

응집 pH와 응집제 종류에 따른 Al(III)가수분해종 특성변화에 대한 연구

송유경 · 정철우^{*,†} · 손인식

부경대학교 토목공학과

^{*}울산산업진흥원 IP 전략산업기획단

A Study of Al(III) Hydrolysis Species Characterization under Various Coagulation Condition

Yu-Kyung Song · Chul-Woo Jung^{*,†} · In-Shik Sohn

Division of Construction Engineering, Pukyong National University

^{*}Ulsan Regional Innovation Agency, Ulsan Industry Promotion Techno Park

(Received 21 June 2006, Accepted 1 September 2006)

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 Al(III) coagulants and to evaluate the distribution of hydrolyzed Al(III) species by coagulant dose and coagulation pH. When an Al(III) salt was added to water, monomers, polymers and solid precipitates may form. Different Al(III) coagulants (alum and PSOM) show to have different Al(III) 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 PSOM, precipitates of Al(OH)_{3(s)} increases rapidly. During the rapid mixing period, for high coagulant dose, Al-ferron reaction increases rapidly. The kinetic constants, *K_a* and *K_b*, derived from Al-ferron reaction. The kinetic constants followed very well the defined tendencies for coagulation condition. For pure water, when the rapid mixing time increased, the kinetic constants, *K_a* and *K_b* showed lower values. Also, for raw water, when the rapid mixing time increased, the kinetic constants, *K_a* and *K_b* showed lower values. At A/D(Adsorption and Destabilization) 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.

keywords : A/D mechanism, Ferron, Hydrolyzed Al(III), Rapid mixing, Sweep floc mechanism

1. 서론

정수공정에서 응집공정은 후속공정의 효율을 결정짓는 중요한 공정이다. 이러한 응집공정은 응집제를 주입하여 빠르게 분산시키는 급속교반공정과 응집제 첨가에 의하여 형성된 플러를 더욱 크게 만들어주는 완속교반공정으로 이루어져 있으며 급속교반 공정은 응집공정에서 가장 중요한 역할을 한다. 응집공정에서 사용되는 응집제는 다양한 종류의 응집제가 있는데 기존에 많이 사용되고 있는 alum과 무기고분자 응집제인 PACI등이 많이 사용되고 있다. 이들 응집제는 수처리 공정에서 일반적으로 많이 사용되고 있으며 현재 그 적용범위가 요업산업, 석유정제, 축매산업과 같은 다양한 산업으로 넓어지고 있다(Tang et al., 2004). 수처리 분야에서 응집제의 적용에 대한 연구는 많이 진행되었으며 응집제의 우수한 효과도 입증되었다. 응집공정의 특성상 응집공정에서는 화학약품의 사용은 필수적이며 Alum과 같은 Al(III)계 응집제는 정수처리공정에서 가장 광범위하게 사

용되고 있다. 이러한 응집제에 관한 일반적인 이론은 평형상수 및 용해도등의 이상평형상태 (Ideal equilibrium state)에 근거하여 왔다. 그러나 응집제 첨가에 따라 수중에서 발생하는 알루미늄 수화물에 대한 이해는 아직도 많이 부족한 실정이다. 예를들어 “알루미늄계 응집제를 첨가한 경우 수중에서 발생하는 알루미늄 가수분해 반응은 어떻게 진행되는지”, “수중에 존재하는 알루미늄 가수분해종의 함량은 얼마나 되는지”, “알루미늄 가수분해종의 반응경로는 어떻게 되는지”등의 수처리 공정에서 발생하는 알루미늄 가수분해종의 반응 동역학에 대하여 해결해야 할 부분이 여전히 많이 존재하고 있다. 따라서 본 연구에서의 전체적인 연구목적은 수처리 공정중 급속교반공정에서 교반조건에 따라 발생하는 알루미늄 가수분해 반응특성에 대하여 살펴보고자 하였다. 세부적인 내용을 살펴보면 응집제 종류에 따라 발생하는 가수분해종 분포특성 및 동역학 특성에 대하여 조사하였으며 응집기구에 따라 생성되는 알루미늄 가수분해 반응 및 동역학 특성에 대하여 살펴보고자 하였다.

[†] To whom correspondence should be addressed.
cwjung@uria.or.kr

2. 연구방법

2.1. 응집 실험

급속교반중에 교반강도와 교반시간에 따른 Al(III) 가수분해종의 분포특성을 조사하기 위해서 일반적으로 많이 사용되고 있는 알루미늄계 응집제인 Alum($Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$)가 PSOM 응집제를 사용하여 가수분해종의 분포특성을 조사하였다. 응집 실험에 사용된 jar-tester는 2 L용량의 사각형 jar로 paddle (two-blade)식 임펠러를 사용하였다. Alum 응집제 주입은 0.25M stock solution을 제조하여, 실험중 응집제의 급격한 성장변화에 의한 영향을 최소화하기 위해서 24시간 전에 10 g/L dosing solution을 제조하여 사용하였으며, PSOM 응집제는 성장변화를 줄이기 위하여 원액을 직접 사용하였다. Table 1은 본 실험에 사용된 응집제의 Al(III)가수분해 종 분포특성을 나타내었다. Alum의 경우 모노머성 Al(III)이 83%, 폴리머성 Al(III)이 8%, 침전물형태의 Al(III)이 9%로 분포되어 있으며 PSOM의 경우 모노머성 Al(III)이 52%, 폴리머성 Al(III)이 20%, 침전물형태의 Al(III)이 18%로 분포되어 있었다. 급속혼화의 교반강도는 $G=150 \text{ sec}^{-1}$, $G=550 \text{ sec}^{-1}$ 의 2가지 교반강도에서 GT(Velocity Gradient Time)값은 약 5000, 15,000, 30,000으로 고정하여 교반시간을 변화시키며 실험을 수행하였다. 본 연구에서 응집실험에 사용된 시수는 알루미늄의 가수분해 반응시 순수 알루미늄 가수분해 종 변화를 살펴보기 위하여 순수를 이용한 제조수와 실제 정수장 조건에서 영향을 살펴보기 위하여 낙동강 원수를 사용하여 비교 분석하였다. 제조수는 응집제 주입시 가수분해 현상을 유도하기 위하여 $NaHCO_3$ 를 사용하여 이온강도를 0.1 N로 조정하였으며 알칼리도는 50 mg/L로 고정하였으며 초기 pH 7.2에서 실험을 실시하였다.

Table 1. Chemical characteristics of coagulants

	Concentration	Al _a	Al _b	Al _c
Alum	1×10^4 mg/L	83%	8%	9%
PSOM	7.4%(as Al_2O_3)	52%	20%	18%

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

2.2. Al(III) 가수분해종 특성실험 (Ferron method)

Al(III) 가수분해종을 분석하는 다양한 방법중 착화합제와 반응속도에 기초한 방법으로는 8-quinolinol chloroform 추출방법, 페론(ferron; 8-hydroxy-7-iodoquinoline-5-sulfonic acid) 방법, aluminon 방법등이 있으며 기기분석방법으로는 Al NMR과 FT-IR 분석방법 등이 있다. 이 중에서 페론 방법은 간단하고 정확하여 많은 연구자들에 의하여 사용되고 있으며 페론 분석법에 의하여 분류된 Al(III) 가수분해종은 Al NMR와 FT-IR 분석방법에 의하여 최근 재검증된 방법으로서 신뢰성이 입증된 바 있다(Wang et al., 2003; Ishikawa et al., 1999; Parker et al., 1992; Akitt et al., 1972). 따라서 본 연구에서는 Al(III) 가수분해종의 분포특성을 파악하기 위하여 페론 분석법을 이용하였다. 페론과 Al(III) 가수분해종과의 상호반응은 (1) 모노머성 Al(III) 가

수분해종은 페론과 빠르게 반응하여 흡광도가 즉시 일정하게 되며 (2) 폴리머성 Al(III)은 페론과 일정시간동안 일정속도로 반응하여 평형에 이르면 흡광도가 일정하게 되며 (3) 침전물 형태의 Al(III) 가수분해종은 페론과 반응하지 않는다는 사실을 기초로 하였다. 가수분해종 특성실험에 사용된 페론시약 제조는 다음과 같다. 페론 혼합시약 [(Ferron = $2.85 \times 10^{-3} \text{ mol/L} + 1-10$, α -phenanthroline = $2.52 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$] 500 mL를 초산나트륨 (4.3 mol/L) 200 mL와 염산히드록실아민시약 [($NH_2OH \cdot HCl$ 100g + 농염산 40 mL)/L] 200 mL가 혼합된 시약에 순수를 가하여 1L로 하였다. 이때 페론 시약의 농도는 $1.45 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 이며, 조제한 발색시약의 안정을 위해 조제 후 5~7일 동안 숙성하여 사용하였다. 가수분해종 분석을 위한 특성실험 절차는 시료를 주입하기 전에 발색시약 10 mL를 순수에 첨가하고 적정량의 시료를 첨가하여 흔들어 준 이후에 1 cm 석영 cell을 사용하여 370 nm에서 흡광도를 측정하였다. Al(III) 가수분해종 분석을 위한 Al(III) 표준용액은 모노머성 Al(III) 성분만을 포함하게 만들어 시료의 적정 농도범위에 맞게 희석하여 사용하였다. 이때 Al과 페론사이의 반응관계는 아래와 같이 나타낼 수 있다(Smith et al., 1971).

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

여기서, Al_a = 모노머성 Al 농도

Al_{b,0} = 0 시간에 용액내에 존재하는 폴리머성 Al 농도

Al_t = t 시간에 페론과 반응한 Al 농도

k = Al_b 종의 1차 반응속도 상수

식 (1)에 의하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Al_{a,t} = Al_{a,0} (1 - e^{-k_a t}) \quad (2)$$

$$Al_{b,t} = Al_{b,0} (1 - e^{-k_b t}) \quad (3)$$

여기서, Al_{a,t} = 시간 t에서의 모노머성 Al 농도

Al_{a,0} = 0 시간에 용액내에 존재하는 모노머성 Al의 농도

Al_{b,t} = 시간 t에서의 폴리머성 Al 농도

Al_{b,0} = 0 시간에 용액내에 존재하는 폴리머성 Al의 농도

k_a = 모노머성 Al의 1차 반응속도 상수

k_b = 폴리머성 Al의 1차 반응속도 상수

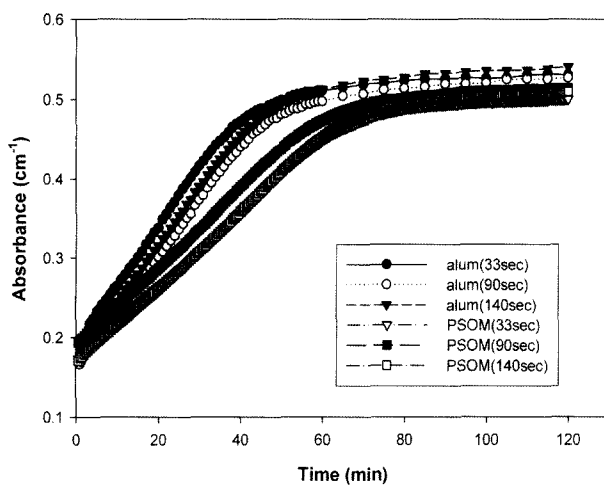
3. 결과 및 토론

3.1. 응집제 종류에 따른 가수분해종 분포 특성 및 가수분해 종 동역학

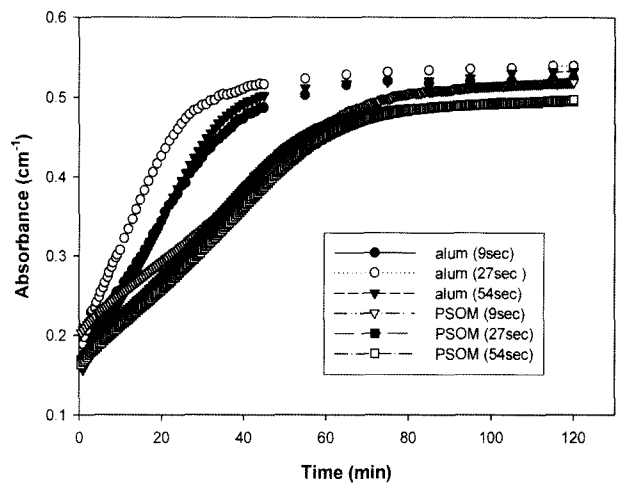
Fig. 1은 응집제 종류에 따라 급속교반중에 발생하는 알루미늄 가수분해종 분포 특성을 조사하기 위하여 순수에 응집제를 주입하여 급속교반후 페론과 알루미늄 가수분해종의 반응을 시간에 대하여 나타내었다. 알루미늄의 가수분해 반응시 유기물과 탁도에 대한 영향을 없애기 위해서 순수를 사용하였으며 응집제 주입시 가수분해 현상을 유도하

기 위하여 제조수는 NaHCO_3 를 사용하여 이온강도를 0.1 N로 조정하였으며 알칼리도는 50 mg/L (as CaCO_3)로 고정하였으며 초기 pH는 7.5에서 실험을 실시하였다. 응집제 주입량은 예비실험결과 최적 응집제 주입량인 0.1 mM (as Al)로 주입하였으며 교반강도는 $G=150/\text{sec}$, $G=550/\text{sec}$ 의 조건에서 GT값 5000, 15000, 30000에서 실시하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 alum에 비하여 PSOM 응집제의 경우 페론과의 반응이 느리게 나타나고 있다. 이는 alum 응집제의 경우 PSOM 응집제에 비하여 상대적으로 용존성 알루미늄 분포가 많이 나타나고 있으며 페론과 반응속도도 빠르게 나타나고 있다. 수중에 Al(III)가 충분히 존재할 때 간단한 구조의 모노머성 Al(III)종은 중간생성물질인 폴리머 형성과정을 거쳐 최종 가수분해산물인 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 성분으로 전이된다. 따라서 Table 1의 응집제 성장별 특성실험결과에 의하여 본 연구에서 사용되어진 PSOM 응집제의 경우 alum에 비하여 응집제에 이미 폴리머의 함량이 많이 존재하므로 최종가수분해산물인 침전물 형태의 Al(III)종인

$\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 의 형태로 전이되어 alum에 비하여 침전물 형태의 Al(III)종이 많이 생성되었다고 판단된다. 또한 교반강도가 $G=550/\text{sec}$ 로 증가한 경우 균일하고 강력한 혼합으로 발생하는 균일농도 분포에 의하여 가수분해가 급속히 진행되어 침전물 형태의 Al(III)이 많이 형성되어진다고 판단된다. 정 등(2004)의 연구결과에서도 순수에서 알루미늄 가수분해종 분포에 대한 실험결과 폴리머성 Al(III)이 80%이상으로 많이 함유된 PACI 응집제의 경우 순수에서 alum에 비하여 침전물 형태의 Al(III)이 많이 생성되는 것을 보여 주었으며 Clark 등(1987)의 연구에서도 일정한 교반강도 이상의 강한 혼합조건에서 침전물 형태의 Al(III)이 많이 형성된다고 보고하였다. 하지만 본 연구에서 사용된 PSOM의 경우 폴리머성 Al(III) 함량이 20% 정도로 분포되어 PACI 응집제에 비하여 침전물 형태의 Al(III)으로 전이가 많이 발생하지 않았으나 alum에 비하여 침전물 형태의 Al(III)이 많이 분포되고 있다. Fig. 2는 실제 정수장에서 급속교반공정에서 발생하는 알루미늄 가수분해 종 분포특성을 파악하

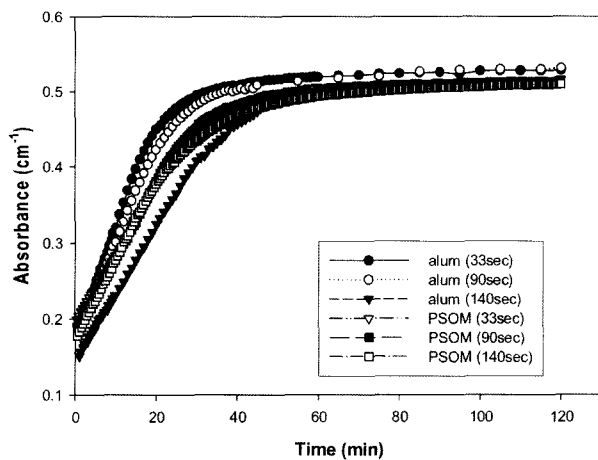


(a) $G=150/\text{sec}$

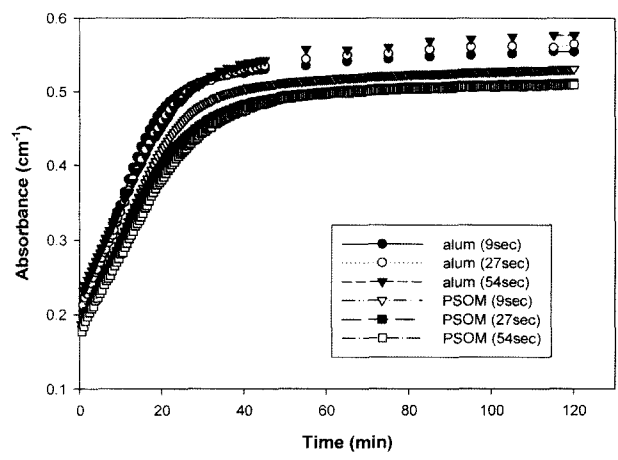


(b) $G=550/\text{sec}$

Fig. 1. Effect of coagulant type on the reaction with ferron during rapid mixing period (Ambient pH 6.5, pure water, coagulant dose: 0.1 mM as Al).



(a) $G=150/\text{sec}$



(b) $G=550/\text{sec}$

Fig. 2. Effect of coagulant type on the reaction with ferron during rapid mixing period (Ambient pH 6.5, raw water, coagulant dose: 0.1 mM as Al).

기 위하여 Fig. 1과 동일한 실험조건에서 유기물과 입자상 물질이 존재하는 상수원수를 사용하여 실험을 수행하였다. 응집제 종류에 따라 급속교반중에 발생하는 알루미늄 가수분해종 분포 특성을 조사하기 위하여 급속교반후 페론과 알루미늄 가수분해종의 반응을 시간에 대하여 나타내었다. 전반적으로 Fig. 1의 순수에서와 결과와 유사한 경향을 보이고 있으나 제조수에 비하여 응집제 종류에 따른 반응속도의 차이는 더 작게 나타나고 있음을 알 수 있다. 특히 PSOM 응집제는 제조수에 비하여 상수원수의 경우 페론과의 반응속도가 더 증가함을 알 수 있다. 이는 상수원수의 경우 입자상 물질 및 유기물의 존재에 의하여 형성되는 가수분해종과 반응을 통한 착화합물이 형성되기 때문에 제조수의 경우에 비하여 상대적으로 크기가 큰 폴리머성 Al(III) 가수분해종을 형성하기 어려우며 작은 폴리머성 Al(III) 가수분해 종의 형성이 우세하게 나타나며 특히 침전물 형태의 Al(III)으로의 전환이 순수에 비하여 더 어렵기 때문이다.

이상의 응집조건에서 페론과의 반응속도에 대한 모노머성 Al(III)과 폴리머성 Al(III)종에 대한 반응속도 상수값을 측정하였다. 모노머성 Al(III)과 폴리머성 Al(III)종에 대한 반응속도 상수값은 식 (1)을 기초로 하여 나타낸 식 (2)와 식 (3)에 의하여 구할 수 있다. 따라서 식 (2)와 식 (3)을 이용하여 응집조건에 따른 모노머성 Al(III)과 폴리머성 Al(III)의 반응속도에 대한 대표적인 조건을 Fig. 3에 나타내

었다. 그림에서 나타난 바와 같이 모노머성 Al(III)과 폴리머성 Al(III) 가수분해종의 반응은 의사 1차 반응식에 의하여 나타나고 있으며 각 알루미늄 가수분해종에 대한 상관계수는 $R^2=0.992$ 이상의 높은 상관성을 보이고 있다. 또한 응집제 종류와 교반시간에 따라 반응속도 상수값이 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다. 제조수에서 응집제 종류에 따라 발생하는 모노머성 Al(III)과 폴리머성 (III)에 대한 반응속도 상수값을 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 바와 같이 응집제 종류와 응집조건에 따라 반응속도 상수값이 차이가 남을 알 수 있으며 전반적으로 alum에 비하여 PSOM의 반응속도 상수값이 낮게 나타나고 있다. 또한 교반강도를 $G=550/sec$ 로 증가시킨 경우 응집제 종류에 따른 반응속도의 차이가 더 많이 발생하고 있음을 알 수 있다. 또한 제조수에서 발생하는 순수 알루미늄 가수분해종의 분포특성에서 폴리머성 Al(III)의 반응속도는 교반강도에 따라 PSOM의 경우 평균 0.032/min, alum의 경우 0.060/min으로 나타났다. Table 3은 상수원수에서 응집제 종류에 따라 발생하는 모노머성 Al(III)과 폴리머성 (III)에 대한 반응속도 상수값을 나타내었다. Table 3에 나타난 바와 같이 상수원수에서 급속교반중에 형성된 폴리머성 Al(III)의 반응속도는 교반강도에 따라 PSOM의 경우 평균 0.059/min, alum의 경우 0.061/min으로 나타났다. 이는 앞선 제조수에서의 PSOM의 경우 평균 0.032/min, alum의 경우 0.060/min에 비하여 상대적으로 더 큰 값을 보이고 있는데 상수

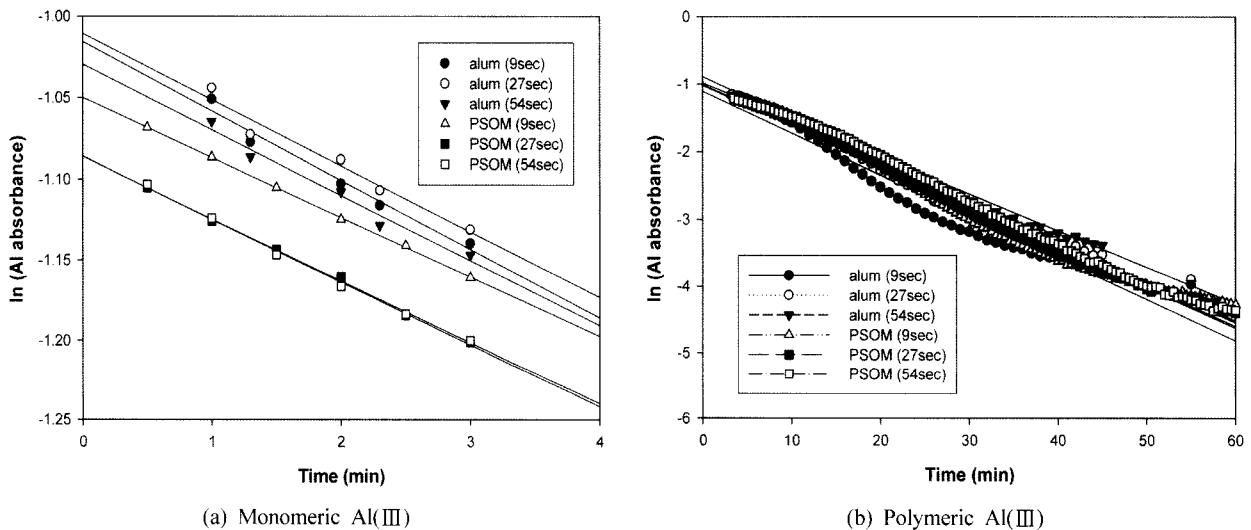


Fig. 3. Pseudo first-order plots of monomeric and polymeric Al for the rapid mixing condition and coagulant type (Ambient pH 6.5, raw water, coagulant dose: 0.1mM as Al, G=550/sec).

Table 2. Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at Pure water (Ambient pH 6.5, Coagulant dose: 0.1 mM as Al)

Sample	G=150/sec				G=550/sec			
	Ka (/min)		Kb (/min)		Ka (/min)		Kb (/min)	
	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM
GT=5,000	0.026	0.019	0.052	0.030	0.034	0.020	0.055	0.029
GT=15,000	0.025	0.017	0.045	0.035	0.058	0.020	0.063	0.040
GT=30,000	0.023	0.016	0.045	0.030	0.028	0.018	0.059	0.032

Table 3. Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at Raw water
(Ambient pH 6.5, Coagulant dose: 0.1 mM as Al)

Sample	G=150/sec				G=550/sec			
	Ka (/min)		Kb (/min)		Ka (/min)		Kb (/min)	
	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM
GT=5,000	0.041	0.032	0.068	0.064	0.042	0.037	0.065	0.060
GT=15,000	0.039	0.033	0.066	0.061	0.041	0.038	0.061	0.060
GT=30,000	0.026	0.033	0.050	0.054	0.040	0.039	0.057	0.061

원수의 경우 원수내에 존재하는 유기물과 입자상물질이 급속교반중에 형성되는 알루미늄 가수분해 종과 착화합물이 형성되기 때문에 용존성 Al(III)의 분포가 더 증가하며 침전물 형태의 Al(III)이 감소되기 때문이다. 또한 제조수와 상수원수에서 0.1 mM의 알루미늄 주입량에서 폴리머성 Al(III)의 반응속도는 전체적으로 0.032~0.060/min 범위를 보이고 있다. 이는 많은 연구자들의 연구결과에서 폴리머성 Al(III)종과 페론과의 반응속도는 평균 0.030~0.059/min의 범위를 보여주고 있으며 본연구의 결과와 유사한 반응속도 상수값을 보이고 있다(Smith et al., 1971; Dempsey et al., 1984; Parthasarathy et al., 1985; Van Benschoten et al., 1990).

3.2. 응집 pH에 따른 Al(III) 가수분해종 분포특성 및 가수분해 종 동역학

Fig. 4~Fig. 6은 응집 pH에 따른 급속교반중에 발생하는 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응특성을 나타내었으며 Table 4~Table 6에 응집 pH에 따른 급속교반중에 발생하는 알루미늄 가수분해종 분포특성을 나타내었다. 사용된 원수는 상수원수를 사용하였으며 응집제는 alum을 사용하여 실험을 수행하였다. 응집 pH는 일반적인 응집조건인 자연수 상태에서의 응집 pH 6.5 조건과 응집기구에 따른 영향을 조사하기 위하여 전하중화에 의한 A/D 기구를 유도하는 pH 5.5와 sweep floc 기구를 유발하는 pH 7.0에서 각각 실험을 수행하였다. 각 응집 pH에서 응집제 주입량의 영향을 고려하기 위하여 예비실험결과 최적의 응집제 주입범위인 0.1 mM(as Al)과 0.15 mM(as Al)을 주입하였다. Fig. 4

는 응집 pH 6.5 조건에서 교반조건에 따른 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응특성을 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 응집 pH 6.5 조건에서 응집제 주입량이 0.1 mM과 0.15 mM인 경우 알루미늄 가수분해종 분포의 특성은 거의 유사하게 나타나고 있으며 교반시간의 영향도 거의 없는 것으로 나타나고 있다. 하지만 교반강도가 증가할수록 침전물 형태의 Al(III) 가수분해종 분포는 감소하며 용존성 Al(III) 가수분해종(모노머성 Al(III)과 폴리머성 Al(III))분포가 증가하였다. 이는 교반강도가 증가할수록 수중에서 발생하는 균일하고 강력한 혼합으로 인하여 주입된 응집제가 균일농도로 분포되며 상수원수에 존재하는 유기물 및 입자상물질과 우선적으로 반응함에 따라 침전물형태의 Al(III)으로 전환이 상대적으로 어렵기 때문이다. Fig. 5와 6은 A/D 기구를 유도하는 pH 5.5와 sweep floc 기구를 유발하는 pH 7.0에서 응집기구에 따른 영향을 살펴보았다. 그림에서 나타난 바와 같이 응집 pH와 교반조건에 따라 반응속도의 차이가 발생하고 있음을 알 수 있다. 교반시간의 영향을 살펴보면 동일한 교반강도에서 교반시간이 증가할수록 침전물 형태의 Al(III)가수분해종 분포가 증가하고 있다. Batchelor 등(1986)의 연구에서 회분식 반응조를 이용한 교반시간에 따른 알루미늄 가수분해 반응특성연구에서 0.5~ 30분의 다양한 교반시간에서 운전한 결과 교반시간이 길어질수록 침전물 형태의 가수분해종인 Al(OH)_{3(s)}의 증가됨을 보여주었다. 응집기구에 따른 영향을 살펴보면 교반조건에 따라 A/D 기구를 유도하는 pH 5.5에 비하여 sweep floc 기구를 유발하는 pH 7.0에서 침전물 형태의 Al(III)이 더 많이 분포되었다. 이는 알루미늄 용해도 특성상 sweep

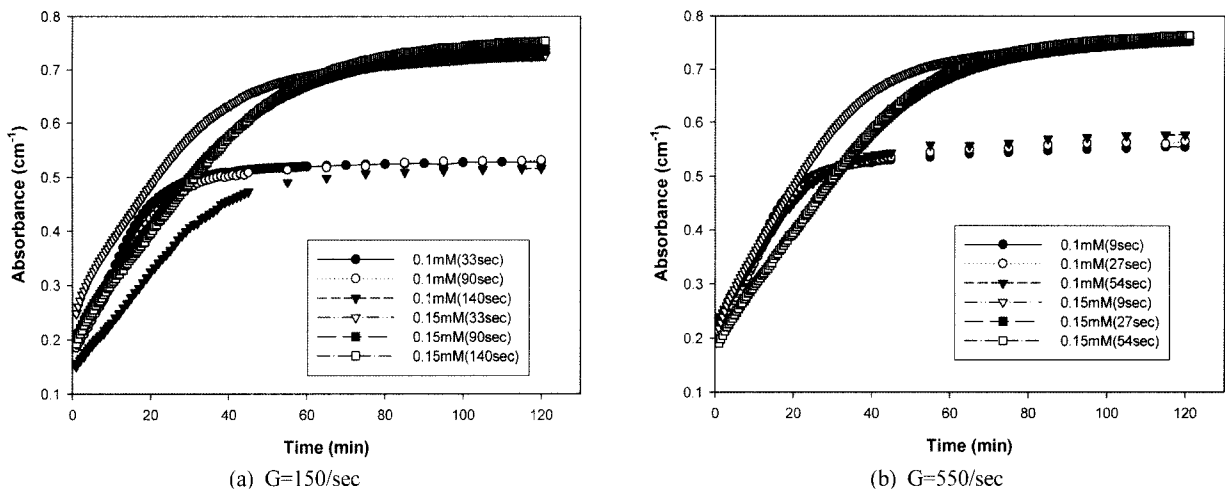


Fig. 4. Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (Raw water, Ambient pH 6.5).

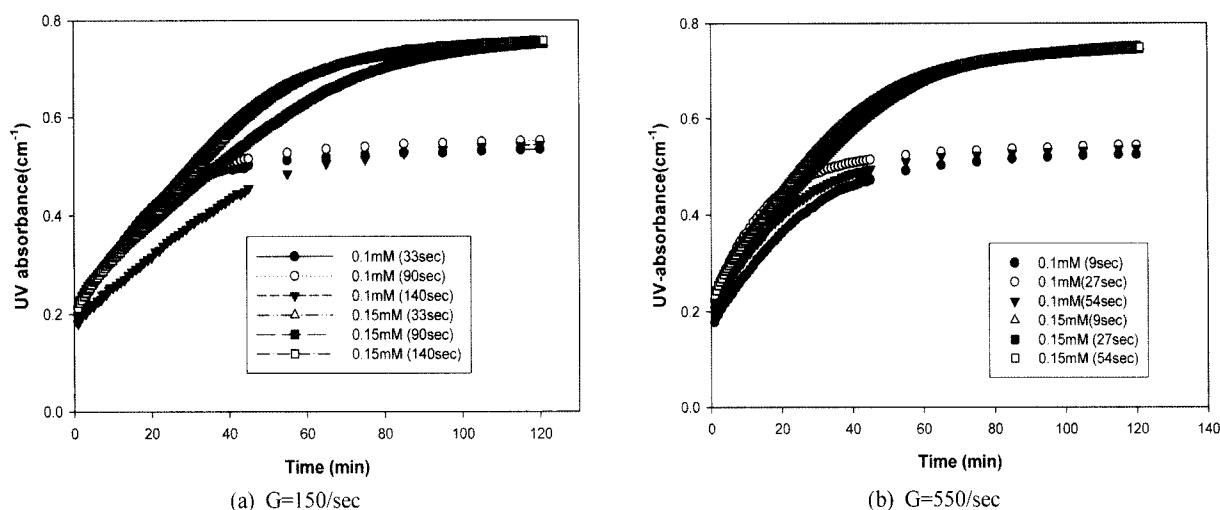


Fig. 5. Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (Raw water, pH 5.5).

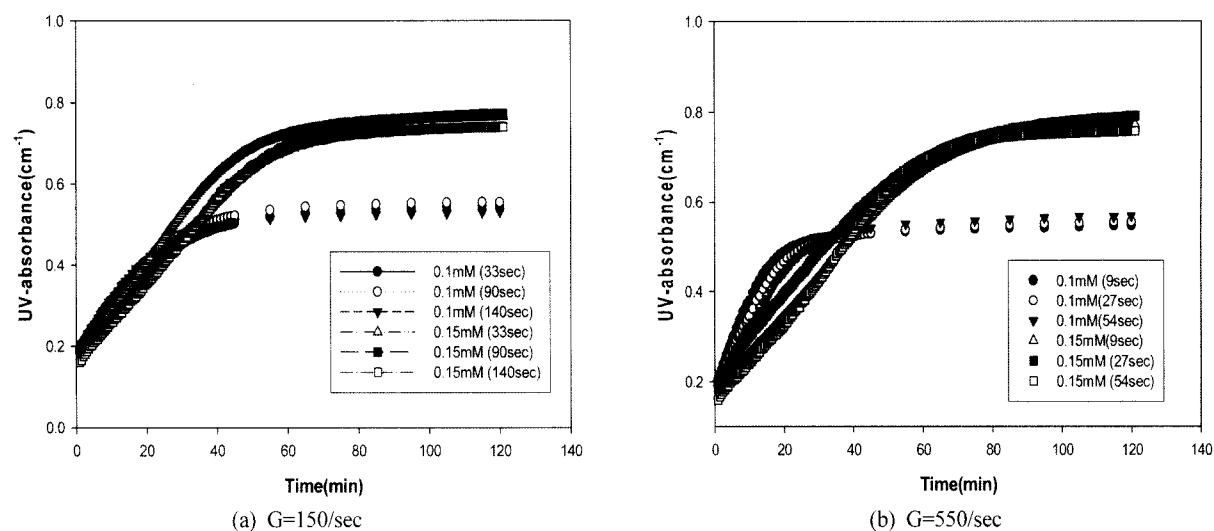


Fig. 6. Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (Raw water, pH 7.0).

floc 기구를 유발하는 pH 7.0에서 침전물 형태의 Al(III) 가수분해종이 많이 형성되며 A/D 기구를 유도하는 pH 5.5에서는 상대적으로 용존성 Al(III) 가수분해종이 많이 형성되기 때문이다. 또한 응집제 주입량의 영향을 살펴보면 전체적으로 응집제 주입량이 증가할 수록 침전물형태의 Al(III) 종이 증가함을 알 수 있다. 따라서 응집 pH와 응집제 주입량에 따른 알루미늄 가수분해종 분포결과 응집 pH가 높으며 응집제 주입량이 증가한 경우 침전물형태의 알루미늄 가수분해종이 더 많이 형성되어졌다. 이는 응집기구 특성상 pH 7.0부근에서 침전물 형태의 Al(III)에 의한 sweep floc 기구가 유발되는 응집이론과 일치하는 결과를 보여주고 있다. O'Melia 등(1990)의 연구에서도 응집제별 가수분해종의 특성실험결과 alum 응집제의 경우 낮은 pH에 비하여 높은 pH에서 침전물 형태의 Al(III)종인 Al(OH)_{3(s)}가 증가하는 경향을 보였다. 교반강도에 따라서는 각 응집 기구에서 교반강도가 클수록 침전물 형태의 Al(III)종인 Al(OH)_{3(s)}가 상대적으로 낮게 분포되어 있으며 특히 sweep 조건에 비하여 A/D 조건에서 침전물 형태의 Al(III) 가수분해종이 더 작게 분포되어 있음을 알 수 있다.

이는 A/D 기구의 특성상 교반강도가 증가할수록 응집제의 분산이 빨리 일어나 침전물 형태의 Al(III) 종이 형성되기 전에 전하중화에 효과적인 용존성 Al(III) 가수분해종이 형성되기 때문이다. 따라서 A/D 기구에서는 A/D 응집 기구의 특성상 높은 교반강도에 의한 응집제의 빠른 분산과 확산이 요구되어진다. Amirtharajah 등 (1982)의 연구에서도 A/D 응집조건에서는 응집제가 신속하게 원수중에 분산되어야 하며 이를 위해서는 높은 교반강도와 짧은 교반시간이 요구된다고 하였다. 이상의 응집 pH, 응집제 주입량, 교반조건(교반강도 및 교반시간)에 따른 알루미늄 가수분해종 분포에 대한 결과를 계산하여 Table 4-6에 자세히 나타내었다. 또한 응집 pH에 따른 Al(III)가수분해종 분포를 살펴보면 각 응집기구에서 존재하는 Al(III) 가수분해종의 분포를 살펴보면 교반강도와 교반시간에 따라 다소 차이가 나타나고 있지만 용존성 Al(III)가수분해종과 침전물 형태의 Al(III)종인 Al(OH)_{3(s)}가 공존하여 존재하는 것을 알 수 있었다. 따라서 각 응집기구 조건에서 응집공정이 운전될 경우 두가지 기구가 동시에 발생하여 유기물 제거가 이루어진다고 판단된다. 앞서 실시한 응집 pH에 따른 실험조건

Table 4. Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (Ambient pH 6.5)

G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al species	0.1 mM (as Al)			Al species	0.1 mM (as Al)		
	33 sec	90 sec	140 sec		9 sec	27 sec	54 sec
Ala	18.33	17.76	9.92	Ala	22.34	23.80	27.17
Alb	60.92	62.03	66.97	Alb	61.90	62.44	61.47
Alc	20.75	20.22	23.11	Alc	15.75	13.76	11.36
total	100	100	100	total	100	100	100

G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al species	0.15 mM (as Al)			Al species	0.15 mM (as Al)		
	33 sec	90 sec	140 sec		9 sec	27 sec	54 sec
Ala	22.01	15.08	13.90	Ala	18.15	12.96	13.16
Alb	56.40	64.64	68.01	Alb	63.82	68.93	69.99
Alc	21.58	20.28	18.09	Alc	18.03	18.11	16.85
total	100	100	100	total	100	100	100

Table 5. Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (pH 5.5)

G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al species	0.1 mM (as Al)			Al species	0.1 mM (as Al)		
	33 sec	90 sec	140 sec		9 sec	27 sec	54 sec
Ala	13.70	11.90	11.26	Ala	10.54	12.19	15.54
Alb	71.91	74.46	71.07	Alb	73.85	74.03	72.44
Alc	14.39	13.64	17.67	Alc	12.03	13.78	15.62
total	100	100	100	total	100	100	100

G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al species	0.15 mM (as Al)			Al species	0.15 mM (as Al)		
	33 sec	90 sec	140 sec		9 sec	27 sec	54 sec
Ala	20.58	22.08	21.75	Ala	22.10	23.43	26.31
Alb	58.53	58.66	54.85	Alb	61.15	57.54	53.08
Alc	20.88	19.26	23.40	Alc	16.75	19.03	20.62
total	100	100	100	total	100	100	100

Table 6. Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (pH 7.0)

G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al species	0.1 mM (as Al)			Al species	0.1 mM (as Al)		
	33 sec	90 sec	140 sec		9 sec	27 sec	54 sec
Ala	21.63	21.13	21.25	Ala	18.41	19.22	19.39
Alb	61.80	62.40	61.76	Alb	66.10	64.58	64.39
Alc	16.58	16.47	16.99	Alc	15.48	16.19	16.22
total	100	100	100	total	100	100	100

G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al species	0.15 mM (as Al)			Al species	0.15 mM (as Al)		
	33 sec	90 sec	140 sec		9 sec	27 sec	54 sec
Ala	29.38	24.10	19.00	Ala	24.90	17.98	23.59
Alb	49.47	53.43	56.35	Alb	55.30	60.78	53.52
Alc	21.15	22.48	24.65	Alc	19.80	21.24	22.89
total	100	100	100	total	100	100	100

에 대하여 Fig. 3과 동일한 방법에 의하여 모노머성 Al(III)과 폴리머성 Al(III)의 반응에 대한 반응속도 상수값을 구하여 Table 7과 Table 8에 자세하게 나타내었다. 이에 따라 각 조건에서 반응속도 상수값을 비교하여 보면 교반강도가 증가할수록 반응속도가 빠르게 진행되고 있으며 응집제 투입량이 증가할수록 반응속도는 작아지고 있다. 이는 교반강

도가 증가할수록 빠른 분산으로 인하여 용존성 Al(III)의 함량이 증가함에 따라 반응이 빠르게 일어나며 응집제 투입량이 증가함에 따라서는 용존성 Al(III)의 함량이 감소하며 크기가 큰 폴리머성 Al(III)과 침전물형태의 Al(III)이 증가하기 때문이다. Jardine 등(1986)의 연구에서도 NaOH에 의해 중화된 알루미늄의 용액에서 침전물 형태의 Al(III)이

Table 7. Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at G=150/sec

Sample	Ambient pH (6.5)				pH 5.5				pH 7.0			
	Ka(/min)		Kb(/min)		Ka(/min)		Kb(/min)		Ka(/min)		Kb(/min)	
Dose (mM as Al)	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15
GT=5,000	0.041	0.045	0.068	0.045	0.045	0.024	0.052	0.041	0.039	0.024	0.046	0.038
GT=15,000	0.039	0.031	0.066	0.036	0.038	0.021	0.058	0.038	0.044	0.019	0.050	0.036
GT=30,000	0.026	0.030	0.050	0.035	0.024	0.021	0.062	0.032	0.049	0.020	0.049	0.025

Table 8. Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at G=550/sec

Sample	Ambient pH (6.5)				pH 5.5				pH 7.0			
	Ka(/min)		Kb(/min)		Ka(/min)		Kb(/min)		Ka(/min)		Kb(/min)	
Dose (mM as Al)	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15
GT=5,000	0.042	0.041	0.065	0.047	0.037	0.028	0.060	0.050	0.079	0.018	0.053	0.039
GT=15,000	0.041	0.026	0.061	0.036	0.061	0.028	0.058	0.038	0.060	0.028	0.054	0.033
GT=30,000	0.040	0.020	0.057	0.036	0.044	0.023	0.066	0.045	0.044	0.016	0.035	0.032

많이 함유된 용액일수록 반응속도가 감소한다고 보고하였다. 또한 응집 pH에 대한 영향을 살펴보면 pH 7.0에서 pH 5.5에 비하여 전반적으로 반응속도가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 알루미늄 용해도 특성상 pH 7.0에서 크기가 큰 폴리머성 Al(III)과 침전물 형태의 Al(III)이 더 많이 형성되기 때문이다.

Fig. 7과 Fig. 8은 응집제 종류와 응집 pH에 따른 급속 교반중에 발생하는 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응 특성을 나타내었으며 각 조건에 대한 반응속도 상수값을 구하여 Table 9와 Table 10에 나타내었다. 사용된 원수는 상수원수를 사용하였으며 응집제는 alum과 PSOM을 각각 사용하여 실험을 수행하였다. 응집 pH는 응집기구에 따른 영향을 조사하기 위하여 A/D 기구를 유도하는 pH 5.5와 sweep floc 기구를 유발하는 pH 7.0에서 각각 실험을 수행하였다. 각 응집 pH에서 응집제 주입량의 영향을 고려하기 위하여 예비실험결과 최적의 응집제 주입조건인 0.1 mM (as Al)을 주입하였다. Fig. 7과 Fig. 8에 나타난 바와

같이 전반적으로 앞서 실시한 Fig. 2의 응집 pH 6.5 조건에 비하여 응집제 종류에 대한 영향이 다소 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 특히, sweep floc 기구를 유발하는 pH 7.0에서 A/D 기구를 유도하는 pH 5.5에 비하여 응집제별 반응속도의 차이가 더 크게 나타나고 있으며 침전물 형태의 Al(III)종의 많이 분포되고 있음을 알 수 있다. 이는 Al(III) 용해도 특성상 sweep floc 기구를 유발하는 pH 7.0에서 침전물 형태의 Al(III) 가수분해종이 많이 형성되며 A/D 기구를 유도하는 pH 5.5에서는 상대적으로 용존성 Al(III) 가수분해종이 많이 형성되기 때문이다. 또한 응집제 종류에 따른 알루미늄 가수분해종 분포에 대한 특성 분석결과 alum 응집제에 비하여 PSOM 응집제의 경우 침전물 형태의 Al(III) 가수분해종이 상대적으로 많이 형성되었다. 또한 교반강도와 교반시간의 영향을 살펴보면 교반강도가 증가할수록 침전물 형태의 Al(III) 가수분해종이 감소하며 용존성 Al(III) 가수분해종이 증가하며 교반시간의 영향은 크게 나타나지 않고 있다. 이는 앞서 설명한

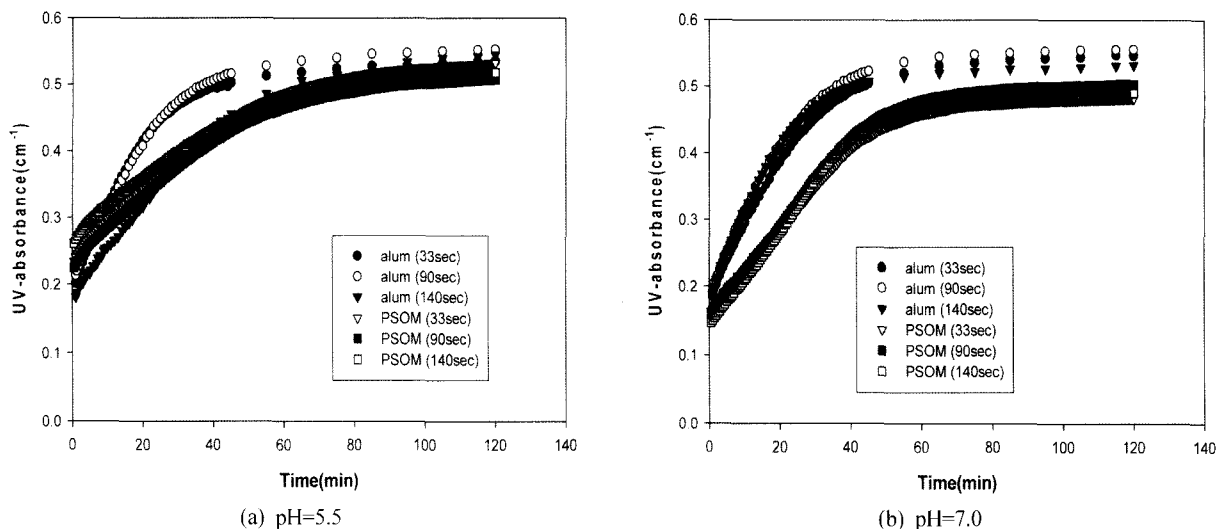


Fig. 7. Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (G=150/sec, Raw water, 0.1 mM).

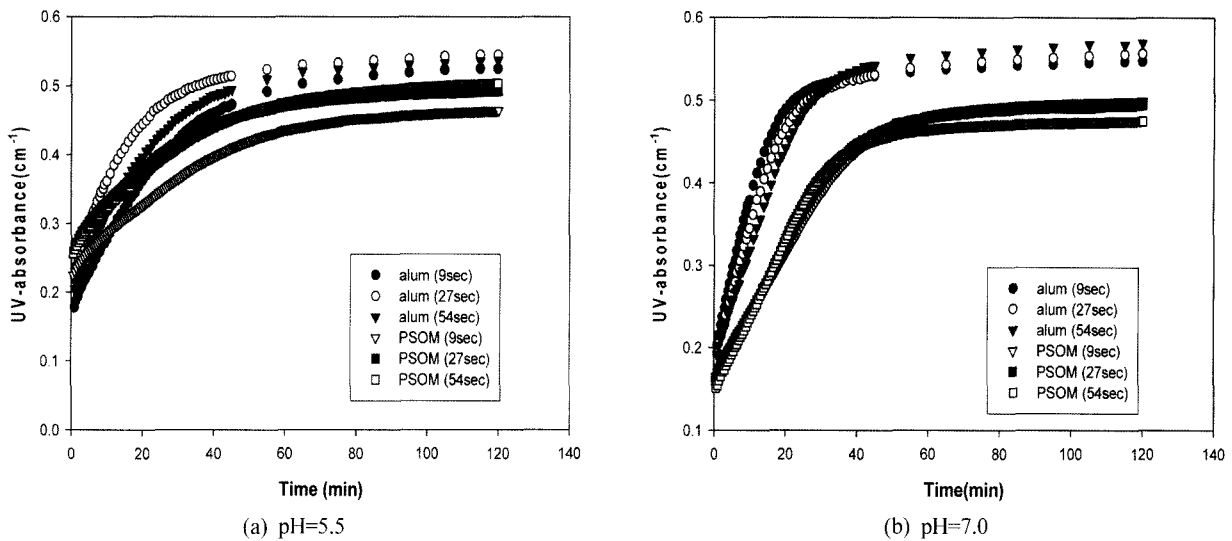


Fig. 8. Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (G=550/sec, Raw water, 0.1 mM).

Table 9. Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at Coagulation pH 5.5 (Coagulant dose: 0.1 mM as Al)

Sample	G=150/sec				G=550/sec			
	Ka(/min)		Kb(/min)		Ka(/min)		Kb(/min)	
	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM
GT=5,000	0.043	0.023	0.050	0.040	0.069	0.046	0.066	0.053
GT=15,000	0.045	0.022	0.056	0.053	0.054	0.047	0.060	0.057
GT=30,000	0.047	0.021	0.060	0.043	0.045	0.052	0.062	0.065

Table 10. Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at Coagulation pH 7.0 (Coagulant dose: 0.1 mM as Al)

Aample	G=150/sec				G=550/sec			
	Ka(/min)		Kb(/min)		Ka(/min)		Kb(/min)	
	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM
GT=5,000	0.049	0.027	0.053	0.031	0.043	0.030	0.044	0.036
GT=15,000	0.041	0.029	0.052	0.032	0.070	0.033	0.052	0.040
GT=30,000	0.030	0.031	0.033	0.031	0.049	0.037	0.048	0.037

바와 같이 Table 1의 응집제 정상별 특성실험결과에 의하여 본 연구에서 사용되어진 PSOM 응집제의 경우 alum에 비하여 응집제에 이미 폴리머의 함량이 많이 함유되어있다. 따라서 폴리머성 Al(III)이 최종가수분해산물인 침전물 형태의 Al(III)종인 Al(OH)_{3(s)}의 형태로 전이되어 alum에 비하여 침전물 형태의 Al(III)종이 많이 생성되었다고 판단된다. Table 9와 Table 10에 나타난 반응속도 상수값은 전반적으로 alum의 경우 PSOM에 비하여 반응속도가 빠르게 나타나고 있으며 교반강도가 증가할 수록 반응속도가 빠르게 나타나고 있다. 응집 pH의 영향을 살펴보면 pH 5.5에서 pH 7.0에 비하여 전반적으로 반응속도가 더 크게 나타나고 있다. 이상의 결과에서 살펴보면 각 응집 기구에서 존재하는 Al(III) 가수분해종의 분포를 살펴보면 교반강도와 교반시간에 따라 다소 차이가 나타나고 있지만 용존성 Al(III)가수분해종과 침전물 형태의 Al(III)종인 Al(OH)_{3(s)}가 공존하여 존재하는 것을 알 수 있었다. 따라서 각 응집기구 조건에서 응집공정이 운전될 경우 두가지 기구가 동시에 발생하여 유기물 제거가 이루어진다고 판단된다.

4. 결론

제조수에 응집제를 주입하여 급속교반후 페론과 알루미늄 가수분해종의 반응실험결과 alum에 비하여 PSOM 응집제의 경우 페론과의 반응에서 먼저 평형에 도달하였으며 교반강도가 증가한 경우 침전물 형태의 Al(III)이 많이 형성되었다. 그러나 상수원수의 경우 제조수에 비하여 응집제 종류에 따른 반응속도의 차이는 더 작게 나타났으며 특히 PSOM 응집제는 침전물 형태의 Al(III)으로의 전환이 작게 이루어 졌으며 페론과의 반응속도도 증가하였다. 페론과 반응속도에 의한 반응속도상수 측정결과 순수에서 폴리머성 Al(III)의 반응속도는 교반강도에 따라 PSOM의 경우 평균 0.032/min, alum의 경우 0.060/min으로 나타났으며 상수원수의 경우 PSOM의 경우 평균 0.059/min, alum의 경우 0.061/min으로 나타났다. 응집 pH에 따른 실험결과 응집 pH 6.5 조건에서 응집제 주입량과 교반시간의 영향은 거의 나타나지 않았으나 교반강도가 증가할수록 침전물 형태의 Al(III) 가수분해종이 감소하였다. 응집기구별 실험결과 교반조건에 따라 A/D 기구를 유도하는 pH 5.5에 비하여

sweep floc 기구를 유발하는 pH 7.0에서 침전물 형태의 Al(III)이 더 많이 분포되었으며 동일한 교반강도에서 교반 시간이 증가할수록 침전물 형태의 Al(III)이 증가하였다. 또한 응집제 주입량이 증가할수록 침전물형태의 Al(III)종이 증가하였다. 응집 pH에 따른 반응속도 상수값을 비교하여 보면 교반강도가 증가할수록 반응속도가 크게 나타나며 응집제 주입량이 증가할수록 반응속도는 작아지고 있다. 응집 pH와 응집제 종류에 따른 알루미늄 가수분해 종 분포에 대한 특성분석결과 pH 7.0과 PSOM 응집제의 경우 침전물 형태의 Al(III) 가수분해 종이 상대적으로 많이 형성되었다.

참고문헌

- 정철우, 정수일, 손인식, 강임석, 급속혼화조건에서 Al(III)가수분해종의 분포특성, *대한상하수도학회지*, **18**(2) pp 128-136 (2004).
- Akitt, J. W., Greenwood, N. N., Khandelwal, B. L. and Lester, G. D., ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis and Polymerisation of the Hexa-aquo Aluminum(III) Cation, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp. 604-610 (1972).
- Amirtharajah, A. and Mills, K. M., Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation, *J. AWWA*, **74**(4), pp. 210-221 (1982).
- Batchelor, B., Mcewen, J. B. and Perry, R., Kinetics of Aluminum Hydrolysis: Measurement and Characterization of Reaction Products, *Environ. Sci. Technol.*, **20**(9), pp. 891-894 (1986).
- Clark, M. M., David, R. and Wiesner, M. R., Effect of Micromixing on Product Selectivity in Rapid mix, *Proc. AWWA Annual Conf.*, Kansas (1987).
- Dempsey, B. A., Ganho, R. M. and O'Melia, C. R., The Coagulation of Humic Substances by means of Aluminum Salts, *J. AWWA*, **76**(4), pp. 141-150 (1984).
- Ishikawa, T., Kondo, Y., Yasukawa, A. and Kandori, K., Formation of Magnetite in the presence of Ferric Oxyhydroxides, *Corrosion science*, **40**(7), pp. 1239-1251 (1999).
- Jardine, P. M. and Zelazny, L. W., Mononuclear and Polynuclear Aluminum Speciation through Differential Reactions with Ferron, *J. Soil Sci. Am.*, **50**, pp. 895-900 (1986).
- O'Melia, C. R. and Amirtharajah, A., *Coagulation Process : Destabilization, Mixing, and Flocculation*, In Water Quality and Treatment, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, (1990).
- Parker, D. R. and Bertsch, P. M., Formation of the Al Tridecameric Polycation under Diverse Synthesis Condition, *Environ. Sci. & Tech.*, **26**(5), pp. 914-921 (1992).
- Parthasarathy, N. and Buffle, J., 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 (1985).
- Smith, R. M. and Robert, F., Gould (Ed.), Relation among Equilibrium and Nonequilibrium Aqueous Species of Aluminum Hydroxy Complexes in Nonequilibrium Systems, In Natural Water Chemistry, ACS Advances in Chemistry Series No. 106, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 250-279 (1971).
- Tang, H. X., Wang, D. S. and Xu, Y., Optimization of the Concepts for Polyaluminum species, In Chemical Water and Wastewater Treatment VIII, Proceedings of the 11th gothenburg symposium 2004, Orlando, Florida, pp. 139-149 (2004).
- Van Benschoten, J. E. and Edzward, J. K., Chemical Aspects of Coagulation Using Aluminum Salts- I. Hydrolytic Reactions of Alum and Polyaluminum Chloride, *Wat. Res.*, **24**(12), pp. 1519-1526 (1990).
- Wang, S. L., Wang, M. K. and, Tzou., Y. M., Effect of Temperature on Formation and Transformation of Hydrolytic Aluminum in Aqueous Solution, *Colloids and Surfaces. A.*, **231**, pp. 143-157 (2003).