

## 급속혼화조건에서 Al(III) 가수분해종의 분포특성

### Characteristic of Al(III) Hydrolysis Species at Rapid Mixing Condition

정철우<sup>1,\*</sup> · 손정기<sup>3</sup> · 손인식<sup>3</sup> · 강임석<sup>2</sup>

Jung, Chul-Woo<sup>1,\*</sup> · Son, Jung-Gi<sup>3</sup> · Shon, In-Shik<sup>3</sup> · Kang, Lim-Seok<sup>2</sup>

1 대구경북개발연구원

2 부경대학교 환경공학과

3 부경대학교 건설공학부

(2003년 11월 11일 접수; 2004년 3월 15일 최종수정논문채택)

#### Abstract

The overall objective of this research was to find out the role of rapid mixing conditions in the species of hydrolyzed Al(III) formed by different Al(III) coagulants. When an Al(III) salt is added to water, monomers, polymers, or solid precipitates may form. Different Al(III) coagulants (alum and PACl) show to have different Al species distribution over a rapid mixing condition. During the rapid mixing period, for alum, formation of dissolved Al(III) (monomer and polymer) increases, but for PACl, precipitates of  $Al(OH)_{3(s)}$  increases rapidly. Also, for alum, higher mixing speed favoured Al(III) polymers formation over precipitates of  $Al(OH)_{3(s)}$  but for PACl, higher mixing speed formed more precipitates of  $Al(OH)_{3(s)}$ . At A/D and sweep condition, both  $Al(OH)_{3(s)}$  and dissolved Al(III) (monomer and polymer) exist, concurrent reactions by both mechanism appear to cause simultaneous precipitation.

**Key words:** Rapid Mixing, Coagulation Mechanism, Al(III) Hydrolysis, Basicity

**주제어:** 급속교반, 응집메카니즘, 알루미늄 가수분해, 염기도

#### 1. 서론

Alum과 PACl(Polyaluminum chloride) 같은 Al(III)계 응집제는 정수처리공정에서 가장 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 응집제에 관한 일반적인 이론 및 이해는 평형상수 및 용해도등의 이상평형상태(Ideal equilibrium state)에 근거하여 왔다. 그러나 응집제는

응집공정중 급속혼화공정에 주입되어 아주 짧은시간에 가수분해반응이 일어나 응집효율에 많은 영향을 미치고 있다. 응집공정에서 중요한 역할을 하는 급속혼화공정은 원수에 응집제를 첨가하여 짧은 시간내에 균일하게 확산·분산시킴으로써 Alum( $Al_2(SO)_4 \cdot nH_2O$ )과 같은 금속염 응집제가 가수분해되면서 생성되는 여러 가지 가수분해산물이 원수 중의 오염물질(음으로 하전된 콜로이드 및 용존성 유기물질)을 중

\*Corresponding author Tel: 82-53-749-5042 Fax: 82-53-749-5098 E-mail: cwjung@ddire.kr (Jung, C.W.)

Table 1. Aluminum reaction vs. time scale

Reaction	Time scale
Al(III) monomer adsorption	< 0.1
Al(III) polymer formation and adsorption	0.1 to 1
Formation of sweep floc Al(OH) <sub>3(s)</sub> precipitate	1 to 7

화 및 흡착등의 과정에 의해서 침전성이 양호한 보다 큰 입자(floc)를 생성할 수 있도록 유도하는 수처리 공정을 말한다. 특히, 이러한 응집메카니즘에는 크게 흡착·전하중화(Adsorption and Destabilization, A/D) 메카니즘과 sweep floc 메카니즘이 있다. A/D(흡착·전하중화)에 의한 응집은 sweep floc 응집에 비해 콜로이드와 응집제간의 결합력이 강하고 소량의 응집제로도 전하중화를 이룰 수 있게 된다. 그러나 흡착·전하중화를 이루기 위해서는 알루미늄계 응집제가 Al(OH)<sub>3(s)</sub>로 변하기 전인 가수분해종과 반응이 일어나야 하나, Table 1에 나타난바와 같이 Al<sup>3+</sup> 이온이 수중에서 Al(OH)<sub>3(s)</sub>로 변하기까지의 시간이 매우 짧으므로 (1~7sec) 빠른 시간내에 응집제를 높은 교반강도로 오염물질과 접촉시켜 주어야 흡착·전하중화에 의한 응집을 유도할 수 있다. 이에 따라, 급속혼화공정에서의 Al(III) 가수분해 반응에 관한 연구는 중요하다고 볼 수 있다. 하지만 급속혼화공정에서의 Al(III) 가수분해 반응 특히 가수분해 동역학 및 생성물질에 대한 연구는 많이 이루어지지 않은 실정이며 또한 Al(III) 가수분해종을 정확히 파악하는데도 많은 어려움이 있다.

따라서 본 연구에서는 급속혼화공정에서 가장 중요한 인자로 사용되어온 교반강도와 교반시간에 따라 형성되는 Al(III) 가수분해종의 분포특성을 정확히 파악하고자 하며 각 응집 메카니즘에서 급속혼화조건에 따른 Al(III) 가수분해 반응 및 생성물질을 조사하여 응집에 미치는 영향을 보다 구체적으로 파악할 수 있는 기초자료를 얻는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. Al(III) 가수분해 종의 특성실험(Ferron method)

Al(III) 가수분해종을 분석하는 방법에는 8-quinolinol chloroform 추출방법, ferron(8-hydroxy-7-

iodoquinoline-5-sulfonic acid) 방법, aluminon 방법, Al NMR과 FI-IR 분석방법 등이 있다. 이 중에서 ferron 방법은 간단하고 정확하여 많은 연구자들에 의하여 사용되고 있으며 ferron 분석법에 의하여 분류된 Al(III) 가수분해종은 Al NMR와 FI-IR 분석방법에 의하여 최근 재검증된 방법으로서 신뢰성이 입증된 바 있다(Jardine and Zelazny, 1986; Parker and Bertsch, 1992; 한 등, 1999; Lim-Seok Kang et al., 2001).

본 연구에서는 Al(III) 가수분해종의 특성을 조사하기 위하여 착화합제와의 반응율에 기초로 한 ferron 분석법을 통하여 특성실험을 실시하였다. Ferron과 Al(III) 가수분해종과의 상호반응은 (1) 모노머성 Al(III) 가수분해종은 ferron과 빠르게 반응하여 (30sec 이내) 흡광도가 즉시 일정하게 되며 (2) 폴리머성 Al(III)은 ferron과 일정시간동안 일정속도로 반응하여 평형에 이르면 흡광도가 일정하게 되며 (3) 침전물 형태의 Al(III) 가수분해종은 ferron과 반응하지 않는다는 사실을 기초로 하였다. Al(III) 가수분해종 분석을 위한 Al(III) 표준용액은 모노머성 Al(III) 성분만을 포함하게 만들어 시료의 적정 농도범위에 맞게 희석하여 사용하였다. Ferron 분석법에 의한 최대 적정 범위는 3mg/L(as Al)로 그이하의 범위의 농도에서 실험을 실시하였다. 특성실험에 사용된 발색시약 제조는 다음과 같다. Ferron 혼합시약 [(ferron =  $2.85 \times 10^{-3}$ mol + 1-10,  $\alpha$ -phenanthroline =  $2.52 \times 10^{-4}$ mol)/L] 500mL를 초산나트륨(4.3mol/L) 200mL와 염산히드록실아민시약 [(NH<sub>2</sub>OH · HCl 100g + 농염산 40 mL)/L] 200mL가 혼합된 시약에 가하여 1L로 만들었다. 제조된 ferron의 농도는  $1.45 \times 10^{-4}$ mol/L이며 발색시약은 제조후 5-7일 동안 숙성하여 사용하였으며 발색시약의 보존기간은 20~30일 정도 사용 가능하다. 제조된 ferron을 이용한 Al(III) 가수분해종의 구분을 위한 실험절차는 다음과 같다. 시료를 주입하기 전에 발색시약 10mL를 희석수(순수)에 첨가하고 적정량의 시료를 첨가하여 흔들여 준다. 1cm 석영 셀을 사용하여 370nm에서 spectrophotometer를 사용하여 흡광도를 측정하였다. 총알루미늄농량의 측정에는 ICP를 사용하였고, 모노머성 Al(III)종을 측정할 시간이 30초를 지났으면 통계적인 처리(외삽법)로 모노머 성분을 예측하여 정량하였으며 총반응시간은 Al-ferron 착화합물 생성이 완료되어 흡광도의 변화가 없는 시

간으로 정하였다.

이때 Al과 ferron 사이의 반응관계는 아래와 같이 나타낼 수 있다(Smith, 1971).

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

여기서,  $Al_a$  = 모노머성 Al

$Al_b^0$  = 0 시간에 용액 내에 존재하는

$Al_b$  (polymer 종 Al)

$Al_t$  = t 시간에 ferron과 반응한 Al

k =  $Al_b$  종의 1차 반응속도 상수

## 2.2. 응집 실험

급속교반중에 교반강도와 교반시간에 따른 Al(III) 가수분해종의 특성을 조사하기 위해서 일반적으로 많이 사용되고 있는 알루미늄계 응집제인 Alum ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ )과 실험실에서 제조한 염기도 (= OH/Al) 2.2, 폴리머성 Al(III) 함량이 80%인 PACI를 사용하여 가수분해 종의 특성을 조사하였다. PACI의 제조방법은 이전의 연구에 자세하게 언급하였다 (Kang et al., 2001). Table 2는 본 실험에 사용된 각 응집제의 Al(III)종의 분포특성을 나타내었다. Alum의 경우 모노머성 Al(III)이 90% 이상 차지하고 있으며 PACI의 경우 폴리머성 Al(III)이 80% 이상 차지하고 있음을 보여주고 있다.

응집 실험에 사용된 jar-tester는 18L용량의 사각형 jar로 paddle(two-blade)식 임펠러를 사용하였다. 응집제 주입농도는 PACI의 경우는 희석하는 동안의 Al 화학종의 변화를 막기 위해서 원액을 그대로 사용하였으며, alum의 경우는 0.25M stock solution을 제조하여, 실험중 응집제의 급격한 성장변화에 의한 영향을 최소화하기 위해서 24시간 전에 10g/L dosing solution을 제조하여 사용하였다. 급속혼화의 교반강도는  $G = 150sec^{-1}$ ,  $G = 550sec^{-1}$ ,  $G = 800sec^{-1}$ 에서 교반시간을 변화시켰으며 3가지 교반강도에서 GT값은 5000, 15,000, 30,000으로 고정하여 교반시간을 변화시켰다. 급속혼화공정에 생성되는 가수분해종의 변화특성을 세부적으로 살펴보기 위하여 유기물이 존재하지 않는 순수수와 유기물이 존재하는 실제 낙동강원수를 사용하여 응집실험을 실시하였다. 순수수의 경우 응집제 주입시 가수분해 현상을 유도하기 위하여 순수제조는

Table 2. Chemical characteristics of Alum and PACI.

	Conc. (mol/L)	Ala	Alb	Alc
Alum	0.25	92%	3%	5%
PACI (r=2.2)	0.1	15%	83.2%	1.8%

$Al_a$ : monmeric Al,  $Al_b$ : polymeric Al,  $Al_c$ : precipitate Al

$NaHCO_3$ 를 사용하여 이온강도를 0.1N로 조정하였으며 알카리도는 35mg/L(as  $CaCO_3$ )로 고정하였으며 초기 pH는 7.5에서 실험을 실시하였다.

G값과 rpm과의 상관관계는 power, torque와 rotational speed에 의하여 구할 수가 있다. 반응조에서 input power는 회전속도를 변화시키면서 임펠러 축에 전달되는 torque 값을 tachometer와 torque meter로 직접 측정함으로써 결정되어졌다. 이때 power, torque와 rotational speed의 관계는 다음과 같다.

$$P = \tau\omega = 2\pi N\tau \quad (2)$$

여기서, P = the power input

$\tau$  = the torque

$\omega$  = the angular velocity of the rotating impeller (radians/sec)

N = the rotational speed (revolutions/sec)

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \quad (3)$$

P값을 사용하여 각 반응조에 대한 N과 G의 calibration curve에 의하여 N과 G의 상관식을 구할 수 있다.

$$G = 0.135 \cdot N^{1.471} \quad (4)$$

(at 23°C, with N in revolution/min)

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 순수에서의 급속교반후의 Al(III) 가수분해종의 분포 특성

Fig. 1은 급속교반중에 발생하는 Al(III) 가수분해종의 분포를 알아보기 위해서 순수에 응집제를 주입하여 교반후 ferron과 Al(III) 가수분해 종의 반응을 시간에 대하여 나타내었다. Al(III)의 가수분해 반응시

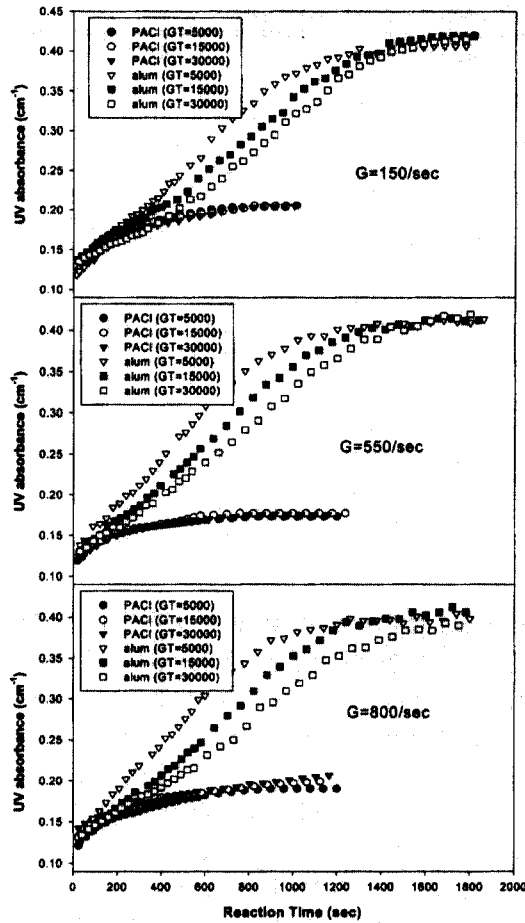


Fig. 1. UV absorbance versus ferron reaction time under various rapid mixing conditions.

유기물과 탁도에 대한 영향을 없애기 위해서 순수물 사용하였으며 응집제 주입시 가수분해 현상을 유도하기 위하여 순수제조는  $\text{NaHCO}_3$ 를 사용하여 이온강도를 0.1N로 조정하였으며 알카리도는 35mg/L(as  $\text{CaCO}_3$ )로 고정하였으며 초기 pH는 7.5에서 실험을 실시하였다. 응집제 주입량은 0.05mM as Al이며 각 교반강도에 따라 GT값은 5000, 15000, 30000에서 실시하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 alum에 비하여 PACI의 경우 ferron과 반응이 빠르게 일어나 평형상태에 도달되는 것을 알 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 ferron은 용존성 Al(III)종에만 반응하기 때문에, 동일한 Al(III) 농도의 조건하에서 alum에 비하여 PACI의 경우 상대적으로 침전물 형태(ex,  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ )의

Al(III) 종으로의 변화가 빨리 일어나 침전물 형태의 Al(III) 종이 더 많이 분포하고 있음을 알 수 있다. 이는 가수분해 경로와 가수분해 생성물을 나타낸 Fig. 2에서 알 수 있듯이 수중에 Al(III)가 충분히 존재할 때 간단한 구조의 모노머성 Al(III)종은 중간생성물질인 폴리머 형성과정을 거쳐 최종 가수분해산물인  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  성분으로 전이된다. 모노머종이 폴리머종과 침전물형태의 Al(III)종으로 전환이 일어날 경우 폴리머화와 침전물화 현상이 경쟁적이며 연속적인 반응(competitive-consecutive)으로 발생하게 되며 모노머종과 폴리머종은 침전물 형태의 Al(III)종이 형성되기 전에 중간산물로서 나타나게 된다. 이에 따라 Al(III) 가수분해 반응이 진행됨에 따라 일정한 시간까지는 중간생성물인 모노머와 폴리머종의 농도가 증가하게 되나 폴리머종과 침전물 형태의 Al(III)종의 경쟁적인 관계로 인하여 침전물 형태의 Al(III)종의 형성도 나타나게 된다. 이에 따라 일정한 시간이 지나면 침전물 형태의 Al(III)종이 증가하게 되며 반응이 끝나는 시점에서는 침전물 형태의 Al(III)만이 존재하게 된다.

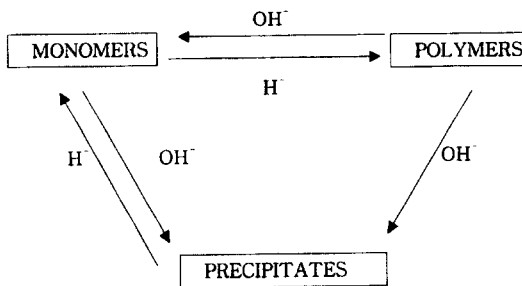
따라서 본 연구에서 사용되어진 PACI 응집제의 경우 응집제에 이미 폴리머의 함량이 많이 존재하므로 최종 가수분해산물인 침전물 형태의 Al종인  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ 의 형태로 전이되어 alum에 비하여 많은 침전물 형태의 Al(III)종이 생성되었다고 판단된다.

Fig. 1에서 얻어진 실험결과를 이용하여 급속혼화 조건 후 생성되어진 Al(III)종의 분포를 계산하여 Table 3에 나타내었다. Alum의 경우 용존성 Al(III)의 함량이 교반강도와 교반시간에 상관없이 약 90% 이상 나타나고 있었으며 침전물 형태의 Al(III)의 함량은 10%미만으로 나타나고 있었다. 하지만, PACI의 경우 용존성 Al(III)의 함량이 약 40%, 침전물 형태의 Al(III)의 함량이 약 60%로 나타나고 있다. 이는 앞서 Table 2에서 나타난 바와 같이 급속혼화조로 주입되기전의 응집제의 화학적 특성 실험결과 alum의 경우 모노머성 Al(III)의 함량이 90% 정도로 높게 나타나고 있는데 이 성분이 가수분해가 일어나면서 모노머성 Al(III) 일부가 폴리머성 Al(III) 성분으로 전환되어짐을 알 수 있었다. 이와 반대로 PACI의 경우 폴리머성 Al(III) 성분이 가수분해가 일어나면서 침전물 형태의 Al(III) 성분으로 직접 전환되어 급속교반 중에 50% 이상의 침전물 형태의 Al(III)이 생성되었다고 판단된다.

**Table 3.** Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing using a pure water

	Al <sub>a</sub> (%)*		Al <sub>b</sub> (%)*		Al <sub>c</sub> (%)*	
	Alum	PACl	Alum	PACl	Alum	PACl
<u>G=150/sec</u>						
GT=5,000	28.3	28.7	65.0	18.2	6.7	53.1
GT=15,000	32.0	28.1	64.4	19.4	3.7	52.6
GT=30,000	31.0	27.8	64.4	19.3	4.6	52.9
<u>G=550/sec</u>						
GT=5,000	31.7	28.5	63.2	11.3	5.1	60.2
GT=15,000	29.4	28.3	65.3	12.4	5.3	59.3
GT=30,000	30.6	27.8	64.6	12.4	4.8	59.8
<u>G=800/sec</u>						
GT=5,000	31.0	27.8	61.8	15.9	7.1	56.3
GT=15,000	29.8	30.8	63.5	15.0	6.7	54.3
GT=30,000	30.3	33.3	60.0	14.3	9.7	52.4

\*Al<sub>a</sub>: monmeric Al, Al<sub>b</sub>: polymeric Al, Al<sub>c</sub>: precipitate Al



**Fig. 2.** The scheme of Al(III) polymerization and precipitation.

본 연구에서 사용한 PACl의 경우 염기도가 2.2로서 약 80%의 폴리머성 종을 함유하고 있다. 이에따라 PACl 응집제를 주입할 경우 수중에 존재하는 OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등의 염기에 의하여 폴리머 종의 일부가 침전물 형태의 Al(III) 성분으로 전환 되어진다고 판단된다. 한 등 (1999)의 연구에서 응집제 제조공정에서 염기도를 2.2 이상으로 증가시킬 경우 급격한 침전물 형태의 Al(III) 성분이 증가함을 보여주었다. 그러나 alum의 경우 응집제 주입량이 0.05mM(as Al)로 저주입량이 적용됨에 따라 침전물 형태의 Al(III) 성분은 많이 형성되지 않았다고 판단된다. Batchelor et al. (1986)의 연구에 의하면 일반적으로 사용되는 수처리 공정에서 응집제로 alum을 사용할 경우 응집제 주입량이 0.01~0.2mM(as Al)의 농도범위에서는 Al(III) 수산화물이 형성되지 않는다고 보고하였으며, Al NMR

의한 Al<sub>13</sub> 형태의 폴리머성 Al(III) 가수분해종의 검출은 수처리공정에서 응집제 주입량이 0.1mM(as Al) 이상의 조건에서 검출이 가능하다고 많은 연구에서 보여주었다 (Parthasarathy and Buffle, 1995; Akitt and Farthing, 1978; Akitt et al., 1972). 또한 동일한 교반강도에서 교반시간에 따라 Al(III) 가수분해종과 ferron과의 반응률의 차이가 발생하였는데 이는 교반시간이 길어질수록 Al(OH)<sub>3(s)</sub> 함량이 점차 증가하기 때문이라 판단된다. Batchelor et al.(1986)의 연구에서도 batch 반응조에서 30초에서 30분까지의 다양한 교반시간에서 교반시간이 길어질수록 침전물 형태의 가수분해종인 Al(OH)<sub>3(s)</sub>가 증가 함을 보여주었다.

### 3.2. 상수원수에서 급속교반조건에 따른 가수분해종의 변화

**Figs. 3과 4**는 입자상물질과 유기물이 존재하는 상수원수를 이용하여 급속교반중에 발생하는 응집제별 ferron과의 반응률을 교반강도와 교반시간에 따라 나타내었다. 원수는 부산시 M정수장에서 채취하여 사용하였으며 응집제 주입량은 0.05mM(as Al)로 주입하였다. 앞서 설명한 바와 같이 ferron이 용존성 Al(III) 가수분해종하고만 반응하고 침전물 형태의 Al(III) 가수분해종과 반응하지 않으므로 그림의 y축에 표시된 unreacted Al fraction은 시간에 따라 ferron과 반응하지 않는 Al(III) 가수분해종인 Al(OH)<sub>3(s)</sub>의 부분으로 해석

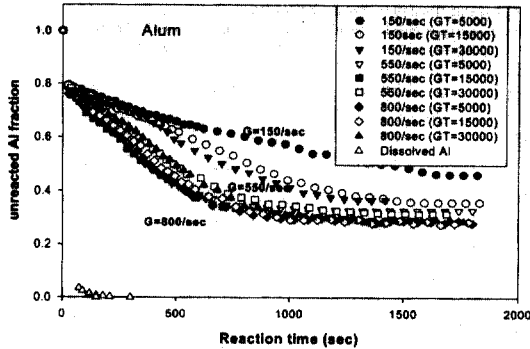


Fig. 3. Effect of mixing intensity on the reaction with ferron during rapid mixing period (for alum).

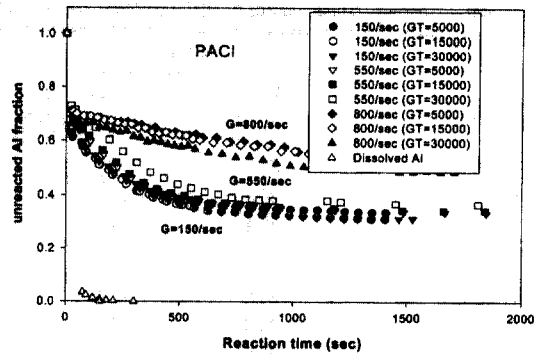


Fig. 4. Effect of mixing intensity on the reaction with ferron during rapid mixing period (for PACI).

할 수 있다. 따라서 용존성 Al(III) 가수분해종만이 존재하면 짧은 시간에 반응은 급격한 감소를 보이게 되며 침전물 형태의 Al(III) 종만이 존재하게 되면 반응은 일어나지 않아 시간에 따른 "unreacted Al fraction"의 변화는 거의 동일한 반응을 나타내게 된다. Figs. 3과 4에서 나타난바와 같이 급속교반중에 응집제별 발생하는 가수분해 현상은 Fig. 1에서 유기물이 존재하지 않는 순수에서 발생하는 Al(III) 가수분해 결과와 다소 상이한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 1에서 교반강도와 교반시간에 상관없이 alum에 비하여 PACI의 경우 상대적으로 더 많은 침전물 형태의 Al(III)종의 분포를 보였다. 그러나 Fig. 3과 4을 살펴보면 alum의 경우 교반강도가 감소할수록 침전물 형태의 Al(III)종이 많이 형성됨을 알 수 있으며 반대로 PACI의 경우 교반강도가 증가할수록 침전물 형태의 Al(III)종의 함량이 증가함을 보였다. 이는 PACI의 경우 높은 염기도를 가지고 있으므로 교반강도가 큰 경우 micromixing으로 인하여 균일농도분포를 유지하며 수중에 존재하는 OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등의 염기의 빠른 분산으로 인하여 가수분해가 급속도록 진행되어 침전물 형태의 Al종이 많이 형성된다고 판단된다. 이는 Clark(1987)의 연구에서도 일정한 교반강도 이상의 강한 혼합조건에서는 침전물 형태의 Al(III)이 많이 형성된다고 보고하였다. 하지만 alum의 경우 낮은 염기도를 유지하고 있으므로 교반강도가 증가함에 따라 가수분해가 급속도록 진행되지만 응집제 주입량이 0.05mM(as Al)로 저주입량이며 수중에 존재하는 염기의 양이 충분하지 못하므로 침전물 형태의 Al

종을 많이 유발하지 않으리라 판단된다. 또한 alum의 경우 Fig. 1에서 유기물이 존재하지 않는 순수에서 발생하는 Al(III) 가수분해 현상과 비교하여 보면 유기물이 존재하는 원수에서 상대적으로 많은 침전물 형태의 Al종이 발생하였는데 이는 급속교반중에 형성된 Al(III)종과 용존성 유기물과의 착화합물에 의한 영향으로 판단되어진다. 즉, 음이온성 유기물이 양이온성의 Al(III) 가수분해종과의 반응시 전하중화에 의하여 precipitate 형태의 유기물로 상(相)변화가 일어나게 된다. 정(2002)의 응집-UF공정에 관한 연구에서 급속교반 후 약 40%의 용존성 유기물이 상(相)변화를 일으켜 입자상 물질로 전환됨을 보고하였다. 따라서 응집공정을 적용시 원수성상에 따라 응집제 선택이 이루어져야하며 그에 따른 적절한 교반강도와 교반시간을 선택하여야 효과적이고 경제적인 응집효과를 얻을 수 있으리라 판단된다.

따라서 응집공정을 적용시 원수성상에 따라 응집제 선택이 이루어져야하며 그에 따른 적절한 교반강도와 교반시간을 선택하여야 효과적이고 경제적인 응집효과를 얻을 수 있으리라 판단된다. Table 4에는 Fig. 3과 4의 결과를 토대로 계산된 응집제별 교반강도와 교반시간에 따른 Al(III) 가수분해종의 상대적인 분포를 나타내었다.

### 3.3. 응집메카니즘에 따른 Al(III) 가수분해종의 변화

Figs. 5와 6은 응집메카니즘별 교반강도와 교반시간에 따른 Al(III) 가수분해종의 변화를 나타내었다.

Table 4. Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing using a raw water

	Al <sub>a</sub> (%)*		Al <sub>b</sub> (%)*		Al <sub>c</sub> (%)*	
	Alum	PACI	Alum	PACI	Alum	PACI
<b>G=150/sec</b>						
GT=5,000	28.7	26.7	45.5	69.9	25.8	3.4
GT=15,000	30.3	27.2	58.2	70.1	11.5	2.7
GT=30,000	29.4	27.8	57.9	69.4	12.7	2.8
<b>G=550/sec</b>						
GT=5,000	28.5	27.0	64.1	64.1	7.4	8.0
GT=15,000	30.0	27.3	68.3	63.8	1.7	8.9
GT=30,000	29.0	27.7	65.5	62.6	5.5	9.7
<b>G=800/sec</b>						
GT=5,000	34.0	28.2	65.5	46.7	0.5	25.1
GT=15,000	30.3	28.3	69.4	49.7	0.3	22.0
GT=30,000	30.3	28.9	68.3	52.9	1.4	18.2

\*Al<sub>a</sub>: monmeric Al, Al<sub>b</sub>: polymeric Al, Al<sub>c</sub>: precipitate Al

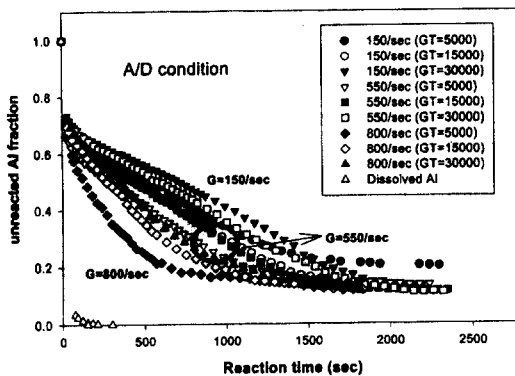


Fig. 5. Effect of the intensity of mixing during rapid mixing on the ferron test (at A/D condition).

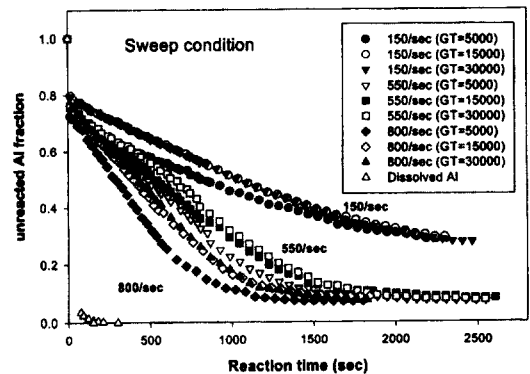


Fig. 6. Effect of the intensity of mixing during rapid mixing on the ferron test (at Sweep condition).

상수원수는 M정수장의 원수를 이용하였으며 응집제는 alum을 사용하여 실험을 실시하였다. 각 응집 메카니즘에 따라서는 응집제 주입량과 응집 pH에 따른 예비실험결과 A/D 응집메카니즘을 유도하기 위한 응집제 주입량은 0.075mM(as Al)이었고, 응집 pH는 5.5이었으며, sweep floc 응집메카니즘을 유도하기 위한 응집제 주입량은 0.15mM(as Al)이었고, 응집 pH는 7.0이었다. 그림에서 나타난바와 같이 A/D 조건과 sweep floc 응집조건에서 모두 교반강도와 교반시간에 따라서는 교반강도가 증가할수록 그리고 교반시간이 짧을수록 용존성 Al(III) 가수분해종이 많이 분포하고 있음을 알 수 있다. 각 교반강도에서 A/D 조건과 sweep floc 응집조건에서의 알루미늄 가수분해 종의

분포특성결과 A/D 조건에 비하여 sweep 조건에서 상대적으로 침전물 형태의 Al(III)종의 분포가 높게 나타나는 것으로 보아 높은 pH와 높은 alum 주입량에서 가수분해에 의한 침전물 형태의 Al(III)이 더 많이 형성되며 이로인한 sweep floc이 형성된다는 현상과도 일치하였다. O'Melia(1982)의 연구에서도 응집제별 가수분해종의 특성실험결과 alum 응집제의 경우 낮은 pH에 비하여 높은 pH에서 침전물 형태의 Al(III)종인 Al(OH)<sub>3(s)</sub>가 증가하는 경향을 보였다. 교반강도에 따라서는 각 응집 메카니즘에서 교반강도가 클수록 침전물 형태의 Al(III)종인 Al(OH)<sub>3(s)</sub>가 상대적으로 낮게 분포되어 있으며 특히 sweep 조건에 비하여 A/D 조건에서 용존성 Al(III) 가수분해종이 더 많이

분포되어 있음을 알 수 있다. 이는 A/D 메카니즘의 특성상 교반강도가 증가할수록 응집체의 분산이 빨리 일어나 침전물 형태의 Al(III)종이 형성되기 전에 전하 중화에 효과적인 용존성 Al(III)종이 유기물과 빠른 반응을 일으켜 유기물제거효율이 sweep 조건에 비하여 우수하게 작용하는 것으로 판단되어진다. 따라서 A/D 응집 조건에서는 A/D 응집 메카니즘의 특성상 높은 교반강도에 의한 응집체의 빠른 분산과 확산이 요구되어진다. Amirtharajah and Mills(1998) 또한 A/D 응집조건에서는 응집체가 신속하게 (< 0.1sec) 원수중에 분산되어야 하며 이를 위해서는 높은 혼화강도와 짧은 혼화시간이 요구되어진다고 하였다.

이상의 결과에서 살펴보면 각 응집메카니즘에서 존재하는 Al(III) 가수분해종의 분포를 살펴보면 교반강도와 교반시간에 따라 다소 차이가 나타나고 있지만 용존성 Al(III) 가수분해종과 침전물 형태의 Al(III) 종인 Al(OH)<sub>3(s)</sub>가 공존하여 존재하는 것을 알 수 있었다. 따라서 각 응집메카니즘 조건에서 응집공정이 운전될 경우 두가지 메카니즘이 동시에 발생하여 유기물 제거가 이루어지나 용존성 Al(III) 가수분해종과 Al(OH)<sub>3(s)</sub>의 분포량의 정도에 따라 지배적인 응집 메카니즘이 결정되리라 생각된다.

#### 4. 결론

1) 급속교반중에 발생하는 Al(III) 가수분해종 분포에 대한 유기물이 존재하지 않는 순수에서의 실험결과, alum의 경우 용존성 Al(III)종의 함량이 90% 이상 차지하고 있었으며 PACl의 경우 용존성 Al(III)에 비하여 침전물 형태의 Al(III) 함량이 많은 부분을 차지하고 있었다.

2) 유기물이 존재하는 원수에서 급속교반중에 교반강도에 따른 Al(III) 가수분해종 분포에 대한 실험결과, alum의 경우 교반강도가 감소할수록 침전물 형태의 Al(III)종이 많이 형성되었으며 PACl의 경우 교반강도가 증가할수록 침전물 형태의 Al(III)종의 함량이 증가함을 보였다.

3) 각 응집메카니즘(A/D 조건, Sweep 조건)에서 존재하는 Al(III) 가수분해종의 분포를 살펴보면 용존성 Al(III) 가수분해종과 침전물 형태의 Al(III) 종인 Al(OH)<sub>3(s)</sub>가 공존하여 존재하는 것을 알 수 있다. 따

라서 각 응집메카니즘 조건에서 응집공정이 운전될 경우 두 가지 메카니즘이 동시에 발생하여 유기물 제거가 이루어짐을 알 수 있다.

이상의 결론을 종합하여 보면 응집공정을 적용시 원수성상에 따라 응집제 선택이 이루어져야하며 그에 따른 적절한 교반강도와 교반시간을 선택하여야 효과적이고 경제적인 운전을 유도하리라 여겨진다.

#### 참고문헌

- Amirtharajah, A. and Mills, K.M. (1982) Rapid Mix Design for mechanisms of Alum Coagulation, *J. AWWA*, **74**, pp. 210-216.
- Akitt, J.W. and Farthing, A. (1978) New Al NMR studies of the hydrolysis of aluminum ions, *J. Mag. Reson.*, **32**, pp. 345.
- Akitt, J.W., Greenwood, N. N. and Khandelwal, B.L. (1972) Aluminum-27 nuclear magnetic resonance studies of sulphato-complexes of the hexa-aquo aluminum ion, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp. 1226-1229.
- Batchelor, B., Mcewen, J.B. and Perry, R. (1986) Kinetics of Aluminum Hydrolysis: Measurement and Characterization of Reaction Products, *Environ. Sci. Technol.*, **20**(9), pp. 891-894.
- Clark, M.M., David, R., and Wiesner, M.R. (1987) Effect of micromixing on product selectivity in rapid mix, *Proc. AWWA Annual Conf.*, Kansas City, Mo, June.
- Hundt, T.R. and O'Melia, C.R. (1988) Aluminum-Fulvic acid interactions: Mechanisms and Applications, *J. AWWA*, **80**(4), pp. 176-186.
- Jardine, P.M. and Zelazny L.W. (1986) Mononuclear and polynuclear aluminum speciation through differential reactions with ferron, *J. Soil Sci. Am.*, **50**, pp. 895-900.
- Lim-Seok Kang, Seung-Woo Han, Chul-Woo Jung (2001) Synthesis and Characterization of Polymeric Inorganic Coagulants for Water Treatment, *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(6), pp. 965-970.
- O'Melia, C.R. and Dempsey, B.A. (1982) Coagulation using Polyaluminum Chloride, *Proc. 24th Annual Public Water Supply Engineering Conference*, University of Illinois.
- Parker, D.R. and Bertsch, P.M. (1992) Formation of the Al<sub>13</sub> tridecameric polycation under diverse synthesis condition, *Environ. Sci. Technol.*, **26**(5), pp. 914-921.
- Parthasarathy, N. and Buffle, J. (1985) Study of polymeric aluminum (III) hydroxide solutions for application in wastewater treatment. Properties of the polymer and



- optimal conditions of preparation, *Water Res.*, **19**, pp.25-36.
- Smith, R.M. (1971) Relation among equilibrium and nonequilibrium aqueous species of aluminum hydroxy complexes, *Nonequilibrium systems in natural water chemistry* (Gould, R.F. eds.), A.C.S. Advances in Chemistry Series No. 106, Washington, D.C., 250-279.
- 정철우, 김효진, 강임석 (2002) 응집공정과 UF공정을 이용한 상수원수내 유기물질의 제거, *대한환경과학회지*, **24**(5), pp. 927-937.
- 한승우, 정철우, 강임석 (1999) 상수처리용 합성 무기고분자 Al(III)계 응집제의 화학적 특성, *한국환경과학회지*, **8**(6), pp. 711-716.