



개선된 Ferron 분석 비교를 통한 Al(III) 가수분해종 특성 연구

Comparison of the characteristics of Al(III) hydrolyzed species by improved ferron assay test

윤미형·강임석*

Mihyoung Yoon·Limseok Kang*

부경대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

pp. 149-165

pp. 167-175

pp. 177-186

ABSTRACT

In this study, newly improved Ferron assay test based on timed spectrometry was used for the determination of hydrolytic Al species presented in PACl coagulant. The color development reagent ferron was prepared by using conventional method and two newly developed methods. Then the ferron assay test was used to compare and analyze the distribution of Al(III) hydrolyzed species presented in the prepared PACl and alum. The preparing method of reagent A required an aging period of 7 days by adding a hydroxylamine hydroxide and a 1,10-phenanthroline monohydrate reagent, whereas the preparing method of reagent B was used as a coloring agent immediately without aging time. The regression analysis between UV absorbance and Al concentrations of conventional method and newly developed method of ferron reagents in low-concentration aluminum solutions and high-concentration aluminum solutions, showed the correlation coefficients of 0.999 or higher, as showing high correlations of conventional method and newly developed method. Applying Ferron assay test, Al species in the PACls and alum were classified as Ala(monomeric Al), Alb (polymeric Al), and Alc (colloidal and precipitated Al). Distribution of Al(III) hydrolyzed species according to the preparation of ferron colorimetric reagents was similar.

Key words: Ferron assay, Coagulant, PACl, Hydrolyzed Al species

주제어: 페론분석, 응집제, 폴리염화알루미늄, 알루미늄 가수분해 종

Received 4 May 2022, revised 16 June 2022, accepted 17 June 2022.

*Corresponding author: Limseok Kang (E-mail: kangls@pknu.ac.kr)

- 윤미형 (석사과정) / Mihyoung Yoon (Master Student)
부산광역시 남구 용소로 45, 48513
45, Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513, Republic of Korea
- 강임석 (교수) / Limseok Kang (Professor)
부산광역시 남구 용소로 45, 48513
45, Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513, Republic of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

현재 국내외에서 정수처리 및 하·폐수처리 시 응집 공정 시 주로 황산알루미늄(alum), PACl과 같은 Al(III)계 무기고분자 응집제(Polyaluminum Chloride: PACl)가 주로 많이 사용되고 있다. 이러한 응집제는 정수처리 및 하수처리 시 주로 많이 사용되며 현재는 그 범위가 요업산업, 석유정제, 촉매산업 등과 같은 다양한 분야에 적용되고 있다 (Song, 2007). 최근에는 정수처리나 인의 제거를 위한 하수처리 공정시 기존에 주로 사용되는 alum대신 고효율 응집제인 PACl이 광범위하게 사용되고 있다. 수 처리 시 PACl은 alum과 비교하여 염기도 및 고분자 알루미늄 종의 함량이 높아 알칼리 소모가 적고 floc 형성이 빠르므로 탁도 및 유기물질 제거에 효과적이라고 알려져있다 (Yu et al., 2011). 그러나 PACl의 과도한 사용으로 처리 수 내에 잔류알루미늄은 배수관망에서 알루미늄 침전물 형성으로 인해 탁도가 증가하고 이러한 잔류알루미늄으로 인해 인체에 영향을 미친다 (Flaten, 2001; Han and Kang, 2016).

기존에 사용되는 PACl은 염기도에 따라 응집특성이 다르며 따라서, 원수 수질과 제거 대상 오염물질에 따른 적합한 Al계 응집제의 선정이 요구된다(Kim et al., 2017). 국내에서는 PACl의 제조 및 판매 시 첨가되는 알칼리제(예, NaOH)의 농도에 따라 % 염기도로만 표기하고 있다. 따라서 특정 염기도의 PACl에 함유된 Al 가수분해종의 함량 및 분포는 전혀 알려지지 않은 채 이용되고 있다. 응집 시 Al(III) 응집제를 주입하면 Al이 즉시 가수분해되어 단분자성 Al종(mononuclear species), 다분자성 Al종(polynuclear species)과 침전물 형태의 precipitate species로 전이된다. 이러한 Al(III) 가수분해종은 각 각 다른 응집 특성을 나타내기 때문에 수용액 상에서의 가수분해종 생성 과정을 이해하는 것은 아주 중요하다.

알루미늄 이온(Al^{3+})은 가수분해되어 OH^- 이외의 ligand가 없을 때 pH 조건에 따라 OH^- 이온과 여러 형태로 존재하며 Fig 1에서와 같이 Al^{3+} 이온은 가수분해되어 monomeric species와 polymeric species를 거쳐 최종 가수분해종인 precipitate species로 형성된다. 여기서 polymeric species의 경우 평형상태에서 생성된 가수분해 종이 아닌 평형상태로 진행되는 과정에서 생긴 가수분해 종으로 $Al(OH)_3(s)$ 로 전이되는 과정에서

생긴 가수분해 종이다. pH가 증가함에 따라 $Al(OH)_4^-$ 이온으로 전이되는 것을 알 수 있으며 중간생성물인 polymeric species의 분포에 따라 응집효율이 다르게 나타나기 때문에 수처리 공정에 있어서 polymeric species의 형성이 중요하다. 일반적으로 알루미늄 가수분해종은 고분자화 되면서 높은 전하강도를 지니며 흡착능력이 커져 응집 시 높은 전하중화 효과를 가질 수 있다. 따라서 전하중화 능력이 높으면 탁도 제거 효율이 높게 나타난다 (Han, 2000).

또한 하수 중에 존재하는 용해성 인은 주로 PO_4-P 상태로 대부분 존재하며 인 제거에 적절한 응집제를 선정하기 위해 알루미늄과 인의 효과적인 응집 mechanism을 이해하는 것이 중요하며, 응집제에 함유된 Al(III)가수분해 종의 분포를 파악할 필요가 있다 (Han and Kang, 2010).

알루미늄 가수분해 종은 각 각 다른 응집 특성을 나타낸다. Polynuclear species 경우 높은 양전하를 지닌 Al(III)가수분해 종으로 수중에서 음전하를 지닌 입자상물질을 전하반이 시키는데 효과적인 가수분해 종으로 알려져있다 (Song, 2007). 이와같이 응집제의 물리·화학적 특성에 대해 정확히 파악하기 위하여 응집제에 함유된 Al(III) 가수분해 종의 분포를 파악하는 것은 매우 중요하다. 그러나 PACl에 함유된 알루미늄 가수분해 종은 염기도와 제조 방법에 따라서 다양한 형태로 존재하기 때문에 Al(III) 가수분해 종의 분포를 분석하기 위한 많은 방법이 이용되어왔다.

현재 많이 사용되고 있는 분석 방법으로 착화합제와의 반응율에 기초한 방법(예, ferron assay), NMR (nuclear magnetic resonance)법 그 외에도 이온교환수지를 이용한 방법, 투석과 한외여과막을 이용한 방법, 가장 최근에 사용되고 있는 EMS-ICPMS법(Tian et al., 2021) 등 다양한 분석법이 활용되고 있다.

국내외에서는 Al(III)종 분석으로 착화합제 반응에 의한 Ferron(8-hydroxy-7-iodo-5-quinoline-sulfonic acid) 법과 NMR법을 주로 사용하고 있다. 이 중 비교적 간단하고 시간에 따른 흡광도를 측정하는 방법으로 정확한 분석이 가능한 Ferron법은 NMR 분석법과 유사한 결과를 나타낸다는 연구결과(Parker and Betsch, 1992a, b)를 보여 많이 활용되고 있다. 하지만 Ferron법은 PACl에 hydroxylamine hydrochloride, 1,10-phenanthroline monohydrate 시약의 첨가 후 반응시간에 따른 흡광도의 불안정성을 초래하므로 발색시약 제조 후 숙성기간이



Aqua Al ion	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	
	$\downarrow \rightarrow$	Hydrogen ion
Mononuclear species	$\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	
	$\downarrow \rightarrow$	Hydrogen ion
Polynuclear species	$\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$	
	$\downarrow \rightarrow$	Hydrogen ion
Precipitate	$\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$	
	$\downarrow \rightarrow$	Hydrogen ion
Aluminate ion	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	

Fig. 1. Aluminum hydrolysis products(Crittenden et al., 2012).

필요하다는 점과 발색시약의 사용 기간이 길지 않다는 단점을 지니고 있어(Parker and Betsch, 1992a) 최근 까지 많은 연구자들에 의해 계속 연구되어지고 있다(Wang et al., 2004; Zhang et al., 2015).

이에 따라 본 연구에서는 Ferron 발색시약 제조 방법에 따라 PACI에 함유된 Al(III) 가수분해종 분포를 비교하고자 하였다. 먼저, 실험실에서 다양한 염기도의 Al(III) PACI을 제조하여 alum으로 Al(III) 가수분해종 분포를 비교하고, Ferron 발색시약 제조는 hydroxylamine hydrochloride, 1,10-phenanthroline monohydrate 시약의 첨가 여부 차이에 따른 흡광도의 안정성을 평가하여 더욱 편리하고 간단하게 정확한 Al(III) 가수분해종 분포를 살펴보고자 하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 PACI 응집제의 제조

본 연구에서 사용한 응집제는 실험실에서 제조한 염기도별 PACI과 비교를 위해 수처리 공정에서 일반적으로 사용되고 있는 alum($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)을 사용하였다. 염기도별 PACI 제조를 위해 Al(III)용액은 0.2 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 제조하여 사용하였으며, 염기로는 0.5 M NaOH를 사용하여 원하는 염기도의 PACI 응집제를 제조하였다. 아크릴로 제작한 2 L batch 형태의 반응기 내부에 4개의 baffle을 부착하고 모터의 회전수를 확인할 수 있는 변속 모터를 사용하여 스테인리스 재질의 propeller stirrer로 용액을 혼합했다. 염기 주입으로 인한 Al(III)용액의 가수분해 침전물 형성을 최소화 시키기 위해 염기 주입구 끝부분의 지름은 0.15 mm 이하로 하여 1 mL/min의 속도로 주입하였으며, 염기

Table 1. Conditions for the preparation of PACIs

r ([OH]/[Al])	AlCl_3 0.2 M (mL)	NaOH 0.5 M (mL)	Base Injection rate (mL/min)	Mixing intensity (rpm)
0	100	0	1	600
1.5	300	180		
2.0	200	160		
2.5	175	175		

Table 2. Characteristics of PACIs prepared and alum

r ([OH]/[Al])	Al_T (M)	AlO_3 (%)	Basicity (%)	pH
0	0.2	1.06	0.0	3.1
1.5	0.1	0.7	44.0	3.7
2.0	0.1	0.5	64.8	3.9
2.5	0.1	0.5	87.8	4.6
Alum	0.1	1.2	0.0	1.1

도별 PACI 제조 조건을 Table 1에 나타내었다. PACI은 Al(III)용액에 첨가 되어진 염기 첨가율을 염기도라고 하며 $r(\text{OH}_{\text{added}}/\text{Al}_T)$ 로 표시한다.

수처리제의 기준과 규격 및 표시기준(MOE, 2017)에 따라 제조한 응집제와 alum의 성분규격인 산화알루미늄(Al_2O_3)(%), 염기도(%) 및 응집제의 pH를 분석하였으며 결과는 Table 2에 나타내었다.

2.2 Al(III) 가수분해 종의 특성 실험

제조한 Al(III)계 무기고분자 응집제의 가수분해 성분의 특성을 알아보기 위해 착화합제와의 반응율을 기초로 한 Ferron 분석법을 진행하였다. Ferron 발색시약 제조에 사용된 두 가지 방법을 Reagent A(Trinh, 2012), Reagent B(Zhang et al., 2015)라 표시하였다.

Reagent A(Trinh, 2012)의 제조는 다음과 같다.

- 용액 1 : 1.05 g의 ferron(8-hydroxy-7-iodo-5-quinoline-sulfonic acid)에 초순수를 가하여 500 mL로 한다.
- 용액 2 : 70 g sodium acetate에 초순수를 가하여 200 mL로 한다.
- 용액 3 : 20 g Hydroxylamine hydrochloride에 10 mL hydrochloric acid를 주입한다.

용액 2와 용액 3을 혼합한 다음 용액 1을 추가하고 초순수를 가하여 1 L로 한다. 그리고 0.45 μm membrane

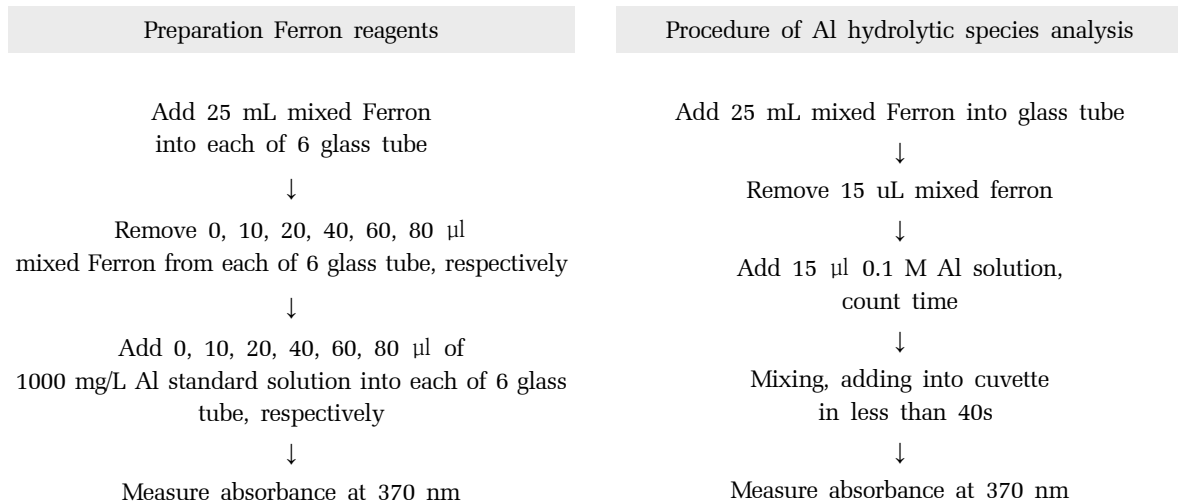


Fig. 2. Experimental procedure of speciation of Al solution using Ferron.

filter로 여과하여, 조제한 발색시약의 안정을 위해 5~7 일 동안 숙성하여 사용하였다.

Reagent B(Zhang et al., 2015)의 제조는 다음과 같다. 39 g sodium acetate를 약 400 mL 초순수에 녹인 후 16 mL hydrochloric acid (1+1) 용액과 초순수를 가하여 1 L로 한다. 이 용액에 1 g ferron(8-hydroxy-7-iodo-5-quinoline-sulfonic acid)을 빠르게 교반하면서 주입 후 완전히 녹이고 10시간 동안 교반하여 0.45 μ m membrane filter로 여과하여 사용하였다.

위 제조시약은 Fig. 2의 절차에 따라 분석을 진행하였다.

Reagent A와 reagent B의 발색시약 제조 방법은 숙성 기간, hydroxylamine hydrochloride, 1,10-phenanthroline monohydrate 시약 첨가의 차이가 있다.

Fig 3과 같이 ferron 시약이 주입되면 급격하게 흡광도 수치가 증가하고 그 시간을 30초로 한다. 이후 흡광도가 완만한 곡선을 나타내고 ferron 발색시약과의 반응이 완료되는 시점인 2시간을 반응 종료시간으로 하여 비반응성 가수분해종인 Al_c 를 산출한다.

Al(III) 가수분해 종의 분포 결정은 PACI에 ferron 발색시약을 첨가하자마자 빠르게 반응하는 Al_a (monomeric Al), 이후 시간에 따른 흡광도 변화가 완만해지는 Al_b (polymeric Al), 마지막으로 ferron 발색시약과 더 이상 반응이 일어나지 않는 Al_c (precipitated Al)로 구분하며, 반응 종료시간은 Al_b 와 ferron 사이의 반응이 완료되어야 하며 흡광도 변화가 거의 일어나지 않을 때이다. 아직까지 반응 종료시간에 대한 정확한 기준이 없다.

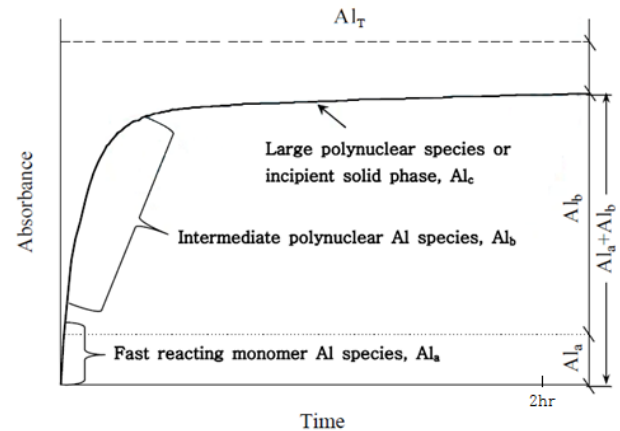


Fig. 3. Schematic diagram of Al(III) hydrolyzed species with ferron assay (Trinh, 2012).

대부분의 연구자들이 종료시간을 2시간으로 제안하였으며(Bertsch et al., 1986) 또 다른 연구자들은 30분 또는 1시간의 종료시간을 제시하였다 (Tsai and Hsu, 1984). Al_a , Al_b 를 정량하기 위해 반응 종료시간은 크게 중요하지 않으며 Al_a 와 Al_b 의 합을 Al_T 와의 차이로 산출하여 Al(III) 가수분해 종을 정량하였다. 응집제와 ferron 발색시약을 이용한 측정은 UV/VIS(UV/Visible spectrometry, Shimadzu, UV-1800)를 사용하여 370 nm의 흡광도에서 10초 간격으로 2시간 동안 측정하였다. 총 알루미늄의 농도 측정은 ICP(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, PerkinElmer, Optima-8000)를 사용하여 Al(III)가수분해 종 분석을 진행하였다.



2.3 응집실험

본 연구에 사용된 원수는 부산시 소재 N 하수처리장의 최종 침전지 유출수를 사용하였으며 수질 특성은 Table 3과 같다.

응집실험은 Jar tester(Phipps & Bird사)를 이용했으며, paddle (two-blade)의 크기는 2.5 W × 7.5 L cm로 2 L 용량의 Jar를 사용하였다. 교반 속도는 급속혼화 250 rpm($G = 550 \text{ sec}^{-1}$), 완속혼화 30 rpm ($G = 22 \text{ sec}^{-1}$)으로 각 각 1분, 30분 동안 교반하였다. 침전시간 30분 후 수면 아래 10 cm지점의 sampling tap을 통하여 채수한 다음 수질분석을 실시하였다.

Table 3. Characteristics of raw water

Parameter	Unit	Range
pH	(-)	6.7~7.1
Turbidity	(NTU)	5.0~5.5
TP	(mg/L)	2.0~3.5
PO ₄ -P	(mg/L)	1.7~3.1

2.4 수질분석

수질분석은 Standard methods(APHA, 2017)에 따라 수행하였고 사용된 수질 분석 항목과 기기는 Table 4에 나타내었다.

탁도는 HACH, 2100P 탁도계를 사용하여 측정하였고, DRP(Dissolved Reactive Phosphorus, dissolved ortho-P)는 가수분해 또는 산화성 소화(oxidation digestion)없이 아스코르빈산법에 의해 직접 측정하였다.

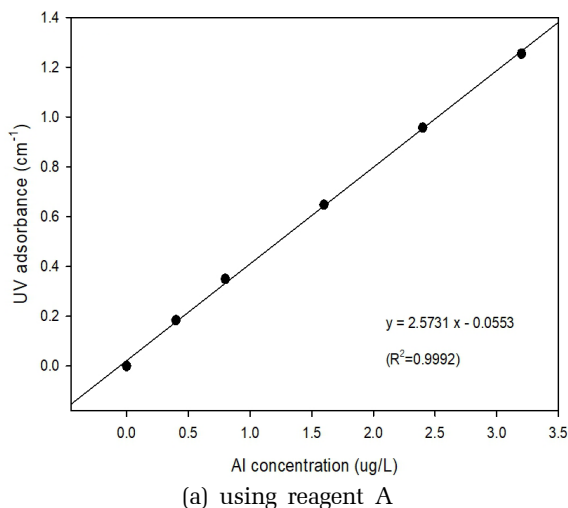


Table 4. Analytical method and instruments

Parameter	Unit	Analytical method and instruments
pH	(-)	pH meter (ORION, 420A)
Turbidity	(NTU)	Turbidity meter(HACH, 2100P)
UV ₂₅₄	(cm ⁻¹)	UV/Visible spectrometry (Shimadzu, UV-1800)
ICP	(mg/L)	Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (Perkinelmer, Optima-8000)

3. 결 과

3.1 Al(III) 가수분해 종 검량선 작성

Fig. 4에서 Al(III) 가수분해 종을 정량 분석하기 위해 알루미늄 표준용액(Aluminum standard solution, 1000 mg/L)과 ferron 발색시약과의 반응에 따른 UV 측정값을 회귀 분석한 그래프이다. Reagent A와 reagent B 발색시약 제조 방법 모두 저농도 알루미늄 표준용액에서 고농도 알루미늄 표준용액까지 상관계수가 0.999 이상으로 모두 높은 상관성을 나타내었다. 따라서 두 가지 제조 방법 모두 Al(III)가수분해 종의 정량분석이 가능한 것으로 판단된다.

3.2 Ferron 시약 제조 방법에 따른 흡광도 안정성

Reagent A 제조 방법은 hydroxylamine hydrochloride 와 1,10-phenanthroline monohydrate 시약이 첨가된다. 두 시약으로 인해 숙성에 따른 흡광도 수치 변화가

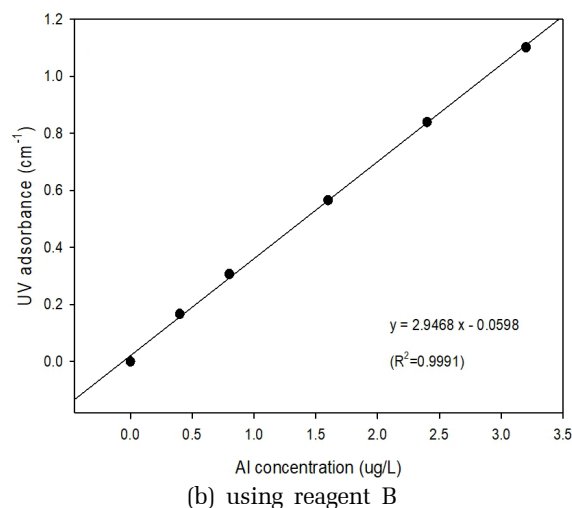


Fig. 4. Correlation of UV absorbance and standard Al solutions.

생기며 특히, ferron과 hydroxylamine hydrochloride 시약의 반응 속도가 느리기 때문에 제조 후 처음 며칠 동안은 흡광도가 크게 변하여 5~7일 정도의 숙성시간이 필요하다. Trinh (2012)의 연구에서 reagent A 발색시약 제조 후 5일 동안의 흡광도 수치가 큰 차이를 보였으며 reagent B 발색시약 제조 후 흡광도 안정성을 살펴보았다. 발색시약 제조 시 10시간 교반 후 여과한 당일을 1일로 하여 7일간 370 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. Reagent A의 숙성기간(5~7일)을 고려했을 때, reagent B로 제조한 발색시약은 7일 동안의 흡광도 편차가 0.002, 정밀도가 0.13%로 흡광도 변화가 없다고 판단되며 Fig. 5에 나타내었다. 따라서 reagent B로 제조한 발색시약은 제조 후 즉시 사용이

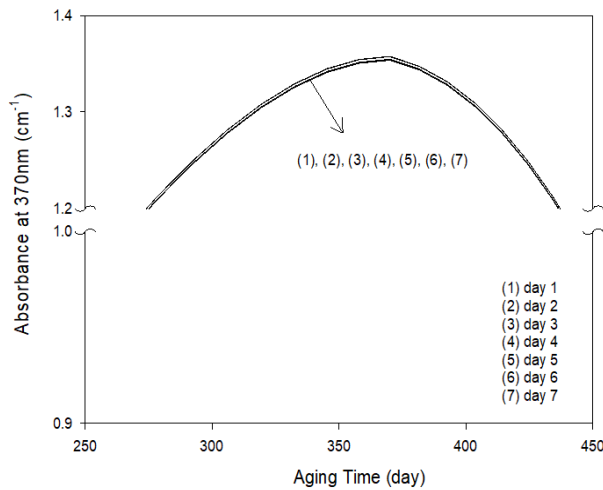


Fig. 5. Change in absorbance according to the aging time of the ferron colometric solution reagent B.

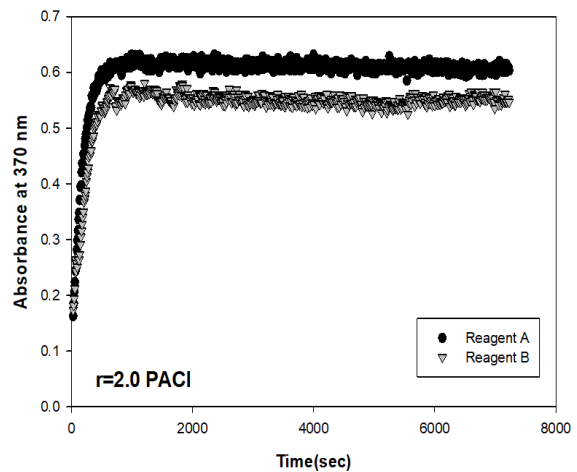
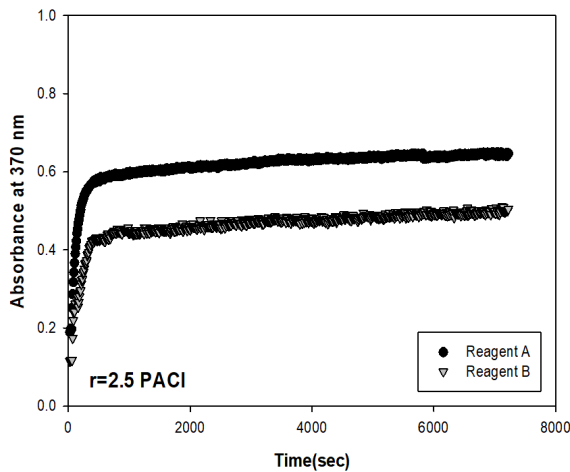


Fig. 6. Absorbance versus the reaction time of ferron for r=2.5 and r=2.0 PACI.

가능하고 안정성이 높아 PACI 응집제 제조 시 사용이 보다 더 용이할 것으로 판단된다.

3.3 Ferron 발색시약 제조에 따른 Al(III)가수분해 종 분포

Fig. 6은 r=2.5와 r=2.0 PACI를 reagent A와 reagent B의 Al-Ferron 반응을 알아보기 위하여 시간에 따른 흡광도 변화로 나타낸 것이다. 초기 흡광도는 monomeric species와 ferron이 반응하여 점차적으로 증가했고 이후 polymeric species와 ferron이 반응하여 증가한 것으로 판단된다. r=2.5 PACI은 급격한 pH의 증가로 인해 monomeric species가 거의 존재하지 않았으며, polymeric species가 reagent A, reagent B 각각 96.6%, 92.0%로 다량 함유되어있다. r=2.0 PACI의 경우 polymeric species가 reagent A, reagent B 각각 87.7%, 85.0%로 나타났으며 monomeric species는 각각 4.6%, 9.4%로 나타났다(Fig. 7). Reagent A, reagent B의 polymeric species의 함유율은 비슷한 결과를 나타냈으며, 염기 첨가율이 높은 r=2.5 PACI은 polymeric species를 가장 많이 함유하고 있음을 확인하였다. r=2.0 PACI은 reagent A, reagent B가 monomeric species 함유율이 다소 차이를 보였으며 이로 인해 precipitate species 또한 함유율이 다르게 나타났다. 이는 Zhang et al. (2015)에서 아직까지 monomeric species를 결정하는 시간에 대한 연구가 확립되지 않았다고 제시하였으며, 그에 따라 본 연구에서 monomeric species(Al_a)의 함유율은 가변적일 수 있다고 생각되어진다.

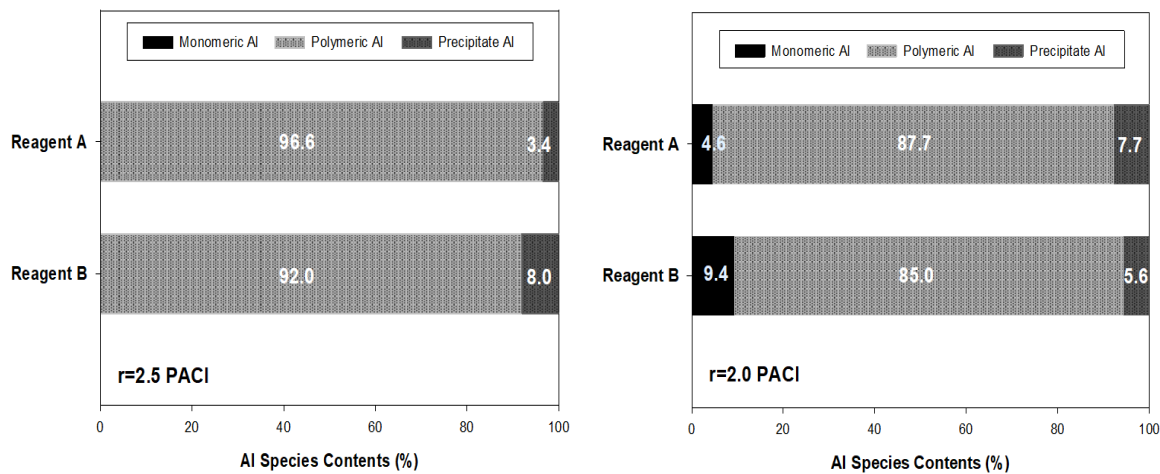


Fig. 7. Distribution of Al(III) species for hydrolysis products of r=2.5 and r=2.0 PACI.

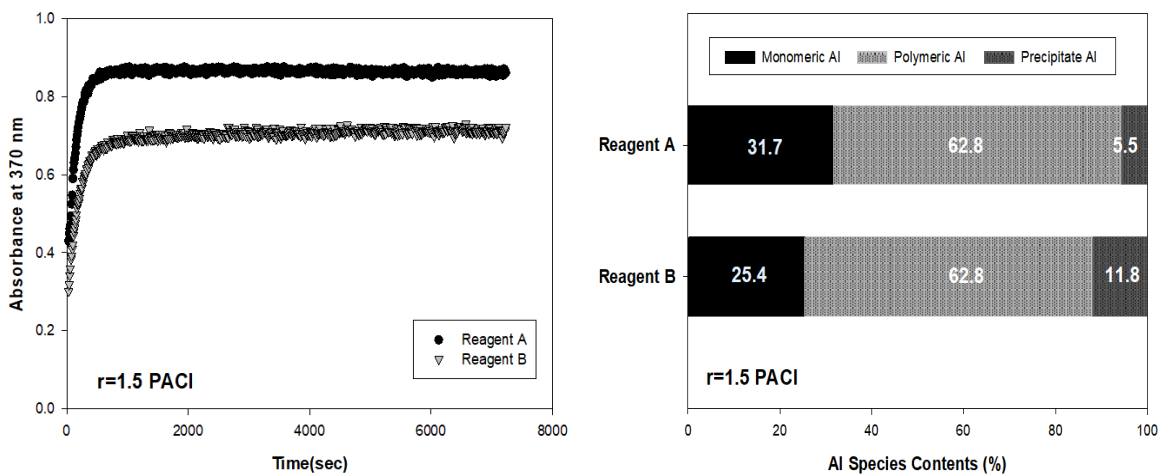


Fig. 8. Absorbance versus the reaction time of ferron and distribution of Al(III) species for hydrolysis products of r=1.5 PACI.

r=2.5 PACI과 r=2.0 PACI의 시간에 따른 흡광도 변화는 거의 유사하게 나타났으나 r=2.0 PACI의 polymeric species 함유율이 낮은 것은 r=2.5 PACI의 경우 착화합물이 거의 이루어진 지점에서 주입되는 염기로 인해 pH가 급격하게 증가하게 되어 polymeric species가 precipitate species로 전이가 일어남에 따른 것이라 하였으며(Han, 2000) polymeric species가 주종을 이루는 r=2.5와 r=2.0 PACI은 Al-NMR 분석을 통해 대부분 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ (Al_{13})의 형태로 존재하고 있다고 보고하였다 (Bottero et al., 1980).

Fig. 8은 r=1.5 PACI의 흡광도 변화와 Al(III)가수분해 종 함유율을 나타낸 것이다. Reagent A와 reagent B 모두 polymeric species를 62.8% 함유하고 있으며, monomeric species는 31.7%, 25.4% 마지막으로 precipitate species는

5.5%, 11.8%로 monomeric species와 precipitate species는 reagent A, reagent B 서로 함유율 차이가 보였다. 이러한 결과 또한 monomeric species를 결정하는 시간에 따른 결과라 판단된다.

r=0 PACI의 경우 비교를 위하여 $alum(Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O)$ 의 Al종 분포에 대해 비교 실험을 진행하였고 Fig. 9에 나타내었다. Ferron 시약을 주입하고 반응 직후 종결되어 흡광도가 일정한 것을 확인하였고 Fig. 10에 서와같이 monomeric species가 대부분을 차지하고 있다. r=0 PACI은 Trinh (2012)의 연구결과에서도 ferron 시약이 30초 반응 후 흡광도 변화가 나타나지 않아 monomeric species로 이루어져 있음을 확인하였다. 또한 alum의 경우 Han (2000)의 연구결과에 의하면 monomeric species가 90~97%를 유지하는 것으로 나타났다.

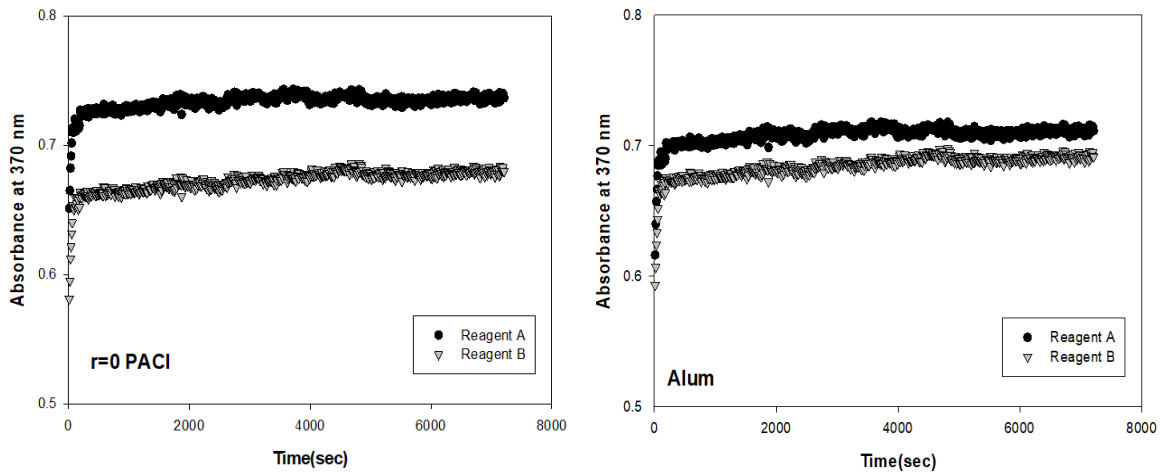


Fig. 9. Absorbance versus the reaction time of ferron for r=0 PACI and alum.

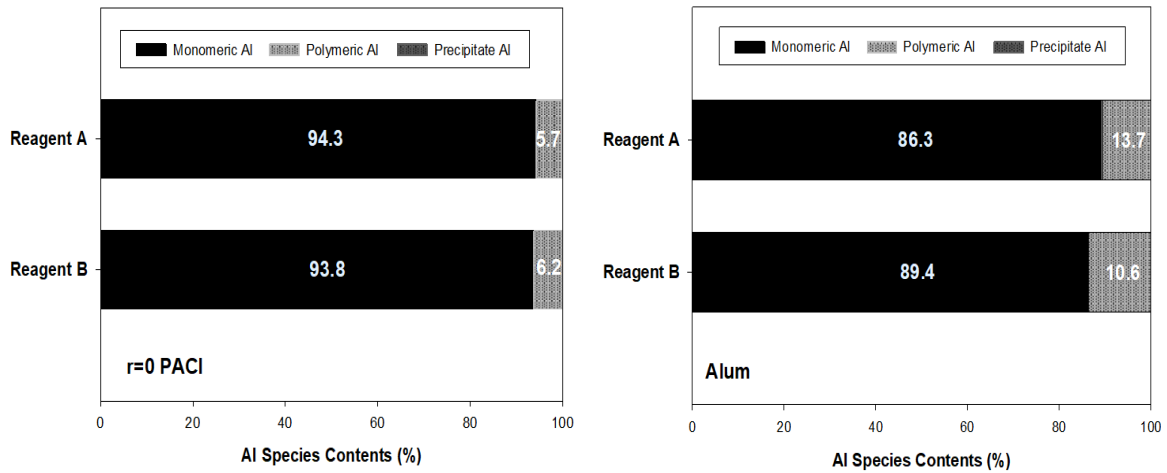


Fig. 10. Distribution of Al(III) species for hydrolysis products of r=0 PACI and alum.

Monomeric species가 주종을 이루는 alum과 r=0 PACI 은 수중 입자의 전하중화 능력이 적어서 낮은 탁도 제거율을 나타낸다 (Bertsch, 1987). 반면에 monomeric species가 수중에서 가수분해되면 precipitate species를 형성하고 이때 인과의 침전물을 형성하여 수중의 인 제거에 효과적이라고 알려져있다 (Parker and Bertsch, 1992a). Al(III)가수분해 종 분포는 인의 제거와 연관성이 많다. 양전하는 때는 polymeric species가 상대적으로 안정한 가수분해 생성물로 Al(OH)₃인 precipitate species를 형성하는데 한계가 있으나 monomeric species의 가수분해로 생성된 Al(OH)₃는 수중의 인과 흡착되어 뛰어난 인 제거 효율을 나타낸다(Trinh and Kang, 2013). 이에 따라 monomeric species를 함유한 응집제가 인 제거에 효과적인 것을 알 수 있다.

3.4 Al(III)가수분해 종 분포에 따른 응집 특성

수중에서 탁도 및 인의 제거 효율과 Al(III)가수분해 종 분포와의 관계를 살펴보기 위해 응집 실험을 진행하였다. 응집실험은 jar-test를 이용하였으며, 응집제로는 polymeric species를 다량 함유한 r=2.5 PACI과 대부분이 monomeric species로 이루어진 r=0 PACI과 alum을 사용하였다.

Fig. 11은 응집제 주입량에 따른 응집제별 탁도 제거 효율을 나타낸 것이다. 응집제 주입량이 증가할수록 탁도 제거효율은 향상 되었으며, polymeric species가 많이 함유된 r=2.5 PACI은 90% 이상의 높은 탁도 제거효율을 보였다. 반면에, r=0 PACI과 alum은 80% 이하의 제거효율을 보였으며 이는 염기도가 높은 응집제일수록

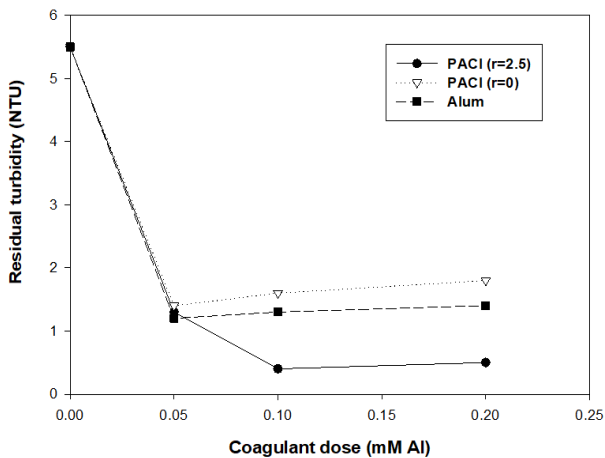


Fig. 11. Turbidity removal using different various coagulants.

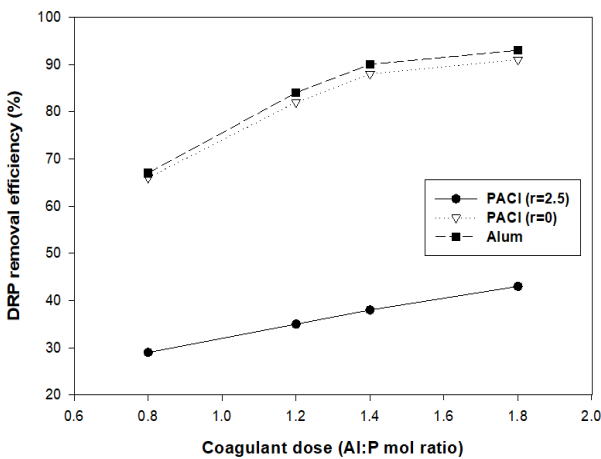


Fig. 12. DRP removal efficiency using various coagulants.

첨가되는 염기로 인해 미리 가수분해된 PACI이 $Al_13O_4(OH)_{24}^{7+}$ 의 생성을 증가시키기 때문이다 (Han, 2012).

하수에 존재하는 인의 형태는 대부분 용해성 인으로 DRP의 형태로 존재한다 (Duan and Gregory, 2003). Fig. 12는 응집제 주입량에 따른 응집제별 DRP의 제거효율을 나타냈으며, 응집제 주입량은 Al mol/P mol 비로 나타내었다. Monomeric species가 대부분 함유된 r=0 PACI과 alum의 DRP 제거 효율은 65%~90% 이상으로 가장 높게 나타났으며, r=2.5 PACI은 50% 이하의 낮은 제거효율을 나타내었다. Trinh and Kang (2013)의 연구에서 응집제 주입량이 증가할수록 PO_4^{3-} 와 Al이온의 복합체 형성을 증가시켜 인 제거효율이 선형적으로 증가한다고 보고하였다. Polymeric species는 응집에 있어서 효과적인 Al(III)가수분해 종으로 알려져 있지만 인 제거에 있어서는 아무런 효과를 나타

내지 못했으며 오히려 monomeric species(Al_3)가 높은 인 제거율을 보였다 (Trinh and Kang, 2013). 이처럼 응집제마다 각 각 다르게 존재하는 Al(III)가수분해 종의 특성을 빠르게 파악하여 수처리에 적절한 응집제를 선정할 필요가 있다.

4. 결 론

개선된 ferron 발색시약 제조 방법인 reagent B는 알루미늄 표준용액과 ferron 시약의 반응에 따른 UV 측정값이 저농도 알루미늄용액에서 고농도 알루미늄용액까지 상관계수가 0.999 이상의 높은 상관성이 나타났다. 또한 혼합되는 10시간 후 흡광도를 비교한 결과 7일간의 흡광도 차이가 없었으며, reagent B는 시약 제조 후 숙성시간이 필요 없는 것으로 나타나 ferron 시약으로 사용이 더욱 적절한 것으로 나타났다.

Ferron 발색시약 제조에 따른 Al(III) 가수분해 종 분포를 확인한 결과, 제조된 염기도별 PACI 및 alum의 Al(III) 가수분해 종 분포는 reagent A와 reagent B가 유사하게 나타났다. 또한 polymeric species를 대부분 함유한 r=2.5 PACI과 monomeric species를 대부분 함유한 r=0 PACI 및 alum의 탁도, 인 제거효율을 살펴본 결과, polymeric species가 많은 응집제일수록 탁도 제거 효율이 높게 나타났으며, monomeric species가 많은 응집제는 인 제거에 효과적인 것을 확인하였다.

결론적으로 reagent B 제조 방법의 Al(III) 가수분해 종 분포가 기존의 페론 발색시약 제조 방법과 유사한 결과를 나타내므로 PACI 제조 시 현장 사용에 적용 가능하며, 숙성시간이 필요 없어 더욱 용이할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 부경대학교 자율창의학술연구비(2022년)에 의하여 연구되었습니다.

References

- APHA, AWWA and WPCF. (2017). Standard Method of the Examination of Water and Wastewater (23th ed.), Washington, D.C., USA.
- Bertsch, P.M. (1987). Conditions for Al_{13} formation in partially

- neutralized aluminum solutions, *Soil Sci. Soc. Am.*, 51(3), 825-828.
- Bertsch, P.M., Layton, W.J. and Bamhisel, R.I. (1986). Speciation of hydroxy-Alsolution by wetchemicaland aluminum 27 NMR methods, *Soil Sci. Soc. Am.*, 50, 1449-1454.
- Bottero, J.Y., Cases, J.M., Fiessinger, F. and Poirier, J.E. (1980). Studies of hydrolyzed aluminum chloride solution, 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions, *J. Phys.*, 84, 2933-2939.
- Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J. and Tchobanoglous, G. (2012). *Water treatment : Principles and design*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 563.
- Duan, J.M. and Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts, *Adv. Colloid Interfac. Sci.*, 100-102, 475-502.
- Flaten, T.P. (2001). Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water, *Brain Res. Bull.*, 55(2), 187-196.
- Han, S.W. (2000). Production and application of polymeric inorganic coagulants for water treatment, Ph. D. Dissertation, Pukyong National University, Busan, Korea, 1-229.
- Han, S.W. and Kang, L.S. (2016). Comparison of Fe(III) coagulants and their characterization for water treatment, *J. Korea Soc. Environ. Eng.*, 38(4), 169-176.
- Han, S.W. and Kang, L.S. (2010). Removal mechanism of phosphorus in wastewater effluent using coagulation process, *J. Korea Soc. Environ. Eng.*, 32(8), 774-779.
- Han, S.W., Lee, C.H., Lee, J.K., and Kang, L.S. (2012). Change in the removal efficiency of total phosphorus by the basicity of Al(III) coagulant, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 26(2), 229-236.
- Kim, S.G., Son, H.J., Lee, J.K., Yeom, H.S., and Yoo, P.J. (2017). Evaluation of streaming current detector(SCD) and charge analyzing system(CAS) for automation of coagulant dosage determination, *J. Korea Soc. Environ. Eng.*, 39(4), 201-207.
- Ministry of Environment. (2017). Standards and indication of water treatment agents, Notification No. 2017-190, 7-14.
- Parker, D.R. and Bertsch, P.M. (1992a). Identification and quantification of the Al₁₃ tridecameric polycation using ferron, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 908-914.
- Parker, D.R. and Bertsch, P.M. (1992b). Formation of the "Al₁₃" tridecameric polycation under diverse synthesis conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 914-921.
- Song, Y.G. (2007). A study of Al(III) hydrolysis species characterization and organic matter removal mechanism under various coagulation condition, Ph.D. Dissertation, Pukyong National University, Busan, Korea, 1-172.
- Tian, C., Feng, C. and Feng, Q. (2021). The identification of Al nanoclusters by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), *Sci. Total. Environ.*, 754.
- Trinh, T.K. (2012). Application of Aluminum based coagulants for the treatment of turbidity and natural organic matter in surface water and the treatment of phosphorus in sewage effluent, Ph. D. Dissertation, Pukyong National University, Busan, Korea, 1-195.
- Trinh, T.K. and Kang, L.S. (2013). Coagulation of phosphorus:effects of Al(III) species(Ala, Alb, and Alc), *Desalination Water Treat.*, 53(2), 485-492.
- Tsai, P.P. and Hsu, P.H. (1984). Studies of aged OH-Al solutions using kinetics of Al-Ferron reactions and sulfate precipitation, *Soil Sci. Soc. Am.*, 48, 59-65.
- Wang, D., Sun, W., Xu, Y., Tang, H. and Gregory, J. (2004). Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl, *Colloids Surf. Physicochem. Eng.*, 243, 1-10.
- Yu, W., Gregory, J. and Campos, L. (2011). Breakage and re-growth of flocs: effect of additional doses of coagulant species, *Water Res.*, 45(20), 6718-6724.
- Zhang, J., Ren, Y., Chang, F. and Shi, Q. (2015). Determination time of the mononuclear aluminum species in the hydroxyl polyaluminum solution by ferron (7-iodine-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic Acid)-timed spectrometry, *Spectrosc. Lett.*, 48(5), 359-366.