

상수처리용 합성 무기고분자 Al(III)계 응집제의 화학적특성

한 승 우 · 정 철 우 · 강 임 석
부경대학교 환경공학과
(1999년 10월 8일 접수)

Characterization of Synthetic Polymeric Al(III) Inorganic Coagulants for Water Treatment

Seung-Woo Han, Chul-Woo Jung, and Lim-Seok Kang
Department of Environment Engineering, The Pukoung National University
Nam-gu Daeyeon-3 dong 599-1, Pusan 608-737, KOREA
(Manuscript received 8 October, 1999)

This research explored the feasibility of preparing and utilizing a preformed polymeric solution of Al(III) for coagulation in water treatment. Slow base(NaOH) injection into supersaturated aluminum chloride and aluminum sulfate solutions did produce high yields of Al polymers useful to water treatment applications. The method of characterization analysis was based on timed spectrophotometer with ferron as a color developing reagent. The hydrolytic Al species were divided into monomeric(Al_a), polymeric(Al_b), and precipitate(Al_c) from the difference in reaction kinetics.

The analysis of PACl's characteristics showed that the quantity of polymeric Al produced at value of $r(\text{OH}_{\text{added}}/\text{Al}) = 2.2$ was 83% of the total aluminum in solution, as showing maximum contents and precipitated Al was dramatically increased when r was increased above 2.35. In addition, the characteristics of polyaluminum sulfate (PAS) showed that polymeric Al contained at $r = 0.75$ was 18% of the total aluminum in solution. The synthesized PACl and PAS were stable during storing period, as indicating negligible aging effect.

The effect of sulfate ion on PACl was dependent on the concentration of sulfate ion. That is, polymeric species decrease and precipitate species increase as sulfate ion concentration increased. It can be concluded that the sulfate cause the formation of Al(OH)_{3(S)} at low pH. However, The effect of calcium ion was negligible for distribution of Al species.

Key words : polyaluminum chloride, polyaluminum sulfate, alum, ferron, Al hydrolysis, sulfate ion, calcium ion

1. 서 론

정수처리공정 중 효과적인 응집공정의 운전은 후속공정에서의 각종 오염물질 제거에 대하여 상당한 영향을 미친다. 국내외적으로 가장 보편적인 응집제로는 Alum(황산반토)이 사용되고 있다. 하지만, Alum은 잔류 Al에 의한 Alzheimer 질병의 원인과 상수관망에서의 침전물 형성, 저온에서의 응집효율 저하 등 여러 문제점을 유발할 수 있다.¹⁾ 따라서 국내에서는 유기물 제거 및 조류제거에 우수하고 온도의 변화에도 민감하지 않는 무기고분자 응집제의 사용이 증가되고 있으나 응집제에 대한 물리·화학적 특성이 파악되지 않고 다만 응집제에 함유되어 있는 산화알루미늄(Al₂O₃), pH, 염기도로서 응집제의 규격을 정하고 있다.²⁾

또한 PAS(Polyaluminum Sulfate)경우에서는 PACl(Polyaluminum Chloride)의 제조에 따른 제조경비를 절

감시킬 수 있는 하나의 방법으로 기존의 Alum에 염기를 가하여 제조되는 것으로 성공적인 PAS의 제조가 이루어질 경우에 경제적인 잇점을 가질 수 있다.

첨가제로 사용되는 황산이온(SO₄²⁻)의 영향은 Al(III) 응집제의 가수분해종의 성분을 변화시키고 응집에 있어서의 mechanism의 변화를 초래하고 응집제의 주입량 및 처리수의 잔류 Al(III)의 농도를 변화시키는 특성을 가지고 있다.²⁾ 또한 낮은 pH의 범위에서 Al(III)의 침전물 형성을 가속화시키고,³⁾ 용해성 Al(III) 가수분해종의 양전하 크기를 감소시키게 되며 넓은 sweep floc zone을 형성하고 재안정화 현상의 방지와 넓은 응집범위를 형성하는 특징을 가지고 있다.⁴⁻⁷⁾

또한 칼슘이온(Ca²⁺)의 영향은 음전하를 띤 콜로이드 입자의 2중층 압축을 초래하며, 고분자와 clay 입자사이에서 정전기적 반발력을 감소시킨다. 그리고 음이온성

고분자 사이에서의 반발력이 칼슘에 의하여 감소가 되며 음전하 유기물과 고형물 사이에서 양이온 가교작용을 한다.⁸⁾ 칼슘은 유기물에 의하여 전하적으로 안정화된 콜로이드 입자를 불안정화시키는 특징을 가지고 있다. 이에 따라 본 연구에서는 다양한 염기도 및 Al(III) 가수분해종을 지닌 Al(III)계 무기고분자 응집제(PACl, PAS)를 제조하여 응집제의 물리·화학적 특성을 규명하며 첨가제(SO₄²⁻, Ca²⁺)의 중합에 따른 무기고분자 응집제 제조시 Al(III) 화학종에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 무기고분자 응집제 제조

Fig. 1에 나타난 무기고분자 응집제를 제조하기 위한 제조장치는 2ℓ 용량의 밀폐용기로서 아크릴로 제작하였으며, 반응물의 혼합효과를 높이기 위해 4개의 정류관을 부착하였다. 반응기내에는 pH-Meter, 온도계, 알카리 주입관, 질소 가스 주입관 및 혼합장치치를 두었으며, 질소 가스(99.999%)는 응집제의 제조 중 CO₂와 O₂ 제거를 위해 사용하였다. 무기고분자 응집제 제조시 온도에 의한 영향을 피하기 위해 자동온도조절 장치로써 반응조내 용액의 온도를 20±1℃로 유지시켰다. 또한 염기의 주입관은 염기의 주입 동안 주입관내로 Al(III) 용액의 확산을 최소화하기 위하여 0.15mm 이하의 직경을 가진 모세관을 사용하였다. 이상과 같은 무기고분자 응집제 제조장치의 전체 구성도를 Fig. 1에 자세하게 나타내었다.

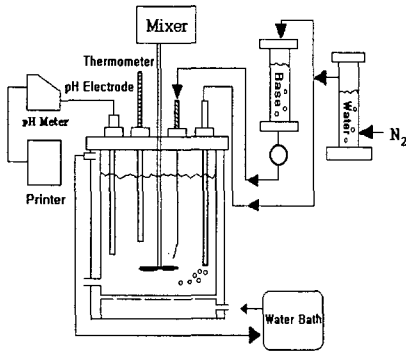


Fig. 1. Experimental apparatus for the preparation of inorganic polymeric coagulants.

본 연구에서 제조된 무기고분자 응집제는 Al(III)염에 염기를 첨가함에 따라 제조되는 것으로서 ① PACl의 경우에는 Al(III)염으로서 0.2M AlCl₃·6H₂O를 사용하였으며, 염기로는 0.5M NaOH를 사용하여 정량 주입하여 제조하였다. ② PAS의 경우는 Al(III)염으로 0.2M Al₂(SO₄)₃·16H₂O, 주입한 염기로는 0.5M NaOH를 사용하였으며 ③ 제조에 따른 Al(III)종의 형성에 있어서 첨가제인 황산이온과 칼슘이온의 영향을 알아보기 위해 AlCl₃·6H₂O, Na₂SO₄, 와 CaCl₂·2H₂O를 사용하여 알루미늄과 황산이온, 칼슘이온의 몰 비를 다양하게 변화시켜 첨가제가 응집제의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

Table 1과 Table 2에 PACl 응집제를 제조하기 위한 조건과 PAS 응집제를 제조하기 위한 조건을 각각 나타내었다. I 단계의 PAS 경우에는 0.2M Al₂(SO₄)₃·16H₂O용액에 0.5M NaOH를 염기로 사용하여 r 값을 0.25~1.0까지 제조하였으며, II 단계의 경우에는 r 값을 0.75로 하여 0.2M·AlCl₃·6H₂O용액에 0.5M NaOH를 염기로 사용하고 Al:SO₄²⁻의 몰 비를 1:1로 하여 황산이온을 첨가한 것이다. 제조에 따른 염기의 주입속도는 60 ml/hr로 하였다. 황산이온과 칼슘을 첨가한 응집제의 제조 조건 및 화학적 특성을 Table 3에 나타내었다.

2.2. 무기고분자 응집제 특성실험

무기고분자 응집제의 물리·화학적 특성은 예비실험

Table 1. Characteristics of PACl and other Al(III) coagulants

r (OH/Al _T)	NaOH (M)	AlCl ₃ (M)	Base injection rate (ml/hr)	Al _T (M)
0.0				0.25
1.5				0.12
2.0				0.11
2.20	0.5	0.2	50	0.11
2.35				0.10
2.45				0.10
1.0			60	0.14
1.0			100	0.14
2.2	0.5	0.2	60	0.11
2.2			70	0.11
2.2			80	0.11
Alum				0.25

Table 2. Conditions for the preparation of polyaluminum sulfate(PAS)

Formation function (r=OH _{added} /Al)	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O Initial Conc.(N)	AlCl ₃ ·6H ₂ O Initial Conc.(N)	NaOH-Initial Conc.(N)	NaOH Injection Rate(ml/hr)	Mol. Ratio (Al : SO ₄ ²⁻)	Al _T Conc (M)
					1 : 1.5	0.182
I					1 : 1.5	0.167
		0.2 (as Al)		60	1 : 1.5	0.154
					1 : 1.5	0.143
				0.5	60	1 : 1.0
II		0.2 (as Al)	0.5	60		

Table 3. Chemical characteristics of prepared coagulants (added sulfate ion and calcium ion)

r (=OH _{added} /Al)	AlCl ₃ (M as Al)	NaOH (M)	Al : Ca molar ratio	Al ₂ SO ₄ molar ratio	polymer Al _T 함량(%) (M)
			1:5		89.71 0.1
			1:10		90.67 0.1
			1:15		88.59 0.1
2.2	0.2	0.5			83.29 0.1
				1:0.05	82.58 0.1
				1:0.1	80.04 0.1
				1:0.2	66.4 0.1

결과 재현성 및 민감도가 가장 높은 방법으로서 Ferron 분석법⁹⁻¹¹⁾을 사용하였으며, Ferron 시약과 각각의 Al 가수분해종은 (1) 모노머성 Al(III) (Al_a)은 ferron시약과 즉시(10sec 이내) 반응하며 (2) 폴리머성 Al(III) (Al_b)은 Ferron 시약과 일정시간 동안 일정속도로 반응하여 평형에 이르게 되면 UV 흡광도가 일정하게 유지되며 (3) precipitate Al(III) (Al_c)은 Ferron시약과 반응하지 않는 특성을 이용하여 Al(III) 종의 분포를 측정하였다.⁹⁾ 표준용액으로는 모노머성 Al(III) 성분만을 포함한 표준시약(Fluka)을 사용하여 시료를 적정범위(75µg Al/25ml)로 희석하여 사용하였다. 사용된 Ferron 혼합시약은 [(ferron = 2.85 × 10⁻³ mol + 1-10, *o*-phenanthroline = 2.52 × 10⁻⁴mol)/ℓ] 500ml를 NaOAc(4.3 mol/ℓ) 200ml와 [(NH₂OH · HCl 100g + 농염산 40 ml)/ℓ] 200ml의 혼합액에 물을 가하여 1ℓ로 제조하였다. 이 때 제조된 Ferron 시약의 농도는 1.45 × 10⁻⁴ M이었으며, 제조하여 5~7일간의 숙성 후 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 무기고분자 응집제의 특성

3.1.1. PACl(Polyaluminum Chloride) 특성

Ferron법에 의한 Al(III) 화학종 분석에서 사용된 Al(III) 표준용액과 Ferron과 반응에서의 상관도는 0.99이상으로 나타나 신뢰성있는 자료를 얻을 수 있었다. Fig. 2는 Table 1의 조건을 이용하여 Alum 및 AlCl₃ · 6H₂O의 r (OH_{added}/Al_T) 값에 따른 PACl의 화학종 분포를 나타낸 것으로서 r 값의 증가에 따라 폴리머성 Al(III)이 증가함을 볼 수가 있으며, $r = 2.2$ 인 경우에서 85%의 가장 많은 폴리머성 Al(III)이 함유하는 것을 확인할 수 있었다. 그 이상의 r 값 증가에 따라서는 폴리머성 Al(III)이 감소하고 precipitate Al이 증가함을 볼 수 있는데, 이러한 경향은 r 값의 증가에 따라 주로 폴리머성 Al(III)이 precipitate Al(III)로 전이되어 나타나는 것으로 생각된다. 따라서 응집제 제조시 r 값의 영향이 매우 크게 작용함을 알 수 있다. 그러나 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 정수처리용 응집제로서 가장 보편적으로 사용되고 있는 Alum의 경우는 모노머성Al(III) (> 95%)이 주된 Al(III)

가수분해종으로 나타났다.

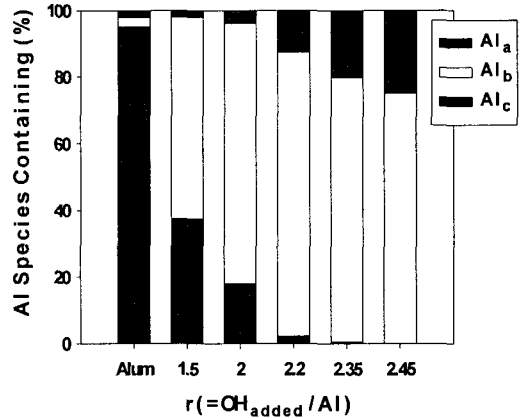


Fig. 2. Distribution of Al species for each PACls.

Al(III)화학종과 Ferron과의 반응은 식 (1)에서와 같이 UV 흡광도와 시간의 함수로서 걸보기 1차 반응으로 정의할 수 있으며, 반응상수는 식 (1)을 이용하여 Fig. 3에서 구할 수가 있다. 생성된 Al(III)-Ferron 착화합물의 흡광도 변화는 동일한 r 값에 따라 상이한 염기 주입속도에서 반응속도는 거의 일정하게 나타나 동일한 r 값에서의 염기주입속도에 따른 PACl 내에서의 Al 화학종의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 다른 연구자의 연구결과와 유사하게 나타났는데, r 값의 증가에 따라 반응속도상수가 느려지는 것으로서 폴리머종이 다량 함유될수록 Al(III)-Ferron의 착화합물 생성이 느려짐을 알 수 있다.¹²⁾ 이러한 결과로서 Smith⁹⁾에 의해 제시된 Ferron법에서의 3가지 특성 즉, (1) 모노머성 Al(III) (Al_a)은 ferron시약과 즉시(10sec 이내) 반응하며 (2) 폴리머성 Al(III) (Al_b)은 Ferron 시약과 일정시간 동안 일정속도로 반응하여 평형에 이르게 되면 UV 흡광도가 일정하게 유지되며 (3) precipitate Al(III) (Al_c)은 Ferron시약과 반응하지 않는다는 특성과 잘 일치함을 확인할 수 있었다.⁹⁾ Fig. 3에서 평균 반응속도상수는 0.059/min, 표

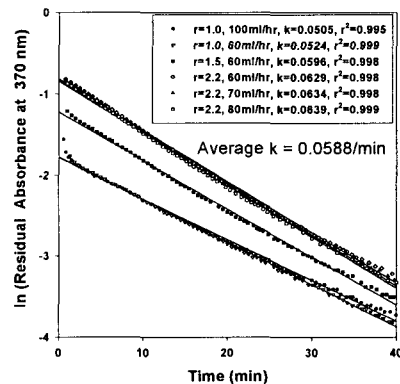


Fig. 3. Evaluations of Pseudo-first order rate constants for PACl ; Al_T=0.1 M.

준편차는 0.0059로 나타났다. 이러한 반응상수는 다른 연구자의 결과와 유사하게 나타났다.¹³⁻¹⁵⁾

$$Al_t = Al_a + Al_b^0(1 - e^{-kt}) \dots \dots \dots (1)$$

여기서, Al_a = 모노머성 Al(III), Al_b^0 = 0 시간에서 용액 내에 존재하는 Al_b (폴리머성 Al(III)), $Al_t = t$ 시간에 Ferron과 반응한 Al(III), $k = Al_b$ 종의 1차 반응속도 상수

3.1.2. PAS(Polyaluminum Sulfate) 특성

국내외적으로 유기물제거에 탁월한 무기고분자 응집제(PACl)의 사용이 증가되고 있는데 제조비용이 다소 비싼 단점이 있다. 따라서 PAS는 PACl보다 제조비용이 저렴하기 때문에 성공적인 PAS을 제조 할 경우 경제적인 측면에서 아주 유리하다고 판단된다.

Table 2의 조건하에서 제조된 응집제의 물리·화학적 특성에 따른 Al(III) 화학종의 분포를 Fig. 4과 5에 나타내었다. 먼저 Fig. 4은 I 단계인 PAS에 대한 Al(III)종의 분석 결과로서 Fig. 3에서 보는 바와 같이 r 값의 증가에 따라 모노머성 Al(III)은 감소되고 precipitate 종은 증가되었다. 하지만 폴리머성 Al(III)의 경우에는 r=0.75까지 증가하여 가장 많은 폴리머종이 함유되었다. 이후부터는 폴리머종이 감소하는 결과를 보였으며, precipitate 종도 r=0.75이후 급격히 증가하는 것을 볼 수가 있는데 이는 Alum에 함유되어 있는 황산이온의 영향으로 인하여 침전물 형성의 가속화가 되기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 4에 결과에 의하면 황산이온이 함유되어 있는 경우 모노머성 Al(III)이 precipitate Al(III)로 바로 전환됨을 알 수 있는데 이는 Fig. 6에서의 경우와 같이 황산이온이 없는 경우 r 값의 증가에 따라 모노머성 → 폴리머성 → precipitate성의 전환과는 다른 결과를 나타내었다.

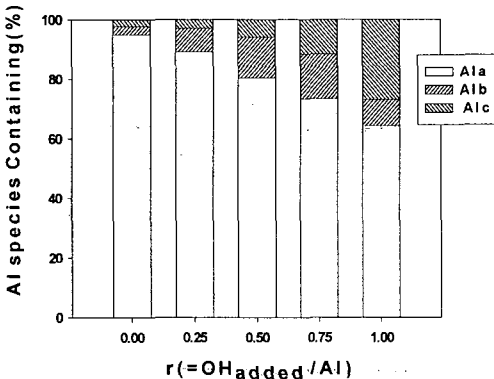


Fig. 4. Distribution of Al species for each PAS using Alum.

Fig. 5는 r=0.75인 비교적 낮은 값에서 걸보기 1차 반응에 의한 반응속도상수는 0.003/min으로 PACl보다 다소 낮은 값을 보였으며 이는 식(1)에서 알 수 있듯이 폴리머 함량이 높을수록 반응속도상수가 크다는 것을 알 수 있다. 또한 PAS에 대한 반응속도상수가 낮은 것은 황산이온이 Al(III)과의 착화합물이 빠르게 진행되어 빠

른 반응물로 침전을 일으키기 때문으로 생각된다.

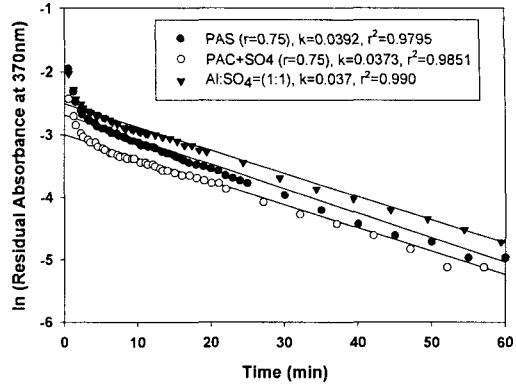


Fig. 5. Evaluations of Pseudo-first order rate constants for low r(OH_{added}/Al).

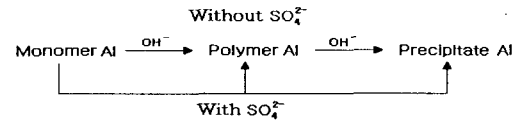


Fig. 6. The scheme of polymerization and precipitation.

3.1.2. 무기고분자 응집제 제조시 황산이온과 칼슘이온의 영향

응집제 제조시 황산이온이 Al(III)종 형성에 미치는 영향을 살펴보기 위해서 황산이온을 농도별로 첨가하였다. 폴리머 함량이 80%이상인 r=2.2인 PACl을 제조하여 Al:SO₄²⁻ 물비를 1:0.05, 1:0.1, 1:0.2, 1:0.5로 다양하게 첨가하여 제조된 응집제에서 Al(III)종 함량 및 ferron과의 반응을 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 첨가하는 방법으로는 PACl을 제조한 후 1000rpm 이상으로 고속 교반시키면서 각 농도의 황산이온을 일정한 주입속도로 하였다. 최초반응과 120분까지의 반응에서 황산이온의 농도가 증가할수록 폴리머량이 감소하며 precipitate는 증가하는 것으로 나타났으며 알루미늄과 황산이온의 농도가 1:0.2이

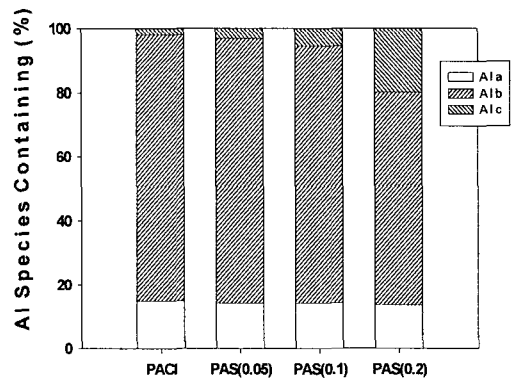


Fig. 7. Distribution of Al species for each PAS coagulant(PACl, PAS : r=2.2, PAS(X) = SO₄²⁻/Al molar ratio).

상부서는 precipitate중이 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 황산이온이 존재시 Al(III) 가수분해종의 생성에 있어 일종의 촉매로 작용하여 precipitate Al종의 생성을 가속화시킨다는 다른 연구자의 실험 결과와 일치하였다.³⁾

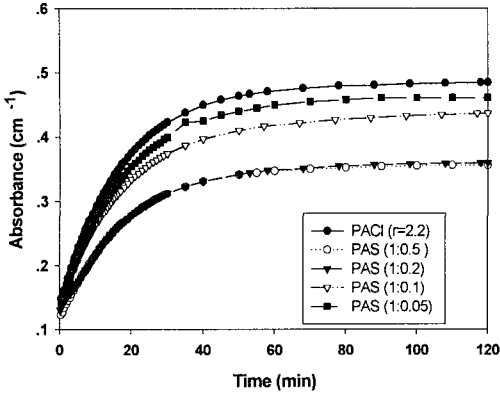


Fig. 8. Ferron reactions with PACI, PAS : PAS(X) = SO₄ / Al molar ratio.

칼슘이온의 첨가방법은 황산이온에서의 첨가 방법과 동일하게 80% 이상의 폴리머를 함유한 PACI을 제조한 후 칼슘이온을 각 농도 별로 첨가하였다. Fig. 9과 Fig. 10은 칼슘을 첨가하지 않은 용액과 Al(III)과 칼슘 농도 비를 각각 1:5, 1:10, 1:15로 첨가하여 제조한 용액에 대한 Al 화학종의 분포를 나타낸 것이다. 그래프에서 알 수 있듯이 칼슘이온 주입농도에 따른 흡광도의 변화경향이 동일하게 나타났으며 Al 화학종의 함량 및 Al과의 반응속도에서도 황산이온의 경우와 달리 거의 일정하게 나타나 Al(III) 화학종 형성에 대한 칼슘의 영향은 없으므로 생각된다. 다만 Morgan과 Stumm에 의하면 Ca²⁺ 이온의 존재시 Al의 용해도에 영향을 미친다고 하였다.¹⁶⁾

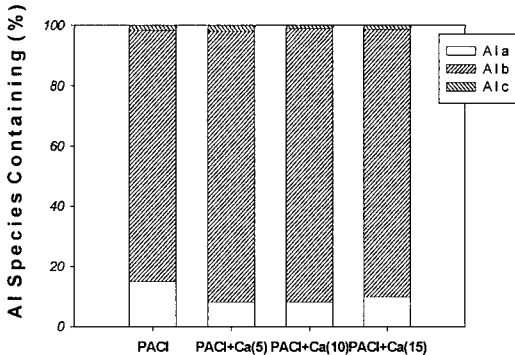


Fig. 9. Distribution of Al species on polymeric coagulants(Effect of calcium ion).

3.1.3. 제조 응집제의 Aging의 영향

응집제의 경우는 제조 후 사용기간까지의 응집효과를 변함없이 유지하기 위하여 응집제의 성분변화가 가능한 최소화되어야 한다. 따라서 PACI과 PAS의 숙성기간동안

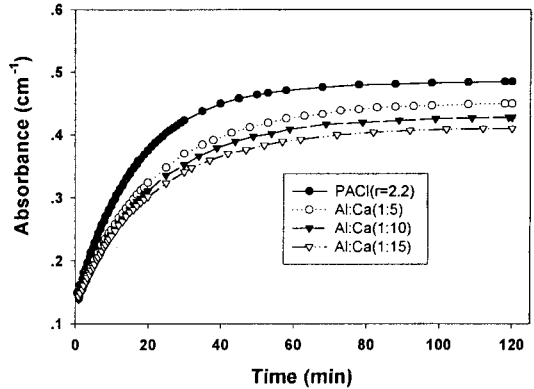


Fig. 10. Ferron reactions with polymeric coagulants (Effect of calcium ion: Al:Ca(X) = Al:Ca molar ratio).

Al(III) 화학종 변화를 조사하기 위하여, r=2.2인 PACI을 선택하여 5일 동안 분석한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에 나타나듯 제조된 PACI은 숙성에 따른 Al(III)종의 변화에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. Fig. 12는 PAS와 황산이온의 첨가방법에 따라 제조한 응집제의 보관기간 동안 Al(III)종의 변화를 알아보기 위해 숙성기간별 종의 변화를 관찰하였다. 1일에서 약 15일 까지 Ferron 분석을 실시하였는데 응집제별, 숙성기간별 Al(III)종은 거의 변함없이 동일하게 나타났다. 이에 따라 제조된 응집제의 보관기간동안에 안정성을 관찰 할 수 있었다.

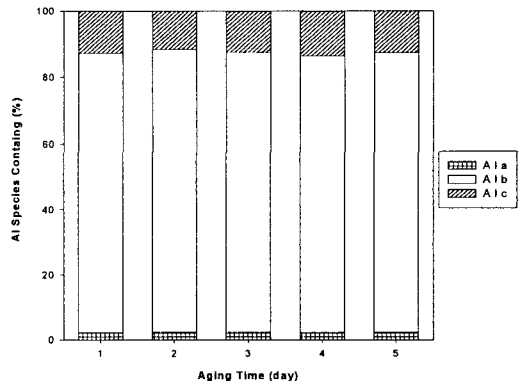


Fig. 11. Effect of aging on PACI for 5 days.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 염기도 및 화학종을 함유한 무기고분자 응집제를 제조하였고 제조된 응집제의 물리·화학적 특성규명에 주안점을 두었다.

1) PACI은 특성분석 결과 r(OH_{added}/Al) 값이 2.2까지 증가할 때 최대 83 %까지 폴리머성 Al(III)이 증가하였고, r 값이 2.2 이상에서 폴리머성 Al(III) 감소하며 precipitate의 생성이 급격히 증가했다.

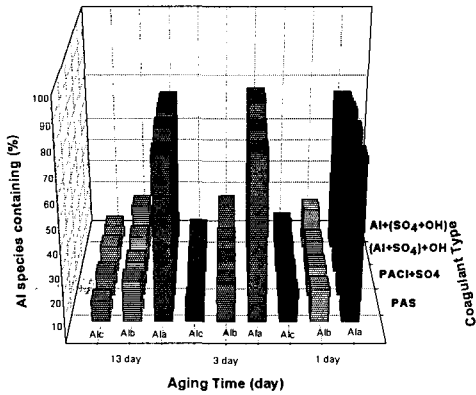


Fig. 12. Effect of aging on each coagulant.

2) 제조된 PACl과 ferron과의 반응에서 반응속도는 0.059/min로 나타났으며, PAS의 경우에서는 0.03/min 이하의 반응속도를 나타내었다.

3) Alum에 염기를 첨가한 PAS의 경우 황산이온의 영향으로 인하여 $r(\text{OH}_{\text{added}}/\text{Al})$ 값이 1.0 이상에서 precipitate 종이 급격히 증가하였다.

4) 낮은 r 값(0.75)에서 황산이온의 영향을 알아보기 위해서 다양한 방법으로 황산이온의 첨가하였는데 첨가 방법에 따라 Al(III)종의 함량의 차이는 거의 나타나지 않았다.

5) 높은 r 값(2.2)에서 황산이온의 영향을 알아보기 위해서 Al:SO₄의 몰비를 1:0.05, 1:0.1, 1:0.2, 1:0.5로 황산이온의 농도를 서서히 증가하였을 때 몰비가 1:0.2부터 precipitate 종이 급격히 증가함을 보였다.

6) 숙성시간에 따른 제조된 PACl과 PAS 응집제는 화학종의 변화는 없었다.

7) 첨가제로 칼슘을 사용하였을 경우 칼슘첨가에 따른 Al 화학종의 변화 및 Ferron과의 반응속도에의 영향은 나타나지 않았다.

감사의 글

“본 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음.”

참 고 문 헌

1) Amirtharajah, A. and C. R. O'Meria, 1990, Water Quality and Treatment, 4th ed., 269-365, McGraw-Hill, NY.
 2) 한국표준협회, 1995, 폴리염화알루미늄, 한국공업규격 (KS) M 1510, 1-25.
 3) Dempsey, B. A., 1989, Reaction between fulvic acids and aluminum, In Aquatic humic substances; Influence on Fate and Treatment of pollutant, ACS.

4) Packham, R. F., 1965, Some Studies of the Coagulation of Dispersed Clays with Hydrolyzing Salts, Jour. Colloid Sci., 20, 81-90.
 5) Hanna, Jr. G. P. and A. J. Rubin, 1970, Effect of Sulfate and Other Ions in Coagulation with Aluminum (III), J. AWWA, 25, 5, 315-321.
 6) Letterman, R. D. and S. G. van der Brook, 1983, Effect of Solution Chemistry on Coagulation with Hydrolyzed Al(III), Water Research, 17, 195-204.
 7) de Hek, H., R. J. Stol, and P. L. de Bruyn, 1978, Hydrolysis-Precipitation Studies of Aluminum(III) Solutions, 3. The Role of the Sulfate Ion, J. Colloid and Interface Sci., 64, 3, 72-89.
 8) Greenland, D. J., 1971, Interactions Between Humic and Fulvic Acids and Clay, Soil Sci., 111, 1-34.
 9) Smith, R. M. 1971, Relation Among Equilibrium and Nonequilibrium Aqueous Species of Aluminum Hydroxy Complexes, Nonequilibrium Systems in Natural Water Chemistry(Gould, R. F. ed.), A.C.S. Advances in Chemistry Series No. 106, American Chemical Society, Washington, D.C. 250-279.
 10) Bersillon, J. L., P. H. Hsu, and Fiessinger, F., 1988, Characterization of Hydroxy-Aluminum Solutions. Soil Sci. Soc. Am. J., 51, 825-828.
 11) David, R. and Parker, 1992, Identification and Quantification of the "Al₁₃" Tridecameric Polymeric Polycation Using Ferron, Environ. Sci. Tech., 26, 5, 908-914.
 12) Shen, Y. H. 1992, Synthesis and characterization of polyaluminum coagulants for water treatment. Ph.D. diss. The Pennsylvania State Univ., Univ. Park, Pa.
 13) Jardine, P. M., and L. W. Zelazny, 1986, Mononuclear and Polynuclear Aluminum Speciation through Differential Kinetic Reaction in Ferron, J. Am. Soil Sci. Soc., 1986, 50, 895-900.
 14) Parthasarathy, N. and J. Buffle, 1985, Study of Polymeric Aluminum(III) Hydroxide Solutions for Application in Wastewater Treatment. Properties of the Polymer and Optimal Conditions of Preparation, Water Research, 19, 25-36.
 15) van Benschoten, J. E. and J. K. Edzward, 1990, Chemical Aspect of Coagulation Using Aluminum Salts- I. Hydrolytic Reactions of Alum and Poly-aluminum Chloride, Water Research, 24, 12, 1519-1535.
 16) Sturm, W. and J. J. Morgan, 1981, Aquatic Chemistry, John Wiley and sons, New York.