

개선된 폴리염화알루미늄의 합성 및 응집 특성

최 용 욱
전주대학교 자연과학부
(2004. 4. 17 접수)

Synthesis of Improved Polyaluminumchloride and Its Coagulation Properties

Yong Wook Choi

The School of Science & Technology, Jeonju University, Jeonju 560-759, Korea
(Received April 17, 2004)

요 약. 기존 설비를 이용하여 최소한의 공정 비용으로 PACS의 특성에 버금가는 개선된 폴리염화알루미늄(IPAC)을 합성하는 기술을 확립하였다. IPAC을 합성하기 전 규산염을 활성화하는 조건을 연구하였고, 수산화알루미늄과 진한 염산을 원료로 하여 활성화된 규산염과 알긴산염을 첨가하여 IPAC을 제조하였다. 제품의 규격, 구조 및 응집특성을 규격시험법, 기기분석법 및 Jar test 장치로 각각 시험연구 하였다. 본 연구에서 합성한 IPAC은 산화 알루미늄 함량이 17% 이상 되었으나 원액 보관 시 전혀 침전 생성이 없었으며, 동일 조건에서 PAC 보다 더 큰 floc을 생성하였고 침강속도도 빨랐다. 현재 이 제조기술을 현장에 적용시킨다면 제조설비의 제투자 없이 기존 설비를 이용하되, 추가 반응시약 비용은 기존 공정 상 첨가하는 당초를 넣지 않아도 되기 때문에 거의 원가상승 요인 없이 고효율 부기 고분자 응집제를 합성할 수 있었다.

주제어: 폴리염화알루미늄, 응집제, 규산염, 알긴산염

ABSTRACT. The synthetic technology of improved polyaluminumchloride (IPAC) similar to characteristics of PACS was established with minimum expense for modifying existing production line. The conditions for activating silicate was studied before the synthesis of IPAC, and the IPAC was synthesised with raw materials such as aluminumhydroxide and concentrated hydrochloric acid, followed by adding activated silicate and alginate. The specification of product, chemical structure, and coagulating properties were tested by using specification testing method, instrumental analytical method, and Jar tester, respectively. As a result, the product, IPAC, contained aluminium oxide content more than 17%, and no precipitation was shown at all while the IPAC solution was preserved, and the larger floc and faster coagulation were represented compared to existing PAC under the same conditions. It was suggested that these synthetic technology could be applied to the existing production line for producing PAC without approximately cost raising factor because of adding sulfuric acid-activated silicate instead of sodium sulfate.

Keywords: Improved Polyaluminumchloride(IPAC), Coagulant, Silicate, Alginate

서 론

수 처리 시 콜로이드성 입자들은 자연 침강 조작으로서는 제거할 수 없으며 이들에 의해 탁도를 나타내고

있을 때 천연수 및 폐수에는 특별한 처리를 하지 않음에 한 개 곳해 질 수 없다. 상수나 폐수처리 중에 좀처럼 침전되지 않음에 콜로이드성 입자 및 침강속도가 느린 부유 고형물(suspended solids)을 침전이 잘되는 floc으로 형성

시키기 위해 응집제(coagulant) 및 응결제(flocculant)와 같은 화학 약품을 첨가하여 콜로이드 성분들을 응집(coagulation) 또는 응결(flocculation)시켜 제거한다.

응집과정은 수 처리에서 가장 중요한 과정 중 하나로서 일반적으로 알루미늄염 및 철염계 무기 응집제가 오래 전부터 사용되어 왔다. 황산알루미늄[$Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, AS]은 철염에 비해 가격이 저렴하고 제2철염과 같은 부식성 피해가 없기 때문에 더 많이 사용된다.^{1,2} 상수뿐만 아니라 폐수처리, 해수에서도 황산알루미늄을 응집제로 사용하며 pH를 조절해 주고 floc을 효과적으로 생성시키기 위해 석회, 황산화 실리카겔, 점토 및 고분자 응집제와 같은 응집 보조제를 사용하기도 한다.^{3,4} 이러한 불편한 점을 해소하기 위해 폴리염화알루미늄(polyaluminumchloride, PAC: $[Al_2(OH)_nCl_{3-n}]_m$, 여기서 $1 \leq n \leq 6$, $m=10$)이 개발되어 황산알루미늄을 대신하게 되었다. PAC은 양전하가 높고 가교성도 있어서 AS에 비해 강력한 응집작용이 있으며 제색효과, 지온, 지 알칼리도 원수 처리에도 뛰어나 한냉지에 매우 효과적인 응집제로 평가받고 있다.^{5,6} 특히 Fe Mn과 같은 무기 이온류를 함유한 폐수 처리에는 유기 고분자 응집제보다 PAC가 더 효율적인 것으로 보고 되어 있다.¹¹ 그러나 최근 PAC보다 응집효율이 더 뛰어난 폴리염화규산알루미늄(polyaluminumchloridesilicate, PACS: $AlNa_xSi_y(OH)_nCl_b$, 여기서 $a+b=3 \cdot x+4y$)이 개발됨에 따라 국내외에서 PACS에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다.^{12,13} 현재 PACS는 PAC보다 단가가 높아 아직 널리 보급되지 않았으나 앞으로 PACS의 사용량이 증가할 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 기존 PAC의 생산설비를 그대로 유지하면서 PACS에 버금가도록 기능이 보강되어 개선된 PAC(Improved polyaluminumchloride, IPAC)을 저렴한 가격으로 간단히 합성할 수 있는 무기 고분자 합성기술을 연구하고 IPAC의 생산 공정을 확립하여 원가 상승요인 없이 효율이 뛰어나고 경제적이면서 양질의 응집제를 생산하는 방법을 제시하고자 하였다.

실 험

반응시약. 반응에 사용되는 수산화알루미늄은 수분 함량이 약 10%인 제품으로 (주)한미화학에서 PAC 생산에 쓰이는 제품을 그대로 사용하였고, 염산 및 황산은 특급 시약(Matsunoen Chemicals), 규산나트륨은 1급 시약(Junsei Chemical Co.), 알지산나트륨은 1급(Hanawa

Chemical)을 사용하였다. 탁도 시험용 시약으로 사용한 카올린은 GR급(Shinyo pure Chemicals Co.), 탄산나트륨은 1급(Shimakyu's pure Chemicals)을 사용하였다. 성분 규격시험용 시약으로서 산화알루미늄(aluminum oxide) 함량을 측정하는데 쓰이는 질산은 특급시약(Matsunoen Chemicals), 초산나트륨은 GR급(Hanawa Chemical)을 사용하였고, 아인 표준용액은 금속아인(Junsei, 99.99%)을 염산에 녹여 사용하였다. 염기도 측정용 플루오르화 칼륨은 Fluka (>99.0%)을, 수산화나트륨은 GR급(Shinyo pure Chemicals Co.)을 사용하였다.

실험기기 및 장치. 본 연구에서 사용한 고압 반응기는 Parr사 제품으로 Bench Top Reactor(Model 4522)로서 온도조절기(Model 4842) 및 냉각코일이 장착된 것이다. 반응용기의 용량은 2L이고 재질은 스테인레스 스틸 제품으로서 반응용기 내부와 압력계와 교반축 및 냉각 코일이 부착된 고압반응기 내부를 FEP 코팅을 하여 사용하였다. 또한 고압반응기의 내부 온도를 150 °C로 유지하기 위해 oil bath, 가열기 및 온도조절장치를 제작하여 부착시켜 사용하였고, 반응도중 기름증기를 배출하기 위해 위쪽으로 깔데기를 세워 배기장치를 제작하여 부착하였다. 고압 반응기와 주변장치를 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다. 탁도 시험용 Jar tester 장치는 동양과학제품을 사용하였고 pH meter는 Ion analyzer

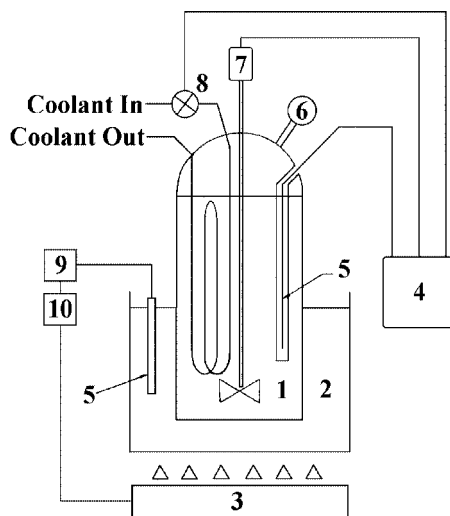


Fig. 1. Schematic diagram of high pressure reactor for synthesis of improved polyaluminumchloride (IPAC). (1) high pressure reactor (2) oil bath (3) heater (4) main controller (5) thermocouple (6) pressure gauge (7) stirrer motor (8) solenoid valve (9) temperature controller (10) relay.

255(Coming사). 화학저울은 Libror ABG-200(Shimadzu)을 사용하였다. X-ray 회절 패턴은 응집제 분말을 $\text{Cu-K}\alpha$ 복사선(1.54050Å)을 이용하여 흑연 단색화 장치가 장착된 MAC Science사의 MXP3 XRD로부터 얻었다. 열분해곡선은 응집제를 MAC Science사의 Model 2020 TGA-DIA 열분석 장치로 질소 분위기(50ml/min)하에서 5°C/min의 가열조건으로 상온에서 400°C까지 승온시켜 얻었다.

실험방법

PAC 합성. 수산화알루미늄(aluminum hydroxide) 110 g과 진한 염산 200 ml를 가하여 고압반응 용기에 넣고 밀폐시킨 후 교반하면서 반응액을 150°C로 유지한 채 5시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료된 후 냉각하여 Büchner funnel로 생성된 PAC을 여과시켜 1 L 폴리에틸렌 용기에 보관하였다.

IPAC 합성. PAC의 제조 기술을 그대로 유지하면서 보조 응집제인 규산염(silicate)과 알긴산염(alginate)을 황산화시켜 반응 전 PAC의 반응물과 동시에 반응용기에 첨가해 준 다음 반응시켰다. 규산염은 0.4-10 g, 알긴산염은 0.1-1.0 g을 황산 5-10 mL 범위에서 1-2시간 황산화시켜 반응용기에 첨가하여 반응시켜, IPAC를 합성하였다.

기준규격 시험. 합성된 IPAC의 기준규격을 알아보기 위해 한국공업규격인 KS M1510,¹⁴ 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준 고시안(환경부, 1995)¹⁵을 기준으로 모든 시험을 실시하였고, 이산화규소(%SiO₂)의 함량은 Standard Method¹⁶에서의 molybdosilicate법과 동시에 실시하여 비교하였다. 산화알루미늄 함량(%Al₂O₃)은 10 g의 응집제를 0.5 l의 물에 희석시킨 용액 20 ml를 취해 질산 2 ml를 가하여 1분간 약 80°C에서 끓여 냉각하고, 0.05 M EDTA 용액 20 mL와 2 M 아세트산나트륨(완충용액) 5 mL를 가하여 80°C에서 2분간 끓인 후 아세트산나트륨 10 mL과 자일렌올 오렌지 3방울을 가해 0.02 M 염화아연 표준용액으로 적정하였다. 염기도(basicity, %)는 시료 약 2 g을 달아 물 25 ml, 코니컬 비이커에 옮겨 달아 0.5 N 염산 25 ml를 가하고 시계 집시로 덮어 불중탕 위에서 10분간 가열하고 실온까지 냉각하여 50% KF용액 25 mL를 단번에 가하고 페놀프탈레인 지시약 약 5방울을 가해 0.5% KF용액으로 적정하여 미홍색으로 될 때를 종말점으로 하였다. 응집제

의 pH는 1%(w/v)용액의 pH를 측정하게 되어 있으므로 응집제 1 g을 100 ml 부피 플라스크에 넣고 3차 증류수로 희석한 다음 1% 용액의 pH를 측정하였다. 응집제 원액의 비중은 중량법을 이용하여 측정하였는데, 원액 1 mL를 정확히 취하여 화학저울로 질량을 평량하여 밀도를 계산하고, 증류수도 동일한 방법으로 밀도를 구하고 원액의 밀도를 증류수의 밀도로 나누어 원액의 비중을 결정하였다.

Jar test법. 본 연구에서 사용된 PAC, PACS 및 IPAC의 응집특성을 알아보기 위해 Jar test를 이용하여 다음과 같은 실험조건에서 응집 실험을 수행하였다. 우선 급속교반 속도는 150 rpm에서 1분, 완속교반 속도는 30 rpm에서 5분간 교반시킨 다음 30분간 정지시키 상등액의 탁도를 420 nm에서 탁도법(turbidometry)으로 측정하였다. 탁도 유발물질로는 kaoline을 사용하여 100 mg/L의 탁도를 유지하였고 알칼리도는 탄산나트륨을 첨가하여 40 mg/L가 되도록 하였고 응집제 투입은 0-50 mg/L가 되도록 조절하였다.

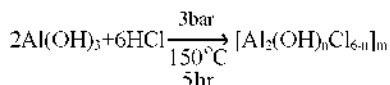
결과 및 고찰

고압 반응기의 효율 조사. 본 연구에서 사용한 고압 반응기로 제조된 IPAC(improved polyaluminumchloride)의 합성 조건을 생산 현장에 그대로 적용할 수 있는지를 평가하기 위해 여러 가지 조건하에서 반응시켜 IPAC을 제조한 다음, KS 규격 시험을 거쳐 A사에서 시판 중인 PACS(polyaluminumchloridesilicate)와 본 연구에서 합성된 IPAC의 특성을 비교하였다. 반응시약인 수산화알루미늄은 기존의 PAC(polyaluminumchloride) 제품의 생산업체인 한미화학에서 사용 중인 시약과 동일한 순도와 같은 비율로 축소된 반응 양을 사용하였고, 염산은 특급을 사용하여 같은 비율로 축소된 양으로 합성하였다. 이때 반응시간 및 반응압력도 한미화학에서의 합성 조건과 같게 유지하였다. 그 결과 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 산화알루미늄의 함량은 19.83%, 염기도 41.63%로 한미화학에서 생산되는 PAC의 규격과 거의 일치하였다. 따라서 본 연구에서 사용한 고압 반응기의 성능이 한미화학과 거의 같은 성능을 가진 반응용기라는 것을 알 수 있었다. 아울러 본 연구에서 실험실적으로 확립한 반응조건을 역으로 그대로 현장에 적용하여 IPAC 생산이 가능하다는 것을 예상할 수 있었다.

Table 1. Comparison of efficiency for high pressure reactor used between Hummi chemical and this study

Comparison items	Hanmi	this study
Reactor capacity(m ³)	7	0.002
Amount of product(ton)	7	3·10 ⁻⁴
Amount of reactants		
· Al(OH) ₃ (kg)	2,300	0.11
· HCl(kg)	5,000	0.24
· Silicate(g)	-	0.36~ 7.2
· Alginate(g)	-	0.1~ 1.0
· H ₂ SO ₄ (g)	-	9~ 18
Al ₂ O ₃ (%)	18~ 20	17~ 19
Basicity(%)	42	41~ 44
Specific gravity	1.39	1.34
pH	4.15	4.03

반응물의 양. 수산화알루미늄과 염산의 반응 양에 따라 합성된 PAC의 특성에 차이가 있는지를 평가하기 위해 우선 화학양론적인 반응 양으로 계산하여 합성하였다. 수산화알루미늄과 진한 염산이 반응하여 합성되는 PAC의 화학반응식은 다음과 같다.



여기서 n은 1~6이고 m은 10이하의 값을 나타낸다. 수산화알루미늄과 진한 염산을 화학양론적으로 반응시켜 합성된 PAC의 특성을 산화알루미늄 함량(%Al₂O₃), 염기도(basicity, %), pH 등을 측정하여 KS규격과 비교하였다. 산화알루미늄 함량은 10.9%로서 KS규격이내이었으나, pH는 규격보다 산성을 나타내었다. 미 반응된 진한 염산의 증기가 생성물 윗쪽으로 방출되는 것을 관찰하고서 염산이 과량으로 남아있다는 것을 예상할 수 있었다. 이때 합성반응에 사용한 수산화알루미늄 147 g은 1.86 mol에 해당되고, 35% 염산 500 ml는 5.76 mol에 해당되므로, 반응시킨 수산화알루미늄:염산의 몰비는 1.86:5.67이고 이것을 간략하게 줄이면 1:3이었다. 즉, 화학양론적 반응이었다. 그런데 수산화알루미늄의 순도가 100%가 아니라 수분이 평균 10%이하로 포함되어 있으므로, 이에 대한 고려가 없었다. 현장에서는 이러한 사정 때문에 염산의 양을 과량으로 첨가해 주었다. 왜냐하면 한 번에 반응시키는 양이 약 2,300 kg에 달하기 때문에 상중부와 하단부에서의 수분 함량이 상당히 커서

화학양론적 반응으로는 HCl과 충분한 반응이 이루어지지 않아 산화알루미늄 함량이 높은 PAC을 생산할 수 없다. 따라서 수산화알루미늄의 반응 양을 과량으로 해 줌으로써 미 반응된 수산화알루미늄을 걸러내는 공정을 거치는 것이 제품 생산 공정상 더 용이한 것으로 평가되었다.

반응시간에 따른 IPAC 특성 변화. 앞의 내용에서 다른 바와 같이 과량의 수산화알루미늄을 첨가해 주기 위해 수산화알루미늄:염산의 몰비를 1:2.7로 반응시켰고, IPAC을 제조하기 위해 비 환성화된 규산염도 함께 반응조에 첨가하였다. 이때 첨가된 규산염의 양은 0.015 mol이었다. 이러한 조건의 반응을 반응시간에 따라 생성물의 조성 변화를 알아보기 위해 반응시간을 2시간, 3시간 및 5시간으로 변화시켰다. 그 결과 Table 2에 나타난 바와 같이 반응시간을 2시간에서 5시간까지 변화시킨 결과 산화알루미늄의 함량은 3시간 이상부터 거의 일정한 값을 나타내었고, 염기도도 34.5%에서 41.84%로, 1% 희석 용액의 pH는 3.8에서 4.05로 3시간 이상부터 거의 일정한 규격을 나타내었다. 따라서 이후부터의 실험은 반응시간을 5시간으로 고정하여 진행하였다. 염기도는 응집체의 조성, 구조, 이화학적 성질, 응집효과, 지장안정성 등과 매우 밀접한 관계가 있는 중요한 성질로서 Al의 당량과 Al에 결합되어 있는 OH기 당량의 백분율로 정의된다. Al₂(OH)_nCl_{3-n}의 조성물 가지는 PAC의 경우는 염기도가 50%이다.

$$\frac{3 \times \text{OH}}{2 \times \text{Al}} \times \frac{3}{6} \times 100 = 50\%$$

일반적으로 PAC는 고염기성(KS규격에서는 45~70%)이기 때문에 황산알루미늄에 비해서 처리수에 대한 pH값의 강하가 적으며 알칼리 소비량은 1/2 이하이다. 응집효과는 응집제의 전하 크기에 따라 기하학적으로 증가한다. 응집력은 전하가 매우 중요한 인사이지만 PAC의 경우 염기도 증가에 따라 전하는 감소한다. 따라서

Table 2. Effect of reaction time on the physicochemical properties of IPAC

Properties	Reaction time(hours)		
	2	3	5
Al ₂ O ₃ (%)	17.7	18.87	18.55
Basicity(%)	34.5	41.84	42.65
pH	3.80	4.05	4.01
Color	dark yellow	dark green	dark yellow

염기도가 큰 PAC 이라 해서 응집효과가 좋은 것은 아니다. 효과적인 응집 처리 방법으로서 알루미늄 이온은 단량체(monomer)로서 첨가하는 것보다 중합체(polymer)로서 또는 단량체 전하보다는 큰 중합체 전하로서 첨가하는 것이 응집효과가 좋으며, 최대 응집효과를 얻기 위해서는 염기도가 45-60% 부근이 가장 효과적이다.¹² 알루미늄은 물 속에서 가수분해하여 pH에 따라서 단량체(monomer)[Al³⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₃, Al(OH)₄⁻], 이량체(dimer)[Al₂(OH)₂⁴⁺], 삼량체(trimer)[Al₃(OH)₃⁶⁺] 및 중합체 [Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺]로 존재하며, AS에 비해 PAC, PACS(polyaluminumchloridesilicate)에서 중합체형 알루미늄의 비율이 높다. 중합체형 알루미늄은 가수분해가 느리게 일어나기 때문에, 14, 15 및 17와 같은 고전하의 이온이 물 속에서의 지속시간이 길어지게 되어 음전하를 띤 콜로이드와 전하 중화(charge neutralization)에 의한 응집 능력이 높게 된다.¹³ 이런 이유로 인해 AS에 비해 PAC이나 PACS의 응집효율이 높아지게 되고, 아울러 응집제 투입량도 AS에 비해 적게 소비되는 것이라 사료된다.

규산염 함량 및 활성화법에 의한 IPAC의 합성. 활성 규산은 1884년 Gahn의 콜로이드 규산의 발견이 최초 이었으나 실용화에 성공한 것은 1936년 Baylis에 의해서였다.¹⁴ 그 이후 황산알루미늄의 응집 보조제로서 널리 이용하게 되었다. 활성 규산의 활성화법은 황산법, 염소법, 탄산가스법, 황산암모늄법, 황산알루미늄법 및 중탄산소다법이 있으며, 각 활성화법마다 특성이 다르며, 활성화 시간은 모두 1-2시간 이내로 수행된다. 황산법은 가장 유효하고 확실한 방법이지만 알칼리도는 낮다. 염소법은 살균 또는 살조 효과로 유효하고, 탄산가스법은 조각이 간편하고 유효하지만 고가이다. 황산암모늄법은 보존기간이 길지만 암모니아가 발생하는 단점이 있다. 본 연구에서는 진한 염산을 반응시약으로 사용하기 때문에 활성화법에는 포함되어 있지 않으나 규산염을 활성화 없이 반응에 첨가시키는 경우와 염산

과 황산으로 활성화시키는 방법에 대해서 각각 비교 연구하였다.

Table 3은 염산 50 mL에 규산염을 3.6 g(1.0%)과 7.2 g(2.0%)씩 넣고 실온에서 2시간동안 활성화시킨 후 수산화알루미늄과 염산에 함께 반응시킨 결과를 나타낸 것이다. 규산염의 함량을 1.0%에서 2.0%까지 변화시킨 결과 산화알루미늄, 염기도, pH 및 색깔에서 약간씩의 차이를 나타내었다. 규산염 첨가량이 1.0%에서 반응시간을 3시간과 5시간으로 조절하였을 때 산화알루미늄은 17.90%에서 19.25%로 증가하였고 염기도는 43.9%에서 42.3%로 약간 줄거나 거의 같은 값을 나타내었고, 1%용액의 pH는 약간 산성 쪽으로 감소하였다. 한편 2.0%의 규산염 양에서 반응시간을 3시간과 5시간을 비교하였을 때 산화알루미늄은 17.65%에서 19.81%로 약 2% 증가하였고, 염기도는 44.8%에서 40.3%로 약 4% 감소하였고, pH는 4.06에서 4.00으로 거의 일정하였다. 우선 반응시간을 고려할 때 3시간보다는 5시간에서 산화알루미늄의 함량이 더 높게 나타난 것으로 보아 5시간이 더 좋은 시간인 것으로 사료되었다. 산화알루미늄의 함량이 높을수록 제품 출하시 산화알루미늄의 양을 기준으로 10% 회석하여 출하하기 때문에 생산자 측에서는 그만큼 더 이익이 될 것이다. 박 등은 국내 시판 중인 9개 제조회사 제품의 PAC 중 산화알루미늄의 함량을 적정법과 ICP-AES로 구한 결과 거의 일치되는 것을 보여 주었다.⁹ 염기도는 반응시간이 길수록 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 그 차이는 많은 비율은 아니었고, 염기도가 높다고 반드시 응집효과가 좋은 것은 아니다. 다만, 원수 자체의 알칼리도가 작은 경우 회석액으로 제조할 때 탄산나트륨 등을 포함한 불로 회석하기 때문에 알칼리도도 자체는 그리 큰 문제가 되지 않을 것으로 사료된다.

한편 황산활성화법은 규산염의 활성화가 확실하고 유효한 것으로 알려져 있고 황산이온이 알루미늄 이온의 중합촉진제로 알려져 있어 활성화 용매로 선택하였다.

Table 3. Effect of silicate activated with HCl on the physicochemical properties of IPAC

Properties	Silicate 1.0%		Silicate 2.0%	
	3hr	5hr	3hr	5hr
Al ₂ O ₃ (%)	17.90	19.25	17.65	19.81
Basicity(%)	43.9	42.3	44.5	40.3
pH	4.06	3.88	4.06	4.00
Color	yellow-green	yellow-green	dark green	yellow-brown

Table 4. Effect of silicate activated with sulfuric acid on the physicochemical properties of IPAC

Properties	Activated silicate added		Inactivated silicate added	
	0.1%	0.2%	1%	2%
Al ₂ O ₃ (%)	17.83	17.68	18.55	18.76
Basicity(%)	30.8	30.9	42.65	39.2
pH	3.90	3.76	4.01	3.84
Color	dark brown	dark brown	dark brown	yellow brown
Stability*	ppt	no ppt	no ppt	no ppt

*ppt: precipitation

활성화시키는 황산의 양과 규산염 양이 과량 첨가되면 응집제 전체가 겔화 되었다가 고화 상태로 된다. 따라서 두 가지 물질의 조성비를 적절히 조절해 주는 것이 중요하다. 본 연구에서는 황산 10 ml에 규산염을 0.1% 및 0.2% 되도록 넣어 2시간 동안 실온에서 활성화시킨 후 수산화알루미늄과 진한 염산이 가해진 고압 반응용기에 첨가하여 반응을 진행시켰다. 3bar에서 5시간동안 반응시킨 후 두 조건에서 제조된 IPAC의 불성을 조사하였다. Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 첨가된 규산염의 양은 10배 차이가 있지만 비 활성화시킨 규산염으로부터 합성된 IPAC에서 산화알루미늄의 함량이 더 높았고 염기도도 더 높았다. 규산염 첨가량 간에는 1%에서 2%까지 차이는 거의 없는 것으로 사료된다. 황산 활성화시킨 규산염을 0.1에서 0.2%까지 변화시켰을 때 비 활성화시킨 경우보다 다소 낮은 산화알루미늄의 함량을 나타내었고, 염기도가 예상보다 상당히 낮은 30%정도를 유지하였다. pH는 3.76에서 3.90으로 비교적 낮은 값을 나타내었다. 특히 염기도가 낮은 이유는 황산을 첨가해 주어 낮아진 것으로 사료되며 0.1% 규산염에서는 큰 침전이 생성되었고, 0.2% 규산염에서는 처음 약 30일간은 아무런 침전이 생성되지 않았으나 그 이후 약간의 침전이 생성되었다. 그러나 규산염 양이 증가할수록 원액의 안정도는 증가하여 1%이상부터는 침전이 전혀 생성되지 않았다. Gao 등¹³도 PACS 응집제와 유사한 알루미늄-규산염 중합체(aluminum-silicate polymer composite)를 합성하였는데, 합성법에 따라 응집효율과 응집제 안정성이 달라짐을 보여주었고, 규산염 함량과 염기도가 너무 높은 경우 응집제가 불안정화될 수 있음을 보고하였다.

알긴산 염의 함량이 미치는 영향. 알긴산 염은 응집 촉진제로 쓰이는 일종의 천연산 음이온 고분자 전해질로서 다른 응집제의 처리효율을 증대시키기 위해서 병용하여 사용하는데, 알긴산 염이 무기 응집제와 병용

처리하는 유기 고분자 응집제의 효시로 알려져 있다.¹⁷ 보통 1 ppm 정도로 무기 응집제와 병용처리 하게 되는데, 무기 응집제 처리 후 잔류 알루미늄 제거용으로 사용한다. 알긴산은 β -D-mannuronic acid와 α -L-guluronic acid의 두 종류의 양이 1:1.5의 비율로 혼합되어 합성된 중합체로서 분자량이 32,000-200,000D이며, pK_a는 3.4-4.4 범위이다. 물 속에서 알긴산염은 H⁺이온과 결합하면 침전을 일으키지만, 칼슘 이온과 결합되면 겔 형태로 된다.¹⁸ 본 연구에서는 응집제 제조 후 희석단계에서 알긴산 염을 첨가하는 것이 아니라 응집제를 제조하면서 원액에 함께 반응시켜 제조하였다. Table 5에서 볼 수 있는 바와 같이 규산염 알긴산염 황산을 0.1%:0.05%:5%의 비율로 활성화시켜 합성된 IPAC보다 0.3%:0.03%:2.5%의 비율로 활성화시켜 합성된 IPAC이 산화알루미늄 함량도 17.04%에서 18.40%로 증가하였고, 염기도도 27.4%에서 41.03%로 증대되었다. 가장 눈에 띄는 변화는 장기간 보관하여도 원액의 침전이 전혀 형성되지 않는다는 것이다. 따라서 본 연구에서는 규산염과 알긴산염과 황산의 비율이 0.3%:0.03%:2.5%로 활성화하여 합성된 IPAC을 본 연구의 최적 무기 고분자응집제로 결정하였고, 기기적인 방법과 Jar test법을 이용하여 이때 합성된 IPAC의 구조적인 특성과 응집특성을 PAC 및 PACS와 상호 비교하였다.

Table 5. Effect of alginate activated with sulfuric acid on physicochemical properties of IPAC

Properties	Ratio(w w%) of silicate/alginate/H ₂ SO ₄	
	0.1:0.05:5	0.3:0.03:2.5
Al ₂ O ₃ (%)	17.04	18.40
Basicity(%)	27.40	41.03
pH	3.84	3.88
Color	dark yellow brown	dark yellow green
Stability	ppt	no ppt

*ppt: precipitation

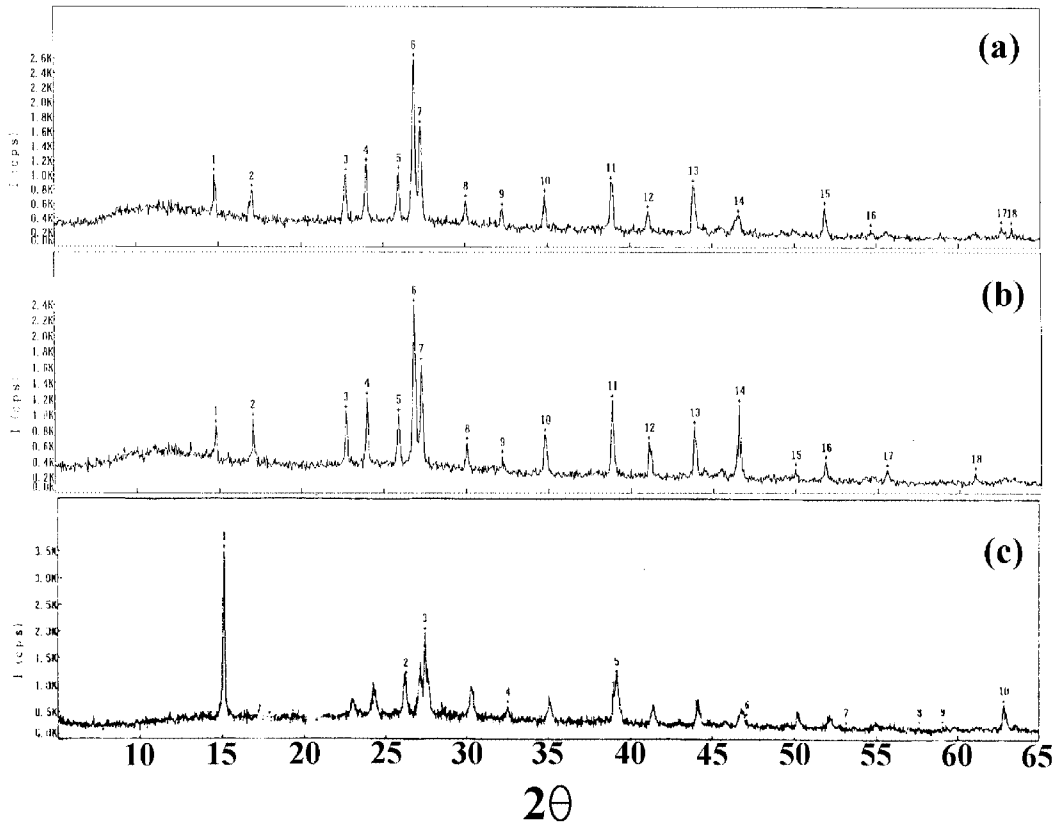


Fig. 2. XRD patterns of (a) PAC, (b) PACS and (c) IPAC.

기거적 방법에 의한 구조 확인. Fig. 2는 시판 중인 PAC, PACS 및 본 연구에서 합성된 IPAC에 대한 XRD 패턴을 비교하여 나타난 것이다. Fig. 2a 및 2b는 각각 PAC와 PACS의 규산염의 XRD 패턴으로 측정된 2θ 위치에서 거의 일치된 피크 세기를 나타낸 것으로 보아 구조적으로 거의 같다고 판단된다. 그러나 PACS에서는 제조 시 규산염을 사용하였음에도 불구하고 PAC와 XRD 패턴이 거의 일치한다는 것은 규산염이 PACS 결정구조 내에 포함된 것이 아니라 물리적으로 혼합되어 있다고 판단된다. 이것은 Gao 등¹³⁾이 두 가지 방법으로 알루미늄-규산염 중합체를 합성하였는데, 첫 번째는 AlCl₃에 활성화 규산염을 혼합하여 합성하였고, 두 번째 방법은 PAC에 활성화 규산염을 혼합하여 합성하였다. 그러나 그들은 본 연구에서와 달리 실온, 대기압 하에서 합성하였다. 국내 시판용 PACS도 후자의 방법으로 합성된 것이라 사료된다. 한편 IPAC은 PAC와 PACS와는 일부 다른 2θ 값을 나타내고 있으며 상대적인 피크 세기도 다른 것을 볼 수 있었다. 따라서 IPAC의 경

우 합성과정에서 규산염과 알긴산염을 활성화시켜 수산화알루미늄과 염산의 주원료에 첨가하여 무기 고분자응집체를 합성함으로써 IPAC와 PACS와는 서로 다른 구조적인 특성을 가지고 있다고 볼 수 있다. 또한 Fig. 3은 질소 분위기 하에서 얻은 (a)PAC, (b)PACS 및 (c)IPAC의 열분해곡선을 나타낸 것이다. PAC는 77 °C, 176 °C 및 234 °C의 3단계 과정을 거쳐 열분해 되었고, 176 °C에서 약 45%의 가장 큰 질량 감소를 나타내었다. PACS는 76 °C, 172 °C 및 242 °C의 3단계 과정을 거쳐 열분해되었고, 171 °C에서 약 41%의 질량 감소를 나타내었다. IPAC는 175 °C에서만 36%의 질량 감소에 의한 1단계 열분해 곡선을 보여 주었다. 따라서 IPAC는 기존의 PAC와 PACS와는 다른 구조를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 세 종류의 무기 고분자응집체로부터 171-176 °C 사이에서 큰 흡열 봉우리를 나타낸 것은 아마도 알루미늄에 결합된 OH기가 H₂O로 떨어져 나가는 봉우리에 의한 것이라 사료된다. 이때 흡열 봉우리의 온도가 서로 다른 것은 세 종류의 응집체에서 서로

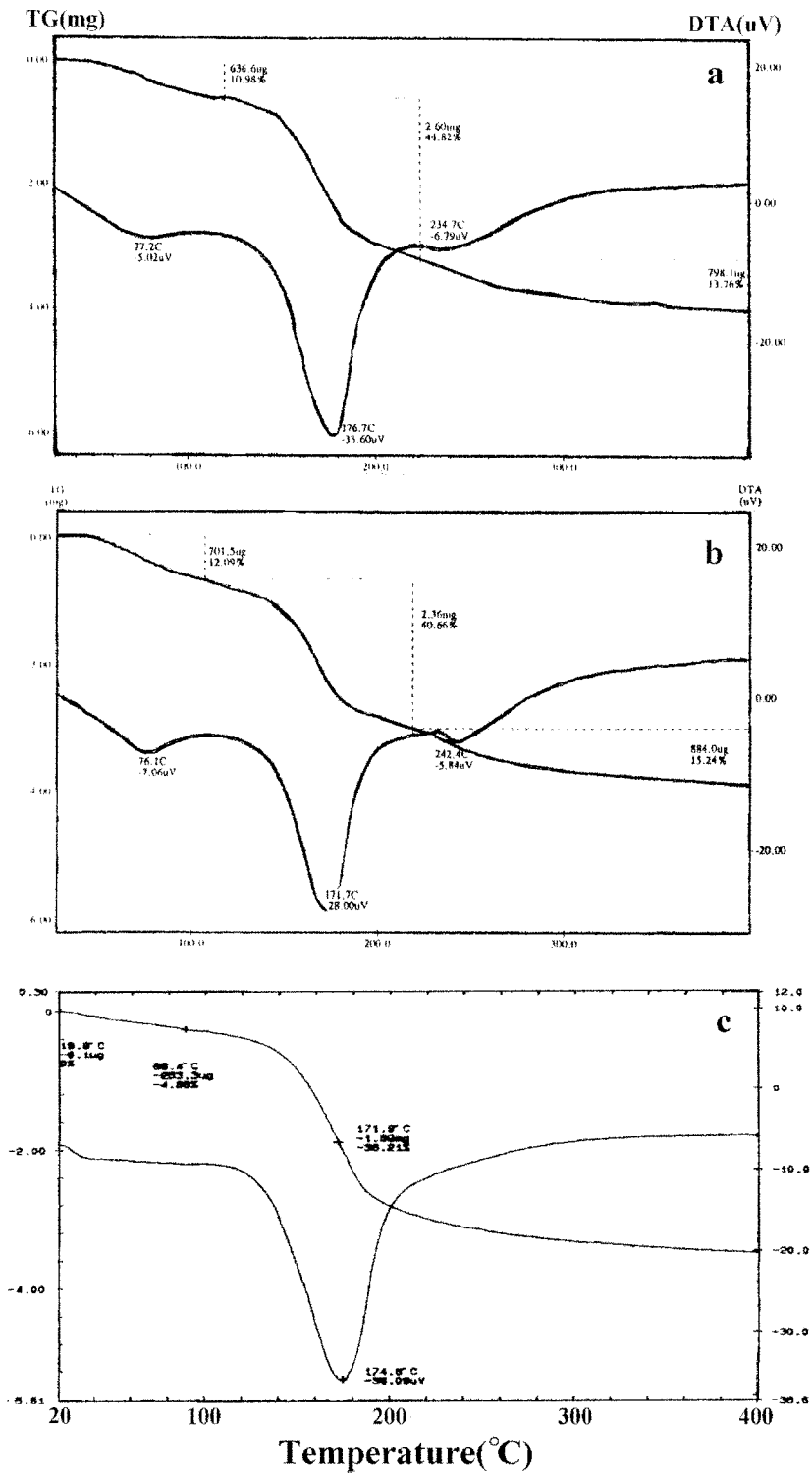


Fig. 3. Thermogram and differential thermogram for (a) PAC, (b) PACS and (c) IPAC in the presence of N_2 .

다른 결정구조에 따라 Al-OH간의 결합력이 서로 다른 것으로 판단된다.

탁도 제거율 평가. 염산 및 황산 황산화법으로 각각 황산화시킨 규산염으로 제조된 IPAC의 응집효율을 비교하기 위해 실험방법에서와 같이 실험조건을 유지시키고 응집제 농도가 각각 6 ppm이 되도록 첨가한 후 생성된 플록을 측정된 결과 황산 황산화 IPAC의 응집 속도와 플록 크기가 육안으로 관찰하였을 때 훨씬 더 크게 나타났다. 따라서 황산 황산화 IPAC이 염산 황산화 IPAC보다 더 우수하다는 것을 알 수 있었다. 응집제가 원수에 주입된 후 초기 미소 플록(floc)의 형성은 1-7 초 이내에 이루어지는 것으로 알려져 있는데 그 후 수분간의 지속적인 완속 교반에 의해 좋은 응집효과를 얻을 수 있다. 그러나 급속 교반을 지속적으로 하는 것은 오히려 형성된 floc을 파괴시켜 잔류 탁도를 증가시키는 원인이 될 수도 있으므로 본 실험에서는 황산 황산화 IPAC의 최적 교반 조건을 결정하기 위하여 급속교반 시간을 1분으로 조절한 다음 교반속도를 100 rpm에서 250 rpm까지 변화시키면서 탁도의 변화를 관찰하였다. 카울린으로 표준용액을 제조하여 검정곡선을 작성한 다음 회귀 직선식에 근거하여 잔류 탁도를 측정된 결과 150 rpm에서 가장 낮은 탁도를 보여 주었다. 이런 결과는 김 등¹¹이 몇 가지 모델 유기화합물을 대상으로 alum, PAC 및 PACS의 응집효율을 측정할 때 사용하였던 급속 교반속도와 일치하였다.

pH와 알칼리도는 서로 관련하여 응집 반응을 지배하는 인자이다. 응집반응에는 제각기 응집에 대한 적당한 pH와 알칼리도가 존재한다. 이것은 응집제의 응집작용이 최대의 효과를 나타내게 하며 플록의 용해도가 최소가 되는 점에 pH를 조절하는 것이 필요하다. 또한 응집제 첨가 시 pH의 저하를 막기 위한 충분한 알칼리도가 존재해야 한다. 본 연구에서는 알칼리도를 40 mg/L

Table 6. Effect of several coagulant dose on turbidity by Kaolinite in preparative water

Coagulants dose(mg/L)	PAC-1 ^a	PAC-2 ^b	PACS	IPAC
0	100	100	100	100
1	60.08	59.07	59.46	63.42
2	13.16	8.20	8.73	11.06
5	3.25	2.75	2.98	2.60
10	4.00	3.91	3.37	2.75
20	5.23	4.15	4.69	4.07
50	11.15	7.02	10.36	5.62

^aPAC-1: 10% PAC, ^bPAC-2: 17% PAC

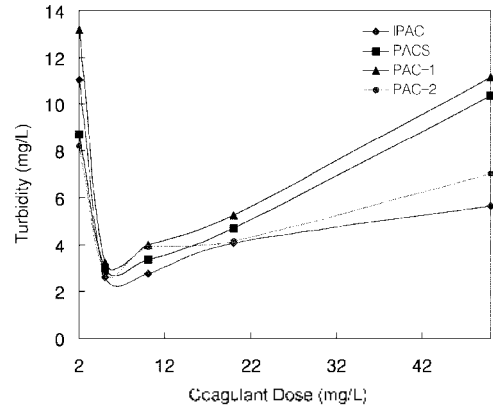


Fig. 4. Variation of turbidity with dose of four coagulants. PAC-1, 10% PAC; PAC-2, 17% PAC.

Table 7. Comparison of several characteristics for four coagulants

Properties	PAC-1 ^a	PAC-2 ^b	PACS	IPAC
Al ₂ O ₃ (%)	10.65	17.78	17.40	17.33
COD(mg L) ^a	1.39	0.64	0.59	0.60
Turbidity(mg·L)	2.75	2.98	2.98	2.60
Basicity(%)	51.44	44.30	45.65	41.90
pH after dose	6.46	6.33	6.34	6.33

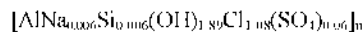
^aCOD and turbidity of raw water were 1.59mg/L, 100mg/L, respectively.

^bPAC-1: 10% PAC, ^cPAC-2: 17% PAC

정도를 유지하였고, pH를 5.0에서 8.0까지 변화시킨 결과 pH 5.5에서부터 8.0까지 플록이 용이하게 형성되었다. 이것은 황산알루미늄의 최적응집 pH 조건과 거의 일치하는 범위이었다.⁶ 이러한 조건하에서 알루미늄 이온은 수산화알루미늄으로 변하게 되며 이 범위를 벗어나게 되면 수산화알루미늄이 나지 이온 상태로 된다. 따라서 본 연구에서 합성한 IPAC에서도 수산화알루미늄의 침전에 의한 Sweep응집이 응집 메커니즘 상 중요한 작용을 한다는 것을 짐작할 수 있었다.^{19,20} 시판용 PAC 2종(10%와 17%), PACS 및 IPAC에 대한 탁도 제거효과를 비교하기 위해 각 응집제의 농도를 1-50 mg/L까지 변화시키면서 탁도를 측정하였다(Table 6). 응집제 농도를 1 ppm 투입 시 36-40%의 탁도 제거율을 나타내었으며, 5 ppm에서 4 종류의 응집제 모두 약 97% 정도의 최대 탁도 제거율을 나타내었다. 이후 응집제의 투입량을 50 ppm까지 증가시킴에 따라 탁도가 다시 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 응집제의 투입 농도가 2 ppm 이하에서는 IPAC의

탁도 제거율이 그리 높지 않으나 5 ppm 이후부터는 PAC나 PACS보다 탁도 제거효과가 더 뛰어난 것을 볼 수 있었다. Table 7에는 네 종류의 응집체에 따른 산화알루미늄 함량, COD와 탁도 제거율 등을 비교하여 나타내었다. 산화알루미늄의 함량이 PAC-1은 10.65%, PAC-2는 17.78%, PACS는 17.40% 및 IPAC은 17.33%로 모두 17%이상의 알루미늄 농도를 나타내었다. 원수의 COD가 1.59 mg/L, 탁도가 100 mg/L인 시료수에 4 종류의 응집체의 투입량이 5 ppm이 되도록 투입하고 COD 및 탁도 제거효과를 비교하였다. COD 제거율은 PACS와 IPAC가 0.59 mg/L과 0.60 mg/L로 각각 62.9%와 62.3%로 거의 유사한 COD 제거율을 나타내었으며, 10% PAC와 17% PAC보다 다소 우수하였다. 탁도 제거율은 IPAC가 2.60 mg/L로 가장 제거율이 우수한 것으로 나타났다. 염기도는 10% PAC이 가장 높은 것으로 측정되었는데, 이것은 아마도 17% PAC으로부터 10% PAC로 제품 출하시 산화알루미늄 농도를 10%로 조절하면서 염기도를 높이기 위해 탄산나트륨을 첨가해 준 결과 51%로 염기도가 증가되었다고 판단된다. 이상의 결과를 종합하여 본 연구에서 합성된 IPAC의 단량체 화학식을 다음과 같이 제안하였다.

무기 고분자 응집제 IPAC 단량체의 화학식:



결 론

무기 고분자 응집제인 개선된 폴리염화알루미늄(IPAC)의 합성 및 응집특성에 관한 결론은 다음과 같다.

본 연구개발에 사용하기 위한 고압반응기의 성능을 조사한 결과 현장에서 사용하는 고압반응기와 거의 유사한 성능을 나타내었다. 현장에서 사용하는 수산화알루미늄은 상당량의 수분을 포함하고 있기 때문에 화학당량적인 양보다 더 과량으로 반응시켜야 반응이 완결되어 미 반응된 염산으로 인한 pH 감소를 막을 수 있었다. 반응시간은 5시간 이상으로 하여 생성물을 숙성시켜 산화알루미늄의 함량을 증가시켰다. 규산염은 염산 환성화법보다 황산환성화법이 더 양호한 것으로 나타났다. 황산 2.6% 범위를 유지하는 것이 바람직하였다. 규산염의 함량이 IPAC의 원액보관 중 산화알루미늄의 침전방지에 크게 기여하였으며, 원액 중 규산염을 0.3%이상 포함시킬 때 보관 시 전혀 침전이 생성되지

않았다. 이때 규산염과 알긴산 염 및 황산이온의 비율이 대단히 중요한 인자로 작용하였다. 수산화알루미늄, 염산, 규산염, 알긴산 염 및 황산으로 합성된 새로운 IPAC은 산화알루미늄 17%이상, 염기도 40%이상, pH 3.80이상(1% 기준), 비중 1.4이상, 어는점 이하 18°C (10% 기준), 색상은 진한 황녹색을 나타내었다. 몇 가지 중요한 응집 특성을 Jar test법으로 시험한 결과 pH 5.5에서 8.0 범위 내에서 유효한 응집특성을 나타내었고, IPAC의 COD 제거율은 PACS의 제거율과 거의 같았으며, 탁도 제거율은 PAC이나 PACS보다 더 우수한 것으로 나타났다.

이 연구를 위해 PAC 및 연구비의 일부를 (주) 한미화학으로부터 지원받았으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. 손선관, *화학공업과 기술*, 1984, 2(1), 36.
2. 최계운, 박창호, 김광, *대한상하수도학회지*, 1994, 2, 43.
3. Huang, C.; Shiu, H. *Colloids surfaces*, 1996, 113, 155.
4. Gregor, J. E.; Nokes, C. J.; Fenton, E. *Wat. Res.*, 1997, 31(12), 2949.
5. Duan, J.; Wang, J.; Graham, N.; Wilson, F. *Desalination*, 2002, 150, 1.
6. Duan, J.; Gregory, J. *Colloids surfaces*, 1996, 107, 309.
7. Kvech, S.; Edwards, M. *Wat. Res.* 2002, 36, 4356.
8. Schintu, M.; Meloni, P.; Contu, A. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 2000, 46, 29.
9. 박선구, 송기봉, 양영모, *한국환경분석학회지*, 2000, 3(4), 189.
10. 주득중, 김운영, 이석준, 김영훈, 하태욱, 양승태, 최상준, *한국물환경학회지*, 2003, 19(1), 59.
11. Barkács, K.; Bohuss, I.; Bukovszky, A.; Varga, I.; Zárny, G. *Microchem. J.* 2000, 67, 271.
12. 김미향, 김영만, 최벽석, *분석과학회지*, 1999, 12(6), 478.
13. Gao, B. Y.; Hahn, H. H.; Hoffmann, E. *Wat. Res.* 2002, 36, 3573.
14. 한국공업규격, KS M 1510-1983.
15. 수처리체의 기준과 규격 및 표시기준 고시안, 환경부, 1995.
16. *Standard method for the examination of water and wastewater*, 16th Ed., APHA, Washington, DC, 1985.
17. 신정래, *수처리 약품*, 동화기술, pp. 63-92, 1995.
18. Gregor, J. E.; Fenton, E.; Brokenshire, G.; Brink, V. D.; O'sullivan, B. *Wat. Res.* 1996, 30(6), 1319.
19. Lu, X.; Chen, Z.; Yang, X. *Wat. Res.* 1999, 33(15), 3271.
20. Cathalifaud, G.; Mazet, J. A. M. *Wat. Res.* 1997, 31(4), 689.