

廢水處理와 高分子凝集劑

金 啓 用

漢陽大學校 工科大學 高分子工學科

(접수 1977. 7. 15)

Wastewater Treatment and Polymer Flocculating Agent

Key Yong Kim

Department of Polymer Engineering, College of Engineering
Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received July 15, 1977)

最近 産業이 急速히 發達함에 따라 各種工場에서 흘러나오는 廢水는 增加하고 있으며 人口增加와 더불어 都市의 人口集中化, 農業에서 날로 심해가는 病虫害防止를 위한 有害農藥使用이 증가함에 따라 各地에서 水質이 汚染되어 일어나는 公害問題는 점차 심각해 가고 있다. 公害物質의 規制가 세계 어느나라보다도 심하고 水資源이 풍부한 美國에서조차 70年代 에너지문제의 심각한 현상보다도 더한 것이 80年代 水資源의 汚染과 不足때문에 일어날 문제라고 생각하고 있다. 가까운 日本에서는 벌써부터 水資源問題를 解決하기 위해 國家的 次元에서 廢水處理問題를 다루고 있으며 不足되는 水資源을 海水의 淡水化로 解決하려고 노력하여 현재 海水淡水工場이 가동되고 있다.

우리나라의 年間 用水量은 약 120億톤으로 추산되며 81년에는 50% 增加될 것이 예상되고 있다. 이와같이 날로 늘어나는 用水量를 충족하기 위해서는 현재 우리나라의 水資源인 地表水의 汚染化를 防止하는 것이 무엇보다도 시급한 문제이다. 水質汚染問題를 좀 더 자세히 살펴보면 우리의 食水源인 上水道를 위협함은 물론 工業

用水를 汚染시키며 農業用水까지 汚染되어 農産物과 畜産物에까지 피해를 가져오며 더 나아가서는 臨海漁業까지 위협하여 水産資源에까지 막대한 被害를 가져오고 있다. 이와같은 水質汚染을 解決하기 위하여 物理的 化學的 또는 生物學的方法을 使用하고 있는데 物理的인 方法의 한 가지로 凝集劑處理法이 있다.

종래에는 凝集劑의 大部分이 無機系였지만, 1920年경부터 이것보다 凝集力이 우수한 天然高分子 凝集劑인 알칼리질분, 젤라틴 및 알긴산소다 등이 使用되어 왔다. 그러나 1954年 美國의 Dow Chemical Co.에서 "Separan"이라는 폴리아크릴아미드系의 合成高分子凝集劑가 市販된 이래 그 性能의 우수성때문에 最近에 와서는 凝集劑의 大部分이 合成高分子 凝集劑로 代置되어 가고 있다. 合成高分子凝集劑를 많이 使用하고 있는 理由는 無機系 凝集劑나 天然高分子 凝集劑보다 分子量이 크고 合成할 때 選擇性을 가진 作用基를 임의로 導入할 수 있기 때문에 選擇凝集力이 있어 凝集效果가 크며, 또 凝集操作面에서 보면 凝集濾過, 脫水, 固液 分離操作等 過程에서 기존 凝集劑보다 우수한 效果를 가져오기 때문

이다.

合成高分子 凝集劑의 使用面을 보면 처음에는 주로 化合物의 製造過程中的 有効物質의 回收操作에 한하여 쓰여졌지만 凝集劑의 多量 生産에 따른 價格의 저렴화 그리고 날로 심각해지는 水質의 汚染때문에 보다 質이 좋은 凝集劑의 要求와 또 政府의 水質規制等이 심해졌기 때문에 오늘날에는 産業廢水, 上下水處理 및 其他 公害防止 目的으로 使用하게 되었고 使用量도 점차 增加傾向을 나타내고 있다.

廢水處理 및 水資源處理劑로 凝集劑 以外에도 이온交換樹脂, 이온交換膜 또는 半透膜等이 있으나 本稿에서는 凝集劑에 제한하기로 한다. 또한 이 凝集劑中에서도 최근 많이 使用되며 관심의 대상이 되고 있는 合成高分子 凝集劑에 對하여 主로, 凝集劑의 役割, 種類와 特徵, 構造와 機能, 合成法, 利用分野 및 問題點과 展望에 對하여 간단히 서술하기로 한다.

1. 水處理와 凍集劑의 役割

廢水處理過程을 간단히 說明하면 먼저 酸이나 알칼리로 pH를 中性으로 調節하고 다음에 먼저 나 가타 汚濁浮遊物을 제거하여 淸澄化하고 나중에 溶存物인 BOD나 COD를 低下시켜 處理水를 放出하든가 또는 再使用한다. 이 때, 廢水中의 浮遊物質이 콜로이드이거나 微粒子 일때는 機械的인 處理만으로는 分離가 不可能하므로 凝集劑를 添加하여 分散되어 있는 微細한 粒子들을 큰 덩어리로 만들어 沈澱시켜 除去한다. 이와같은 方法으로 廢水는 깨끗하게 되며 濁度, 色度,

BOD, COD들을 低下시킬 수 있기 때문에 凝集處理方法은 廢水만이 아니고 汚染된 地表水에서 取水하는 上水와 工業用水의 處理에까지 널리 使用되고 있다.

廢水處理의 單位操作으로는 슬러리處理法, 슬러지處理法, 溶存物處理法 등 셋으로 크게 나눌 수 있는데 이는 表1과 같다.

이 單位操作 過程에서 凝集劑는 廢水中의 浮遊物인 슬러리의 凝集沈澱에 쓰고 다음 沈澱한 水分含量이 높은 슬러지를 再凝集하여 脫水 및 濾過를 促進하는데도 使用된다. 또 生物處理를 目的으로 活性汚泥法을 채택하였을 때도 餘分의 汚泥沈澱에 凝集劑를 使用한다. 이 處理過程에서 종래에는 無機系 凝集劑인 황산 알루미늄, 염화제2철, 황산제2철 등이 많이 使用 되었으며 우리나라에서는 현재에도 많이 使用되고 있지만 선진국에서는 점차 高分子凝集劑로 代置되어 가고 있다.

2. 高分子凝集劑의 種類와 特徵

高分子 凝集劑를 크게 나누면 天然高分子 凝集劑와 合成高分子 凝集劑가 있다. 天然高分子 凝集劑는 合成高分子 凝集劑보다 凝集력이 훨씬 뒤떨어진다. 合成凝集劑中에서도 重合도가 큰 것이 훨씬 凝集효과가 크다. 다음 表 2에 代表的인 凝集劑의 構造, 分子量範圍, 重合方法 및 製品狀態의 關係를 나타내었다.

合成高分子 凝集劑는 陽이온, 陰이온 및 非이온 高分子 凝集劑의 세가지 형태로 나눈다. 一般的으로 비닐重合이나 高分子反應으로 合成한 陽

표 1. 廢水處理를 위한 單位操作

슬러리 處理法	—濃縮—沈澱, 遠心濃縮, 浮遊化 —淸澄—凝集沈澱, 淸澄濾過
슬러지 處理法	—脫水濾過, 遠心分離, 脫水스크린, 自然脫水, 乾燥, 天日乾燥, 燃燒(燒却), 濕式高溫酸化
溶存物의 處理法	—脫氣, 沈澱, 中和, 凝結, 吸着, 抽出, 酸化, 還元, 蒸發, 逆滲透, 泡沫分離, 이온交換, 電氣透析
生物 處理法	—活性汚泥法(好氣性菌), 메탄醱酵法(嫌氣性菌), 散布濾床法, 綠藻

표 2. 高分子凝集劑의 構造와 種類

化合物名	構造	分子量	重合法	製品狀態
a. 陽이온高分子凝集劑 Polyaminoalkylmethacrylate	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{NR}'_2 \end{array}$			
Polydialkylammoniumhalide	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \quad \\ -\text{CH} \quad \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{R} \quad \text{R}'\text{X}^- \end{array}$	數萬 ? 數百萬	付加重合	粉末至液體
Polyvinylpyridiniumhalide	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+ \\ \\ \text{RX}^- \end{array}$			
Polyaminomethylacrylamide	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CONHCH}_2\text{NR}_2 \end{array}$			
Polyvinylimidazoline	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	數萬 ? 數百萬	高分子反應	粉末至液體
Chitosan	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{H} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \quad \\ -\text{O}-\text{C}_2\text{H}_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_3-\text{O}- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$			
Ionene 系	$\begin{array}{c} \text{RX}^- \quad \text{RX}^- \\ \quad \\ -(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+-\text{C}(\text{CH}_2)_m-\text{N}^+- \\ \quad \\ \text{RX}^- \quad \text{RX}^- \end{array}$	萬千 ? 數萬	縮合反應	液體
Epoxyamine 系	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ -\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{OH} \end{array}$			
b. 陰이온高分子凝集劑 Sodiumpolyacrylate (or acrylamide-sodiumacrylate -copolymer)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COO}^-\text{Na}^+ \end{array}$	數萬 ? 數百萬	付加重合	粉末至液體
Polyacrylamide 의 部分加水分解物	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad \\ \text{COO}^-\text{Na}^+ \quad \text{CONH}_2 \end{array}$	數萬 ?	高分子	粉末至

Sulfomethylated polyacrylamide	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CONHCH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+ \end{array}$	數百萬	反 應	液體
c. 非이온高分子凝集劑 Polyacrylamide	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	數百萬 ~數千萬	付 加 重 合	粉末 또는 液體
Polyethylene oxide	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	數百萬		粉末
Urea-formaldehyde Resin	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	數 千	縮合重合	液 體

이온高分子凝集劑는 縮合反應으로 合成한 陽이온 高分子凝集劑보다 分子量이 크고 荷電密度가 작으며 製品은 粉末이나 液狀으로 되어 있다. 한편, 縮合反應으로 合成한 陽이온高分子凝集劑는 分子鎖中에 질소分子가 있으며 分子量은 比較的 작고 荷電密度가 큰 것이 特徵이며 製品은 주로 液狀이다. 陽이온 高分子凝集劑는 一次, 二次, 三次 및 四次 암모늄鹽으로 되어 있다. 陽이온高分子凝集劑中에서도 廢水處理劑로 제일 많이 사용되는 것은 폴리디메틸아미노에틸메타아크릴레이트 및 이것의 單量體와 다른 單量體와의 共重合體 또는 폴리아크릴아미드의 Hofmann分解 및 Mannich 反應을 시켜 얻은 陽이온 高分子凝集劑이다. 陰이온 高分子凝集劑와 非이온 高分子凝集劑는 陽이온 高分子凝集劑보다 種類도 적고 使用량도 적다. 그중에서 代表的인 것의 명칭을 열거하면 다음과 같다. 폴리아크릴산소다, 폴리에틸렌옥시드, 요소-포르말린수지, 폴리비닐알코올, 아크릴아미드와 술폰산기를 가지고 있는 單量體와의 共重合物(아크릴아미드스티렌술폰산) 등이 있는데 이 중에서 요소-포르말린수지와 폴리비닐알코올凝集劑는 低分子量으로 凝集性能이 나쁘지만 그 외의 陰이온 高分子凝集劑는 分子量 500만 이상의 粉末製로 性能面에서 상당히 우수하다. 이 陰이온系高分子凝集劑도 分子量, 置換基의 種類 및 그 數에 따라 凝集力에 큰 차이가 있다. 그런데, 現在 使用하는 高分子凝集劑의 大部分이 폴리아크릴아미드와 이것을 陰이온이나 陽이온으로 變性한 것이 80% 이상을 占有하고 있다. 變性劑의 量은 35% 以下이며 凝集性能은 分子量과 變性劑의 비율에 따라 큰 차이가

있다. 凝集劑의 分子量에 對하여 說明하면 다음과 같다.

폴리아크릴아미드 凝集劑中에는 弱陰이온 高分子凝集劑로 아크릴아미드와 아크릴산의 共重合體, 弱陽이온 高分子凝集劑로 아크릴아미드와 陽性單量體의 共重合體 등이 있다. 이 弱陰이온 高分子凝集劑는 分子量이 500萬 以上이며 高分子量인것 中에는 1,000萬 以上되는 것도 市販되고 있다. 이에 比하여 陽이온高分子凝集劑는 200~300萬 정도이며 이 以上の 分子量을 가진 것은 製造되지 않고 있다. 그런데, 폴리아크릴系 高分子凝集劑가 많이 使用되는 理由는 다음과 같다.

1) 高分子量의 凝集劑를 만들기 쉽다. 懸濁粒자를 쉽게 凝集할 수 있는 $-\text{CONH}_2$ 를 側鎖에 가지고 있어 凝集力이 強하다.

2) 廢水處理에 適合한 各種 形態의 變性物(陽이온, 陰이온, 非이온 高分子凝集劑)을 共重合 또는 高分子反應으로 容易하게 만들 수 있다.

3) 염가이고 少量 使用하여도 큰 凝集效果를 가져온다.

이 외에도 陽이온 高分子凝集劑中에는 아닐린 樹脂鹽酸鹽, 아민-에피클로로히드린 重縮合物, 폴리에틸렌아미드 등이 있다.

3. 各種 高分子凝集劑의 構造와 機能

懸濁콜로이드에 高分子凝集劑를 少量 添加하면 凝集效果가 커져서 懸濁콜로이드는 粗大化現象을 가져오는데 이 現象은 無機系 凝集劑를 添加했을 때에는 볼 수 없는 特異한 性質로서 그

원인을 다음과 같이 說明할 수 있다. 첫째, 架橋吸着化, 둘째 荷電中和等이다.

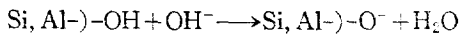
架橋吸着에 對한 凝集機構說에는 Ruhrwein¹⁾, Gloyna²⁾ 등이 있는데 懸濁콜로이드는 高分子 凝集劑가 適當量存在時에는 粒子와 架橋吸着되어 安定한 flock 를 形成하지만 過剩存在할 때는 架橋吸着이 방해되고 粒子間의 反撥때문에 分散되어 安定한 flock 形成은 低下된다. 그리고 水溶液中에서 高分子凝集劑의 比溶積이 클수록은 凝集力이 커지므로 溶解性能이 큰 것일수록 凝集劑라고 할 수 있다. 이러한 면에서 볼때 폴리아크릴아미드 構造를 가진것이 理想的인 凝集劑라고 할 수 있다.

高分子 凝集劑가 荷電되어 있을때는 荷電의 種類, 量 및 pH 등에 따라 凝集作用에 커다란 차이가 있다. 懸濁粒子和 高分子 凝集劑는 서로 反對電荷를 가진 것이 좋다. 보통 懸濁粒子는 表面이 陰으로 荷電된것이 大部分이므로 이 때의 凝集劑는 陽이온 高分子 凝集劑가 理想的이다.

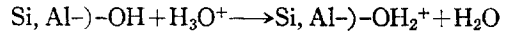
高分子系 凝集劑는 無機系 凝集劑보다 使用 pH 範圍가 넓다. 高分子 凝集劑中에서 陰이온系는 알카리 水溶液中에서 좋고 陽이온系는 酸性 水溶液中에서 有效하다. 非이온系는 水溶液의 pH의 영향을 크게 받지 않는다. 水溶液中에서 懸濁粒子的 크기와 各種 凝集劑間의 관계를 보면 다음 表 3과 같다.

카울린과 같은 粒子的 鑛物質은 懸濁液의 pH에 따라 다음과 같이 粒子的 荷電이 달라진다.

알칼리용액에서 :



산성용액에서 :

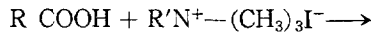


陰이온성이 강한 폴리아크릴산소다를 카울린 懸濁液에 添加하면 알카리性 溶液에서는 靜電氣 反撥로 懸濁粒子和 凝集劑間의 吸着은 방해되지만 酸性溶液中에서는 카르복시基와 粒子間의 水素 結合으로 凝集이 쉬워져서 凝集效果는 增加한다. 矽강성 탄산칼슘, 金屬水酸化물은 水溶液中에서 陽電荷를 가지므로 靜電氣的 相互作用을 가질수 있는 陰이온 高分子 凝集劑가 좋다. 그러므로 高分子 凝集劑를 選定할 때는 懸濁液의 pH, 懸濁物質의 種類등을 고려하여야 한다. 참고적으로 이온別 高分子 凝集劑와 適用 pH 範圍에 따른 處理物質과 處理效果의 관계를 나타내면 表 4와 같다.

한편 凝集劑의 이온別 特徵은 다음과 같다.

a) 陽이온 高分子 凝集劑는 懸濁콜로이드 粒子和 荷電中和로 凝集沈澱하지만 陰으로 荷電된 懸濁物質과 反應하여 不溶性鹽을 形成하여 沈澱하기도 한다. 그 例를 들면 다음과 같다.

- i.) $-\text{SO}_3\text{H}$ 나 $-\text{SO}_4\text{H}$ 作用基를 가지고 있는 懸濁物質들(리그닌술폰산, 寒天, 陰이온界面活性劑)
- ii.) $-\text{COOH}$ 作用基를 가지고 있는 懸濁物質(펙틴, 알긴酸, 기타 카르복시基를 가지고 있는 懸濁物質)



iii.) $-\text{OH}$ 作用基를 가지고 있는 페놀류(탄닌, 후민산等)

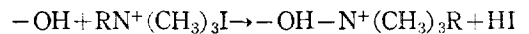


표 3. 懸濁粒子和 凝集劑間의 관계

懸濁粒子	高分子 凝集劑				低分子 凝集劑		
	低重合體		高重合體		無機鹽	界面活性劑	
	反對이온	非이온 (같은이온)	反對이온	非이온 (같은이온)	反對이온	反對이온	非이온 (같은이온)
粗 粒 子 (1mm~100μ)	△	△	○	○	×	×	×
微 粒 子 (100μ~1μ)	○	○	○	○	×-△	△	△
콜로이드 (1μ~1mμ)	×	×	○	×-△	○	○	×

○: 有效 △: 部分的凝結 ×: 無效

표 4. 이온別 高分子凝集劑의 效能

이온別	適用 pH 範圍	處理物質	處理效果
陽이온	強酸性~中性	有機物 콜로이드 分散物質	脫水 및 濾過效果向上 澄清效果向上
陰이온	中性~알칼리性	無機物質	沈澱 및 濾過促進
非이온	弱酸性~弱알칼리性	無機物質 및 無機와 有機 混合物質	沈澱 및 濾過促進

이 외에도 陽이온 高分子 凝集劑를 使用할수 있는 産業廢水를 보면 製紙, 펄프, 食品, 水産加工, 醱酵等의 産業廢水와 機械洗淨時의 舍油廢等이다.

b) 陰이온 高分子 凝集劑도 荷電中和에 의한凝沈澱과 反對作用基를 가진 懸濁物質과 反應하 不溶性鹽으로 沈澱한다. 大部分이 無機質 懸濁物에 適合하다. 例로는, 마그네시아크린커, 亞鉛製鍊, 酸製造中の 廢液 또는 製鐵, 알루미늄加工 等の 廢水處理에 效果가 크다.

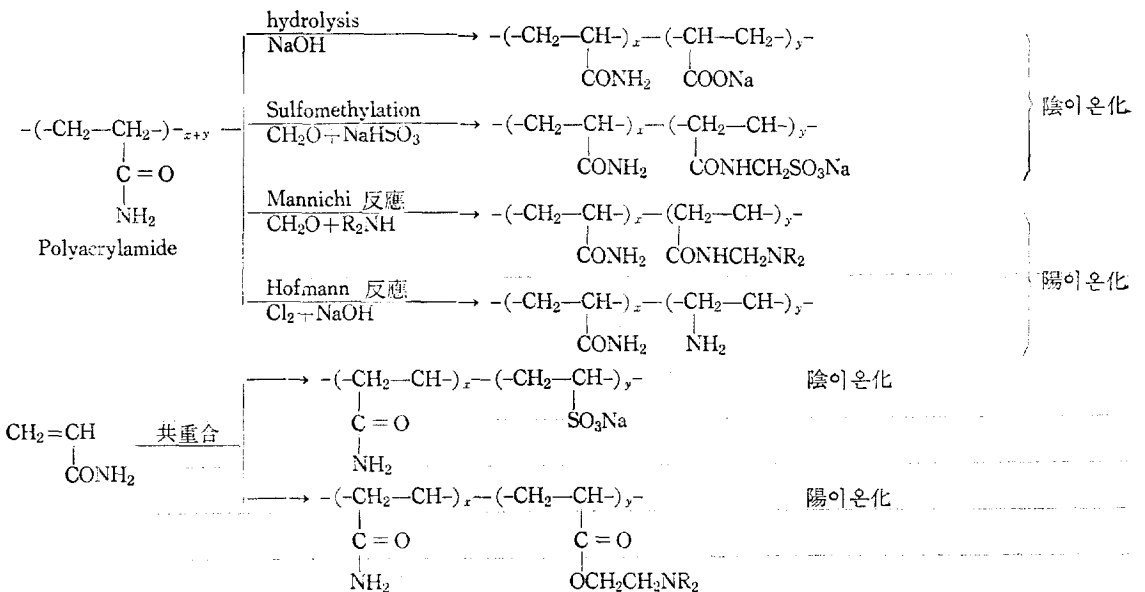
c) 非이온 高分子 凝集劑는 이온性이 아니기 때문에 陽이온이나 陰이온 凝集劑보다 다른 特徵을 가지고 있다. 凝集性能은 廢水の pH 나 浮遊鹽類에 영향이 크지가 않다. 廢水가 알칼리性이나 中性에서는 凝集效果가 陰이온 高分子 凝集劑보다 작지만 酸性에서는 反對로 우수하다. 凝集物의

凝集强度는 陰이온 凝集劑로 處理한 것보다 크다.

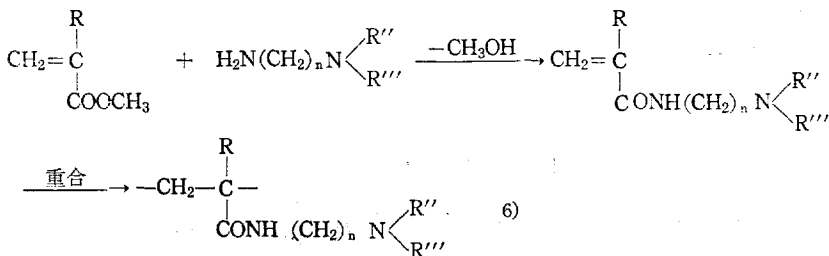
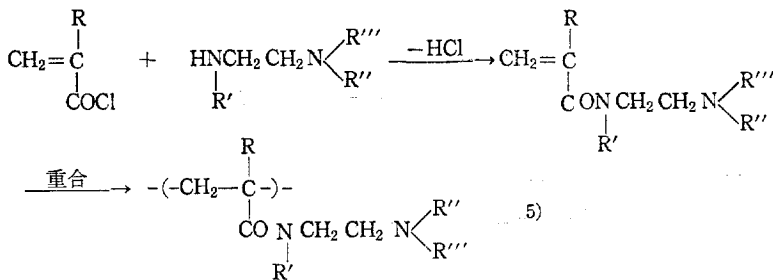
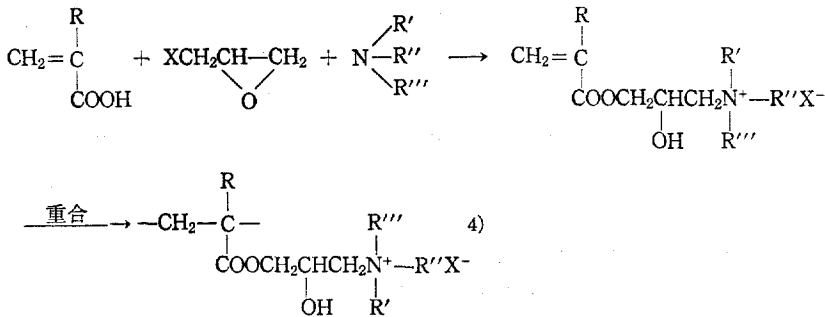
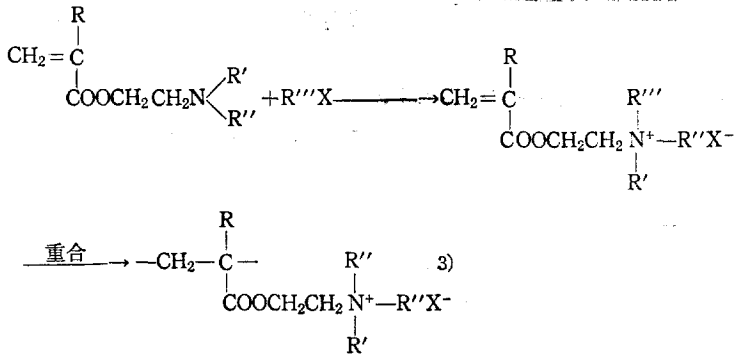
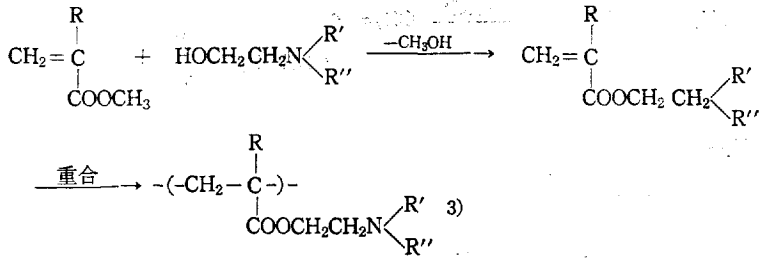
그러므로 모래浮遊物이나 알루미늄加工, 종이 펄프공장의 廢水處理에도 有效하지만 凝集性能이 작기 때문에 陽이온 高分子 凝集劑나 陰이온 高分子 凝集劑보다 利用面이 훨씬 적다.

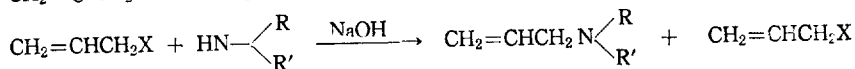
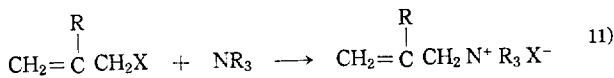
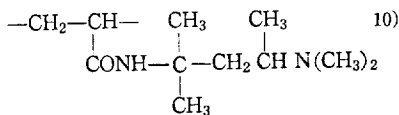
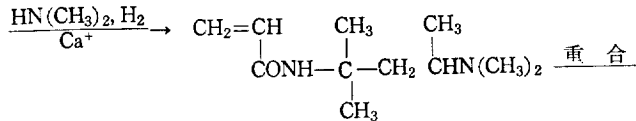
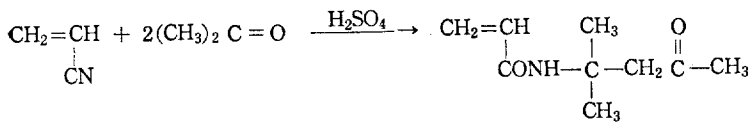
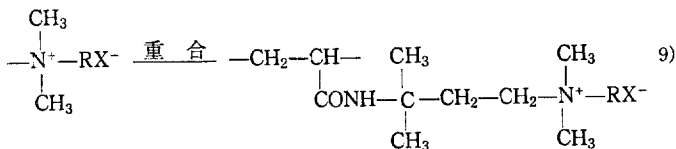
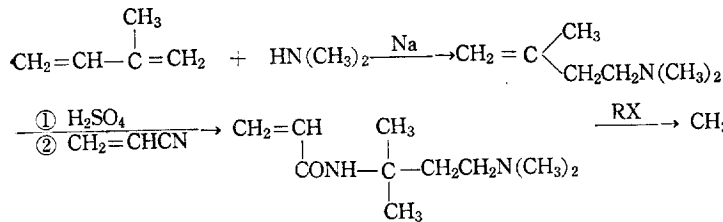
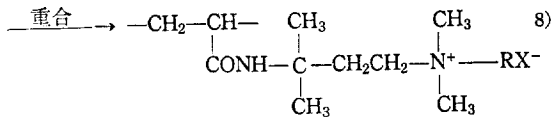
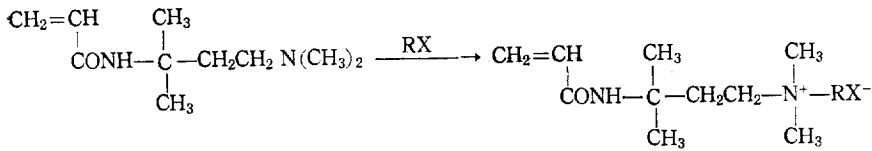
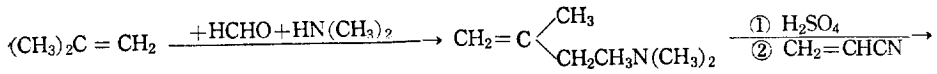
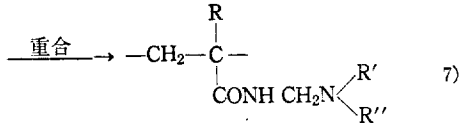
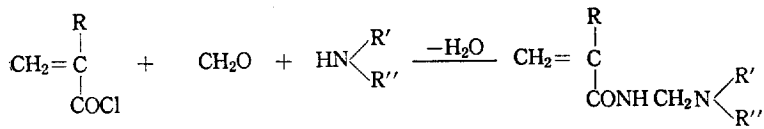
4. 高分子凝集劑의 合成法

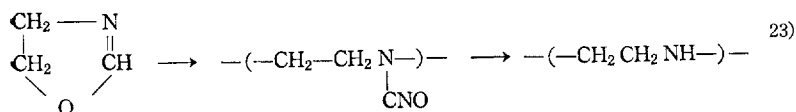
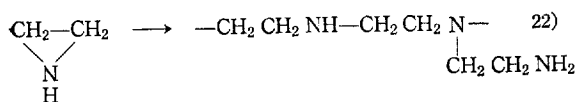
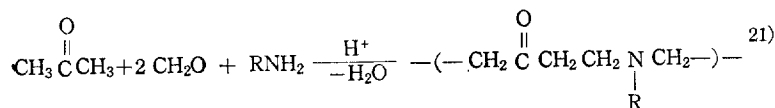
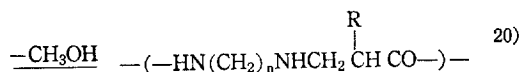
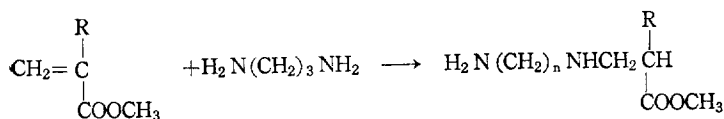
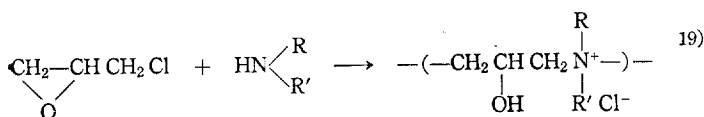
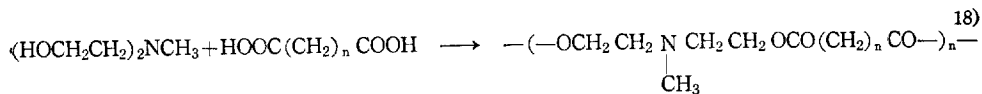
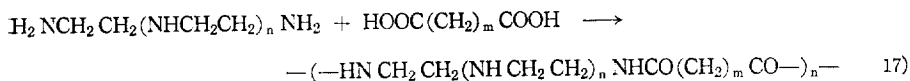
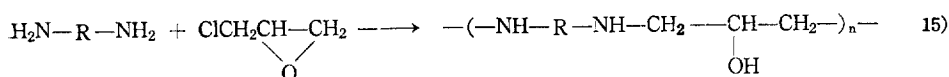
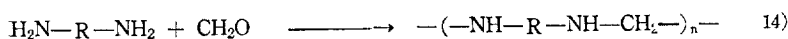
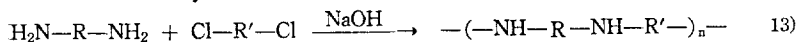
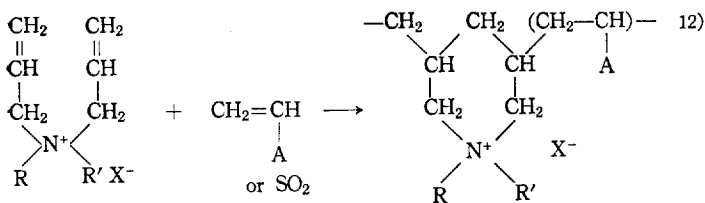
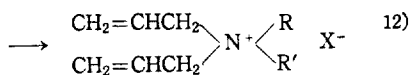
前述한 바와같이 合成高分子 凝集劑 中에는 高重合度의 폴리아크릴아미드系의 誘導體가 많다. 폴리아크릴아미드는 單量體인 아크릴아미드를 水溶液中에서 라디칼重合으로 合成한다. 凝集力은 高分子量일수록 좋으므로 比較的 低溫에서 Redox 方法으로 重合한다. 陰이온 變性은 陽이온 變性보다 힘들다. 다음에 몇가지 變性例를 든다.

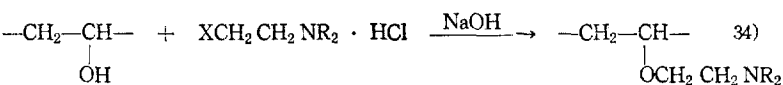
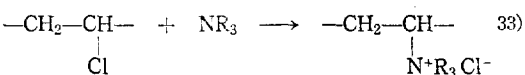
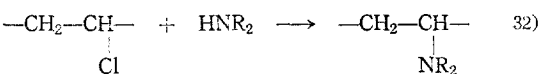
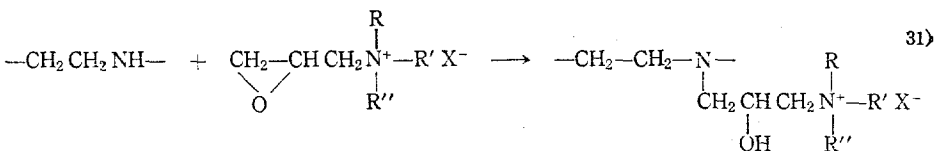
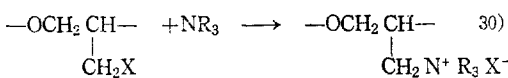
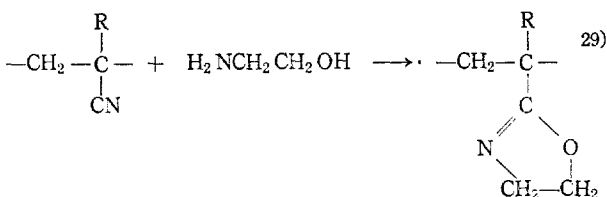
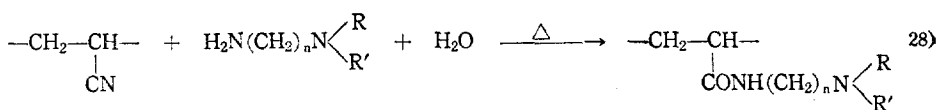
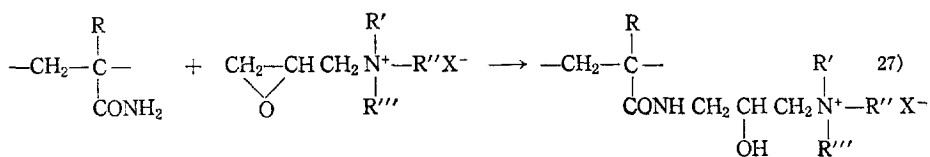
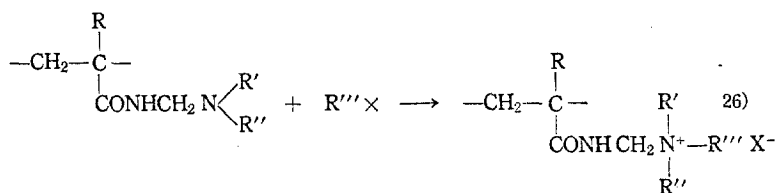
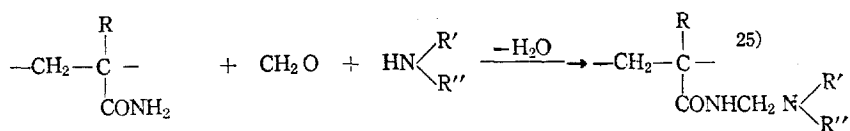
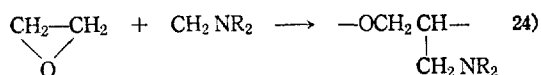


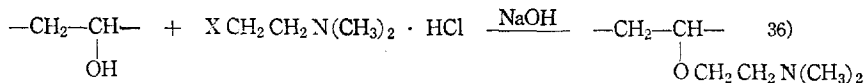
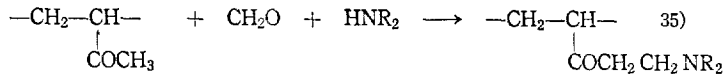
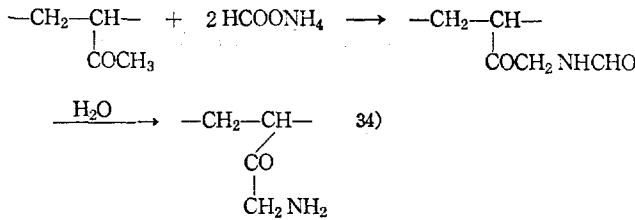
合成者를 위하여 重要한 陽이온 高分子 凝集劑의 製法을 소개한다.











製品은 溶液과 粉末의 두가지 狀態로 市販되고 있다. 製品製造過程은 다음과 같다.

重合—變性(高分子反應)

— 水溶液製品
— 粉末化—濾過—乾燥—粉碎—粉末製品

變性法和 粉末化는 各製造會社의 비밀로 되어 있다. 粉末化方法을 簡單히 說明하던 다음과 같다.

① 폴리머 水溶液에 沈澱劑를 多量添加하여 微細粒子로 沈澱시키는 沈澱法³⁷⁾이 있는데 沈澱劑로는 多量의 炭素을 使用한다. 이 方法에서는 沈澱槽도 大型化하여야 하는 단점이 있으나 製品의 質이 좋으므로 大部分 이 方法을 使用하고 있다.

② 폴리머 濃厚溶液을 필름으로 만들어 粉碎하고 粉末化하는 필름法³⁸⁾은 溶劑는 不必要하지만 高價의 裝置設備費와 필름을 만들때 加熱에 依한 品質의 열화 등의 단점이 있다.

③ 물—沈澱劑의 混合溶媒中에서 重合하고 폴리머를 沈澱劑로 얻는 沈澱重合法³⁹⁾은 ①의 方法보다 溶劑量을 적게 쓰므로 有利하지만 高重合度의 凝集劑를 얻기 힘들기 때문에 이 方法도 많이 使用하지는 않는다.

5. 高分子凝集劑의 利用分野

a) 各種製造過程에서의 利用

化學製品 製造工場에서 凝集劑를 使用하면 沈

澱時間의 短縮, 沈澱裝置의 小型化, 沈澱回收率의 向上, 濾過效果의 向上 및 工程의 合理化 등의 效果가 있는데 製造別로 보면 다음과 같다.

- 1) 마그네시아크린커 製造에서 Mg(OH)₂의 凝集沈澱
- 2) 酸化티탄의 沈澱促進
- 3) 製紙工場에서 抄紙製造速度向上
- 4) 알루미늄製造에서 水酸化 알루미늄의 沈澱促進
- 5) 슬레이트, 아스베스트, 세멘트공업 등에서 슬러리의 沈澱促進
- 6) 寫眞廢液中의 Ag의 回收
- 7) 染料, 顏料製造工程에서 凝集 및 濾過促進
- 8) 漂白液 製造工程에서 不純物의 沈澱除去
- 9) 電解工程에서 鹽水의 精製

b) 工業用水 및 各種產業 廢水處理의 利用

工業用水는 水資源으로서 환경 오염문제와 긴밀한 관계가 있다. 그러므로 產業廢水를 處理하지 않고 廢棄하던 그만큼 用水處理는 힘들게 되므로 最近에는 各工場에서 廢水處理에 高分子凝集劑를 많이 使用하고 있다. 廢水處理過程에서 高分子凝集劑를 使用하는 廢水는 다음과 같다.

- 1) 工業用水處理(溫度, 色度調節)
- 2) 펄프 및 製紙工業廢水
- 3) 各種 化學工業廢水, 石油化學工業廢水
- 4) 製鐵, 鑛山, 窯業 등의 工業廢水
- 5) 染色工場廢水, 染料 및 顏料製造工場廢水

- 6) 가스工場廢水
- 7) 醱酵工業廢水
- 8) 食品工業廢水
- 9) 洗毛, 洗淨廢水

한편, 各種工場 廢水中에서 凝集劑를 使用하면 시안基 以外는 處理가 可能하다. 廢水處理 過程에서 高分子凝集劑의 役割은 다음과 같다.

- 1) 懸濁物의 沈澱 또는 浮遊促進
- 2) 廢水의 淸澄化
- 3) 凝集物의 濾過速度 向上과 脫水效率의 向上
- 4) 凝集物量의 減少와 燃燒化處理의 用易化

以上の 効果는 無機 凝集劑를 使用하여도 되지만 高分子凝集劑를 使用하여 處理하면 凝集力이 向上하고 處理效果, 處理速度等이 상당히 커진다. 4)의 凝集物의 廢棄處理에 있어서 無機 凝集劑의 使田量이 많으므로 이것을 廢棄하는데 費用이 많이 든다. 以外에도 pH, 溫度, 共存鹽等의 영향이 적고 處理裝置의 부식성이 적은 것 등 長點이 많다. 참고로 廢水中의 各種이온이나 化合物들을 除去處理하는 方法을 열거하면 表 5와 같다.

표 5. 廢棄物中 化合物의 處理方法

廢棄物中 化合物	處理方法
亞鉛, 鉛	pH를 調節하여 水酸化物로 만든다음 沈澱, 濾過한다.
크롬	6價이온을 3價로 환원하여 水酸化物로 만들어 沈澱, 濾過한다.
水銀	黃化物로 만들어 沈澱시킨다. 活性炭이나 후민酸으로 된 吸着劑에 吸着 또는 이온交換이나 微生物處理를 한다.
알킬화水銀	微生物處理, 酸化分解處理한 다음 黃化物로 만들어 沈澱한다.
시안이온	鹽素가스등으로 酸化分解한다.
鐵, 망간	酸化한 다음 凝集沈澱, 이온交換처리
불소	活性汚泥, 活性炭吸着, 酸化處理
油分	活性汚泥, 凝集沈澱(浮遊), 吸着
BOD, COD	活性汚泥, 散布濾過, 凝集沈澱
pH	中和

c) 上水 및 工業用水의 處理

現在 上水는 無機系 凝集劑를 主로 使用하여 處理하고 있는데 슬러지의 燒却 또는 廢棄問題 等으로 高分子 凝集劑를 使用하는 것이 有利하다. 그러나 上水는 飲料水이기 때문에 未反應 單量體 等이 溶存하면 毒性問題가 우려되므로 使用時에는 주의가 必要하다. Beardsley⁴⁰⁾ 等은 황산알루미늄으로 上水를 處理하는 것보다 高分子凝集劑를 使用했을 때 有利한 점을 다음과같이 말하고 있다.

- 1) 황산알루미늄 만으로는 處理하기 곤란한 原水를 處理하는데 좋다.
- 2) 알루미늄 이온이 給水系에서 折出하는 것과 같은 단점이 없다.
- 3) 酸性 凝集劑로 處理한 다음에는 pH를 調節해야 하는데 이 때는 그럴 必要가 없다.
- 4) 가벼운 凝集物의 流出을 防止할 수 있다.
- 5) 沈澱 슬러지의 量이 적어진다.
- 6) 沈澱 슬러지의 脫水가 容易하다.
- 7) 生成한 슬러지를 埋立으로 處理하기 쉽다.
- 8) 凝集劑 添加에 依한 陰이온의 增加가 없다.
- 9) 結果的으로 水質이 좋아지고 또 處理經費가 작아진다.

工業用水 處理도 上水處理에 준하지만 규제사항이 적다. 보일러用水 等은 鹽類가 없으면 된다.

d) 下水處理

現在 下水處理는 活性汚泥法으로 실시하는데 그 中에서도 2次處理法을 많이 採用하고 있다. 最初沈澱池—空氣酸化—最後沈澱池의 세 단계를 거쳐 나오는 2次處理 단계에서의 固形物의 濃度는 1~5% 정도인데 이 固形物을 濃縮, 脫水하기가 힘들다. 濃縮, 脫水率을 向上하기 위하여 加熱하든가 沈澱劑를 使用하는데 이 때 高分子凝集劑를 使用하면 效果가 상당히 크다. 陽이온 高分子 凝集劑를 使用하면 슬러지의 乾燥固形物 1톤에 대해 5kg 정도 添加하면 濾過, 脫水速度가 좋아진다⁴¹⁾.

한편, 高分子 凝集劑를 使用하여 下水處理에서

슬러지를 分離하는 研究報告⁴²⁾가 있는데 處理裝置, 操作, 處理效果 등의 有効性を 주장하고 있다.

e) 기타 應用分野

臨海의 工業地帶나 간척지 埋立工事에서 沈澱을 促進하기 위해 陰이온 高分子 凝集劑를 使用하여 좋은 效果를 보고 있다. 이 외에도 粘結劑나 潤滑劑에도 添加劑로 使用된다.

6. 高分子凝集劑 使用上の 問題點과 展望

高分子凝集劑는 現在까지 主로 使用하던 無機系 凝集劑보다 여러가지 長點들 때문에 廢水處理 등에 많이 利用되고 있으나 上水處理用으로는 美國 등 몇나라만을 제외하고는 使用되지 않고 있다. 高分子凝集劑가 여러가지 長點이 있으나 上水處理等에는 毒性試驗이 아직 끝나지 않아 使用에 制限을 받고 있는데 앞으로 試驗이 끝나 는대로 광범위하게 使用되리라 본다.

廢水處理는 현재 公害問題와 더불어 各광을 받고 있는 事業中의 하나이다. 이 廢水處理는 우수한 凝集劑만 가지고는 좋은 效果를 가져온다고 볼 수는 없다. 凝集劑의 效果는 廢水의 種類, 水質, 濃度, 溫度 等에 따라 同一한 製造過程에서 나오는 廢水라도 處理方法, 凝集劑의 選定等에 따라 處理效果는 큰 차이를 가져온다. 그러므로 凝集劑 製造業者는 使用者에게 凝集劑를 供給하는데 그치지 않고 자세한 處理技術을 提供하여야 하며 또 凝集劑 製造業者와 廢水處理業者 (裝置製造業者)가 긴밀히 협력하므로써 最大의 處理效果를 가져올 수 있을 것이다.

現在 市販되는 高分子 凝集劑는 이온性으로 보면 大部分이 陰이온이다. 性能面에서 보면 앞에서 말한 바와같이 陽이온性이 우수하다. 下水나 廢水處理用으로 理想的인 것은 水溶性이 큰 陽이온 高分子 凝集劑인데 아직까지는 大部分이 陰이온 高分子 凝集劑로 希薄濃度の 水溶液狀態로 市販되고 있다. 製品의 保存性, 輸送面 등으로 볼 때 水溶性이 큰 粉末狀의 製品이 生産되지 않고 있다. 종래에 使用하던 凝集劑보다는 質이 상

당히 向上되었지만 아직 解決하여야 할 問題가 많이 남아 있다. 生活廢水處理用에 適合한 凝集劑 그리고 脫水, 濾過性, 脫色, 脫臭, 重金屬除去에 보다 우수한 凝集力을 가진 것, 또는 上水處理用에 適合하고 處理能이 좋은 것, 食品工業廢水에서 回收한 슬러지를 有効하게 利用할 수 있는 無毒性 凝集劑(슬러지는 飼料나 肥料로 使用可能한 것), 또는 食品에 添加할 수 있는 것들이 금후에 合成되어야 할 凝集劑일 것이다.

References

1. R. A. Ruhrwein, *Soil Sci*, **73** (1952), 485
2. E. F. Gloyna, *Water Resorces Sym.*, **3** (1970), 319.
3. B. P. 820560, Ger. Offen. 1932625, U. S. P. 2677679, 2677699, 2741568
4. U. S. P. 3329706, 日特公 昭 42-14523, 45-37001, 47-40041
1. Can. P. 595642
6. U. S. P. 3661868
7. Ger. P. 1102157, *Makromol. Chem.*, **57** (1962), 27.
8. 日特公 昭 48-56614
9. 日特公 昭 48-54020
10. Fr. P. 2178314, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **10** (1972), 595.
11. *J. Makromol. Chem.*, **1** (1966), 231, 工化 **74** (1971), 752.
12. U. S. P. 2923701, 3375233, 3461163, 3472740 *Makromol. Chem.*, **107** (1967), 64. U. S. P. 3288770, J. A. C. S., **79**(1957), 3128. *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **5** (1957), 1951. *J. Makromol. Sci. Chem.*, **6** (1970) 1419.
13. *J. Polymer Sci.*, **54**, (1960) 289, U. S. P. 2467523
14. *Makromol. Chem.*, **17** (1956), 77, 日特公 昭 36-23231
15. 日特公 昭 41-17965
16. B. P. 3755159, U. S. P. 675665
17. 日特公 昭 38-127, 41-18085

18. *J. Polymer Sci.*, **6** (1951), 523.
19. 日特公 昭 49-37440
20. U. S. P. 3145195, 日特公 昭 47-26581
21. 日特公 昭 49-54492, *J. Polymer Sci.*,
A-1, **11** (1973), 723, *ibid* **12** (1974), 953.
22. *J. Org. Chem.*, **9** (1944), 125, 化學工業,
18 (1967), 353
23. 高分子, **22** (1973), 159.
24. U. S. P. 3403114, *Makromol. Chem.*, **170**
(1973), 23.
25. I. E. C., **48** (1956), 2132, 有合化, **23** (1965),
510.
26. *J. Polymer Sci.*, A-1, **4** (1966), 2281,
日特公 昭 47-21385
27. B. P. 1336041, U. S. P. 3707465
28. U. S. P. 3647769
29. 日特公 昭 47-26585
30. U. S. P. 3320317, Ger. Offen. 2031622
31. 日特公 昭 49-13300
32. 有合化 **27** (1969), 111.
33. U. S. P. 3830735
34. U. S. P. 2597491
35. 工化, **60** (1957), 508.
36. U. S. P. 3830735
37. A. S. Michaels, IEC, **46** (1954), 1485
38. 日特公 昭 37-3143 (Dow), 40-20195
(ACCO)
39. 日特公 昭 35-7591, 42-26861, 44-3832,
Ger. P. 1124244
40. J. A. Beardsley, *Journal AWWA.*, Jan.
(1973).
41. 渡邊, 水道公論 **7** (1971), 3
42. R. S. Gale et al., *Water Pollution Control*,
69 (1970), 660,