

실무자를 위한 용·폐수 처리기술

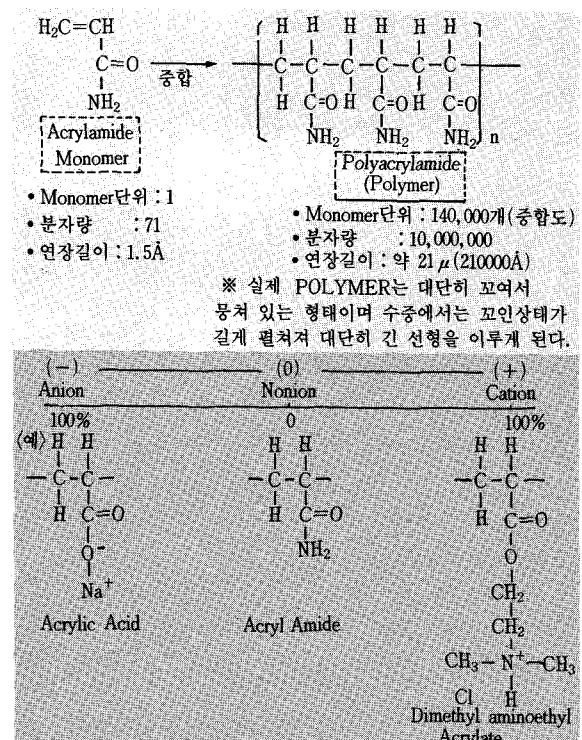
〈5〉



金炳俊
((株)한수 기획부)

3. 고분자응집제의 이온성과 결합메카니즘

고분자응집제는 Monomer라고 칭하는 기본조성의 화합물을 중합이나 축합 등을 통하여 고분자화한 것을 말하며, 수용액 중에서의 이온성에 따라 Nonion(전하를 갖지 않는 경우), Anion(음전하를 갖는 경우), Cation(양전하를 갖고 있는 경우)으로 분류된다.



〈그림 3-4. 중합과 이온성 개요〉

고분자응집제의 응집이 이루어지는 결합 메카니즘은 응집제 말단기와 수중현탁물질간의 전기적 인력이 우선적으로 작용하게 된다.

전기적 인력에 의하여 현탁입자가 불안정한 형태로라도 일단 고분자응집제의 chain에 결합이 되면 교반과 같은 유동에 의하여 계속적인 고분자 chain과 접촉이 가능하여 결국 입자주위에 많은 실가닥이 뭉친것과 같은 안정한 floc이 형성되는 것이다.

이러한 현탁입자의 포집은 단위 고분자 chain에 대하여 많은 입자가 동시에 결합 되고 또한 단위 고분자 chain끼리도 엉킨 형태로 결합되기 때문에 거대 floc을 형성하게 된다.

고분자응집제의 흡착·가교력은 수소결합, Vande-Waals인력 등이 주체가 되며 그중 수소결합력(약 6kcal/mol)이 가장 중요한 것으로 알려지고 있다.

가교(架橋)는 고분자가 수중에서 Loose loop를 형성하므로써 나타나며, 응집제에는 많은 흡착점이 있어 수중에서 고분자가 널리 퍼져 Linear chain을 길게 형성하는 것이 전체 응집효율을 좌우하게 된다.

4. 비이온성(Nonion), 음이온성(Anion)고분자 응집제의 특성

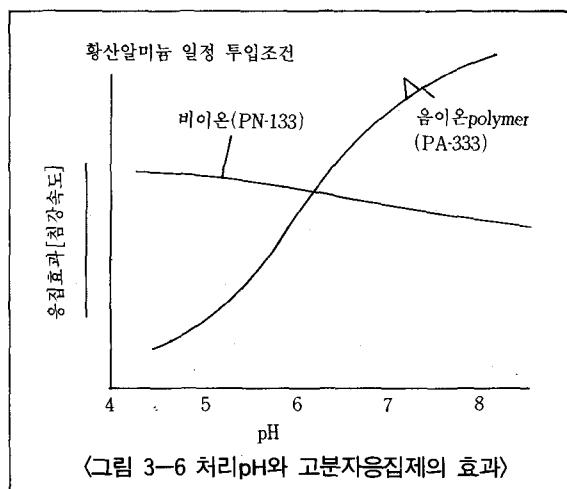
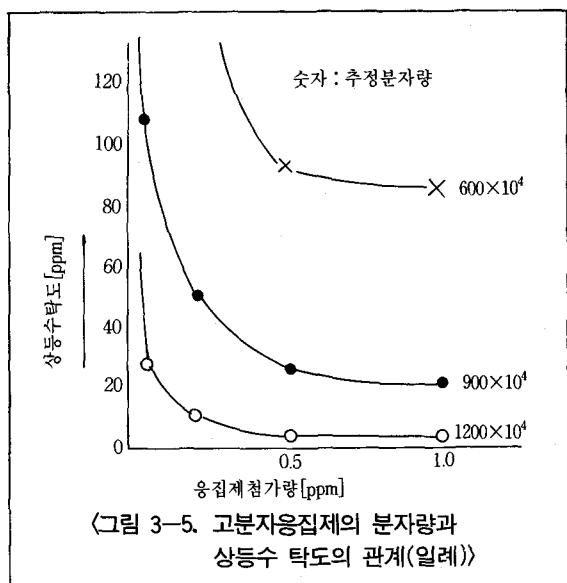
전술한 바와도 같이 응집을 위하여 사용되는 고분자 응집제는 특수한 경우를 제외하고는 모두 비이온성 또는 음이온성 고분자응집제로서 각각의 특징과 용도는 (표 3~4)와 같다.

Poly Acryl Amide계의 고분자응집제는, 통상 선형

[표 3-5. 비이온성 및 음이온성 고분자응집제의 특징과 용도]

항 목	강 Anion Polymer	중 Anion Polymer	약 Anion Polymer	Nonion Polymer	Anion성 (Sulfon기 도입) Polymer
구조	$\left(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COONa}\right)_n$	$\left(-\text{CH}_2-\overset{\text{COONa}}{\underset{n:m}{\text{CH}}}-\right)_n$ 15이상 85이하	$\left(-\text{CH}_2-\overset{\text{CONH}_2}{\underset{n:m}{\text{CH}}}-\right)_m$ 15~5 85~95	$(m:n은 mol분율)$ $n:m$ 5~0 95~100	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{C}-\text{O} \\ \\ \text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_n$
수용액 점도	고점도	고점도	중점도	저점도	중점도
적정 용해 농도(%)	0.05~0.10	0.05~0.10	0.05~0.15	0.10~0.30	0.05~0.15
적정 pH 범위	6~12	7~12	6~9	4~7	4~8
유효 pH 범위	4~14	6~14	5~10	1.5~8.0	1.5~10
Floc 강도	-	-	-	크다. (특히 저pH에서 유효)	크다
Floc 형성속도	-	빠르다	빠르다	-	-
처리수의 청정성	-	양호	양호	-	양호
항 목	강 Anion Polymer	중 Anion Polymer	약 Anion Polymer	Nonion Polymer	Anion 성 (Sulfon기 도입) Polymer
적용대상 폐수	* 제조 Process 용 (Soda 공업, 지. 펄프, 알루미늄) * 단백질 회수(어육회수) * 괴핵 등의 특정폐수 (고염류 폐수)	* 오수, 탁수 폐수의 처리(사리, 건설, 토목 석탄 등) * 금속산화물, 수산화물계의 폐수처리(알루미늄 표면처리, 아연 Process) * 불산폐수처리 등 기타 고 pH 폐수처리	* 중성영역의 폐수처리 전반	* 정수처리 * 착색 폐수의 처리 (pulp, 섬유, 염색 폐수의 3차 처리) * 기타 낮은 영역의 pH 폐수처리 전반	* 착색폐수의 처리 * 중성영역 또는 악산 성영역의 폐수처리 전반 * 유기성 폐수(위생 폐수, 식품가공폐수 등)
대표적인 KURIFLOCK, STOPOL의 종류	PA-312 PA-500 PA-500 AE-1202	PA-331 PA-322 PA-370 PA-700 PA-372 AE-1201	PA-333 PA-371 PA-375	PN-161 PN-133 PN-171	PA-328 PA-362 PA-363 PA-365

분자량이 클수록 응집효과가 좋은 것으로 나타나는 것이 일반적이나, 폐수의 성상에 따라 전술한 바와 같이 고분자응집제 자체의 이온강도, 특성기 등이 다른 것이 요구될 수 있으므로 분자량의 크기와 응집효과가 비례한다고 간단히 단언하기는 어렵다.



5. 고분자응집제의 사용방법과 유의점

Poly Acryl Amide계 고분자응집제는 분말상(혹은 액체상)이나 액체상의 것들이 있다. 이러한 응집제들은 성상에 따라 성분 농도가 다르며, 일반적으로 분말상의 경우는 90% 이상, 액체상은 2~10% 정도이다. 액체

상의 고분자 응집제는 성분 농도가 낮아 수송 Cost가 높고 저장 안정성이 낮은 반면 고체분말상의 것은 함량이 높고 저장 안정성이 높다.

최근에는 액체상의 고분자응집제의 사용량이 많은 점 등 단점이 되는 것들을 보완하여 성분농도를 20~50%로 상승시킨 유화상(Emulsion Type)의 고분자응집제들이 보급되고 있으며 사용상의 편이성, 자동화가 가능하여 사용량이 늘고 있다. 분말상의 Poly Acrylamide계 고분자응집제를 사용하는 경우는 자동주입기 혹은 간이 분산기로 일정량 보급하며 이것을 일정량의 물에 분산시켜서 용해교반을 한 후 폐수에 주입하는 방법이 채용된다. 또한 분말상의 고분자응집제를 용해하여 사용할 때 일반적인 유의사항은 다음과 같다.

가. 분산 용해시의 유의점

분말상의 고분자응집제를 용해하는 경우 단순히 수중에 투입하면 Hydro-Gel상태(Fish-Eye)를 만들어 장시간 교반하여도 용해하지 않을 뿐만 아니라 주입펌프의 폐쇄장해를 일으키기도 한다. 따라서 일반적으로 분말과 용해수를 박막상태에 접촉 분산하기 위하여 분산기를 사용하고 있다. 자동보급기는 통상 분산기가 장치되어 있으나 손으로 작업하는 경우에는 간이분산기를 사용한다.

나. 용해교반시의 유의점

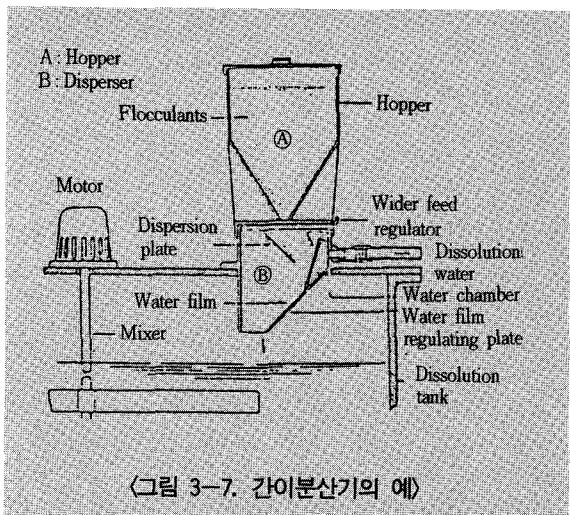
Poly Acryl Amide계 고분자응집제는 품종이나 입도에 따라 다른데 보통 30~90분간의 용해교반이 필요하다. 또한 장시간 강하게 교반하거나 용액을 펌프 순환 한다든지 하면 때로는 처리효율의 저하를 일으키기도 한다. (표준은 350rpm, 90분 교반정도이다.)

다. 용해수의 수질에 대하여

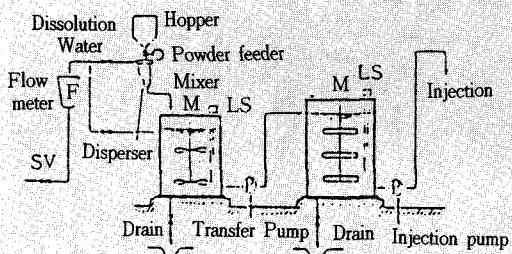
수용성 고분자응집제는 일반적으로 용해수 수질의 영향을 받아 분자의 팽창이 억제되거나 이온기의 해리가 억제되어 활성이 저하되기도 한다. 고분자응집제에 악영향을 미치는 물질은 주로 칼슘이나 철염 등의 금속류 및 산화제 등이며, 고분자응집제가 수중에서 효과의 저하없이 작용을 하기 위해서는 순수나 연수를 사용한다. 공업용수나 처리수 등을 용해수로 사용하는 경우에는 사전에 수질분석이나 용액 물성측정 및 효과 등을 확인해 주는 것이 필요하다.

라. 첨가순서와 응집교반

첨가순서는 무기응집제 첨가와 pH 조정을 한 후 고



〈그림 3-7. 간이분산기의 예〉



〈그림 3-8. 분말 고분자응집제의 약주설비〉

분자응집제를 첨가하는 것을 기본으로 한다. 또한 응집교반은 고분자응집제의 확산을 위해 단시간 강교반이 필요하며, 그후 완만한 약교반을 하면 Floc 성장을 조대화한다. 이 강교반과 약교반을 역으로 하면 Floc이 성장되지 않고 오히려 파괴된다. 이러한 응집을 위하여 첨가되는 약제의 첨가순서나 적정투입량의 결정, pH의 조정범위, 처리수질과 응집상태, 발생되는 슬러지(Sludge)의 용적의 예측 등 응집시험에 의하여 최적의 처리방법을 결정할 수 있다. 이러한 응집시험 방법으로는 Jar-Test, 가압부상 시험 등이 있다.

6. 응집처리를 위한 설비고찰

용·폐수 처리에 있어 수중의 각종 혼탁물질들을 응집작용을 통해 고액분리하는 기본적인 장치는 침전장

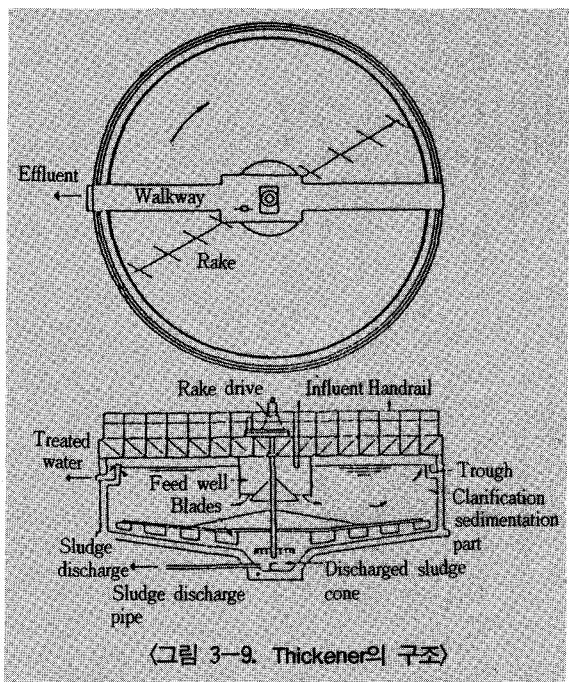
치 또는 가압부상장치이다. 침전장치는 일반적으로 보편화된 장치이며, 가압부상장치는 혼탁입자가 비교적 가벼운 유분폐수나 기타 유기물 등 용존불순물의 일부를 기포의 계면에 놓축시켜 표면에 떠올려 분리하는 분리법(Flootation)이다. 대표적인 설비의 구조를 하기에 나타낸다. (그림 3-10)

7. 고분자응집제의 안전성

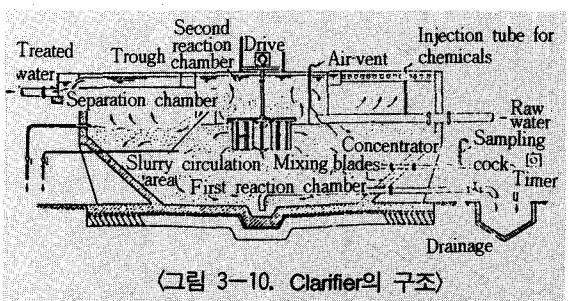
가. 안전성의 지표

고분자응집제의 주원료인 Acrylamide Monomer의 독성에 관해서는 많은 보고^{*1}들이 있다.

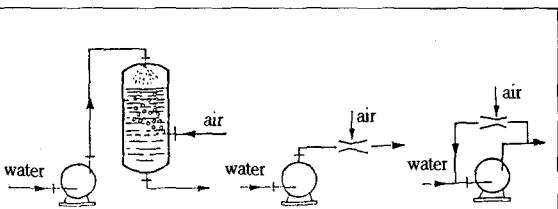
고분자응집제는 중합체(Polymer)형태이며 화학적으로 구성원료가 되는 Monomer와는 별개의 다른 특



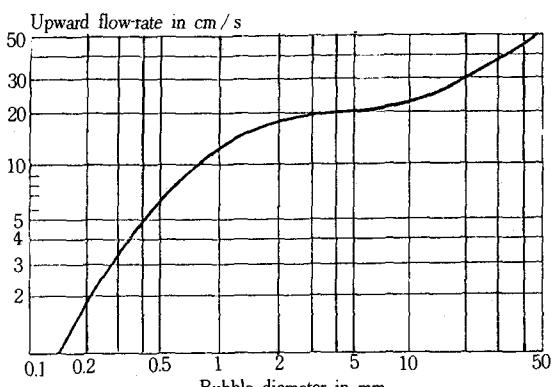
〈그림 3-9. Thickener의 구조〉



〈그림 3-10. Clarifier의 구조〉



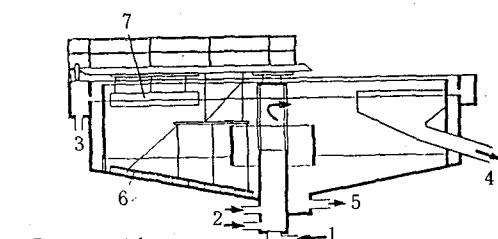
(a. 가압 Tank구조)



(b. Air bubble 크기)

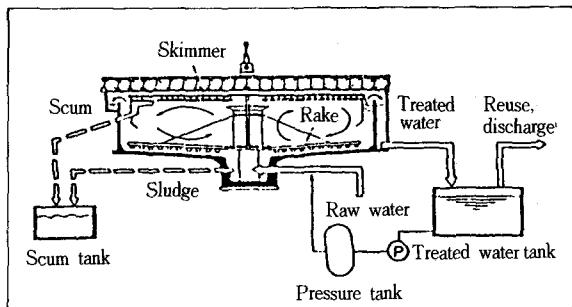


(c. 부상조 개념도)

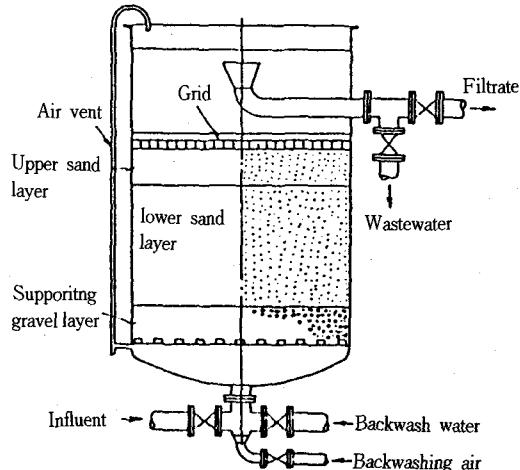


(d. 부상조 구조)

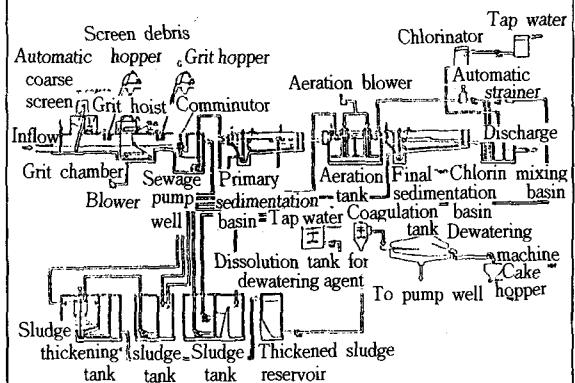
〈그림 3-11. 가압부상 설비의 개념도〉



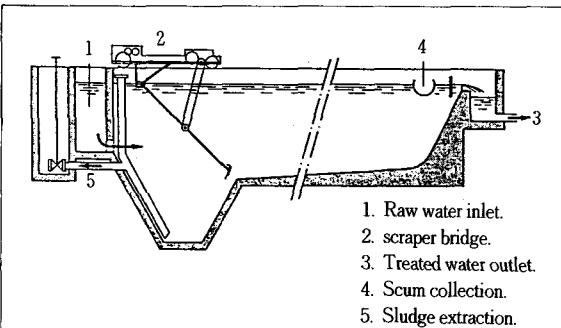
〈그림 3-12. 가압부상조의 구조(원형 Type)〉



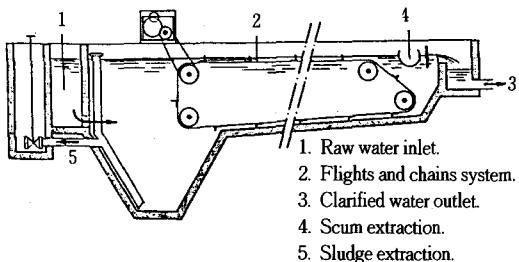
〈그림 3-13. Up-Flow Filter의 구조
(처리수의 Filter처리이용)〉



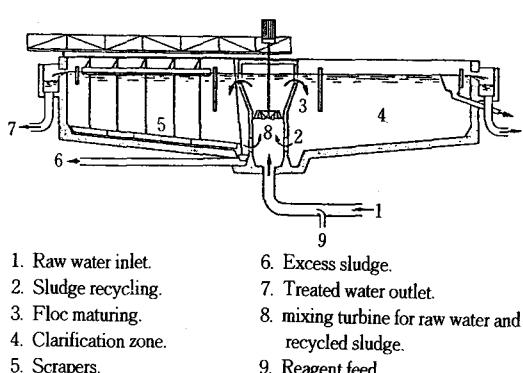
〈그림 3-14. 지역하수 처리장의 Flow일례〉



〈그림 3-15. Scraper-type rectangular settling tank〉



〈그림 3-16. Rectangular settling tank with flight scraper mechanism〉



〈그림 3-17. Turbocirculator clarifier〉

성을 나타낸다. 고분자응집제의 독성(안전성) 역시 Monomer와는 커다란 차이를 나타내며 이러한 독성에 관련한 문헌이나 자료^{*2} 역시 방대한 양에 이르고 있다.

고분자응집제의 독성(안전성)을 평가하는 방법으로는 ① 직접접촉, 접촉에 의한 독성(급성독성, 만성환경관리인. 1993. 9

독성) ② 생체내부로의 흡수·축적성 ③ 분해성의 시험, 식물·어류 등에 대한 영향 검토 등이 있다.

나. 직접 접촉시의 경우 독성

1) 급성 독성

시험 동물에 고분자응집제를 투여하여 반수가 사멸하는 투여량(LD_{50})을 시험동물의 체중 1kg에 대한 mg 수로 표시하며, Mouse(생쥐)를 대상으로 한 고분자응집제의 LD_{50} 은 1000mg / kg이상으로, 4000mg / kg이상까지도 보고되고 있다.

한편, 이와 비교하여 통상의 수처리와 식첨용(음용수 처리용)으로 공통적으로 사용되는 화학물질은 표 3-6에 LD_{50} 을 비교하였다.

[표 3-6. 식첨 및 음용수 처리용으로 사용되는 각종 화학물질의 LD_{50}]

물 질 명	$LD_{50}(mg / kg)$
염화제2철	900
염화알루미늄	1,130(mouse)
탄산 나트륨	4,200
초 산	3,310

$-LD_{50}$ (Lethal Dose 50%) : 시간에 무관하게 주로 호흡기 장해 이외의 영향으로 50% 치상에 이르는 농도, 즉 동물의 경구를 통한 50% 치사에 이르는 농도

고분자응집제는 체내에 흡수되어 만성독성을 일으키는 현상은 미약한 것으로 알려지고 있다. 그러나 Polymer를 합성 시 잔존되는 Monomer가 극히 미량에 불과할 때에는 제반독성이 낮으나 잔존 Monomer가 높을 경우에는 Monomer에 의한 독성이 문제될 수 있다.

통상 고분자응집제의 기초원료인 Acryl amide Monomer의 독성은 이를 기초로 합성된 고분자응집제보다 높기 때문에 고분자응집제의 독성규제는 잔존 Monomer의 함량을 기준으로 한다.

2) 만성독성시험과 3세대 번식시험

시험동물에 장기적 연속 투여시의 생리학적, 병리 조직학적 관찰과 최대투여량에서의 유전학적 영향 등을 McCollister^{*3}는 비이온성 및 음이온성 고분자응집제에 대하여 토끼와 개를 대상으로 2년간 시험한 결과 최대 무작용량은 각각 500mg / kg-day, 2000mg / kg-day, 580mg / kg-day의 보고가 있다. ^{*4}

양이온성 고분자응집제를 사료에 배합하여 토종닭을 대상으로 한 3세대번식 시험 결과에서는 500mg / kg, 2000mg / kg 배합 조건에서도 특별한 영향은 없는

것으로 알려지고 있다.

^{14}C (방사성 동위원소)를 이용한 어류의 생체내 흡수·축적성 연구 결과에서는 소화기관을 통해 체외로 배출되는 것으로 관찰되었으며^{*3, *5} 체내의 축적은 관찰되지 않은 것으로 보고 되고 있다.

정수장의 슬러지 처리용 고분자용집제의 규격은 잔류 Acrylamide Monomer 농도가 0.05% 이하를 기준으로 하고 있으며 일반 공업용에서도 0.5% 이하를 자체 규격으로 하는 것이 일반적이다.

미국 환경 보호청(EPA)에서는 Acrylamide 잔존량(0.05% 이하)과 안전성 DATA를 기준으로, 음료수 처리용에는 사용량을 한정하여 조건부 인가를 실시하였던 것으로 알려지고 있다.

[표 3-7. 비이온성 Acrylamide계 고분자용집제의 체내분포^{*3]}

측정부위	rabbit-A (%)	rabbit-B (%)
위장관	38.3	33.7
혈액	ND(불검출)	ND
노	ND	0.0013
CO ₂	ND	ND
간장	ND	ND
신장	—	ND
분뇨	59.9	63.9
계	98.2	97.6

A. 투여량 250mg / kg 25h 후 분포

B. 투여량 500mg / kg 25h 후 분포

다. 환경에 대한 안전성

수산물에 대한 영향에 대한 검토 보고는 담수·해수 계의 어류·조개류(貝類) 등의 LC₅₀(Lethal Concentration 50%, -50% 치사 농도를 말하며 주로 호흡기장 해로 인한 것임)으로 판단할 수 있는데 통상 비이온성 및 음이온성 고분자용집제는 LC₅₀이 300~1000mg / l 정도로 독성은 대단히 낮은 것으로 알려지고 있으나 양이온성 고분자용집제는 담수어에 대해서 LC₅₀이 0.21~1.0의 대단히 낮은 수준까지도 보고되고 있는데 이러한 원인은 담수 중에서 사망한 어류의 혈액 중의 산소농도가 극히 저하되는 것으로 조사되었으며 양이온성 고분자 용집제가 아가미에 흡착하여 산소흡수를 방해함으로 질식사에 이르는 것으로 알려져 있다.

반면 해수 중에서는 LC₅₀이 대단히 높아 독성이 낮

은 것으로 알려지고 있다.

식물에 대한 토양 발아시험에서는^{*1, *2} 토양 공급 수 중에 100mg / l 농도에서도 생육에 영향이 없는 것으로 보고되고 있으며, 양이온성 Polyacrylamide계 고분자용집제의 활성오니에 대한 영향은 통상의 조건에서는 악영향을 미치지 않으며^{*2, *4} E.Coli 등의 미생물에 대해서도 생육저해가 관찰되지 않는 것으로 알려지고 있다.

고분자용집제의 안전성에 대하여는 광범위한 검토가 시행되어, WHO(세계보건기구) 수도전문반의 「정수처리시 고분자용집제의 사용에 따른 건강에 대한 영향^{*6}」 보고가 있다.

[표 3-8. 활성오니 처리시의 방류수 중의 잔존 고분자용집제^{*7}]

원수 수질	수량 : 400m ³ / day, SS : 100ppm BOD : 1000ppm
폐기조 운전상황	MLSS : 3000ppm, MLVSS : 2600ppm SVI : 70
탈수 공정의 운전 상황	슬러지의 SS : 6000ppm 고분자용집제 : KURIFIX 50ppm
탈리수 수질	잔존 고분자용집제 ^{*7} : 6.6ppm
방류수 수질	탈리수의 회석배율 : 약 15배 SS : 10ppm 이하, BOD : 10ppm 이하 잔존 고분자용집제 : 0.1ppm 이하

Remark

*1. —McCollister, D.D : Toxicology and Applied Pharmacology, 6, 712(1964)

—Polyacrylamide계 (Nonion, Anion성) 고분자용집제의 안정성에 대하여 : 일본 고분자용집제 공업회(1976, 1978)

*2. —Cation성 Polyacryamide계 고분자용집제의 안정성 : 일본 고분자용집제 공업회(1978)

—고분자용집제의 안정성 자료 : KURITA WATER Ind.(1976)

*3. —McCollister, D.C. et al., Toxicology and Applied Pharmacology, 7, 631(1965)

*4. —Polyacrylamide계 고분자용집제의 안정성(Cationic Polymer)에 대하여 : 일본 고분자용집제 공업회(1978)

—수, 21(2) 45(1979) : 일본 고분자용집제 총괄회

*5. 고분자용집제의 안정성 자료 : KURITA WATER Ind.(1976)

*6. 공해와 대책(일본역) : 11(2)137(1975)

*7. 잔존 고분자용집제의 측정법 : Bioassay법(공시어를 이용한 TLM측정 치로 부터 역산하여 잔존 농도를 산출)

상담 및 문의전화 553-6491