

응집공정에서 발생하는 알루미늄 가수분해종 분포특성

송유경 · 정철우*[†] · 황보형** · 손인식

부경대학교 토목공학과
608-757 부산시 남구 대연3동 599-1
*울산산업진흥TP 전략산업기획단
683-804 울산시 북구 연암동 758-2 중소기업지원센터 5층
**부산광역시 상수도사업본부
472-929 부산시 진구 양정동 273-20
(2006년 3월 20일 접수, 2006년 6월 28일 채택)

Characteristic of Al(III) Hydrolysis Specie Distribution on Coagulation Process

Yu-Kyung Song, Chul-Woo Jung*[†], Bong-Hyung Hwangbo** and In-Shik Sohn

Division of Construction Engineering, Pukyong National University, 599-1, Daeyeon 3-dong, Nam-gu, Busan 608-757, Korea

**Ulsan Regional Innovation Agency, Ulsan Industry Promotion Techno Park, Ulsan Business support Center 5, 758-2, Yeonarm-dong, Bukgu, Disan 683-804, Korea*

***Waterworks Headquarter, Busan, 273-20, Yangjung-dong, Jin-gu, Busan 472-929, Korea*
(Received 20 March 2006, accepted 28 June 2006)

요 약

응집공정에서 교반조건과 응집제 주입농도에 따른 알루미늄 가수분해종 변화에 대한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다. 알루미늄 표준용액을 이용하여 모노머성 알루미늄과 페론 반응을 살펴본 결과 반응초기에 급격한 반응률을 보이며 반응시간 3분 정도에 평형에 도달함을 알 수 있었다. 순수의 경우 교반시간에 따른 영향은 거의 나타나지 않고 있으며 거의 일정한 반응률을 보이고 있었다. 상수원수의 경우 입자상 물질과 유기물의 존재함에 따라 응집제 주입시 수중에서 형성되는 알루미늄 가수분해종이 입자상 물질 및 유기물과 우선적으로 반응하기 때문에 형성되는 알루미늄 가수분해 종에 대한 반응률이 교반시간에 따라 다르게 나타났다. 응집제 주입량이 증가할수록 페론과 반응율이 빠르게 일어나 일정한 시간이 경과한 후에 반응율을 살펴보면 응집제 주입량이 증가할수록 반응이 느리게 나타났다. 순수의 경우 교반시간에 따른 K_a 값은 교반시간이 증가할수록 K_a 값은 감소함을 알 수 있으며 응집제 주입량의 영향은 크게 나타나지 않고 있다. 그러나 K_b 의 경우 응집제 주입량이 증가할수록 반응속도 상수값이 낮아지는 경향을 보이고 있으며, 마찬가지로 교반시간이 증가할수록 K_b 값은 감소함을 알 수 있다. 상수원수를 사용한 경우 순수와 마찬가지로 교반시간에 따른 K_a , K_b 값은 교반시간이 증가할수록 감소하였다. 그러나 응집제 주입량이 증가할수록 K_a 값은 감소하였다.

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, monomeric Al(III), polymeric Al(III), precipitate Al(III) was formed by Al(III) hydrolysis. The method of hydrolyzed Al(III) species characterization analysis was based on timed spectrophotometer with ferron as a color developing reagent. The hydrolytic species were divided into monomer, polymer, precipitate from the reaction kinetics. And then, the color intensity for monomeric Al(III) was read 3 min after mixing. With standard Al solution containing monomeric Al(III) only, the Al-ferron color intensity slightly increased with until about 3 min. During the rapid mixing period, for purewater, formation of dissolved Al(III) (monomer and polymer) was similar to rapid mixing condition, but for raw water, the species of Al(III) hydrolysis showed different result. 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.

Key words: Rapid Mixing, Hydrolyzed Al(III), Monomeric Al(III), Polymeric Al(III), Ferron

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cwjung@uria.or.kr

1. 서 론

상수원의 심각한 오염을 해결하기 위해서는 정수공정의 효율적인 운전이 요구되어진다. 이러한 정수공정의 효율적인 운전과 오염물질의 효과적인 제거를 위해서는 정수처리공정 전체에 영향을 미치는 응집공정에 대한 운전이 효과적으로 이루어져야 한다. 응집공정의 비효과적인 조작은 여과지의 부하량 증가에 따른 빈번한 역세척작업과 여과효율저하로 인해 수질이 불량하게 된다. 따라서 정수처리 전단부에서 이루어지는 응집공정은 정수처리 공정 중에서 가장 중요한 공정이라 하겠다. 응집공정에서 이루어지는 응집메커니즘에는 크게 A/D(흡착·전하중화; adsorption and destabilization) 메커니즘과 sweep floc 메커니즘이 있다. A/D(흡착·전하중화)메커니즘에 의한 응집은 sweep floc 메커니즘에 의한 응집에 비해 콜로이드와 응집제간의 결합력이 강하고 소량의 응집제로도 전하중화를 이룰 수 있게 된다. 그러나 흡착전하중화를 이루기 위해서는 알루미늄계 응집제가 $Al(OH)_3(s)$ 로 변하기 전인 가수분해종과 반응이 일어나야 한다. 따라서 Al^{3+} 이온이 수중에서 $Al(OH)_3(s)$ 로 변하기 까지의 시간이 매우 짧으므로 (1~7 sec) 빠른 시간 내에 응집제를 높은 교반강도로 오염물질과 접촉시켜 주어야 흡착전하중화에 의한 응집을 유도할 수 있다[2-3, 6]. 이러한 응집공정에서 발생하는 응집메커니즘의 특성상 응집공정에서 사용되는 alum과 같은 응집제의 가수분해 반응에 대한 연구는 필수적이라 하겠다. 하지만, 응집제에 관한 일반적인 이론 및 이해는 평형상수 및 용해도 등의 이상평형상태(Ideal equilibrium state)에 근거하여 설명되고 있으며 알루미늄 가수분해 반응 특히 가수분해 동역학 및 생성물질에 대한 연구는 전무한 실정이다. 또한, 급속교반 중에 생성되는 알루미늄 가수분해종을 정확히 파악하는데도 많은 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 응집공정에서 급속교반강도와 급속교반시간에 따라 형성되어지는 알루미늄 가수분해종 분포특성을 조사하고자 하였으며, 또한 응집제 주입농도에 따른 가수분해 종 분포특성을 파악하고, 마지막으로 급속교반 중 교반조건에 따라 형성되는 가수분해종의 동역학 특성을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 응집 실험

급속교반 중에 교반강도와 교반시간에 따른 알루미늄 가수분해종의 분포특성을 조사하기 위해서 일반적으로 많이 사용되고 있는 알루미늄계 응집제인 alum($Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$)을 사용하여 가수분해종의 분포특성을 조사하였다. 응집 실험에 사용된 jar-tester는 2 L용량의 사각형 jar로 paddle(two-blade)식 임펠러를 사용하였다. 응집제 주입은 0.25 M stock solution을 제조하여, 실험 중 응집제의 급격한 성장변화에 의한 영향을 최소화하기 위해서 24시간 전에 10 g/L dosing solution을 제조하여 사용하였다. Table 1은 본 실험에 사용된 alum 응집제의 알루미늄 가수분해종 분포특성을 나타내었다.

Table 1. Chemical characteristics of Alum

	Conc.(mg/L)	Al_a	Al_b	Al_c
Alum	1×10^4	83%	8%	9%

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

Alum의 경우 모노머성 알루미늄이 83%, 폴리머성 알루미늄이 8%, 침전물형태의 알루미늄이 9%로 분포되어 있었다. 급속혼화의 교반강도는 $G=150 \text{ sec}^{-1}$, $G=550 \text{ sec}^{-1}$ 의 두 가지 교반강도에서 GT값을 약 5,000, 15,000, 30,000으로 고정하고 교반시간을 변화시키며 실험을 수행하였다. 사용된 시수는 알루미늄의 가수분해 반응시 순수 알루미늄 가수분해종 변화를 살펴보기 위하여 순수하고 실제 정수장 조건에서 영향을 살펴보기 위하여 낙동강원수를 사용하여 비교 분석하였으며, 사용된 순수의 경우 응집제 주입시 가수분해 현상을 유도하기 위하여 순수제조는 $NaHCO_3$ 를 사용하여 이온강도를 0.1 N로 조정하였으며, 알칼리도는 50 mg/L로 고정하였고 초기 pH 7.2에서 실험을 실시하였다.

2-2. 알루미늄 가수분해종의 특성실험(ferron method)

알루미늄 가수분해종을 분석하는 다양한 방법 중 착화합제와 반응물에 기초한 방법으로는 8-quinolinol chloroform 추출방법, 페론(ferron; 8-hydroxy-7-iodoquinoline-5-sulfonic acid) 방법, aluminon 방법 등이 있으며, 기기분석방법으로는 AI NMR과 FI-IR 분석방법 등이 있다. 이 중에서 페론방법은 간단하고 정확하여 많은 연구자들에 의하여 사용되고 있으며, 페론 분석법에 의하여 분류된 알루미늄 가수분해종은 AI NMR과 FI-IR 분석방법에 의하여 최근 재검증된 방법으로서 신뢰성이 입증된 바 있다[1, 8, 10]. Wang 등[14]의 연구에서도 알루미늄 가수분해종 분포 특성에 대한 실험을 AI NMR과 페론에 의하여 동시에 측정하였으나 AI NMR에 의한 가수분해종의 분석은 모든 알루미늄 가수분해종 분포를 측정할 수 없다고 보고하였다. 본 연구에서는 알루미늄 가수분해종의 특성을 조사하기 위하여 착화합제와의 반응물에 기초로 한 ferron 분석법을 통하여 특성 실험을 실시하였다. Ferron과 알루미늄 가수분해종과의 상호반응은 (1) 모노머성 알루미늄 가수분해종은 ferron과 빠르게 반응하여 흡광도가 즉시 일정하게 되며 (2) 폴리머성 알루미늄은 ferron과 일정 시간 동안 일정속도로 반응하여 평형에 이르면 흡광도가 일정하게 되고 (3) 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종은 ferron과 반응하지 않는다는 사실을 기초로 하였다. 가수분해종 특성실험에 사용된 페론시약 제조는 다음과 같다. Ferron 혼합시약 [$Ferron = 2.85 \times 10^{-3} \text{ mol} + 1^{-10}$, o-phenanthroline = $2.52 \times 10^{-4} \text{ mol}$]/L] 500 mL를 초산 나트륨(4.3 mol/L) 200 mL와 염산히드록실아민시약 [$(NH_2OHHCl) 100 \text{ g} + \text{농염산 } 40 \text{ ml}$]/L] 200 mL가 혼합된 시약에 순수를 가하여 1 L로 하였다. 이때 ferron 시약의 농도는 $1.45 \times 10^{-4} \text{ M}$ 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. 알루미늄 가수분해종 분석을 위한 알루미늄 표준용액은 모노머성 알루미늄 성분만을 포함하게 만들어 시료의 적정 농도범위에 맞게 희석하여 사용하였다. 이때 알루미늄과 ferron 사이의 반응관계는 아래와 같이 나타낼 수 있다[12].

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

여기서, Al_a = 모노머성 알루미늄

Al_b^0 = 0 시간에 용액내에 존재하는 폴리머성 알루미늄

Al_t = t 시간에 ferron과 반응한 알루미늄

k = 폴리머성 알루미늄 중의 1차 반응속도 상수

3. 결과 및 고찰

3-1. 알루미늄 가수분해종 분포특성

Fig. 1은 모노머성 알루미늄 가수분해종과 페론 사이의 반응을 살펴보기 위하여 모노머성 알루미늄만이 존재하는 표준용액을 제조하여 알루미늄 농도에 따라 알루미늄 가수분해종과 페론과의 시간에 따른 반응을 살펴보았다. 일반적으로 페론을 이용한 알루미늄 가수분해 중 분포의 측정은 다양한 알루미늄 가수분해종의 존재에 의하여 정확한 측정이 상대적으로 어렵다. 따라서 많은 연구자들은 페론과 알루미늄 가수분해종과의 상호반응은 모노머성 알루미늄 가수분해종의 경우 페론과 빠르게 반응하여 ($30 \text{ sec}^{-3} \text{ min}$ 이내) 흡광도가 즉시 일정하게 되며, 폴리머성 알루미늄 가수분해종은 페론과 일정시간동안 일정속도로 반응하여 평형에 이르면 흡광도가 일정하게 되고, 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종은 페론과 반응하지 않는다는 사실을 기초로 하여 연구를 진행하였다[6]. 이에 따라 좀 더 정확한 알루미늄 가수분해종의 분포특성을 파악하기 위하여 모노머성 알루미늄이 존재하는 시수를 제조하여 페론과 반응이 끝나는 시점을 측정하였다. 페론과 모노머성 알루미늄의 반응시간을 살펴본 결과 알루미늄 농도에 상관없이 적용된 농도범위($0.032 \text{ mg/L} \sim 3.2 \text{ mg/L}$)에서 시간에 따른 페론과의 반응은 유사한 경향을 보이고 있다. 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응이 시작된 반응초기에는 급격한 반응을 보이며 반응이 빠르게 진행되고 있으나 반응시간이 1분이 경과한 후부터 미세한 증가율을 보이고 있으며 반응시간이 3분이 경과한후부터 거의 평형에 도달함을 알 수 있었다. 일반적으로 모노머성 알루미늄 가수분해종의 경우 30초에서 3분 이내에 거의 반응이 끝나는 것으로 보고되었으나 본 연구에서는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 3분 정도의 반응이 진행되어야 모노머성 알루미늄 가수분해종이 페론과의 반응이 끝나 일정하게 됨을 알 수 있었다. 특히, 페론을 이용한 알루미늄 가수분해종의 분포특성을 조사하기 위해서는 모노머성 알루미늄의 반응시간을 충분히 고려되어야 정확한 알루

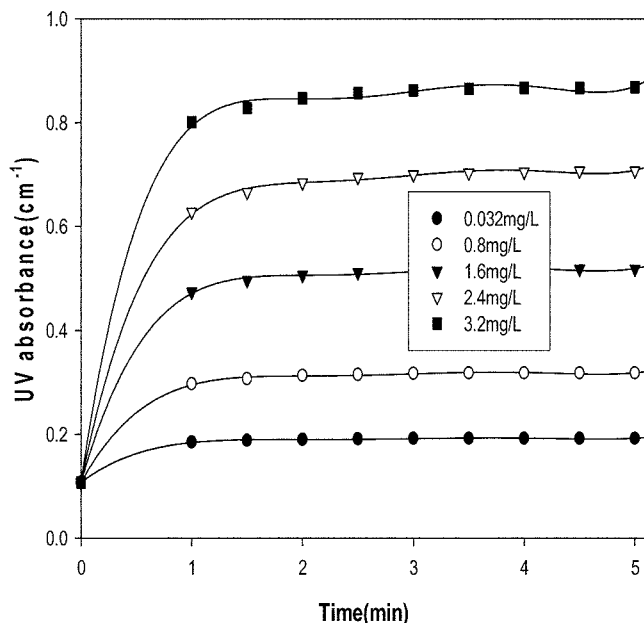


Fig. 1. Ferron reactions with each monomeric Al concentration.

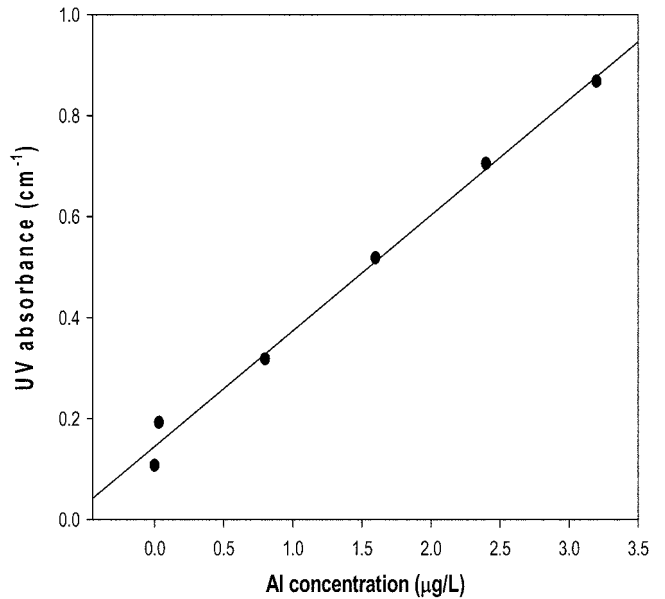


Fig. 2. Correlation of absorbance and standard Al solutions.

미늄 가수분해종의 분포특성을 파악할 수 있으리라 판단된다. 따라서 본 연구에서는 알루미늄 가수분해종 분포에 대하여 정량분석시 모노머성 알루미늄은 페론과의 반응시간을 3분을 기준으로 하였으며, 폴리머성 알루미늄의 경우 2시간을 기준으로 특성분석을 실시하였다. Fig. 2는 정량적인 알루미늄 가수분해 중 분포를 파악하기 위하여 알루미늄 농도와 페론과의 반응에 따른 검량선 작성결과를 나타내었다. 알루미늄 표준용액은 모노머성 알루미늄종만이 존재하는 표준용액을 사용하여 분석을 실시하였다. 또한, 흡광도를 이용한 페론반응에 의한 적정범위는 최대 $90 \mu\text{g}/25 \text{ mL}$ (as Al)로 알려져 있으나[9, 10] 본 연구에서 검량선 작성 결과 $100 \mu\text{g}/25 \text{ mL}$ (as Al)까지 높은 상관성을 나타냄을 알 수 있었다. 알루미늄 가수분해종의 정량분석을 위한 검량선 작성 결과, 그림에 나타난 바와 같이 저농도에서 고농도까지 높은 상관성을 보이고 있으며 상관계수는 0.998 이상으로 나타나 페론분석에 의하여 알루미늄 가수분해종의 정량분석이 가능하였다.

3-2. 교반시간에 따른 알루미늄 가수분해종 분포

급속교반 조건에 따른 알루미늄 가수분해종 분포 특성을 살펴보기 위하여 교반강도와 교반시간에 따른 페론과 알루미늄 가수분해종과의 반응시간에 대한 영향을 살펴보았다. Fig. 3(a)는 교반강도 $G = 150 / \text{sec}$ 에서 교반시간에 따른 영향을 살펴보았다. 사용된 응집제는 일반적으로 많이 사용되는 alum을 사용하였으며 응집제 주입량은 0.1 mM (as Al)로 주입하였다. 응집제 첨가 후 알루미늄 가수분해종 분포를 파악하기 위하여 수중에서 생성되는 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응을 2시간까지 지속하여 살펴보았다. 그림에서 나타난 바와 같이 반응초기에 흡광도값의 빠른 증가를 나타내고 있다. 이는 앞서 Fig. 1에서 모노머성 알루미늄 반응을 살펴본 바와 같이 모노머성 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응이 일어나 반응이 급격히 진행됨을 알 수 있으며 반응시간이 3분이 지난 후에는 다양한 형태의 폴리머성 알루미늄이 페론과 반응함을 알 수 있다. 1시간 이하의 반응시간에서는 1시간 이상의 시간에 비하여 반응이

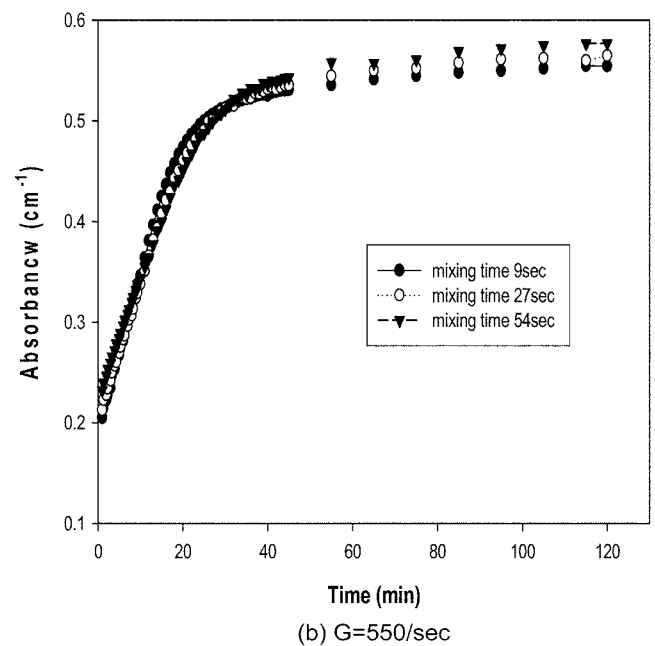
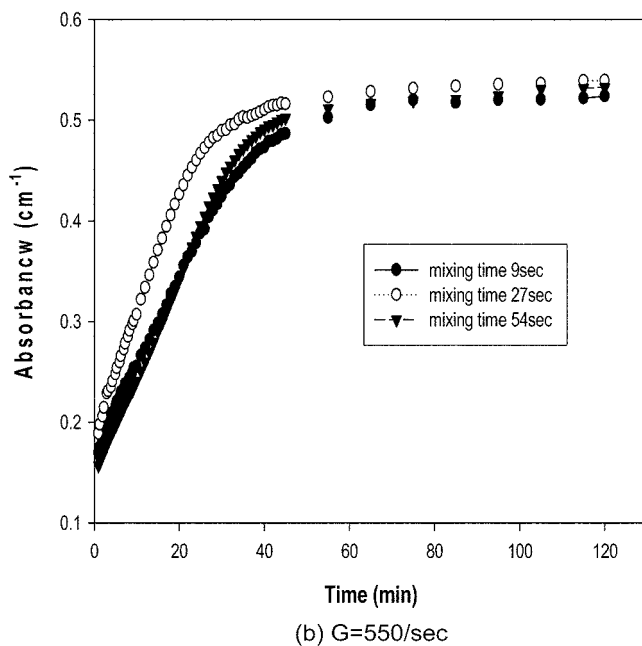
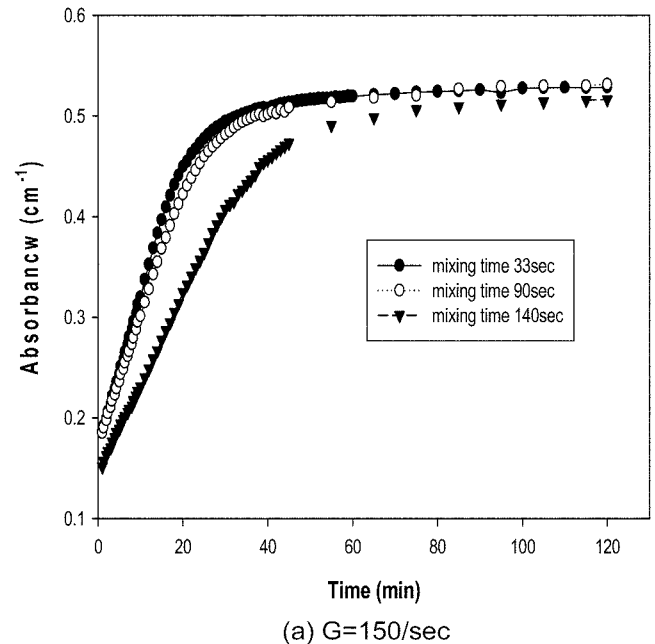
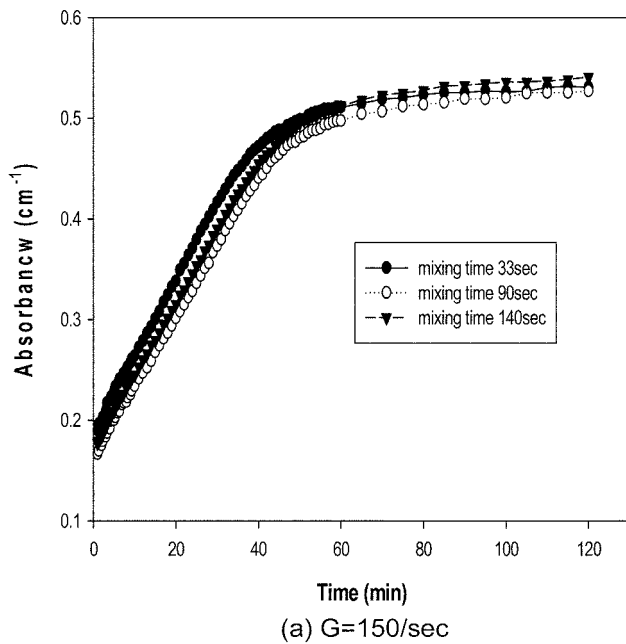


Fig. 3. UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions (Coagulant dose=0.1 mM as Al, purewater).

Fig. 4. UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions (Coagulant dose=0.1 mM as Al, rawwater).

빠르게 일어나는데 이는 폴리머성 알루미늄 중 크기가 작은 폴리머성 알루미늄에 의하여 반응이 급격히 일어나며 반응시간이 지속될수록 흡광도는 느리게 증가한다. 페론과 알루미늄 가수분해종의 반응이 1시간 이상 지속될수록 반응이 더욱더 천천히 일어나는데 이는 크기가 큰 폴리머성 알루미늄과의 반응에 의한 것이다. 교반 시간에 따른 영향을 살펴보면 그림에서 나타난 바와 같이 순수에서 교반시간에 따른 영향은 거의 나타나지 않고 있으며 거의 일정한 반응률을 보이고 있음을 알 수 있다. 다시 말하면 0.1 mM 응집제를 첨가시 수중에서 생성되는 알루미늄 가수분해종은 교반시간에 영향은 거의 받지 않는 것으로 판단된다. Fig. 3(b)는 $G = 550/\text{sec}$ 에서

교반 시간에 따른 영향을 살펴보았다. 교반강도를 $G = 550/\text{sec}$ 으로 운전한 경우 반응속도의 차이는 나타나고 있으나 전체적인 종함량의 변화는 나타나지 않고 있다. 이는 $G = 550/\text{sec}$ 의 교반강도가 $G = 150/\text{sec}$ 의 경우에 비하여 상대적으로 크기 때문에 응집제 첨가와 동시에 빠른 응집제의 혼합을 유발하여 교반시간에 따른 반응률의 변화를 보이는 것으로 판단된다. 알루미늄 가수분해 반응은 10초 안에 빠른 시간에 끝나기 때문에 교반강도의 영향이 크게 작용한다. 따라서 $G = 150/\text{sec}$ 에 비하여 $G = 550/\text{sec}$ 에서 교반시간에 따른 영향이 나타나고 있다. Batchelor et al.(1986)의 연구에서 batch 반응조에서 30초에서 30분까지의 다양한 교반시간에서 교반시간이 길

Table 2. Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (Coagulant Dose: 0.1 mM as Al)

G = 150 sec ⁻¹ (Purewater)				G = 550 sec ⁻¹ (Purewater)			
Al species	0.1 mM(as Al)			Al species	0.1 mM(as Al)		
	33s	90s	140s		9s	27s	54s
Ala(%)	17.36	12.57	14.34	Ala(%)	14.42	21.23	11.37
Alb(%)	62.25	66.36	67.27	Alb(%)	63.94	60.10	68.68
Alc(%)	20.39	21.08	18.39	Alc(%)	21.64	18.67	19.95
total(%)	100	100	100	total(%)	100	100	100
G = 150 sec ⁻¹ (Raw water)				G = 550 sec ⁻¹ (Raw water)			
Al species	0.1 mM(as Al)			Al species	0.1 mM(as Al)		
	33s	90s	140s		9s	27s	54s
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

어질수록 침전물 형태의 가수분해종인 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 의 증가를 설명하였으며, Clark(1987)의 연구에서도 일정한 교반강도 이상의 강한 혼합조건에서는 침전물 형태의 알루미늄이 많이 형성된다고 보고하였다. Fig. 4는 Fig. 3과 동일한 실험조건에서 입자상 물질과 유기물질이 존재하는 상수원수를 이용하여 알루미늄 가수분해종 분포변화를 살펴보았다. 입자상 물질과 유기물질이 존재하는 상수원수를 이용하여 알루미늄 가수분해 중 변화에 대한 실험결과 순수와 다소 다른 경향을 보이고 있다. 순수에서 $G = 150 / \text{sec}$ 의 경우 교반시간에 따른 반응물의 차이는 나타나지 않고 있으나 원수의 경우 교반시간에 따른 반응물의 차이가 발생함을 알 수 있다. 이는 상수원수의 경우 순수와 달리 입자상물질과 유기물의 존재함에 따라 응집제 주입시 수중에서 형성되는 알루미늄 가수분해종이 그 자체로 존재하는 것이 아니라 입자상 물질 및 유기물과 우선적으로 반응하기 때문에 형성되는 알루미늄 가수분해종에 대한 반응물이 다르게 나타나는 것으로 판단된다. 또한, $G = 550 / \text{sec}$ 의 경우 순수에서 반응물의 차이를 보인 반면, 원수에서 반응물의 차이가 나타나지 않고 있다. 이는 순수의 경우 응집제 첨가에 따라 생성되는 알루미늄 가수분해종이 다른 물질과 반응하지 않으며, 그 자체의 가수분해종으로 존재하기 때문에 빠른 혼화강도에 의한 교반시간의 영향이 나타나지만 입자상물질과 유기물질이 존재하는 상수원수의 경우 응집제 첨가에 의하여 생성되는 가수분해종이 수중에 존재하는 물질과 우선적으로 반응하기 때문에 교반시간에 따른 반응물의 차이를 보이는 것으로 판단된다. 따라서 교반강도와 유기물 및 입자상물질의 존재 유무에 따라 가수분해종의 분포가 다르게 나타나며 적절한 교반시간이 선택되어야 할 것이다. 이상의 순수와 상수원수에서의 교반조건에 따른 알루미늄 가수분해종 분포 특성을 Table 2에 자세히 나타내었다.

3-3. 응집제 주입농도에 따른 알루미늄 가수분해종 분포

Fig. 5는 응집제 주입량에 따른 급속교반과정중에 발생하는 순수 알루미늄 가수분해종 분포특성을 파악하기 위하여 페론과 알루미늄 가수분해종과의 반응을 나타내었다. 사용된 응집제는 일반적으로 많이 사용되는 alum을 사용하였으며 응집제 주입량은 0.1 mM (as Al)과 0.15 mM(as Al)로 주입하여 비교하였으며, 응집제 주입량 0.15 mM(as Al)에서의 교반조건에 따른 알루미늄 가수분해종 분포

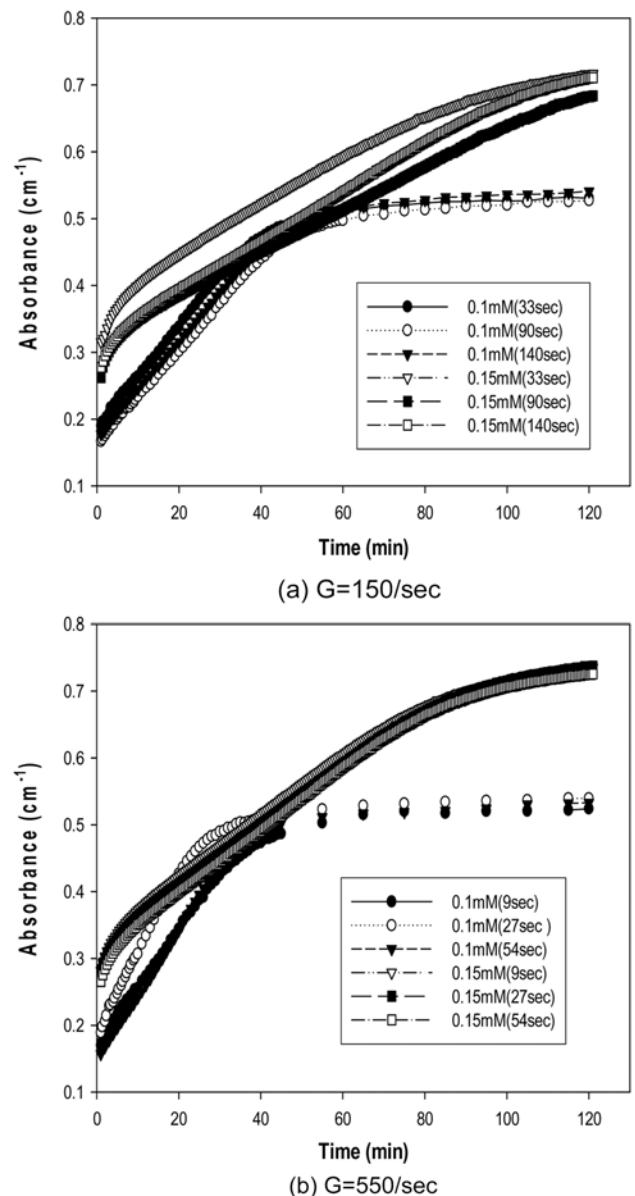
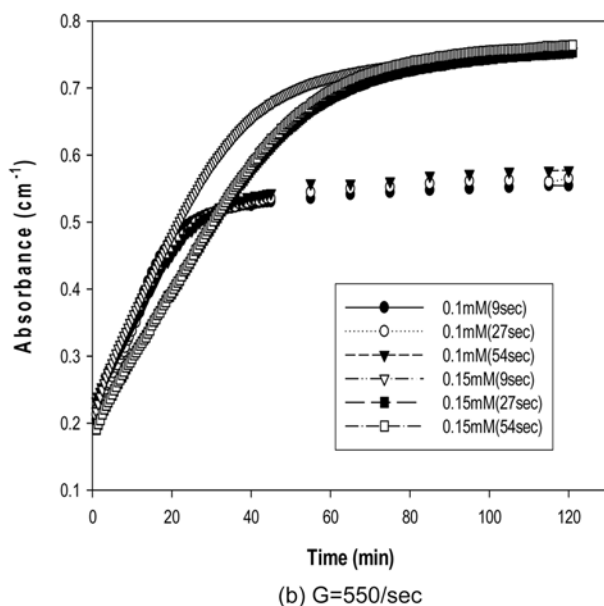
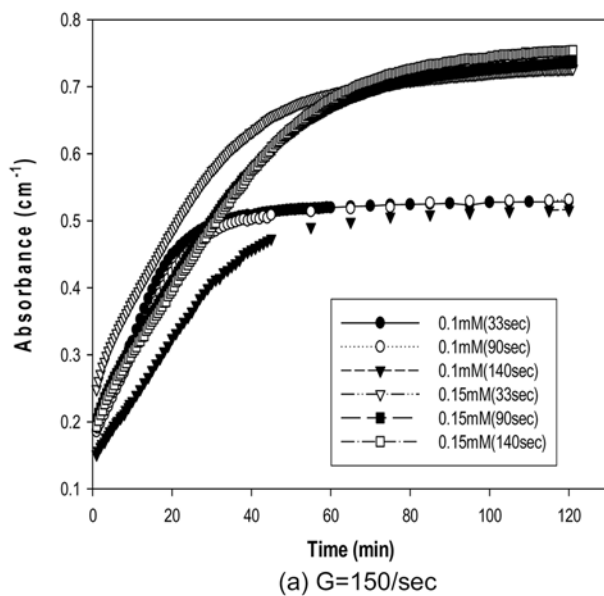


Fig. 5. Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period(purewater).

Table 3. Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (Coagulant Dose: 0.15 mM as Al)

G = 150 sec ⁻¹ (Purewater)				G = 550 sec ⁻¹ (Purewater)			
Al species	0.15 mM(as Al)			Al species	0.15 mM(as Al)		
	33s	90s	140s		9s	27s	54s
Ala(%)	29.00	23.45	24.34	Ala(%)	25.56	24.88	23.02
Alb(%)	48.08	49.39	51.99	Alb(%)	53.89	54.86	55.23
Alc(%)	22.92	27.16	23.68	Alc(%)	20.55	20.26	21.75
total(%)	100	100	100	total(%)	100	100	100
G = 150 sec ⁻¹ (Raw water)				G = 550 sec ⁻¹ (Raw water)			
Al species	0.15 mM(as Al)			Al species	0.15 mM(as Al)		
	33s	90s	140s		9s	27s	54s
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

**Fig. 6. Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period(raw water).**

에 대하여 Table 3에 자세히 나타내었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 전반적으로 교반강도에 상관없이 응집제 주입량이 증가할수록 폴리머종의 함량이 감소하고 침전물형태의 가수분해종이 증가함을 알 수 있으며 교반시간의 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 또한, 폐문과의 반응을 살펴보면 초기 반응에서는 응집제 농도가 증가할수록 반응물이 빠르게 일어나나 일정한 시간이 경과한 후에 반응물을 살펴보면 응집제 증가량이 증가할수록 반응물이 느리게 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 용존성 알루미늄 가수분해종의 경우 응집제 주입량이 증가할수록 모노머성 알루미늄종의 반응물은 증가함을 나타내고 있으나 폴리머성 알루미늄종의 반응물은 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 순수의 경우 응집제 첨가에 따라 생성되는 알루미늄 가수분해종이 다른 물질과 반응하지 않으며 그 자체의 가수분해종으로 존재하기 때문에 응집제 주입농도가 증가 할 경우 수중에서 형성되는 가수분해 종 분포는 상대적으로 차이가 발생함을 알 수 있으며 응집제 주입량이 과량으로 주입될 경우 응집 pH 특성상 용해도 곡선에서 알 수 있듯이 용존성 알루미늄보다 침전물형태의 알루미늄 가수분해종이 더 많이 생성되기 때문이다. Fig. 6은 Fig. 5와 동일한 실험조건에서 입자상 물질과 유기물의 영향을 살펴보기 위하여 상수원수를 사용한 실험 결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 모노머성 알루미늄종과 침전물형태의 알루미늄종은 감소하고 폴리머성 알루미늄종이 증가함을 알 수 있으며 교반시간의 영향은 나타나지 않고 있다. 앞서 순수에서의 동일한 실험조건에서는 0.15 mM에서는 용존성 알루미늄 가수분해종의 분포는 감소하였으나 입자상 물질과 유기물이 존재하는 경우 용존성 알루미늄 가수분해종의 분포는 증가하였다. 이는 순수의 경우 응집제 주입시 다른 물질과 반응할 수 있는 조건이 아니라 순수 가수분해종의 변화만을 진행하고 있으나 입자상물질과 유기물질이 존재하는 경우 응집제 주입시 생성되는 알루미늄 가수분해종이 입자상물질 및 유기물과 우선적으로 반응함에 따라 침전물형태의 알루미늄으로 진행되는 분포가 상대적으로 적게 나타나고 있음을 알 수 있다.

3-4. 알루미늄 가수분해종 동역학

Fig. 7은 순수에서의 응집제 첨가에 따른 알루미늄 가수분해종의 반응속도에 대하여 나타내었다. 각 실험조건에 대한 반응속도상수는 Table 4와 Table 5에 자세하게 나타내었다.

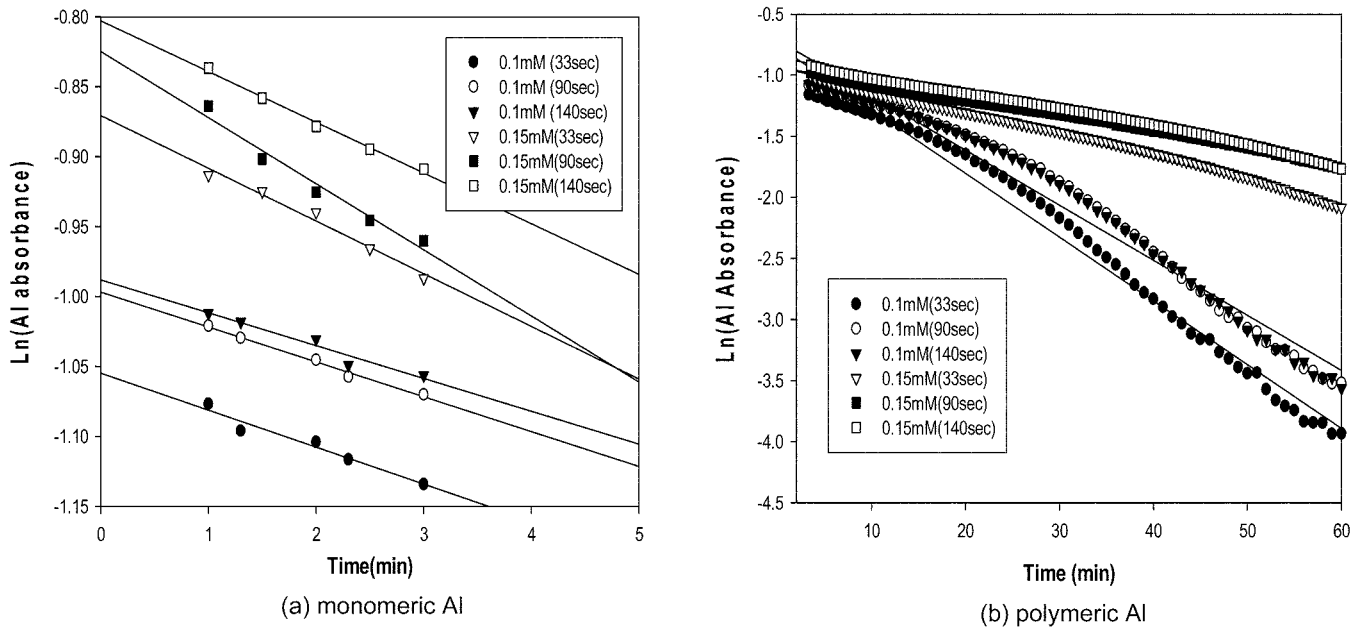


Fig. 7. Pueudo first-order plots of monomeric Al and polymeric for the mixing condition and coagulant dose.

Table 4. Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at $G = 150/\text{sec}$

Sample	Pure water				Raw water			
Constant	Ka(/min)		Kb(/min)		Ka(/min)		Kb(/min)	
Dose(mM as Al)	0.1 mM	0.15 mM	0.1 mM	0.15 mM	0.1 mM	0.15 mM	0.1 mM	0.15 mM
GT = 5,000	0.026	0.038	0.052	0.020	0.041	0.045	0.068	0.045
GT = 15,000	0.025	0.047	0.045	0.014	0.039	0.031	0.066	0.036
GT = 30,000	0.023	0.036	0.045	0.015	0.026	0.030	0.050	0.035

Table 5. Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at $G = 550/\text{sec}$

sample	Pure water				Raw water			
Constant	Ka(/min)		Kb(/min)		Ka(/min)		Kb(/min)	
Dose(mM as Al)	0.1 mM	0.15 mM	0.1 mM	0.15 mM	0.1 mM	0.15 mM	0.1 mM	0.15 mM
GT = 5,000	0.034	0.041	0.053	0.016	0.042	0.041	0.065	0.047
GT = 15,000	0.058	0.033	0.067	0.015	0.041	0.026	0.061	0.036
GT = 30,000	0.028	0.036	0.060	0.015	0.040	0.020	0.057	0.036

알루미늄 가수분해중의 반응속도상수는 (1)식에 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 알루미늄 농도

$Al_{a,0}$ = 모노머성 알루미늄의 농도

$Al_{b,t}$ = 시간 t에서의 폴리머성 알루미늄 농도

$Al_{b,0}$ = 폴리머성 알루미늄의 농도

k_a = 모노머성 알루미늄의 1차 반응속도 상수

k_b = 폴리머성 알루미늄의 1차 반응속도 상수

(2)식과 (3)식에 의하여 응집조건에 따른 모노머성 알루미늄과 폴

리머성 알루미늄의 반응속도 상수값을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄 가수분해중의 반응은 1차 반응식에 의하여 나타나고 있으며 응집제 주입량과 교반시간에 따라 반응속도 상수값이 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이러한 교반조건과 응집조건에 따른 알루미늄 가수분해중 형성에 대한 변화를 세부적으로 살펴보기 위하여 Table 4와 5에 각 응집조건에 대한 반응속도값을 자세하게 나타내었다. Table 4와 5에 나타난 바와 같이 순수의 경우 교반시간이 증가할수록 K_a 값은 감소함을 알 수 있으며, 응집제 주입량의 영향은 크게 나타나지 않고 있다. 그러나 K_b 의 경우 응집제 주입량이 증가할수록 반응속도 상수값이 낮아지는 경향을 보이고 있으며, 마찬가지로 교반시간이 증가할수록 K_b 값은 감소함을 알 수 있다. 이는 순수의 경우 응집제가 주입될 경우 수중에 입자상물질 및 유기물이 존재하지 않으므로 응집제 첨가에 따른 순수 가수분해 중만이 형성되어진다. 따

라서 적정 응집제가 첨가된 경우 크기가 작은 폴리머성 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되는 반면 과량의 응집제를 첨가한 경우 크기가 큰 폴리머성 알루미늄 가수분해종 및 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 상대적으로 많이 형성되기 때문이다. 상수원수를 사용한 경우 순수와 마찬가지로 교반시간에 따른 K_a , K_b 값은 교반시간이 증가할수록 감소하고 있다. 그러나 응집제 주입량이 증가할수록 K_b 값은 감소함을 보이고 있다. 또한, 순수에 비하여 상대적으로 높은 K_a 와 K_b 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 특히 동일한 0.15 mM의 응집제 주입량의 경우 상수원수의 경우 순수에서의 용존성 알루미늄 가수분해종에 비하여 더 큰 반응속도 상수값을 가지고 있다. 이는 수중에 존재하는 유기물과 탁도유발물질의 존재유무에 따라 생성되는 알루미늄 가수분해종의 차이가 발생할 수 있다는 것을 알 수 있다. 이는 응집제 첨가에 의하여 생성되는 가수분해종이 수중에 존재하는 물질과 우선적으로 반응하기 때문에 교반시간에 따라 형성되는 가수분해종의 차이에 의하여 수중에서 형성되는 가수분해종의 반응물의 차이가 나타나고 있으며, 상수원수의 경우 입자상 물질 및 유기물의 존재에 의하여 형성되는 가수분해종과 반응을 통한 착화합물이 형성되기 때문에 순수의 경우에 비하여 상대적으로 크기가 큰 폴리머성 알루미늄 가수분해 종을 형성하기 어렵기 때문이라 판단된다. 또한, 순수 알루미늄 가수분해종의 분포특성에서 0.1 mM의 알루미늄 주입량에서 폴리머성 알루미늄의 반응속도는 교반강도에 따라 평균 0.047 /min, 0.060 /min으로 나타났다. 이는 많은 연구자들의 연구결과에서 폴리머성 알루미늄종과 Ferron 시약과의 반응속도는 평균 0.0588 /min으로 나타나 여러 연구자에 의해 도출된 반응속도와 유사하게 나타났다[7, 11-13].

4. 결 론

응집공정에서 교반조건과 응집제 주입농도에 따른 알루미늄 가수분해종 변화에 대한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

- (1) 알루미늄 표준용액을 이용하여 모노머성 알루미늄과 페론 반응을 살펴본 결과 반응초기에 급격한 반응물을 보이며 반응시간 3분 정도에 평형에 도달함을 알 수 있었다.
- (2) 순수의 경우 교반시간에 따른 영향은 거의 나타나지 않고 있으며 거의 일정한 반응물을 보이고 있었다. 상수원수의 경우 입자상물질과 유기물의 존재함에 따라 응집제 주입시 수중에서 형성되는 알루미늄 가수분해 종이 입자상 물질 및 유기물과 우선적으로 반응하기 때문에 형성되는 알루미늄 가수분해 종에 대한 반응율이 교반시간에 따라 다르게 나타났다.
- (3) 응집제 농도가 증가할수록 페론과 반응물이 빠르게 일어나 일정한 시간이 경과한 후에 반응물을 살펴보면 응집제 증가율이 증가할수록 반응율이 느리게 나타났다.
- (4) 순수의 경우 교반시간에 따른 K_a 값은 교반시간이 증가할수록 K_a 값은 감소함을 알 수 있으며 응집제 주입량의 영향은 크게 나타나지 않고 있다. 그러나 K_b 의 경우 응집제 주입량이 증가할수록 반응속도 상수값이 낮아지는 경향을 보이고 있으며 마찬가지로 교반시간이 증가할수록 K_b 값은 감소함을 알 수 있다.

- (5) 상수원수를 사용한 경우 순수와 마찬가지로 교반시간에 따른 K_a , K_b 값은 교반시간이 증가할수록 감소하였다. 그러나 응집제 주입량이 증가할수록 K_a 값은 감소하였다.

참고문헌

1. Akitt, J. W., Greenwood, N. N., Khandelwal, B. L. and Lester, G. D., "²⁷Al Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis and Polymerisation of the Hexa-aquo Aluminum(III) Cation," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 604-610(1972).
2. Amirtharajah, A. and Mills, K. M., "Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation," *J. AWWA*, **74**(4), 210-221(1982).
3. Amirtharajah, A. and O'Melia, C. R., *Coagulation process: destabilization, mixing, and flocculation*, In Water Quality and Treatment, 4th Ed., McGraw-Hill, New York(1990).
4. Batchelor, B., McEwen, J. B. and Perry, R., "Kinetics of Aluminum Hydrolysis: Measurement and Characterization of Reaction Products," *Environ. Sci. Technol.*, **20**(9), 891-894(1986).
5. Clark, M. M., David, R. and Wiesner, M. R., "Effect of Micromixing on Product Selectivity in Rapid Mix," *Proc. AWWA Annual Conf.*, Kansas(1987).
6. David, R. and Parker, "Identification and Quantification of the Al₁₃ Tridecameric Polymeric Polycation Using Ferron," *Environ. Sci. Tech.*, **26**(5), 908-914(1992).
7. 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), 141-150(1984).
8. Ishikawa, T., Kondo, Y., Yasukawa, A. and Kandori, K., "Formation of Magnetite in the Presence of Ferric Oxyhydroxides," *Corrosion science*, **40**(7), 1239-1251(1999).
9. Jardine, P. M. and Zelazny, L. W., "Mononuclear and Polynuclear Aluminum Speciation Through Differential Reactions with Ferron," *J. Soil Sci. Am.*, **50**, 895-900(1986).
10. Parker, D. R. and Bertsch, P. M., "Formation of the Al Tridecameric Polycation Under Diverse Synthesis Condition," *Environ. Sci. & Tech.*, **26**(5), 914-921(1992).
11. 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**, 25-36(1985).
12. 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 250-279(1971).
13. Van Benschoten, J. E. and Edzwad, J. K., "Chemical Aspects of Coagulation Using Aluminum Salts-I. Hydrolytic Reactions of Alum and Polyaluminum Chloride," *Wat. Res.*, **24**(12), 1519-1526(1990).
14. 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**, 143-157(2003).