HWAHAK KONGHAK Vol. 32, No. 5, October, 1994, pp. 742-746
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

단 신

염화알미늄수화물의 부분열분해에 의한 PAC(Polyaluminum Chloride) 응집제 제조

박균영† · 이규철 · 김진권*

공주대학교 공과대학 화학공학과, *자연과학대학 화학과
(1994년 5월 21일 접수, 1994년 7월 26일 채택)

Manufacture of PAC(Polyaluminum Chloride) by Partial Decomposition of Aluminum Chloride Hexahydrate

Kyun Young Park†, Kyuchul Lee and Jinkwon Kim*

*Dept. of Chemical Eng. and *Dept. of Chemistry, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea*
(Received 21 May 1994; accepted 26 July 1994)

요 약

염화알미늄수화물($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)을 180℃ 에서 부분 열분해시켜 고체상태의 염기성 염화알미늄[$Al(OH)_xCl_{3-x}$]을 얻은 후 이것을 물에 용해시켜 수처리 응집제로 사용되는 새로운 PAC(polyaluminum chloride) 제조 방법을 제시하였다. 분해율의 변화에 따른 염기성 염화알미늄 및 PAC 용액의 특성을 분석하였다. IR 분석결과 분해율이 33.4% 이상이 되면 염기성 염화알미늄 생성을 의미하는 980 cm^{-1} 부근에서의 Al-OH band가 나타났다. 분해율이 증가하면 제조된 PAC의 염기도(basicity)가 증가하였다. 상용 PAC의 염기도 기준치 45% 이상을 얻기 위해서는 분해율이 45% 이상이 되어야 함을 알았다. NMR 분석결과 PAC 용액 내에는 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 단분자와 염화알미늄 고분자가 공존하는 것으로 나타났으며, 분해율이 증가할수록 고분자의 비율이 증가하였다. 염화알미늄의 부분 열분해에 의해 제조된 PAC의 응집특성을 금강물을 대상으로 하여 확인하였다.

Abstract—Presented is a new method of manufacturing PAC(polyaluminum chloride) used as flocculant for water treatments : PAC is obtained through partial decomposition of aluminum chloride hexahydrate at 180℃ to give basic aluminum chloride followed by dissolving the basic chloride in water. With varying the extent of decomposition, properties of the solid-state basic chloride and the PAC solution were analyzed. The IR analysis showed that at an extent of decomposition of 33.4% an absorption band appeared at 980 cm^{-1} indicating the formation of basic aluminum chloride. The basicity of the PAC solution was observed to increase with increasing the extent of decomposition. In order to meet the basicity of 45% required for commercial grade PAC, it was found necessary to have an extent of decomposition higher than 45%. According to the NMR analysis, both $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ monomer and aluminum chloride polymers were present in the PAC solution. The molar ratio of the polymers to the monomer increased with an increase in the extent of decomposition. The PAC manufactured by the present method was tested on the water taken from the Kum river.

1. 서 론

PAC(polyaluminum chloride)는 상수, 하수 처리시 부유물질의 응집제로 사용되고 있다[1]. 기존의 PAC는 대부분 수산화알미늄[$Al(OH)_3$]과 염산의 가압반응에 의해 제조되고 있다. 또한 스티렌모노머(styrene monomer) 제조 과정에서 발생하는 염화알미늄 폐액에 알미늄 금속을 용해시켜 만드는 예가 있으나 이것은 PAC 제조 보다는 폐수처리에 목적이 있다.

한편, 최근 박 등[2]은 국내에 다량 부존되어 있는 저품위 고령토 중의 알미늄 성분을 추출하여 알루미나를 만들고, 남는 잔유물(residue)을 물유리 제조에 활용하는 연구결과를 발표하였다. 박 등의 알루미나 제조방법을 살펴보면, 고령토를 염산과 반응시켜 염화알미늄 수용액을 만들고 여기에 염화수소를 불어 넣어 염화알미늄수화물 결정을 얻은 다음 이것을 900℃ 에서 열분해, 1,200℃ 에서 하소(calcination)하여 알루미나를 만드는 것으로 되어 있다. 본 연구에서는 박 등의 알루미나 제조과정의 중간생성물인 염화알미늄수화물을 180℃ 정도의 낮은 온도에서 부분 열분해하여 염기성 염화알미늄을 만들고 이것을 물에 녹여 PAC를 제조하는 방법을 시도하였다. 본 PAC 제조방법은 수산화알미늄과 같은 수입원료를 사용하지 않고 국내 부존자원인 고령토를 원료로 하며, 알미늄 금속을 용해시킬 필요가 없다는 점에서 기존의 PAC 제조방법과 구별된다.

염화알미늄수화물은 6개의 결정수를 가진 상온에서 고체인 물질로서 식 (1)에서 보는 바와 같이 부분 열분해에 의해 염화수소, 물과 함께 OH기를 가지는 염기성 염화알미늄이 생성된다.

$$AlCl_3 \cdot 6H_2O \rightarrow Al(OH)_xCl_{3-x} + x\ HCl + (6-x)\ H_2O \quad (1)$$

염기성 염화알미늄을 물에 용해하면 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$의 가수분해 및 축합에 의해 염기성염화알미늄 고분자(PAC)의 생성을 기대할 수 있다고 생각된다.

2. 실 험

염화알미늄 열분해장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 두 개의 가지가 달린 50 ml 파이렉스 구형바닥 플라스크에 5그램의 염화알루미늄수화물 결정(Junsei Chemical)을 넣고 얇게 펼친 후 온도계를 잘 꼽는다. 이 분해용기를 실리콘오일 bath에 넣고 hot plate를 이용해 가열한다. 이 때 발생하는 수증기와 염화수소가 반응기 윗부분에서 응축되지 않고 물이 담긴 삼각플라스크로 원활히 이동하여 잘 흡수되도록 40 ml/min의 속도로 질소를 흘려보낸다. 열분해용기의 온도를 180℃로 유지시키면서 삼각플라스크 안 용액의 pH가 원하는 값에 도달할 때까지 열분해시킨다. 삼각플라스크 내 용액의 pH는 분해에 의해 생성된 염화수소의 양에 따라 결정되므로 분해정도를 가늠하는 지표가 된다. 염화알미늄수화물 입자(0.1-1.0 mm) 내의 균일한 분해를 위해 되도록 낮은 온도를 택하였다. 150℃ 에서도 분해는 일어나지만 그 속도가 너무 느리다.

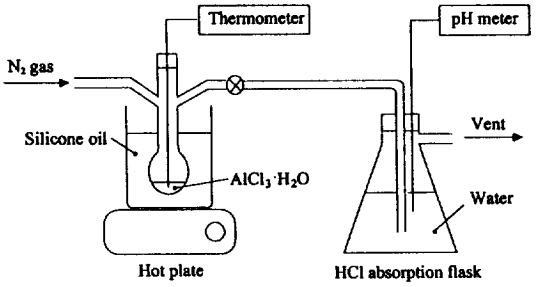

Fig. 1. Schematic drawing of thermal decomposition apparatus.

질소 분위기에서 서서히 냉각된 분해생성물의 무게를 측정한 뒤 적당량(6-12 ml)의 물에 녹인다. 사용된 염화알미늄수화물의 무게가 5그램이므로 열분해 과정에서 알미늄의 손실이 없다고 가정할 때 열분해 후의 알미늄의 양은 0.56그램이 된다. 고체생성물이 6 ml의 물에 완전히 용해될 경우 알미늄 함량은 Al_2O_3 기준으로 13.4 wt%, 12 ml 물에 용해될 경우 8.4 wt%가 된다. 열분해에 의해 생성된 백색 고체의 염기성 염화물은 90℃ 에서 용해시킬 경우 대부분 1시간 이내에 용해 여부가 결정된다. 용해가 완전하지 못할 경우 필터를 이용해 여과한다.

제조된 PAC 내 알미늄 함량[3], 염기도[3], 응집성능[4] 등은 문헌에 기술된 방법에 따라 분석하였다. 고체상태의 염기성 염화알미늄의 적외선 스펙트럼은 KBr pellet 상태로 Bomem MB Series FT-IR Spectrometer를 이용하여 350-4,000 cm^{-1} 범위에서 분석되었다. 78.2-MHz $^{27}Al\{^1H\}$ NMR 스펙트럼은 Bruker AM-300을 이용해 D_2O에 녹인 1.0 M $[AlCl_3 \cdot 6H_2O]$를 외부기준으로 하여 얻어졌다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 분해율의 변화(0%, 33.4%, 53.0%, 63.8%)에 따른 고체상태 염기성 염화알미늄의 IR 분석결과이다. 여기서 분해율은 염화알미늄수화물이 완전 분해되어 알루미나로 되었을 때를 100%로 한 상대적인 분해정도를

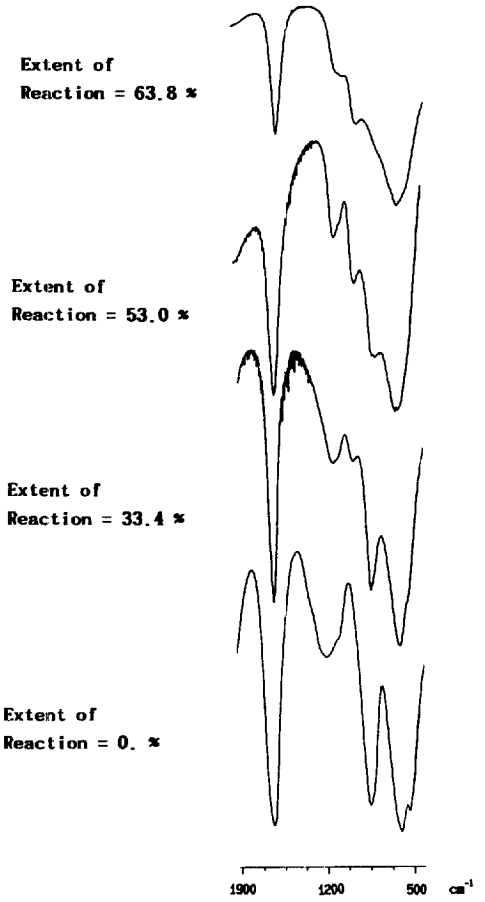

Fig. 2. IR analysis of basic aluminum chloride.

나타내는 값이다. 1640 cm^{-1} 근처의 강한 흡수 band는 결정수 물분자의 존재에 기인한 것이며, 600, 800, 1,200 cm^{-1} 근처의 흡수 band는 알미늄 원자에 배위한 물분자에 의한 것이다[5]. 분해율이 33.4% 이상이 되면 염화알미늄수화물에서 볼 수 없었던 새로운 peak가 980 cm^{-1}에서 나타나는데 이것은 Al-OH의 stretching mode로서[6], 염기성 염화알미늄이 생성되었음을 말해준다. 분해율이 63.8%에 이르면 물분자의 존재를 나타내는 1640 cm^{-1}의 band가 상당히 약해진 것을 볼 수 있으며, 더욱이 800 cm^{-1} peak는 주변의 폭넓은 band에 가려져 사라지는 것을 볼 수 있다.

염화알미늄수화물의 부분 열분해에 의해 생성된 염기성 염화알미늄을 90℃에서 1시간 동안 증류수에 용해시켰다. 증류수의 부피는 용액 내의 알미늄 함량이 Al_2O_3 기준으로 8.4-13.4 wt%가 되도록 조절하였다. 분해율 63.8%까지는 용해가 잘 되어 맑은 용액이 얻어졌다. 그러나 분해율이 78.5%로 증가하였을 때에는 완전

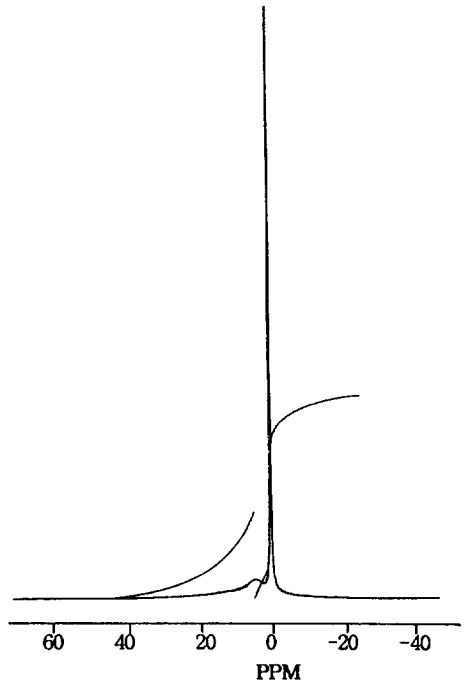

Fig. 3. $^{27}Al\{^1H\}$ NMR spectrum of the PAC solution(extent of decomposition, 52.0%; Al_2O_3 content, 9.5 wt%).

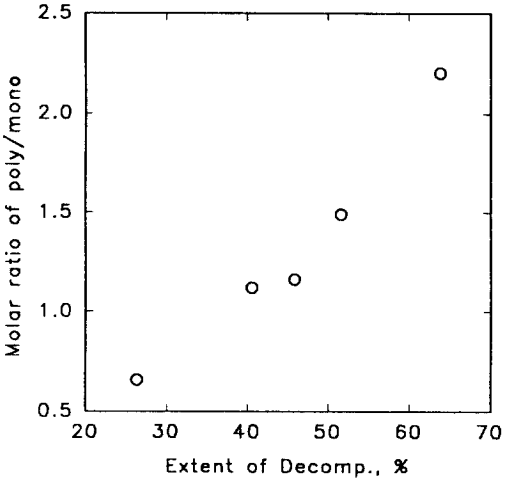

Fig. 4. Molar ratio of polymer to monomer vs. extent of decomposition.

용해되지 않았다. Fig. 3은 분해율 52.0%의 염기성 염화물을 물에 용해하여 만든 PAC(Al_2O_3 함량, 9.5 wt%)의 NMR 분석 결과이다. 0 ppm에서의 날카로운 peak는 정8면체 구조의 Al^{3+} 단분자의 존재를 나타내고 0에서

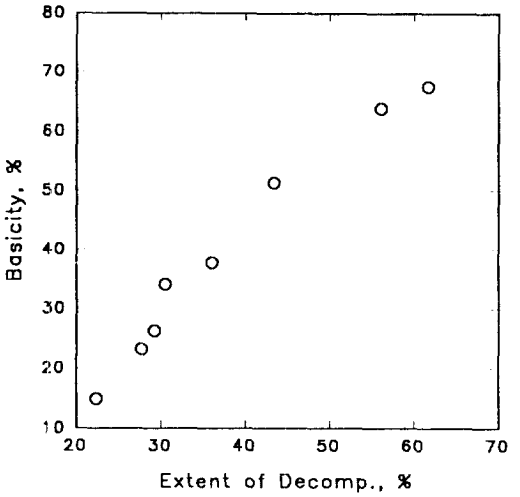

Fig. 5. Change of basicity of PAC with extent of decomposition.

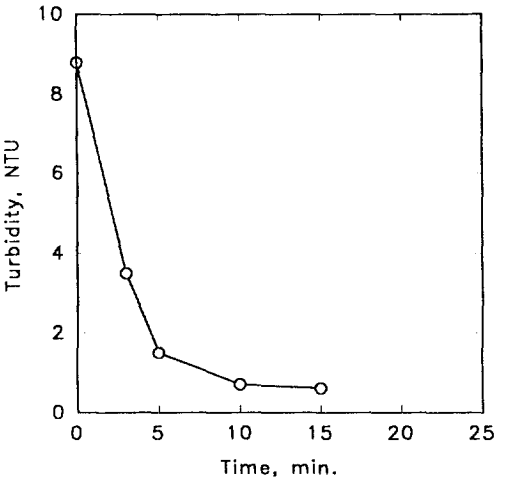

Fig. 6. Change of turbidity with time due to settling of flocs.

Table 1. Experimental conditions for flocculation test

pH of water as received	7.3
Turbidity of water as received, NTU	8.8
Temperature of water, ℃	18.0
Amount of flocculant added, g/L	0.05
Mixing condition of flocculant	
impeller speed, rpm	300
mixing time, min	1.0
Flocculation condition	
impeller speed, rpm	30
retention time, min	20.0

10 ppm 범위에 펼쳐진 낮은 peak는 염기성 염화알미늄 고분자의 존재를 나타내는 peak이다[7]. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 peak의 면적으로부터 계산된 고분자 대 단분자의 몰(mole)비는 분해율이 28.3%에서 63.8%로 증가함에 따라 0.6에서 2.2까지 증가하였다.

Fig. 5는 분해율에 따른 PAC의 염기도를 %로 나타낸 값이다. 예상한대로 분해율이 증가함에 따라 염기도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 상용 PAC의 염기도 45%를 얻기 위해서는 분해율이 45% 정도 이상이 되어야 함을 알 수 있다.

본 연구에서 제조된 PAC(염기도, 46.8% ; Al_2O_3 함량, 9.7 wt%)를 Table 1의 조건 하에서 금강물에 적용한 결과 물의 탁도가 8.8 NTU에서 0.6 NTU로 감소하였다. Jar tester에서 응집이 수행된 후 교반기를 끄고 비이커 수면으로부터 7 cm 아래되는 지점에서 시간의 경과에 따라 25 cc의 물을 채취하여 탁도를 분석한 결과, Fig. 6에서 보는 바와 같이 응집에 의해 생성된 floc이 15분이 경과하면 대부분 비이커 바닥에 가라앉는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

염화알미늄수화물을 부분 열분해시켜 염기성 염화알미늄을 만든 후 이것을 물에 용해함으로써 알루미나 함량 8.4-13.4 wt%, 염기도 15.0-67.5%의 PAC를 제조하였다. 분해율 63.8%까지는 염기성 염화물이 90℃에서 1시간 이내에 물에 잘 용해하였으나 분해율이 78.5%로 증가하였을 때에는 완전히 용해되지 않았다. PAC의 염기도는 분해율에 따라 증가했으며 상용 PAC 염기도 45% 수준을 맞추기 위해서는 분해율이 45% 이상이 되어야 함을 알았다. 본 연구에서 제조된 PAC의 금강물을 대상으로한 Jar test 결과 우수한 응집성을 보였으며 응집에 의해 생성된 대부분의 floc은 15분 이내에 가라앉았다. 본 PAC 제조방법은 국내 부존자원을 원료로 사용한다는 점에서 의의가 있으며, 앞으로 공업화를 위한 최적화 연구가 뒤따라야 할 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 산학협동재단 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 연구비를 지원해준 산학협동재단에 감사드린다.

참고문헌

1. Halverson, F. and Panzer, H. P.: "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Grayson, F., ed., Vol. 10(1978).
2. 박균영, 최영윤, 정진기, 강태원 : "고순도 알미늄 산화물 제조기술 개발(V)", 한국자원연구소 KR-92-2C-2, 1992.
3. 한국공업규격 KS M 1510, 1981.
4. 한국공업규격 KS M 0103, 1986.
5. Nakamoto, K.: "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, NY(1978).
6. Naumann, R., Petzold, D., Paulik, F. and Paulik, J.: *J. Themal Aanlysis*, **15**, 47(1979).
7. Popov, A. I. and Hallenga, K. eds.: "Modern NMR Techniques and Their Application in Chemistry", 1st ed., Dekker, New York, NY(1991).