

## 폐염화알루미늄용액을 이용한 PACl 제조 및 적용

한승우<sup>†</sup> · 이철우\* · 강임석\*

부산광역시의회 정책연구실  
611-735 부산시 연제구 연산5동 1000

\*부경대학교 환경공학과  
608-739 부산시 남구 용당동 산 100  
(2003년 8월 7일 접수, 2003년 10월 10일 채택)

## Production and Application of PACl using The Wasted $AlCl_3$ Solution

Seung Woo Han<sup>†</sup>, Chul Woo Lee\* and Lim Seok Kang\*

The Policy Research Institute, Pusan Metropolitan Council, Busan Metropolitan City Hall 1000,  
Yonsan 5-dong, Yeonjae-gu, Busan 611-735, Korea

\*Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received 7 August 2003; accepted 10 October 2003)

### 요 약

안료제조공정에서 배출되는 염화알루미늄 용액에 대한 응집제로의 재활용에 대한 가치를 높이기 위하여 무기고분자 응집제인 PACl을 제조하고 적용하고자 하였다. 우선 배출되는 염화알루미늄 용액에 대한 전처리를 통하여 다량 함유되어 있는 구리를 제거하고 알루미늄의 함량을 높일 수 있었다. 전처리한 염화알루미늄 용액에 염기를 첨가함으로써 고분자성 Al로의 전이에 따라 PACl을 제조할 수 있었다. 제조된 PACl의 경우 시판되는 PACl 보다 많은 고분자성 Al종을 함유하는 것으로 나타났다. 제조된 PACl의 응집실험 결과, 실험에 사용된 응집제의 응집효율은 제조된 PACl> 시판되는 PACl> 전처리된  $AlCl_3$ > alum 순으로 나타났다. 응집실험에 있어서 제조된 PACl과 시판되는 PACl의 경우, 제조된 PACl에 있어서 적은 Al의 양으로도 응집제내에 함유된 고분자성 Al종에 의한 응집 폐염화알루미늄용액을 이용한 PACl 제조 및 적용 효율이 우수한 것으로 나타났다.

**Abstract** — This research explored the feasibility of preparing Polyaluminum Chloride(PACl) as a coagulant for wastewater treatment from recycling  $AlCl_3$  solution wasted from pigment production process. Pretreatment process for the wasted  $AlCl_3$  solution was conducted to remove copper and increase the Al contents in PACl. Adding the base in the pretreated  $AlCl_3$  solution can produce PACl, resulting in producing a large amount of polymeric Al species. The experimental results showed that the synthesized PACl contained higher polymeric Al species than the commercial PACl available. The effectiveness of coagulation for chemical wastewater with four coagulants showed that the effectiveness was in the order of the synthesized PACl> commercial PACl>pretreated  $AlCl_3$ >alum. When comparing the synthesized PACl to the commercial PACl, the synthesized PACl was more effective in the coagulation of the chemical wastewater than the commercial PACl due to its higher polymeric Al species contents.

Key words: PACl, Alum,  $AlCl_3$ , Ferron, Al Species

### 1. 서 론

각종 수처리 현장의 응집공정에 있어 주로 사용되고 있는 응집제로는 alum을 들 수가 있으며, 최근 들어 응집공정에서의 응집효율을 향상시키기 위하여 무기성 고분자 응집제인 폴리염화알루미늄(polyaluminum chloride, PACl)으로 대체되고 있다. 이러한 응집공정에 있어서 PACl로의 대체는 PACl내에 함유되어 있는 고분자 Al종에 의한 응집력이 alum

에 비해 우수하기 때문이다. PACl을 제조하기 위한 원료로는 수산화알루미늄과 염화알루미늄을 들 수가 있으며, 대부분의 수처리제 제조현장에서는 수산화알루미늄을 사용하고 있다. 이와 같은 수산화알루미늄을 이용한 PACl의 제조방법으로는 Taki 공정 및 Prodeco 공정이 있으며, 이중 Taki 공정에 의한 제조방법이 많이 이용되고 있다[1]. 염화알루미늄의 경우 물에 용해성이 높으며, 물과의 폭발적인 반응으로 많은 열과 유독가스를 방출하기 때문에 PACl의 제조원료로서 잘 사용되지 않고 있다[2]. 염화알루미늄을 원료로 사용한 경우에 있어서 염기의 첨가에 따라 제조된 PACl의 경우에는 제조방법이 쉽고 관리가 용이하며, 제조장치가 간단하다는 장점이 있으며, 또한 PACl내에 다량의 고분자성

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: wonidaddy@hanmail.net

Al종을 함유할 수 있는 장점을 지니고 있다. 이에 따라 염화알루미늄을 이용한 PACI의 제조기술이 연구되고 있다[3-5].

이와 같은 염화알루미늄을 원료로 사용하기 위해서는 염화알루미늄에 대한 위해성을 배제하여야 한다. 그러므로 직접적인 염화알루미늄을 사용하기는 어려운 실정이다. 하지만 산업현장에서 배출되는 염화알루미늄을 응집제로의 재활용이 가능할 것이라는 착안을 하여 이에 대한 재활용의 연구를 수행한 바 있다[6]. 하지만 재활용된 염화알루미늄 응집제의 경우 응집제내에 함유되어 있는 Al종은 대부분이 단분자성의 Al종을 함유하고 있음에 따라 응집에 있어서의 전하중화 효율증대를 위한 고분자성 Al종을 다량 함유하는 PACI로의 제조가 필요시 된다.

따라서 본 연구에서는 안료를 제조하는 산업현장에서 배출되는 염화알루미늄 용액에 대하여 응집제로서의 재활용에 대한 검증과 이를 이용한 고분자성 Al종을 다량 함유하는 PACI로의 제조를 통하여 재활용에 대한 가치를 증대시키고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 염화알루미늄 용액의 전처리

고분자성 Al종을 함유하는 PACI를 제조하기 위하여 안료제조 현장에서 배출되는 염화알루미늄용액을 Han 등[6]에 의한 연구결과에 따른 전처리를 실시한 후 PACI의 원료로 사용하였다. 염화알루미늄용액에 대한 전처리는 알루미늄샷시 제조공장에서 제품 출하시 절단하고 남은 알루미늄조각을 수집하여  $2.0^{\circ} \times 1.0^{\circ} \times 0.5^{\circ}$  cm의 크기로 절단하여 일정량을 염화알루미늄용액에 투입하여 실시하였다. 알루미늄 조각의 비중은 2.73(at 20°C)이었으며, 염화알루미늄 용액의 강산과 알루미늄 조각의 자연적인 발열반응을 이용하였다[6].

### 2-2. PACI 제조

Fig. 1은 PACI의 제조장치를 나타낸 것으로서 용량은 2 L이고 아크릴로 제작되었으며 내부에 반응의 효과를 위해 4개의 정류판을 부착하였다. 반응기내에는 pH-Meter, 온도계, 알칼리 주입관, 질소 가스 주입관 및 혼합장치를 두었으며, 질소 가스(99.999%)는 응집제의 제조 중 CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 제거를 위해 사용하였다. PACI 제조시 온도의 영향을 줄이기 위해 자동온도조절 장치로써 반응조내 온도를 20±1°C로 유지시켰다. 또한 염기 주입관은 주입관내로 Al(III) 용액의 확산을 최소화하기 위하여 0.15 mm 이하의 직경을 가진 모세관을 사용하였다.

제조되는 PACI는 염화알루미늄용액에 염기를 첨가하여 제조되는 것으로서 염기로는 0.5 N NaOH를 사용하여 정량 주입하여 제조하였다.

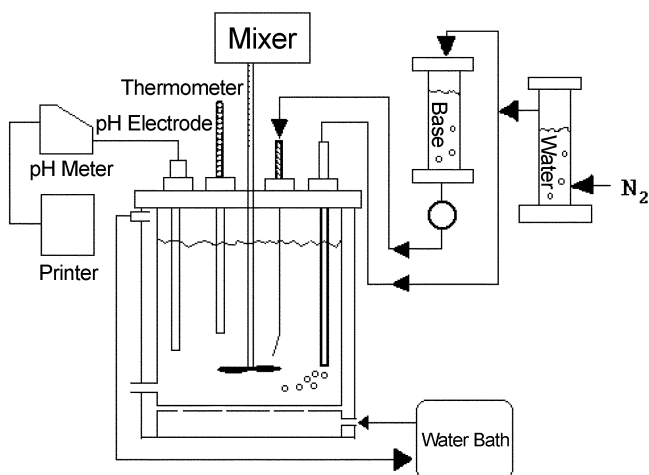


Fig. 1. Experimental apparatus for the preparation of inorganic polymeric coagulants.

### 2-3. PACI의 특성 실험(Ferron 분석법)

제조된 PACI에 대한 특성실험은 Ferron 분석법[7-9]을 사용하였으며, ferron 시약과 각각의 Al 가수분해종은 (1) 단분자성 Al(Al<sub>3</sub>)은 ferron 시약과 즉시(10 sec 이내) 반응하며 (2) 고분자성 Al(Al<sub>6</sub>)은 ferron 시약과 일정시간 동안 일정속도로 반응하여 평형에 이르게 되면 UV 흡광도가 일정하게 유지되며 (3) 침전물성 Al(Al<sub>13</sub>)은 ferron 시약과 반응하지 않는 특성을 이용하여 Al 종의 분포를 측정하였다[7]. 표준용액으로는 단분자 Al 성분만을 포함한 표준시약(fluka)을 사용하여 시료를 적정범위(75 µg Al/25 mL)로 희석하여 사용하였다. 사용된 ferron 혼합시약은 [(ferron=2.85×10<sup>-3</sup> mol/l-10, o-phenanthroline=2.52×10<sup>-4</sup> mol/L) 500 mL를 초산나트륨(4.3 mol/L) 200 mL와 [(NH<sub>2</sub>OH·HCl 100 g+농염산 40 mL)/L] 200 mL의 혼합액에 가하여 1 L로 제조하였다. 이 때 제조된 ferron 시약의 농도는 1.45×10<sup>-4</sup> M이었으며, 제조하여 5-7일간의 숙성 후 사용하였다.

### 2-4. PACI의 응집특성 실험

응집실험에서 사용된 Jar test 장치(Phipps & Bird사)는 6개의 교반장치를 갖춘 것으로 paddle(two-blade)의 크기는 2.54<sup>W</sup>×7.6<sup>L</sup> cm이었다. 응집실험에서 사용된 Jar는 2 L용량의 사각형 Jar로서 교반하는 동안 물의 회전에 의한 vortex를 감소시키고 열의 전달에 의한 온도의 변화가 작은 특징을 가지고 있다.

응집실험에 사용된 시수로는 울산에 소재하고 있는 화학제품 제조공장에서 배출되고 있는 폐수를 채수하여 alum, 염화알루미늄용액 그리고 본 연구에서 제조된 PACI 및 시판되고 있는 PACI를 이용하여 응집실험을 실시하였다.

응집의 최적교반 조건을 사용하기 위하여 교반속도(rpm)에 따른 평균 속도경사(G) 값은 예비실험에 의하여 결정하였다. 최적 G 값 및 교반시간은 예비 실험 결과, 급속 및 완속 혼합의 교반조건은 각각 250 rpm(G=550 sec<sup>-1</sup> at 20°C)과 30 rpm(G=22 sec<sup>-1</sup> at 20°C), 교반시간은 각각 1 min과 30 min으로 유지하였다. 이 때 급속혼합 및 완속혼합의 Gt 값은 각각 33,000과 39,600이었다. 완속교반 후 침전시간은 60분으로 하였으며, 침전 후 상정액은 수표면 밑 10 cm 지점에서 채취하여 각 수질 분석에 사용되었다.

### 2-5. 수질분석

본 연구에서 실시된 수질분석은 Standard Methods[10]에 준하여 수행되었으며 분석에서 사용된 수질분석 항목과 기기는 Table 1과 같다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 염화알루미늄용액에 대한 전처리 특성 변화

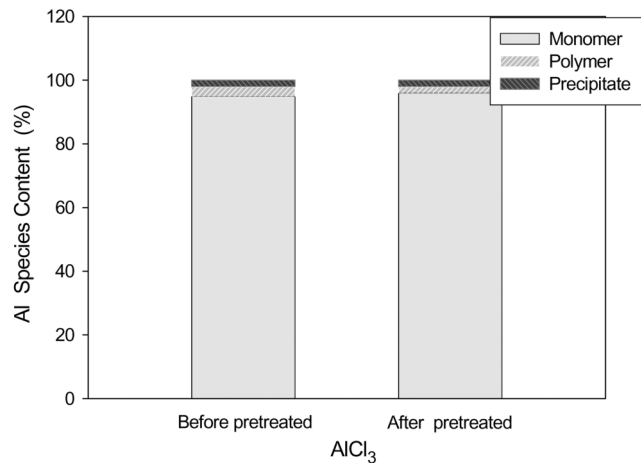
안료제조 공정시 배출되는 염화알루미늄 용액에 대하여 Al Scrap을 이용한 전처리를 실시한 후 변화되는 용액의 특성 결과를 Table 2에 나타내었으며, 사용된 Al Scrap의 양은 염화알루미늄 용액 1 L에 대하여 60 g을 투입하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 Al Scrap의 투입에 따라 용액내의 Al 함량은 증가하였으며 Al 이외의 중금속류는 감소하는 것으로 나타났다. 이는 염화알루미늄 용액의 액성이 강한 산성(<pH 1.0)

Table 1. Analytical method and instruments

Item	Unit	Analytical method and instruments
Jar-test	-	Jar-tester (Phipps & Bird, Model 7790-500)
pH	-	pH-Meter (METTLER DELTA 345)
COD <sub>Cr</sub>	mg/L	Standard Methods
SS	mg/L	Standard Methods
Heavy Metals	mg/L	ICPA 61E TRACE ANALYZER (Thermo Jarrel Ash)

**Table 2. Composition of aluminum chloride solution after pre treatment for 5 hrs**

Item	Before pretreatment	After pretreatment
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5.0	8.5
Al (mg/L)	26,471	45,001
Fe (mg/L)	1,260	717
Cu (mg/L)	1,883	1.2
Zn (mg/L)	16	8.5

**Fig. 2. Distribution of Al(III) species for before and after pretreated AlCl<sub>3</sub>.****Table 3. Composition of coagulant**

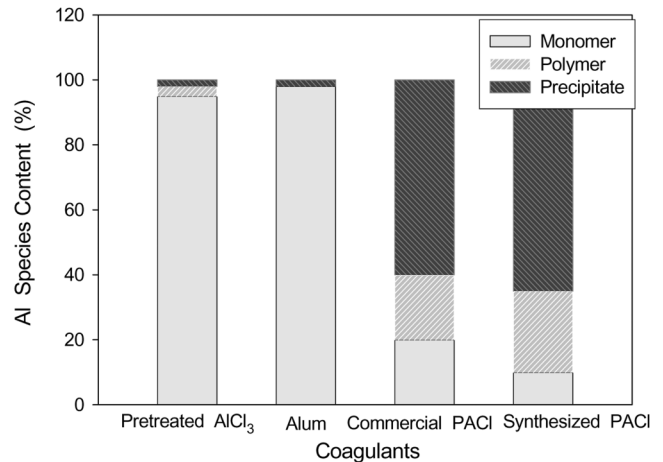
Coagulant	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pH*
PAC	10%	>3.0 (after 100 times dilution)
Alum	8%	>3.0 (after 50 times dilution)
AlCl <sub>3</sub>	9%	>3.0 (after 100 times dilution)

\*This pH measurement was followed by KS standard methods

을 유지함에 따라 Al Scrap 투입에 따른 용액 내에서의 금속 성분에 대한 이온화 경향의 차이에 의한 것으로 판단된다. 그리고 Fig. 2은 Al Scrap을 이용한 전처리된 전·후에서 용액내에 함유되어 있는 Al 종의 분포를 나타낸 것으로서, 전처리에 관계없이 단분자성의 Al이 주종을 이루고 있는 것으로 나타났다. Table 3는 일반적으로 수처리 현장에서 사용되는 Al(III)계 응집제의 조성을 나타내었다.

### 3.2. 제조된 PAC의 특성

안료제조 공정에서 배출되는 염화알루미늄 용액에 대하여 전처리를 행하여 여과한 후, 400 rpm의 급속교반 하에서 0.5 N NaOH를 주입하여 PAC를 제조하였다. 이 때 주입되는 염기의 양은 염기도( $r=OH/Al$ )가 2.2가 되도록 하였으며, 염기의 주입에 따라 형성되는 고분자 종의 Al에 대한 함유정도를 살펴보았다. Fig. 3은 본 연구에서 제조된 PAC과 alum, 전처리된 염화알루미늄 용액 및 시판되고 있는 PAC에 대하여 응집제내에 형성된 Al 종의 분포를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 나타난 바와 같이 응집제 종류에 따른 Al종의 분포를 살펴보면 제조된 PAC의 경우에 있어서 약 25%정도의 고분자성 Al종을 함유하는 것으로 시판되는 PAC의 경우 보다 많은 양을 함유하는 것으로 나타났다. Alum과 전처리된 염화알루미늄의 경우에 있어서는 단분자성의 Al종이 95% 이상 함유하는 것으로 나타났다. 또한 Table 4는 Fig. 3에서 사용된 4종류의 응집제에 대하여 KS 기준[11, 12]에 의한 시험방법을 이용하여 응집제의 규격에 대한 시험결과를 나타낸 것이다. Table 4에서와 같이 전처

**Fig. 3. Distribution of Al(III) species for Alum, pretreated AlCl<sub>3</sub>, Commercial PACI, and Synthesized PACI.****Table 4. Composition of coagulants by KS standard methods**

Item	pretreated AlCl <sub>3</sub>	Alum	PACI*	PACI
pH (1% Sol.)	2.5	2.8	3.2	3.1
Basicity (%)	-	-	48	50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	8.5	7.1	10.2	8.5
Density	1.19	1.28	1.20	1.19

\*Commercial PACI used for Water/Waste water treatment plant

**Table 5. Characteristics of the chemical process wastewater**

Item	Unit	TSS	VSS	TCOD	SCOD	BOD <sub>5</sub>
W/W Influent Conc.	mg/L	1,240	480	3,468	2,761	1,756

리된 염화알루미늄 용액과 제조된 PACI의 경우에 있어서 응집제내에 함유되어 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량은 변함이 없으나 염기의 주입에 따라 염기도가 형성됨으로서 응집제내의 Al종이 고분자종으로의 전이가 이루어짐을 알 수가 있다. 이는 Kwak[1]이 제시한 염기도에 따른 고분자종의 분율 표에 의하면 염기도가 높아짐에 따라 고분자종의 분율이 높게 나타난다는 것과 잘 일치하고 있다.

### 3.3. 제조된 PAC의 응집특성

제조된 PAC에 대한 응집효과를 살펴보기 위하여 울산에 소재하고 있는 화학제품 제조회사에서 배출되는 폐수를 채수하여 응집제별 응집실험을 실시하였다. 응집실험에 있어서 사용된 화학폐수에 대한 특성은 Table 5와 같으며, 사용된 응집제는 전처리된 염화알루미늄, alum, 시판되는 PACI 및 본 연구에서 제조된 PACI를 이용하였다.

우선, 4종류의 응집제를 이용하여 SS 응집효과에 대한 응집 pH 및 응집제 주입량에 따른 실험 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. SS에 대한 실험결과, 응집실험에 사용된 응집제 모두 95% 이상의 우수한 SS 제거효율을 나타내었다. 또한 고분자 Al종을 함유하고 있는 PACI의 경우에 있어 단분자의 Al종을 주종으로 하는 alum 및 전처리된 염화알루미늄에 비하여 다소 낮거나 비슷한 응집효율을 나타내어 재활용되어 제조된 PACI의 응집제로서의 재이용 가능성을 확인할 수 있었다.

유기물 제거 측면에 있어서 응집실험 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 유기물 제거에 있어서는 SS의 경우보다 고분자성 Al종을 함유하고 있는 PACI 경우에 있어서 단분자성을 주종으로 하는 경우보다 응집효율이 우수함을 알 수 있다. 또한 시판되는 PACI과 본 연구에서 제조된 PACI의 두 가지 응집제를 비교하여 보면, 두 응집제가 함유하고 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 각각 10.2%와 7.1%로서, 제조된 PACI의 경우 함유

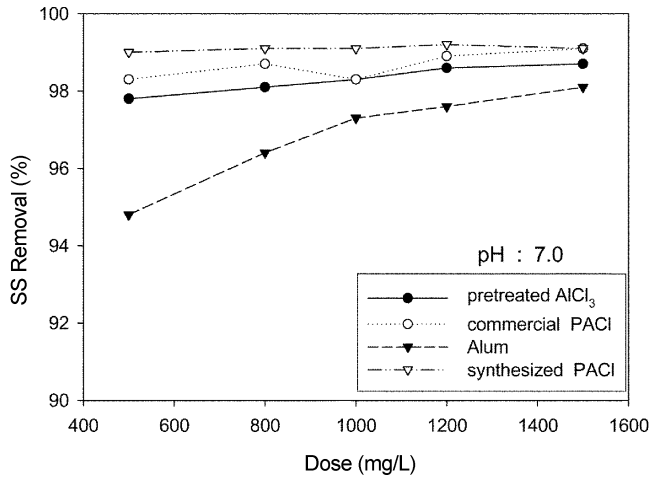


Fig. 4. SS removal with dose variation for each coagulant under various coagulant dose.

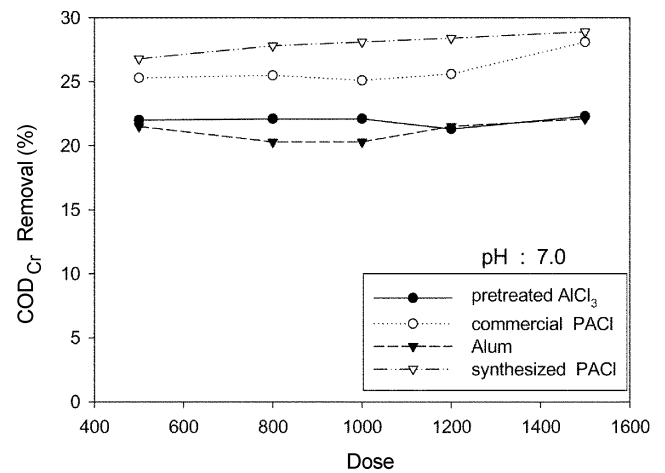


Fig. 7.  $COD_{Cr}$  removal with dose variation each coagulant under various coagulant dose.

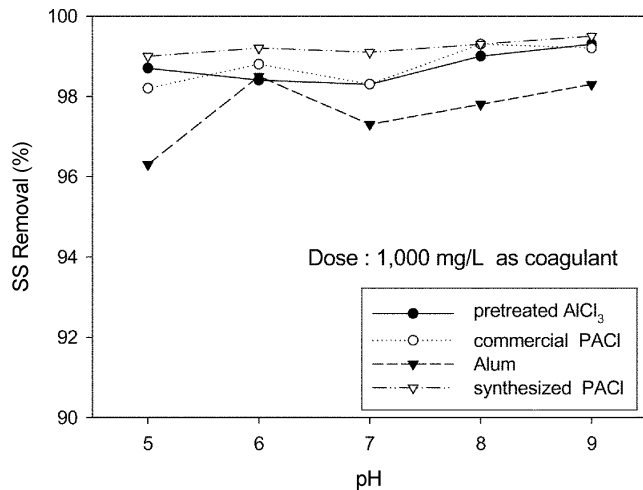


Fig. 5. SS removal with pH variation for each coagulant under various coagulant pH.

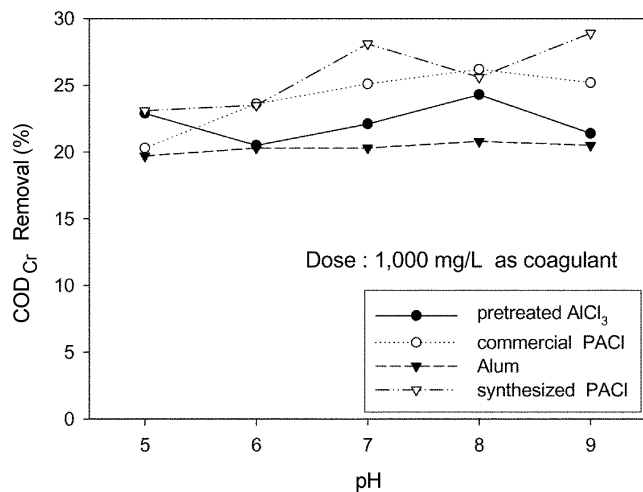


Fig. 6.  $COD_{Cr}$  removal with pH variation each coagulant under various coagulant pH.

되는 Al의 양이 작음에 따라 Al이 적은 주입량에서 시판되는 PACI 보다 다소 나은 응집효율을 나타내고 있다. 그리고 제조된 PACI가 고분자 Al종을 많이 함유하고 있음에 따라 고분자 Al종의 함유정도에 따라 적

은 주입량에서도 고분자 Al종에 의한 높은 전하중화 능력과 흡착능력에 의한 우수한 응집효율을 나타냄을 알 수가 있다.

#### 4. 결 론

안료제조공정에서 배출되는 염화알루미늄 용액에 대한 응집효율의 개선으로 재활용에 대한 가치를 배가시키고자 무기고분자 응집제인 PACI을 제조하고 이를 적용하기 위한 연구에서 다음과 같은 결론을 도출시킬 수 있었다.

- (1) 배출되는 염화알루미늄 용액에 대한 전처리를 통하여 다량 함유되어 있는 구리를 제거하고 알루미늄의 함량을 높일 수 있었다.
- (2) 전처리한 염화알루미늄 용액에 염기를 첨가함으로써 고분자성 Al으로의 전이에 따라 PACI을 제조 할 수 있었다.
- (3) 제조된 PACI의 경우 시판되는 PACI 보다 많은 고분자성 Al종을 함유하는 것으로 나타났다.
- (4) 제조된 PACI의 응집실험 결과, 실험에 사용된 응집제의 SS와 COD 응집효율은 제조된 PACI>시판되는 PACI>전처리된  $AlCl_3$ >alum 순으로 나타났다.
- (5) 응집실험에 있어서 제조된 PACI과 시판되는 PACI의 경우, 제조된 PACI에 있어서 적은 Al의 양으로도 응집제내에 함유된 고분자성 Al종에 의한 응집효율이 우수한 것으로 나타났다.

#### 참고문헌

1. Kwak, J. W., Physico-Chemical Principle and Practice of Water Treatment, Jisam (co), Korea(1998).
2. The Toxic Substance Research Association, The Toxic Chemistry Substance Guide, Donghwa tech. (co) Korea(1991).
3. Kang, L. S., Han, S. W. and Jung, C. W., "Characterization of Synthesized Polymeric Inorganic Coagulants for Water Treatment," International Symposium on Chemical Engineering(2000).
4. Kang, L. S., Han, S. W. and Jung, C. W., "Synthesis and Characterization of Polymeric Inorganic Coagulants for Water Treatment," Korean J. Chem. Eng., **18**(6), 965-970(2001).
5. Park, K. Y., Lee, K. C. and Kim, J. K., "Manufacture of PAC(Poly-aluminum Chloride) by Partial Decomposition of Aluminum Chloride

- Hexahydrate," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(5), 742-746(1994).
6. Han, S. W., Jeong, S. H., Cho, Y. G., Kang, L. S. and Yang, B. S., "Production and Application of Al(III) Coagulant Produced by Using Waste Alumnum Scrap and Waste Aluminum Chloride Solution," *Korean J. Solid Wastes Eng. Soc.*, **14**(6), 565-569(1997).
7. Smith, R. M., "Relation Among Equilibrium and Nonequilibrium Aqueous Species of Aluminum Hydroxy Complexes, Nonequilibrium Systems in Natural Water Chemistry," (Gould, R.F. ed.), A.C.S. Advances in Chemistry Series No. 106, American Chemical Society, Washington, D.C. 250-279(1971).
8. Bersillon, J. L., Hsu, P. H. and Fiessinger, F., "Characterization of Hydroxy-Aluminum Solutions," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**, 825-828(1988).
9. Parker, D. R. and Bertsch, P. M., "Identification and Quantification of the "Al<sub>13</sub>", Tridecameric Polymeric Polycation Using Ferron," *Environ. Sci. Tech.*, **26**(5), 908-914(1992).
10. APHA, AWWA and WPCF, Standard Method of the Examination of Water and Wastewater (20th Ed.), Washington, D. C., USA(1998).
11. Korean Standards Association, Aluminum Sulfate, (KS) M 1411, 1-25 (1995).
12. Korean Standards Association, Polyaluminum Chloride, (KS) M 1510, 1-25(1995).