

## 알루미늄계 무기 고분자 응집제에서 알루미늄 폴리머 생성과 응집효율과의 상관관계

### The Correlation Between the Polymeric Aluminum Species of Inorganic Coagulant and Its Coagulation Efficiency

김지연<sup>1</sup> · 이창하<sup>1</sup> · 손진식<sup>2</sup> · 윤제용<sup>1,\*</sup>

Kim, Jee-Yeon<sup>1</sup> · Lee, Chang-Ha<sup>1</sup> · Sohn, Jin-Sik<sup>2</sup> · Yoon, Je-Yong<sup>1,\*</sup>

1 서울대학교 응용화학부

2 국민대학교 건설시스템 공학부

(2004년 1월 30일 접수, 2004년 5월 28일 최종수정논문 채택)

#### Abstract

The correlation between polymeric aluminum species of coagulant and its coagulation efficiency was investigated using several commercial polymeric Al(III) inorganic coagulants (Poly Aluminum Hydroxy Chloro Sulfate 2020 (PAHCS2020), Poly Aluminum Hydroxy Chloro Sulfate 2500 (PAHCS2500) which was introduced in Korean water treatment plants. The poly aluminum chloride (PAC), Poly Aluminum Hydroxide Chloride Silicate (PACS)) and the aluminum salts ( $AlCl_3$ , Alum ( $Al_2(SO_4)_3$ )) were used for the purpose of comparison.

The comparison of the coagulation efficiency of each coagulant was made by turbidity removal through the standard jar testing procedure and the determination of the hydrolytic Al(III) species was made by the ferron method which can differentiate the monomeric aluminum species from the polymeric aluminum species. Overall, PAHCS2020 and PAHCS2500 showed the better performance in turbidity removal than the aluminum salts. The performance of coagulation was even better without adjustment of pH during the coagulation experiment. The positive correlation between polymeric aluminum species of coagulant and coagulation efficiency was found.

**Key words:** coagulation, coagulant, aluminum polymer, ferron

**주제어:** 응집, 응집제, 알루미늄 고분자, 페론

\*Corresponding author Tel.: 82-2-880-8927, Fax : +82-2-876-8911, E-mail: jeyong@snu.ac.kr (Yoon, J.Y.)

## 1. 서론

응집 공정은 상수처리 공정 중의 중요 공정으로 미세한 입자성 물질을 잘 제거하기 위한 여과공정의 전처리 기능을 하며(Han and Kang, 1999), 색도 및 이취미 등의 영향물질인 용존성 오염물질의 제거도 가능하다. 따라서 효과적인 정수처리를 위해 응집 공정의 효율 향상은 매우 중요하다. 국내에서 널리 사용되고 있는 응집제로는 알루미늄과 철의 염화물과 황산염이 대부분인데 철보다는 알루미늄을 사용한 응집제가 많이 이용되고 있다.

알루미늄의 고분자 가수분해 종들이 응집 공정에 어떻게 중요한 역할을 하는지는 이미 수십 년 전부터 관심이 되어 왔으며 많은 연구들이 이루어졌지만(Stumm and Morgan, 1962; Packham and Shieham, 1977; Stumm and O'Melia, 1968; Hall and Packham, 1965; Fiessinger, 1978) 아직까지 정확한 메커니즘은 밝혀지지 않고 있다. 그럼에도 불구하고 알루미늄의 고분자 가수분해 종들이 응집 공정의 활성을 높여준다는 것에 대체로 동의한다. 알루미늄 가수분해 종들은 다양한데 크기가 작은 저분자의 경우 전체 전하량이 높아 음전하를 띄는 이온들이나 콜로이드성 입자들과 높은 활성을 보인다. 그러나 처리수에 투입될 때 희석이나 pH 변화에 따라 단분자종으로 분해되기 쉽다. 한편 분자량이 큰 콜로이드성 알루미늄 종들은 그 활성이 떨어지거나 침전되기 쉬운 단점이 있다(Buffle *et al.*, 1985).

보편적인 알루미늄 응집제로는 Alum이 있지만 상수관망에서 침전물을 형성시키거나, 저온에서 응집 효율을 저하시킨다(Amirtharajah and O'Melia, 1990). 최근에는 기존 응집제와 비교하여 응집 효율이 우수하고 응집 온도에 민감하지 않은 무기 고분자 응집제의 개발 및 사용이 증가하고 있다.

본 연구에서는 최근 상업적으로 국내에서 제조된 무기계 고분자 응집제인 Poly Aluminum Hydroxy Chloro Sulfate 2020, Poly Aluminum Hydroxy Chloro Sulfate 2500의 응집효율에 대해서 알아보고 알루미늄 고분자 종과 응집효율 간의 상관관계를 파악하고자 수행되었다. 비교 응집제로 국내에서 가장 널리 사용되고 있는 응집제인 Poly Aluminum Chloride (PAC), Poly Aluminum Hydroxide Chloride Silicate(PACS),

Table 1. Characteristics of several coagulants used in this study

	PAHCS 2020	PAHCS 2500	PAC	PACS
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% w/w)	11	13	17	17
Density(g/ml)	1.2	1.3	1.4	1.3
pH	1.9	1.7	0.9	0.9

AlCl<sub>3</sub>, Alum(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)를 사용하였다.

## 2. 재료 및 실험 방법

### 2.1. 응집제

본 연구에 사용한 무기 고분자 응집제는 Poly Aluminum Hydroxy Chloro Sulfate 2020(PAHCS 2020, 삼구화학), Poly Aluminum Hydroxy Chloro Sulfate 2500(PAHCS 2500, 삼구화학)이다. 응집 효율 비교 실험을 위하여 Poly Aluminum Chloride(PAC), Poly Aluminum Hydroxide Chloride Silicate(PACS)와 Alum, AlCl<sub>3</sub>을 사용하였다. 본 연구에 사용된 응집제의 일반 특성을 Table 1에 정리 하였다.

### 2.2. 응집 실험

응집 실험은 표준형 Jar test장치를 이용하여 수행하였다. 표준형 Jar test장치는 6개의 교반 장치를 갖추었으며 two-blade로 된 paddle크기는 3cm(w)×9cm(l)였다. Jar는 2L용량의 사각형이었으며 교반속도를 적절히 조절하여 실험하였다. 급속 및 완속 혼합의 교반 조건은 각각 300rpm 1분, 70rpm 7분, 40rpm 7분과 25rpm 5분으로 하였으며 완속 교반 후 침전시간은 30분으로 하였고 침전 후 상정액은 수표면 밑 6cm 지점에서 장치된 sampling port를 통해 채취하여 분석하였다. 응집 실험에는 카올린(Aldrich Co.)을 이용하여 응집 실험전의 탁도를 10NTU로 조정된 인공시수를 사용하였다. 응집제 주입 전후의 탁도는 탁도계(Micro 100 Turbidimeter, HF Scientific, inc.)로 측정하였다. Alum, AlCl<sub>3</sub>를 제외한 응집제들의 주입 농도는 원액을 희석하여 1mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ~6mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / L로 변화시키면서 응집실험을 수행하였다. Alum, AlCl<sub>3</sub>의 경우에는 10mM stock solution을 제조한 후 희석하여 사용하였다. 응집실험은 상온(약24°C)에서 실험하였으며 pH는 조정하지 않는 경우와 조정된 경우로 실험을

수행하였고 pH를 조정한 경우에는 1M의 NaOH를 사용하여 응집제 주입 후의 pH를 7.2 정도로 유지하였다. 응집 효율 실험의 재현성 확인을 위하여 일부 조건 (4.5mg/L (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기준)) 응집 효율 실험을 3회씩 실시하여 평균값을 사용하였다.

### 2.3. 알루미늄 가수분해 종의 분석

응집시 발생하는 알루미늄 가수분해 종의 분석은 ferron(8-hydroxy-7-iodoquinoline-5-sulfonic acid) 분석법을 통하여 시행하였다(Jardine and Zelazny, 1986; Parker *et al.*, 1988). Ferron 분석법에 의하면 총 알루미늄은 용존성과 침전성으로, 그리고 용존 알루미늄은 단분자성과 고분자성 알루미늄으로 구분된다(식(1)). 고분자성 알루미늄은 총 용존 알루미늄에서 측정된 단분자성 알루미늄을 빼어서 계산하였다. Ferron과 알루미늄 가수분해 종들과의 반응속도 차이로 인해 단분자성 알루미늄(Al<sub>1</sub>)은 ferron과 순간적(10초 이내 반응한 부분)으로 반응하며 고분자성 알루미늄(Al<sub>2</sub>)은 ferron과 느리게 반응하여 평형에 이른다(식(2)). 침전물 알루미늄(Al<sub>c</sub>)은 ferron과 전혀 반응하지 않는다(Han and Kang, 1999). 침전물 알루미늄은 용액 중에 총 알루미늄 농도에서 Al<sub>1</sub>, Al<sub>2</sub>의 농도를 감하여 계산하였다.

$$Al_t = Al_1 + Al_2 \quad (1)$$

$$Al_2 = Al_0(1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

Al<sub>0</sub> = 초기 용액내에 존재하는 Al<sub>2</sub> (polymer Al)

Al<sub>1</sub> = t시간에 ferron과 반응한 Al

k = Al<sub>2</sub>종의 1차 반응속도 상수

Ferron 발색시약은 [1.58mM ferron(8-hydroxy-7-iodoquinoline-5-sulfonic acid) + 0.28mM o-phenanthroline] 500ml에 0.95mM sodium acetate 200ml와 hydroxylamine sulfuric acid 시약 [0.32mM NH<sub>2</sub>OH · HCl + 0.11mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] 200ml가 혼합된 시약에 증류수를 가하여 최종 1L를 만들었다. 발색시약은 실험 5~7일 이전에 제조하여 사용하였다(Parker and Bertsch, 1992; Han *et al.*, 1999).

단분자성 알루미늄(Al<sub>1</sub>) 표준용액(10mM)은 AlCl<sub>3</sub> (Aldrich Co.)를 증류수에 용해시켜 제조하였으며 이는 10<sup>-4</sup>M의 100% Al<sub>1</sub> 용액이다. 알루미늄 종의 농도 측정은 모든 응집제의 응집 효율이 전체적으로 좋은 조건에서 수행하였으며(4.5mg/L(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기준)) 이 때의 희석한 샘플의 전체 Al농도는 대략 1×10<sup>-4</sup>M 이었다. 알루미늄 종의 농도 측정을 위해 시료와 ferron 혼합시약을 반응시킨 후 363nm에서 12시간 동안 UV 흡광도를 측정하였다. Ferron 농도가 시료내의 Al농도의 50배 이상이 되도록 하여 실험하였으며 측정된 흡광도의 증가값을 통해 알루미늄 가수분해 종의 분율을 계산하였다. 재현성 검증을 위해 실험을 5회씩 실시하여 평균값을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 응집제의 응집 효율 실험

응집제에 따른 Jar test결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보면 응집제에 따라 탁도 제거율이 크게 달라짐을 알 수 있다. PAHCS 2020, PAHCS 2500 응집제의 경우 주입 농도에 관계없이 90% 이상의 높은 탁도 제거율을 보였다. 다음으로는 PACS였고 PAC와 Alum은 80%를 넘지 않았다. 응집 후 pH

Table 2. Turbidity removal by each coagulant without pH adjustment(%)

as Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PAHCS 2020	PAHCS 2500	PAC	PACS	Alum	AlCl <sub>3</sub>
1mg/L	95	94	76	89	72	71
1.5mg/L	93	94	74	84	76	71
3.0mg/L	94	93	76	80	74	71
4.5 mg/L	94±0.51	94±0.37	76±1.37	88±1.86	68±1.66	74±0.45
6.0mg/L	93	93	74	89	67	76

(Initial turbidity = 10NTU)

Table 3. Turbidity removal by each coagulant with pH adjustment (pH 7.2)(%)

as Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PAHCS 2020	PAHCS 2500	PAC	PACS	Alum	AlCl <sub>3</sub>
1.5mg/L	94	93	90	90	86	82
3.0 mg/L	96	94	91	93	86	80
4.5 mg/L	98±0.88	97±1.37	92±0.87	92±1.71	87±0.73	84±1.18
6.0 mg/L	97	96	92	92	90	83

(Initial turbidity = 10NTU)

가 PAHCS 2020, PAHCS 2500은 6.9~7.1 정도로 유지된 반면 PAC, PACS, Alum의 경우 응집 후 pH가 6.5~6.7로 감소하였다.

응집제 주입에 따른 응집 pH 변화가 응집 효율에 미친 영향을 검토하기 위하여 pH를 유지하면서 응집 실험을 수행하였다(Table 3). Table 3에서 보면 pH를 조정하지 않았을 경우와 비교하여 PAC, PACS, Alum, AlCl<sub>3</sub>들이 전반적으로 탁도 제거율이 향상되었다. 이는 이러한 응집제들의 응집효율이 pH에 민감한 것임을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고 Table 2에서 보여주었던 PAHCS 2020, PAHCS 2500 가 갖는 상대적으로 높은 탁도 제거율은 유지되었다.

### 3.2. 알루미늄 가수분해 종의 분석

Ferron법을 이용한 알루미늄 종 분포를 Table 4에 나타내었다. 알루미늄 염(Alum, AlCl<sub>3</sub>)의 경우 Al<sub>3</sub>, Al<sub>6</sub>, Al<sub>c</sub>의 경계가 분명한 반면 무기 고분자 응집제들의 경우 생성된 모든 알루미늄 가수분해 종들이 ferron시약과 반응하였다. Table 4의 결과로부터 응집제 PAHCS 2020, PAHCS 2500의 알루미늄 polymer 함량이 다른 응집제들에 비해 매우 높게 나타났으며 다음으로 PACS, PAC, AlCl<sub>3</sub>, Alum순으로 높게 나타났다.

Fig. 1에서 보면 모든 응집제에서 단분자 알루미늄 종에 의한 초기 순간적인 흡광도 증가 후 고분자 종들에 의한 의사 1차 반응을 따르는 느린 흡광도 증가가 관찰되었다. 또한 응집제에 따라 알루미늄 고분자 종들에 의한 1차 반응의 속도가 다르게 나타남을 알 수 있다. 이는 응집제 별로 생성된 알루미늄 종의 종류와 농도가 다르다는 것을 의미한다. 알루미늄 염(Alum, AlCl<sub>3</sub>)의 경우 고분자 종들이 반응시간 4시간 이내에 비교적 빠른 속도로 ferron 시약과 반응하여

평형에 이르렀다. 한편 무기 고분자 응집제들의 경우 생성된 고분자 가수분해 종들이 매우 느린 속도로 ferron 시약과 반응하여 총 반응시간에 걸친 점진적인 흡광도 증가가 관찰되었다.

### 3.3. 응집효율과 고분자 가수분해 종(Al<sub>6</sub>) 비율의 관계

고분자 가수분해 종(Al<sub>6</sub>)이 응집 효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 각각의 Jar test 결과 얻은 탁도 제거율과 ferron발색 실험으로부터 구한 Al<sub>6</sub> 비율을 비교하였다(Fig. 2). Fig. 2에서 보면 각 응집제별 탁도 제거율과 Al<sub>6</sub> 비율은 양의 관계를 나타냄을 알 수 있다. 이같은 결과는 응집시에 생성되는 고분자 알루미늄 가수분해 종들의 양이 응집 효율에 상당히 긍정적인 영향을 미친다고 생각할 수 있다. 응집실험시 pH를 7.2로 유지하였을 때에도 고분자 종과 응집효율의 양의 상관관계는 기울기는 감소하기는 하였지만 유지

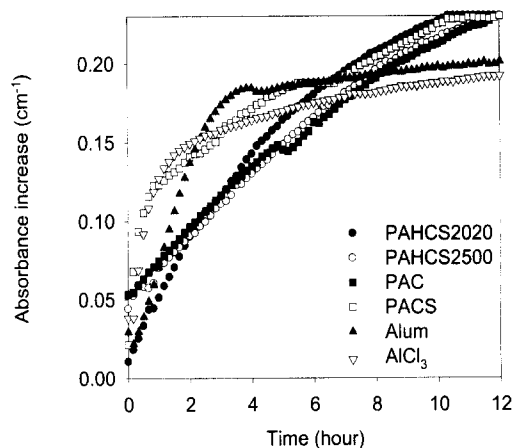
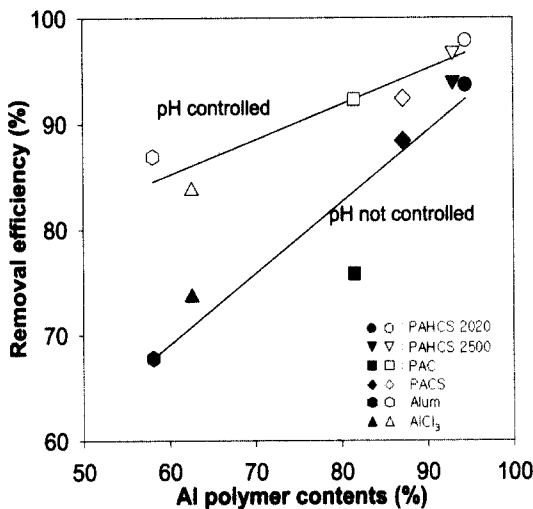


Fig. 1. Absorbance-time profile of each coagulant in ferron assay.

**Table 4.** Fractional distribution of Aluminum species of each coagulant formed during the coagulation experiment (4.5mg/L as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ).

%	PAHCS 2020	PAHCS 2500	PAC	PACS	Alum	AlCl <sub>3</sub>
Al <sub>a</sub>	5±0.88	7±1.37	18±0.87	13±1.71	33±2.73	24±3.18
Al <sub>b</sub>	95	93	82	87	58	63
Al <sub>c</sub>	-	-	-	-	9	13

([Al]<sub>T</sub> = 10<sup>-4</sup>M)



**Fig. 2.** The relationship between the content of polymeric aluminum species(%) and the coagulation removal efficiency(%).

됨을 알 수 있다. 따라서 **Table 1**과 **Table 2**에서 보인 PAHCS 2020, PAHCS 2500 응집제의 높은 응집효율은 직접적인 증거는 아니지만 응집시에 생성되는 고분자 알루미늄 종의 높은 분율 때문으로 설명할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 PAHCS 2020, PAHCS 2500, PAC, PACS와 알루미늄 염, Alum, AlCl<sub>3</sub>을 사용하여 응집시에 생성되는 고분자 알루미늄 가수분해 종들과 응집 효율과의 관계를 살펴보았다. 주요 연구 결과로는 인공시수를 이용한 응집실험에서 PAHCS 2020, PAHCS 2500가 PAC, PACS, Alum, AlCl<sub>3</sub>보다 탁도 제

거율이 높았고 고분자 알루미늄 종의 분율 역시 높았다. 응집시에 생성되는 고분자 알루미늄 종과 탁도제 거율은 양의 상관관계가 있었으며 양의 상관관계는 응집 실험시 pH를 조정하지 않았을 경우 더 좋게 나타났다. 이는 효율 좋은 응집제 개발 방향에 있어 응집작용시의 알루미늄 고분자종 함량 증가가 중요한 고려사항이 될 수 있음을 의미한다. 그러나 본 연구가 인공시수를 이용한 결과인 만큼 이와 같은 결과가 실제 상수원수를 이용한 경우에 적용될 수 있는 지 여부는 추가적인 연구가 필요하다.

#### 감사의 글

본 연구는 삼구화학공업(주)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- 하기성, 정현석(1999) 규산황산알루미늄의 응집특성에 관한 연구, *대한환경공학회지*, **21**(11), pp. 2079-2089.
- 한승우, 정철우, 강임석(1999) 상수처리용 합성 무기고분자 Al(III)계 응집제의 화학적 특성, *한국환경과학회지*, **8**(6), pp. 711-716.
- 한승우, 강임석(1999) PACl 응집제의 특성 및 기타 Al(III)계 응집제와의 응집특성 비교, *한국물환경학회지*, **15**(3), pp. 345-352.
- Amirtharajah A, O'Melia C.R. (1990) *Water quality and treatment*, 4<sup>th</sup> ed., 269, McGraw-Hill, NY.
- Buffle, J., Parthasarathy.N., Haerdi.W. (1985) Importance of speciation methods in analytical control of water treatment processes with application to fluoride removal from waste waters, *Wat. Res.*, **19**(1), pp. 7-13.
- Fiessinger F. (1978) Coagulation and flocculation. Part I. Coagulation, *Int. Wat. Supply. Ass. Congr. Proc.*, **12**, E-I-E-

- 10.
- Jardine P.M., Zelazny L.W. (1986) Mononuclear and polynuclear aluminum speciation through differential kinetic reaction in ferron, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, pp. 895-900.
- Packham R.F., Shieham J. (1977) Development in the theory of coagulation and flocculation, *J. Inst. Wat. Engng Sci.*, **31**, pp. 96-108.
- Parker D.R., Zelazny L.W., Kinraide T. B. (1988) Comparison of three spectrophotometric methods for differentiating mono- and polynuclear hydroxy-aluminum complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**, pp. 67-75.
- Parker D.R., Bertsch P.M. (1992) Identification and Quantification of the "Al<sub>13</sub>" Tridecameric polycation using ferron, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, pp. 908-914.
- Stumm W., Morgan J.J. (1962) Chemical aspects of coagulation, *J. Am. Wat. Wks. As.*, **54**, pp. 971-994.
- Stumm W., O'Melia C. R. (1968) Stoichiometry of coagulation, *J. Am. Wat. Wks. As.*, **60**, pp. 514-539.