

공업용 폴리황산알루미늄의 제조에 관한 연구

육창규 · 이내우* · 최재욱* · 김종래**
부산공업대학교 산업대학원, *안전공학과, **화학공학과
(1995년 9월 27일 접수)

A Study on Preparation of Industrial Polyaluminium Sulfate

Chang-Gyu YOUK, Nae-Woo LEE* Jae-Wook CHOI* and Jong-Rae KIM

Dept. of Industrial Graduate School, *Safety Engineering,

**Chemical Engineering, Pusan National University of Technology, Pusan 608-739, Korea

(Manuscript received 27 September 1995)

To improve coagulation characteristics and to reduce dosage of chemicals in watertreatment, polyaluminium sulfate was manufactured by reaction of polymerization between aluminium sulfate and sodium aluminate. As the results of affirmation and performance test, the yield of product was about 24% from molecular cut off levels by ultrafiltration method. The type of molecular is nearly affirmed as a kind of complex like $Al_m(OH)_n^{(3m-n)+}$ from Scanning Electron Microscopy (S.E.M.) and X-ray diffraction test. Since the synthesized polymer was supposed to be quasi, further study for stabilization was required.

Key words : P.A.S. (Polyaluminium Sulfate), Coagulation.

1. 서 론

상하수 및 폐수중 부유물질들은 그들이 가지고 있는 음전하 때문에 잘 침전되지 않는다는 것이 알려져 있고, 이러한 물질들의 전하를 감소시켜 입자들을 응집시키기 위하여 여러가지의 응집제를 사용하여 왔다. 그 중에서 황산알루미늄 $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ 은 응집제로 다량 사용될 뿐만 아니라, 제지공업에서 교질제, 석유화학과 관련된 사업장에서 탈취제로 사용되는 필수적인 약품이다. 그러나 상하수 및 폐수처리에 사용중인 황산알루미늄은 온도에 민감하여 동절기와 같은 경우는 응집능력이 저하되기 때문에 처리약품이 과량 소비되고 플록형성 시간이 길어지는 단점이 있다.

특히 부유물의 응집은 C.C.C (Critical Coagula-

tion Concentration: 임계응집농도) 이상의 농도에서 응집이 가능하며, 응집제의 양전하가 낮을수록 보다 많은 양의 응집제가 투입되기 때문에 이렇게 과량투입에 의해 처리된 물에는 Alumina와 같은 중금속 물질이 다량 존재하게 될 것이며, 상수도의 경우에는 노인의 치매현상과 같은 사회적인 문제를 야기시킬 수도 있다. 이러한 단점은 응집제의 전하 증가에 의해 개선될 수 있고 높은 양전하를 띤 이온들은 다기능성 고분자물인 폴리황산알루미늄 [Polyaluminium sulfate (PAS)] 등의 생산에 의해 해결될 수 있으며, 이것은 알루미늄염의 용액을 알칼리화 함으로서 제조될 수 있다¹⁻⁴⁾.

이러한 응집침전에 관한 기본이론과 정수시설에 대한 응집제의 중요성을 인식하게되어 이에 대한 연구가 본격화되고 있다. Brosset등⁵⁾은

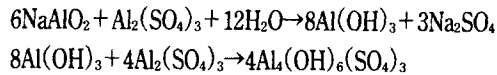
$[Al_6(OH)_5]^{3+}$ 가 Matijevic등⁶⁾은 $[Al_6(OH)_{20}]^{4+}$ 와 같은 폴리 알루미늄 이온이 존재한다고 제안하였다.

또한 Turner등⁷⁾은 $AlCl_3$ 에 $NaOH$ 를 첨가한 실험에서 온도변화, 시간의 경과 및 $NaOH/Al$ 의 비율에 따른 폴리 황산알루미늄 이온의 상태가 변화하는 것을 연구하였다. 본 연구에서는 공업용 황산알루미늄 $[Al_2(SO_4)_3]$ 과 알루미늄산 나트륨 ($NaAlO_2$)을 사용하여 응집효과가 우수한 다기능성 무기고분자 물질인 Polyaluminium sulfate (PAS)를 제조하여 생성물의 구조와 중합도 등을 예측하고 이것을 이용한 부유물의 응집능력을 확인하여 용수및 폐수의 효과적인 처리에 기여하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1 제조방법

폴리황산 알루미늄 (PAS)의 제조에는 공업용 황산알루미늄 $[Al_2(SO_4)_3]$ 과 알루미늄산 나트륨 ($NaAlO_2$)이 사용되고 생성반응식은 다음과 같이 예측된다.



이렇게 생성되는 폴리황산알루미늄은 이론적인 염기도가 약 50%가 되며, 실제로는 $Al_m(OH)_n^{(3m-n)+}$ 형태로 된 여러가지의 착이온을 포함한다. Fig. 1에서 나타낸 바¹⁾와같이 다가(多價)의 착이온으로서 $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ 와 $Al_2(OH)_2^{4+}$ 등으로 존재하며 일반적인 구조식은 아래와 같고 이 용액은 높은 알루미늄 농도와 염기도로 만들어진다.

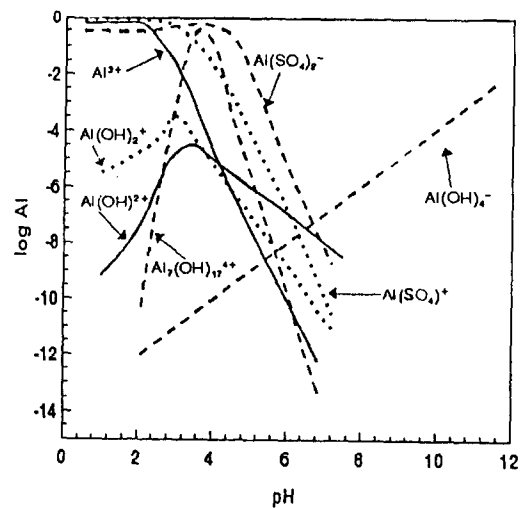
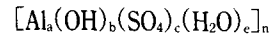


Fig. 1. Concentration of different Al complexes as a function of pH.

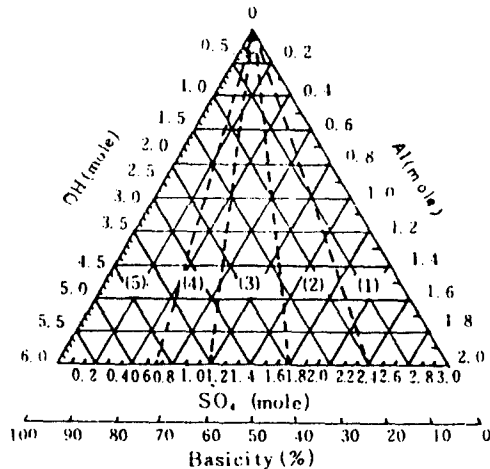


Fig. 2. Diagram of Stability on composition⁴⁾.

- (1) Stable region
- (2) Unstable region of low basicity
- (3) Quasistable region
- (4) Unstable region of high basicity
- (5) Decomposed and Precipitated region

여기에서 a, b, c, e 및 n은 고분자물질의 조성비를 나타내는 상수이다.

2.2 안정성

포리황산알미늄은 성분중에 다가 음이온인 SO_4^{-2} 를 다량으로 함유하고 있기 때문에 염기도의 상승에 따른 Polyaluminium 이온의 증가에 의하여 복잡한 상호작용이 생긴다. 특히 점도, pH, 동결점, 안정성, 희석도 등에 현저한 차이가 있다. 즉 포리황산알미늄은 염기도, 중합도가 높을수록 물리화학적 영향을 받기 쉬우며 열역학적으로 불안정하게 되므로 고염기성 용액을 만들기 어려우며 제조조건에 따라 약간의 차이가 있다. Fig. 2의 조성도⁴⁾에서 Al, SO_4 , OH의 각 몰수와 염기도와와의 관계를 나타내고 있다.

3. 실험

3.1 실험장치

본 연구에 사용한 실험장치는 회분식 실험장치로서 Fig. 3과 같이 제작하여 사용하였다. 반응기는 내용적이 14,700 ml이고 재질은 SS-316으로서 제작하여 rubber lining을 하였으며, 반응기의 온도를 조절하기 위하여 3 kw의 Immersion heater를 내장하고 PID조절기로서 전류치를 제어하여 필요한 온도로 조절하였다. 또한 고속교반을 위하여 최대 회전수가 약 1500 rpm인 교반기를 설치하였으며, 반응의 단계를 정량적으로 조절하기 위하여 Micro-tube pump (EYELA, MP-3)를 사용하였다.

3.2 제조실험

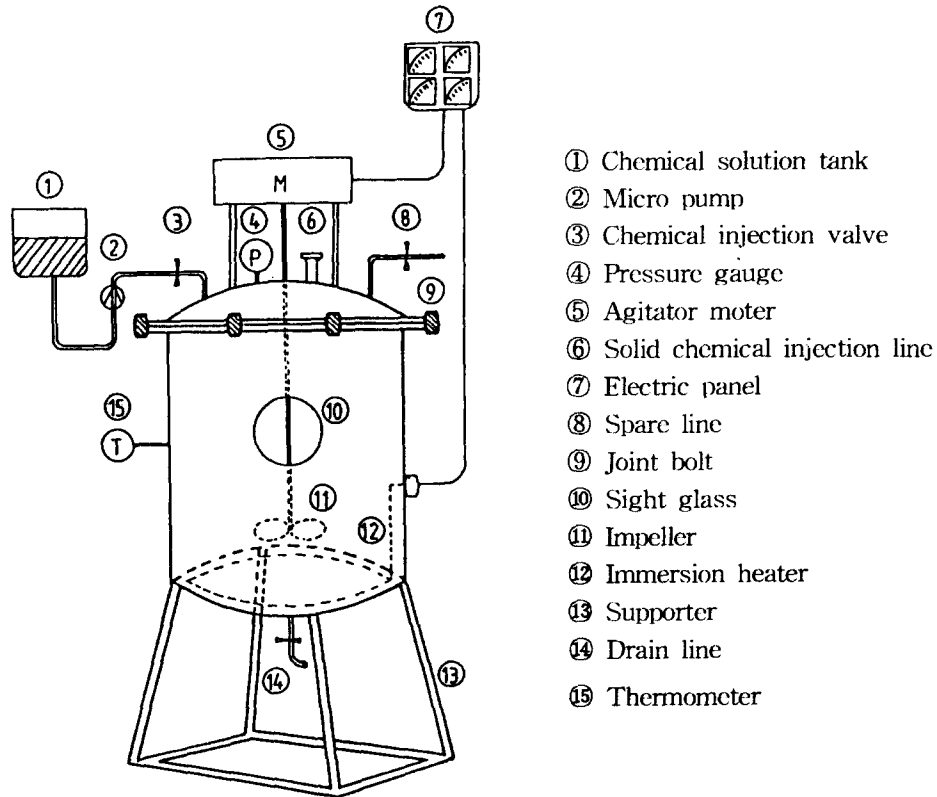


Fig. 3. Schematic diagram of PAS preparation apparatus.

포리황산알미늄은 40% $Al_2(SO_4)_3$ 용액과 28% $NaAlO_2$ 의 용액으로서 제조하였으며, 초기에 액체량 반 2750 ml를 반응기내에 주입하였다. 이 용액은 20℃에서 1500 rpm으로 고속 교반하면서 sodium aluminate용액 530 ml를 Micro tube 펌프로 50분 동안 서서히 반응기내에 주입하면서 반응시킨 후, 온도를 2시간 동안에 70℃까지 상승시켰다. 혼합물을 반응기내에서 계속 교반하면서 냉각시키면 투명하게 되고 염기성 포리황산알미늄이 제조된다.

3.3 확인실험

3.3.1 산화 알루미늄의 농도

제조된 포리황산알미늄의 Al_2O_3 농도 실험은 고주파 플라즈마 (ICP: Inductively Coupled Plasma, Model: LAB-TAM 8440)염광분석에 의했다. 0.04 Torr이하의 진공상태에서 아르곤 플라즈마 불꽃에 분무기를 통한 액상시료를 분사시키면 발생하는 특정파장의 세기로서 농도를 측정하였으며 시료 0.3g을 왕수 50 ml에 용해시켜, 250 ml용액을 제조 후 237.3 nm의 파장하에서 주입하여 측정하였다.

3.3.2 염기도

염기도의 시험법은 보건사회부 고시 제91-30호 (1991.5.: 위생용품의 규격및 기준)에 의한 것으로 시료 2g을 정밀하게 달아 삼각 플라스크에 넣고 물 30 ml에 희석시킨 후, 0.5N 염산 25 ml를 가하고 시계접시를 덮은 다음 수욕상에서 10분간 가열하고 식힌다음 50% 불화칼륨용액 25 ml와 페놀프탈레인을 지시약으로 가해주고 0.5N 수산화나트륨으로 적정하였다.

3.3.3 포리황산알미늄의 분자량 분포측정

액상 포리황산알미늄 분자량의 분포를 확인하기 위하여 한외여과법 (Ultrafiltration method: Amicon 8050, USA)을 사용하였으며 사용한 한외여과

막의 공칭 분획분자량이 1,000, 3,000, 10,000, 30,000, 50,000 및 300,000의 6종류이었다. 각 여과막을 전용의 교반용 홀다에 고정하고 포리황산알미늄 제조액 50 ml를 일정한 여과압력 50psi로 여과했다. 이 여과막은 제조시에 건조를 방지하기 위하여 글리세린으로 처리한 것으로서 보존제로 나트륨 아지드가 부가되어 있기 때문에 사용하기 전에 제거하여야 한다. 따라서 광택이 있는 면을 적어도 1시간이상 증류수에 침적시키고 물을 세번정도 교환하여 세척시켰다. 여과를 시작하기 전에 적어도 5분 정도는 압력 약 55psi정도의 증류수로 표면을 세정하였다.

3.3.4 주사 전자현미경 (Scanning Electron Microscopy)과 X선회절 (X-Ray diffraction)분석에 의한 구조관찰

제조된 액상 포리황산알미늄의 구조를 관찰하기 위하여 시료를 모두 105℃에서 건조하여 생성시킨 시료입자를 향량이 될때까지 건조하여 주사 전자현미경 (Hitachi, Model S-2700)으로 생성물의 표면상태를 촬영하여 검토하였고, X선회절 분석기 (Rigaku, Model B-MaxIII B)로써 생성된 고분자물질의 결정구조를 관찰하였다.

3.4 응집실험

응집실험은 황산알미늄과 포리황산 알미늄의 응집성능을 비교하기 위한 것으로, 각각의 약품에 대한 최적 주입량의 결정을 위한 실험을 먼저 Jar-tester로 행하였다. Jar-tester의 조작조건은 5분간 급속교반, 20분간 완속교반후 30분간 정지하여 플록을 침전시킨 후 상등수를 채취하여 각각의 탁도를 비교하였다.

4. 결과 및 검토

4.1 포리황산알미늄의 생성 및 안정도

Table 1. Analysis results of manufactured Polyaluminium Sulfate

Item	sample	Typical value (PAC)	Batch 1	Batch 2	Batch 3
Al ₂ O ₃ (%)		7이상	8.6	7.8	7.5
Basicity(%)		40~60	40.05	43.95	44.09
Specific gravity		1.2이상	1.2809	1.2778	1.2734
Turbidity(N.T.U)		-	10	9.5	10
pH		3이상	4.35	4.26	5.25
As(ppm)		10이하	N	N	N
Fe(%)		0.3이하	0.001	0.003	0.002
Pb(ppm)		10이하	N	N	N
Cd(ppm)		2이하	0.59	0.40	0.40
Cr(ppm)		10이하	0.20	4.37	1.99
Mn(ppm)		25이하	0.59	1.19	0.80
Hg(ppm)		0.2이하	0.04	0.01	0.02
NH ₃ .N(%)		0.01이하	0.001	0.001	0.001

폴리황산알루미늄의 제조액을 분석한 결과 Table 1과 같은 조성이 확인되었으며, 이것은 일반적으로 많이 쓰이고 있는 황산알루미늄이나 폴리염화알루미늄(Polyaluminium chloride)의 성능과 비교해 볼때 상당히 효과가 있는 제품인 것으로 확인되었다.

염기도는 조성, 구조, 이화학적 성질, 응집효과 등에 매우 밀접한 관계가 있는 중요한 성질이며 전 알루미늄의 당량과 알루미늄에 결합하고 있는 OH의 비율로서 SO₄/Al 당량비와 OH/Al 당량비의 합은 1이 된다. 따라서 일반적인 염기도의 계산법은 다음과 같다.

$$\text{염기도} = 1 - \text{SO}_4/\text{Al 당량비}$$

폴리황산알루미늄은 중축합 작용에 의하여 생성되는 염기성 다핵 착이온 구조를 가지고 있는 무기 고분자 화합물로서 조성에 대한 안정도는 Fig. 2에 의해 확인되었다. 본 연구에서 제조된 폴리황산알루미늄은 염기도가 약 40~44이며 알루미늄 농도는 약 1.47 mol 정도이기 때문에 Fig. 2의 준안정영역에 해당하며, 따라서 상온에서는 장기간에 걸쳐 성능을 유지할 수 있는 안정도에 대한 연구가 계속되어 폴리황산알루미늄의 보존성에 대한 보완이 필요한

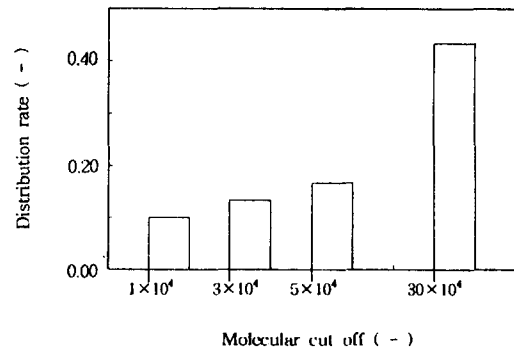


Fig. 4. Distribution rate of PAS molecular cut off.

것으로 사료된다.

4.2 폴리황산알루미늄의 분자량 분포 측정

한외여과법을 이용하여 액상 폴리황산알루미늄의 분자량 분포를 측정한 결과 약 76% 정도가 분획분자량 1,000이하에서 여과되었으며 나머지 24% 정도가 Fig. 4에 나타낸바와 같이 분획분자량 10,000, 30,000, 50,000 및 300,000에서 10.14, 21.62, 24.32 및 43.92%로 존재함을 확인하였으므로 이 공정의 수율

은 24% 정도이고 생성된 무기고분자의 분자량이 상당히 크다는 것을 알 수 있다. 역시 알루미늄 농도는 I.C.P로 분석하였다.

4.3 주사 전자현미경 (SEM)과 X선회절 (XRD)분석에 의한 구조관찰

주사 전자현미경으로 촬영한 황산알루미늄과 폴리황산 알루미늄의 사진을 Fig. 5(a)와 (b)에 나타내었다.

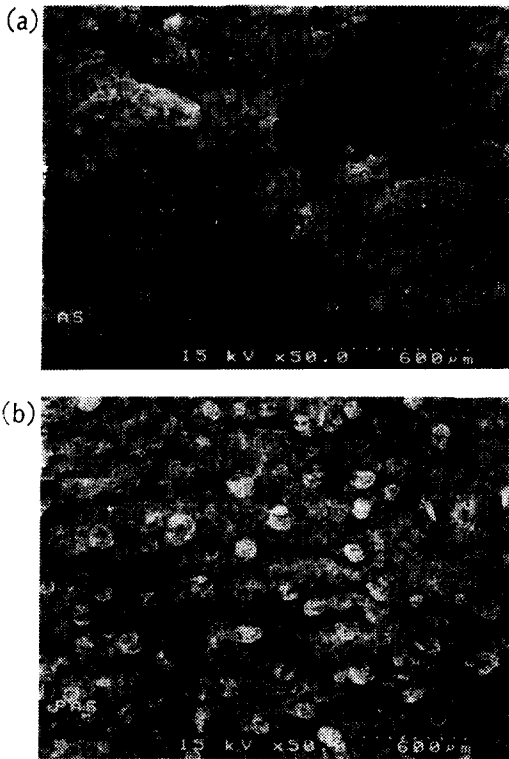


Fig. 5. Comparison of SEM images between Aluminium sulfate and Polyaluminium sulfate.
(a) Aluminium Sulfate (b) Polyaluminium Sulfate

Fig. 5(a)와 (b)에 나타난 황산알루미늄과 폴리황산알루미늄의 표면구조를 비교해 보면, 황산알루미늄의

경우는 딱딱한 덩어리 형태로 나타내어진 반면에 폴리황산알루미늄의 경우는 표면에 흰 눈송이와 같은 원형에 가까운 형상이 규칙적으로 부착되어 있는 것을 볼 수 있었다. 이것은 X선회절 분석결과와 함께 검토해 볼때 높은 양전하를 띤 $Al_m(OH)_n^{(3m-n)+}$ 형태의 착이온을 다량 포함한 고분자물질인 것으로 추측된다.

또한 건조한 폴리황산알루미늄입자의 구조차이를 알아보기 위하여 X선회절에 의한 스펙트럼을 Fig. 6(a)와 (b)에 나타내어 비교할 수 있도록 하였다. Fig. 6(a)는 JCPDS-card File No.: 26-1010에 의한 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 의 표준 스펙트럼을 나타내고 있는 반면에 제조된 폴리황산알루미늄의 스펙트럼 (b)는 JCPDS-card File No.: 32-27에 의한 $Al_2(OH)_4 \cdot SO_4 \cdot 5H_2O$ 와 유사한 것으로 추측된다. 이것은 기존의 황산알루미늄과 비교할 때 주로 OH 라디칼 및 H_2O 등에 의한 차이라고 추측되며 주사전자현미경에 의한 표면상태의 촬영결과와 함께 검토해 본다면 여러가지 형태의 다기능성 고분자물질이 생성된 것으로 사료된다.

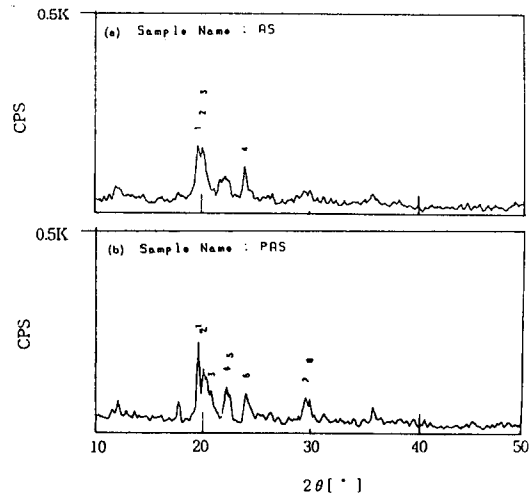


Fig. 6. Comparison of XRD powder patterns between Aluminium sulfate and Polyaluminium sulfate.
(a) Aluminium Sulfate (b) Polyaluminium Sulfate

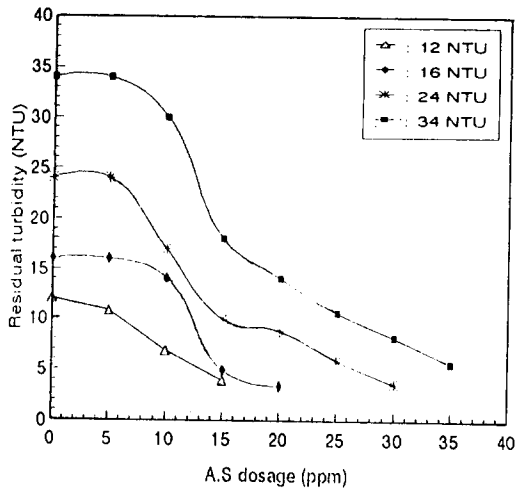


Fig. 7. Effect of turbidity removal depends on aluminium sulfate dosage.

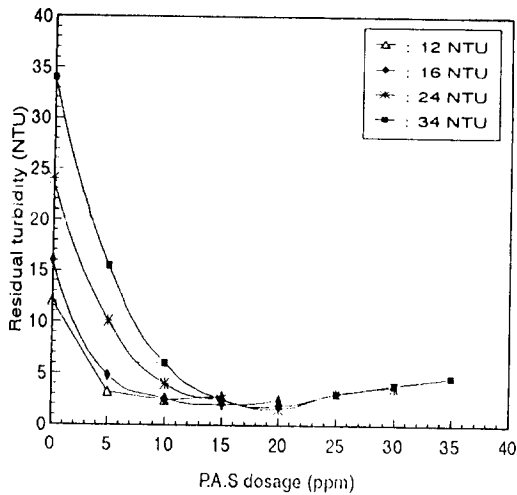


Fig. 8. Effect of turbidity removal depends on Polyaluminium sulfate dosage.

4.4 응집실험

조제 시료의 탁도를 12, 16, 24, 34 NTU로 하였을 때의 황산알미늄과 포리황산알미늄의 응집특성에 관한 결과를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 황산알미늄의 농도가 5ppm 정도의 저농도일 때는 탁도 제거율이 아주 낮아 처리가 거의 불가능하였으나 15ppm 이상에서부터 현저한 응집효과가 나타났으며, 황산 알루미늄의 주입농도가 10ppm 이상일 때부터

잔류탁도가 대단히 낮아졌다. 또한 탁도가 증가함에 따라 응집제의 주입량도 상대적으로 증가하였다.

포리황산알미늄의 경우를 보면 5ppm 정도의 저농도에서도 탁도제거량이 반이상으로 되어 아주 양호하였으며 15ppm 정도의 주입으로도 시료의 탁도가 대부분 2~3NTU 정도 이하로 제거되었으며, 다량주입시에는 소량의 탁도증가의 현상이 나타남을 알 수 있었다.

4.5 포리황산알미늄의 관리

생성된 포리황산알미늄을 상온에서 뚜껑을 한 용기에 보관했을 때 약 2개월이 경과하면 흰 침전이 생성되는 것을 볼 수 있었으며 이것은 생성된 포리황산알미늄이 준안정성으로 영구적이 아니라는 것을 의미하는 것으로 인산염 등의 첨가에 의해 개선의 여지가 있는 것으로 사료되며 지속적인 연구가 수반되어야 할 것으로 보여진다.

5. 결 론

공업용 포리황산알미늄의 생산을 위하여 황산알미늄과 알루미늄산 나트륨으로 제조하여, 확인 및 성능실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 한외여과법에 의해 생성물을 분획분자량 분포로 확인한 결과 약 24% 정도의 다핵 고분자물이 생성되었으므로, 공정개선에 의해 수율의 상승을 위한 연구가 계속되어야 할 것임.

2) 주사전자현미경과 X선회절 분석에서 생성물의 표면상태와 고분자물의 결정구조를 관찰한 바에 의해 $Al_m(OH)_n^{(3m-n)+}$ 형태의 착화합물 생성이 예측됨.

3) 제조된 포리황산 알미늄은 다핵 착이온구조를 가진 무기고분자 화합물로서 준안정성이므로 약 2개월이 경과되면서 흰 침전이 생성되었으며, 이것을 안정화시킬 수 있는 추가적인 연구가 필요할 것임.

감사의 글

본 연구는 1994년도 산학협동재단의 학술연구비 지원에 의하여 수행된 연구결과로서 지원해주신 재단에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- Nilsson R. and M.Kvant, 1986, Development of New Chemicals in order to reduce dosage and prevent high salt residuals, Recycling water and wastewater Treatment, schriftenreihe ISWW, Karlsruhe Bd. 50, pp.323~332.
- Nilsson R., Polyaluminiumsulfat Für Abwasserreinigung, Boliden-Lnapsack GmbH, Hürth-Knapsack.
- Sundstrom D. W. and H.E. Klei, 1979, Wastewater Treatment Prentice-Hall, INC, Englewood Cliffs, pp.335~355.
- 辛正來, 1990, 水處理藥品, 東和技術, pp.37~62.
- Brosset C. and G. Biedermann, 1954, Acta. Chem. Scand. 8, p.1917
- Matijevic E. and K.G. Mat.hai, 1961, J. Phys. Chem., 65, p.826.
- Turner R. C. and G.J. Ross, 1978, Can. J. Chem., 48, p.723.
- Kim, Kyh-Jin, 1995, Membrane Technology in water Treatment, J. of KSEE, Vol. 17, No. 5, pp.413~420.