물에 불용 또는 난용성인 모노머를 가하여 교반하면서 수용성인 개시제를 사용하여 중합시키는 방법이다.

여기서 중요한 것은 유화제의 첨가농도인데 일정 첨가농도 이상에서는 미셀(Micelle)을 형성한다. 이 경우 미셀에서의 분자 배열상태는 서로의 정전기적 작용

에 의하여 규칙정연한 것이 되며, 극성기를 바깥쪽으로 배열하게 된다.



이와 같은 용액에 물의 용해도가 작은 무극성 액체를 가하면 이 액체는 미셀내부에 들어가 마치 용해도가 증가한 것 같이 되는데 이 현상을 가용화(Solubilization)라고 한다.

이러한 단계를 거쳐 수중에 용해된 반응개시제가 분해되어 래디칼을 생성하면 이것이 미셀 중간의 모노머에 반응하여 중합이 개시되게 된다. 따라서 다른 중합 방법과는 작용기구가 다르며, 성장반응이 미셀 속에서 이루어지며 외부로부터 모노머를 보급받지 않게 되므로 성장반응의 방해인자로부터 보호되어 다른 중합방법에 비하여 상대적으로 높은 분자량의 Polymer를 얻을 수 있으며, Polymer의 농도 또한 고농도로 얻을 수 있다.

또한 용매가 물이라는 점이 큰 특징이며, 산 또는 염기를 가하여 에멀전을 파괴하여 Polymer를 침전시킬 수도 있고 건조하여 Polymer만을 얻을 수도 있다. 이와 같이 하여 얻어진 Polymer는 진주상 또는 미분말상이지만 염석제 등과 같은 분말상을 얻기 위한 첨가제가 추가되는 것이 일반적이다.

상담 및 문의전화 553-6491

눈길모아 오염예방 마음모아 환경보전