

합성세제함유 폐수처리

李圭星

(환경처 기술감리위원)

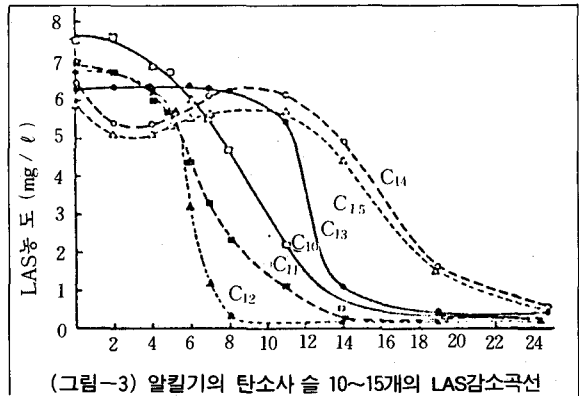
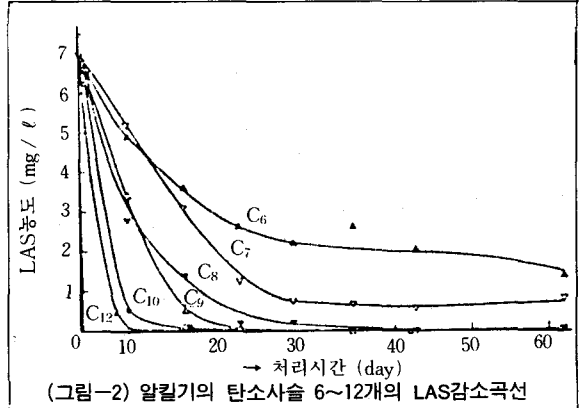
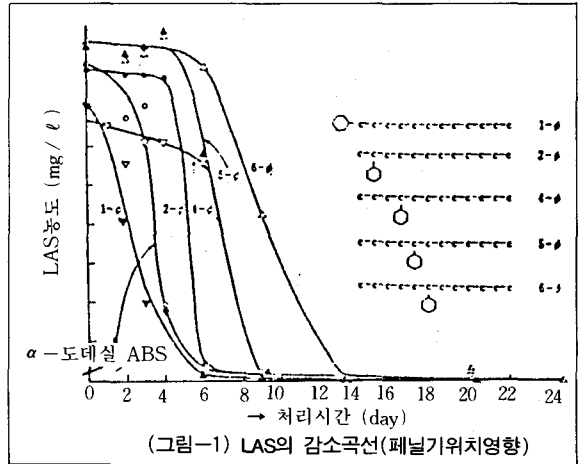
합성세제는 동물·식물성 유지가 원료인 비누의 대용품으로서 석유계 화합물인 폴리프로필렌계를 주원료로 하여 합성된 세척제로서 경성세제와 연성세제로 나누어진다. 경성세제는 분자구조가 분기형(radical)으로 물에 유입되면 3일 지난 후부터 용해되기 시작하는 ABS(Alkyl Benzene Sulfonatic Sodium)로서 미생물에 의해 분해속도가 아주 늦어 대부분 분해되지 않는다. 따라서 하천수나 폐·하수에 유입되면 수면위로 흰 거품막이 형성되어서 떠다니며 대기 중의 산소가 물로 전달되는 것을 차단시키거나 물이 부패하여 상수원수와 지하수에 유입되면 수질상태는 크게 악화된다.

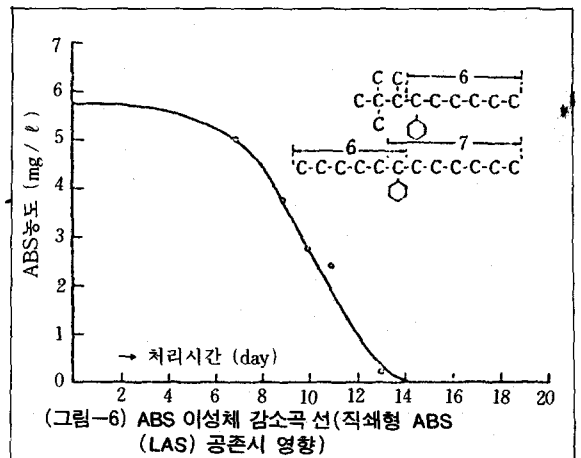
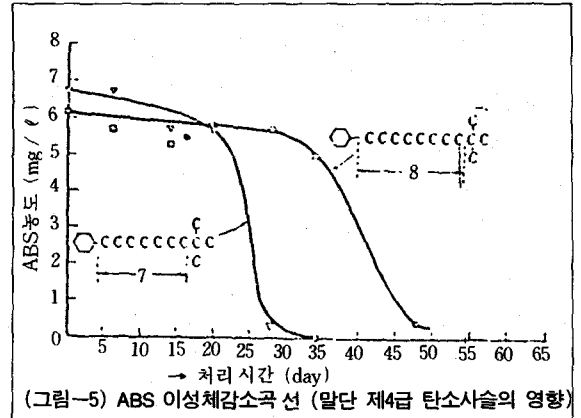
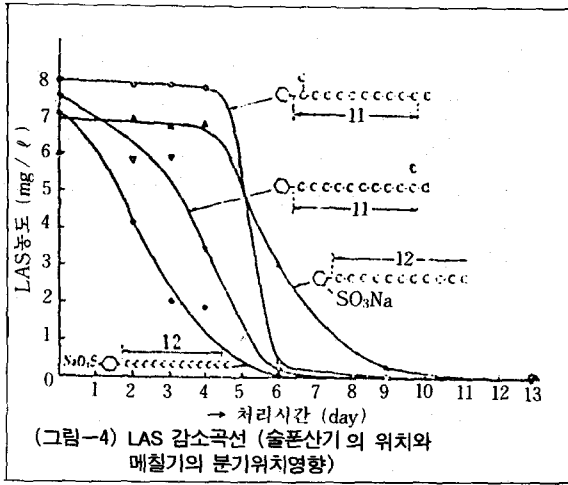
한편 연성세제는 직쇄구조를 가져 물에 유입되어 10시간 지나면 쉽게 분해되는 LAS(Linear Alkyl Benzene Sulfonate)로서 ABS보다 분해시간이 짧아 좋으나 어류에 대한 독성은 오히려 2~3배가 높고 세탁할 때 탈지 작용으로 피부염과 혈구파괴 등의 각종 장애를 일으킬 수도 있다.

Swisher는 ABS의 알킬기의 탄화수소와 분기의 상태, 페닐기, 술폰산기의 결합위치와 생분해성의 관계를 하천수의 미생물로서 검토했다. 따라서 직쇄형 LAS의 미생물에 의한 분해속도는 다음과 같은 결과를 얻어냈다.

① 술폰산기와 알킬기 말단과의 사이에 탄소수가 많을수록 분해가 빠르다. 따라서 분해에 도달하는 유도시간이 짧고 유도 후 분해속도도 빠르다. (그림-1 참조)

② 알킬기의 탄소사슬이 6~12개인 것일 때는 탄소수가 길수록 분해가 빠르고 (그림-2 참조) 특히 14, 15개가 되면 12개일 경우보다 분해가 늦어지나(그림-3참조) 순양이나 12개인 것과 혼합하는데 따라 분해는 빨라졌다. 또한 16, 18개로 되면 다시 분해가 빨라졌다.





③ 술폰산기의 위치에 대해서는 파라(para) 이성체가 올소(ortho) 이성체보다 분해가 빠름을 나타냈다.(그림-4참조)

한편 분기사슬형 ABS의 분해속도는 다음과 같은 결과를 얻어냈다.

① 알킬기의 기부(基部)나 말단에 1개의 메틸기 분기를 갖은 것은 분해 속도가 약간 늦어진다.

② 알킬기의 말단에 제4급 탄소를 갖는 것은 그것이 단독으로 존재할 경우에는 현저히 분해속도가 늦어지는 것(그림-5참조)으로 보이지만 그밖에 분기 없는 알킬기를 갖는 ABS가 공존할 경우나 한쪽의 말단에 분기없는 알킬기를 갖는 경우에는 약간 늦어지는 것을 볼 수 있었다(그림-6 참조). 직쇄상 ABS에 있어서는 알킬기 말단 메틸기가 W산화를 받은 후 B산화에 의해 말단에서 두개씩 탄소사슬이 끊겨 최후에 벤젠고리의 개열(開裂), 탈술폰화가 일어나는 것으로 사료된다.

太宰는 음이온성 계면활성제를 포함해 시판되는 대표적인 합성세제 (표-1 참조)에 대해 활성

표-1. 합성세제 원료의 종류

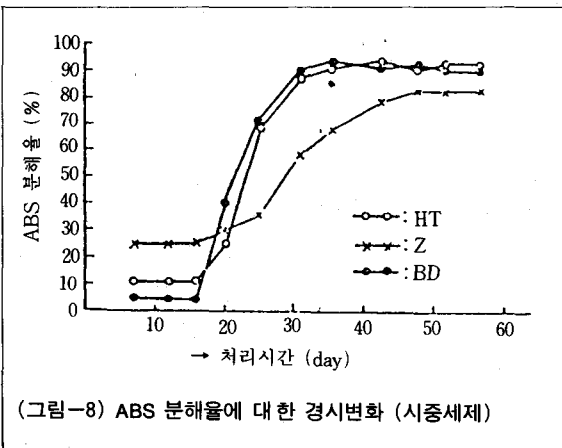
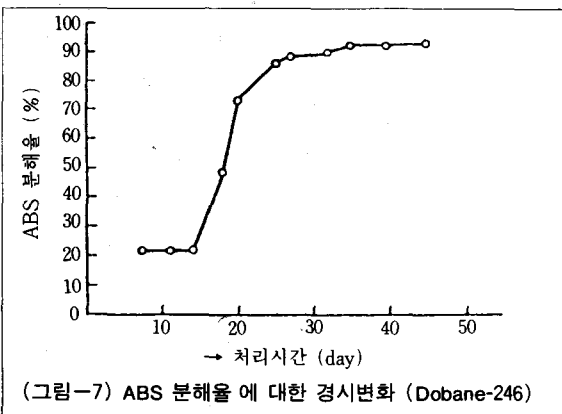
합 성 세 제	유효성분 (%)
Dobane-246(ABS)	63
Dodecene-1(LAS)	53
Nalkane N-500(LAS)	46
HT(ABS)	20
Z(ABS)	24
BD(ABS)	20
NW(고급알콜+LAS)	25(LAS로서)

오니에 의해 분해성을 검토했다. 활성오니는 미리 합성폐수(글루코스, 펩톤 및 인산 1칼륨을 각각 1000mg/l 인 용액으로 pH 7.0, cod 650mg/l)를 1일 4시간 간격으로서 3회, 활성오니 혼합액에 대해 33% 상정액과 교환하여 가해 25°C에서 반연속적으로 진탕배양해서 조제한다. 이 활성오니 (MLSS 4000~5000mg/l)로 상기 합성폐수의 5배 희석액과 합성세제를 약 20mg/l로 되게 첨가한 다음 이 조성의 합성세제를 포함한 합성폐수를 사용했고, 25°C에서 7일간 진탕법으로 반연속 처리하여 분해율을 구했다. 그래서 각 합성세제의 분해성에 대해서는 다음과 같은 결과를 얻어냈다.

① ABS계 세제는 분해하기 어렵고 그 분해율은 4~25%이었으나 LSA나 고급알콜계 세제는 쉽게 분해되어 97~100%의 분해율을 나타냈다.(표-2참조)

표-2 합성세제의 분해율

합 성 세 제	초발농도 (mg / l)	최종농도 (mg / l)	분 해 율 (%)
Dobane - 246	23.2	18.2	21.6
Dodecene - 1 LAS	24.8	0	100
Nalkane N - 500	20.0	0.5	97.5
Dobane - 246(50%) + Nalkane N - 500(50%)	22.8	8.0	64.9
H T	19.0	14.3	24.7
Z	24.0	23.0	4.2
B D	21.0	0.5	97.6
N W			



② 활성오니는 순양에 의해 적응적으로 ABS 분해율을 얻고 ABS계 세제에 대해서도 순양일수 30~50일에서 80~93%의 분해율이 얻어졌다.(그림-7, 8참조)

제4급탄소를 가진 화합물의 미생물에 의한 분해 기구에 대해서는 Mohanrao 등이 제4급 탄소를 함

유한 화합물에 순양한 활성오니를 이용해 검토했는데 천연에 존재하는 제4급 탄소를 갖는 화합물(비타민A, 펩톤산, 콜레스테롤 등)이 세균으로 완전히 분해, 대사되는 것에서 제4급 탄소를 갖는 합성화합물에 대해서도 분해가 일어난다고 했다. 실험장치로는 산기관을 비치한 2.0ℓ인 포기조(실용적 1.5ℓ)를 사용하였고 활성오니에 각 4급탄소(PTHA, DMGA, DMMA, DMSA, 2-DMGA, MEGA, DEGA, TMAA, TBAA, DMVA, PEOL, DMPO)를 가지고 가해 23시간 포기한 다음 1시간 정지하여 상징액을 바꾸어 넣어서 1일을 1cycle로 하는 반연속처리로서 했다. 활성오니는 처음에 하수에 초산나트륨이나 미량성분을 가해서 MLSS가 2000mg/l 될 때까지 증가하고 그다음 제4급탄소를 갖는 화합물로 바꾸어서 순양을 했다.

제4급 탄소를 갖는 화합물 중 어떤 종류의 화합물은 수 일 동안에 완전 분해가 되었지만 독성을 갖는 어떤 종류의 화합물은 순양시 수 주일이 걸렸다. 또한 한가지 활성오니로 분해가 어려운 화합물에 대해서는 다른 제4급 탄소를 갖는 화합물에 순양된 활성오니가 혼합되어 사용된 결과는 다음과 같다.

- ① 어떤 종류의 화합물은 순양활성오니에 의해 대사된다.
- ② 디카르복실산은 비교적 쉽게 대사되지만 모노카르복실산은 대사되기 어렵다.
- ③ 알콜은 대사되지 않는다.
- ④ 디카르복실산의 분해에는 제4급 탄소가 메틸기가 있는 것이 필요하다.
- ⑤ 3,3-디메틸 글루탈산을(그림-9)에 나타나는 것과 같은 경로로 대사된다.
- ⑥ 3,3-디메틸 글루탈산을 분해하는 세균은 *Bacillus pulvificiens*, *Flavobacterium breve*, *Nocardia asteroides*, *Nocardia paraffinae*, *Pseudomonas fragi* 등의 통상 토양세균이다.

또한 Horne 등은 제3급 부탄올을 함유한 폐수의 활성오니처리에 성공한 결과를(표-3과 4)에 나타냈으며, 이외에도 많은 보고중 오존산화, 이산화염소산화, 과수산화, 탈수산화반응이나 ABS의 황성분원으로서 이에따른 처리 등의 보고서도 찾

아볼 수 있다.

현재 시판되고 있는 합성세제 중 많은 비율을 차지하는 음이온성 합성세제는 주성분이 직쇄형 알킬벤젠 술포산염(LAS), 분기사슬형 알킬벤젠 술포산염(ABS), 알킬술페이트, 알킬에톡시술페이트, 알칸술포네이트, 알켄술포네이트 등으로 구성되었다. 이중 분기사슬형 ABS는 생물학적으로 분해되기 어려운 경성 계면활성제로 되고 현재에도 하·폐수처리장에 있어 제거율은 50%전후라고 본다. ABS는 석유화학공업의 발전에 따라 1960년대부터 합성세제용으로 수요가 크게 신장했으나 이에 따라 하·폐수 처리장에 있는 포기조의 거품발생이나 그 독성에 의한 활성오니나 메탄발효처리가능이 저하되어 큰 사회문제를 야기시키고 있다. 1965년경 ABS 대신 생물학적으로 분해

(표-3) 활성오니에 의한 제3급 부틸 알콜의 처리 (25°)

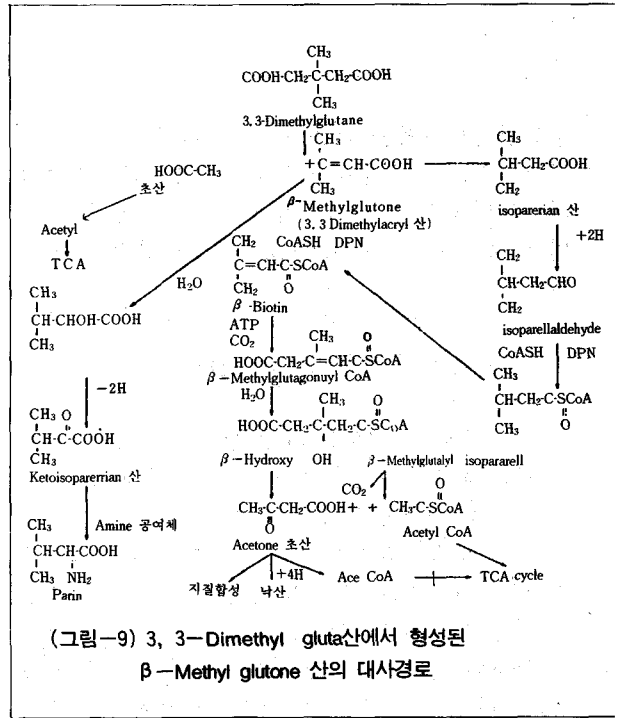
실험 번호	실험기간 (days)	원폐수의 TOC (mg/ℓ)	대류시간 (days)	평균 MLVSS (mg/ℓ)	단위 TOC 제거량	처리수중의 TOC (mg/ℓ)	TOC 제거율
1	18	600	4.3	1,180	0.12	17	97
2	12	1,800	4.3	1,600	0.26	23	98
3	15	376	3.0	750	0.14	57	85
4	34	1,350	3.0	3,200	0.13	69	95
5	15	343	1.0	1,200	0.27	20	94
6	15	1,300	1.0	6,600	0.18	114	91

(참조) ① 단위: mg-TOC / mg-MLVSS.day
 ② 제 3급 부틸알콜로서는 TOC(천유기탄소)로 1mg / ℓ 이하

(표-4) 활성오니에 의한 제3급 부틸 알콜의 처리 (25°C)

시료 번호	실험기간 (days)	원폐수의 TOC (mg/ℓ)	대류시간 (days)	평균 MLVSS (mg/ℓ)	단위 TOC 제거량	처리수중의 TOC (mg/ℓ)	TOC 제거율
7	22	1,240	3.0	3,100	0.13	108	91
8	23	1,370	3.0	3,900	0.11	140	90
9	15	1,330	1.0	5,800	0.21	116	92

(참조) 7: 제 3급 부탄을 1000mg / ℓ 와 에틸렌글리콜 모노메틸에틸 1000mg / ℓ 를 공존한 용액의 영향
 8, 9: 에탄올 700mg / ℓ, 제3급 부탄을 400mg / ℓ 와 에틸렌글리콜 모노메틸에틸 250mg / ℓ 를 공존한 용액의 영향



가능한 연성형 계면활성제(LAS)가 시장에 등장하여 1968년도에 생분해도 80%이상, 1970년 이후에는 85%이상으로 연성화가 서서히 진행되고 있다. 1967년에 합성 세제의 생분해도시험방법이 공업규격화됨으로서 실시한 바 LAS라 하여도 독성은 있다.

ABS와 LAS가 활성오니에 의해 처리와 분해에 미치는 영향을 조사해본 결과 須藤 등은 활성오니 처리에의 허용한계 농도가 경성세제에 대해서는 20mg / ℓ, 연성세제에 대해서는 40~50mg / ℓ 정도라고 했다. 일반적으로 생분해도가 85%라 하면 합성세제에 함유된 음이온성 계면활성제로서의 분해정도이며 ABS의 분해성이 향상되는 것보다 그 조성의 변화로 얻어지는 것이 많다고 본다. 음이온성 계면활성제는 알킬기의 탄소사슬이 5~6개까지 분해되면 메틸렌블루법으로는 검출안되고 계면활성제가 없어져 기포도 없다고 한다. ◻

우리위해 더 맑게 후손위해 더 푸르게